[논 문] 한국재료학회지
Kor. J. Mater. Res.
Vol. 18, No. 5 (2008)

DOI: 10.3740/MRSK.2008.18.5.259

용융탄산염 연료전지 Anode부 집전판의 부식특성

한원규 · 주정운 · 신정철* · 강성군† · 전중환 · 임희천*****

한양대학교 신소재공학부, *한양대학교 철강공정 및 응용연구소
**포항산업과학연구원, ***한전 전력연구원

Corrosion Behavior of Anode Current Collectors in Molten Carbonate Fuel Cells

Won-Kyu Han, Jeong-Woon Ju, Jung-Cheol Shin*, Sung-Goon Kang†, Joong-Hwan Jun**, Hee-Chun Lim***

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, South Korea
*Research Institute of Steel Processing & Application, Hanyang University, Seoul 133-791, South Korea
**Research Institute of Science &Technology
***Korea Electric Power Research Institute, Daejeon 305-380, South Korea

(2008년 3월 10일 접수 : 2008년 5월 6일 채택)

Abstract The corrosion and degradation factors of a current collector in a molten carbonate fuel cell (MCFC) were investigated to determine the optimized coating thickness of nickel on STS316L. The results show that the surface morphology and electrical properties depended on the nickel coating thickness. The surface morphology gradually changed from a flat to a porous structure along as the nickel coating thickness decreased, and the electrical resistance of the nickel-coated STS316L increased as the nickel coating thickness decreased. This can be attributed to the diffusion of elements of Fe and Cr from the substrate through the nickel grain boundaries. Additionally, carburization in the metal grains or grain boundaries in an anodic environment was found to influence the electrical properties due to matrix distortion. The resistance of Cr-oxide layers formed in an anodic environment causes a drop in the potential, resulting in a decrease in the system efficiency.

Key words molten carbonate fuel cell (MCFC); corrosion; STS316L; nickel.

1. 서 론

용융탄산염 연료전지에서 분리판은 각 단위전지의 anode와 cathode를 분리시키는 구성요소로서 단위전지에 공급되는 가스를 분배하고 전해질을 밀봉하는 역할을 하며, 단위전지에서 전기화학 반응으로 생성된 전기를 집전하여 발전 용량을 높이는 역할을 하는 매우 중요한 구성요소이다. 용융탄산염에서 사용되는 금속계 분리판 재료로는 비교적 내산화성 및 내식성이 좋은 STS316L 이나 STS310S을 사용하고 있다. 그러나 MCFC 경우 전지의 작동온도가 650°C의 고온이며, 부식성이 강한 용융탄산염을 전해질로 사용하므로 분리판 및 집전판 등의 분리판 구성요소에 부식이 발생하게 된다. 특히 분리판부의 부식현상은 전해질 중의 Li 이온을 소모시켜 전해질의 손실을 가져올 뿐만 아니라 집전판 간의 전기전도도를 떨어뜨린다. 그 결과 전지의 내부저항을 증가시켜 장기 운전시 전지 성능을 저하시키는 원인이 되므로 용융탄산염 연료전지의 실용화를 위하여 반드시 해결 되어야 할 과제이다.[1,2)]

이러한 퇴화현상의 원인으로 크게 2가지로 해석되고 있다. 첫번째로는 부식성이 강한 전해질로 인하여 집전판 표면이 부식 되어 다양한 형태의 산화물을 형성하여[3)] 분리판의 집전효율을 떨어뜨리며, 두번째로는 용융탄산염 연료전지가 고온(650°C)에서 작동하므로 모재의 주요 구성원소인 Fe, Cr등이 표면으로 확산되어 전해질 및 산소와 반응하여 산화물을 형성하게 된다.[4)] 이렇게 형성된 산화물의 종류따라 집전체의 전기전도도에 영향을 미치게 된다.

이러한 문제를 해결하기 위해서 anode환경에서 열역학적으로 안정한 nickel을 스테인리스강판에 cladding하는 방법이 검토되어 왔으나 Ni cladding에 의한 제조비의 상승이 상용화에 걸림돌로 지적되고 있다.[5)]

본 연구는 용융탄산염 연료전지 집전부에 40,000시간 연속운전에 요구되는 니켈의 최적 코팅 두께를 평가하고자 하였다. 또한 모재의 주요 구성원소인 Fe, Cr 등의 확산거동 및 표면조직 변화와 집전능력과의 상호 관계에 대하여 연구 하고자 하였다. 이러한 결과를 바탕으로 집전판의 주요 열화인자를 조사하여 향후 집전판용 합금제조시의 기초자료로 사용하고자 한다.

†Corresponding author
E-Mail : rajadragons@empal.com (S. -G. Kang)

2. 실험 방법

STS316L에 Ni을 약 10, 25, 45 μm 두께로 전기 도금한 시편을 $30 \times 40\ \mu m^2$의 크기로 절단한후 시편 상단부에 ϕ4 μm 크기의 hole을 형성 하였다. 그 후 아세톤 및 증류수로 초음파 세척하였으며, stainless 선재로 각 시편을 결합한 후 Fig. 1과 같이 제작한 실험장치에 장입하였다. 650°C의 고온과 용융탄산염의 부식성을 고려하여 chamber는 내식성이 강한 STS310S을 사용하였으며, 안전성을 고려하여 탄산염 융체를 유지할 수 있는 고순도 Al_2O_3 도가니를 사용하였다. 전해질 조성은 Li_2CO_3와 K_2CO_3를 공정점 조성인 62 : 38 mol%을 볼밀로 2시간 동안 혼합하여 사용하였다. Anode 분위기는 70% H_2 / 18% CO_2 / 12% H_2O의 조성으로 혼합하여 알루미나 튜브를 통해 전해질을 거쳐 유입되게 하였다. 실제 MCFC에서는 current collector 부가 전해질과 직접 접촉하지 않기 때문에 각 시편은 비등하는 전해질 표면보다 약 5 cm 상단에 설치하였다. 승온 및 냉각속도는 2°C/min 로 조정하여 열충격에 의한 Al_2O_3 도가니의 파손을 억제하고자 하였다.

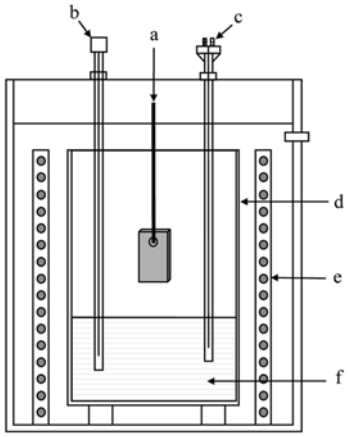

Fig. 1. Schematic diagram of furnace system for corrosion tests in MCFC anodic environment; a) sample, b) gas inlet, c) thermocouple, d) alumina container, e) heating element and f) carbonate mixture.

MCFC anode측 current collector 분위기에서 약 10,000 시간까지 모사실험 한 후 각 시편의 미세구조 및 전기적 특성을 평가하였다. 모사실험후 산화물의 미세구조 및 조성은 SEM (Scanning Electron Microscope), EDS (Energy Dispersive x-ray Spectrometer), XRD (X-ray Diffraction)을 운용하였다. 전기적 특성은 자체제작한 전기전도도 장치를 이용하여 상온에서 평가 하였으며, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)을 이용하여 STS316L의 주요 구성원소의 산화상태를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조 분석

3.1.1 전해질의 영향

650°C MCFC anode 가스 분위기에서 열처리 시간 및 Ni 코팅 두께(10, 25, 45 μm)에 따라 표면 조직의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 10 μm 두께의 니켈을 가지는 시편을 열처리 시간대 별로 살펴보면, 열처리 시간이 증가할수록 시편 표면에 많은 기공이 분포되어 있음을 관찰할 수 있다. 반면 같은 시간 열처리한 시편의 경우 Ni 코팅 두께가 증가할수록 기공의 함유량이 적어지는 것을 확인

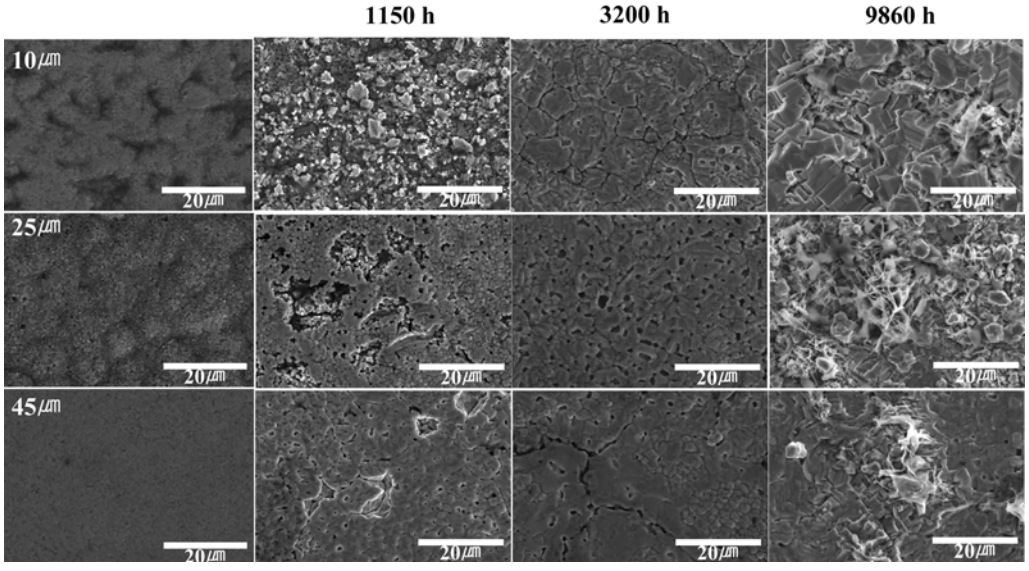

Fig. 2. Surface morphology as function of annealing time and nickel coating thickness in MCFC anodic environment.

할 수 있다.

일반적으로 니켈의 경우 산화성 분위기에서는 식 (1)에서 나타낸 것과 같이 CO_2와 반응하여 기공을 (Ni^{2+}(용해됨)) 형성하는 것으로 알려져 있다. 그러나 anode분위기에서 식(1)과 같은 반응이 일어나기 위해서는 표면에 NiO이 지속적으로 존재하여야 된다. 그러나 Vossen 등

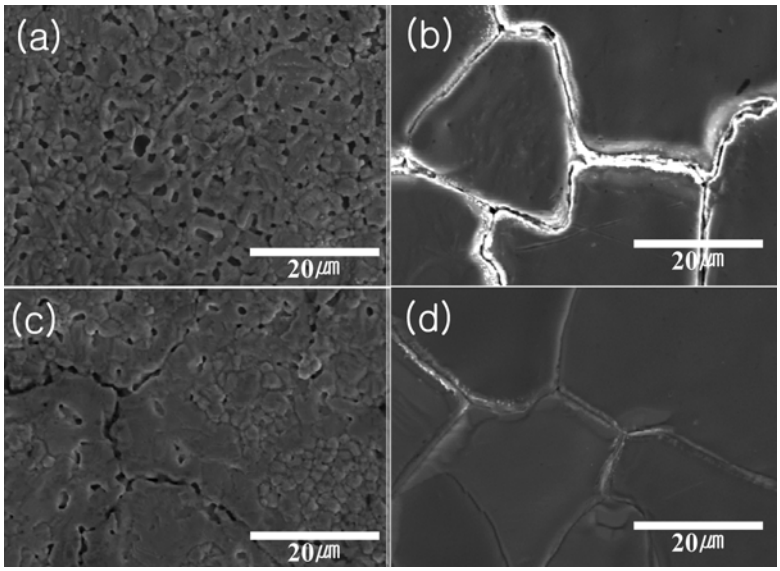

Fig. 3. Surface morphology of nickel coated STS316L after 3200 h in different environment; a) MCFC anodic condition, b) vacuum condition.

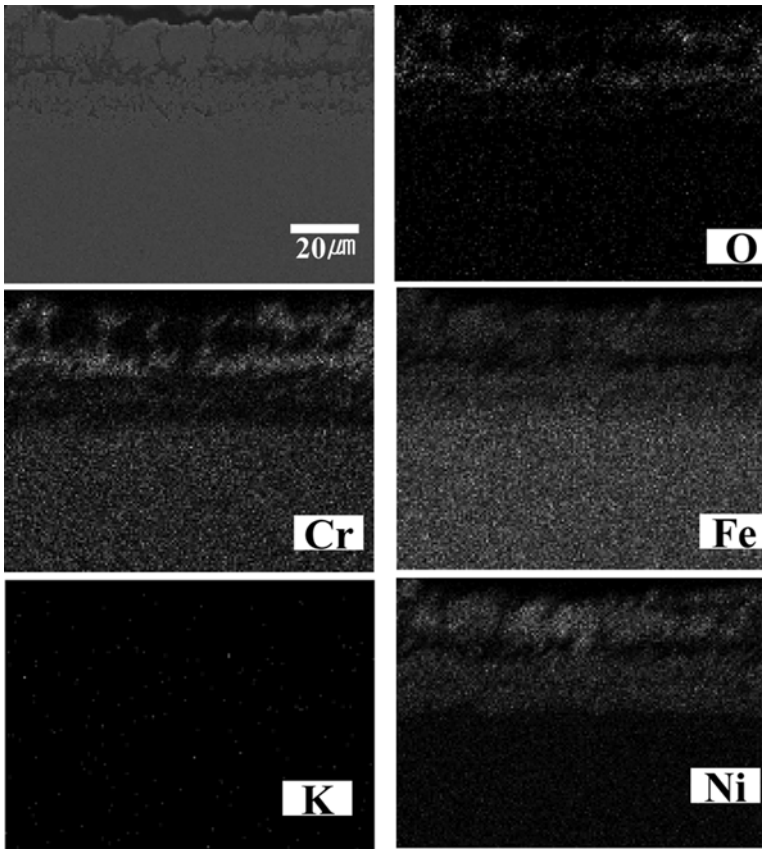

Fig. 4. Map of elements in nickel layer after 9800 h of corrosion in anode environment.

의[6] 연구에 따르면 anode분위기에서 식(2)~(3)에서 나타난 것 처럼 표면에 NiO, $NiNiO^{3+}$이 형성되나, 전기화학적 반응결과 생성되는 전자로 인하여 Ni로 재 환원이 일어난다고 하였다. 또한 재환원시 표면에 요철이 형성되, 접촉저항을 증가시키는 원인임을 지적하였다. 그러나 이러한 결과는 Ni두께에 따라 표면형상의 변화를 설명하기에는 부족하다고 생각된다.

$$NiO + CO_2 \leftrightarrow Ni^{2+} + CO_3^{2-} \quad (1)$$

$$Ni + CO_3^{2-} \rightarrow NiO + CO_2 + 2e^- \quad (2)$$

$$Ni_{NiO}^{2+} \rightarrow Ni_{NiO}^{3+} + e^- (\text{solid-state reaction}) \quad (3)$$

니켈 코팅된 STS316L의 기공 형성 원인을 찾아 내기 위하여 25, 45 μm의 Ni 코팅 두께를 가지는 시편을 anode 가스 분위기에서 3,200 시간 처리후의 표면조직과 진공중에서 3,000시간 열처리한 후의 표면 조직의 비교 결과을 Fig. 3에 나타내었다. 진공에서 열처리된 Ni–코팅된 STS316L의 경우 grain 내부에는 어떠한 기공도 관찰되지 않았다. 그러나 anode 가스 분위기에서 열처리한 시편의 경우는 grain 내부에 많은 기공이 관찰된다. 이와 같은 결과와 Fig. 2의 결과를 종합해 볼 때 기공의 형성은 STS316L기지로부터 Ni도금층으로 확산되는 원소가 anode가스 분위기 및 전해질과의 반응에 의한 것으로 생각 할 수 있다.

STS316L에 Ni을 10 μm두께로 전기도금한 시편을 9,860 시간동안 anode 가스분위기 에서 열처리한 시편의 단면조직과 Fe, Cr, O의 확산 경로를 나타낸 EDX mapping결과를 Fig. 4에 나타내었다. 단면조직을 보면 Ni 코팅층이 큰 결정으로 구분 되어짐을 볼 수 있다. 또한 이 결정계면을 통하여 Fe, Cr경우 표면으로, O는 기지내로 확산이 일어남을 확인 할수 있다.

열처리 시간에 따라 Fe, Cr, Ni, O의 표면확산량을 EDX을 사용하여 측정 하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나

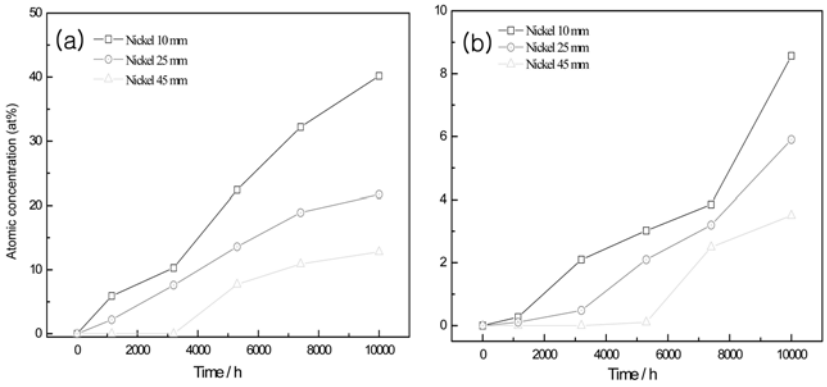

Fig. 5. Fe,Cr atomic concentration in nickel layer at various annealing times in MCFC anodic environment.

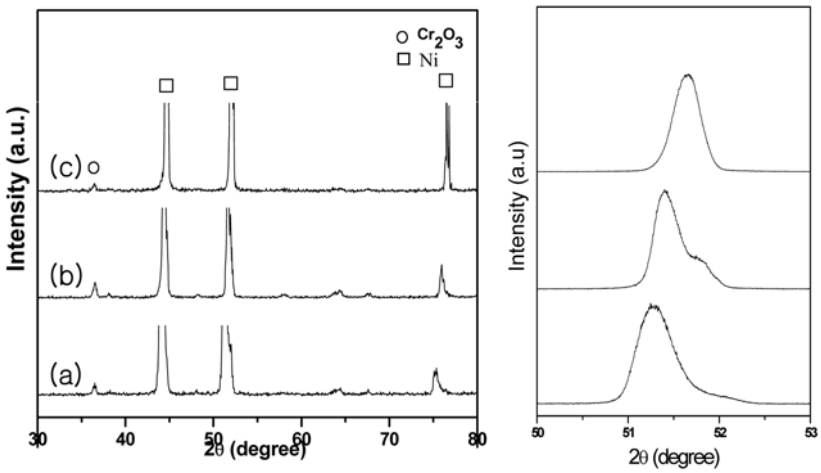

Fig. 6. XRD patterns of the various nickel coating thickness after corrosion test performed at 650 °C for 9860 h in MCFC anodic environment.

타내었다. 여기서 STS316L의 주요 원소중의 하나인 Ni은 anode가스분위기에서 매우 안정하므로 고려하지 않았다. 측정 결과 9860시간이 경과후 10 μm Ni도금된 STS316L의 경우 표면구성성분(Fe, Ni, Cr, O)중 Fe분률이 약 40 at%이나, Ni코팅두께가 25, 45 μm로 증가 하면 Fe분률은 20 및 12 at%로 감소하였다. 한편 Cr의 경우는 Ni도금 두께가 증가하면서 9, 6, 3.5 at%로 각각 감소하였다. 따라서 Ni도금두께가 증가하면 표면 기공율이 감소하는 이유는 기지로부터 표면으로 확산하는 원소중 Fe 혹은 Cr과 관련이 있다는 것을 알 수 있다.

Vossen 등은[7] (4)~(6)에 나타낸 것처럼 Fe의 경우 전해질 주성분인 CO_3^{2-} 및 Li^+ 과의 반응으로 Li, Fe산화물을 형성한다고 하였다. 또한 P. Biedenkopt등은[3] 이러한 산화물은 CO_2 분압에 의해서 FeO_2^- 또는 Fe^{3+}으로 전해액에 분해되어 기공을 형성한다고 하였으며, Cr의 경우 식 (7)~(8)에 나타낸 것과 같이 전해질과의 반응으로 $LiCrO_2$로 변하며, 다시 Cr_2O_3상으로 변한다고 주장하였다.

$$Fe + CO_3^{2-} \rightarrow FeO(ss) + CO^2 + 2e^- \quad (4)$$

$$Fe + Li^+ + 2CO_3^{2-} \rightarrow LiFeO_2(ss) + 2CO2 + 3e^- \quad (5)$$

$$FeO(ss) + Li^+ + CO_3^{2-} \rightarrow LiFeO_2(ss) + CO_2 + e^- \quad (6)$$

$$2Cr + 3CO_3^{2-} + Li_2CO_3 \leftrightarrow 2LiCrO_2 + 4CO_2 + 6e^- \quad (7)$$

$$2Cr + LiCrO_2 + 1.5 \leftrightarrow CO_3^{2-} + Cr_2O_3 + 0.5Li_2CO_3 + CO_2 + 3e^- \quad (8)$$

이러한 주장은 본 실험에서 나타나는 현상을 잘 설명한다. 즉 용융탄산염이 모재에서 확산되어 나온 Fe와 반응하여 Fe산화물을 형성하며, 이렇게 형성된 산화물은 산화 및 용해의 장벽으로 작용하지 못할 뿐만 아니라 전해질에 의해 분해되어 표면에 기공을 형성하게 된다. 또한 Cr의 경우 최종적으로 Cr_2O_3로 변하며 표면의 기공형성에는 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. 한편 표면기공이 Ni 도금층이 탈락하여 기지 금속이 나타나는 것이 아닌가 하는 추측도 되었으나 SEM으로 넓은 부분을 관찰하여도 Ni의 도금층의 탈락은 관찰되지 않았다.

3.1.2 H_2O 영향

앞에서는 전해액에 의한 산화를 설명하였다. 전해질 이외에 다른 산화원이 존재 할수 있는데 이는 Anode에서 전기화학반응 결과로 생성되는 물(H_2O)이다. 이러한 물의 존재는 식 (9)에서 알수 있듯이 산소의 공급원으로 작용하게 된다.[5] 엘림감 도표를 보면 650°C에서 산소의 평형분압을 고려해 볼때, Fe는 Fe_3O_4으로 산화시킬수 있으

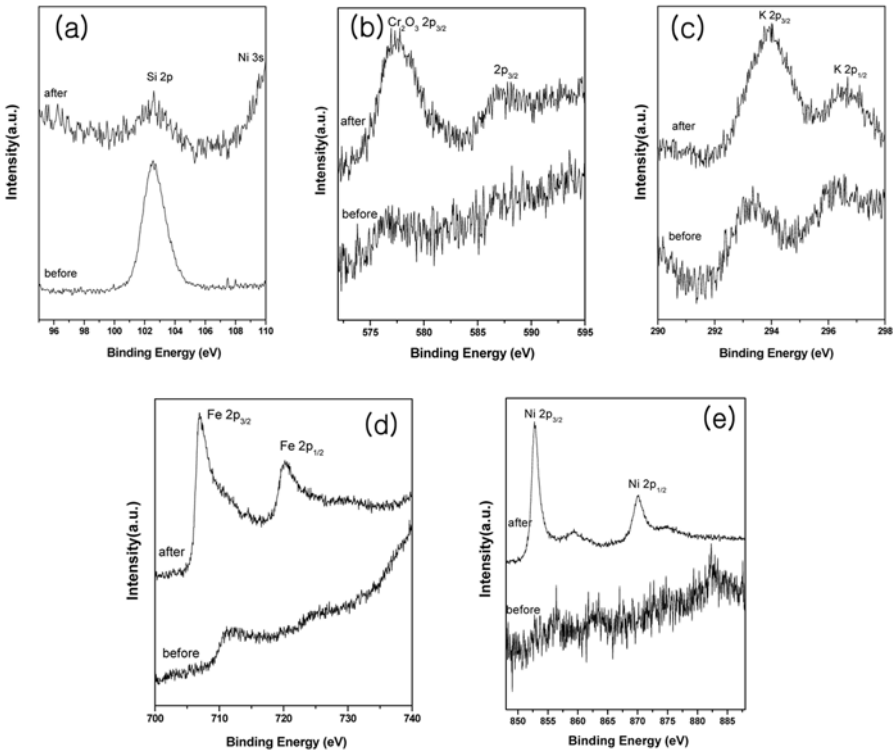

Fig. 7. XPS spectra of nickel (10 μm)-coated STS316L specimen before and after ion etching performed at 650 °C for 9860 h in MCFC anodic environment.

며, Cr은 Cr_2O_3로 산화가 가능하다. 앞의 Fig. 4의 EDX mapping결과 grain boundary에서 전해질의 주성분인K은 검출되지 않았다. 이러한 결과는 결정계면을 통해서 모재쪽으로 확산해 들어가는 O은 전해질과의 반응에 의한 O이온이 아니라, 수증기의 분해로 발생한 O이온인 것으로 생각된다. 또한 이렇게 발생된 O는 코팅막의 grain boundary을 통해 기지상으로 확산해 들어와서 Cr을 산화시키는 것으로 생각된다.

$$H_{2(g)} + 1/2\ O_{2(g)} \leftrightarrow H_2O_{(g)} \quad (9)$$

3.2 상 분석

앞 절에서 전해질 및 산소에 의해서 산화된 시편이 어떠한 상으로 존재하는지 확인하기 위해 XRD분석결과를 Fig. 6에 나타내었다. 9,860시간이 경과된 시편의 XRD 측정 결과 10, 25및 45 μm의 니켈 코팅층을 가지는 시편 모두 에서 Cr_2O_3가 검출 되었으며, 그 이외에는 Ni-Fe의 γ상만이 측정되었다. Cr의 경우 전해질과 수증기로부터 발생한 산소에 의해서 Cr_2O_3로 산화된 것으로 생각되며, Ni-Fe상의 경우 Ni코팅 두께가 감소 할수록 저 각으로 이동 하는 것으로 볼 때 Ni코팅층으로 Fe가 확산하여 Ni의 면간거리에 영향을 주기 때문이라 사료된다.

3.3 표면 분석

집전부에서 처음으로 전자의 집전이 시작되는 곳은 표면 이다. 그러므로 집전체의 최상층의 표면상태를 알아볼 필요가 있다. XRD 및 EDX분석으로는 표면 상태를 측정할 수 없음으로 XPS을 측정하였으며, 확인한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 실험한 직후의 표면상태는 전해질로부터 증발된 K이 검출 되었으며, Fe, Cr은 산화된 상태로 존재하였다. 또한 Ni의 경우 검출이 잘 되지 않았는데 이는 전해질이 표면을 덮고 있기 때문이라 생각된다. 한편 Si이 특이하게 검출이 되었는데, 이는 STS에 미량 함유되어 있는 Si이 외부로 확산하여 표면에서 SiO_2을 형성한 것으로 생각된다. 표면의 오염물을 제거하기 위해서 ion gun을 사용하여 약 100 Å정도 에칭한 후 XPS를 재 측정하면 Ni는 산화되지 않은 상태로 존재함을 확인 하였으며, Fe의 경우 단일원소인 Fe와 Fe-oxide가 공존하고 있음을 확인 할 수 있었다. 또한Cr의 경우 Cr_2O_3로 존재하는 것을 확인 하였다. Si의 경우 에칭전보다 intensity가 작아지기는 하나 여전히 SiO_2상태로 존재하는 것 으로 나타났다.

결론적으로 Fig. 8와 같은 모식도로 표면 구성상태를 나타낼 수 있다. 즉 Fe, Ni는 순수한 금속 또는 일부 산화된 상태로 존재하기 때문에 전자 집전시 저항체로의 역할이 힘들 것으로 보이며, Si의 경우 SiO_2로 존재 하기 때문에 매우 큰 저항체로 작용하나 그 양이 미미하여 저

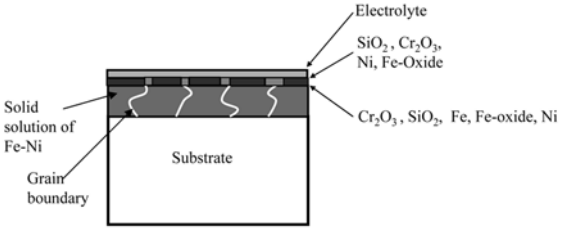

Fig. 8. Schematic representation of oxide scale formed on nickel-coated STS316L after 9600 h exposure times.

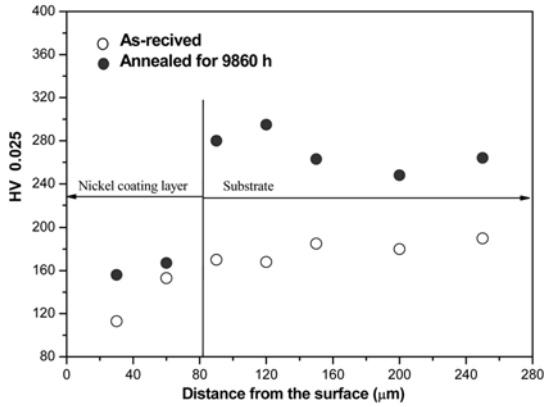

Fig. 9. Effect of carburization on hardness of nickel-coated STS316L in MCFC anodic environment.

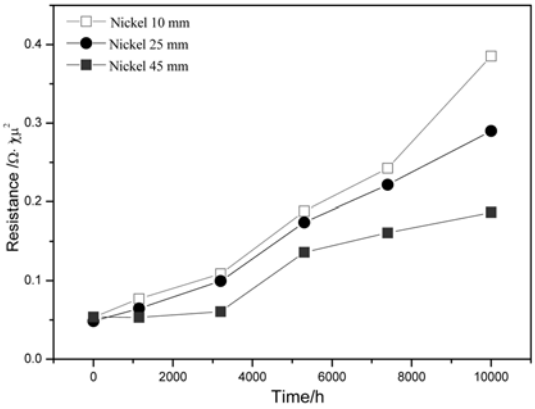

Fig. 10. Electrical resistance of a various nickel-coating thickness on STS316L.

항체의 주요 인자로 보기에는 힘들다. 따라서 전체적인 집전 효율을 결정하는 인자는 Cr_2O_3의 분포 및 양으로 생각된다.

3.4 Carburization

MCFC anode의 주요 구성원소인 CO_2와 H_2분위기에서 장시간 노출시 집전판에 Carburization이 일어날수 있다.[8]

Fig. 9에 45 μm의 니켈코팅두께를 가지는 시편을 9,860시간 열처리한 시편의 hardness값을 깊이 방향으로 나타내었다. 최초 입수된 시편의 경우 코팅층 부분의 hardness는 120 정도이며, 모재쪽으로 들어갈수록 약 160정도의 값을 나타내었다. 그러나 모사실험후 경도값은 니켈코팅층의 경우 약 160 정도였으며, 모재쪽은 평균적으로 250 정도를 나타내었다. 이와같은 경도의 증가는 탄소가 침입되어 모재의 취성을 증가시켜 기계적 특성을 저하시키는 요인이기도 하지만,[4] 결정격자를 뒤틀리게 하므로 접촉저항을 증가시키는 요인으로도 작용할 것으로 생각된다.

3.5 전기전도도 평가

Ni 코팅 두께가 다른 3종의 시편에 대하여 열처리(모사실험)시간에 따른 접촉저항값의 변화를 Fig. 10에 정리하였다. 열처리 시간이 증가할수록 접촉저항이 증가 하였으며, Ni코팅 두께가 두꺼울수록 접촉저항값은 뚜렷하게 감소함을 알 수 있다. 이와 같은 접촉저항값의 변화는 열처리 시간에 따른 Ni코팅층의 미세구조변화와 같은 경향성을 보이고 있다. 또한 열처리시간에 따른 경도증가의 영향도 무시할 수 없다고 생각된다. 45 μm Ni 코팅 두께를 가지는 STS316L의 경우 9,860시간 열처리후의 접촉저항은 0.180Ω cm^{2}이며, 이 값은 cathode집전판의 허용값으로 보고된 0.05~0.15Ω cm^2 높은 값을 보인다.[9] 따라서 MCFC상업화 운전 40,000시간 목표을 달성하기 위해서는 Ni도금량은 최소45 μm 이상 되어야 한다고 생각된다. 현재 90 μm Ni cladding 재에 대한 평가도 진행중이다.

4. 결 론

본 연구에서는 용융탄산염 연료전지 집전부에 40,000시간 연속운전에 필요한 니켈의 최적화 코팅 두께 및 열화 인자에 대하여 연구하였다. 용융탄산염이 존재하는 Anode 분위기에서 니켈코팅된 STS316L의 경우 운전시간이 증갈수록 접촉저항값 및 표면형상이 나빠지며, 니켈코팅두께가 증가할수록 보다 낮은 접촉저항값 과 평활한 표면상태를 보인다. 이러한 결과을 보이는 이유로 Fe, Ni, Cr, Si 등의 산화로 인한 것으로 생각되었으나, 조사 결과 Fe, Ni의 경우는 단일 원소 혹은 일부가 산화물로 존재하는 것을 확인할 수 있었으며, 오직 Cr, Si만이 Cr_2O_3 및 SiO_2 존재하여 내부저항을 증가시키는 요인으로 밝혀졌다. 또한 탄화로 인한 탄소의 확산 역시 내부저항증가의 한 원인으로 생각된다.

감사의 글

이 연구는 산업자원부 및 전력발전기금의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. P. P. Huijsmans, G. J. Kraaij, R. C. Makkus, G. Rietveld, E. F. Sitters, H.Th.J. Reijers, J. Power Sources, **86**, 117 (2000).
2. B. Bergman, C. Lagergren, G. Lindbergh, S. Schwartz, B. Zhu, J. Electrochem. Soc., **148** (1), A38 (2001).
3. P. Biedenkopf, M. Spiegel, H. J. Grabke Electrochimica Acta, **44**, 683 (1998).
4. P. Capobianco, P. Guarnone, M. Leonini, A. Torazza, High temperature corrosion in molten carbonate fuel cells for power generation, in Proceedings of the International AIM/NACE Conference, (Venice, May 18–19, 2000) p.189.
5. S. Randstr¨om, C. Lagergren, P. Capobianco, J.Power Sources, **160**, 782 (2006).
6. J.P.T. Vossen, L.Plomp, J.H.W, de Wit, J.Electrochem. Soc., **141**, 3040 (1994).
7. J. P. T. Vossen, R. C. Makkus, J. H. W. de Wit, J. Electrochem. Soc., **143**, 66 (1996).
8. G. Durante, S. Vegni, P. Capobianco, F. Golgovici, J. Power Sources, **152**, 204 (2005).
9. I. Parezanoviæ, E. Strauch, M. Spiegel J. Power Sources, **135**, 52 (2004).