

고체연료전지용 금속접속자의 내산화막 제조

김삼우 · 이병호* · 이종호
한국과학기술연구원 세라믹공정센터
*삼화콘덴서주식회사
(2000년 5월 25일 접수)

Preparation of Protective Oxidation Layer of Metallic Interconnector for Solid Oxide Fuel Cells

Sang-Woo Kim, Byong-Ho Lee and Jong-Ho Lee
Ceramic Processing Research Center, KIST, Seoul, 136-791, Korea
*Samwha Capacitor Co., Ltd., Kyungki-Do, 449-880, Korea
(Received May 25, 2000)

초 록

중온형 고체산화물 연료전지용 금속접속자로서의 적용가능성을 알아보기 위하여 내산화막을 코팅한 Ferritic 스틸의 산화특성을 연구하였다. Ferritic 스틸은 고온산화로 형성된 산화크롬, 산화철막에 의해 시간에 따라 저항이 크게 증가함을 보였다. 반면, LMO 코팅한 Ferritic 스틸은 Ducrolloy와 같이 고온저항이 주기적인 증감을 보이면서 증가하지만 내산화막의 형성에 의해 80 시간 이후에는 저항증가가 없어 장기 산화안정성을 보였다.

ABSTRACT

Oxidation properties of anti-oxidation layer coated Ferritic steel were investigated for application as a metallic interconnectors of an intermediate temperature range solid oxide fuel cells(SOFC). Ferritic steel showed that electric resistance was highly increased with time owing to its surface chromium oxide and iron oxide layer formed by high temperature oxidation. However, lithium manganese oxide(LMO) coated Ferritic steel showed the increase with a periodical increase and decrease of high temperature resistance such as Ducrolloy, and did not show further the increase of resistance with time by forming a anti-oxidation layer after 80 h. It was explained that LMO coated Ferritic steel had long-term stability for high temperature oxidation.

Keyword : Metallic interconnector, Oxidation, SOFC, Anti-oxidation layer, Ferritic steel

1. 서 론

평판형 고체 연료전지는 폐연료로부터 전류를 발생시키는 단전지와 단전지에서 나오는 전류를 이송하고 스택을 구성하기 위한 금속접속자로 구성되어 있다. 평판형 SOFC는 청정에너지원이며 에너지효율이 70%까지 향상시킬 수 있는 장점이 있으나, 다른 에너지 발전시스템에 비해 고비용이고 수명에 문제가 있다.¹⁻⁵⁾ 평판 SOFC 스택의 구성요소 중에서 Ducrolloy의 금속접속자 비용이 전체 스택의 50% 이상을 차지하여 가장 큰 비중을 가진다.⁵⁻⁸⁾ 따라서 평판 SOFC의 상용화를 위해서는 금속접속자의 비용을 줄이는 것이 필수불가피하다.

중저온 평판형 SOFC는 사용온도가 800°C 이하이기 때문에 저가의 금속접속자를 적용하는 것이 가능하다. Ferritic stainless 스틸과 같은 금속을 접속자로 사용하면 비용을 기존의 고온접속자에 비해 절반 이하로 줄일 수 있다.⁸⁾ 그러나 Ferritic 스틸을 사용할 경우 800°C의 사용온도에서 산화

에 매우 취약하기 때문에 금속접속자로 적용하는 데 내부식성을 높이기 위한 내산화막 개발이 최대 관건이 되고 있다. 내산화막 형성에 사용되는 재료는 열팽창계수, 전기전도도, 그리고 계면반응 등을 고려하여 선택하여야 한다. 또한 중온형 SOFC 작동온도인 800°C에서 금속접속자의 산화를 막을 수 있도록 800°C 이하의 저온에서 치밀한 막이 형성되어야 하며, 금속접속자와 계면반응이 일어나지 않고 산화안정성이 있어야 한다.

따라서 본 연구에서는 저가의 Ferritic 스틸의 내산화성을 높이기 위하여 졸코팅을 이용한 저온 산화막 제조 및 산화 특성을 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 내산화막 제조

중저온 평판형 고체산화물 연료전지의 금속접속자로 쓰이는 Ferritic 스틸의 산화방지를 위하여 LMO(Lanthanum

Manganium oxide), LSMO(Lanthanum Strontum Manganium oxide), LSMCO(Lanthanum Strontum Manganium Cobalt oxide) 졸을 합성하고자 하였다. 각각의 졸을 제조하기 위하여 금속염으로 lanthanum, manganese, strontium 및 cobalt의 acetate를 사용하였다. 용매로는 아세트산, 그리고 에탄올을 사용하였다.

LMO, LSMO 및 LSMCO 졸을 제조하기 위한 공정을 Fig. 1에 보였다. 먼저 각각의 금속염과 아세트산 혼합용액을 넣은 용기를 110°C 온도의 오일 반응조에 넣고 질소분위기에서 2시간 교반하여 완전히 용해시켰다. 용해된 각각의 단일성분의 졸 전구체를 $La_{0.99}MnO_3$, $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Co_{0.1}O_3$ 및 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}MnO_3$ 조성이 되도록 실온에서 혼합 및 교반하여 혼합 용액을 얻었다. 혼합 용액에 증류수를 첨가하여 가수분해시키고 안정제로 아세틸아세톤을 첨가하여 완전히 용해된 맑은 LMO, LSMO 및 LSMCO 졸을 제조하였다.

코팅의 전처리로 금속 접속자인 Ferritic 스틸을 약 18×18×3 mm의 관상으로 가공한 후 시편표면의 상하를 연마하였다. 연마한 시편은 증류수와 에탄올, 아세톤 및 IPA를 사용하여 표면의 불순물을 제거하였다. 미리 제조된 LMO, LSMO 및 LSMCO 졸을 Ferritic 스틸의 산화방지 연구를 위하여 담금법(Dip coating)으로 Ferritic 스틸 표면에 코팅하였다. 코팅된 시편은 50, 80 및 100°C에서 각각 30분간 건조 후 냉각하였으며, 겔 상의 막은 산화분위기, 800°C에서 30분 및 2시간 열처리하여 약 200 nm 두께의 산화막을 얻었다.

2.2. 미세구조분석

생성된 산화막은 주사전자현미경(SEM, S4200, Hitachi

Co., Japan)으로 표면의 미세구조를 관찰하였으며, 박막 XRD를 사용하여 코팅층에 생성한 상을 확인하였다. 두 금속접속자의 산화거동을 알아보기 위하여 먼저 산화전 및 800°C에서 40시간 산화후의 금속접속자 표면에 생성한 상과 조성을 확인하기 위하여 박막 X-ray Diffractometer(PW 1720, Philips Co., Holland), Wave Dispersive Spectroscopy(WDS, JXA-8600, JEOL Co., Japan), 그리고 Auger Electron Spectroscopy(AES, Φ-670, PERKIN-ELMER Co., USA) 분석을 하였다.

2.3. 금속접속자의 내산화 평가

금속접속자의 내산화 특성을 조사하기 위하여 금속접속자인 13-15% Cr 함유 Fe 조성의 Ferritic 스틸, 그리고 800°C, 2시간 열처리한 LMO 산화막을 형성한 Ferritic 스틸에 대하여 저항을 비교하였다.

상온 저항은 상기의 두 시편을 상온 및 SOFC의 사용온도인 800°C에서 10 및 40시간 산화하여 상온으로 냉각한 후 Kiethley사 224 Current source와 Kiethley사 197 Microvolt DMM을 사용하여 시편 양단의 전극에 전류를 -5 mA에서 5 mA까지 인가하여 측정된 I-V 곡선으로부터 구하였다. 이 때 사용한 시편크기는 18×18×3 mm 이었다.

고온저항은 상기의 산화처리하지 않은 두 시편을 대기압 하에서 800°C에서 장시간 유지하면서 AC impedance analyser(Solartron SI 1260)를 이용하여 시간에 따른 시편저항의 변화를 측정하였다. 측정에 사용한 시편의 형상은 사각 관상(약 10×10×2.5 mm)이었으며, 시편 양쪽 면에 전극을 구성한 후 2단자 전극법으로 100-0.1 Hz 범위에서 저항 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 내산화막 제조

Fig. 2는 열처리 시간에 따른 상의 생성을 확인하기 위하여 Fe-Cr 합금인 Ferritic 스틸 위에 $La_{0.99}MnO_3$ 조성의 졸을 코팅한 후 800°C에서 각각 30분 (a), 2시간 (b) 열처리하여 얻은 시편의 박막 XRD 결과이다. 800°C에서 30분 열처리한 시편은 기판의 Ferritic 스틸의 단일 피크만 관찰되어 LMO 비정질상이 생성되었음을 알 수 있다. 반면 2시간 열처리한 시편에서는 주상으로 $LaMnO_3$ 가 관찰되었고, 중간생성물로 Mn_2CrO_3 및 미지상이 관찰되었다. Fig. 3은 $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.9}Co_{0.1}O_3$ (a) 및 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}MnO_3$ (b) 조성의 졸로 담금법에 의해 코팅후 800°C에서 2시간 열처리하여 제조한 시편의 XRD 결과이다. LSMCO 및 LSMO도 약간의 피크이동을 제외하고는 LMO와 같은 상이 생성되어, 주상은 LMO에 Sr 혹은 Co가 치환된 스피넬 구조임을 알 수 있다. LSMCO 및 LSMO 역시 중간생성물로 Mn_2CrO_3 및 미지상이 관찰되어, 상의 생성과정 또한 LMO와

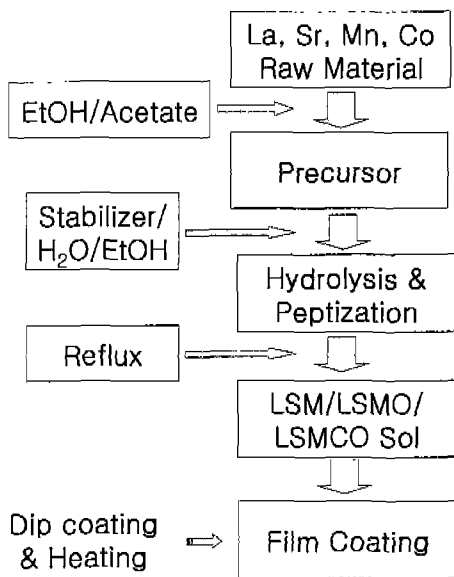


Fig. 1. Procedure of preparation of a sol and sol coating on the metallic interconnectors.

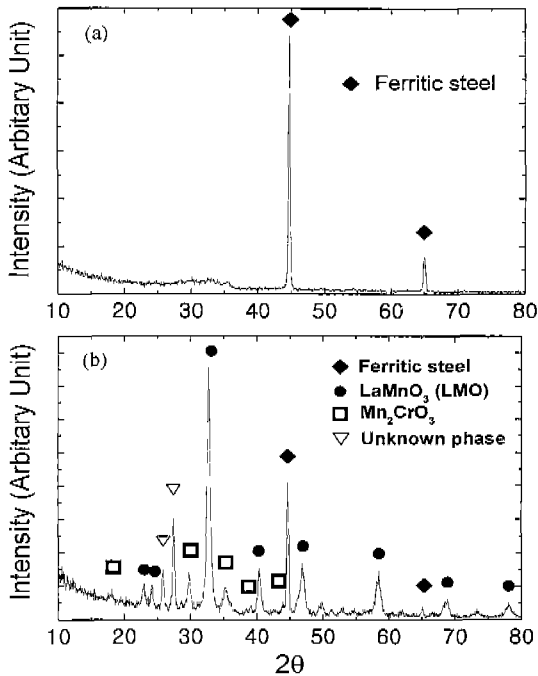


Fig. 2. Thin film X-ray diffraction patterns of $\text{La}_{0.99}\text{MnO}_3$ coated Ferritic steel obtaining after heat treatment at 800°C for (a) 30 min and (b) 2 h.

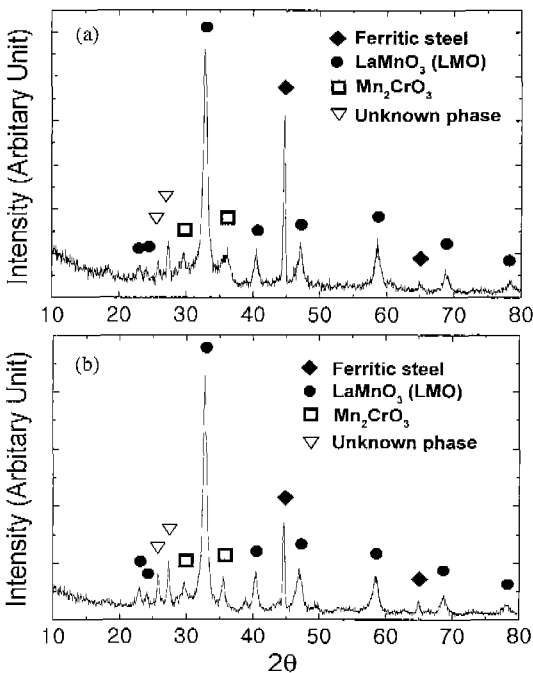


Fig. 3. Thin film X-ray diffraction patterns of (a) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ and (b) $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{0.95}\text{MnO}_3$ coated Ferritic steel obtaining after heat treatment at 800°C for 2 h.

유사함을 보여준다. Mn_2CrO_3 상의 생성은 고온에서 Ferritic 스틸 내의 Cr과 코팅된 내산화막 조성내의 MnO가 산화 분위기 중에서 반응하여 생성된 것이므로 아래의 (1)과 같

은 반응이 일어난다.

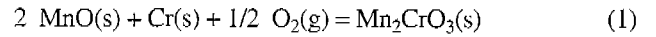


Fig. 3의 세 시편 모두 코팅막의 조성에 약간의 차이가 있지만 산화에 의해 생성된 산화물은 모두 같은 Mn_2CrO_3 와 25-27도 부근에서 보이는 미지상이 관찰되었다. 세 시편 모두 (1)의 반응이 지배적으로 일어나지만 미지상이 생성된 것은 (1)의 반응 이외도 다른 산화반응이 일어남을 알 수 있다.

Fig. 4는 금속접속자인 Fe-Cr 합금의 내산화성을 증진시키기 위하여 Ferritic 스틸 표면을 각각 $\text{La}_{0.99}\text{MnO}_3$ (a), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (b) 및 $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{0.95}\text{MnO}_3$ (c) 조성의 졸로 담금법에 의해 코팅후 800°C 에서 2시간 열처리하여 제조한 시편의 미세구조 사진이다. Fig. 4(a)의 $\text{La}_{0.99}\text{MnO}_3$ 조성의 LMO에서는 표면이 매끄럽고 균열이 없는 미세구조를 가진 반면 LSMCO (b) 및 LSMO (c)에서는 큰 균열이 관찰되어 금속접속자의 내산화막으로 사용하기에 부적합하였다. Fig. 5는 Fig. 4 시편의 결함없는 부분을 x 100k 배로 확대하여 관찰한 고배율 SEM 사진으로 입자크기가 50 nm 이하로 매우 미세한 미세구조를 가짐을 보여주고 있다.

상기의 결과 800°C 에서 2시간까지 열처리한 LMO는 스피넬 단일상을 얻을 수 없었지만 결함이 없고 기공이 없는 치밀한 미세구조를 가지고 있어, SOFC 단전지의 사용온도인 800°C 에서 내산화막으로 적합한 것으로 판단된다.

3.2. 금속접속자의 산화반응

Fig. 6은 금속접속자인 Ferritic 스틸 (a)와 LMO를 코팅한 Ferritic 스틸 (b)을 800°C 에서 40시간 대기중에서 산화처리한 시편의 표면을 각각 XRD 분석한 결과이다. (a)의 금속 Ferritic 스틸은 장시간 산화에 의해 주상으로 Fe_3O_4 가 생성되고 이차상으로 Cr_2O_3 가 생성됨을 볼 수 있다. (b)의 LMO 코팅된 Ferritic 스틸은 고온 산화후 주피크는 Ferritic 스틸이며 그 다음의 큰 피크는 LMO 그리고 이차상으로 피크가 낮은 $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_3$, Cr_2O_3 및 미지상이 확인되었다. 여기서 금속의 X선 회절강도가 크다는 점을 감안할 때, 주 피크는 Ferritic 스틸이지만 Ferritic 스틸/LMO의 피크비가 1.38로 크지 않기 때문에 주 상을 Ferritic 스틸로 단정할 수는 없다. 하지만 고온 산화에 의해서도 대부분의 Ferritic 스틸이 산화되지 않고 남아 있음을 알 수 있다. 고온 산화 전인 Fig. 2(b)의 결과에서 주 피크가 LaMnO_3 이며 이차상으로 Mn_2CrO_3 및 미지상이 관찰된 점과 비교하면, 장시간 산화처리 후 LMO의 피크강도는 감소하고 이차상에는 큰 차이가 있음을 볼 수 있다. Fig. 2의 미지상은 사라지고 피크위치가 다른 새로운 미지상이 생성되어 복잡한 산화 반응이 진행되고 있음을 보여주고 있다. LMO가 코팅된 시편은 산화전 이차상인 Mn 과잉조성의 Mn_2CrO_3 가 산화후 $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_3$ 로 변함을 보인다. 이는 Ferritic 스틸내 Cr이 표면

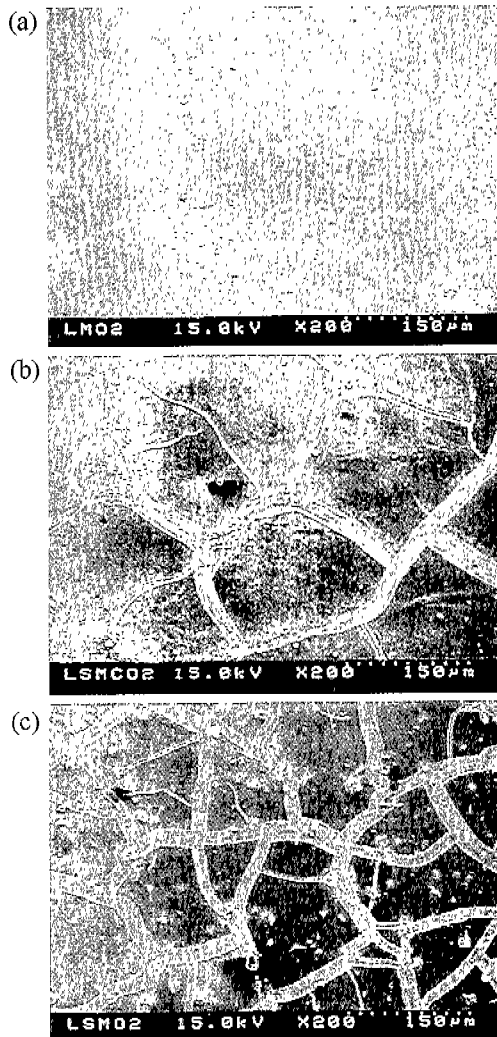


Fig. 4. Low magnification S.E.M. image of (a) $\text{La}_{0.99}\text{MnO}_3$, (b) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ and (c) $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{0.95}\text{MnO}_3$ coated Ferritic steel obtaining after heat treatment at 800°C for 2 h.

서 산화되어 LMO 혹은 이차상인 Mn_2CrO_3 와 반응한 결과로 해석된다. 그러나 LMO 코팅전과는 달리 LMO 코팅한 Ferritic 스틸은 산화후에도 Fe_3O_4 가 생성되지 않고 금속 Ferritic 스틸이 주 피크로 되어 LMO 코팅에 의하여 Ferritic 스틸의 산화가 방지되었음을 알 수 있다.

Fig. 7은 800°C 에서 40시간 대기중에서 산화처리한 Ferritic 스틸 (a)과 LMO를 코팅한 Ferritic 스틸 (b)를 800°C 에서 40시간 대기중에서 열처리한 후 시편 표면을 관찰한 SEM 사진이다. (a)의 LMO코팅하지 않은 Ferritic 스틸은 장시간 고온산화로 인하여 이차상 생성과 검은 산화층 박리가 관찰되고 있다. Fig. 6의 XRD 분석결과와 같이 검은 색의 표면박리 산화층은 산화철이며, 이차상인 석출물은 Cr_2O_3 과 미지상이 혼재함을 알 수 있다. (b)의 LMO 코팅된 Ferritic 스틸은 미세한 석출물이 관찰되나 균열, 박리 등

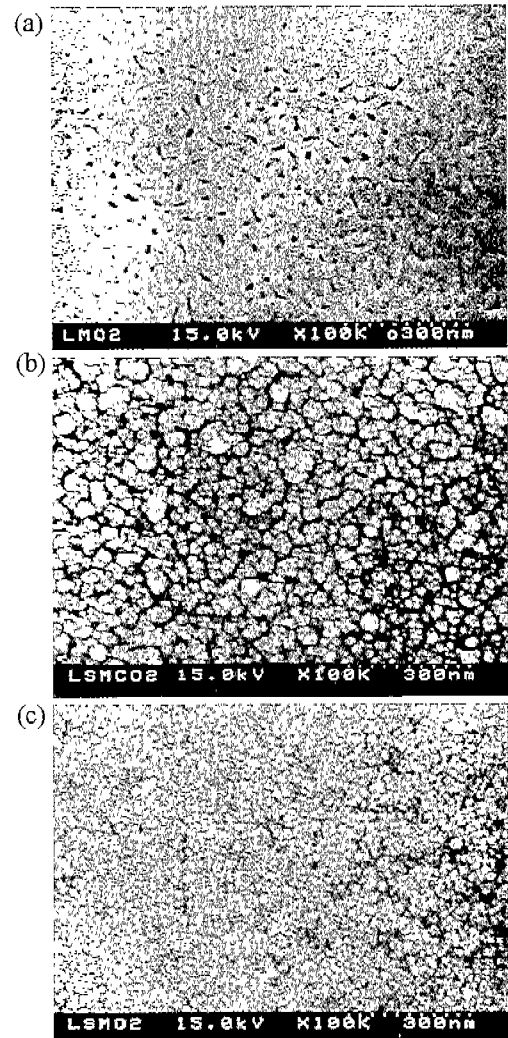


Fig. 5. High magnification S.E.M. image of (a) $\text{La}_{0.99}\text{MnO}_3$, (b) $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ and (c) $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{0.95}\text{MnO}_3$ coated Ferritic steel obtaining after heat treatment at 800°C for 2 h.

의 결함은 관찰되지 않음을 볼 수 있다. 실제 금속 Ferritic 스틸은 산화가 많이 진행되어 산화철의 산화층이 박리되어 떨어져 나옴을 확인할 수 있었다. 이는 LMO의 코팅에 의해 금속접속자인 Ferritic 스틸의 산화를 효과적으로 방지할 수 있음을 보여준다.

Table 1은 800°C 에서 40시간 열처리한 시편인 Fig. 7의 Ferritic steel 표면 산화층 및 LMO 코팅한 Ferritic 스틸의 표면 산화층에 대하여 EPMA 정량분석 결과이다. Fig. 7(a)의 Ferritic 스틸의 미세구조 사진에 표기한 부분인 I는 Fe가 주성분으로 박리되고 새로이 드러난 Ferritic 스틸이며, II는 아직 박리되지 않은 표면 산화층으로 Fe_3O_4 및 Cr_2O_3 가 혼재하고 있으며, III는 검은 석출물은 Cr_2O_3 및 Fe_3O_4 이외에 Mn-Fe계 산화물로 구성되며, 그리고 IV는 표면박리층으로 Fe_3O_4 임을 알 수 있다. Fig. 7(b)의 LMO 코팅한

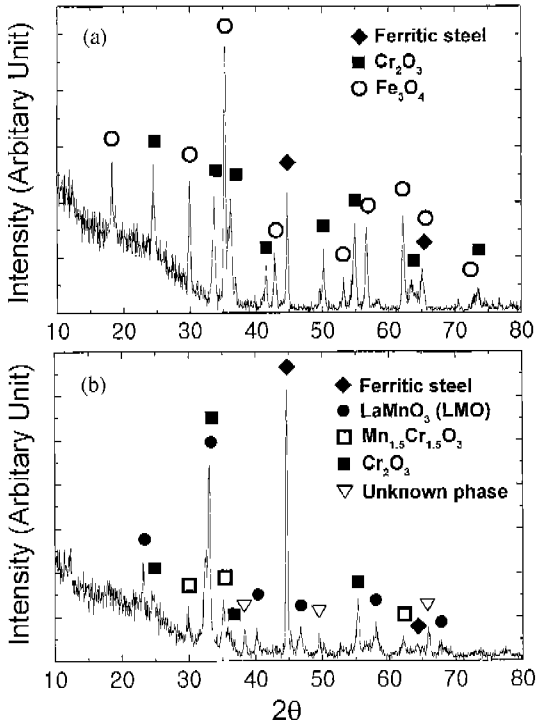


Fig. 6. Thin film X-ray diffraction patterns of (a) Ferritic steel and (b) La_{0.99}MnO₃ coated Ferritic steel after 40 h oxidation at 800°C in oxidative atmosphere.

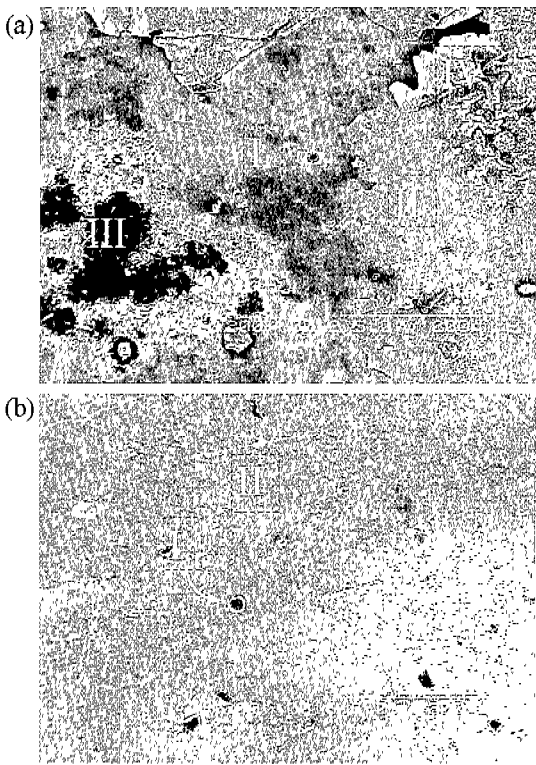


Fig. 7. S.E.M. image of (a) Ferritic steel and (b) La_{0.99}MnO₃ coated Ferritic steel after 40 h oxidation at 800°C in oxidative atmosphere.

Table 1. Quantitative Analysis of Oxidized Metallic Interconnectors by EPMA (wt%)

Component		Cr	Fe	Si	Mn	La	Mo	Ca	Al
Ferritic Steel	I	13.1	83.6	2.9	-	-	-	-	-
	II	47.6	51.4	1	-	-	-	-	-
	III	21.4	44.0	1.6	33.0	-	-	-	-
	IV	11.3	79.6	9.1	-	-	-	-	-
LMO coated Ferritic Steel	I	21.0	25.1	1.7	11.2	7.5	25.0	8.5	-
	II	28.2	50.7	2.9	12.0	4.9	-	-	1.3

Ferritic 스틸의 미세구조 사진에 표기한 부분인 I는 10 μm 정도의 굵부적으로 생성된 미세한 석출물로 LMO 이외에 Ferritic 스틸내에 존재하는 Mo, Ca등의 미량원소가 석출된 것이며, II는 Ferritic 스틸, Cr₂O₃ 및 LMO와 이차상인 Mn_{1.5}Cr_{1.5}O₃에 의한 것임을 알 수 있다. LMO 코팅한 Ferritic 스틸은 내산화층 코팅으로 인하여 고온산화에 의해 산화가 크게 지연됨을 확인할 수 있다. LMO 코팅한 Ferritic 스틸의 산화는 시간이 지나감에 따라 Cr₂O₃와 이차상인 Mn-Cr계 산화물이 생성되어 산화가 더욱 진행될 뿐만 아니라 Ferritic 스틸 자체에 존재하는 미량성분의 석출로 인한 산화 또한 장기적인 산화안정성을 저해하는 요인이 되고 있음을 알 수 있다.

3.3. 금속접속자의 내산화성

Fig. 8은 산화처리 전과 800°C에서 10시간 및 40시간 대기중에서 산화처리 후의 Ferritic 스틸 및 LMO 코팅한 Ferritic 스틸의 상온 저항측정 결과이다. 두 시료 모두 산화 전에는 저항이 0.1 Ω·cm 이하로 낮은 저항을 가지며 산화시간이 10시간까지는 저항 변화가 서서히 일어난다. 40시간으로 산화시간이 증가하면 저항이 다소 큰 폭으로 증가하고 있어 산화가 진행되고 있음을 알 수 있다. 40시간후의 상온 저항은 Ferritic 스틸 보다 LMO 코팅한 Ferritic 스틸이 낮은 저항치를 나타낸다. 따라서 LMO 코팅에 의해 Ferritic 스틸의 내산화성이 증가함을 알 수 있다. Ferritic 스틸에서 40시간 열처리 후에 급격히 상온저항이 증가하는 것은 XRD 결과에서 살펴 본 바와 같이 산화크롬의 증가와 더불어 주 피크인 산화철의 형성에 의한 것이다. LMO 코팅한 Ferritic 스틸에서 40시간 열처리 후 상온저항이 상당히 증가한 것은 산화크롬의 생성 및 산화크롬과 함께 생성한 미지상에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 9는 LMO 코팅하지 않은 금속 Ferritic 스틸을 대기중에서 800°C로 장시간 유지하면서 시간에 따른 고온저항을 2단자법으로 측정된 결과이다. 2단자법의 고온저항 측정법은 백금선의 저항 때문에 각 시편에 대하여 저항의 절대치로 비교할 수 없지만 상대적인 비교가 가능하다. Fig. 9의

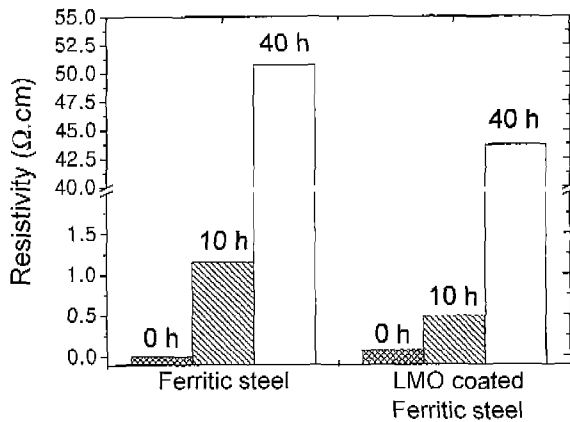


Fig. 8. Room temperature resistivity of Ferritic steel and $\text{La}_{0.99}\text{MnO}_3$ coated Ferritic steel before and after oxidation at 800°C in oxidative atmosphere.

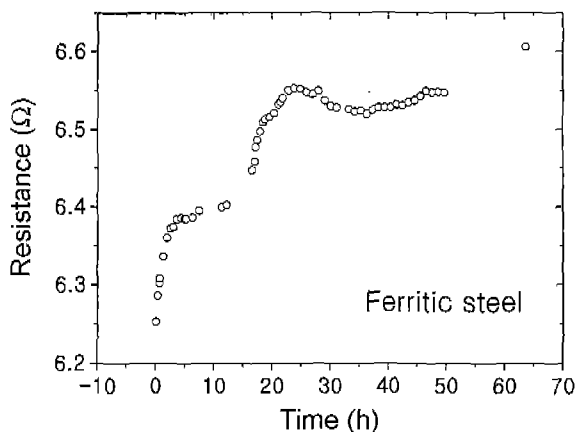


Fig. 9. High temperature resistance of Ferritic steel measured at 800°C in oxidative atmosphere.

금속 Ferritic 스틸은 초기 3시간 30분까지 급격한 상승을 하였다가 그 이후 6시간 30분까지 저항이 거의 일정하게 된다. 그 다음 23시간까지 다시 저항이 급격히 상승한 뒤 36시간까지 서서히 감소하기 시작하다가 65시간까지 계속 증가함을 보인다. Ferritic 스틸은 초기 저항증가율이 클 뿐만 아니라 지속적으로 저항이 증가함을 보여 Ferritic 스틸의 산화가 많이 일어남을 알 수 있다. Ferritic 스틸은 Cr 뿐만 아니라 Fe가 산화됨에 의해 고온저항이 급격히 상승하고 산화층이 생성된 후 잠복기간을 갖다가 다시 산화하면서 저항이 증가하는 경향을 보인 것으로 판단된다. 잠복기간을 갖는 것은 생성된 산화층에 의하여 산화가 저지됨에 따른 것으로 추정된다.

Fig. 10은 800°C 에서 측정된 LMO를 코팅한 Ferritic 스틸의 저항성분 변화를 시간에 따라 측정한 결과이다. LMO를 코팅한 Ferritic 스틸은 초기 3시간까지 저항이 증가하다가 7시간까지 변화가 없으며 그 후에 21시간까지 급격히 증가하다가 다시 33시간까지 감소함을 보인다. 33시간 이후

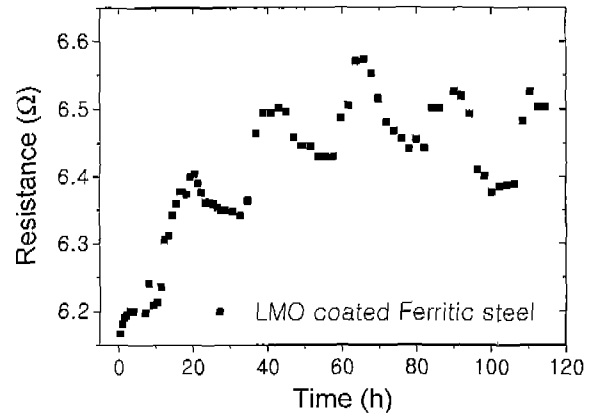


Fig. 10. High temperature resistance of $\text{La}_{0.99}\text{MnO}_3$ coated Ferritic steel measured at 800°C in oxidative atmosphere.

부터는 저항이 다시 급격히 증가, 감소를 반복함을 보이고 있다. 전체적인 고온저항 변화는 80시간 이후에는 저항이 더 이상 증가하지 않고 다만 증가, 감소를 반복하는 경향을 보이고 있다. 저항의 증감주기는 약 23시간 간격으로 거의 일정하게 반복되고 있다. 저항의 증감주기가 Ducrolloy와 거의 유사하게 나타남¹⁰⁾을 볼 때 LMO 코팅 Ferritic 스틸의 산화기구도 Ducrolloy의 경우와 같이 Cr의 산화가 주 요인인 것으로 판단된다. Fig. 6(b)에서 본 바와 같이 800°C 의 40시간 산화한 LMO 코팅 Ferritic 스틸의 생성상이 주로 Cr계 산화물이라는 것은 Cr이 산화의 주 요인임을 반증하는 것이다. LMO 코팅한 Ferritic 스틸의 산화거동이 현재 고온용 고체전해질 연료전지의 금속접속자로 사용되고 있는 Ducrolloy와 유사한 특성을 보이고 있어, LMO 코팅한 Ferritic 스틸이 금속접속자로 적용될 수 있을 것으로 보인다. 그러나 Cr의 산화 뿐만 아니라 미지상이 생성되고 있기 때문에 10,000시간 이상의 장기적인 평가에서도 전지성능을 높게 유지하기 위해서는 금속접속자의 산화방지 대책에 대한 연구가 보다 심층적으로 다루어져야 할 것으로 보인다.

4. 결 론

중온형 고체산화물 연료전지의 금속접속자에 대한 내산화막 제조 및 산화특성에 대한 연구를 하였다. Ferritic 스틸 및 LMO 코팅 Ferritic 스틸에 대하여 800°C 의 고온에서 40시간까지 유지 후 상온저항을 측정한 결과 저항의 증가는 Ferritic 스틸에서는 산화철의 박리가 주 원인으로 작용하였으며, LMO 코팅 Ferritic 스틸에서는 주원인은 산화크롬이었다. LMO 코팅한 Ferritic 스틸은 금속자체의 Ferritic 스틸보다 상온저항이 낮고 산화후 표면산화층의 박리가 관찰되지 않아 LMO 코팅에 의해 산화가 억제되었음을 알 수 있었다.

고온저항은 금속 Ferritic 스틸이 저항변화가 매우 큰 것

에 비해 LMO 코팅한 Ferritic 스틸은 전체적인 저항증가가 적고 주기적으로 증감이 반복되는 산화패턴을 보였다. 또한 80시간 이후에는 저항이 더 이상 증가하지 않는 특성을 보여 장기 안정성을 가짐을 확인할 수 있었다. 따라서 연료전지의 금속접속자로 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (3), 563-588 (1993).
2. N. Q. Minh, "High-Temperature Fuel Cell. Part 2 : The Solid Oxide Cell," *CHEMTECH*, **21**, 120-126 (1992).
3. A. J. Appleby, "Fuel Cell Technology: Status and Future Prospects," *Energy*, **21**(7/8), 521-653 (1993).
4. A. J. Appleby, "Issues in Fuel Cell Commercialization," *J. Power Sources*, **58**(2), 153-176 (1996).
5. M. Kurbjuhn, J. Ernst, J. Ruska, D. Stolten and W. Sch fer, "Ceramic SOFC Interconnector: Long-Term Stability and Cost Effective Manufacturing," *Electrochemical Proceeding.*, **Vol. 97-18**, 1316-1317 (1997).
6. W. Thierfelder, H. Greiner and W. K ck, "High-Temperature Corrosion Behaviour of Chromium Based Alloys for High Temperature SOFC," *Electrochemical Proceeding.*, **Vol. 97-18**, 1306-1315 (1997).
7. H. Greiner, T. Gr gler, W. Köck and R. F. Singer, "Chromium Based Alloys for High Temperature SOFC Application," *Electrochemical Proceeding.*, **Vol. 95-1**, 879-888 (1995).
8. W. K ck, H. P. Martinz, H. Greiner and M. Janousek, "Development and Processing of Metallic Cr Based Materials for SOFC Parts," *Electrochemical Proceeding.*, **Vol. 95-1**, 841-849 (1995).
9. T. Malkow, U. V. D. Crone, A. M. Laptev, T. Koppitz, U. Breuer and W. J. Quadackers, "Thermal Expansion Characteristics and Corrosion Behaviour of Ferritic Steels for SOFC Interconnects," *Electrochemical Proceeding.*, **Vol. 97-18**, 1244-1252 (1997).
10. 김상우, 이병호, 김금호, "고체산화물 연료전지용 금속접속자의 산화거동," *한국세라믹학회지*, **37**(9), 894-899 (2000).