

## 용융탄산염 연료전지의 Anode 가스 분위기에서 AISI-type 316L stainless steel의 전기화학적 부식 특성

이갑수<sup>†</sup> · 임태훈\* · 홍성안\* · 김화용\*\*

<sup>†</sup>김포대학 환경토목과

\*한국과학기술연구원 연료전지연구센터

\*\*서울대학교 응용화학부

(2002년 2월 1일 접수 : 2002년 2월 27일 채택)

## Electrochemical Corrosion Characteristics of AISI-type 316L Stainless Steel in Anode-Gas Environment of MCFC

Kab Soo Lee<sup>†</sup>, Tae Hoon Lim\*, Seong-Ahn Hong\*, Hwayong Kim\*\*

<sup>†</sup>Department of Environmental & Civil Engineering, Kimpo College, Kimpo, Korea

\*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

\*\*School of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea

(Received February 1, 2002 : Accepted February 27, 2002)

### 초 록

용융탄산염 연료전지의 성능 저하와 수명 감소의 원인이 되는 부식 현상을 규명하고자 분리판 재료로 가장 널리 사용되고 있는 AISI-type 316 L stainless steel을 대상으로 62Li/38K계 용융탄산염 내에서의 부식 실험을 수행하였다. 부식의 형태 및 속도는 환경에 의하여 다양하게 변화하게 되며, 용융탄산염 내에서 AISI-type 316 L stainless steel의 부식 속도는 부식 반응에 의하여 형성되는 부동태 산화막의 안정성에 의하여 크게 영향을 받는다. 전기화학적 분극 거동을 분석한 결과 용융탄산염 연료전지의 anode 가스 분위기에서는 안정한 부동태 산화막이 형성되지 않았다. 순환 전압-전류법과 정전위법을 이용한 부식 생성물의 X-ray 분석을 통하여 특정한 전기화학적 전위 영역에서 반응기구와의 인과관계를 규명하고 다양한 형태의 부식 반응들을 분리해 내었다.

**Abstract :** The corrosion of the metallic cell components is known to be one of the major reason for the performance degradation and subsequently the life-time limitation of the MCFC. To elucidate the corrosion phenomena, a corrosion study with the AISI-type 316 L stainless steel, the most widely used separator material, in 62Li/38K carbonate eutectic melt was carried out. Corrosion phenomena in an MCFC were observed to differ from one location to another due to different environmental condition. The stability of passive film was found to be responsible for the variations in corrosion phenomena. According to the potentiodynamic analysis, the passive film formed in anode-gas environment was less stable than in cathode-gas environment. The potentiostatic method combined with XRD analysis in addition to the cyclicvoltammetry was conducted to get an insight on variety corrosion reaction of AISI-type 316 L stainless steel in a carbonate melt.

**Key words :** MCFC(molten carbonate fuel cell), AISI-type 316L stainless steel, corrosion, passive film, separator.

### 1. 서 론

용융탄산염 연료전지는 650°C의 고온에서 운전되기 때문에 비싼 촉매를 사용하지 않고도 전기화학반응을 가속화시킬 수 있고 고온의 폐열을 이용할 수 있는 장점이 있다. 또한 연료로는 수소 외에 일산화탄소 등을 사용할 수 있어 연료의 전처리 공

정이 보다 간편하며, 전지 내에서 연료의 개질을 시도할 수도 있어서 천연가스, 나프타, 메탄올, 석탄 가스등과 같이 다변화된 연료를 사용할 수도 있다. 단위전지의 전압도 인산형 연료전지에 비해 높고 폐열을 이용한 bottoming cycle이 가능하기 때문에 발전효율 면에서도 우수하다. 따라서 석탄 가스화 공정과 용융탄산염 연료전지 발전 시스템을 연계시키는 대형의 고효율 복합 발전 시스템의 개발도 활발히 진행되고 있다<sup>1-3)</sup>.

그러나 용융탄산염 연료전지는 650°C의 고온에서 부식성이

<sup>†</sup>E-mail: kaslee@kimpo.ac.kr

강한 용융탄산염을 전해질로 사용하므로 분리판 및 집전판 등 전지 구성 요소의 부식이 발생하게 되고, anode의 creep 및 cathode의 용해현상 등 전극 재료의 안정성 면에서도 문제점이 있으며, 전해질의 관리가 상대적으로 어렵다<sup>4)</sup>. 특히 분리판의 부식 현상은 전해질 중의 Li 이온을 소모시켜 전해질의 손실을 가져올 뿐 아니라 분리판 및 집전판 간의 전기전도도를 떨어뜨려 전지의 내부저항을 증가시키게 되어 장기 운전 시에 전지의 성능을 저하시키는 원인이 되므로<sup>5,6)</sup> 전지 재료의 부식문제는 용융탄산염 연료전지의 실용화를 위하여 반드시 해결되어야 할 과제이며 이를 위한 체계적인 연구가 필요하다.

용융탄산염 연료전지용 분리판의 부식 부위는 크게 anode의 집전부와 cathode의 집전부와 wet-seal부로 나눌 수 있다. Donado 등<sup>5)</sup>에 의하여 용융탄산염 연료전지용 분리판의 wet-seal부의 부식에 관한 연구가 발표된 이후에, 용융탄산염 연료전지의 운전환경에 적합한 재료의 선정을 위하여 여러 가지 분리판 재료에 대한 부식 연구가 여러 연구자들에 의하여 진행되었다. 연구에 사용된 재료는 처음에는 철, 크롬, 니켈, 구리 등의 단일금속 재료가 주종이었으나<sup>6-11)</sup>, 점차로 단일금속 재료에 비하여 상대적으로 내식성이 뛰어난 stainless steel, 니켈-철 합금 그리고 니켈 기저합금 등의 합금재료로 확대되었다<sup>12-14)</sup>. 이러한 합금재료가 뛰어난 내식성을 갖게되는 것은 크롬이나 알루미늄 등을 포함하는 재료들이 부식시 표면에 형성하는 부동태 괴막의 역할임이 규명되었다.

Stainless steel의 부식실험 결과 표면에는 주로 철-리튬 산화물이 형성되고, 그 안쪽에 내식성이 뛰어난 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 크롬 산화물이 존재하며, 산화물 층의 안쪽 기질은 니켈의 함량은 많고 크롬이 결핍되어 탄화 현상 및 민감화 현상이 보고되었다<sup>15)</sup>. 425°C-815°C 사이의 온도 범위에서 Fe-Cr-Ni 오스테나이트계 stainless steel이 민감화에 의하여 입계부식이 일어날 수 있다는 것은 잘 알려진 사실이다. 탄소의 함량이 비교적 적은 AISI-type 316L stainless steel은 저온 부식에서 민감화에 매우 우수한 특성을 가지는 것으로 보고되었으나<sup>16,17)</sup>, 용융탄산염 연료전지의 운전 온도는 일반적으로 650°C 부근이므로 이 재질의 분리판을 사용하였을 때 쉽게 민감화되어 입계부식이 발생하는 것이 관찰되었다<sup>18,19)</sup>.

용융탄산염 연료전지와 관련한 부식연구에 있어서 가장 일반적인 방법은 침적실험을 통하여 부식속도를 측정하거나, 부식 괴막 또는 부식액 등을 분석하는 방법이었으며, 상평형 도표를 이용한 열역학적인 접근도 시도되었다. 또한 흡부식이나 틈새부식 등의 국부부식 형태를 모사하거나 국부전지회로를 추적하는 연구도 시도되었다. 최근에는 현대적 장비를 이용한 전기화학적 방법과 분석 방법을 이용하는 연구 방법이 주종을 이루고 있다.

본 연구에서는 용융탄산염 연료전지의 분리판 재료로 가장 널리 사용되고 있는 AISI-type 316 L stainless steel을 대상으로 anode 가스 분위기의 62Li/38K계 용융탄산염 내에서의 부식현상을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험방법

부식 실험을 위한 재료로는 용융탄산염 연료전지의 분리판 재

료로 가장 널리 사용되고 있는 AISI-type 316 L stainless steel을 선정하였다. 이 재료의 구성 성분은 표 1과 같다.

시험편의 준비를 위해 약 0.1 cm 두께의 AISI-type 316 L stainless steel을 2 cm × 2 cm의 크기로 절단하였다. 시험편을 자른 후 표면에 묻은 기름과 때를 제거하기 위하여 메탄올로 씻은 후, 초음파 세척기를 사용하여 30분 이상 아세톤으로 세척하였고, 다시 메탄올로 마지막 처리를 하였다. 시험편은 240 grit paper로 시작하여 600 grit paper까지 연마하였다. 시험편의 표면을 거울상으로 만들기 위하여 diamond paste polishing을 하였고 마지막 단계에서는 0.05 μm alumina powder로 표면을 연마하였다. 이러한 과정을 거친 시험편들은 기계적 가공이나 기타 환경에서 받은 금속의 내부 결함을 제거하고 균일한 시험편을 준비하기 위해 균질화 열처리 과정(solution treatment)을 거쳤다.

일반적으로 pot-cell system이라고 불리는 삼전극 시스템 실험장치를 그림 1에 상세하게 나타내었다. 3개의 전극과 전해질은 고순도의 실린더형 alumina crucible bath 속에 들어 있고 또한 이 bath는 stainless steel로 만들어진 용기로 밀봉되어 있다. Stainless steel 용기의 아래부분과 alumina crucible 사이에는 alumina bead가 채워져 있는데 이는 실험 중 전해질의 증발과 증착으로 인한 막의 생성을 억제하기 위한 것이다. 용기의 윗 부분은 냉각용 물 jacket이 있어 윗 부분에 존재하는 열에 취약한 부품들을 보호하고 있다. 그 외의 구성품으로는 온도를 조절하기 위한 열전대와 기스 purge를 위한 bubbler가 있다.

작업전극으로 사용되는 AISI-type 316 L stainless steel을 분

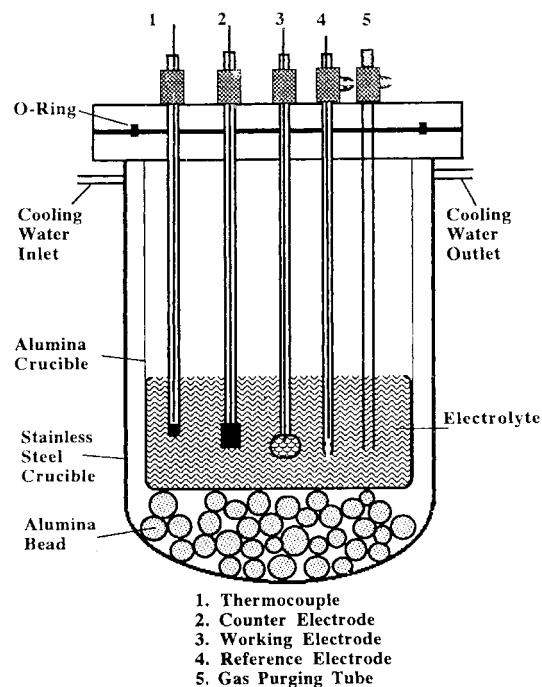


Fig. 1. Schematic diagram of pot-cell system.

Table 1. Composition of AISI-type 316 L stainless steel.

Material \ Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N	Other
AISI-type 316L	0.08	1.00	2.00	0.045	0.030	10.00-14.00	16.00-18.00	2.00-3.00	-	-	-

극 시키기 위해서는 연결선이 필요하므로 이를 위하여 약 1 mm 직경의 금선과 시험편 간에 spot-welding을 하였다. 용접후 노출되는 금선의 표면 부분은 alumina paste를 도포 하여 실험 오차를 최소화하였다. 기준전극은 금선을 사용하였는데 한쪽이 밀폐된 고순도 alumina 관을 이용하였으며 이온의 이동에 의한 전기적 접촉이 가능하도록 밀폐된 alumina 관의 끝 부분에 약 0.2 mm 정도의 구멍을 laser 용접기를 이용하여 뚫었다. 상대전극으로는 금판을 금선과 용접하여 사용하였다.

삼전극 시스템을 이용하여 동전위법, 순환 전압-전류법을 이용한 AISI-type 316 L stainless steel의 부식 실험을 용융탄산염 내에서 실행하였다. 이 때 기준전극에는 산소와 이산화탄소를 33:67의 비율로 총 유량이 20 cc/min가 되도록 흘려주어 기준 전위로 삼았다. 650°C까지의 승온 시간은 4시간으로 하였고, 승온 기간중 발생할 수 있는 시험편의 부식을 방지하기 위하여 온도가 650°C에서 안정된 후에 작업전극을 용융탄산염에 담그고 실험을 시작하였다.

동전위법에서의 전위의 주사 영역은 일반적인 stainless steel의 분극 거동을 고려하여 -1.4 V에서 0.4 V까지로 하였으며 주사 속도는 0.1 mV/sec로 하여, 시험편의 부식 거동에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 가스의 조성을 변화시켜 분극 곡선을 구하였다. 가스의 조성은 64%H<sub>2</sub>/16%CO<sub>2</sub>/20%H<sub>2</sub>O와 33%O<sub>2</sub>/67%CO<sub>2</sub>의 두 가지 조성으로 하였다.

용융탄산염 내에서 AISI-type 316 L stainless steel의 부식 반응기구에 관한 고찰을 위하여 순환 전압-전류법 실험을 하였다. 초기 전위는 -1,700 mV, 역전 전위(switching potential)는 100 mV로 설정하였고 주사속도는 50 mV/sec로 하였다.

실험 결과 나타나는 몇 개의 반응 peak들의 반응기구를 열역학적 data로부터 추적하였고, peak들이 존재하는 전위 영역에서 정전위 상태로 20시간 동안 유지한 다음 X-ray(CuK $\alpha$ ) 분석을 통하여 부식 생성물을 확인해 봄으로써 반응기구와의 인과관계를 규명하였다.

전기화학적 전위의 주사 및 전류, 전위의 거동은 personal computer로 제어되는 PARC model 273 potentiostat/galvanostat을 이용하여 수행 및 측정되었다.

### 3. 결과 및 고찰

650°C의 용융탄산염 내에서, AISI-type 316 L stainless steel 시편들의 동전위법에 의한 분극곡선을 그림 2에 나타내었다. 가스 분위기는 MCFC의 cathode 가스와 anode 가스의 2가지 조성으로 하여 비교하였다. 그림 2에서 알 수 있듯이 cathode 가스 분위기에서의 분극곡선은 전형적인 active, passive, transpassive 영역을 보이며 부식전위는 약 -1020 mV이다. 이 부식전위에서 anodic 또는 cathodic 방향으로 전후 150 mV 이내에 존재하는 Tafel region이 있고, -700 mV 부근에 anodic peak 전류가 존재하고 있다. 그 이후에 passivation이 되기 시작하여 passive region이 나타나게 되며, 0 mV 부근에서 transpassive region이 시작되면서 부식전류가 급격히 증가하는 현상을 보여준다. Anode 가스 분위기에서도 앞에서와 같은 3개의 영역을 가지는 분극곡선을 보였다. Cathode 가스 분위기와 비교하여 부식전위와 anodic peak 전류가 약 100 mV 정도 cathodic 방향으로 이동하였다. 가스 분위기의 변화에 가장 큰 차이를 보이는 구간은 passive region으로 산소가 존재하는 cathode 가스 분위기 일 때 이 구간에서의 부식전류가 훨씬 작음을 알 수 있다. 이는 부식 생성물인 내식성 산화물막이 산소

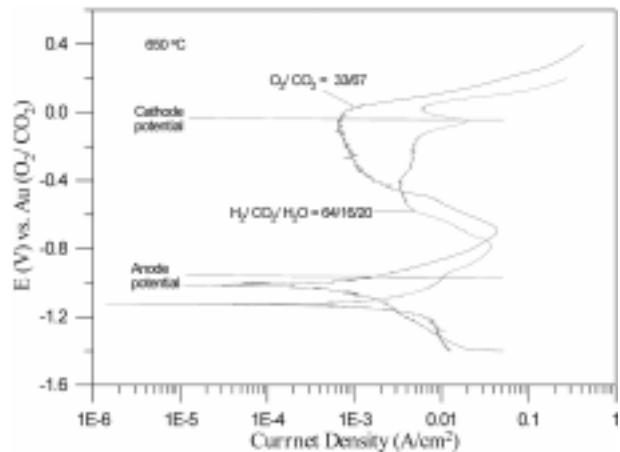


Fig. 2. Polarization curve of AISI-type 316 L stainless steel in Li/K carbonate eutectic melt at 650°C. (Scan rate = 0.1 mV/sec)

의 농도에 영향을 받기 때문이다.

금속재료의 부식현상은 실제의 전극전위가 부식전위보다 positive한 경우에 발생하게되고, 이론적으로는 부식전위의 전위차가 클수록 발생하는 전류도 증가하게된다. 그러나 대부분의 전이금속들은 부식이 진행될 때 내식성 산화막을 형성하여 부동태화 하는 특성을 가지고 있으며, 부동태화가 시작되면 전위차와 전류간의 비례관계를 벗어나 매우 작은 부동태전류만이 발생하게 된다. Stainless steel을 구성하는 Fe, Cr, Ni등의 금속원소들도 이와 같은 특성을 가지므로 그림 2와 같은 active, passive, transpassive 영역을 가지는 분극곡선을 나타내는 것이다.

이와 같은 부식반응의 결과 생성되는 금속 산화물막이 특정 전위 영역에서 stainless steel을 부동태화 시키게 되는데, Fe나 Ni 등의 원소들도 부동태 산화막을 형성하기는 하지만 금속원소들 중에서 Cr이 가장 안정한 부동태 산화막을 형성하는 것으로 알려져 있다. 따라서 stainless steel의 Cr 함량은 내식성을 결정하는 가장 중요한 요소이다.

한편, 그림 2의 결과를 토대로 MCFC 운전중의 부식 현상을 대략적으로 예측해 볼 수 있다. MCFC의 anode와 cathode는 서로 다른 가스 조성을 가지므로 앞에서 언급한 바와 같이 우선 분극곡선 자체에서 약간 다른 특성을 갖게 된다. 그 뿐 아니라 가스 조성의 차이에서 비롯되는 전위 환경이 다르기 때문에 cell의 위치 - wet-seal(anode, cathode), gas channel, current collector 등 - 마다 서로 다른 부식 특성을 가질 것으로 생각할 수 있다. 실제로 기준전극(O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 33/67, 금전극)을 장치한 3전극 단위전지의 운전 결과 측정된 전위는 개회로 상태일 때 anode 쪽이 -1,107 mV, cathode 쪽이 -41 mV이었고 150 mA/cm<sup>2</sup>의 부하 운전 시에는 각각 -1,016 mV, -178 mV 이었다<sup>20)</sup>. 전지 내의 위치, 운전조건에 따른 가스 소모량의 차이나 전지 분극의 차이 등에 다소 영향을 받겠지만, 대체적으로 MCFC의 운전중의 cathode 쪽의 가스 분위기는 부동태 영역의 전위를 유지하게되므로 cathode 쪽 분리판 재료의 부식현상은 심각하지 않을 것으로 예상할 수 있다<sup>21)</sup>. 그러나 anode 쪽의 가스 분위기는 활성화 영역에 존재하게 되므로 anode 분위기에서 분리판 재료의 부식이 더욱 큰 문제점임을 알 수 있다.

그림 3은 anode 가스 분위기에서의 cyclic voltammogram이다. 주사 전위가 초기 전위에서 역전 전위쪽으로 이동하는 정방

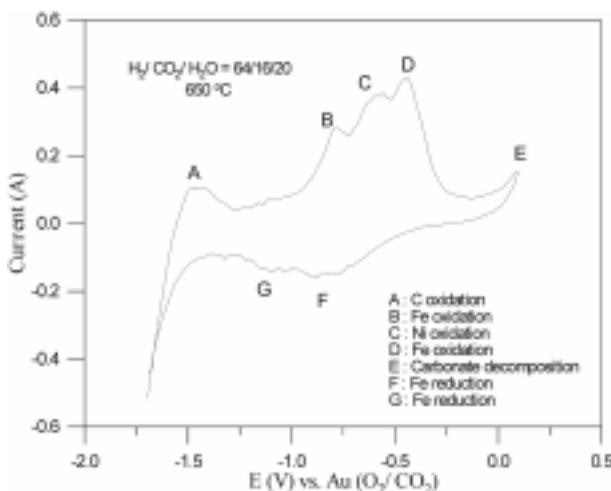


Fig. 3. Cyclic voltammogram of AISI-type 316 L stainless steel. (potential range = -1,700 mV, 100 mV) (Scan rate = 50 mV/sec)

향 주사 시에 나타나는 곡선은 처음에 금속 상태로 존재하던 시험편이 산화되어 가면서 발생하는 전류이고, 역방향 주사 시에는 반대로 산화되었던 산화물들이 환원되면서 발생하는 전류이다. 그림에서 보여지는 몇 개의 전류 peak들은 어떠한 산화 또는 환원 반응이 일어날 수 있는 특정한 전위에 이르러 집중적으로 반응이 일어나고 있음을 알려준다.

그러나 용융탄산염 내에서 AISI-type 316 L stainless steel의 부식 현상은 특정한 한 가지의 부식 반응만이 일어나는 것이 아니라 매우 다양한 형태의 부식 반응들이 연쇄적으로 일어나게 되고, 반응의 결과 생성되는 산화물의 형태도 매우 복잡하고 다양하므로 이를 정확히 분석해 내기는 매우 힘들다. 표 2에 AISI-type 316 L stainless steel의 주성분인 Fe, Cr, Ni가 Li/K계 용융탄산염 내에서 부식 반응에 의해 생성할 수 있는 여러 가지 산화물을 정리하였다. 이러한 다양한 형태의 산화물들은 구성 원소가 다르고 같은 원소간의 화합물이라도 산화수가 다르기 때문에 각기 다른 전기화학적 반응기구를 통하여 생성된다는 것을 알 수 있다.

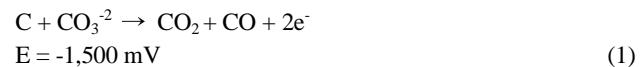
따라서 peak들이 발생하는 전위 영역에서의 부식 반응을 열역학적인 data로부터 추적하여 보면 전기화학적 환경에 따라 실

Table. 2. Corrosion products of stainless steel in Li/K molten carbonate.

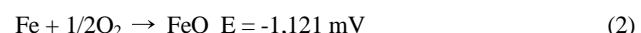
Elements	Corrosion Products
Fe	FeO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	LiFeO <sub>2</sub> LiFe <sub>5</sub> O <sub>8</sub> Li <sub>2</sub> FeO <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> Fe <sub>2.4</sub> O <sub>4.6</sub> Li <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>5</sub>
	Li <sub>5</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>8</sub> Li <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub>
	K <sub>2</sub> FeO <sub>2</sub> K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
Ni	NiO Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	LiNiO <sub>2</sub> LiNi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Li <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> NiO <sub>2.91</sub> Li <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	Li <sub>2</sub> Ni <sub>8</sub> O <sub>10</sub>
Cr	CrO CrO <sub>2</sub> CrO <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Cr <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
	Cr <sub>5</sub> O <sub>12</sub> Cr <sub>8</sub> O <sub>21</sub>
	LiCrO <sub>2</sub> LiCr <sub>3</sub> O <sub>8</sub> Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> Li <sub>3</sub> CrO <sub>4</sub> LiCrO <sub>2</sub>
Fe, Ni, Cr	Li <sub>2</sub> NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	NiCrO <sub>3</sub> NiCrO <sub>4</sub> NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

제로 어떠한 산화-환원 반응이 일어나고 있는지를 알 수 있다. 또한 peak들이 존재하는 전위 영역에서 정전위 상태로 20시간 동안 유지한 다음 X-ray 분석을 통하여 부식 생성물을 확인해봄으로써 반응기구와의 인과관계를 규명하였다. 그럼 4부터 7까지 반응 peak들이 존재하는 전위 영역에서의 부식 생성물을 X-ray로 분석한 결과를 나타내었다.

Peak A는 금속의 표면에 침적된 탄소가 산화하는 과정에서 발생하는 전류를 나타내는 것으로 합금의 부식 시험에서 -1,700에서 -1,500 mV 사이에서 흔히 나타나는 것으로 알려져 있다. 이 때 일어날 수 있는 산화 반응은 다음과 같다.



-800 mV와 -400 mV 부근에서 각각 발생하는 peak B와 peak D는 Fe의 산화 반응에 의하여 나타나는 것으로 다음과 같은 Fe의 산화 반응이 진행된다.



이와 같은 반응의 결과 그림 4에 나타나는 것과 같이 -800 mV 부근에서는 FeO 또는 LiFeO<sub>2</sub> 등이 생성된다.

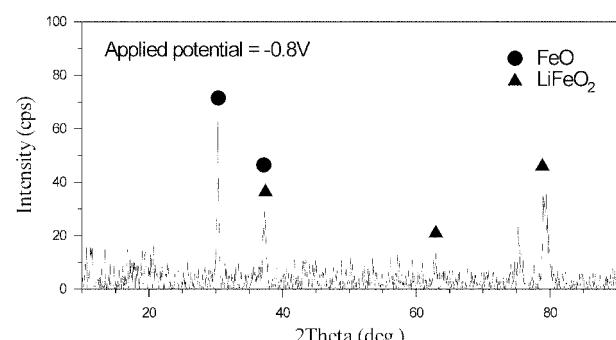


Fig. 4. XRD pattern of AISI-type 316 L stainless steel after potentiostatic test for 20hrs. (applied potential = -0.8 V)

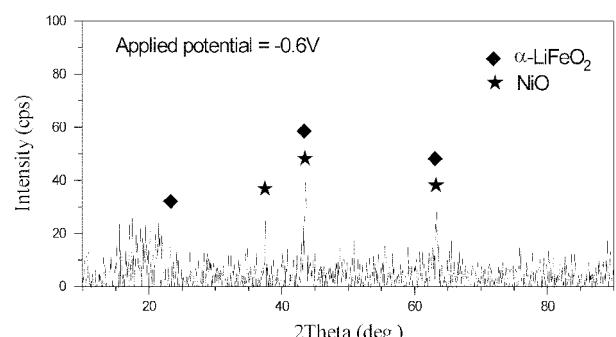
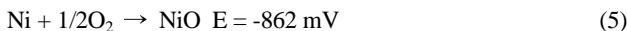


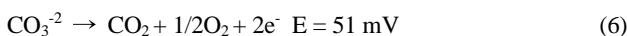
Fig. 5. XRD pattern of AISI-type 316 L stainless steel after potentiostatic test for 20 hrs. (applied potential = -0.6 V)

-600 mV 부근에서 발생하는 peak C는 다음과 같이 Ni가 산화하여 NiO를 생성할 때 나타나는 peak이고, 이것은 그림 5의 XRD 결과에서 확인할 수 있다. 또한 이 영역에서는  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>도 검출되었다.



한편 peak D가 존재하는 -400 mV 부근에서는 그림 6에서 보여지는 바와 같이  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> 등과 함께 NiO가 검출되었다. 이러한 산화물들이 식(3)과 (4)에서 예상된 전위 영역인 B peak 부근에서는 검출되지 않고 보다 anodic한 전위 영역에서 검출되고 있는 것은 Yokogawa 등의 열역학적 계산 결과에서 근거를 찾을 수 있으며 그 이유는  $\alpha$ 상의 격자 구조를 형성하기 때문이라고 하였다<sup>22)</sup>.

Peak E는 다음과 같은 carbonate의 분해 반응에 의한 것으로 알려져 있는데, 그림 7의 XRD 분석 결과에서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 검출되었다.



이밖에 용융탄산염 내에서 AISI-type 316 L stainless steel로 부식될 때에는 -100 mV 부근에서 Cr이 산화하여 Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>라는 산화물을 생성하지만 이 물질의 녹는점이 약 500°C이어서 실험 후의 시험편에서는 검출되지 않았다.

한편 전위의 역방향 주사 시에 발생하게 되는 F와 G는 각각 B, D의 역반응 시에 발생하는 peak이다. 표 3에 각각의 전위 하에서 일어날 수 있는 부식 반응들을 정리하였다.

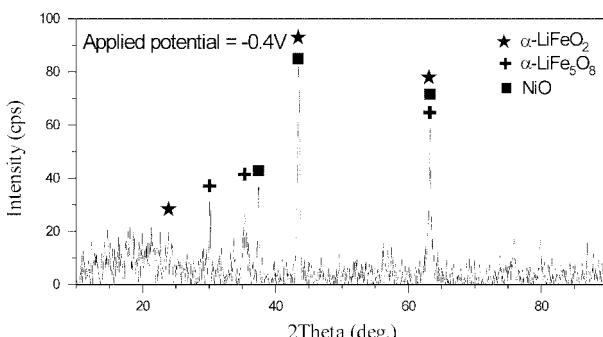


Fig. 6. XRD pattern of AISI-type 316 L stainless steel after potentiostatic test for 20 hrs. (applied potential = -0.4 V)

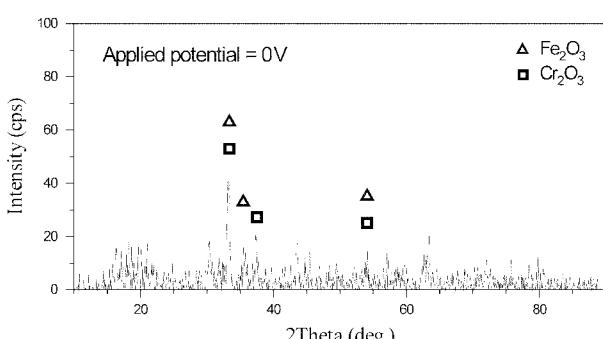


Fig. 7. XRD pattern of AISI-type 316 L stainless steel after potentiostatic test for 20 hrs. (applied potential = 0 V)

Table 3. Matching reactions appeared in cyclic voltammogram.

A : C + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → CO <sub>2</sub> + CO + 2e <sup>-</sup>	E ≤ -1,500 mV	
C + 2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → 3CO <sub>2</sub> + 4e <sup>-</sup>	E = -1.121 mV	
B,C,D : Fe + 1/2O <sub>2</sub> → FeO	Fe → Fe <sup>+2</sup> + 2e <sup>-</sup> Fe <sup>+2</sup> → Fe <sup>+3</sup> + e <sup>-</sup>	E = -1.072 mV E = -0.783 mV
Ni + 1/2O <sub>2</sub> → NiO	Ni → Ni <sup>+2</sup> + 2e <sup>-</sup>	E = -0.862 mV E = -0.813 mV
E : CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> → CO <sub>2</sub> + 1/2O <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup>	E = 51 mV	
F,G : reverse reaction of B,C,D	etc. : CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup>	
	Cr <sup>+3</sup> → Cr <sup>+6</sup> + 3e <sup>-</sup>	

#### 4. 결 론

650°C의 용융탄산염 내에서 용융탄산염 연료전지의 분리판 재료인 AISI-type 316 L stainless steel의 부식 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용융탄산염 내에서 AISI-type 316 L stainless steel의 부식특성은 부식 반응에 의하여 형성되는 부동태 산화막의 안정성에 의하여 결정되었으며, 부동태 산화막의 안정성은 부식 환경 내의 가스 조성 및 전기화학적 전위 등의 영향을 받았다. 부동태 산화막은 산화성 가스의 농도가 큰 cathode 가스 분위기에서 보다 안정한 경향을 보였다.

2. 전기화학적 분극 거동을 분석한 결과 용융탄산염 연료전지의 anode 조건에서는 분극곡선의 활성화 영역에 존재하게 되므로 안정한 부동태 산화막을 형성할 수 없어 anode 분위기에서 분리판 재료의 부식이 더욱 큰 문제점임을 알 수 있었다.

3. 순환 전압-전류법과 정전위법을 이용한 부식 생성물의 X-ray분석을 통하여 특정한 전기화학적 전위 영역에서 반응기구와의 인과관계를 규명하고 다양한 형태의 부식 반응들을 분리해내었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2002학년도 김포대학의 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사 드립니다.

#### 참고문헌

1. C. Berger, "Handbook of Fuel Cell Technology", Prentice-Hall, NJ (1968).
2. D. Linden, "Handbook of Batteries and Fuel Cells", McGraw-Hill, NY (1984).
3. K. Kinoshita, F. R. McLarnon and E. J. Cairns, "Fuel Cells A Handbook", Lawrence Berkeley Laboratory, CA (1988).
4. R. B. Swaroop, J. W. Sim and K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1799 (1978).
5. R. A. Donado, L. G. Marianowski, H. C. Maru and J. R. Selman, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2535 (1984).
6. H. S. Hsu and J. H. DeVan, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2077 (1986).
7. H. S. Hsu, J. H. DeVan and M. Howell, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2146 (1987).
8. H. S. Hsu and J. H. DeVan, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 3038 (1987).
9. J. P. T. Vossen, L. Plomp and J. H. W. de Wit, *J. Electrochem. Soc.*,

- 141, 3040 (1994).
10. J. P. T. Vossen, R. C. Makkus and J. H. W. de Wit, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 66 (1996).
  11. J. P. T. Vossen, L. Plomp, J. H. W. de Wit, *Proceedings of the Symposium in Molten Carbonate Fuel Cell Technology*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 278 (1993).
  12. D. A. Shores and P. Singh, *Proceedings of the Symposium in Molten Carbonate Fuel Cell Technology*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 271 (1984).
  13. J. P. T. Vossen, L. Plomp, J. H. W. de Wit and G. Rietveld, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3327 (1995).
  14. J. P. T. Vossen, A. H. H. Janssen and J. H. W. de Wit, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 58 (1996).
  15. C. Yuh, R. Jonsen, M. Farooque and H. Maru, *Proceedings of the Symposium in Molten Carbonate Fuel Cell Technology*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ (1993).
  16. A. J. Sedriks, "Corrosion of Stainless Steels", John Wiley & Sons, NY (1979).
  17. M. G. Fontana, "Corrosion Engineering", 3rd ed., McGraw-Hill, NY, p. 78 (1986).
  18. Yamamoto and S. Takahashi, *Proceedings of the Symposium in Molten Carbonate Fuel Cell Technology*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 181 (1984).
  19. K. S. Lee, K. Cho, T. H. Lim, S.-A. Hong and H. Kim, *J. Power Sources*, **83**, 32 (1999).
  20. 이갑수, 임태훈, 남석우, 오인화, 홍성안, *화학공학의 이론과 응용*, **4**, 3577 (1998).
  21. 이갑수, 홍명자, 임태훈, 홍성안, 김희용, *화학공학의 이론과 응용*, **4**, 3573 (1998).
  22. H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokya and K. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3565 (1993).