

Li/Na계 용융탄산염에 대한 스테인레스강의 부식에 미치는 온도와 CO₂/O₂ 분압의 영향

황용원, 하홍용, 임태훈, 홍성안
한국과학기술연구원 전지·연료전지 연구센터

Effects of Temperature and Partial Pressure of CO₂/O₂ on Corrosion Behavior of Stainless Steel in Molten Li/Na Carbonate Salt

E. R. Hwang, H. Y. Ha, T. H. Lim, S. A. Hong
Battery and Fuel Cell Research Center, KIST

1. 서론

MCFC의 장수명화를 위해 기존의 Li₂CO₃-K₂CO₃계 전해질을 Li₂CO₃-Na₂CO₃계 용융탄산염으로 대체함으로써, 전지 수명을 단축시키는 NiO의 용출을 억제하고자하는 연구가 진행 중에 있다. 이러한 대체 Li₂CO₃-Na₂CO₃ 전해질은 실제 전지에서 사용되고 있는 분리판 재료인 스테인레스강의 안정성에도 기존의 Li₂CO₃-K₂CO₃ 혼합염과는 다른 경향을 보이는 것으로 알려져 있다. Matsumoto 등은[1] 전기화학적 분극 실험을 통해 CO₂ 분위기의 550 °C 부근에서 스테인레스강이 Li₂CO₃-Na₂CO₃ 혼합염내에서 이상부식되는 것을 관찰하였다. 이는 스테인레스강 표면에 안정한 부동태 피막이 형성되지 못하고, 활성태 영역에서 불균일한 부식층이 형성되므로 부식이 국부적으로 심하게 진행되기 때문이다. 이와 비슷한 연구 결과가 Ota 등에[2] 의해서도 얻어졌는데, 550 °C 부근의 Li₂CO₃-Na₂CO₃ 혼합염에서 스테인레스강의 국부부식이 진행되어 여러 개의 기공이 형성되었으며, 이로 인해 스테인레스강의 부식이 가속화되는 것을 관찰하였다. 본 연구실에서도 Li₂CO₃-Na₂CO₃ 혼합염을 전해질로 사용한 단위전지의 start up 과정에서 cathode 측 분리판 재료인 스테인레스강이 심하게 부식되어 Li₂CO₃-K₂CO₃ 혼합염을 사용한 전지에 비해 초기 성능이 아주 나쁜 것을 관찰할 수 있었다. 이를 방지하기 위해 전지 start up 과정 중 450-650 °C 온도범위에서 cathode측에 CO₂-O₂ 혼합 가스대신 Ar을 불어넣어 이상부식을 방지하므로써 전지의 초기 성능을 개선시킬 수 있었으나, wet-seal area의 부식으로 인해 전지 수명의 단축은 아직 개선되어야 할 과제로 남아있다.

본 연구에서는 단위전지 작동을 통한 전지 재료의 부식거동 연구는 많은 시간이 소요되므로 out-of-cell 실험을 통해서 Li₂CO₃-Na₂CO₃ 혼합염이 스테인레스강의 부식에 미치는 영향을 가스 분위기와 온도를 변화시키면서 조사하였다. 또한, 전기화학 시험을 병행하여, 650 °C 이하의 온도에서의 스테인레스강의 이상 부식 현상을 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1. Out-of-cell 시험

현재 MCFC의 분리판 및 집전체로 널리 사용되고 있는 316L 스테인레스강과 고온 내식성이 우수한 310S 스테인레스강을 52 m/o Li₂CO₃ - 48 m/o Na₂CO₃ 혼합염으로 부식시킨 후, 부식 전후의 무게 변화량으로 부식정도를 비교하였다. 전지 내에서의 wet-seal 부위의

부식 환경을 모사하기 위하여 LiAlO₂ matrix와 Li/Na계 전해질 green sheet 사이에 스테인레스강을 삽입하였다. 가스 분위기는 MCFC의 음극 분위기인 67% CO₂ - 33% O₂ 혼합가스 상태를 유지하였으며, 원하는 온도에 도달하기 전까지는 Ar 분위기를 유지하였다. 부식 온도는 52 m/o Li₂CO₃ - 48 m/o Na₂CO₃ 혼합염의 녹는점(500℃)보다 약간 높은 520℃부터 MCFC 작동온도인 650 ℃까지로 하였으며, 부식 시간은 100 시간으로 고정하였다. 부식된 스테인레스강의 부식 정도는 부식 생성물을 제거한 후의 무게 감소량으로 비교하였다. 용융 탄산염 내에서 부식된 스테인레스강의 부식층을 제거하기 위해 일본의 학진법(學振法)을 적용하였는데[3], 이는 부식된 시편을 18% NaOH + 3% KMnO₄ 용액에서 10 시간 끓이고 10% 구연산 암모늄((NH₄)₂HC₆H₅O₇)에서 3 시간동안 다시 끓인후, 수세와 건조 과정을 거쳐 시편 표면의 부식층을 제거하는 방법이다. 시편 표면에 얇게 형성된 부식층의 성분을 분석하기 위하여 입사각을 4 ° 로한 low angle XRD 방법이 사용되었다.

2.2. 전기화학 시험

전기화학 시험은 동전위 양분극시험과 순환전류법 2가지로 온도와 가스 분위기가 일정하게 유지되는 수직관상로서 3극 시스템을 사용하여 시행하였다. 동전위 양분극곡선은 -1,400 mV에서 400 mV의 전위영역에서 0.1 mV/sec 주사속도로 분극되어 얻어졌다. 순환전류 시험은 -1,700 mV에서 100 mV의 전위 영역을 50 mV의 주사속도로 6회 순환시켰으며, 마지막 순환곡선만을 데이터로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 음극 가스(67%CO₂-33%O₂)하에서의 온도 영향

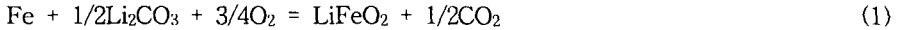
음극가스 분위기에서 스테인레스강을 100 시간동안 부식 시킨후, 시편의 부식에 따른 무게 감소량을 온도에 대해 Fig. 1에 나타내었다. 316L 스테인레스강의 부식량이 310S 스테인레스강에 비해 절대값은 약간 크게 측정되었으나, 전체적으로 시편 종류에 관계없이 온도에 따른 무게 감소량 변화특성은 유사하게 나타났다. 특히, 580 ℃ 이하에서 오히려 부식량이 크게 측정됨으로써, 이상 부식 경향을 보였다. 이러한 이상 부식 현상은 일반적으로 스테인레스강의 표면에 형성된 피막의 불안정성으로 설명되고 있다. 이러한 피막의 불안정성을 조사하기 위하여 전기화학적 시험을 수행하였다.

Fig. 2는 음극가스 분위기하에서 Li/Na 용융염내에 침지된 316L 스테인레스강의 동전위 양분극 특성을 520-650 ℃의 온도범위에서 조사한 것이다. 600 ℃ 이상에서는 Li/K 용융염에서 보이는 전형적인 활성태-부동태 분극특성을 보이고 있지만, 580 ℃ 이하의 온도에서는 부동태 특성이 없이 활성태 특성만이 보임으로써 부동태 피막 형성이 원활치 않음 알 수 있었다. 이는 Fig. 1의 580 ℃ 이하에서의 이상 부식 현상을 설명할 수 있는 증거이나, 본 연구에서는 피막특성을 좀 더 알아보고자 Fig. 3의 순환전류법을 통해 부동태 피막 기구를 조사하였다. Fig. 3에서 전체적으로 580℃에서의 전류밀도가 650 ℃에 비해 높을 것을 알 수 있었으며, 이는 부식 속도가 높다는 증거가 될 수 있다. 또한, -0.4 V 이상의 높은 전위 영역에서 580 ℃에서는 산화반응 peak이 관찰되었으나, 650 ℃에서는 산화반응 peak이 관찰되지 않음으로써 -0.4 V 이하 전위 영역에서 생성된 산화피막이 안정한 부동태 피막임을 알 수 있었다.

온도에 따른 산화 피막이 서로 다른 성분임을 Fig. 4의 XRD 분석 결과로부터 알 수 있었다. Fig. 4를 보면, 650 ℃에서는 LiFeO₂가 주성분이고 580 ℃에서는 LiFe₅O₈가 주성분으로 이는 열역학적 평형상태도와의 일치하는 결과이다[4].

3.2. CO₂ 와 O₂ 분압의 영향

스테인레스강이 580 °C 이하의 Li/Na 용융염에서 보이는 이상부식 현상에 미치는 산소와 이산화탄소의 영향을 조사하기 위하여 각 가스의 분압에 따른 부식량을 Fig. 5에 나타내었다. 스테인레스강의 부식에 따른 무게감소량은 CO₂ 분압이 0.2 기압 이상에서 크게 증가하는 경향을 보였으나, O₂ 분압에는 거의 영향을 받지 않은 것으로 나타났다. 용융염에서의 스테인레스강의 부식은 다음과 같은 반응에 의해 진행된다.



이 식에 의하면, O₂ 분압이 높고 CO₂ 분압이 낮은 환경에서 치밀한 LiFeO₂ 피막이 스테인레스강 위에 형성되어 지속적인 부식반응을 억제 시키는 것으로 알려져 있다[4]. 그러나 CO₂ 분압 증가에 따라 LiFeO₂ 피막형성이 억제되고 열역학적 안정상인 LiFe₅O₈가 형성될 것으로 예상할 수 있다[5]. 이는 XRD 분석을 통해 실험적으로 확인할 수 있었는데, Ar-40%CO₂ 분위기에서 부식된 시편의 표면에 형성된 다공성 부식생성물은 LiFe₅O₈로 분석되었으나 Ar-40%O₂ 분위기에서 부식된 시편에서는 치밀한 LiFeO₂ peak만이 관찰되었다. 결론적으로 CO₂ 분압 상승에 따라 다공성 LiFe₅O₈ 부식층이 형성되어 부식이 계속적으로 진행되나, O₂ 분압의 증가로 치밀한 LiFeO₂ 피막층이 형성됨으로써 스테인레스강의 부식이 억제되는 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. K. Matsumoto, A. Matsuoka, K. Nakagawa and K. Takizawa, *Denki Kagaku*, 65(1997) 44.
2. K. Ota, K. Toda, N. Motohira, N. Kamiya, "Accelerated corrosion of stainless steel below 923 K with the presence of molten carbonate", Abstract in MRS 1998 Fall Meetings.
3. M. Sasaki, S. Ohta and N. Igata, *Zairyo-to-Kankyo*, 45(1996) 192.
4. R. A. Donado, L. G. Marianowski, H. C. Maru and J. R. Selman, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 2535.
5. S. Mitsushima, , N. Kamiya , K. Ota, K. Toda, , *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 2713.

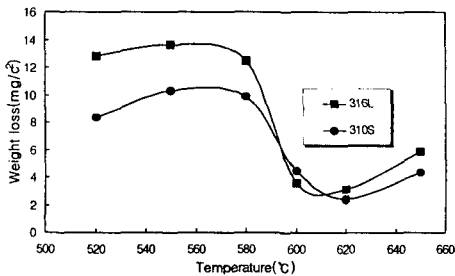


Fig. 1 Weight loss of stainless steel in Li/Na system under cathode gas (CO₂/O₂) atmosphere.

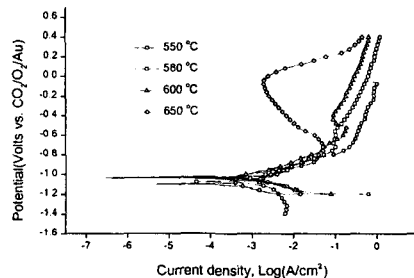


Fig. 2 Anodic polarization behavior of 316L stainless steel in Li/Na carbonate salt with various temperatures.

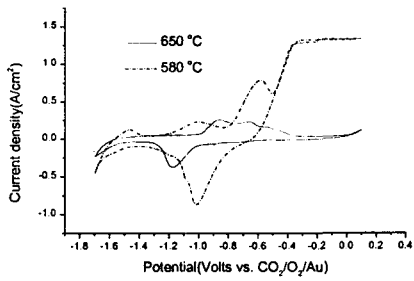


Fig. 3 Cyclic voltammograms of 316L stainless steels in Li/Na carbonate salt under cathode gas atmosphere at 580°C and 650°C.

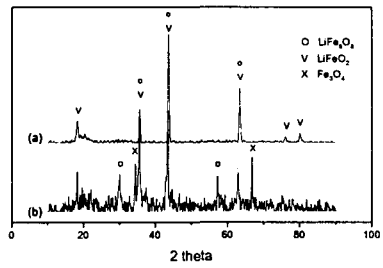


Fig. 4 XRD pattern of 316L stainless steel corroded in Li/Na carbonate salt under cathode gas atmosphere for 100 h at (a) 650 °C and (b) 580 °C.

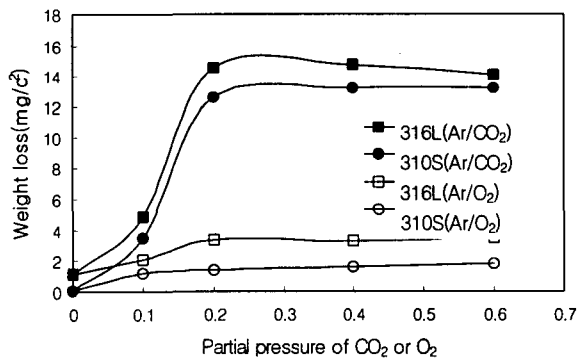


Fig. 5 Weight loss of stainless steels with CO₂ and O₂ partial pressures in molten Li/Na carbonate at 590 °C for 100 h.