

용융탄산염 연료전지에서 양극측 분리판의 부식기구 해석

박형호 · 이민호* · 이규택

전북대학교 공과대학 금속공학과

*광양대학 제철금속과

Interpretation of Corrosion Mechanism on Anode side Separator for MCFC

Hyeoung-Ho Park, Min-Ho Lee* and Kyu-Taek Lee

Dept. of Metallurgical Eng., Chonbuk Nat'l Univ., Chonju, 561-756, Korea

*Dept. of Metallurgical Eng., Kwang Yang College, Kwang Yang, 545-820, Korea

(1997년 10월 11일 받음, 1998년 4월 29일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 용융탄산염 연료전지용 분리판으로서 오스테나이트계 스테인레스강 중, 310S를 사용하여 용융염 전해질 및 양극측 분위기에서 부식거동, 부식생성물의 형성과정 및 기구에 관한 고찰을 실시하였다. 분리판의 부식 진행과정은 부식반응 이후 안정 부식생성물이 형성되기까지 빠른 부식이 진행되는 부식생성물 형성단계와 안정 부식생성물 형성 후 보호과피가 일어나기까지의 부식 억제단계, 그리고 보호과피 이후 부식이 다시 증가되는 부식 진행단계의 3단계 과정을 경유하며 진행하였다. 분리판 내 원소들의 농도분포는 부식생성물 형성영역에서는 Fe가, 부식 방어영역에서는 Cr이, 그리고 Ni은 Cr고갈영역과 기지 안쪽에서 높게 형성되었다. 또한 양극측에서 분리판은 전해질의 이온화에 의한 부식이 주된 부식기구였으며, 최종 부식생성물은 LiFeO_2 와 LiCrO_2 였다.

Abstract This study was carried out for investigating the corrosion behaviors, corrosion mechanisms, and behaviors of elements on a separator for a molten carbonate fuel cell under both the electrolyte and anode side environment. A 310S austenitic stainless steel was used as the separator material. Corrosion proceeded via three steps; the formation step of corrosion product in which rapid corrosion takes place until stable corrosion product is formed after the beginning of corrosion, the protection step against corrosion until breakaway occurs after the formation step of stable corrosion product and the advancing step of corrosion after the breakaway. From the standpoint of the behavior of the elements in the specimen, Fe and Cr, Ni were enriched in the region of corrosion product, in the region of corrosion protection, and at the Cr-deplete zone, respectively. With respect to corrosion mechanism, ionization of electrolyte at the anode side was the main corrosion mechanism, and the final corrosion products were LiFeO_2 and LiCrO_2 at the anode side.

1. 서 론

근박한 에너지난과 더불어 환경과피 문제가 대두되면서 선진각국에서는 시급한 대체에너지의 개발 및 환경오염을 방지하기 위한 다각적인 노력을 기울이고 있다. 이러한 대체에너지 중, 연료전지는 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환하는 전기화학 발전장치로서 에너지 전환효율이 높고 환경오염이 적다는 장점이 있다.¹⁾ 연료전지는 전해질에 따라 알칼리 연료전지(Alkaline Fuel Cell : AFC), 인산 연료전지(Phosphoric Acid Fuel Cell : PAFC), 용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell : MCFC) 및 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell : SOFC)로 분류된다.^{2,3)} 이 중 MCFC는 600~650°C의 고온에서 작동되므로 백금촉매를 사용하지 않고 고온의 폐열을 이용할 수 있는 장점 외에도 설치비, 연료의 다양화 등 여러 장점으로 인하여 차세대 연료전지로서 각광을 받고 있는 분야이다.^{4,5)}

일반적으로 MCFC 단위전지(unit cell)는 다공성의 안

정화된 Ni anode와 다공성의 Ni, NiO cathode 및 전해질 matrix로 구성되며, 이론적으로 160mA/cm²의 전류밀도에서 1.10V 정도의 값을 가지나 분극현상 등에 기인되는 비가역성으로 인해 이보다 적은 값을 갖는다.⁶⁾ 따라서 MCFC를 실용화하기 위해서는 이러한 단위전지가 여러장 적층되어 있는 형태로 발전시스템에 사용된다. 본 연구에서 수행하고자 하는 분리판은 전지의 적층시 각 단위전지 사이에 삽입되는 전지 구성요소로서 전지작동시 고온 용융염 전해질과 양극의 환원성가스 및 음극의 산화성가스 분위기하에 놓여 지게 됨에 따라 양극 및 음극측에서 심한 부식현상을 보이는 문제점이 있다.^{7,8)} 분리판의 부식성 및 내식성 향상에 관한 연구는 Maru, Singh 등 여러 연구자들에 의해 광범위하게 실시되었으며,^{9~11)} 이들의 연구결과를 보면 양극 및 음극측에서 분리판의 부식 정도가 다르다고 보고하였다. 따라서 MCFC에 유용한 분리판을 개발하기 위해서는 전해질과 양극 그리고 음극분위기의 단독 혹은 복합적인 조건하에서 분리판의 부식거동과 분리판내 합금원소들의 거동 및 부

식생성물의 형성과정에 대한 조사가 필수적이라 하겠다. 이에 본 연구에서는 MCFC의 실용화에 따른 분리판의 내식성 재료개발에 필요한 기초자료를 얻고자, 용융염 전해질과 양극측 분위기에서 분리판의 부식거동과 합금원소들의 영향 및 부식생성물들의 형성과정을 조사하고, 이를 바탕으로 양극측에서 분리판의 부식기구를 해석하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 시험편은 두께가 1mm인 오스테나이트계 스테인레스강 중 310S (조성 C : 0.04, Si : 1.23, Mn : 1.16, P : 0.014, S : 0.006, Ni : 18.34, Cr : 24.14, Fe : bal, 단위:wt%)의 판상시험편을 10x10mm로 절단하여 아세톤으로 초음파세척 후 사용하였다. 전해질의 조성은 Li₂CO₃와 K₂CO₃를 공정점조성인 62:38mol%로 하여 실험에 사용하기에 앞서 불밀에서 혼합분쇄한 전해질을 400mg/cm²로 채워 650°C의 알루미늄관상로에서 실험을 실시하였다. 부식실험은 시험편이 전해질에 단독으로 침적된 조건에서 Ar가스를 취입하면서 실험을 행한 EE (Electrolyte Environment)와 전해질 존재 하에서 양극분위기인 환원가스(H₂:CO₂=60:40vol%)를 60cc/min 주입시키면서 실험을 행한 EFE(Electrolyte and Fuel Gas Environment)로 구분하여 실험을 하였다.

내식성측정은 부식실험이 종료된 시험편을 18% NaOH와 3% KMnO₄용액에서 4시간 동안 boiling하여 증류수로 세척한 후, 10% 구연산암모늄에서 수분 침적, 수세 및 아세톤 세척 과정을 거쳐 전해질과 부식생성물을 완전히 제거한 시험편의 무게감량을 3회 반복 측정한 평균값으로 부식 정도를 산출하였다. 또한 부식 투과면에서의 원소들의 거동 및 화학조성에 대해서는 시험편에 남아 있는 염만을 제거하여 SEM (Scanning Electron Microscopy, HITACHI X-650) 및 EPMA (Electron Probe X-ray Analysis)를 이용하여 관찰하였으며, 부식생성물들의 형성과정을 알아보기 위해서 부식층 표면 및 부식생성물들에 대해서 XRD (X-ray Diffraction, RIGAKU D/max-III A type) 분석을 Cu target, 40kV, 30mV에서 scanning speed를 4°/min의 조건으로 실시하였다.

3. 결 과

부식속도

그림 1은 EE와 EFE조건에서 시험편들의 단위면적 당 부식감량을 시간함수로서 나타낸 그림으로 부식은 3단계를 경유하면서 진행하였다. 즉, 1단계는 부식생성물 형성단계로 고온용융염 전해질과 시험편의 빠른 부식으로 인해 부식 속도 기울기는 EE와 EFE조건에서 각각 0.54, 0.53을 보임으로서 포물선 속도법칙의 기울기인 0.5에 근사하였다. 한편 2단계에서 부식속도는 EE와 EFE 조건에서 각각 0.27, 0.34로서 1단계에 비해 감소하는 현상을 보였는데, 이는 1단계에서 형성되었던 부식생성물이 일반적인 고온산화거동¹²⁾에서처럼 안정한 부식층을 형성하여 부식에 대해 보호피막 작용을 하므로 부식속도를 억제하는 것으로 생

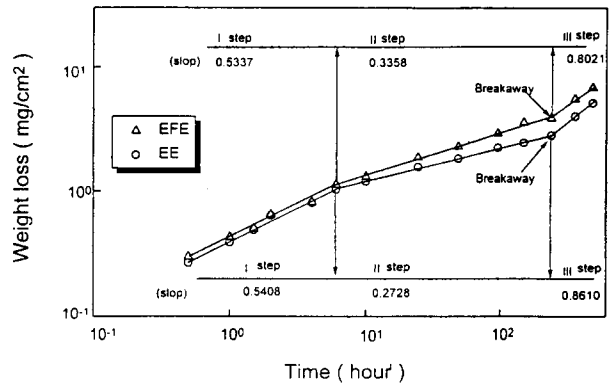


Fig. 1. The weight loss per unit area of separator as a function of corrosion time at the EE and EFE conditions.

각된다. 그러나 안정 부식층의 보호피막 작용도 극심한 부식환경인 고온 용융염에 장시간 노출됨에 따라 240시간 이후는 A 및 B point에서처럼 보호파괴(breakaway)가 일어나면서 부식속도는 급격히 증가하였다.

부식거동 및 원소분석

그림 2는 EE와 EFE조건에서 부식시간에 따른 시험편의 부식정도과 원소들의 거동을 보여주는 사진이다. 부식 초기 단계인 1시간 시험편에서는 그림 2(A) (a)와 (B) (a)에서와 같이 Fe, Cr 및 Ni 원소들이 전해질/시험편 접촉부위로 확산된 것이 관찰되었다. 그러나 시간이 경과함에 따라 240시간 부식된 시험편인 그림 2(A) (b)에서는 전해질/시험편 접촉부위인 I 영역에서는 부식생성물 형성영역으로서 Fe가, 부식생성물/기지계면인 II 영역에서는 부식 방어영역으로서 Cr이 많이 형성되었다. 이는 부식 초기단계에서 전해질/시험편 접촉부위로 확산되었던 Fe, Cr 및 Ni 원소들 중, 시험편내 가장 높은 물분율을 차지하는 Fe가 전해질내 Li과 우선적으로 반응하여, I 영역에서 Fe를 함유하는 부식생성물을 형성하고 Cr과 Ni은 상대적으로 기지내로

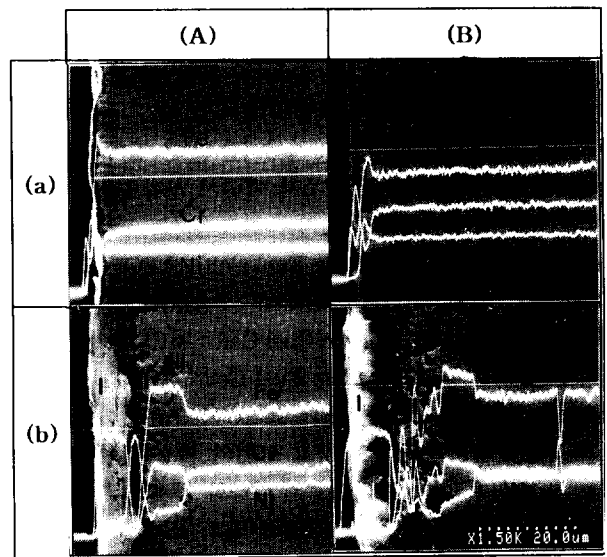


Fig. 2. SEM cross-sectional image and EPMA of EE(A) and EFE(B). (a) 1hr (b) 240hr

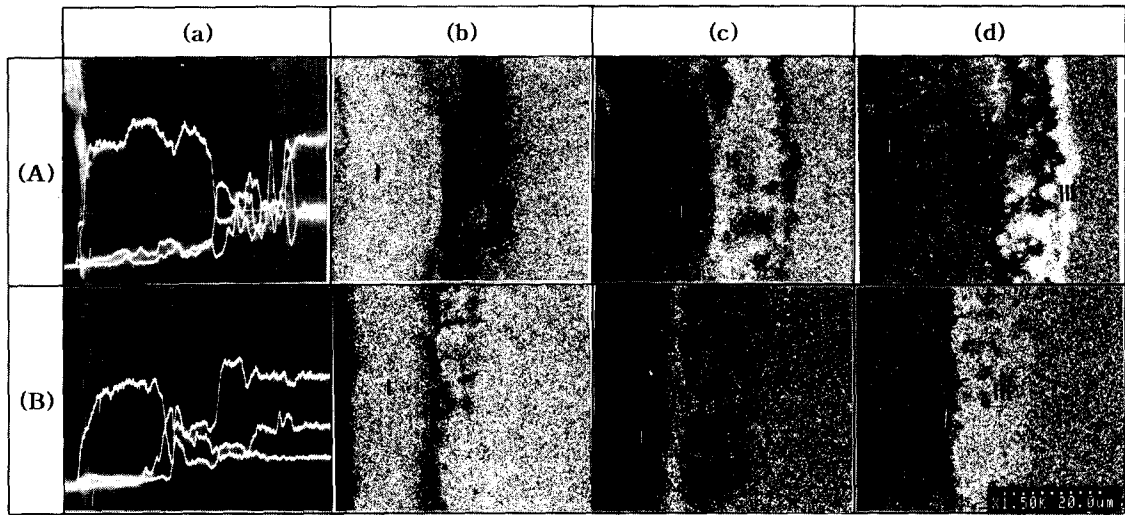


Fig. 3. SEM cross-sectional image and EPMA of EE(A) and EFE(B). (a) image and line-analysis (b) Fe map (c) Cr map (d) Ni map

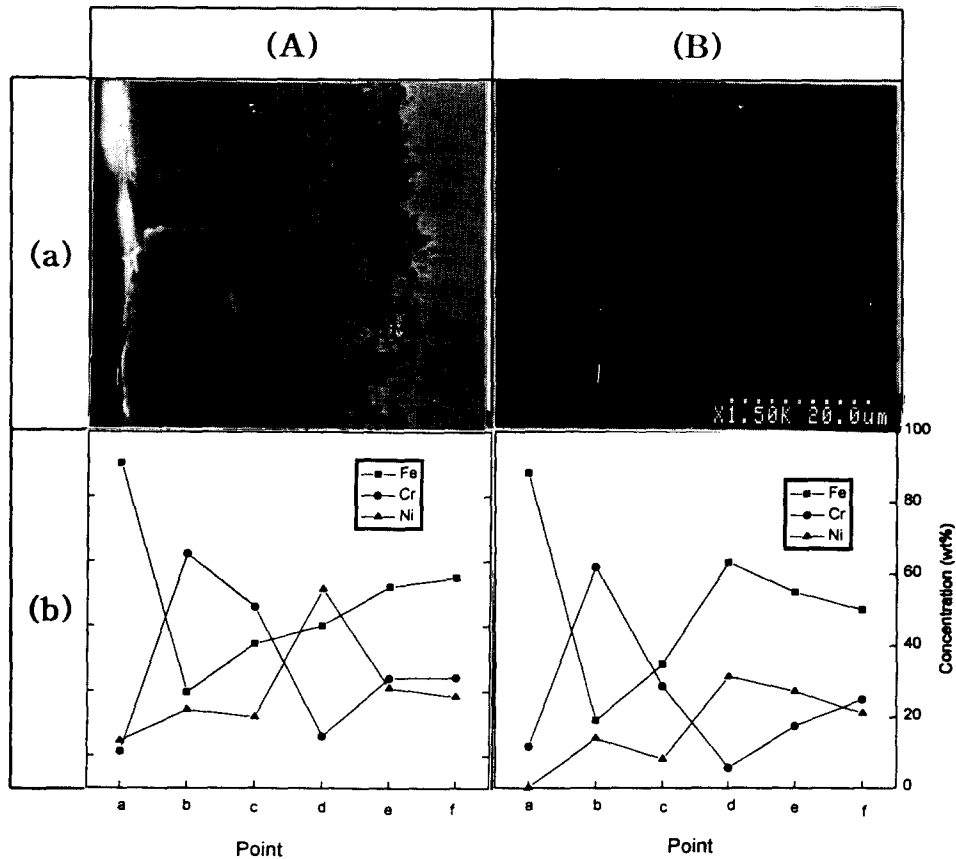


Fig. 4. SEM cross-sectional image and points(a), concentration profile along the cross-section image(b) at the EE(A) and EFE(B) for 480hrs.

분산되었음을 보여준다. 그림 3은 480시간에서 각 시험편 내 원소들의 거동과 점유영역을 보여준 결과로, 부식생성물 형성영역 (I 영역)에서는 주로 Fe가, 부식생성물/기지계면인 부식방어 영역 (II 영역)에서는 Cr이, 그리고 Ni은 시험편 가장 안쪽 (III영역)과 Cr이 결핍된 영역에서 농도가 가장 높았다. 따라서 이러한 원소들의 거동으로 미루어 볼 때, 용융염 전해질 조건에서 부식생성물은 Fe를 함유하는

화합물일 것으로 추측된다.

그림 4(A)는 EE, 480시간 부식된 각 시험편들 내 원소들의 정량분석을 보여준 결과다. 부식생성물로 구성된 (I)영역에서는 Fe가, 부식을 방어하는 (II)영역에서는 Cr이, 그리고 기지 가장 안쪽에서는 Ni의 농도가 높게 나타났다. 즉, (I)영역에서는 Fe가 90wt%, (II)영역에서 Cr은 62wt%로서 시험편 기지의 약 2.5배 정도였으며, Ni

은 (III) 영역에서 51wt%로 약 3배 정도가 존재하였다. 그림 4(B)는 EFE에서 480시간 부식된 시험편내 원소들의 농도분포를 나타낸 결과다. 원소들의 농도분포는 EE시험편과 유사하나 부식생성물 형성영역인 (I) 영역에서 Cr이 12wt% 정도가 존재함으로써, EFE 조건에서 부식생성물은 Li-Fe와 더불어 Li-Cr 화합물 역시 존재함을 예견할 수 있다.

부식생성물의 상변화

그림 5는 용융염 전해질 단독조건인 EE시간에 따른 시험편의 부식생성물의 형성과정을 보여준 X-선회절 결과다. 1시간 부식된 시험편에서는 오스테나이트 스테인레스강의 원 시험편 조성인 Cr₁₉Fe₇Ni₁₁과 비록 미세 회절상이나 부식생성물인 LiFe₃O₈ 및 LiFeO₂의 3상이 공존하였다. 그러나 시간이 경과됨에 따라 240시간 부식된 시험편에서는 부식 생성물이 주된 회절상으로 나타났으며, 480시간 부식된 시험편에서는 LiFeO₂ 회절상만이 나타났다. 이는 시험편이 용융염 부식환경에 장시간 노출이 됨에 따라 원 시험편 조성인 Cr₁₉Fe₇Ni₁₁이 더이상 부식에 효과적인 작용을 하지 못하였을 뿐 아니라, 부식 초기단계에서 형성된 LiFe₃O₈ 부식생성물 역시 시간이 경과됨에 따라 LiFeO₂ 부식생성물로 상변화가 일어나는 것으로 생각된다. 이러한 회절결과들은 앞서 측정된 SEM-EPMA의 결과로부터 전해질/시험편 접촉부위의 부식생성물 형성영역이 Fe로 구성되었던 결과와 잘 일치한다.

그림 6은 용융염 전해질과 양극의 환원성가스가 동시에 존재하는 EFE조건 하에서 얻어진 시험편들의 X-선회절 결과다. 1시간 부식된 시험편에서는 원 시험편 조성인 Cr₁₉Fe₇Ni₁₁과 더불어 부식생성물로서 LiFe₃O₈, LiFeO₂ 및 미세 회절상인 LiCrO₂의 4상이 공존하였다. 한편 96시간 부식된 시험편에서는 Cr₁₉Fe₇Ni₁₁상의 강도가 줄어든 반면, LiFeO₂ 및 LiCrO₂ 부식생성물 상들이 더욱 뚜렷하게 진행되었음이 확인된다. 이러한 회절결과는 앞서 EFE, 480시간 부식된 시험편의 SEM-EPMA에서 관찰된 시험편 표면 부위에 Cr의 농도가 EE조건에 비해 높게 형성되었던 결과와 일치하며, 표면부위의 Cr은 Li와의 결합으로 인한 부식생성물로 추정된다.

4. 고 찰

내식성 및 부식속도

용융염 전해질과 양극분위기하에서 분리판의 부식 진행과정은 부식반응 이후부터 안정 부식생성물이 형성되기까지의 부식생성물 형성단계와 안정 부식생성물 이후 보호과피까지의 부식 억제단계 그리고 보호과피 이후에서의 부식 진행단계의 3단계과정을 경유하며 진행하였다. 먼저 용융염 전해질 단독 존재시 분리판의 부식속도는 일반적인 고온 산화저동을 보임으로서 초기에는 급격한 부식속도가 관찰되나, 시간이 경과될수록 부식생성물의 보호과피 작용에 기인하여 부식속도가 완만하여지는 대수 함수형 부식속도를 나타내었다. 그러나 이러한 부식을 억제하는 안정 부식층도 고온 용융염 부식환경하에 장시간 노출이 됨에 따라 240시

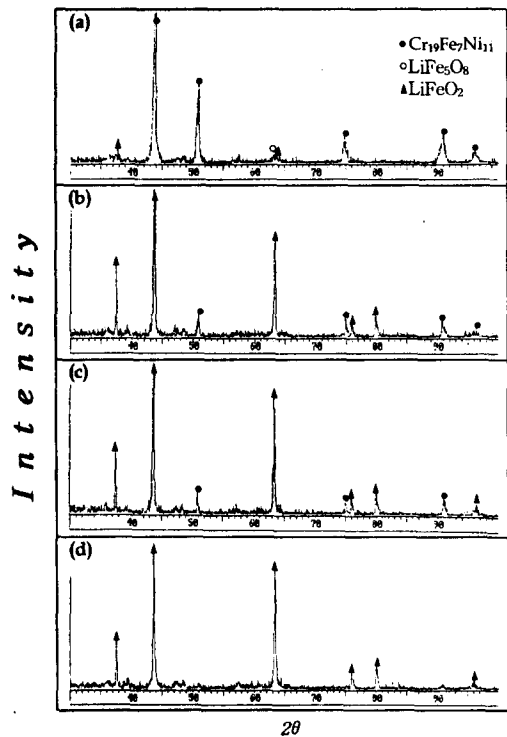


Fig. 5. X-ray diffraction peaks of EE. (a) 1hr (b) 96hr (c) 240hr (d) 480hr

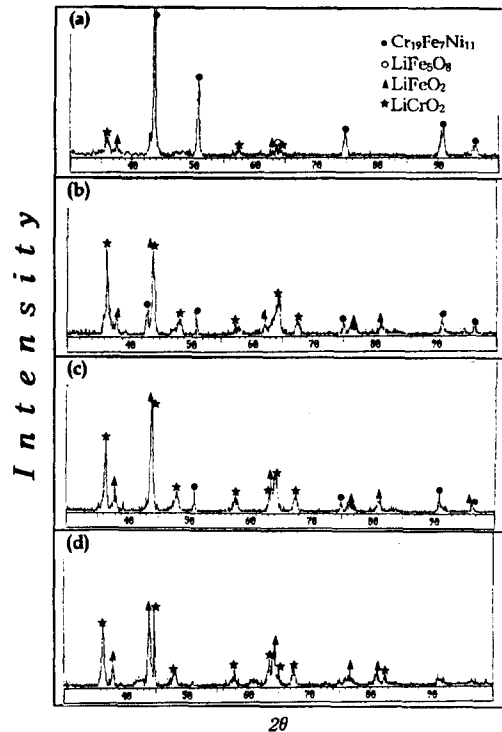


Fig. 6. X-ray diffraction peaks of EFE. (a) 1hr (b) 96hr (c) 240hr (d) 480hr

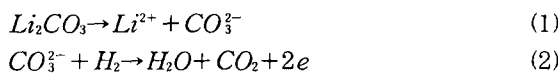
간 이후에서는 보호과피가 일어나면서 부식속도는 다시 증가하였다.

한편 양극측에 노출되는 분리판의 부식속도는 초기단계에서는 용융염 전해질 단독조건 보다 오히려 낮은 부식속도

가 관찰되었으나, 부식억제단계 이후에서는 급격한 부식이 진행되었음을 알 수 있었다. 이는 EFE조건의 경우 양극의 환원성 분위기하에서 초기단계에서는 부식생성물의 형성이 다소 어려우나, 일단 부식생성물이 형성된 후에는 부식반응이 활발히 진행되기 때문으로 판단된다. 따라서 MCFC의 장시간 작동시 양극측에 노출되는 분리판의 경우 부식 및 안정성에 문제점이 노출될 것으로 판단된다.

부식생성물 형성기구

양극측에 노출되는 분리판에서 부식생성물의 형성은 용융염 전해질과 분리재인 기지내 원소들 중 전해질/시험편 접촉부위로 확산된 Fe, Cr, Ni 원소들과의 반응으로 설명할 수 있다. 한편, 전해질로 사용된 Li₂CO₃와 K₂CO₃의 산화력은 Li가 K보다 훨씬 크기 때문에 부식생성물은 Li와 결합된 화합물임이 예측된다. 양극분위기에 접하는 분리판은 산화성 분위기에 노출되는 음극측 분리판에서와 달리¹³⁾ 환원성 분위기하에 노출됨에 따라, 용융염 전해질이 이온화되면서 환원가스에 함유된 수소가스와 다음 반응식을 경유하여



H₂O를 생성하고, 생성 H₂O가 전해질 및 기지내 원소들 중, 높은 물분율을 차지하고 있는 Fe, Cr 원소들과 반응하여 부식생성물을 형성할 것으로 예상된다.

물론 이 때에 이용된 H₂와 CO₂가스가 반응하여 H₂O와 CO gas를 생성하는 반응식을 생각할 수 있으나



위 반응식을 열역학적 측면에서 볼 때, 본 실험온도인 650 °C에서는 정반응이 일어나기는 매우 희박하므로 양극에서 부식생물 형성기구는 식 (1), (2)를 경유하여 생성된 H₂O와 기지내 원소들과의 반응에 의하여 부식생성물을 형성할 것으로 판단된다.

원소거동 및 부식기구

양극측 분위기에 접하는 분리판에서 Fe, Cr, Ni 원소들의 농도는 전해질/시험편 접촉부위인 부식생성물 형성영역에서는 Fe가, 부식산물/기지계면에서는 부식 방어영역으로 Cr이, 그리고 Ni은 시험편 기지 안층과 Cr결핍 부위를 따라서 높게 형성되었다.

그림 7은 시간에 따른 원소들의 거동과 부식생성물의 상 변화 등을 고려하여, 용융염 전해질과 환원성가스가 동시에 존재하는 양극측에서 분리판의 부식기구를 모델링한 그림이다. 부식과정은 원소들의 확산단계 (A), 전해질 이온화단계 (B), 부식생성물 형성단계 (C) 및 부식진행단계 (D)로 진행하고 있다. 먼저, 부식 초기단계에서 Fe, Cr, Ni 원소들은 그림 7(A)에서와 같이 기지내에서 전해질/시험편 접촉 부위로 확산하게 된다. 한편, 양극에 접하는 분리판은 환원성 분위기하에 노출됨에 따라, 그림 7(B)에서 보는 것처럼 환원성 분위기하에 함유된 수소와 전해질속에 함유된 탄산

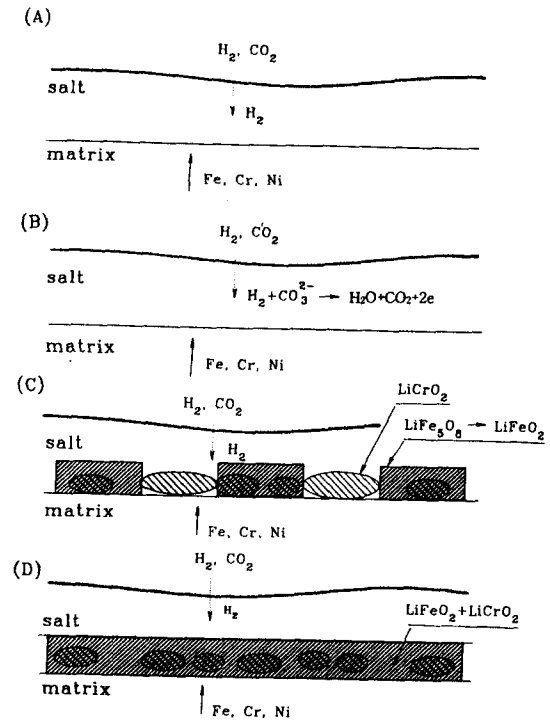


Fig. 7. The schematic diagram of corrosion mechanism, the formation of corrosion products and the behavior of elements in separator plate on anode side.

- (A) Diffusion state of elements
- (B) Ionization stage of electrolyte
- (C) Formation stage of corrosion products
- (D) Progressing stage of corrosion

이온이 반응하여 H₂O를 생성하게 되며, 전해질/시험편 접촉부위로 확산된 원소들은 생성 H₂O 및 전해질과 반응하여 그림 7(C)에서 처럼 부식생성물을 형성하게 된다. 부식반응은 용융염 전해질의 이온화에 의해 Fe뿐 만아니라 전해질/시험편 접촉부위로 확산된 Cr과 Ni과도 반응될 것이나, 기지내 원소들의 물분율을 고려해 볼 때, Li-Fe, Li-Cr이 주종을 이루며 진행된다. 부식은 시간이 진행됨에 따라 그림 7(D)에서와 같이 LiFeO₂와 LiCrO₂의 부식생성물을 형성하면서 더욱 활발히 진행하게 된다.

따라서 이러한 양극가스 분위기하에서 시험편내 원소들의 거동 및 부식기구로 미루어 볼 때, 양극측에 노출되는 분리재의 경우, 부식 초기단계에서는 환원성 분위기하에서 부식이 비교적 느리게 진행된다, 일단 부식생성물이 형성되면서 부터는 급격한 부식이 진행 될 것으로 생각된다.

5. 결 론

용융탄산염 연료전지용 분리판으로서 오스테나이트계 스테인레스강 중, 310S를 사용하여 용융염 전해질 및 양극측 분위기에서 부식거동, 부식생성물의 형성과정 및 기구에 대해 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 부식 진행과정은 부식반응 이후 안정 부식생성물이 형성되기 까지 빠른 부식이 진행되는 부식생성물 형성단계와 안정 부식생성물 형성 후 보호효과가 일어나기까지의 부식 억제단계 및 보호효과 이후 부식이 다시 증가되는 부식

진행단계의 3단계 과정을 경유하며 진행하였다.

2) 분리판내 원소들의 농도는 부식생성물 형성영역에서는 Fe가, 부식 방어영역에서는 Cr이, 그리고 Ni은 Cr고갈 영역과 기지 안쪽에서 높게 형성되었다.

3) 양극측에서 분리판은 전해질의 이온화에 의한 부식이 주된 부식기구였으며, 최종 부식생성물은 LiFeO_2 와 LiCrO_2 였다.

4) 양극측 분리판은 부식 초기단계에서는 양극의 환원성 분위기에 의해 부식생성물의 형성이 어려우나, 부식생성물 형성단계 이후에서는 활발한 부식반응으로 인해 MCFC의 장시간 작동시 부식 및 안정성에 문제점이 노출되었다.

참 고 문 헌

1. S. Srinivasan, Journ. of Electrochem. Soc., **136** (2), 41C, (1989)
2. A.J. Appleby and F.R. Foulkes, Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold, NEW YORK (1989)
3. A.P. Fickett, Handbook of Batteries and Fuel Cells, part 6 (1984)
4. B.S. Baker, Proc. Symp. Molten Carbonate Fuel Cell Technology, **13** (1984)
5. J.R. Selman and L.G. Manianowski, Molten Salt Technology, Plenum Press, 323-393 (1982)
6. K. Kinoshita, F.R. Hclarnon and E.J. Cairns, Fuel Cells A Handbook Prepared by the United States. Department of Energy under contract No. DE-AC03-76SF0098 (1988)
7. Q.M. Nguyen, Journ. of Power Source, **24**, 1-19 (1988)
8. "Development of MCFC Power Plant Technology", U.T.C for Quarteny Technical Progress Report No. 22, Jan.1-Mar.31 (1985)
9. P. Singh and D.A. Shores, in Molten Carbonete Fuel Technology, J.R. Selman and T.D. Claar, Eds., Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey (1982)
10. H.C. Maru, in Proc. Second International Symp. Molten Salts, J. Braunstein and J.R. Selman, Eds., PV81-10, Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey (1982)
11. C. Yuh, R. Johnsen, M. Farooque and H. Maru, in Proc.Third Internat. Symp. Molten Carbonate Fuel Cell Technology, D. Shores and J.R. Selman, Eds., Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey (1993)
12. 西田惠三, 防蝕技術, **23**, 508 (1974)
13. H.H. Park, S. Goto, S. Aso, K.T. Lee and Y. Komatsu, Journ. of the Soc. of Mat. Eng. for Resources of Japan **10** (2), 18-26 (1997)