

< 논문 >

박막 코팅을 이용한 SOFC 분리판 재료의 내산화성 향상

이 창 보* · 배 중 면†

(2006년 8월 22일 접수, 2006년 10월 12일 심사완료)

Improvement of Oxidation-resisting Characteristic for SOFC Interconnect Material by Use of Thin Film Coating

Changbo Lee and Joongmyeon Bae

Key Words : Solid Oxide Fuel Cell(고체산화물연료전지), Interconnect(분리판), Oxidation(산화), Thin Film Coating(박막코팅), Area Specific Resistance(면적비저항)

Abstract

This study is focused on oxidation prevention of STS430, which is generally used as solid oxide fuel cell(SOFC) interconnect at intermediate operating temperatures with oxidation-proof coatings. Inconel, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSCo) and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CrO}_3$ (LSCr) were chosen as coating materials. Using a radio frequency magnetron sputtering method, each target material was deposited as thin film on STS430 and was analyzed to find out favorable conditions. In this study, LSCr-coated STS430 can reduce electrical resistance to 1/3 level, compared with uncoated STS430. Also, long-term durability test at 700°C for 1000 hours tells that LSCr thin layer performs an important role to prohibit serious degradations. Superior oxidation-resistant characteristic of LSCr-coated STS430 is attributed to the inhibition of spinel structure formation such as MnCr_2O_4 .

기호설명

σ_0 : 지수앞 상수(pre-exponent constant)

E_{act} : 비저항 활성화 에너지 [eV]
 E_c : 전기전도 활성화 에너지 [eV]
 E_o : 산화율 활성화 에너지 [eV]
 K_p : 산화율 상수
 K_0 : 지수앞 상수(pre-exponent constant)
 k : 볼츠만 상수 [$8.62 \times 10^{-5} \text{eV/K}$]
 l_a : 합금의 두께 [cm]
 l_o : 산화층의 두께 [cm]
 R : 면적비저항 [Ωcm^2]
 R_0 : 지수앞 상수(pre-exponent constant)
 T : 온도 [K]
 t : 시간 [sec]
 σ_o : 산화층 전기전도도 [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$]

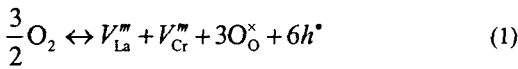
1. 서론

최근 고체산화물연료전지(SOFC)의 저온작동화 연구가 진행되면서 분리판(interconnect)으로서 값비싸면서도 가공이 어려운 세라믹이나 니켈합금 대신에 값싸면서도 비교적 가공이 쉬운 Fe-Cr 계의 상용 스테인리스스틸을 많이 고려하고 있다. 특히 열팽창 특성을 맞추기 위해 페리틱 스테인리스스틸(ferritic stainless steel)을 보통 사용한다. 하지만 상용 스테인리스스틸조차도 연료전지 작동온도범위에서 산화특성이 좋지 않아 스택의 저항손실을 크게 하므로 금속 분리판의 내산화성을 향상시키려는 연구가 많이 진행되고 있다. 크게 분리판 신재료 개발과 내산화막 코팅기술이라는 두 개의 연구방향으로 접근되고 있으며, 본 연구에서 다루게 될 내산화막 코팅을 이용하는 방법에 대해 간단히 소개하기로 한다.

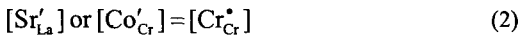
† 책임저자, 회원, 한국과학기술원 기계공학과
 E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
 TEL : (042)869-3045 FAX : (042)869-8207

* 회원, 한국과학기술원 기계공학과

고전적인 고체산화물연료전지의 작동온도는 대략 900~1000°C 이며, 따라서 분리판 재료로서 전기전도도가 좋으면서도 내산화성이 좋은 재료가 이용되었다. 그 대표적인 예로서 LaCrO₃ 와 Inconel 등이 있다. 고체산화물연료전지 작동온도의 중저온화와 더불어 위와 같은 재료들은 분리판 코팅 재료로서 많이 적용되고 있다. LaCrO₃ 의 경우를 살펴보면, 아래 식과 같이 정공(electron holes)에 의해 전기전도가 일어나는 대표적인 p 형 전도체이다.



V_{La}^{••} 과 V_{Cr}^{••} 는 각각 La 과 Cr 의 공공(vacancy)을 나타내며, O_o[×] 는 산소자리(oxygen site), h[•] 는 정공(electron hole)을 의미한다. 전기전도도를 높이기 위해 각 원소자리에 이온반경이 비슷하면서도 전자가 낮은 원소를 치환함으로써 정공을 늘이는 효과를 준다고 알려져 있다. 즉 La 대신에 Sr, Ca 등을 그리고 Cr 대신에 Co, Mn, Cu 등을 도핑하는 것을 의미한다.



여기서 []는 농도를 뜻하며, Cr³⁺ 대신에 Cr⁴⁺가 Cr 자리에 놓여진 효과를 표현하는 것이다. 기존 문헌에서 정량적 수치를 비교해보면, 700°C 에서 Cr₂O₃ 는 약 0.005~0.02S/cm 정도인 반면,^(1,2)

LaCrO₃ 는 0.34S/cm, 그리고 La_{0.7}Sr_{0.3}O₃ 는 15S/cm 로 보고된 바 있다.⁽³⁾ 또한 LaCrO₃ 와 같은 페로브스카이트(perovskite) 구조는 Cr₂O₃ 의 활동도를 감소시키는 것으로 알려져 있다.^(4,5) 따라서 Cr 이 많이 함유된 스테인리스스틸에 LaCrO₃ 와 같은 재료를 코팅함으로써 Cr₂O₃ 의 성장을 억제하고 결국 전기전도도를 향상시킬 수 있다.

본 연구에서는 SOFC 분리판 재료로 쓰이는 STS430 금속에 스퍼터링 증착방법을 이용하여 Inconel625, La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃ (LSCo), La_{0.6}Sr_{0.4}CrO₃ (LSCr)를 각각 박막 코팅한 후 전도특성을 살펴보았다. 그리고 연료전지 장기특성 모사를 위해 700°C 에서 1000 시간동안 산화특성을 비교 분석하였다.

2. 실험방법

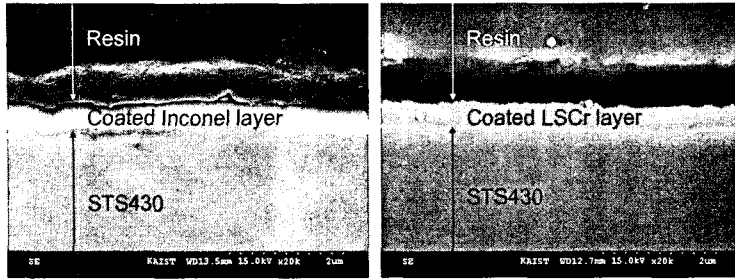
면적비저항(Area Specific Resistance)의 평균화를 위해 10×10mm² 의 면적에 1mm 두께로 가공된 STS430 시편을 준비하였다. 또한 Inconel625, LSCo, LSCr 재료에 대해 각각 3inch 직경의 스퍼터 타겟을 제작하였다. Table 1 에 STS430 과 Inconel625 의 조성을 각각 나타내고 있다. 참고로 Inconel625 는 초저온에서 약 1000°C 까지 이르는 넓은 온도 범위에서 고인장력 및 인성을 보유하며 내산화성, 피로강도 및 내식성이 좋아 핵반응기, 해양설비, 항공기 부품 등 극한적인 환경에 쓰이는 것으로 알려져 있다. 선정된 재료를 Table 2 에 정리한 바

Table 1 Chemical composition of experimental alloy

	Fe	Ni	Cr	C	Mn	Si	Mo	Nb+Ta	Ti	Al	P	S
STS430	Bal.	-	17.0	0.12	1.0	1.0	-	-	-	-	0.04	0.03
Inconel625	2.5	61.0	21.5	0.05	0.2	0.2	9.0	3.6	0.2	0.2	-	-

Table 2 Deposition condition with sputtering method

Experimental No.	Target material	Pressure [Pa]	Substrate temperature [°C]	Power [W]	Time [min.]
1	Inconel625	0.67	300	300	30
2	LSCo	0.67	400	100	60
3	LSCr	0.67	400	100	60
4	LSCr	0.67	400	200	60



(a) Inconel coated STS430

(b) LSCr coated STS430

Fig. 1 SEM images for thin film coated STS430 by use of RF magnetron sputtering method

와 같은 조건으로 STS430 시편 양 표면에 증착하였다. 양 표면에 증착한 이유는 4 단자법을 이용해 저항을 측정하기 위함이다. 시편에 증착재료가 잘 증착되었는지 확인하기 위해 Fig. 1 과 같이 미세 구조사진을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)으로 촬영하였다. Inconel625(Table 2 의 Experimental No. 1)와 LSCr(Table 2 의 Experimental No. 4)의 경우 약 0.5 μ m 의 치밀한 박막이 증착된 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 증착된 시편을 각각 900 $^{\circ}$ C 까지 승온시켜 30 분이 지난 후 4 단자법을 이용해 저항을 측정하였으며, 차례로 온도를 내려가며 500 $^{\circ}$ C 까지 측정하였다. 이렇게 측정된 시편 중 아무것도 코팅되지 않은 STS430 과 LSCr 이 코팅된 STS430 의 경우 장기특성을 비교하기 위해 중저온형 SOFC 작동온도인 700 $^{\circ}$ C 로 맞춘 후 1000 시간동안 저항특성을 살펴보고, 산화된 시편의 상분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 온도에 따른 면적비저항(ASR)

면적비저항은 재료에 대한 저항치를 단면적에 대해 평균화한 것이다. 산화층이 존재하는 합금의 경우, 산화층의 저항이 합금의 저항보다 매우 크므로, 합금의 저항을 무시할 수 있다.

$$R = \frac{l_a}{\sigma_a} + 2 \frac{l_o}{\sigma_o} \approx 2 \frac{l_o}{\sigma_o} \quad (3)$$

식 (3) 우변의 2 번째 항에서 상수로서 2 가 붙은 것은 합금의 양쪽 표면을 뜻하는 것이다. 식 (3)에서 산화층 두께와 전기전도도가 저항을 결정하는 주요변수임을 알 수 있다. 여기서 표면의 산화층

두께는 시간의 제곱근과 비례하는 와그너의 산화 이론을 따른다고 알려져 있다.^(3,6-10)

$$l_o^2 = K_p t \quad (4)$$

산화율 상수 K_p 는 산화속도제한종(oxidation rate limiting species)의 확산에 대한 활성화에너지(activation energy)에 의해 결정되며 다음과 같이 아레니우스(Arrhenius) 관계를 가지고 있다.

$$K_p = K_0 \exp\left(\frac{-E_o}{kT}\right) \quad (5)$$

또한, 산화층의 전기전도도(σ_o)는 앞서 서론에서 언급한 바와 같이 정공(holes)을 통한 폴라론 호핑 과정(polaron hopping process)으로 전도가 일어나며 다음과 같은 관계를 가진다.

$$\sigma_o = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_c}{kT}\right) \quad (6)$$

식 (4), (5), (6)을 조합하면 식 (3)을 다음과 같이 쓸 수 있다.⁽⁹⁾

$$\begin{aligned} R &= 2 \frac{\sqrt{K_o t}}{\sigma_o} T \exp\left(\frac{-(1/2)E_o + E_c}{kT}\right) \\ &= R_0 T \exp\left(\frac{E_{act}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (7)$$

활성화 에너지 E_{act} 는 산화특성(E_o)과 전기전도특성(E_c)의 의미가 동시에 내포되어 있다. $\log(R/T)$ 값은 $1/T$ 에 대해 비례하므로 활성화 에너지 E_{act} 를 구할 수 있다.

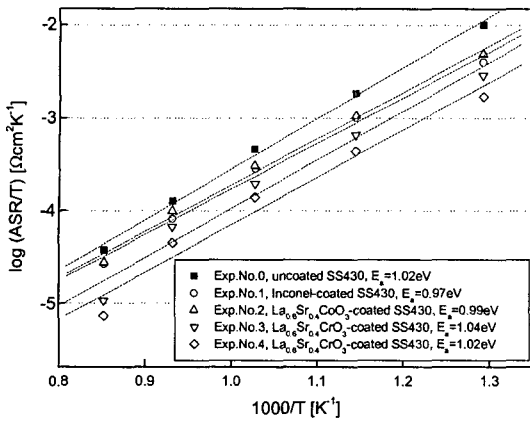


Fig. 2 Temperature dependence of area specific resistance for experimental alloy in air environment

본 연구에서 실험한 합금의 저항치를 Fig. 2에 나타내었다. LSCr-coated STS430의 경우 가장 뛰어난 저항특성을 보였다. 700°C를 기준으로 살펴보면, uncoated STS430이 0.43Ωcm²인 반면, Inconel-coated STS430은 0.27Ωcm², LSCr-coated STS430은 0.13Ωcm²의 특성치를 보였다. 이는 Fig. 1에서 같은 증착 높이의 Inconel-coated STS430과 비교해볼 때, LSCr 산화층이 NiO와 같은 Ni 관련 산화물보다 전도성이 좋다고 추론된다. 참고로 NiO의 전기전도도는 700°C에서 약 0.2S/cm^(11,12)로서 서론에서 언급한 Cr₂O₃(크기정도가 0.01)보다는 크지만, (La,Sr)CrO₃(크기정도가 10)보다는 낮은 수치이다.

Fig. 3은 uncoated STS430과 LSCr-coated STS430의 박막 X-선 회절분석(thin film X-ray diffraction) 결과이다. 700°C서 5분간 열처리를 한 것은 상성장율도와 XRD 분석에 도움을 주기 위해서이다. 열처리를 한 uncoated STS430과 LSCr-coated STS430을 비교해서 살펴보면(②와 ④), 스퍼터링 방법의 의해 LSCr 박막이 코팅되었음을 알 수 있다. 다만, (La,Sr)CrO₃가 아니라 (La,Sr)CrO₄로 판명되었으며, 이는 스퍼터나 액상합성법 등에 의해 제조된 것은 적정 온도로 열처리하기 전에는 Cr이 Cr³⁺가 아닌 높은 산화상태인 Cr⁵⁺를 유지하게 되므로 (La,Sr)CrO₄ 상을 가진다고 알려져 있다. 문헌에 따르면, 495~530°C 구간에서 비결정질의 La-Cr-O 가 단사정계(monoclinic crystal)의 LaCrO₄로 변환되고 780~840°C 구간에서 LaCrO₄상이 흡열반응을 일으키며 사방정계(orthorhombic crystal)의 LaCrO₃로 변환된다고 하고 있다.^(13,14) 이와 같은 논의는 장기 특성 실험후의 박막 X-선 회절분석자료와 같이

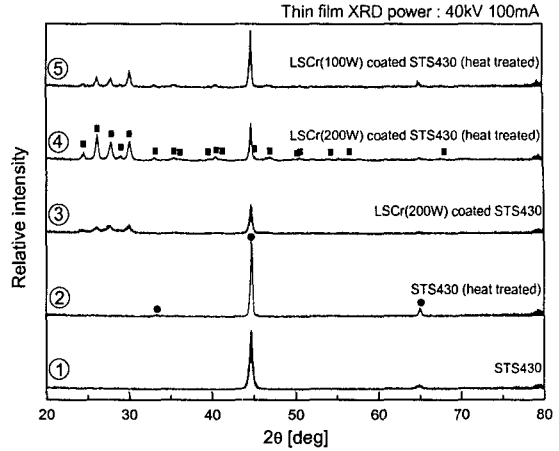


Fig. 3 Thin film XRD patterns for uncoated STS430 of ①,② and LSCr-coated STS430 of ③,④,⑤ (①,③: not heat treated samples, ②,④,⑤: heat treated samples at 700°C for 5 min., ■: (La,Sr)CrO₄, ●: STS430)

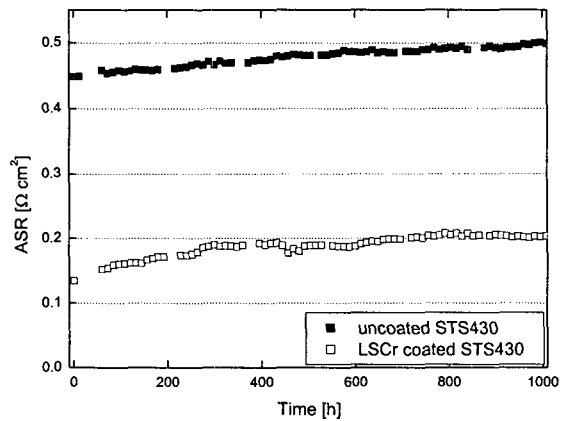


Fig. 4 Comparison of area specific resistance characteristic between uncoated and LSCr-coated STS430 at 700°C for 1000hours in air environment

계속하기로 한다.

3.2 LSCr-coated STS430의 장기특성

Fig. 4에 700°C에서 1000시간동안 uncoated STS430과 LSCr-coated STS430의 저항특성을 나타내었다. 1000시간 후, uncoated STS430의 경우 0.5Ωcm², LSCr-coated STS430의 경우 0.2Ωcm²의 저항값으로 확인되었다. 두 곡선 모두 포물선 형태를 그리고 있어, 식 (4)와 같은 속도론(kinetics)을 따르고 있음을 알 수 있다. 이는 LSCr이 치밀

하게 코팅되었지만 느린 확산에 의해 표면 LSCr의 산화물상이 성장되는 것을 추론할 수 있다.

위의 같은 결과를 뒷받침하기 위해 장기특성 실험후 시편에 대해 박막 X-선 회절분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Uncoated STS430은 주요상으로서 $Mn_{3-x}Cr_xO_4$ 의 스피넬구조(spinel structure)를 보여주고 있으며, LSCr-coated STS430은 주요상으로서 (La,Sr)CrO₃의 페로브스카이트구조(perovskite structure)를 나타내고 있다. STS430 표면에 LSCr을 코팅했을 때에는 (La,Sr)CrO₄상이 형성되었으나, 산화실험중에 (La,Sr)CrO₃로 변환되면서 내산화층으로서의 역할을 잘 수행하였음을 알 수 있다. $Mn_{3-x}Cr_xO_4$ 의 경우 전기전도도는 x의 양에 따라 700°C에서

0.001~0.35S/cm로 조사된 바 있으며,^(10,15,16) 이 수치는 (La,Sr)CrO₃에 비해 낮은 값을 알 수 있다. 또한 스피넬 상은 결정입자경계(grain boundary)에서 정공의 움직임을 방해하는 입자로 작용을 하여 전기전도도를 떨어뜨리는 것으로 알려져 있다.^(2,17) 이러한 사항들은 고온의 공기분위기에서 LSCr-coated STS430의 저항특성이 uncoated STS430의 저항특성보다 좋은 이유를 제공한다.

Fig. 6은 장기산화실험후 uncoated STS430과 LSCr-coated STS430의 산화층 및 조성분포를 나타낸다. LSCr이 코팅된 경우[Fig. 6의 (b)]가 산화층 성장이 작았으며, Cr 피크와 산소 피크가 Fig. 5와 같이 (La,Sr)CrO₃상이 형성되었음을 뒷받침해준다. 마찬가지로, uncoated STS430의 경우[Fig. 6의 (a)]에는 산화층이 상대적으로 두꺼운 것을 확인할 수 있으며, Fig. 5의 Cr과 Mn 피크가 $Mn_{3-x}Cr_xO_4$ 상이 형성되었음을 뒷받침해준다.

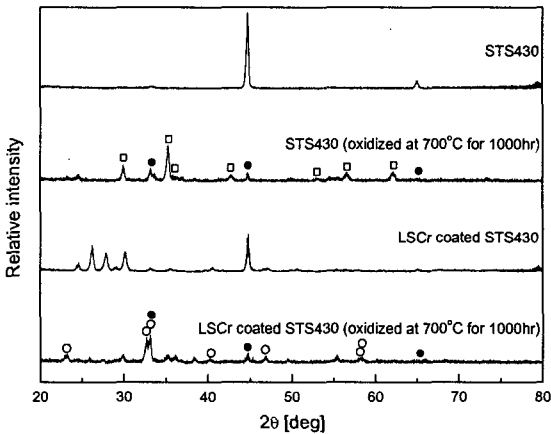


Fig. 5 Thin film XRD patterns for uncoated STS430 and LSCr-coated STS430 after long-term oxidation experiment at 700°C for 1000hours in air environment (●: STS430, □: $Mn_{3-x}Cr_xO_4$, ○: (La,Sr)CrO₃)

4. 결론

본 연구에서는 스퍼터링 방법을 이용하여 전기 전도성이 좋은 재료를 SOFC 분리판 재료인 STS430에 박막코팅하여 저항특성 향상을 도모하였다. 각 시편에 대해 온도에 따른 저항특성과 장기산화특성을 살펴보고, 다음과 같은 몇 가지 결론을 내릴 수 있다.

- Inconel과 LSCr이 각각 같은 두께로 코팅된 STS430의 경우, LSCr-coated STS430의 저항특성이 좋았으며, 이는 LSCr의 전기전도성이 Ni 관련 산화물의 전도성보다 우수하기 때문으로 추론된다.
- 본 연구에서 제작된 LSCr-coated STS430은

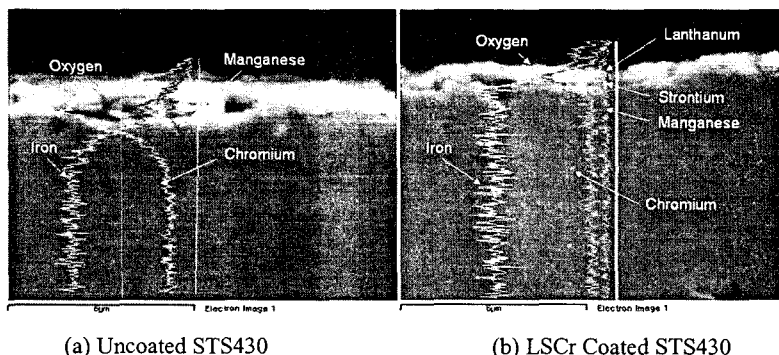


Fig. 6 SEM images with EDX data for oxide layer growth after long-term oxidation experiment at 700°C for 1000hours in air environment

uncoated STS430 에 비해 저항특성치를 1/3 정도 줄일 수 있다.

- 700°C 에서 1000 시간 장기산화실험에서 LSCr-coated STS430 은 심각한 퇴화 없이 $0.2\Omega\text{cm}^2$ 의 만족할 만한 저항특성치를 나타내었다. 이는 산화실험 중 표면에 형성된 (La,Sr)CrO₃ 에 의해 산화층 성장되기 때문이다. Uncoated STS430 의 경우에는 Mn_{3-x}Cr_xO₄ 의 스피넬 구조가 생기면서 낮은 전기 전도성 및 정공 움직임의 방해로 상대적으로 저항 특성이 좋지 않다.

후 기

본 연구는 교육인적자원부의 BK-21 사업 출연금 일부와 산업자원부의 최우수실험실사업 출연금으로 수행한 연구결과입니다.

참고문헌

- (1) Park, J. H. and Natesan, K., 1990, "Electronic Transport in Thermally Grown Cr₂O₃," *Oxidation of Metals*, Vol. 33, No. 1-2, pp. 31~54.
- (2) Park, J. S. and Kim, H. G., 1988, "Electrical Conductivity and Defect Models of MgO-Doped Cr₂O₃," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 71, No. 3, pp. 173~176.
- (3) Zhu, W. Z. and Deevi, S. C., 2003, "Development of Interconnect Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 348, No. 1-2, pp. 227~243.
- (4) Peck, D. H., Miller, M. and Hilpert, K., 2002, "Vaporization and Thermodynamics of the MgO-Cr₂O₃-La₂O₃ System Investigated by Knudsen Effusion Mass Spectrometry," *Solid State Ionics*, Vol. 147, pp. 29~40.
- (5) Hilpert, K., Das, D., Miller, M., Peck, D. H. and Weiß, R., 1996, "Chromium Vapor Species over Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for Degradation Processes," *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 11, pp. 3642~3647.
- (6) Yang, Z., Weil, K. S., Paxton, D. M. and Stevenson, J. W., 2003. "Selection and Evaluation of Heat-Resistant Alloy for SOFC Interconnect Applications," *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 150, No. 9, pp. A1188~A1201.
- (7) Huang, K., Hou, P. Y. and Goodenough, J. B., 2001, "Reduced Area Specific Resistance for Iron-Based Metallic Interconnects by Surface Oxide Coatings," *Materials Research Bulletin*, Vol. 36, pp. 81~95.
- (8) Brylewski, T., Nanko, M., Maruyama, T. and Przybylski, K., 2001, "Application of Fe-16Cr Ferritic Alloy to Interconnector for a Solid Oxide Fuel Cell," *Solid State Ionics*, Vol. 143, pp.131~150.
- (9) Zhu, W. Z. and Deevi, S. C., 2003, "Opportunity of Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cells: a Status on Contact Resistance," *Material Research Bulletin*, Vol. 38, pp. 957~972.
- (10) Chen, X., Hou, P. Y., Jacobson, C. P., Visco, S. J. and De Jonghe, L. C., 2005, "Protective Coating on Stainless Steel Interconnect for SOFCs: Oxidation Kinetics and Electrical Properties," *Solid State Ionics*, Vol. 176, pp. 425~433.
- (11) Tare, V. B. and Wagner, J. B., 1983, "Electrical Conductivity in Two Phase Nickel-Nickel Oxide Mixtures and Conductivity of Nickel Oxide at the Nickel-Nickel Oxide Phase Boundary," *Journal of Applied Physics*, Vol. 54, No. 11, pp. 6459~6462.
- (12) Sinn, D. S., 1996, "Electrical Properties of p-NiO/n-ZnO Two-Phase Mixtures," *Solid State Ionics*, Vol. 83, pp. 333~348.
- (13) Orlovskaya, N., Coratolo, A., Johnson, C. and Gemmen, R., 2004, "Structural Characterization of Lanthanum Chromite Perovskite Coating Deposited by Magnetron Sputtering on an Iron-Based Chromium-Containing Alloy as a Promising Interconnect Material for SOFCs," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 87, No. 10, pp. 1981~1987.
- (14) Azegami, K., Yoshinaka, M., Hirota, K. and Yamaguchi, O., 1998, "Formation and Sintering of LaCrO₃ Prepared by the Hydrazine Method," *Materials Research Bulletin*, Vol. 33, No. 2, pp. 341~348.
- (15) Lu, Z., Zhu, J., Payzant E. A. and Paranthaman, M. P., 2005, "Electrical Conductivity of the Manganese Chromite Spinel Solid Solution," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 88, No. 4, pp. 1050~1053.

- (16) Sakai, N., Horita, T., Xiong, Y. P., Yamaji, K., Kishimoto, H., Brito, M. E., Yokokawa, H. and Maruyama, T., 2005, "Structure and Transport Property of Manganese-Chromium-Iron Oxide as a Main Compound in Oxide Scales of Ally Interconnects for SOFCs," *Solid State Ionics*, Vol. 176, pp. 681~686.
- (17) Ownby, P. D. and Jungquist, G. E., 1972, "Final Sintering of Cr_2O_3 ," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 55, No. 9, pp. 433~436.