Regular Paper
J. KIEEME
Vol. 25, No. 5, pp. 392-397, May 2012
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2012.25.5.392

SOFC 연결재용 Al이 도핑된 $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.9}Co_{0.1})O_3$(LCCC)계 세라믹스의 합성 및 치밀화 특성

이호영[1], 강보경[1], 이호창[1], 허영우[1], 김정주[1], 김재욱[2], 이준형[1,a]
[1] 경북대학교 신소재공학부
[2] 쌍용머티리얼(주)

Synthesis and Densification Behavior of Al Doped $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.9}Co_{0.1})O_3$(LCCC) Ceramics for SOFC Interconnects

Ho-Young Lee[1], Bo-Kyung Kang[1], Ho-Chang Lee[1], Young-Woo Heo[1], Jeong-Joo Kim[1], Jae-Yuk Kim[2], and Joon-Hyung Lee[1,a]
[1] School of Materials Science & Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
[2] Ssangyong Materials Corp., Daegu 704-832, Korea

(Received February 23, 2012; Revised March 26, 2012; Accepted April 16, 2012)

Abstract: In the $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.9}Co_{0.1})O_3$ (LCCC), which has been using as interconnector materials in SOFC, Al ions were substituted for Co because ionic radius of Al is similar to that of Co. Because of the almost identical ionic radius of Al and Co, the substitution was not thought to be affect the tolerance factor of LCCC, and the densification behavior, high temperature electrical conductivity and thermal expansion coefficient were examined as a function of Al concentration. In the cases of the x= 0 and x= 0.02 in $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.9}Co_{0.1-x}Al_x)O_3$ (x= 0~0.1), the samples showed the relative densities above ≥95% when those were sintered at ≥1,350℃. In the case of the x≥0.06 the sintered density deteriorated greatly at lower sintering temperatures. High temperature electrical conductivity of the samples decreased as the content of Al increased. Since the valence state of Al ion is unchangeable, while Cr or Co ions contribute to the electrical conduction by changing those valence states, Al substitution resulted in the decreased electrical conductivity. Al doping of LCCC was an effective way of decreasing the thermal expansion coefficient (TEC).

Keywords: SOFC, Interconnect, $LaCrO_3$, Perovskite, Thermal expansion coefficient

1. 서 론

고체 산화물 연료전지 (solid oxide fuel cell, SOFC)의 핵심부품으로 사용되는 세라믹 연결재는 단전지들을 전기적으로 서로 연결하고 공기극과 연료극에 각각 사용되는 연료와 공기가 서로 혼입하는 것을 차단하는 역할을 한다. 이러한 목적을 위해 요구되는 특성으로는 고온의 산화 및 환원 분위기에서 화학적으로 안정하고, 높은 전기 전도도를 가지며, 열팽창률이 다른 구성요소와 비슷해야 하며, 실온 및 작동 온도 (600~1,000℃)에서 산소와 연료 가스를 분리할 수 있도록 치밀하여야 한다. 이 같은

a. Corresponding author; joonlee@knu.ac.kr

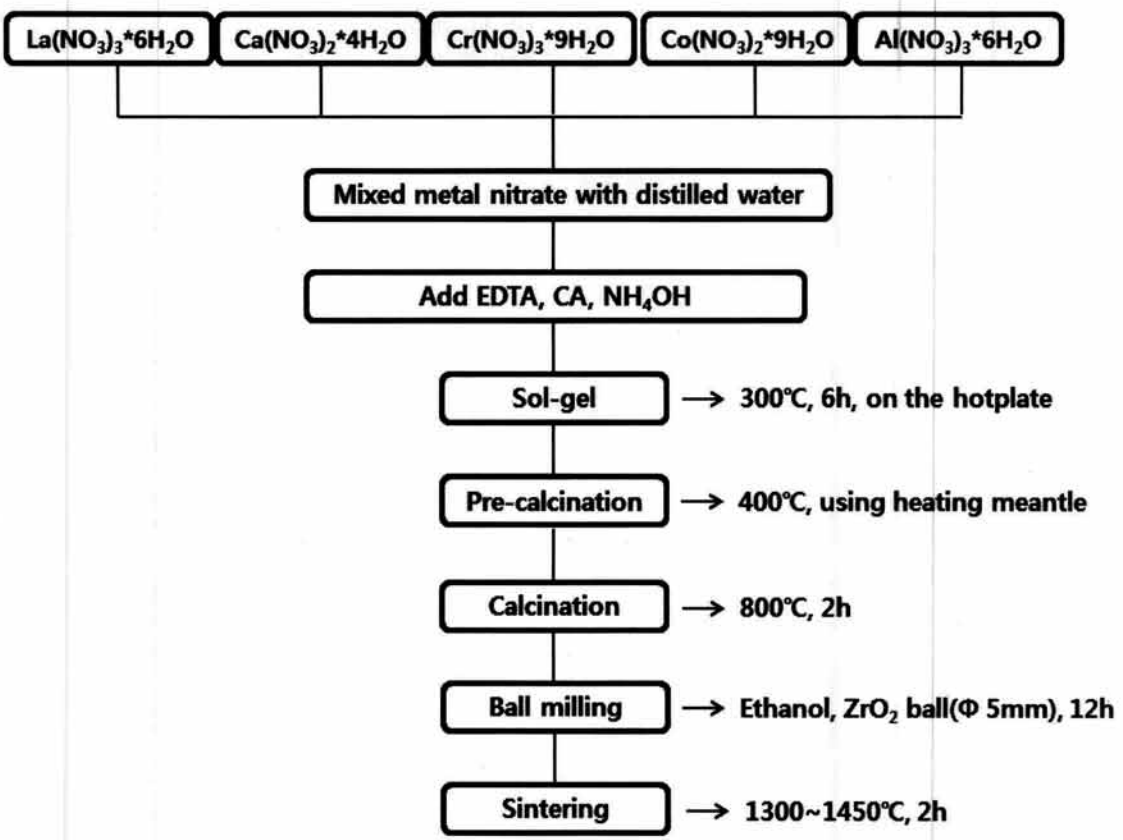

Fig. 1. Flow chart of the Pechini process for the preparation of the $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.9}Co_{0.1-x}Al_x)O_3$ (x= 0~0.1) powders.

요구 조건을 만족하는 세라믹 재료로써 ABO_3 Perovskite구조를 가진 $LaCrO_3$계 재료가 많이 연구되고 있다 [1]. $LaCrO_3$는 높은 내열성을 가지며, 고온의 산화 및 환원 분위기에서 안정하고, 높은 전자 전도성을 가지고 있다. $LaCrO_3$는 Cr 이온의 3d 밴드에 홀 (hole)이 존재하여 p형 반도체 특성을 나타내며, La 또는 Cr 자리에 2가 금속 이온을 치환할 경우 전하 보상 전이를 일으켜 재료의 전기전도성을 증가시킬 수 있는 것으로 알려져 있다 [2].

반면, $LaCrO_3$를 1,000℃ 이상의 고온에서 소결하는 경우, Cr의 증기압이 높아 쉽게 휘발함으로써 소결성이 떨어지고 이로 인해 낮은 전기 전도도를 나타내는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 일환으로써 ABO_3구조의 A 및 B 자리에 다양한 원소를 치환함으로써 소결성 뿐만 아니라 전기전도성 향상을 꾀하고 있다. $LaCrO_3$의 La^{3+}자리를 Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+} 등의 알칼리 토금속계 물질로 치환하는 경우 B자리 양이온인 Cr^{4+}의 전하보상전이 ($Cr^{3+}\rightarrow Cr^{4+}$)를 일으켜 전기 전도성을 향상시킬 수 있으며 [3-5], B자리에 Co, Cu, Fe, Ni 등의 전이 금속을 치환하게 되면 소결성이 증진되는 것으로 알려져 있다 [6,7]. 이러한 치환 반응을 통한 조성탐색결과 $LaCrO_3$의 La 자리에 Ca을 그리고 Cr자리에 Co를 치환함으로써 얻어진 조성인 $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.9}Co_{0.1})O_3$ (LCCC)가 최근 널리 연구되고 있다.

본 연구에서는 LCCC의 Co자리에 Al을 치환한 $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.9}Co_{0.1-x}Al_x)O_3$ (x=0~0.1)조성의 소결성, 전기전도성 그리고 열팽창계수를 조사하고자 하였다. Al 치환 시 문제가 될 수 있는 perovskite 구조 안정성을 평가하기 위하여 tolerance factor [8,9]를 고려하였으나 Al^{3+}의 이온반경과 (0.54 Å) Co^{3+}의 이온반경이 (0.55 Å) 거의 유사하여 Al 치환에 따른 tolerance factor 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 특히 B자리에 존재하는 전이금속의 경우 고온에서 전이금속의 열적산화 또는 환원에 의하여 이온반경이 변화하게 되고 이것이 결국 열팽창률의 변화로

이어지지만 (chemical expansion), 전이금속이 아닌 Al^{3+} 도핑 시 고온에서도 안정한 열팽창계수를 나타낼 것으로 기대된다. 본 연구에 사용된 시편제작용 분말은 Pechini법을 통하여 나노 분말을 합성하였으며 각 조성별로 소결체를 제작한 후 소결온도 및 치환량에 따른 소결체의 소결 특성, 전기 전도도 그리고 열팽창계수를 조사하였다.

2. 실험 방법

출발 원료 시약으로는 lanthanum nitrate hexahydrate ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, AlfaAesar, 99.9%), calcium nitrate tetrahydrate ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, AlfaAesar, 99.9%), chromium nitrate nonahydrate ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, AlfaAesar, 99.9%), cobalt nitrate ($Co(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, AlfaAesar, 99.9%), aluminum nitrate ($Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, AlfaAesar, 99.9%), EDTA (ethylenediaminetetraacetic Acid) 그리고 CA (citric acid)를 사용하였으며, Pechini process를 이용하여 $La_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.9}Co_{0.1-x}Al_xO_3$ (x= 0~0.1)를 합성하였다. 먼저 비커에 증류수를 담아 hot plate에서 60℃를 유지한 후, 칭량한 금속염의 원료물질을 순서대로 비커에 넣으면서 천천히 용해시켰다. 금속염이 모두 용해된 것을 확인한 후 금속염 : EDTA : CA의 몰비를 1 : 1.5 : 1.5가 되게 EDTA와 CA의 순서로 천천히 용해시키며 첨가하였다. 용액을 가열 하여 gel화된 금속염을 200℃에서 2시간 이상 유지시켜 스펀지 형태의 고분자 레진을 형성하였으며 heating mantle을 이용하여 350℃에서 1차 하소를 하였다. 1차 하소 후 시료는 에탄올과 지르코니아 볼을 사용하여 분쇄하여 건조시킨 후 800℃에서 2시간 동안 하소하였다. 하소 후 형성된 응집입자를 분쇄하기 위하여 에탄올과 직경 5 mm 지르코니아 볼을 사용하여 12시간 동안 볼밀링을 진행하였다.

그림 1은 Pechini process를 이용하여 분말을 합성하는 과정의 개략적인 과정을 나타낸 그림이다.

각 합성된 분말은 소결 특성을 조사하기 위해 지름 10 mmΦ의 원통형 몰드를 이용하여 가성형한 후에 CIP (cold isostatic pressing)를 100 MPa의 압력으로 5분 동안 성형하였고, 1,300~1,450℃의 온도 범위에서 2시간 소결하였다. 이 후, SEM (Hitachi, S4800, Japan), XRD (Mac science, MO3XHF, Japan), 4-point DC measurement (Versastat4, AMETEK, USA), dilatometer (TD5000SA, Bruker, Germany)를 이용해 미세구조, 결정 구조, 전기 전도도 그리고 열팽창계수를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

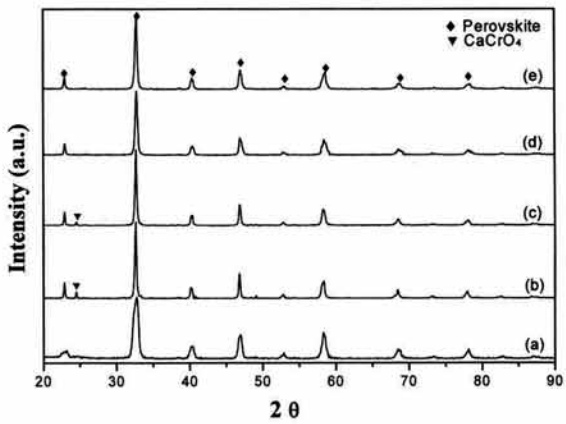

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.9}Co_{0.1})O_3$ powders as a function of calcining temperature. Calcination was conducted in air for 2 h at (a) 700℃, (b) 800℃, (c) 900℃, (d) 1,000℃, (e) 1,100℃.

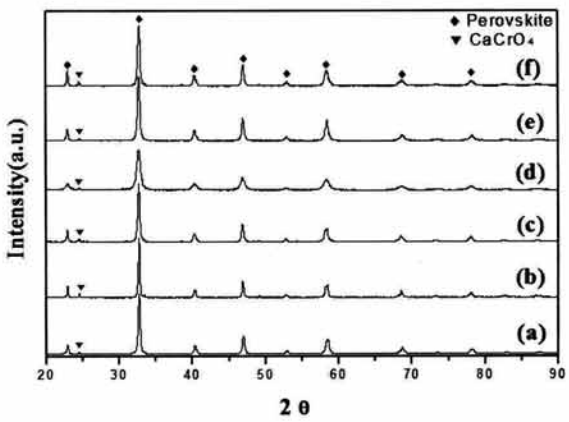

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.9}Co_{0.1-x}Al_x)O_3$ (x= 0~0.1) powders after calcination at 800℃ for 2 h in air. (a) x= 0, (b) x= 0.02, (c) x= 0.04, (d) x= 0.06, (e) x= 0.08, and (f) x= 0.1.

그림 2에는 Pechini법으로 합성한 $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.9}Co_{0.1})O_3$(LCCC) 분말을 700℃~1,100℃의 온도에서 하소한

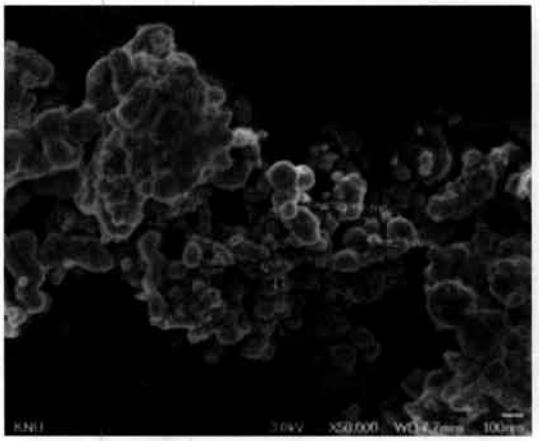

Fig. 4. SEM photograph of the $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.9}Co_{0.1})O_3$ powder calcined at 800℃ for 2 h in air.

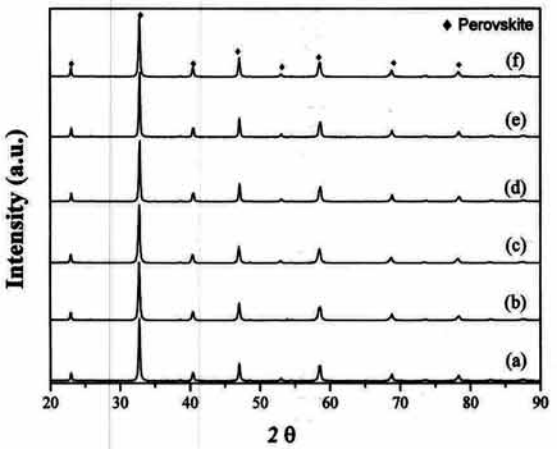

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.9}Co_{0.1-x}Al_x)O_3$ (x= 0~0.1) samples sintered at 1,350℃ for 2 h in air. (a) x= 0, (b) x= 0.02, (c) x= 0.04, (d) x= 0.06, (e) x= 0.08, and (f) x= 0.1.

700℃에서 하소한 경우에는 Perovskite 단일상만 존재하였으며, 800℃와 900℃에서 하소한 경우에는 이차상으로써 소량의 $CaCrO_4$상이 관측되었으나 1,000℃ 이상에서는 $CaCrO_4$상이 존재하지 않고 Perovskite 단일상만 존재함을 확인할 수 있었다. 이차상인 $CaCrO_4$상이 1,000℃에서 사라진 것은 상태도 상에서 [10] $CaCrO_4$상의 녹는점이 약 1,022℃임을 고려할 때 본 실험의 하소 온도인 1,000℃에서 $CaCrO_4$상이 녹거나 반응한 것으로 짐작된다. 한편, 선행연구에서 [11-14] $CaCrO_4$상이 소결 중 액상을 형성하여 LCCC계의 치

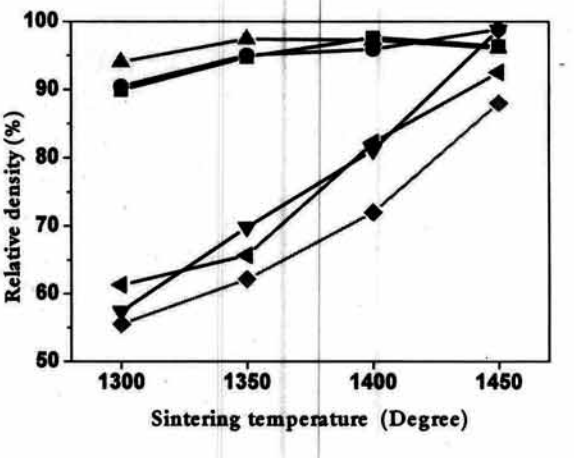

Fig. 6. Relative density of the $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.9}Co_{0.1-x}Al_x)O_3$ (x= 0~0.1) samples as a function of sintering temperature. (■: x=0, ●: 0.02, ▲: 0.04, ▼: 0.06, ◆: 0.08, ◀: 0.1).

밀화에 도움이 될 수 있음이 보고되었기에 본 실험에서는 $CaCrO_4$상이 존재하는 800℃를 하소 온도로 결정하였다.

그림 3은 LCCC에 Al를 첨가한 $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.9}Co_{0.1-x}Al_x)O_3$ (x= 0~0.1) 분말을 800℃에서 2시간 동안 공기 분위기에서 하소한 분말의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. Al의 첨가량에 상관없이 전 조성에서 이차상인 $CaCrO_4$상이 관찰되었다.

그림 4에 800℃에서 2시간 동안 공기 중에서 하소한 직후의 LCCC분말의 전자현미경 사진을 나타내었다. 다소 응집된 형태를 나타내고 있으나 Pechini 공정을 통하여 일차입자 크기가 약 100~200 nm 정도인 분말을 얻을 수 있었다. 나노 분말은 큰 비표면적을 갖기에 소결 구동력이 크다. 따라서 비교적 낮은 소결온도에서도 높은 치밀화를 얻을 수 있는 장점이 있다.

그림 5에 LCCC에 Al를 첨가한 $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.9}Co_{0.1-x}Al_x)O_3$ (x=0~0.1) 분말을 1,350℃에서 2시간 동안 공기 분위기에서 소결한 소결체의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 하소 후 이차상으로 존재했던 $CaCrO_4$상이 소결이 완료된 후에는 존재하지 않고 Perovskite 단일상만 존재하였다.

이것은 하소분말에 존재했던 $CaCrO_4$상이 소결 중에 액상으로 상전이 후 고용되는 전이액상소결 (transient liquid phase sintering)에 의하여 소멸된 것으로 생각된다 [11].

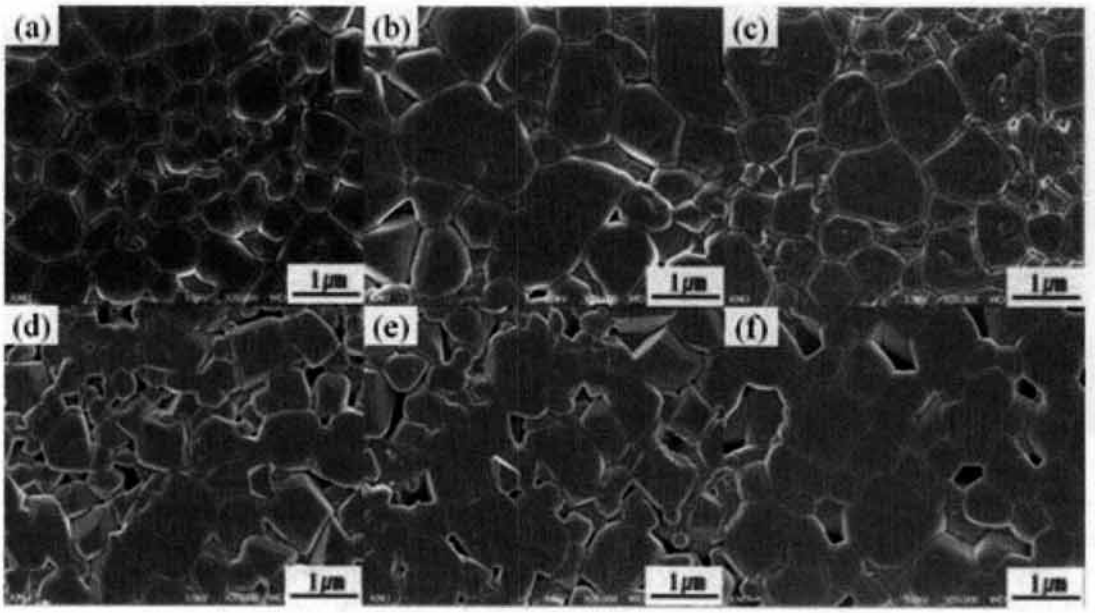

Fig. 7. Microstructures of the $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.9}Co_{0.1-x}Al_x)O_3$ (x= 0~0.1) samples sintered at 1,400℃ for 2 h in air. (a) x= 0, (b) x= 0.02, (c) x= 0.04, (d) x= 0.06, (e) x= 0.08, and (f) x= 0.1.

그림 6은 800℃에서 하소한 $(La_{0.8}Ca_{0.2})$ $(Cr_{0.9}Co_{0.1-x}Al_x)O_3$ (x= 0~0.1) 분말을 1,300, 1,350, 1,400, 1,450℃에서 2시간 동안 공기 분위기에서 소결한 소결체의 상대밀도를 나타낸 것이다. 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였다. x= 0, 0.02, 0.04의 경우 1,300℃의 소결온도에서 90% 이상의 상대밀도를 나타내었으며, 1,350℃ 이상의 온도에서는 95% 이상의 상대밀도를 나타내었다. 특히 x= 0.04인 경우 본 실험에서 도입한 소결온도 중 가장 낮은 온도인 1,300℃에서 소결한 경우에도 약 94%의 높은 밀도를 나타내었으며 1,350℃에서는 약 97%의 밀도를 나타내어 저온 소결성이 증진되었음을 관찰할 수 있었다. 한편, x= 0.06 이상의 경우 나노분말을 사용했음에도 불구하고 1,300℃에서 60% 이하의 낮은 상대밀도를 나타냄으로써 Al 치환이 저온 소결성을 크게 저하시키는 것으로 나타났다. 소결 온도를 1,450℃까지 증가시킴에 따라 밀도가 증가하는 기울기는 x= 0.06 이하인 조성보다 급격히 증가하였으나 밀도는 여전히 낮은 값을 나타내었다.

그림 7에는 Pechini 공정을 통해 얻은 나노분말을 이용하여 소결한 시편의 미세구조를 나타내었다.

미세구조에서 관찰할 수 있듯이 $(La_{0.8}Ca_{0.2})$ $(Cr_{0.9}Co_{0.1-x}Al_x)O_3$ (x= 0~0.1) 조성에서 x가 0.06 이상인 경우, 다수의 기공이 존재하여 치밀화가 저하되는 것을 확인할 수 있다. 이는 그림 6에서 관찰된 밀도결과와 일치한다.

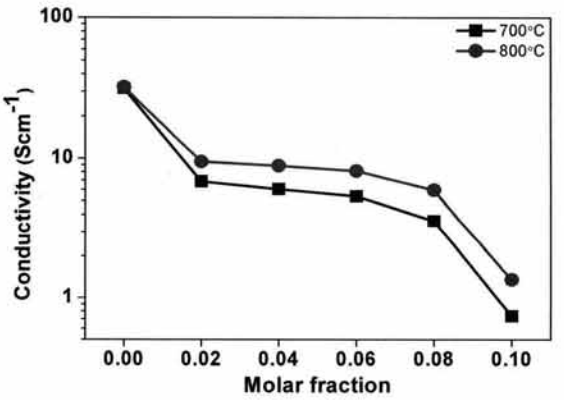

Fig. 8. Conductivity of the sintered $(La_{0.8}Ca_{0.2})$ $(Cr_{0.9}Co_{0.1-x}Al_x)O_3$ (x= 0~0.1) samples measured at 700 and 800℃ as a function of Al content.

그림 8에는 1,450℃에서 소결한 $(La_{0.8}Ca_{0.2})$ $(Cr_{0.9}Co_{0.1-x}Al_x)O_3$ (x= 0~0.1) 시편의 전기전도도를 나타내었다. 전기전도도는 4단자 방법으로 700도 및 800도에서 측정하였다. 일반적으로, 연결재 재료는 1 S/cm 이상의 전기적 성질이 요구된다고 알려져 있으나 x값이

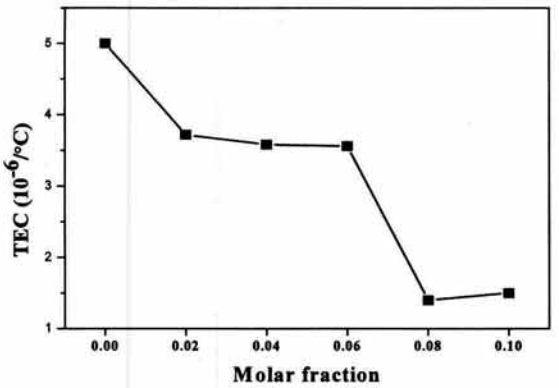

Fig. 9. TECs of the $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.9}Co_{0.1-x}Al_x)O_3$ (x= 0~0.1) samples in the temperature range from 50 to 1,000℃ in air.

증가할수록 전기 전도도가 저하되어 x= 0.1인 경우 전기전도도는 1 S/cm 이하로 떨어지는 결과를 얻었다. 이것은 x값이 증가할수록 전기전도도에 기여하는 전이금속인 Co의 함량이 감소하여 전기전도도가 감소한 것으로 생각된다. 그러나 700℃에서 측정한 x= 0.1 시편을 제외한 모든 조성은 전기전도도가 1 S/cm이상으로 연결재 재료의 요구조건을 만족하는 결과를 얻을 수 있었다.

그림 9에는 50~1,000℃ 온도 범위에서 측정한 시편의 열팽창계수 (TEC)를 나타내었다. SOFC용 소재는 셀을 구성하는 다른 구성요소와 열팽창계수가 비슷하여 고온 운전 시 열응력이 발생하지 않는 것이 좋다. YSZ 전해질의 열팽창계수는 약 10.3×10^{-6}/℃, LCCC의 경우 약 5×10^{-6}/℃ 정도인 것으로 알려져 있다. LCCC에 Al 첨가량을 증가시킬수록 열팽창계수가 감소하는 거동을 나타내어 x= 0.1인 경우 열팽창 계수는 1.5×10^{-6}/℃까지 감소하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 SOFC interconnector로 사용되는 LCCC의 B자리에 Co를 대신하여 Al을 치환하였다. Pechini법으로 합성한 $(La_{0.8}Ca_{0.2})(Cr_{0.9}Co_{0.1-x}Al_x)O_3$ (x= 0~0.1) 분말들을 800℃에서 2시간 동안 공기분위기에서 하소한 결과 모든 조성에서 Perovskite상과 이차상인 $CaCrO_4$상이 나타났다. $CaCrO_4$상은 소결 중 분해되어 전이액상소결을 일으킴으로써 소결 후 Perovskite 단일상만 존재하였다. 소결체의 밀도와 미세구조 분석 결과로부터 $(La_{0.8}Ca_{0.2})$ $(Cr_{0.9}Co_{0.1-x}Al_x)O_3$ (x= 0~0.1)의 조성에서 x= 0.04인 경우 저온 소결성이 증진되었으나 x= 0.06 이상인 경우에는 소결 특성이 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 고온 전기 전도도는 x값이 증가할수록 감소하는 특성을 나타내었으나 =0.1 시편을 제외한 모든 조성은 전기 전도도가 1 S/cm 이상으로 연결재 재료의 요구조건을 만족하는 결과를 얻을 수 있었다. 한편 LCCC에 Al 첨가량을 증가시킬수록 열팽창계수가 감소하는 거동을 나타내어 x= 0.1인 경우 열팽창 계수는 1.5×10^{-6}/℃까지 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 "지식경제부", "한국산업기술진흥원", "대경광역경제권 선도산업지원단"의 "광역경제권 선도산업 육성사업"으로 수행된 연구결과입니다. 본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과입니다.

REFERENCES

[1] F. Boroomand, E. Wessel, H. Bausinger, and K. Hilpert, *Solid State Ionics,* 129, 251 (2000).
[2] S. P. Jiang and S. H. Chan, *J. Mater. Sci.,* 39, 4405 (2004).
[3] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.,* 76, 563 (1993).
[4] J. Wang, C. B. Ponton, and P. M. Marquis, *J. Mater. Sci.,* 15, 658 (1996).
[5] F. Boroomand, E. Wessel, H. Bausinger, and K. Hilpert, *Solid State Ionics,* 129, 251 (2000).
[6] W. Z. Zhu and S. C. Deevi, *Mater. Sci. Eng.,* A362. 228 (2003).
[7] N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, and M. Dokiya, *J. Mater. Sci.,* 25, 4531 (1990).
[8] A. Zuev, L. Singheiser, and K. Hilpert, *Solid State Ionics,* 147, 1 (2002).
[9] D. B. Meadowcroft and J. M. Wimmer, *Amer. Ceram. Soc. Bull.,* 58, 610 (1979).
[10] Y. Lee and C. L. Nassaralla, *Metall. Mater. Trans.,* B28, 855 (1997).
[11] G. M. Christie, *P. H. Middleton & B. C. H. Steele, European Ceramic Society,* 47, 163 (1944).
[12] H. C. Lee, B. K. Kang, J. H. Lee, Y. W. Heo, J. Y. Kim, and J. J. Kim, *J. Kor. Ceramic Soc.,* 49, 197 (2012).
[13] M. Mori, T. Yamamoto, T. Ichikawa, and Y. Tkeda, *Solid State Ionics,* 148, 93 (2002).
[14] M. Mori, Y. Hiei, and N. M. Sammes, *Solid State Ionics,* 135, 743 (2000).