

## 코팅과 열처리가 연료전지 분리판의 내식성에 미치는 영향

### Effect of the Coating and Annealing on Noncorrosive of Fuel Cell Separator

김귀열<sup>1,a</sup>  
(Gwi Yeol Kim<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

The molten carbonate fuel cell has conspicuous feature and high potential in being used as an energy converter of various fuel to electricity and heat. However, the molten carbonate fuel cell which use strongly corrosive molten carbonate at 650 °C have many problem. One of the material problems is the severe corrosion of the metallic components, such as the separator. The effect of coating and annealing treatment on the corrosion for SUS 304 and SUS 430 which are the candidate materials for molten carbonate fuel cell hardware has been investigated in molten carbonate at 650 °C by using steady state polarization and electrochemical impedance spectroscopy method. It was found that the corrosion current of these SUS 304 and SUS 430 decreased with coating and annealing treatment.

**Key Words** : Fuel cell, Performance analysis, Separator, Noncorrosive material

#### 1. 서론

연료전지는 연료가 갖고 있는 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 장치로서 발전효율이 기존의 발전장치보다 10-25 % 더 높으며, 운전 중에 소음이 없고, 저공해 발전설비이기 때문에 환경문제를 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 다양한 용량으로 제작이 가능하여 적용범위가 넓다[1,2].

현재 연료전지의 개발에서 가장 중요한 과제로서 지적되고 있는 것은 전지본체의 높은 출력과 전지본체의 오랜 수명을 유지하는 것이다[3-5].

가령 탄산염 형 연료전지의 경우 전해질로서 사용되는 용융탄산염은 강한 부식성을 갖는다. 이것에 의한 전지구성 재료의 부식은 전해질의 소모, 내부저항의 증대, 가스흐름의 불 균일 등 전지성능을 저하시키고, 전지수명을 제한한다[3,4,6].

따라서 연료전지의 실용화측면에서 고내식성 재

료의 개발이 필요하지만 금속재료의 부식 등 해결하여야 할 점이 많다.

현재 전지 구성 재료에서 스테인레스 강(stainless steel)이 사용되고 있지만, 오랜 시간동안 운전 관점에서 불충분한 점이 많다. 따라서 내식성 향상을 위하여 용융 탄산염 중에서 산화물로서 안정하게 존재하는 Al과 Ti의 효과에 대하여 살펴본다[7,9].

연료전지의 발전량은 전지 단위면적당 수백 mW로 작기 때문에 전지제작 cost의 저감, 대면적화의 추구를 고려한 재료, 제법 및 성능평가법의 기술 확립이 필요하다[8].

근래 표면처리기술의 발전에 따라 여러 종류의 표면처리강판, 코팅재료가 많은 분야에서 이용되고 있다. 그 중에서도 Al계 도금강판은 내열성과 내식성을 가진 재료로서 자동차, 건축자재, 가전제품 등의 분야에서 널리 사용되고 있다[10]. 특히 용융탄산염 연료전지는 wet seal 부분에 Al코팅, separator 판에 이용되고 있는 Al/SUS, Ni/SUS 재료 등의 표면처리기술이 사용되고 있다[3,6].

본 연구에서는 용융 탄산염 중에서 Al, Ti계 코팅재료의 코팅과 열처리가 연료전지 분리판의 내식성에 미치는 영향을 조사하였다.

1. 울산대학교 전기전자정보시스템공학부  
(울산시 남구 무거2동 산29)

a. Corresponding Author : gwiyeol@ulsan.ac.kr  
접수일자 : 2007. 8. 31  
1차 심사 : 2007. 10. 15  
심사완료 : 2007. 10. 23

표 1. 실험시편.

Table 1. The experimental specimens(기판: SUS 430).

시편명	시편(1)	시편(2)	시편(3)	시편(4)
위면	Ti*	Ti**	Al	TiN
아래면	-	-	Ti*	Ti*

단, 코팅방법 및 조건은

Ti\* : Ti-ADIP bias전압 -250 V

Ti\*\* : Ti-ADIP bias전압 0 V

Al : vapor deposition

TiN : Ti-ADIP+N<sub>2</sub> bias전압 -250 V 임.

## 2. 실험

시편은 코팅재료로서 SUS304에 10 μm Al을 코팅한 것(SUS304+10Al라 칭함), SUS430에 기상도금법에 의한 시편(1)Ti, 시편(2)Ti, 시편(3)Al(위면)/Ti(아래면)2층, 시편(4)TiN/Ti 2층을 코팅한 것의 5가지로 하였다. 한편 시편(1)~(4)의 차이는 표 1에 정리하였다.

모든 시편은 판재로부터 절단하여 알코올과 증류수로서 깨끗이 세척한 후, 건조기에서 건조시켜 사용하였고, 시편표면에 구멍을 뚫어 Φ0.3 mm크기의 금선을 연결하였다. 또한 이들 시편 중 900 °C에서 5시간 진공열처리를 하여 그 영향을 조사하였다.

실험 장치는 고온에서 실험을 위하여 셀 외부에 투명석영 유리를 사용하였다. 즉 셀 뚜껑은 파이렉스 유리를 사용하고 있으며, 분위기 가스를 일정한 압력에서 유지하기 위하여 밀착성에도 주의를 하였다.

그리고 용융탄산염은 강한 부식성을 나타내므로 유지하기 위해서 고 순도 알루미늄 도가니를 사용하였으며, 안전성을 고려하여 2중으로 하였다.

한편 온도검출에는 열전대를 사용하여 고 순도 알루미늄 보호관에 넣어 용체 중에 침적시켰으며, 실험장치의 가열에는 kantal 선을 사용하여 원통형 전기로를 이용했다.

3개의 전극 중에서 먼저 동작(working)전극은 각종 시편에 작은 구멍을 뚫어 금선으로 연결하여 완전 침적상태에서 측정을 하였다. 그리고 대(counter)전극은 직경 Φ 1 mm의 금선을 코일 상으로 하였다.

참조(reference)전극은 외경 Φ 5 mm 와 Φ 10 mm의 고순도 알루미늄 관을 사용한 2중관 3조로 되어 있으며, 내관을 통하여 O<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> 가스를 도입하고 내관과 외관의 틈으로부터 배기된다.

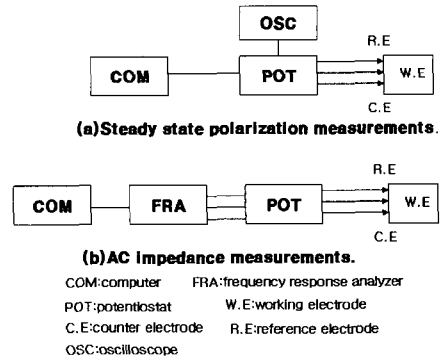


그림 1. 정상 분극과 임피던스 측정의 블록다이어그램.

Fig. 1. Block diagrams of steady state polarization and AC impedance measurements.

내관에서는 금선을 통하여 그 선단의 금이 참조전극 실내의 탄산염 용체에 침적되어 있다. 참조전극과 동작전극과의 연결부분은 외관의 낮은 부분에 열린 작은 구멍을 금으로 실링 한 것이다.

그림 1은 교류임피던스 와 정상 분극 측정에 사용한 장치를 나타낸다. 즉 Potentiostat(POT)은 Solartron 1286을 사용하고, OSC는 디지털 오실로스코프(oscilloscope)이며, 주파수응답분석기(FRA)는 Solartron 1250을 사용했다. Solartron 1286은 GP-IB 인터페이스를 갖는 측정기이며, 컴퓨터제어(COM)에 의해서 자동측정이 가능하며 측정된 데이터는 GP-IB를 사용하여 컴퓨터에 전송되어 저장하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 그림 1의 정상 분극 측정법을 이용하여 분리판 재료의 내식성평가를 위해서 (62+38)mol% (Li+K)CO<sub>3</sub> 용융 탄산염 중에서 측정한 정상 분극 곡선이며, SUS304의 부식전류의 변화를 나타내었다.

이 분극곡선에서 Tafel 외추 법에 의해 얻어진 부식전류(icorr)는 SUS304모재와 10 μm Al을 코팅한 시편을 비교하여 보면, 코팅한 시편이 더욱 감소함을 알 수 있다. 따라서 코팅을 함으로서 내식성의 향상이 기대된다.

또한 열처리의 영향을 알아보기 위하여 미열처리 시편과 900 °C에서 5시간 진공열처리를 한 SUS304+10Al 시편을 측정한 결과, 이 정상 분극 곡선으로부터 열처리한 시편의 부식전류가 크게 감소하였다. 따라서 부식이 잘 일어나지 않는 내식

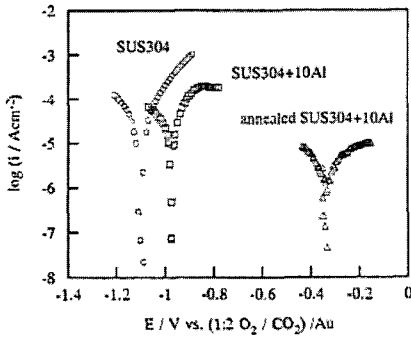


그림 2. SUS304의 정상 분극 곡선.  
Fig. 2. Steady state polarization curves of SUS304.

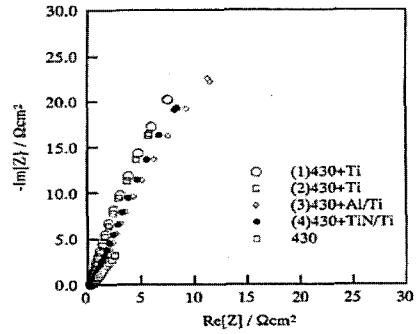


그림 4. SUS430의 임피던스 스펙트라.  
Fig. 4. EIS spectra of SUS430.

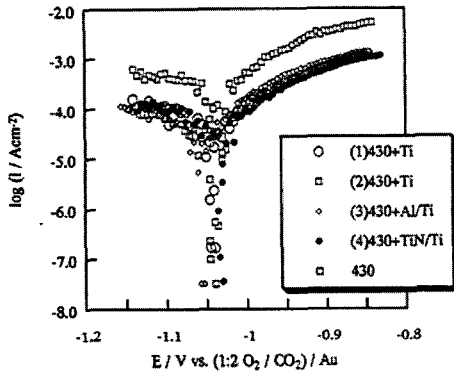


그림 3. SUS430의 정상 분극 곡선.  
Fig. 3. Steady state polarization curves of SUS430.

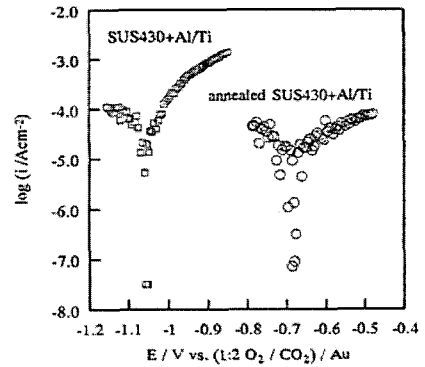


그림 5. SUS430+Al/Ti의 정상 분극 곡선.  
Fig. 5. Steady state polarization curves of SUS430+Al/Ti.

성이 우수함을 알 수 있다.

용융 탄산염 중에서 Al은  $LiAlO_2$ 로서 안정하게 존재하며, 이 산화피막에 의하여 내식성이 향상된다고 생각된다. 연료전지의 wet seal 부분에 균일하고 치밀한 Al 코팅이 필요하고, 용융 Al 도금 후 화학 처리나 확산처리에 의한 균일화가 시도되고 있다.

그리고 이 실험 결과에서 알 수 있는 바와 같이 Al 코팅은 용융 탄산염 중에서 효과적이지만, 합금화하는 편이 내식성의 향상에 더욱 기대되는 것으로 생각된다. 이것은 코팅법이 금속표면에 존재하는 미세한 구멍 등의 영향을 대단히 받기 쉽기 때문이라 사료된다.

그림 3은 SUS430 및 SUS430에 4가지의 다양한 조건으로 제작한 시편의 정상 분극 곡선을 나타낸다. 기본재인 SUS430에 비하여 코팅을 함으로써 부식전류의 감소를 알 수 있다.

그러나 다양한 조건의 코팅을 했지만 큰 차이는 알 수 없었다. 전 코팅재료에 대하여 코팅부분은 안정한 산화피막으로 되고, 그렇지만 기재(SUS430)의 단면에 부식거동이 일어날 가능성은 있다.

그림 4는  $CO_2$ 가스분위기에서 SUS430 계의 교류 임피던스법(EIS)에 의하여 얻어진 Cole-Cole plot을 나타낸다. 측정주파수 범위는 1 Hz에서 10 kHz까지이다. 여기에서도 정상 분극 곡선과 같은 결과를 얻었는데, 코팅 처리한 시편들(시편1~4)이 기재(SUS430)보다도 임피던스의 절대 값이 크기 때문에 내식성이 향상됨을 알 수 있다. 그렇지만 코팅재료들을 사용한 즉 시편1에서 시편4사이 큰 차이는 알 수 없었다.

그림 5는  $(62+38)mol\%$   $(Li+K)CO_3$  용융 탄산염 중에서 SUS430+Al/Ti와 Al/Ti 열처리재료의 정상 분극 곡선이다. 이 곡선으로부터 Tafel 외추 법에

의해서 부식전류(icorr)를 추정해 볼 수 있다. 즉 Al/Ti 열처리시편은 부식전위(Ecorr)가 anode로 이동하고, 부식전류의 감소가 보였다.

이것은 열처리에 의하여 표면의 Al이 여러 부분으로 확산했기 때문이라 생각된다. 이로부터 열처리를 함으로서 부식전류의 감소 즉 내식성의 향상을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구는 SUS304 및 SUS430 시편을 작동온도 650 °C, (62+38)mol% (Li+K)CO<sub>3</sub> 용융 탄산염 중에서 정상 분극법과 교류 임피던스 법을 이용하여 내식성에 미치는 코팅과 열처리의 영향을 분석하였다.

시편 SUS430 은 티타늄 코팅을 함으로서 임피던스의 변화 즉 우수한 내식성을 확인하였으며, 열처리를 함으로서 더욱 부식전류가 감소하였다.

한편 SUS304 는 알루미늄을 코팅함으로서 알루미늄 코팅의 영향으로 부식전류의 감소를 확인하였으며, 따라서 내식성이 향상됨을 알 수 있었다. 또한 열처리를 함으로서 내식성의 우수성이 확연히 증대함을 알 수 있다.

#### 참고 문헌

[1] N. Q. Minh and T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cell", Elsevier, p. 120, 1995.

[2] Leo J. M. J. Blomen and Michael N. Mugerwa, "Fuel Cell Systems", Plenum, p. 310, 1993.

[3] 김귀열, "용융 탄산염형 연료전지의 연구동향", 전기전자재료학회논문지, 9권, 8호, p. 851, 1996.

[4] 김귀열, "연료전지 자동차용으로 기대되는 PEFC 기술현황", 전기전자재료, 12권, 2호, p. 34, 1999.

[5] W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gasteiger, "Handbook of Fuel Cells", John Wiley & Sons, p. 178, 2003.

[6] US Department of Energy, "Fuel Cell Handbook", John Wiley & Sons, 5th edition, p. 93, 2000.

[7] T. Fukui, H. Okawa, S. Ohara, and M. Naito, "Performance of NiO cathode covered with LiCoO<sub>2</sub> for MCFC", 2000 Fuel Cell Seminar, p. 663, 2000.

[8] F. Zenith and S. Skogestad, "Control of fuel cell power output", Journal of Process Control, p. 333, 2007.

[9] J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems", John Wiley & Sons, p. 114, 1987.

[10] 이봉주, "고 정밀급 박막저항을 위한 NiCr/NiCrSi 박막의 제조 및 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 20권, 6호, p. 520, 2007.