

## 직류 전기도금을 이용한 고체산화물 연료전지 금속연결재용 페라이트계 스테인리스 스틸의 코발트 보호막 코팅 효과

홍종은<sup>\*,\*\*</sup>, 임택형<sup>\*</sup>, 송락현<sup>†</sup>, 이승복<sup>\*</sup>, 신동열<sup>\*</sup>, 유영성<sup>\*\*\*</sup>, 이덕열<sup>\*\*</sup>

\*한국에너지기술연구원 신재생에너지연구부, \*\*고려대학교 신소재공학과, \*\*\*한국전력연구원 전략기술연구소

## Effects of Cobalt Protective Coating Prepared by DC Electroplating on Ferritic Stainless Steel for SOFC Interconnect

JONGEUN HONG<sup>\*,\*\*</sup>, TAKHYUNG LIM<sup>\*</sup>, RAKHYUN SONG<sup>†</sup>, SEUNGBOK LEE<sup>\*</sup>,  
DONGRYUL SHIN<sup>\*</sup>, YOUNGSUNG YOO<sup>\*\*\*</sup>, DOKYOL LEE<sup>\*\*</sup>

*\*Fuel Cell Research Center, New and Renewable Energy Research Division, Korea Institute of  
Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon, Korea*

*\*\*Department of Materials Science and Engineering, Korea Univ.,  
5-1 Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul, Korea*

*\*\*\*Strategic Technology Laboratory, Korea Electric Power Research Institute,  
Korea Electric Power Corporation, Daejeon, Korea*

### ABSTRACT

We investigated the influences of cobalt coating deposited by DC electroplating on the ferritic stainless steel, STS 430, as a protective layer on a metallic interconnect for SOFC applications. Cobalt coated STS 430 revealed a uniform and denser-packing oxide surface and a reduced growth rate of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  scales after oxidation at  $800^\circ\text{C}$  in air. Cobalt coating layer was oxidized to  $\text{CoCo}_2\text{O}_4$  and Co containing mixed oxide spinels such as  $\text{Co}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , and  $\text{CoCrFeO}_4$ . The area specific resistance value of Co coated sample was  $0.020 \Omega\text{cm}^2$  lower than that of uncoated at  $800^\circ\text{C}$  in air during 500 h. After 1000 h oxidation, cobalt oxide coating layer suppressed chromium outward diffusion.

**KEY WORDS** : Solid oxide fuel cell(고체 산화물 연료 전지), Metallic interconnect(금속연결재), Protective layer(보호막), Cobalt coating(코발트 코팅), DC electroplating(직류 전기도금)

### 1. 서 론

연료전지는 화학에너지를 전기화학반응을 통해 전기에너지로 직접 변환시키는 장치이다. 여러 연

료전지들 중 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)는 다양한 종류의 연료 사용이 가능하고 높은 효율을 나타내며  $1000^\circ\text{C}$  이상의 고온에서 작동하기 때문에 배출가스 중의 폐열을 이용한 열병합 발전이 가능하다는 장점 등을 가지므로

<sup>†</sup>Corresponding author : rhsong@kier.re.kr

실용화에 대한 가능성이 점점 커지고 있다. 하지만 고온 작동으로 인한 전지 구성요소들의 제한적인 재료 선택성과 장기 내구성, SOFC 스택(stack)의 밀봉(sealing) 및 연결재에 대한 문제들이 실용화를 어렵게 하고 있다<sup>1)</sup>. SOFC 구성요소들 중 연결재는 SOFC 스택에서 매우 중요한 요소로서 연료극의 연료가스와 공기극의 반응가스를 물리적으로 분리시키고 이웃하는 전지들의 연료극과 공기극을 전기적으로 연결하는 역할을 수행한다. 그러므로 SOFC 연결재는 고온의 연료극과 공기극 분위기에서 산화저항성과 높은 전기전도도를 가져야 한다. 일반적으로 SOFC의 연결재에는 세라믹 재료와 금속 재료가 이용되는데 1000°C 이상의 고온에서는 세라믹연결재를 주로 사용하였다. 최근에는 SOFC의 작동온도 감소로 인해 높은 전기적/ 열적 전도도와 낮은 재료비, 가공의 용이성 및 스택에 사용하기 적합한 기계적 강도 등의 장점을 가진 금속연결재의 사용이 가능해짐에 따라 이에 적합한 재료를 개발하기 위한 많은 연구들이 시도되고 있다. 특히 Fe-Cr 합금들 중 16 wt.% 이상의 Cr을 함유한 페라이트계 스테인리스 스틸(ferritic stainless steel)은 SOFC 구성요소들 중 전해질 물질인 안정화 지르코니아(Yttria-stabilized zirconia: YSZ)와 유사한  $12 \times 10^{-6}$ 의 열팽창계수(thermal expansion coefficient: TEC)를 가진다. 또한 고온에서 SiO<sub>2</sub>나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 절연성의 표면 산화물을 형성하는 합금들에 비해 상대적으로 우수한 전기전도도를 가지는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물을 형성하기 때문에 Fe-Cr계 합금들이 금속연결재에 관한 연구에 많이 이용되고 있다<sup>1,2)</sup>. 그러나 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 형성하는 합금은 고온의 산화 분위기에서 휘발성의 Cr(VI) 기체상을 형성한다는 심각한 문제점을 갖고 있다<sup>2-4)</sup>. Cr(VI) 기체상은 공기극과 전해질이 만나는 3상계면(three phase boundary)에서 고상의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 환원되어 석출되고 SOFC 동작에 필요한 산소 환원반응(oxygen reduction)을 감소시켜 분극 손실을 일으키는 Cr 피독(Cr-poisoning)을 유발하는 것으로 알려져 있다<sup>2-5)</sup>.

이러한 저항 증가나 Cr 피독 등으로 인한 문제

점들을 개선하고자 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 스케일의 성장을 억제하고 전기전도도를 향상시키며 Cr 휘발을 억제하여 전지의 성능 저하를 방지하기 위한 다양한 보호막 코팅들(protective coatings)이 연구되고 있다. 대표적으로 (La, Sr)MnO<sub>3</sub>의 페로브스카이트(perovskite) 물질<sup>6,7)</sup>과 (Mn, Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 또는 (Mn, Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>8,9)</sup> 등의 스피넬(spinel) 물질을 이용한 산화물 형태의 보호막 코팅이 산화 속도를 감소시키고 전기전도도를 향상시키는데 효과적인 것으로 보고되고 있다. 한편 (Mn<sub>1.5</sub>Co<sub>1.5</sub>)O<sub>4</sub>의 스피넬 층은 Cr 휘발을 효과적으로 억제하는 것으로 보고되고 있다<sup>9)</sup>. 페로브스카이트나 스피넬 물질 외에도 Co, Mn, Ni, Cu 및 Fe 등의 스피넬을 형성하는 전이금속을 보호막 코팅으로 적용한 연구 사례들이 보고되고 있다. Stanislawski<sup>10)</sup> 등은 Co, Ni 및 Cu 등의 금속성 코팅층과 그 산화물들이 합금 표면에서의 산화 스케일 성장속도를 효과적으로 억제할 뿐만 아니라 Cr 휘발을 99% 이상 억제시킬 수 있다고 하였다. Deng<sup>11)</sup> 등은 UNS 430 steel에 Co를 전해도금한 후 고온 산화 평가를 실시한 결과, 1900시간이 경과한 후에도 코팅한 시료의 전기전도성이 코팅하지 않은 시료보다 양호한 것으로 나타났다고 보고하였다. 또한 Ling<sup>12)</sup> 등은 다양한 종류의 스피넬 산화물에 대한 전기전도도를 평가하였으며 Co를 함유하는 스피넬들은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보다 높은 전기전도도를 나타낸다고 보고하였다.

본 연구에서는 산화물의 전기전도성이 우수하고 Cr 휘발 억제 특성이 뛰어난 Co를 장치가 간단하고 대량생산에 적합한 직류 전기도금법을 이용하여 상용 페라이트계 스테인리스 스틸에 코팅한 후 고온 산화 특성을 살펴보고 SOFC 금속연결재의 보호막 코팅으로써 가능성을 살펴보고자 한다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 상용 페라이트계 스테인리스 스틸 중 비교적 가격이 저렴하며 널리 쓰이고 있는 STS 430을 이용하였으며 장치가 간단하고 대량생산에 적합한 직류 전기도금법을 이용하여 Co를 코

Table 1 Typical chemical composition (wt. %) of STS 430

Element	Fe	Cr	Mn	Si	Al	Ni	P	S	C
STS 430	Bal.	16-18	≤ 1.0	≤ 0.75	≤ 0.2	≤ 0.6	≤ 0.04	≤ 0.03	≤ 0.12

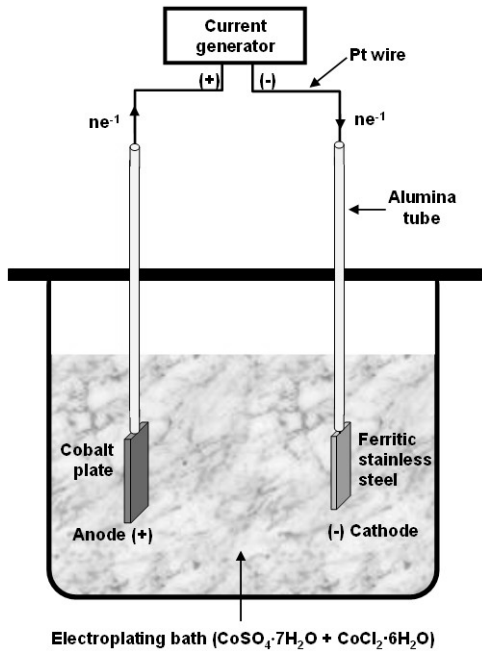


Fig. 1 Schematic of cobalt coating by DC electroplating

팅하였다. STS 430의 일반적인 화학조성은 표 1에 나타내었으며 시편의 크기는 가로 × 세로가 10 × 10 mm<sup>2</sup>이고, 두께가 3 mm며 SiC 연마지를 이용하여 코팅할 면을 # 2000번까지 연마한 후 한 쪽 모서리 면에 직경이 0.5 mm인 백금선을 점용접 (spot welding)하여 전류를 인가할 수 있도록 하였다(그림 1). 이후 10% 수산화나트륨 수용액과 아세톤에서 각각 30분씩 초음파 세척을 한 후 증류수로 각각 세척하여 표면의 불순물을 제거하였다. 또한 도금 직전에 10% 묽은 염산에 1분 동안 침지시킨 후 증류수로 세척하여 표면에 형성되어있을 미세 산화 스케일을 제거하여 표면을 활성화시켰다. 시편에 연결된 백금선은 직경 1 mm의 알루미늄 나 튜브에 넣어 도금 용액 중에 노출되지 않도록 테프론 테이프로 한 쪽 끝을 밀봉하였으며 도금할

시편은 절연 테이프를 이용하여 코팅될 면을 제외한 나머지 면들을 절연시킨 후 도금을 실시하였다. 도금 용액은 순도 98%의 cobalt sulfate (CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) 137 g과 순도 97%의 cobalt chloride (CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 33 g, 그리고 순도 99.5%의 boric acid (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 6.2 g을 6시간 동안 질소 가스로 탈 가스화 (degas)시킨 500 ml의 증류수에 용해시켰다<sup>13)</sup>.

Co 코팅에는 KIETHLEY사의 digital source-meter 2400 series를 이용하여 2전극 시스템으로 도금 용액 중에서 일정한 전류를 인가하면서 전기 도금을 실시하였다. 도금에 사용된 양극 물질은 가로 × 세로가 각각 15 × 15 mm<sup>2</sup>이고 두께가 1 mm인 순도 99.99%의 Co 판을 사용하였으며 앞서 준비한 STS 430 시편을 음극에 연결한 후 서로 평행하게 마주보도록 고정시켰다. 이후 50 mAcm<sup>-2</sup>의 전류밀도를 인가하면서 30~50분 동안 코팅을 실시한 결과 25~35 μm의 Co 코팅층이 형성되었다. 코팅이 완료된 시편은 60~70℃로 가열된 증류수로 세척하고 고압의 공기를 이용하여 물기를 제거한 후 200℃에서 건조하였다. 이후 Co 코팅층과 모재와의 결합력을 강화하기 위하여 800℃ 환원성 분위기 (10% H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>)에서 10시간 동안 열처리 한 후 고온 산화 평가를 실시하였다. 고온 산화 후 Co 코팅층의 성분변화나 상변화 및 스케일의 미세구조 등을 분석하기 위해 XRD, SEM, EDS 등을 이용하였다. 또한 고온의 산화 분위기에서 Co가 코팅된 STS 430의 전기적 특성을 평가하기 위해 DC 4 probe법을 이용하여 면특성저항 (area specific resistance: ASR)을 측정하였다. ASR 측정 시료들은 전기적 접촉을 균일하게 하기 위해 양면에 백금 페이스트 (paste)를 바른 후 백금 메쉬 (mesh)를 얹어 백금 리드선을 연결하였다. 이후 시료에 수직방향으로 4 × 10<sup>4</sup> Pa의 하중을 가하면서 800℃의 공기 분위기에서 시간에 따른 저항의 변화를 측정하였다.

직류 전기도금을 이용한 고체산화물 연료전지 금속연결재용  
페라이트계 스테인리스 스틸의 코발트 보호막 코팅 효과

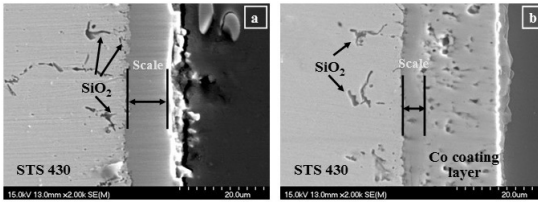


Fig. 2 SEM cross-sections of (a) uncoated and (b) cobalt coated STS 430 after oxidation at 800°C in air for 1000 h

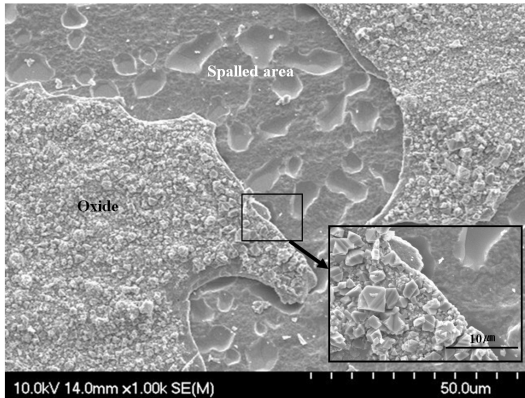


Fig. 3 SEM image of the partially spalled surface of uncoated STS 430 heated at 800°C in air during 1000 h, after cooling to room temperature

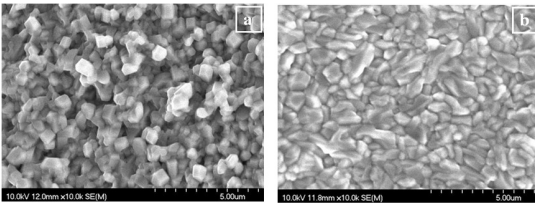


Fig. 4 SEM micrographs of (a) uncoated and (b) cobalt coated STS 430 surface after oxidation at 800°C in air for 320 h

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 STS 430에 Co를 코팅한 시료와 코팅하지 않은 시료를 800°C 공기 중에서 1000시간 산화시킨 후 각각의 시료들에 대한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 스케일의 두께를 확인한 결과이다. 코팅하지 않은 STS 430 (Fig. 2(b))에서 생성된 스케일의 두께는 10~11 µm

정도이며 Co가 코팅된 경우에는 시료와 코팅층 사이 (Fig. 2(a))에서 7~8 µm 정도로 스케일이 형성되었다. 즉, STS 430 표면에 Co가 코팅된 시료는 코팅되지 않은 경우 보다 금속연결재 계면에서 형성된 산화 스케일의 성장속도가 다소 느린 것으로 나타났다.

또한 그림 2에 나타난 바와 같이 STS 430에서 성장한 스케일의 하부에는 SiO<sub>2</sub>와 같은 내부 산화물이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 비절연성의 SiO<sub>2</sub>는 전기 저항성이 높기 때문에 금속연결재의 전기전도성에 악영향을 미칠 것으로 판단된다. 일반적으로 합금의 산화저항성을 향상시키기 위해 첨가하는 Si의 산화물은 열역학적으로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보다 훨씬 안정하기 때문에 합금 내부에서 산화되는 경향을 나타낸다. 반면 온도나 Cr 함량 및 다른 미소 합금첨가물 등의 조건에 따라 다르겠지만 Si 함량이 1% 정도까지 증가할 경우에는 내부의 SiO<sub>2</sub> 침전물이 보호막의 외부에서 스케일로 형성될 수 있고 이로 인해 상당한 산화속도 감소를 가져올 수 있다<sup>14)</sup>. 하지만 STS 430의 경우 Si 함량이 이론적으로 최대 0.75%정도만 함유되어 있기 때문에 주로 스케일 하부층에 내부 산화물 형태로 침전되어 나타났다.

뿐만 아니라 그림 3에 나타난 바와 같이 1000시간 장기 산화시킨 STS 430 소재의 시료들에서는 코팅하지 않은 시료의 표면 스케일이 부분적으로 박리된 현상을 확인할 수 있었다. 이는 표면에서 성장한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 약한 밀착성뿐만 아니라 금속연결재에 비해 지극히 작은 열팽창계수를 가진 스케일 하부층의 SiO<sub>2</sub>가 스케일 박리에 대한 민감성을 증가시켰기 때문인 것으로 판단된다. 이 밖에도 합금 내에서 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 같은 내부 침전물 형성은 표면의 산화 스케일로 합금의 돌출부를 형성하게 하고 그 결과 합금의 산화속도를 증가시키는 것으로 알려져 있다<sup>15)</sup>.

그림 4는 STS 430에 대해 Co를 코팅하지 않은 시료와 코팅한 시료에 대해 800°C 공기 중에서 320시간 동안 산화시킨 후 표면을 확인한 결과이다. 코팅하지 않은 시료의 표면에는 다각형의 산화

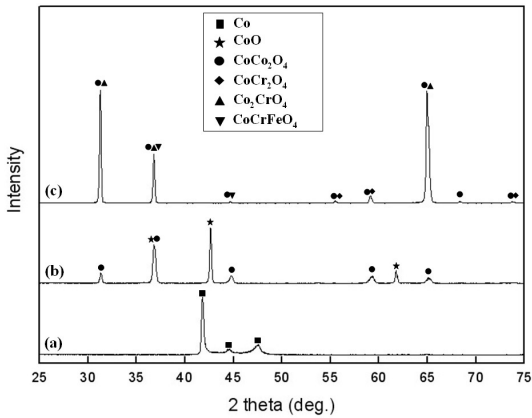


Fig 5 XRD spectra of cobalt coated STS 430: (a) as-deposited, (b) after 1 h oxidation and (c) 320 h oxidation at 800°C in air

물 입자들이 불균일하게 형성되어 있으며 표면 전체에 걸쳐 치밀하지 않고 기공성으로 형성되었다. 반면 Co가 코팅된 시료는 코팅하지 않은 시료에 비해 산화 후에도 표면이 고르고 전체적으로 치밀하게 표면을 덮고 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서 고온 산화 후에 이러한 치밀한 표면을 가진 Co 산화층이 형성된 시료는 산화 표면이 기공성을 띠는 코팅하지 않은 시료에 비해 외부로부터의 산소 이온이 금속연결재 계면으로 이동하거나 확산되는 속도를 감소시킴으로써 산화 스케일의 성장 속도를 낮춘 것으로 판단된다.

그림 5는 STS 430 시편에 Co를 코팅한 직후와 800°C 공기 중에서 1시간 및 320시간 산화시킨 후의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 도금된 직후의 Co 코팅층은 순수한 Co로 이루어져 있으며 hcp 구조를 나타내었다. 산화 후 1시간 경과 후에는 Co 산화물인 CoO와 CoCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 상이 확인되었으며 320시간 후에는 순수한 Co 코팅층이 완전히 산화되어 CoCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 상과 일부 Co<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 CoCrFeO<sub>4</sub> 등의 Co가 함유된 스피넬 상들이 나타났다.

일반적으로 Co는 상온에서 hcp 구조를 갖고 가열하지 않는 한 공기 중의 산소에 대해서도 안정한 상태로 존재하며 산화 분위기에서 가열되면 우선 CoO로 산화되고 417~450°C가 되면 hcp 구조

에서 fcc 구조로 변하게 된다. 이후 600~700°C 이상이 되면 CoO가 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 산화물로 변화한다. 이 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 산화물은 Co<sup>II</sup>Co<sup>III</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형태의 구조를 갖는데, 산화물 이온들의 fcc 격자 내에서 Co<sup>II</sup> 이온들은 tetrahedral 위치에 있고 Co<sup>III</sup> 이온들은 octahedral 위치에 있는 전형적인 스피넬 구조를 형성한다<sup>16,17</sup>. 스피넬 그룹의 일반화화학식은 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>인데 A 원소는 Mg, Fe, Ni, Mn 또는 Zn과 같은 2가의 금속이온을 나타내며 Pb 같은 3가 이온들도 이 자리를 차지할 수 있다. B 원소는 Al, Fe, Cr 그리고 Mn 같은 3가의 금속 이온들을 나타낸다. Fe, Cr 및 Mn과 같은 다수의 전이금속들은 다원자의 원소들이고 A와 B 자리 모두 위치할 수 있다. 이 물질들은 고용체 치환이 일반적이며 어떠한 특정 표본에서 약간의 다른 이온들을 함유할 수 있다<sup>18</sup>. 그러므로 Co가 800°C에서 산화됨에 따라 CoCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 산화된 후 STS 430 소재로부터 확산된 Fe이나 Cr 등의 이온들이 CoCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 스피넬 상과 반응하여 혼합 스피넬 상을 형성한 것으로 판단된다.

이와 같은 상의 변화는 그림 5의 산화 시간에 따른 X-선 회절 결과를 바탕으로 계산된 CoCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 평균격자상수(average lattice constant)가 1시간 산화 후에는 8.0817 Å이지만 320시간 후에는 8.1061 Å으로 증가했다는 사실에 의해서도 뒷받침 된다. 즉, Co<sup>2+</sup>(0.74 Å)나 Co<sup>3+</sup>(0.63 Å)보다 이온 반경이 큰 Fe<sup>2+</sup>(0.76 Å)나 Fe<sup>3+</sup>(0.64 Å) 및 Cr<sup>3+</sup>(0.69 Å) 이온들이 CoCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스피넬 상의 A 또는 B 자리로 침입하여 격자상수가 증가한 것으로 판단된다. 따라서 Co 코팅층은 산화 초기부터 비교적 빠르게 산화되며 800°C에서 320시간 경과 후에는 CoCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 코발트 산화물과 STS 430으로부터 확산된 Cr과 Fe 성분 등이 함유된 Co<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 CoCrFeO<sub>4</sub> 등의 혼합 스피넬 상을 형성함을 알 수 있다.

STS 430에 Co를 코팅한 시료와 코팅하지 않은 시료에 대해 고온의 산화 분위기에서 전기적 특성을 살펴보기 위해 면저항을 측정하고 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 코팅하지 않은 시료는 측정 초기에 급격한 저항 증가를 보인 반면 코팅한 시

직류 전기도금을 이용한 고체산화물 연료전지 금속연결재용  
페라이트계 스테인리스 스틸의 코발트 보호막 코팅 효과

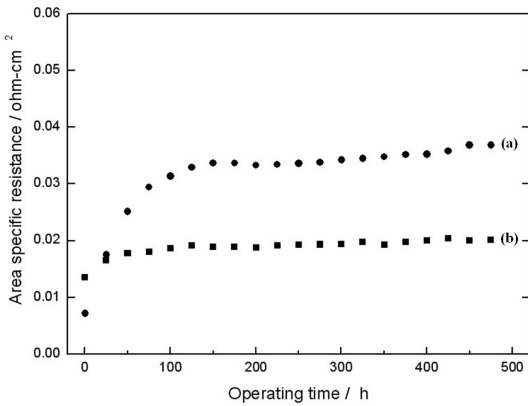


Fig. 6 ASR values for (a) uncoated and (b) cobalt coated STS 430 after oxidation at 800°C in air for 500 h

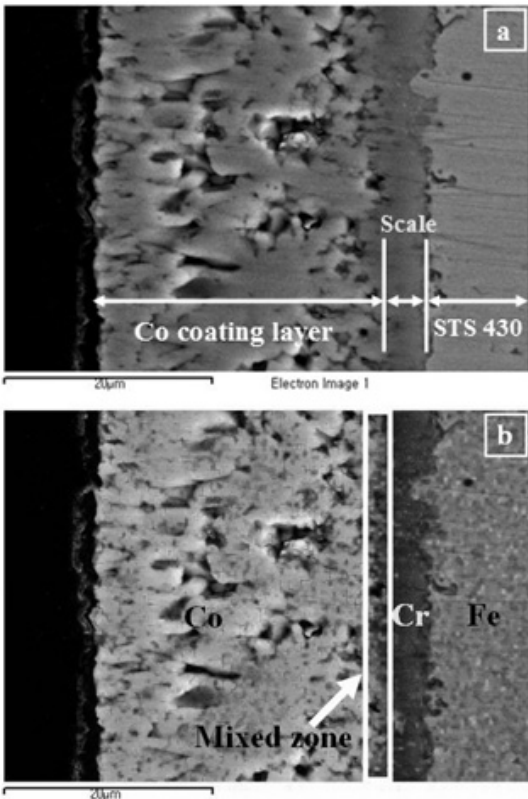


Fig. 7 (a) SEM micrograph and (b) element distribution maps including Co, Cr and Fe of cobalt coated STS 430 after oxidation at 800°C in air for 1000 h

료는 완만하게 증가하는 경향을 나타낸다. 800°C의 공기 중에서 500시간 동안 측정된 결과 Co를 코팅한 STS 430 시료의 면저항이 0.020  $\Omega\text{cm}^2$ 로 (그림 6(b)) 코팅하지 않은 STS 430 시료의 0.037  $\Omega\text{cm}^2$ 보다 낮게 나타났다(그림 6(a)).

이러한 결과는 우선 그림 2에 나타난 바와 같이 Co를 코팅한 시료가 계면에서 형성된 스케일이 더 얇기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 문헌에 따르면 금속연결재 표면에서 생성된  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 전기전도도는 800~1000°C 범위에서 약  $1\sim 5 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$  정도로 금속연결재 보다 매우 낮다<sup>2,19)</sup>. 따라서 고온의 산화 분위기에서 금속연결재의 전기전도성은 표면에 형성되는 산화 스케일에 의해 좌우되는데 스케일의 전기전도성이 우수하거나 스케일의 성장 속도가 느리고 두께가 얇아야 전기전도성을 향상시킬 수 있다<sup>2)</sup>. 그러므로 Co 코팅층이 고온의 산화 분위기에서 STS 430 표면에서 형성되는 산화 스케일의 성장을 억제함으로써 스케일의 두께가 얇아 전기적 저항이 작게 나타난 것으로 판단된다.

또한 Co 코팅을 적용한 경우 전기전도성이 향상된 이유는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 불순물 반도체 특성과 연관지어 설명할 수 있다. 일반적으로 금속연결재 표면에서 형성되는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 은 1000°C 이상에서는 산소분압과 관계없이 일정한 전기전도성을 갖는 진성 반도체 물질이지만 그 이하의 온도에서는 전기적 결합의 농도가 매우 작기 때문에 dopant의 종류와 농도에 따라 전기전도도가 영향을 받게 되는 불순물 반도체 성질을 갖게 된다<sup>19)</sup>. 그러므로 800°C에서 장기 산화 후 계면에서 형성된  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 에 Co 코팅층의  $\text{Co}^{2+}$ 나 금속연결재로부터 확산된  $\text{Fe}^{2+}$  또는  $\text{Mn}^{2+}$  등의 불순물이  $\text{Cr}^{+3}$  자리에 도핑되어 전기적 정공 (electrical hole)을 생성시키고 이러한 정공의 농도가 증가함에 따라 고온에서 전자가 이동할 수 있는 경로가 증가하여 전기전도성이 향상되는 것으로 판단된다. 또한 Co나 Fe, Mn 등이 함유된 스피넬 상의 전기전도도는 순수한  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 전기전도도 보다 높은 것으로 알려져 있다<sup>12,20)</sup>. 그러므로 계면에서 형성된 Co, Cr 및 Fe 등이 함유된 혼합 스피넬 상이  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  보다 높은 전기전도성

을 갖기 때문에 Co가 코팅된 STS 430의 경우 고온의 산화 분위기에서 전기전도성이 향상된 것으로 판단된다. 이는 과잉의 Co 산화물을 첨가함으로써 얻어진 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스피넬의 경우 800°C에서 전기전도도가 7.1 Scm<sup>-1</sup>로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보다 우수하다는 연구결과에 의해서도 뒷받침 된다<sup>12)</sup>.

그림 7에는 Co 코팅 후 800°C 공기 중에서 1000 시간 동안 산화시킨 단면의 EDS 분석 결과를 나타내었다. Co가 코팅된 STS 430 시료는 고온 산화 후 코팅층과 금속연결재 계면에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 스케일이 연속적이고 균일하게 형성되어 Cr 성분이 집중적으로 분포하고 있음을 알 수 있다. 또한 코팅층과의 계면에서 Co와 Cr 및 Fe 혼합된 얇은 층(mixed zone)을 형성하는 것으로 나타났다. 이러한 혼합층은 앞의 XRD 분석결과에서 확인된 Co<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 CoCrFeO<sub>4</sub> 등의 스피넬 층으로 주로 이루어져 있을 것으로 사료된다. 한편 Co 코팅층의 외부 영역에서는 Cr 성분이 거의 확인되지 않았는데 Cr 휘발 특성에 대해서는 정량적인 분석이 추가적으로 필요하겠지만 위의 EDS 결과를 통해서는 Co 코팅층이 Cr의 외부확산을 효과적으로 억제한 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Stanislawski<sup>10)</sup> 등이 보고한 Co, Ni 및 Cu 등의 금속성 코팅층과 그 산화물들이 합금 표면에서의 Cr 휘발을 억제시킬 수 있다는 결과에 의해서도 뒷받침 된다. 한편 Fe 성분은 Co 코팅층으로 일부 확산되어 분포하고 있는 것으로 나타났으나 그 특성에 대해서는 추가적으로 살펴봐야 할 것이다.

#### 4. 결 론

고온의 산화 분위기에서 금속연결재의 표면 산화를 억제하고 전기전도성을 향상시키며 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 스케일을 통한 Cr 휘발을 감소시키기 위해 가격이 저렴한 상용화된 페라이트계 스테인리스 스틸인 STS 430 소재에 공정이 단순한 직류 전기도금을 이용하여 Co 보호막 코팅을 실시하였다. 그 결과 Co 코팅층은 고온에서 비교적 빠르게 산화되었지만 산화 후 치밀하고 고른 표면을 형성하였으며

STS 430 표면으로부터의 스케일 성장을 억제하는 것으로 나타났다. 산화된 Co 코팅층은 주로 CoCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 상을 나타내었고 일부 Co<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 CoCrFeO<sub>4</sub> 등과 같은 혼합 스피넬 상을 형성하였다. 이러한 Co 산화층과 Co가 함유된 혼합 스피넬 층은 스케일의 성장을 억제할 뿐만 아니라 고온 산화 분위기에서의 전기전도성을 향상시키고 Cr의 외부확산을 감소시키는데 효과적인 것으로 판단된다. 하지만 고온 산화 후 STS 430에 생성된 스케일 하부층에 나타난 SiO<sub>2</sub>와 같은 비절연성 물질은 전기전도성을 저하시키고 스케일이나 코팅층의 박리를 유발할 수 있으므로 이를 개선할 필요가 있을 것이다.

#### 후 기

본 연구는 지식경제부 신재생에너지 개발 사업(2006-N-FC12-P-04)의 지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) S. C. Singhal, "Solid Oxide Fuel Cells for Stationary, Mobile, and Military Applications", Solid State Ionics, Vol. 152-153, 2003, pp. 405-410.
- 2) K. Hilpert, W. J. Quadackers, and L. Singheiser, "Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and Applications, Chap. 74-Interconnects", John Wiley & Sons, Chichester, Vol. 4, 2003.
- 3) S. P. S. Badwal, R. Deller, K. Foger, Y. Ramprakash, and J. P. Zhang, "Interaction Between Chromia Forming Alloy Interconnects and Air Electrode of Solid Oxide Fuel-Cells", Solid State Ionics, Vol. 99, 1997, pp. 297-310.
- 4) Y. Matsuzaki and I. Yasuda, "Electrochemical Properties of a SOFC Cathode in Contact with a Chromium-containing

- Alloy Separator”, *Solid State Ionics*, Vol. 132, 2000, pp. 271-278.
- 5) K. Hilpert, D. Das, M. Miller, D. H. Peck, and R. Weiß, “Chromium Vapor Species over Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for Degradation Processes”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, 1996, pp. 3642-3647.
  - 6) J. H. Kim, R. H. Song, and S. H. Hyun, “Effect of Slurry-coated LaSrMnO<sub>3</sub> on the Electrical Property of Fe-Cr Alloy for Metallic Interconnect of SOFC”, *Solid State Ionics*, Vol. 174, 2004, pp. 185-191.
  - 7) H. W. Nie, T. Wen, and H. Y. Tu, “Protection Coatings for Planar Solid Oxide Fuel Cell Interconnect prepared by Plasma Spraying”, *Mater. Res. Bull.*, Vol. 38, 2003, pp. 1531-1536.
  - 8) Z. Yang, G. G. Xia, S. P. Simner, and J. W. Stevenson, “Thermal Growth and Performance of Manganese Cobaltite Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless Steel SOFC Interconnects”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 152, 2005, pp. A1896-A1901.
  - 9) Z. Yang, G. G. Xia, X. H. Li, and J. W. Stevenson, “(Mn,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Spinel Coatings on Ferritic Stainless Steels for SOFC Interconnect Applications”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 32, 2007, pp. 3648-3654.
  - 10) M. Stanislawski, J. Froitzheim, L. Niewolak, W. J. Quadackers, K. Hilpert, T. Markus, and L. Shingheiser, “Reduction of Chromium Vaporization from SOFC Interconnectors by Highly Effective Coatings”, *J. Power Sources*, Vol. 164, 2007, pp. 578-589.
  - 11) X. Deng, P. Wei, M. R. Bateni, and A. Petric, “Cobalt plating of High Temperature Stainless Steel Interconnects”, *J. Power sources*, Vol. 160, 2006, pp. 1225-1229.
  - 12) H. Ling and A. Petric, “Electrical and Thermal Properties of Spinel”, in *Solid Oxide Fuel Cells (SOFC IX)*, J. Mizusaki and S. C. Singhal (Eds), *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, NJ, PV 2005-07, 2005, pp. 1866-1873.
  - 13) M. Schlesinger and M. Paunovic, “*Modern Electroplating*”, 4th ed., John Wiley & Sons, USA, 2000.
  - 14) T. Malkow, W. J. Quadackers, L. Singheiser and H. Nickel, “Report Forschungszentrum Jülich”, Jülich, FRG, Jül-3589, ISSN 0944-2952, 1998.
  - 15) P. Huczowski, N. Christiansen, V. Shemet, L. Niewolak, J. P. Abellan, L. Singheiser, and W. J. Quadackers, “Growth Mechanisms and Electrical Conductivity of Oxide Scales on Ferritic Steels Proposed as Interconnect Materials for SOFCs”, *Fuel Cells*, Vol. 6, 2006, pp. 93-99.
  - 16) N. N. Greenwood and A. Earnshaw, “*Chemistry of the Elements*”, 4th ed., Pergamon Press, 1984, pp. 1290-1298.
  - 17) H. S. Hsu and G. J. Yurek, “Kinetics and Mechanisms of the Oxidation of Cobalt at 600-800°C”, *Oxid. Met.*, Vol. 17, 1982, pp. 55-76.
  - 18) “The Spinel Group of Minerals”, *Ametyst Galleries Inc.*, <http://mineral.galleries.com/minerals/oxides/spinel.htm>, 2004.
  - 19) A. Holt and P. Kofstad, “Electrical Conductivity and Defect Structure of Mg-



doped  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ”, *Solid State Ionics*, Vol. 100, 1997, pp. 201-209.

20) Y. Larring and T. Norby, “Spinel and Perovskite Functional Layers between

Plansee Metallic Interconnect (Cr-5wt% Fe-1wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) and Ceramic ( $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}$ )  $_{0.91}\text{MnO}_3$  Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 147, 2000, pp. 3251-3256.