

## 흑색 코발트 태양 선택흡수막의 열퇴화

### Thermal Degradation of Black Cobalt Solar Selective Coatings

이길동\*

Lee Kil-Dong\*

(Received 14 May 2015; accepted 14 July: 2015)

**Abstract** : Black cobalt solar selective coatings were prepared by using an electroplating method. The changes in the optical properties of the black cobalt selective coating due to thermal degradation were analyzed by using the Auger electron spectroscopy (AES) and spectrophotometer. The black cobalt selective coating was prepared on a copper substrate by using a synthesized electrolyte with  $\text{CoCl}_2$  and  $\text{KSCN}$  at a current density of  $\sim 0.5\text{A}/\text{dm}^2$  for 45s  $\sim$  60s. Its optical properties were a solar absorptance ( $\alpha$ ) of the order of 0.80  $\sim$  0.84 and a thermal emittance ( $\epsilon$ ) of 0.01. From the AES depth profile analysis of heated sample, thermal degradation of the black cobalt selective coating heated for 33 hours at temperature of 350  $^\circ\text{C}$  occurred primarily due to interdiffusion at interface of cobalt and copper substrate. This results were predictable that the  $\alpha$  decreases due to the thermal oxidation and diffusion.

**Key Words** : 흑색 코발트 태양 선택흡수막 (Black cobalt solar selective coating), 전기도금법(Electroplating method), 열퇴화 (Thermal degradation), 상호확산 (interdiffusion), 열적산화 (Thermal oxidation)

#### 1. 서 론

에너지를 절감하기 위한 고온용 태양열 온수 급탕시스템의 성능을 증가시키기 위해서는 태양 에너지를 열에너지로 변환시키는 태양 집열기의 집열판 (absorber plate)의 표면에 태양 선택흡수

막(solar selective coating) 처리를 하면 효과적이다.<sup>1)</sup> 이 선택흡수막은 태양 복사스펙트럼 (0.3-2.0  $\mu\text{m}$ ) 영역 에서는 높은 태양 흡수율  $\alpha$  (solar absorptance)를 갖고 동시에 집열판의 동작온도에 해당하는 열복사스펙트럼 (2.0-50  $\mu\text{m}$ ) 영역에서는 열복사율  $\epsilon$  (thermal emittance)이

\* 이길동(교신저자) : 경기대학교 전자물리학과  
E-mail : [gdllee@kyonggi.ac.kr](mailto:gdllee@kyonggi.ac.kr), Tel : 031-249-9621

\* Lee Kil-Dong(corresponding author) : Department of Electrophysics, Kyonggi University.  
E-mail : [gdllee@kyonggi.ac.kr](mailto:gdllee@kyonggi.ac.kr), Tel : 031-249-9621

낮은 특성을 갖고 있으므로 집열기의 열효율을 최대한 증대 시킬 수 있다. 물론 선택흡수막은 광열 변환 과정에서의 태양에너지 복사선과 열적 내구성도 우수해야 된다. 선택흡수막에 대한 연구는 전기도금, 스퍼터링, 스프레이 등의 방법으로 선택흡수막을 제작하여 그 성능과 내구성을 향상시키기 위해 오제전자분광기(Auger electron spectroscopy), X선-광전자분광기(X-ray photoelectron spectroscopy), 이차전자질량분석기(secondary ion mass spectrometry), 자외선-가시광선-근적외선분광기(UV-VIS-NIR spectrophotometer) 등의 실험 장치를 사용하여 선택흡수막의 광물성에 대한 연구가 광범위하게 수행되어 왔다.<sup>2-9)</sup> 연구된 선택흡수막 중에서 흡수체-반사체의 결합 형태인 흑색크롬(black chrome)과 흑색코발트(black cobalt) 선택흡수막은 약 300~400 °C 까지 광학적 특성과 열적안정성이 우수하여 현재까지 연구가 진행되고 있으며 또한 실용화 된 물질이다.<sup>9)</sup> 흑색코발트는 고온용 선택흡수막으로써의 가능성 때문에 연구되고 있으나 제작방법, 기관종류 등이 온도 상승에 따른 표면 퇴화에 어떻게 영향을 주는 지에 대해서는 잘 알려져 있지 않다. Smith 등<sup>7)</sup>은 흑색코발트 선택흡수막을 제작하여 그 물성을 조사한 결과 니켈(Ni) 기관 위에 가열 산화법으로 제작한 흑색코발트는 400 °C 까지 기관 물질의 확산이 없었다고 보고 하였다. 최근에는 고온에서 표면 산화과정이 표면구조 변화에 미치는 영향을 집중적으로 연구함으로써 고온안정성을 높이려 하고 있다.<sup>6,7,9)</sup> 그러나 아직까지 선택흡수막의 최적 제조공정과 미시구조, 선택흡수기구(selective absorption mechanism) 등은 명확하게 잘 알려져 있지 않다. 본 연구에서는 구리(Cu) 기관위에 전기도금법으로 흑색코발트 태양 선택흡수막을 제작하여 광학적 특성의 열퇴화 과정을 조사 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료제작

전기도금법으로 흑색코발트를 제작할 때 사용하는 전해액은 cobalt sulphide, cobalt oxides-hydroxides, thermal cobalt oxides 등 여러 가지 도금액<sup>8)</sup>이 있으나 본 실험에서는 KSCN와 CoCl<sub>2</sub>을 사용하여 코발트 도금액을 합성하여 사용하였다.<sup>5,10,11)</sup>

Table 1은 선택흡수막을 제작하기 위한 흑색코발트 전해액의 조성과 도금조건을 나타내었다.<sup>5)</sup>

Table 1. Bath composition and deposition conditions for black cobalt plating.

KSCN	~ 25 g / l
CoCl <sub>2</sub>	~ 25 g / l
Current density	~ 0.5 A/dm <sup>2</sup>
Distance between the anode and the cathode	~ 5 cm
Ratio of the anode to the cathode	2 : 1
Anode material	5% Sn + 95% Pb
Temperature	~ 20 °C
Plating time	30 - 60 sec.

시료는 광학적 측정에 알맞게 구리 기관을 3 x 5 cm의 크기로 절단한 다음 거울 같은 반사 표면을 얻기 위해 Buehler polishing paste 0.05 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 최종 마감처리 하였다. 시료의 전기 도금은 전기도금장치<sup>5)</sup>를 제작하여 α가 최대가 되고 동시에 ε가 낮은 조건인 ~0.5 A/dm<sup>2</sup>에서 도금시간을 변화 시키면서 흑색코발트를 증착 하였다. 양극으로는 주석(Sn)이 5% 함유된 도금용 납판 (Pb, 6.5 x 6.5cm)을 사용하고 음극에는 구리 기관을 달았다. 제작된 각 시료는 열퇴화를 조사하기 위해 공기중 250~350 °C의 온도에서 3~42 시간 동안 전

기로를 이용하여 가열하였다.

### 2.2 측정

광학적 특성의 열퇴화 과정은 오제전자 분광기 (Auger electron spectroscopy, Perkin Elmer, PHI 700)로 박막의 깊이에 따른 표면 조성 변화를 조사하여 분석 하였다. 일반적으로 표시되는 선택흡수막의 성능인자는  $\alpha$  와  $\epsilon$  이다. 시료의  $\alpha$ 는 자외선-가시광선-근적외선 분광기 (Varian Carry 5000)를 이용하여 적분구 (Diffuse Reflectance Accessory, DRA-2500)을 부착하여 파장 0.2 - 2.5  $\mu\text{m}$  영역에서 반사율을 측정하고, air mass 2 스펙트럼과 Duffie<sup>12)</sup>의 방법을 이용하여 계산하였다.  $\epsilon$ 은 실온에서 적외선 분광기 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Bruk, IFS 66/S)를 사용하여 파장범위 2.5 - 25  $\mu\text{m}$ 영역에서 정반사율 (specular reflectance)을 측정하고 100  $^{\circ}\text{C}$  흑체복사에 대해 결정 하였다.

### 3. 실험결과 및 논의

Table 2는 최적 선택흡수성을 얻기 위해 구리 기판 위에 일정한 전류밀도  $\sim 0.5\text{A}/\text{m}^2$  와 도금온도  $\sim 20^{\circ}\text{C}$  에서 도금시간을 변화시키면서 제작한 흑색코발트 태양 선택흡수막의 반사율을 측정하여 계산한  $\alpha$ 과  $\epsilon$ 의 결과이다.<sup>5)</sup>

Table 2. Plating conditions and typical result of optical measurements for the black cobalt selective coatings.

Plating Time (sec)	$\alpha$	$\epsilon$	Film
30	0.72	0.01	RCuCo30
45	0.80	0.01	RCuCo45
45 ~ 50	0.84	0.01	RcuCo45a
60	0.81	0.01	RCuCo60

표에서 알 수 있듯이 도금시간 45-60s (second)에서 제작된 시료 RCuCo45a 와 RCuCo60가 각각  $\alpha = 0.84$   $\epsilon = 0.01$ ,  $\alpha = 0.81$   $\epsilon = 0.01$ 을 나타내어 좋은 선택흡수성을 나타내고 있다. 그 외에도 기판물질 니켈과 스테인레스 스틸 기판 위에 도금시간 약 45s에서 제작 하여도  $\alpha = 0.80 \sim 0.82$ ,  $\epsilon = 0.01 \sim 0.02$ 을 얻을 수 있었으나 철판(Fe) 기판 위에 도금시간 45s에서 처리한 경우는  $\alpha = 0.70$ ,  $\epsilon = 0.04$ 를 얻을 수 있었음을 실험적으로 확인 할 수 있었다.

Fig. 1은 제작된 시료의 파장 0.2~25 $\mu\text{m}$  영역에서 측정된 반사율 변화의 전형적인 한 예를 나타낸 것이다. 이 반사율로부터  $\alpha = 0.80$ ,  $\epsilon = 0.01$ 가 계산되었다. 전이영역은 대략 1 $\mu\text{m}$  근처에서 가파르게 일어나 복사율이 낮게 계산 되었음을 알 수 있다. 가시광선-근적외선 영역에서 반사율이 낮게 측정된 것으로 미루어보아 흑색코발트 선택흡수막은 흑색크롬과 마찬가지로

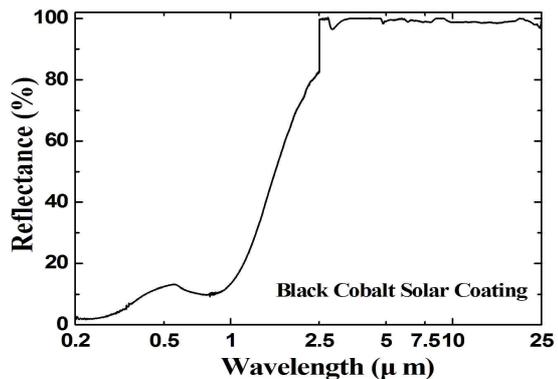


Fig. 1 Spectral reflectance of the back cobalt solar selective coating electrodeposited on copper substrate.

본질적 흡수체로 간주 할 수 있다.<sup>7)</sup> 흑색크롬은 크롬금속 입자에 의한 공명흡수의 성질도 일부 가지고 있으나 흑색코발트는 주로 띠허격이 1eV 이하인 코발트 산화물(CoO)의 반도체 성질이 우수한 선택흡수성을 갖는 원인

이 되고 있다.<sup>8)</sup> 전이영역은 박막의 두께와 구조, 기판 물질의 반사율 등에 의존하는 것으로 알려져 있으며 전이가 일어난 후의 적외선 반사율은 일반적으로 코발트 표면보다는 주로 기판 물질에 의해 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있다. 가시광선 영역 근처에서 반사율 곡선의 불룩한 부분이 나타나 반사율이 약간 높게 측정되어 흡수율이 낮게 측정 되었다. 이것은 코발트 박막 두께와 관련된 공간섭 때문이다. 이 간섭현상은 정현함수파의 형태로 특성화되며 이 정현함수의 커브 위치는 박막 두께와 관련된다.

Fig. 2는 도금시간 45~50s 사이에서 구리 기판 위에 제작한 흑색코발트 선택흡수막 RCuCo45a 시료를 열처리 전과 후의 반사율 변화를 파장 0.2~2.5  $\mu\text{m}$  영역에서 나타내었다. 이 반사율로 부터 선택흡수막 RCuCo45a 시료의 광학적 특성은  $\alpha = 0.84, \epsilon = 0.01$  이 계산 되었다.

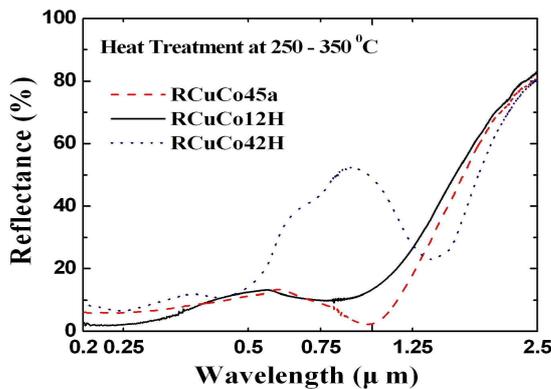


Fig. 2 Spectral reflectance of the back cobalt solar selective coating electrodeposited on copper substrate before and after heating in air.

$\epsilon$  은 주로 기판에 의해 좌우되어 큰 변화가 없으므로 흡수율의 퇴화 과정을 조사하기 위해 파장 0.2~2.5  $\mu\text{m}$  영역에서 반사율의 변화

를 측정 하였다. 시료 RCuCo12H (250 °C x 9h + 350 °C x 3h)는 제작된 RCuCo45a 시료를 250 °C 에서 9시간 가열 시켰으나 반사율의 변화가 없었으므로 이 시료를 다시 전기로 속에 집어 넣어 350 °C에서 3시간 동안 누적 가열 시킨 후  $\alpha$  와  $\epsilon$  를 측정 한 시료이다. 측정 결과  $\alpha = 0.80, \epsilon = 0.04$  가 얻어 졌다. 시료 RCuCo42H (250 °C x 9h + 350 °C x 3h + 350 °C x 30h)는 광퇴화를 명확히 관찰 하기 위해 RCuCo12H 시료를 전기로 속에 집어 넣어 350 °C에서 30시간 동안 다시 누적 가열시킨 시료이다. RCuCo42H 시료의 광학적 특성을 측정한 결과  $\alpha = 0.62, \epsilon = 0.09$  가 계산 되었다. Table 3은 흑색코발트 선택흡수막 RCuCo45a 시료의 열처리 전과 후  $\alpha$  와  $\epsilon$  의 계산된 값을 요약 정리한 것이다.

Table 3에서 시료 RCuCo12H는 250 °C 이하 온도에서 안정하였으나 RcuCo42H 시료의 경우는 광퇴화( $\Delta\alpha = -0.22$ )가 크게 일어났음을 알 수 있었다. 따라서 열처리에 의한 광퇴화는 막의 조성과 구조에 그 원인이 있는 것으로 간주하고 오제전자분광기로 박막의 구조와 표면을 분석하였다.

Table 3. Integrated absorptance and emittance for black cobalt coating before and after annealing in air.

Sample	Annealing	$\alpha$	$\epsilon$	$\Delta\alpha$
RCuCo45a	None, As-prepared	0.84	0.01	0
RCuCo12H	250°Cx9h+350°Cx3h	0.80	0.04	-0.04
RCuCo42H	250°Cx9h+350°Cx3h+350°Cx30h	0.62	0.09	-0.22

Fig. 3은 제작된 흑색코발트 선택흡수막 RCuCo45a 시료의 스퍼터 에칭 전의 오제전

자 스펙트럼을 나타낸 것이다.

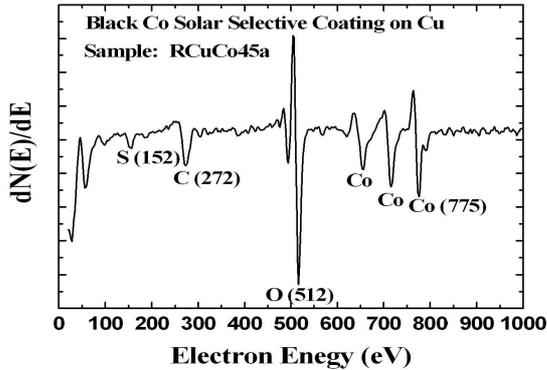


Fig. 3 Auger electron spectrum of the back cobalt coating electrodeposited on copper substrate before heat treatment in air.

오제 전자스펙트럼 조사는 입사 전자비임의 에너지 5 KeV를 시료에 충격시켜 발생하는 오제 전자에너지를 측정하여 분석하였다. 박막의 깊이에 따른 조성과 구조는 진공챔버내 아르곤(Ar)을 주입시켜 약  $0.33 \times 10^{-6}$  Pa의 압력 하에서 2KeV, 전류밀도  $30\mu A/cm^2$ 의 아르곤 이온 비임 충격으로 스퍼터링 시켜 수행하였다. 시료 표면에는 oxygen KLL의 주 피크가 강하게 나타나 있다. 표면은 주로 코발트 산화물로 이루어져 있으며 기판물질 구리는 표면층에서 관찰되지 않았다. 그 외 표면에 S, C 등의 피크가 관찰되었다. 시료에서 보인 미량의 원소 C와 S는 대부분 도금 과정에 포함된 불순물이었으며 스퍼터 예칭 후 C는 사라졌으나 S는 남아 있었다. S는 주로 전해액 KSCN에서 유래된 것으로  $SCN^- + 2e^- \rightarrow S^{2-} + CN^-$  반응에 따라  $SCN^-$  이온의 분해 때문에 생성된 것으로 추정 된다.

Fig. 4는 RCuCo45a 시료를 열처리한 후 RCuCo42H 시료의 표면 오제 전자스펙트럼이다. Fig. 3의 RCuCo45a 시료와 비교해서 RCuCo42H 시료의 중요한 표면 특징은 고온 열처리에 의

해 코발트 표면에서 기판물질 구리의 확산이 일어났음을 알 수 있다. 따라서 기판물질 구리의 확산은 코발트 선택흡수막의  $\alpha = 0.84$  에서  $\alpha = 0.62$ 로 크게 감소한 원인의 일부가 되는 것을 알 수 있다. 이 결과는 전기도금법으로 제작한 흑색크롬의 연구 결과와 유사하다.<sup>4)</sup>

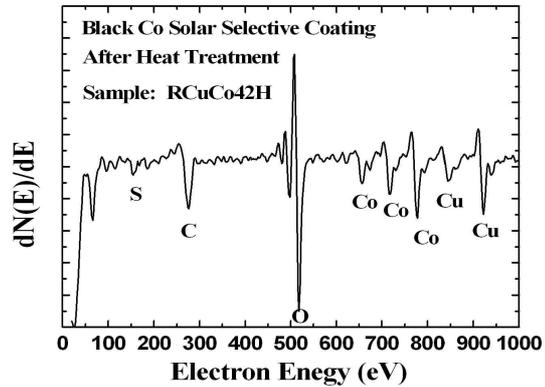


Fig. 4 Auger electron spectrum of the back cobalt coating electrodeposited on copper substrate after heat treatment (sample: RCuCo42H).

Fig. 5는 고온에서 열처리한 흑색코발트 선택흡수막 RCuCo42H 시료의 정량적인 조성 분포변화를 오제전자분광기로 분석한 후 스퍼터링 시간에 따라 계산한 각 원소의 농도 비를 나타낸 것이다. 오제 전자스펙트럼에서 각

원소의 농도 계산은  $X_i = \frac{a_i I_i}{\sum_j a_j I_j}$  로 계산<sup>13)</sup>하

였다. 여기서  $I_j$ 는 원소 j에 대한 미분형 오제 전자스펙트럼에서의 피크 대 피크이며  $X_i$ 는 원소 i의 농도이고 j는 검출된 원소의 수이다.  $\alpha_i$ 는 원소 i의 역 오제 민감도 인자 이다. 이때 아르곤 이온 스퍼터링 율은  $SiO_2$ 에 대략  $310\text{\AA}/\text{min}$  로 하였다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 RCuCo42H 시료의 중요한 특징은 고온 열처리에 의한 코발트 표면은 많은 산화물로 덮여 있으며 기판물질 구리

가 코발트 표면에 상당히 많이 확산된 것을 볼 수 있다. 구리/코발트 계면에서도 역시 상호 확산이 일어남을 알 수 있다.

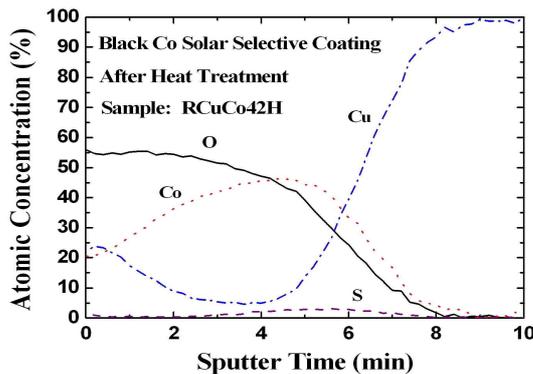


Fig. 5 Depth profile of the back cobalt coating electrodeposited on copper substrate after heat treatment (sample: RCuCo42H).

이러한 실험 결과들을 미루어보아 표 3에서 고온에서 흡수율의 광퇴화( $\Delta\alpha = -0.22$ )와 열복사율 증가의 주 원인은 표면근처에 있는 금속 코발트의 산화 증가와 구리/코발트 계면에서의 상호확산에도 그 원인이 있는 것으로 추정 된다. 한편 열처리 전과 후의 흑색코발트 선택흡수막의 상 변화를 조사하기 위해 X-선 회절 실험 결과 코발트와 코발트 산화물계는 확인하지 못하였다. 따라서 흑색코발트 선택흡수막의 결정구조는 미세한 코발트 입자가 코발트 산화물 매질 내 박혀 있는 비정질인 것으로 보여 진다 (Co-CoO). 이것은 전기도금법으로 제작한 흑색코발트 (Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 선택흡수막과 유사한 것으로 추정된다.

#### 4. 결 론

KSCN 과 CoCl<sub>2</sub> 전해질을 사용하여 전기도금법으로 도금조건에 따라 흑색코발트 태양

선택흡수막을 제작하여 그 광물성을 조사한 결과는 다음과 같다. (1) 제작한 흑색코발트 선택흡수막의 광학적특성은  $\alpha = 0.80 \sim 0.84$ ,  $\epsilon = 0.01$ 을 얻었다. (2) 고온에서 흑색코발트 선택흡수막의 열퇴화의 주 원인은 표면 쪽으로의 산소 농도가 높아져 코발트와 화학적으로 상호 작용하여 코발트 입자의 산화증가, 기판물질 구리의 표면 확산 및 산화, 구리/코발트 계면에서의 상호 확산에도 그 원인이 있는 것으로 확인되어 졌다. (3) 열적 안정성의 시험결과 흑색 코발트 선택흡수막은 250 °C 이하의 온도에서 사용하기에 적당 하였다.

#### Reference

1. Agnihotri O.P. and Gupta B.K., Solar Selective Surfaces, 1st ed., Wiley-Interscience Publication, New York, 1981, Chapter 5.
2. Smith G.B., Zajac G., Ignatiev A and Rabalais J.W., Surface composition of selective black chrome films as determined by SIMS, Surface Science, Vol.114, pp.614-626, 1981.
3. Lee K.D., Optical properties and structure of black cobalt solar selective coating society, Vol.31, pp.48-56, 2011.
4. Zajac G., Smith G.B. and Ignatiev A., Refinement of solar absorbing black chrome microstructure and its relationship to optical degradation mechanism, Journal of Applied Physics, Vol.51, pp.5544-5554, 1980.
5. Lee K.D., Characterization of black cobalt solar selective coatings, Journal of the Korean Physical Society, Vol.57, pp.111-119. 2010.
6. Wang X.J., Jiang L.J., Du D., Kao L., Liu, X.P. and Yu Q.H., The degradation of solar thermal absorption coatings, Energy Procedia Vol.49 pp.1747-1755, 2014.
7. Smith G.B., Ignatiev A. and Zajac G., Solar selective

- black cobalt: preparation, structure, and thermal stability, Journal of Applied Physics, Vol.51, pp.4186-4196, 1980.
8. Monteiro F.J. and Olivera F., Ageing of black solar selective surfaces, Solar Energy Materials, Vol.21, pp.297-315, 1991.
  9. Selvakumar N. and Barshilia H.C., Review of physical vapor deposited spectrally selective coatings for mid-and high-temperature solar thermal applications, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol.98, pp.1-23. 2012.
  10. Vitt B., Characterization of solar selective black cobalt coating, Solar Energy Materials, Vol.13, pp.323-350, 1996.
  11. Vitt B., Properties of black cobalt coatings, Solar Energy Materials, Vol.19 pp.131-139, 1989.
  12. Duffie J.A. and Beckman W.A., Solar Engineering of Thermal Processes, 2nd., Wiley-Interscience, New York, 1991.
  13. Kane P.E., Characterization of Solid Surfaces, Plenum, New York, 1976, Chapter 20.