

용융탄산염형 연료전지의 분리판 부식특성

논문
9-8-9

Corrosion characteristics of separator for MCFC

김귀열*
(Gwi-Yeol Kim)

Abstract

The molten carbonate fuel cell has conspicuous features and high potential in being used as an energy converter of various fuels to electricity and heat.

However, the MCFC which use strongly corrosive molten carbonate at 650[°C] have many problem. Systematic investigation on corrosion behavior of Fe-based Cr has been done in (62+38)mol % (Li+K)CO₃ melt at 923K by using steady state polarization and electrochemical impedance spectroscopy method.

It was found that the corrosion current of these Fe-based alloys decreased with increasing Cr content, and this was attributed to the formation of LiCrO₂ layer at the surface .

Key Words(중요 용어) : MCFC(용융탄산염형 연료전지), Separator(분리판), Corrosion(부식)

1. 서 론

에너지 수요는 인구 증가, 생활 수준의 향상등에 수반하여 년차적으로 증대되고 있으며, 그 중에서도 전기에너지는 우리의 생활과 밀접하게 관련되어 있다.^{1,2)}

현재 주된 발전 system은 화력 발전소, 원자력 발전소이며, 대용량 발전 system 으로서 가장 일반적인 증기 터빈의 발전 효율은 여러가지 연구가 진행되고 있지만, 45%에 미치지 못하고 또 대기오염 등 문제가 있다.

연료전지 (Fuel Cell)는 반응물인 화학 에너지를 직접 전기에너지로 변환하는 발전 장치이다.

연료전지의 특징은 활물질 (연료가스, 산화성가스)을 각각 부극·정극에 연속적으로 공급함으로써 계속하여 전기를 얻는 것이다. 또 연료전지는 전기화학적 에너지 변환기이며, 종래의 화력발전처럼 열에너지로의 변환을 포함하지 않기때문에 carnot 효율의 제한에 구속되지 않는 높은 에너지 변환 효율이 기대된다.^{3,4)}

용융탄산염은 MCFC(용융탄산염형 연료전지)의

전해질로서 사용되며, 강한 부식성을 갖는다. 이것에 의한 전지 구성재료의 부식은 전해질의 소모, 내부 저항의 증대, gas 흐름 분포의 불균일등 전지 성능저하를 일으키고 전지 수명을 제한한다.^{5,6)}

따라서 MCFC를 실용화하기 위해서는 고내식성 재료의 개발이 필요 불가결하지만 용융탄산염에 의한 금속재료의 부식에 대하여 그 부식기구를 기원으로 하기에는 불명확한 점이 많다.^{7,9)}

종래 용융탄산염에 의한 금속 부식은 열역학적 검토, 도포 시험, 부식 거동의 전기화학적 검토 등이 행해졌다. 이들에 의하면 용융탄산염중에서 비교적 안정하게 존재하는 금속은 금을 기원으로 하는 귀금속이다. 그러나 귀금속으로 전지를 구성할 수 없고, 가격이 저렴한 내부식성의 금속재료, 합금재료가 필요하게 된다.^{10,11)}

본 연구에서는 MCFC의 separator 재료인 Fe/Cr 계의 합금에 대하여 용융탄산염중에서 부식 특성을 전기화학적 방법을 통하여 검토하고, 고내식성 재료 선정의 명확한 지침을 얻고자 한다.

2. MCFC 의 구성 및 작동원리

탄산염인 Li₂CO₃ 와 K₂CO₃ 를 62:38의 비율 (mol비)로 혼합하면 그 용융점은 약 491°C로 되고 운전온도 650 °C에서 물에 가까운 점성을 갖고 이

* : 한국전기연구소 전기재료연구부 전자기술연구팀
접수일자 : 1996년 7월 10일
심사완료 : 1996년 8월 28일

온도전성을 표시하는 액체로 이루어져 있다.

이것을 전해질로 사용함으로써 용융탄산염형이라 불린다. 이 전해질을 다공 ceramics 판에 함침한 것을 전해질 판이라 부르지만 이것을 2개의 전극 사이에 넣어 원활한 가스의 통로를 갖는 금속계 분리판을 상하에 결합시켜 그림 1과 같이 1쌍의 단위전지를 구성한다.

그리고 그림 2에서 보는 바와 같이 연료가스로서 수소를 포함하는 가스를 연료극에 산소와 탄산가스를 산소극에 도입하여 연결하면 연속적으로 직류전류가 얻어지며 이 연료가스의 양으로써 전기출력을 제어할 수가 있다.

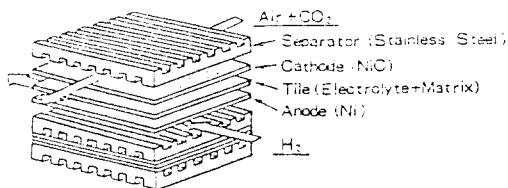


그림 1. 용융탄산염형 연료전지의 단위전지 구성
Fig. 1. Schematics of MCFC unit cell.

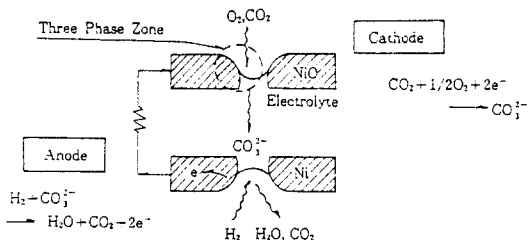


그림 2. 용융탄산염형 연료전지의 작동원리
Fig. 2. Schematics of the principle for MCFC.

3. 실험

3.1 시료

시료는 Fe을 기본으로 Cr의 조성비를 변화시킨 Fe-Cr 합금 즉 13, 15, 18, 21, 25, 30 Crwt% 의 6 종류를 사용하였다. 시료의 크기는 10 x 7 x 0.6 mm 이며, 리더선은 시료표면에 작은 구멍을 뚫어 0.3 mm φ의 금선을 연결하였다.

그리고 이들 시료는 900 °C 에서 5 시간 동안 진공 annealing 처리를 실시하고, 사포를 이용하여 수연마를 한 후, 또한 알루미늄이나 연마에 의하여 표면을 깨끗이 하였으며, 증류수로서 초음파 세정을 하여 시료로 사용하였다.

3.2. 실험장치

본 연구에서 사용하고 있는 용융탄산염은 대단

히 흡습성이 높고, 고부식성인 고온 용체이므로 실험을 할때 특별히 주의를 필요로 한다.¹⁾

그림 3에 separator 재료의 내식성 평가를 위한 실험장치를 표시하고 있으며, cell container는 650 ~ 700 °C라고 하는 고온에서 실험을 하기 때문에 투명 석영 glass를 사용하고 있다. 실험 장치 상부의 cell cap은 파이렉스 제품이며, 각 전극류나 열전대, gas bubbler, 내부를 보기위해 창으로 구성되어 있다. cell container와 cell cap에서는 진공계라는 gas 배기계의 joint가 있다.

한편 탄산염 용체는 고부식성이기 때문에 탄산염용체를 유지하는 crucible은 고순도 Al₂O₃ crucible을 사용하였으며, 안전성을 고려하여 crucible을 2중으로 하였다. 이것은 내측의 crucible이 파손했을때 석영 container까지 파손되는 것을 방지하기 위해서이다.⁷⁾

또 탄산염에 의한 석영 container의 부식을 방지하기 위해서, sus 304를 설치하고 있다. cell container 가열선은 kantal 선을 사용한 원통형 전기로를 사용했다.

그림 4은 측정에 사용한 장치의 block diagrams 을 표시한다. (a)는 교류 임피던스법 (AC법)이며, 전기화학 임피던스 스펙트럼 (EIS)법이라고도 불려진다. 여기에서 potentiostat은 Electrochemical Interface Solartron 1286을, 주파수 응답 분석기 (FRA)는 Solartron 1250을 사용하였다. 그리고(b)는 정상 분극법의 측정계이며, Solartron 1286을 사용하여 Computer Hewlett Packard 85에 의하여 자동 측정을 하였다.⁷⁾

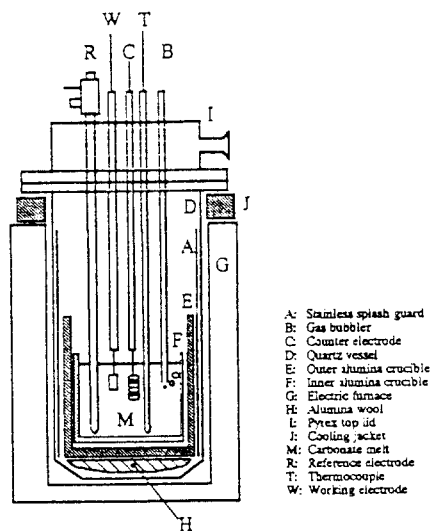
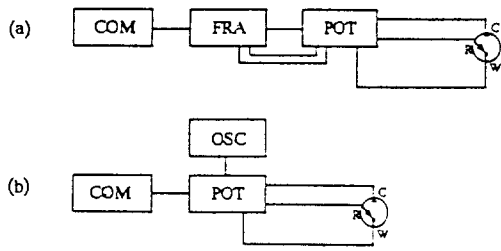


그림 3. 실험장치
Fig. 3. Experimental device.



(a) AC impedance measurements.
(b) steady-state polarization measurements.

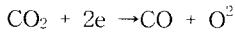
C : counter, W : working, R : reference
POT : Potentiostat, REC : X-Y recorder,
FRA : frequency response analyzer.
COM : computer, OSC : digital oscilloscope.

그림 4. 교류임피던스 및 정상분극 측정장치의 구성

Fig. 4. Configuration of EIS and SSP measuring apparatus.

4. 실험결과 및 고찰

그림 5은 탄산염용체정제 직후의 CO₂ 분위기 하에서 Au 전극에 의한 background의 voltammograms이다. 금속의 anode 거동을 검토하기 위해서는 -0.8V 이상에서 anode로 background가 문제로 된다. 이 그림에서 혼입산소에 의한 환원파는 보이지 않으므로, 이것은 산소제거가 충분히 달성된 것을 표시하고 있다. 또 -1.0V부터 환원전류는



의 반응에 의한 CO 가스 발생이라고 생각되며, -1.2V이상 cathode에서 솟아오름은 CO₃²⁻의 분해(CO₃²⁻ + 2e → CO + 2O²⁻)에 의한 것이라고 생각된다.

이상과 같이 용체중에서 금속의 anode 거동을 검토함과 더불어, CO₂의 background 특성을 측정 한 결과는 양호하며, 본 연구의 측정에 지장이 없는 것이 확인되었다.

MCFC는 (62 + 38)mol% (Li + K)CO₃의 용융염을 고온에서 사용하므로 전기 구성 재료의 용체 부식이 큰 문제로 된다. 전지의 내구성을 고려하면 이들 구성 재료의 부식을 방지할 내식성 재료의 선정이 필수적이다. 이 때문에 용체중에서 금속 부식의 전기화학적 거동을 검토하는 것은 MCFC 구성 재료의 연구상 중요하다.¹²⁾

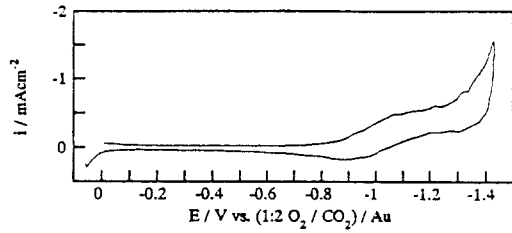


그림 5. 탄산염에서 금전극의 Background 특성
Fig. 5. Background trace of Au electrode in (62+38)mol%(Li+K)CO₃.

그림 6은 (62 + 38)mol% (Li + K)CO₃ 용융탄산염중에서 Fe-Cr계 합금의 정상 분극특성을 나타낸다. 일반적으로 Cr은 다른 재료에 비하여 그 부식전위 (E_{corr})가 anode에 있으며, 또 부식전류 (i_{corr})도 대단히 작다. Fe-Cr 합금의 E_{corr} 변동은 Cr 함유량의 의존성으로 보여지며, 또한 i_{corr}은 Cr의 증가와 더불어 감소하여 가는 경향이 있고, Cr 증가에 수반하는 내식성 향상이 나타난다. 이는 Cr양의 증가에 따라 시편 표면을 안정한 산화 피막 (LiCrO₂)이 입혀진다고 생각된다.

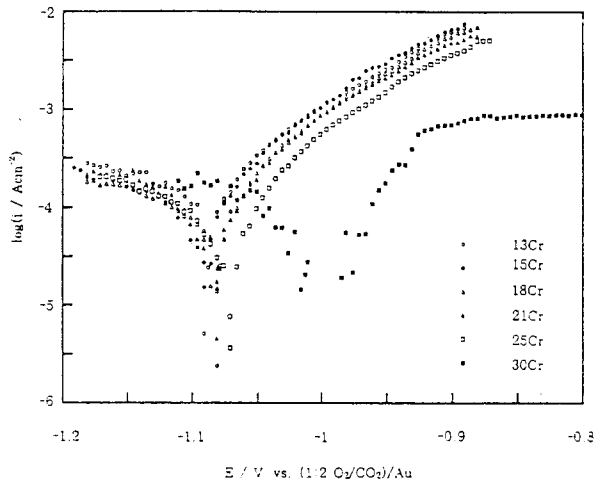


그림 6. Fe/Cr 합금의 정상분극 특성
Fig. 6. Steady_State polarization characteristics.

그리고 그림 7은 i_{corr}과 Cr의 함유량과의 관계를 나타내고 있는데, Cr 함유량의 증가에 수반하여 i_{corr}가 대단히 감소함을 알 수 있다.

관련 분극 측정시는 200mV의 anode 분극을 인가하기 때문에 표면산화 피막이 생성하고 그 영향을 강하게 받는다. 그러나 교류 Impedance법은 E_{corr} 전위에서 미소 교류를 인가하여 계면

Impedance의 측정을 하므로 분극으로 인한 시편 표면에 피막형성의 영향을 받으며, 개로 상태에서 생성한 산화 피막 및 부식 거동을 검토함으로써 유효한 정보를 얻을 수 있다.⁷⁾

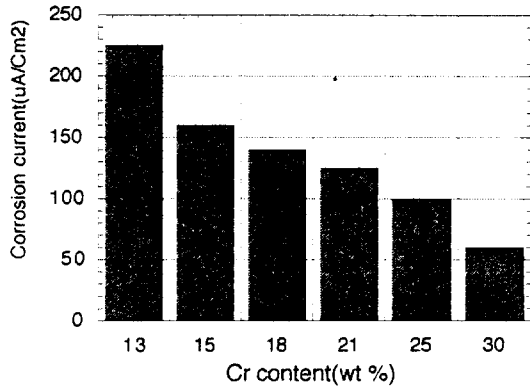


그림 7. Cr 함유량에 따른 부식전류의 변화
Fig. 7. Correlation between i_{corr} with Cr content in Fe/Cr alloy.

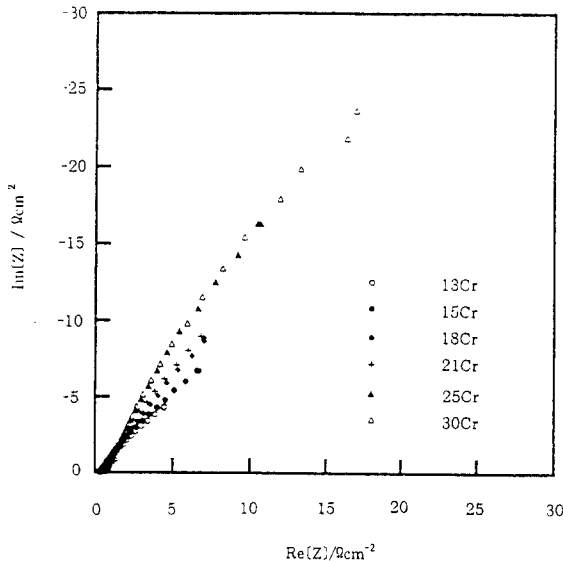


그림 8. Fe/Cr 합금의 교류 임피던스 특성
Fig. 8. EIS characteristics of corrosion impedance of Fe/Cr alloys.

Tafel 법은 분극 곡선을 측정하고 Tafel 직선부를 부식 전위까지 연장함으로써 부식 전류 밀도등을 구할 수 있지만 직선 관계를 얻기 위하여 큰 전류를 흘리므로 전극 표면상태나 용액 특성이 변화하기도 하고, 측정된 분극 곡선의 직선 영역이

반드시 명확하지 않는 경우등 문제점이 있다.

그림 8은 CO₂ gas 분위기에서 Fe/Cr 합금계의 교류 Impedance법에 의하여 얻어진 cole-cole plot를 나타낸다.

측정 주파수 범위는 1Hz 부터 60kHz 까지 사용하였으며, cole-cole plot상에서 Impedance 궤적이 큰것은 그 반응 저항이 크다는 것을 시사하고 있다. 이 경우 반응 저항은 부식 저항에 상당하고 Cr의 함유량이 증가하는 만큼 부식 저항은 커서 내식성이 우수하다는 것을 시사한다. 또 이 Impedance의 증가는 용량 성분의 증가로서 나타난다. 한편 교류 Impedance법은 시편 계면에 미소한 정현파와 교류 전압을 가하여 단계적으로 주파수를 변화시키고 나서 전하 이동과정, 확산 저항, 2중층 용량, 흡착 과정에 관한 특성을 결정하는 측정법이다.^{3),12)}

그림 9은 Fe-Cr 계 합금의 XRD 결과를 나타내며, $2\theta=18\text{deg}$ 에서 피크강도비가 크롬함유량의 증가에 따라 크게 되고 있다. 이 피크는 LiCrO₂ (0.03)에 해당하는 피크이며, 크롬 함유량의 증가에 의한 전극표면에 안정한 보호피막 (LiCrO₂) 이 생성하는 것을 표시하고 있다.

이것은 크롬 증가에 의한 내식성향상을 나타내는 결과이다. 이들 합금의 회절피크로부터 저크롬 합금(13-18wt%)와 고크롬 합금(21-30wt%)로 구

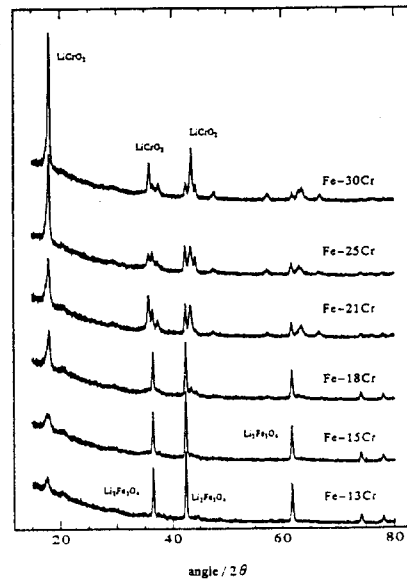


그림 9. Fe-Cr 합금의 X-ray 회절
Fig. 9. XRD patterns of the oxide scale on Fe-Cr alloy.

분할수 있다.

저크롬 합금에서는 철의 산화물(Li₂Fe₃O₄)이 우선적으로 관측되고 있는 것에 대하여, 고크롬 합금은 크롬의 산화물(LiCrO₂)이 우선적으로 관측되고 있으며, 전극표면은 각각 이들의 산화물에 피복되는 것으로 해석할 수 있다.

따라서, 표면산화물의 내식성의 면에서도 Cr 21wt% 이상 첨가가 필요하다고 생각되며, 이것은 정상분극 곡선으로 부터 얻어진 부식전류의 경향으로 부터 고찰된 결과와 잘 일치한다.

5. 결 론

용융탄산염형 연료전지 발전 시스템을 개발하기 위해서 그 성능 향상에 기초가 되는 분리판 재료의 부식특성을 연구하였다.

Fe의 부식에 미치는 Cr 첨가 영향을 전기화학적 방법으로 검토했는데, Cr의 증가에 따라 Fe의 내식성 향상이 확인되었다. 이 내식성 향상은 Cr 21wt% 이상의 첨가에서 뚜렷하였다.

부식생성물은 Li₂Fe₃O₄ 외에 LiCrO₂이 생성하며, 특히 크롬을 많이 함유한 21-30 wt% 합금에서는 LiCrO₂의 산화물로 되고 있으며, 이 LiCrO₂가 내식성향상에 중요한 보호피막의 역할을 하고 있는 것으로 사료 된다.

◆ 본 연구에 협력해 주신 일본 동북대학 I.Uchida 교수연구실에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 김귀열 외, "용융탄산염형 연료전지의 개발현황 및 기술과제", 대한전기학회 학술대회 논문집, 7, pp.251-254(1991)
2. 김귀열 외, "고온형 연료전지의 재료기술", 한국 전기전자재료학회지, 15, 3, pp.265-270(1992)
3. 연료전지 발전시스템 편집위원회, "연료전지 발전 system", OHM, '91/11, pp.106-110(1991)
4. 電氣學會, "燃料電池 發電", Corona, pp.51-71 (1994)
5. H.Urushibata, K. Sato, T. Murahashi and E. Nishiyama, "Molten Carbonate Fuel Cell Technology Development", *Abstract of Fuel Cell Seminar*, pp. 399-402(1988)
6. T.Murahashi, T. Tanaka and E. Nishiyama, "Molten Carbonate Fuel Cell Technology Improvement", *Extended Abstract of*

International Society of Electrochemistry, pp . 326-327(1989)

7. 김귀열외, "MCFC 분리판 부식특성연구", 한국 전기전자재료학회 학술대회논문집, 11, pp.190-193 (1995)
8. J. L. Smith, G. H. Kucera and A. P. Brown, "Argonne MCFC Cathode Development", *Proc. of 21st IECEC*, pp. 183-187(1986)
9. A. Pigeaud, C-Y. Yuh and H. Maru, "Optimization of Molten Carbonate Fuel Cell Electrolyte", *ibid.*, pp.193-197(1986)
10. J. B. Selman and T. D. Claar, "Molten Carbonate Fuel Cell Technology", *Proceedings of Symposium*, vol. 84-13(1984)
11. T. Tanaka et al "Molten Carbonate Fuel Cell Development and System Analyses", *Proc. of 21st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, pp.1100-1105(1986)
12. A.Sano, "Recent MCFC Development at Ishikawajima-Harima Heavy Industries", *JAPAN 21st*, '92/11, pp.108-109(1992)
13. K.Sato et al, "Comparision of Direct and Indirect Internal Reforming MCFC Stacks", *Abstract of Fuel Cell Seminar*, pp.40-43 (1990)
14. J. Ohtsuki et al , "Development of Indirect Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cell", *Abstract of Fuel Cell Seminar*, pp. 17-20(1992)

저자소개



김귀열

1959년 4월 20일생. 1982년 2월 조선대 공대 전기공학과 졸업. 1985년 8월 광운대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1989년 2월 동 대학원 전기공학과(박사). 1994년 1월-12월 일본 동북대학, 류슈대학 Post Doc. 1989년 현재 한국전기연구원 전기재료연구부 전기기술연구팀 선임연구원.