

MCFC 분리판 부식거동에 관한 연구 (Corrosion behavior of separator for molten Carbonate Fuel Cell)

이 성 일* 김 귀 열 **
Lee, Sung-Il Kim, Gwi-yeol

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/20Cr/Ti has been done in (62+38)mol % (Li+K) CO₃ melt at 923K by using steady state polarization and electrochemical impedance spectroscopy method.

It found that the corrosion current of these Febased alloys decreased with increasing Ti content, and this attribute to the formation of LiCrO₂ layer at the surface.

Key Words

MCFC(용융탄산염형 연료전지), Separator(분리판), Corrosion(부식), 임피던스 (Impedance)

1. 서 론

에너지 수요는 인구 증가, 생활 수준의 향상 등에 수반하여 연차적으로 증대되고 있으며, 그 중에서도 전기 에너지는 우리의 생활과 밀접하게 관련되어 있다.^{1,2)}

현재 주된 발전 시스템 발전소, 원자력 발전소이며, 대용량 발전 시스템 으로서 가장 일반적인 증기 터빈의 발전 효율은 여러 가지 연구가 진행되고 있지만, 45%에 미

* 충주대학교 안전공학과 교수

** 한국 기술 교육대학교 정보기술 공학부 교수

치지 못하고 또 대기 오염등의 문제가 있다.

연료전지 불이고(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 전기 화학적 에너지 변환기이며, 종래의 화력발전처럼 열에너지로의 변환을 포함하지 않기 때문에 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 거동이 전기 화학적인 검토 등이 행해졌다. 이들에 의하면 용융탄산염 중에서 비교적 안정하게 존재하는 금속은 금을 기원으로 하는 귀금속이다. 그러나 귀금속으로 전지를 구성할 수 없고, 가격이 저렴한 내부식성의 금속재료, 합금재료가 필요하게 된다.¹⁰⁻¹⁴⁾

본 연구에는 MCFC의 separator 재료인 Fe/20Cr/Ti계의 합금에 대하여 용융탄산염 중에서 부식 특성을 전기 화학적 방법을 통하여 검토하고, 고내식성 재료 선정의 명확한 지침을 얻고자 한다.

2. 용융탄산염 연료전지의 구성

탄산염인 Li_2CO_3 와 K_2CO_3 를 62:38의 비율(mol비)로 혼합하면 그 용융점은 약491℃로 되고 운전온도 650℃에서 물에 가까운 점성을 갖고 이 온도전성을 표시하는 액체로 이루어져 있다.

이것은 전해질로 사용함으로써 용융탄산염형이라 불린다. 이 전해질을 다공 세라믹 판에 함침한 것을 전해질판이라 부르지만 이것을 2개의 전극사이에 넣어 원활한 가스의 통로를 갖는 금속계 분리판을 분리판을 상하에 결합시켜 그림 1과 같이 1쌍의 단위전자를 구성된다.

그리고 그림 2에서 보는 바와 같이 연료가스로서 수소를 포함하는 가스를 연료극에 산소와 탄산가스를 산소극에 도입하여 연결하면 연속적으로 직류전지가 얻어지며 이 연료가스의 양으로써 전기 출력을 제어할수 있다.

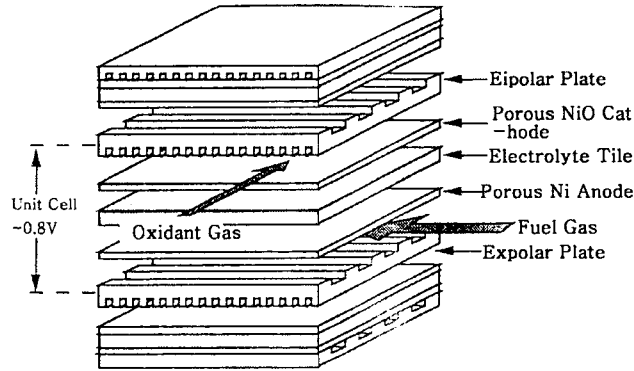


그림 1. 용융탄산염형 연료 전지의 단위전지 구성
 Fig. 1. Schematics of MCFC unit cell

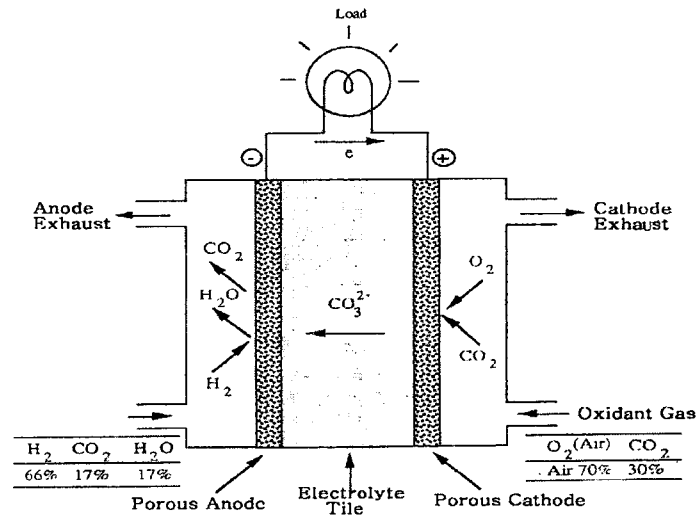


그림 2. 용융탄산염형 연료전지의 작동원리
 Fig. 2. Schematics of the principle for MCFC

3. 실험

3. 1 시료 준비

시료는 Fe을 기본으로 21wt% Cr에 1, 2, 3, 4, wt%의 Ti를 첨가한 합금을 사용하였다. 시료의 크기는 10×7×0.6mm이며, 리이더선은 시료표면에 작은 구멍을 뚫어 0.3mm ϕ 의 금선을 연결하였다. 그리고 이들 시료는 900℃에서 5시간 동안 진공 annealing 처리를 실시하고, 사포를

이용하여 수연마를 한 후, 또한 알루미나 연마에 의하여 표면을 깨끗이 하였으며, 증류수로서 초음파 세정을 하여 시료로 사용하였다.

3.2 실험장치 구성

본 연구에서 사용하고 있는 용융탄산염은 대단히 흡수성이 높고, 고부식성인 고온 용체이므로 실험을 할 때 특별히 주의를 필요로 한다.¹⁾

그림 3에 분리판 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 파이프 제품이며, 각 전극류나 열전대, gas bubbler, 내부를 보기 위해 창으로 구성되어 있다. cell container와 cell cap에서는 진공계라는 gas 배기계의 joint가 있다.

한편 탄산염 용체는 고부식성이기 때문에 탄산염용체를 유지하는 crucible은 고순도 Al_2O_3 crucible을 사용하였으며, 안전성을 고려하여 crucible을 2중으로 하였다. 이것은 내측의 crucible이 파손했을 때 석영 container까지 파손되는 것을 방지하기 위해서이다.⁷⁾

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

그림 4는 측정에 사용한 장치의 블록 다이어그램을 표시한다. (a)는 교류 임피던스 법 (AC법)이며, 전기화학 임피던스 스펙트럼 (EIS)법이라고도 불려진다. 여기서는 potentiostat은 Electrochemical Interface Solartron 1286을, 주파수 응답 분석기 (FRA)는 Solartron 1250을 사용하였다. 그리고 (b)는 전상 분석법의 측정계이며, Solartron 1286을 사용하여 Computer Hewlett Packard 85에 의하여 자동 측정을 하였다.⁷⁾

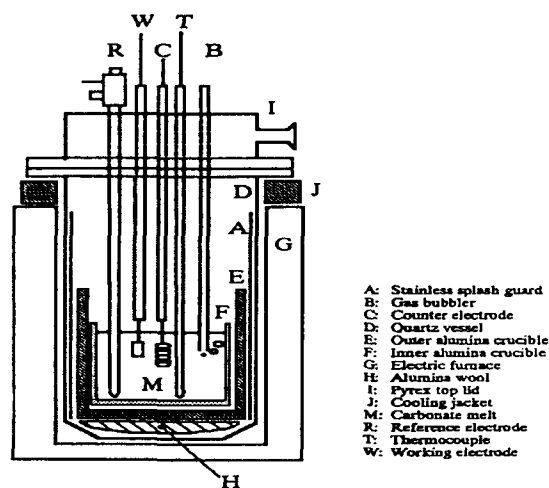
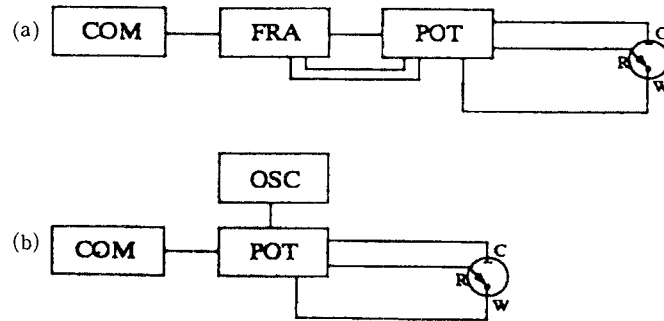


그림 3. 실험장치

Fig. 3. Experimental device.



(a) AC impedance measurements.

(b) open circuit potential and steady-state polarization measurements.

C: counter, W: working, R: reference

POT: potentiostat, REC: X-Y recorder, FRA: frequency response analyzer,

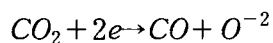
COM: computer, OSC: digital oscilloscope.

그림 4. 교류 임피던스 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 -0.8V이상에서 anode로 background가 문제로 된다. 이 그림에서 혼입산소에 의한 환원파는 보이지 않으므로, 이것은 산소제거가 충분히 달성된 것을 표시하고 있다. 또 -0.1V부터 환원전류는



의 반응에 의한 CO 가스 발생이라고 생각되며, -1.2V이상 cathode에서 솟아오름은 CO₃⁻²의 분해 (CO₃⁻² + 2e → CO + 2O⁻²)에 의한 것이라고 생각된다.

이상과 같이 용체 중에서 금속의 anode 거동을 검토함과 더불어, CO₂의 background 특성을 측정한 결과는 양호하며, 본 연구의 측정에 지장이 없는 것이 확인되었다.

MCFC는 (62+38)mol% (Li+K) CO₃의 용융염을 고온에서 사용하므로 전지 구성 재료의 용체 부식이 큰 문제로 된다. 전지의 내구성을 고려하면 이들 구성 재료의 부식을 방지할 내식성 재료의 선정이 필수적이다. 이 때문에 용체 중에는 금속 부식의 전기 화학적 거동을 검토하는 것은 MCFC 구성 재료의 연구상 중요하다¹²⁾

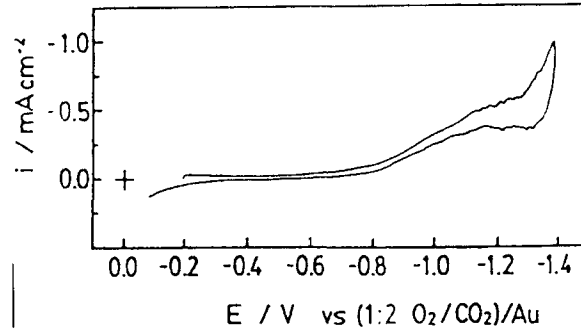


그림 5. 탄산염에서 금전극의 Background 특성
 Fig. 5. Background trace of Au electrode in
 (62+38)mol% (Li+k) CO_3

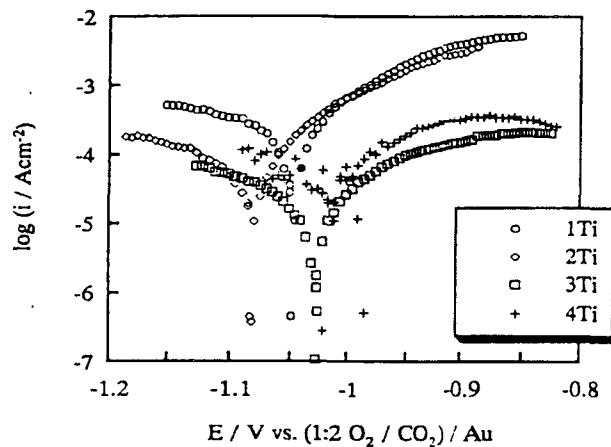


그림 6. Fe/21Cr/Ti 합금의 정상분극 특성
 Fig. 6. Steady_State polarization characteristics, of
 Fe/21Cr/Ti alloys.

그림6은 (62+38)mol % (Li+K) CO_3 용융 탄산염 중에서 Fe/21Cr/Ti계 합금의 정상 분극 특성을 나타낸다. 그림 6의 분극 곡선에서 Tafel 외추법에 의해 얻어진 부식전류와 Ti 함유량의 관계로부터 Ti 함유량을 1wt%에서 3wt%까지 Ti 증가시킬수록 전류 값이 현저하게 감소하였다.

그러므로 Ti는 산화물로서 존재하고 있다고 생각되며, 이들이 산화피막에 의해 내식성이 향상된다고 생각된다.

한편 분극 측정시는 200mV의 anode 분극을 인가하기 때문에 표면산화피막이 생성하고 그 영향을 강하게 받는다. 그러나 교류 임피던스법은 E_{corr} 전위에서 미소 교류

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

Tafel 법은 분극 곡선을 측정하고 Tafel 직선부를 부식 전위까지 연장함으로써 부식 전류 밀도 등을 구할 수 있지만 직선 관계를 얻기 위하여 큰 전류를 흘리므로 전극 표면상태나 용액 특성이 변화하기도 하고, 측정된 분극 곡선의 직선 영역이 반드시 명확하지 않는 경우 등 문제점이 있다.

그림 7은 CO₂ gas 환경에서 Fe/21Cr/Ti 합금계의 교류 임피던스법에 의하여 얻어진 cole-cole plot를 나타낸다.

1Hz부터 60Hz까지의 주파수 범위에서 측정하였으며, cole-cole plot상에서 임피던스 궤적이 큰 것은 그 반응 저항이 크다는 것을 시사하고 있다. 이 경우 반응 저항은 부식 저항에 상당하고 Ti의 함유량을 1에서 4wt%로 증가시킬수록 부식저항은 커져 있는데 이것은 내식성이 우수함을 나타낸다. 증가하는 만큼 부식 저항은 커져 내식성이 우수하다는 것을 시사한다. 또 이 임피던스의 증가는 용량 성분의 증가로서 나타난다. 한편 교류 전압을 가하여 단계적으로 주파수를 변화시키고 나서 전하 이동과정, 확산 저항, 2중층 용량, 흡착 과정에 관한 특성을 결정하는 측정법이다.^{3),12)}

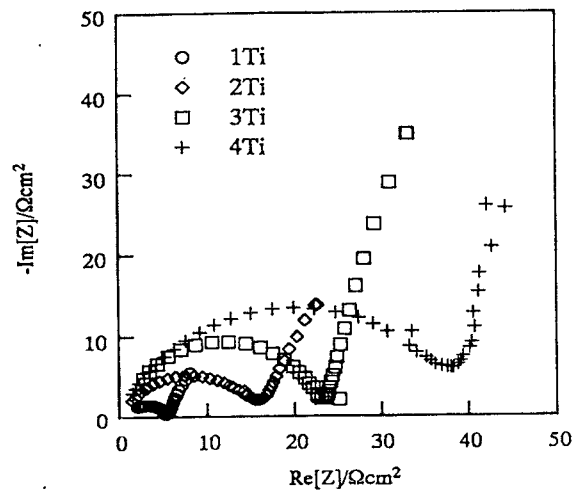


그림 7. Fe/21Cr/Ti 합금의 교류 임피던스 특성

Fig. 7. EIS characteristics of corrosion impedance of Fe/21Cr/Ti

그림 8은 Fe/21Cr/Ti 계 합금의 XRD 분석결과를 나타내었다. 모든 시편에 대하여 LiCrO₂에 의한 피크가 관찰되어 1.2wt%를 첨가한 것에서 Li₅Fe₅O₈에 의한 피크가 보였다.

또 2wt%이상 첨가한 것은 Fe라고 생각된 피크가 보였지만, Ti에 의한 부식생성물

은 확인되지 않았다. 이것은 Ti의 함유량이 적어서 피막이 얇기 때문이라고 생각되지만, Ti의 첨가에 의한 Cr의 용출이 억제되어, 그 결과로 치밀하게 안정한 $LiCrO_2$ 의 얇은 피막이 생성하고 내식성은 향상시키는 것으로 생각된다.

정상분극 곡선은 결과와 비교하여, 특히 wt% 이상의 Ti 첨가가 유효한 것으로 사료된다.

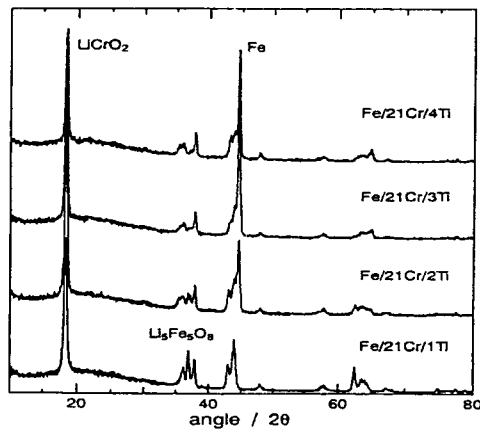


그림 8 Fe/21Cr/Ti 합금의 X-ray 회절
Fig. 8. XRD patterns of the oxide scales on Fe/21Cr/Ti alloys.

5. 결 론

용융탄산염형 연료전지를 개발하기 위해서 그 성능 향상에 기초가 되는 분리판의 부식거동을 파악하였다.

Fe/21Cr 합금을 기준으로 Ti를 첨가하고, Ti 함유량을 변화시킨 Fe/21Cr/Ti 합금의 내식성을 전기화학 및 부식실험을 하였다. Ti를 첨가함에 따라 내식성이 향상이 확인되었다. 그리고 부식층은 내층이 $LiCrO_2$, 외층이 $Li_5Fe_5O_8$ 로 된 2층 구조를 하고 있다.

또 Ti는 Cr 내층 및 Fe 외층의 입계에 존재하며, 이것에 의해 Fe, Cr의 확산을 억제하고 내식성을 향상시키는 것으로 사료된다.

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. 339-402, 1988
- [6.] T.Murahasgi, 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 학술대회논문지, 11, pp190-193, 1995
- [8.] J. I. Smith, G. H Kucera and A. P Brown, “Argonne MCFC Cathode Development”, Proc of 21st IECEC, pp. 183-187, 1986
- [9.] A. Pige명, 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 etn al, “Comparision of Direct and Indirect Internal Reforming MCFC Stacks”, Abstract of Fuel Cell Siminar, 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

저자 소개

이성일 : 광운대학교 전기공학과에서 학사 및 석사, 박사학위를 취득하였으며, 일본 名城(Meijo)대학 객원교수를 역임하였으며, 현 충주대학교 안전(전기)공학과 부교수로 재직 중. 관심분야는 케이블 및 전선의 절연열화, 정전기 및 소방 전기 관련분야

김귀열 : 광운대학교에서 석사 및 박사학위를 취득하였으며 일본 동북대학에서 객원교수를 역임하였으며, 현재 한국기술교육대학 전기전자공학부에 재직중. 관심분야는 구분자 재료와 연료전지 개발