

임피던스법을 적용한 연료전지의 성능평가

Analysis on the Fuel Cell Performance by the Impedance Method

김귀열^{1,a}
(Gwi Yeol Kim^{1,a})

Abstract

Fuel cell is a modular, high efficient and environmentally energy conversion device, it has become a promising option to replace the conventional fossil fuel based electric power plants. The high temperature fuel cell has conspicuous feature and high potential in being used as an energy converter of various fuel to electricity and heat. Corrosions in molten electrolytes and the electric conductivity across the oxide scale have crucial characteristics. When molten salts are involved, high temperature corrosions become severe. In this sense, corrosions of alloys with molten carbonates have the most severe material problems. Systematic investigation on corrosion behavior of Fe/21Cr/Ti or Al alloy has been done in (62+38)mol% (Li+K)CO₃ melt at 650 °C using the electrochemical impedance spectroscopy method. It was found that the corrosion current of these Fe-based alloys decreased with increasing Al or Ti. And Al addition improved the corrosion resistance of this type of specimen and more improvement of corrosion resistance was observed at the specimen added with Al.

Key Words : Impedance method, High temperature fuel cell, Performance analysis

1. 서 론

교류임피던스(AC)법은 전기화학 임피던스 스펙트라(EIS)법이라고도 불리며, 전극계면에 미소한 정현파 교류전압을 가하여, 단계적으로 주파수를 변화시키면서 임피던스의 주파수분산을 측정함으로써, 전하이동과정이나 확산저항, 이중층용량, 흡착과정에 관한 인자 등을 결정하는 측정법이다. 측정결과는 통상 Cole-Cole plot라 불리는 복소수 표시의 플롯으로 표시된다[1].

AC 임피던스 Z 는 $Z=dE/dI$ 로 정의된다. 여기서 Z 와 I 의 미분 형태로 표시되는 것은 Z 가 교류신호에 대하여 정의되는 양이며, 정상적인 DC 성분은 Z 에 관계하지 않기 때문이다. 통상의 전기화학계에서는 E 와 I 에서는 DC성분이 포함되고 있지만, 교류

신호만으로 주목하기 때문에, dE 와 dI 는 교류만의 신호이며, 어느 위상차를 가지고 있으므로, 복소수로 표현됨과 더불어, Z 도 복소수로 된다[1-3].

전기화학계에서는 전극반응을 전위와 전류와의 관계이므로, AC임피던스는 주파수 응답 형태로 속도론적인 정보를 포함한 유용한 정보를 제공한다.

한편 연료전지는 연료가 가지고 있는 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 장치로서 발전효율이 기존의 발전장치보다 10-25 % 더 높으며 운전 중에 소음이 없고, 저공해발전설비이기 때문에 환경문제를 해결할 수 있으며, 다양한 용량으로 제작이 가능하며 적용범위가 넓다[4-6].

현재 연료전지 개발에서 가장 중요한 과제로서 지적되고 있는 것은 전지본체의 높은 출력과 전지본체의 오랜 수명을 유지하는 것이다[6,7].

가령 용융탄산염형 연료전지의 경우 전해질로서 사용되는 용융탄산염은 강한 부식성을 갖는다. 이것에 의한 전지구성 재료의 부식은 전해질의 소모, 내부저항의 증대, 가스흐름의 불균일 등 전지성능을 저하시키고, 전지수명을 제한한다[8,9].

1. 울산대학교 전기전자정보시스템공학부
(울산시 남구 무거2동 산29)
a. Corresponding Author : gwiyeol@ulsan.ac.kr
접수일자 : 2007. 8. 22
심사완료 : 2007. 9. 12

따라서 용융탄산염형 연료전지의 실용화측면에서 고내성성 재료의 개발이 필요하지만 용융탄산염에 의한 금속재료의 부식에 대하여는 그 부식 기구를 기원으로서 불명확하다.

현재 전지구성 재료로서 스텐레스가 사용되고 있지만 장시간 운전 관점에서 불충분한 점이 많다. 따라서 내식성 향상을 위하여 용융탄산염 중에서 산화물로서 안정하게 존재하는 Al과 Ti의 효과에 대하여 살펴본다[9-12].

연료전지의 발전량은 전지 단위면적당 수백mW로 작기 때문에 전지제작 cost의 저감, 대면적화의 추구를 고려한 재료, 제법 및 성능평가법의 기술 확립이 필요하다[10,13,14].

이와 같은 문제를 해결하기 위하여 구성 재료, 제작법, 설계, 특성평가 등에 관한 기초적인 문제점을 명확히 할 필요가 있다. 한편 본 보고에서는 연료전지의 실용화를 위해서 필수적인 특성 평가법 중에서 특히 임피던스법의 적용을 중심으로 소개하고자 한다.

2. 실험

그림 1은 높은 온도에서 실험을 위하여 셀 외부는 투명석영 유리를 사용한 실험 장치이다. 즉 셀 투경은 파이렉스유리를 사용하고 있으며, 분위기가스를 일정한 압력에서 유지하기 위하여 밀착성에도 주의를 하였다.

그리고 용융탄산염은 강한 부식성을 나타내므로 용융탄산염을 유지하기 위해서 고순도 알루미늄도가니를 사용하였으며, 안전성을 고려하여 2중으로 하였다.

한편 온도검출에는 열전대를 사용하여 고순도 알루미늄 보호관에 넣어 용체중에 침적시켰으며, 실험장치의 가열에는 칸탈선을 사용하여 원통형 전기로를 사용했다.

그림 2는 그림 1의 실험 장치에 장착된 각 전극의 형태를 나타낸다. 즉 참조전극은 외경 Φ 5 mm와 Φ 10 mm의 고순도 알루미늄관을 사용한 2중관 3조로 되어 있으며, 내관을 통하여 O_2+CO_2 가스를 도입하고 내관과 외관의 틈으로부터 배기된다.

그리고 내관에서는 금선을 통하여 그 선단의 금이 참조전극 실내의 탄산염 용체에 침적되어 있다. 참조(reference)전극과 동작전극과의 연결부분은 외관의 낮은 부분에 열린 핀홀을 금으로 실링한 것이다. 동작(working)전극은 각종 금속판에 작은 구멍을 뚫어 금선으로 연결하였으므로 완전 침적 상태에서 측정을 하였다. 그리고 대(counter)전극은 직경 Φ 1mm의 금선을 코일상으로 하였다.

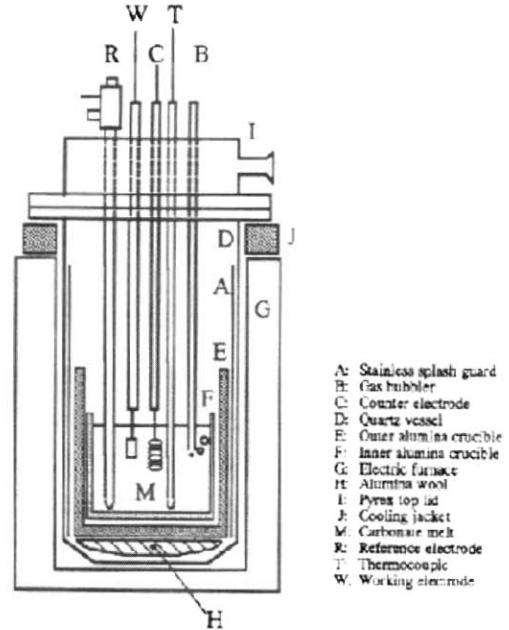


그림 1. 실험장치의 개략도.
Fig. 1. Schematic of the experimental device.

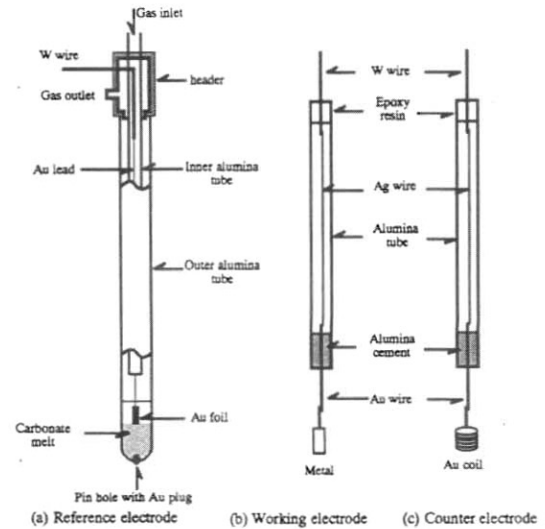


그림 2. 각 전극의 형태.
Fig. 2. Structure of the electrodes.

그림 3은 AC임피던스측정에 사용한 장치를 나타낸다. 즉 Potentiostat(POT)은 Solartron 1286을 사용하고, 주파수응답분석기(FRA)는 Solartron 1250을

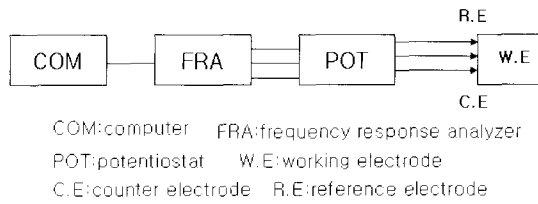


그림 3. 임피던스 측정의 블록선도.
 Fig. 3. Block diagrams of AC impedance measurements.

사용했다. Solatron 1286은 GP-IB 인터페이스를 갖는 측정기이며, 컴퓨터제어(COM)에 의해서 자동측정이 가능하며 측정된 데이터는 GP-IB를 사용하여 컴퓨터에 전송되어 저장하였다.

한편 시편준비는 Fe를 기본으로 21 wt%Cr합금에 1~10 wt%Al을 첨가한 합금과 1~4 wt%Ti를 첨가한 합금을 각각 사용하였다. 시편크기는 10 × 5 × 0.5 mm이며, 시편표면에 구멍을 뚫어 Φ0.3 mm크기의 금선을 연결하였다. 이들 시편은 900 °C에서 5시간 진공처리를 한 후, 사포와 알루미늄으로 연마를 하고, 초음파로서 세정을 한 후 건조시켜 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 4는 Fe/21Cr/Al(0.1,2,3,4 wt%Al)합금의 임피던스를 측정한 결과이다. 측정주파수 범위는 1 Hz에서 10 kHz까지 이다. Al을 첨가한 합금의 임피던스 스펙트럼에서는 보호피막의 생성에 기인하는 반원호가 보였다. 또 Al함유량의 증가에 따라 임피던스의 절대값이 증가하고, 내식성이 향상됨을 확인하였다. 이원호의 크기를 피막 저항(Rcorr)으로 가정하여 평가했다.

한편 4 wt%Al의 시편은 임피던스값이 크기 때문에 그림 4(c)에 나타내었다.

그림 5에 Al함유량과 피막의 저항(Rcorr)의 관계를 나타낸다. 저항(Rcorr)의 산출은 임피던스 스펙트럼의 원호부를 실수축으로 연결한 반원호의 직경을 사용하였다. Al함유량의 증가에 따라 Rcorr가 크게 되고, 특히 4 wt%의 Al첨가에 따라 Rcorr는 3 wt%Al의 약 100배로 급격히 증가하였다.

이로부터 내식성향상은 4 wt%이상의 Al첨가가 유효하다는 것을 알았다. 용융 탄산염 중에서 Al은 LiAlO₂로서 안정하게 존재하는 것을 알았다. 이산화피막에 의하여 내식성이 향상된다고 생각된다.

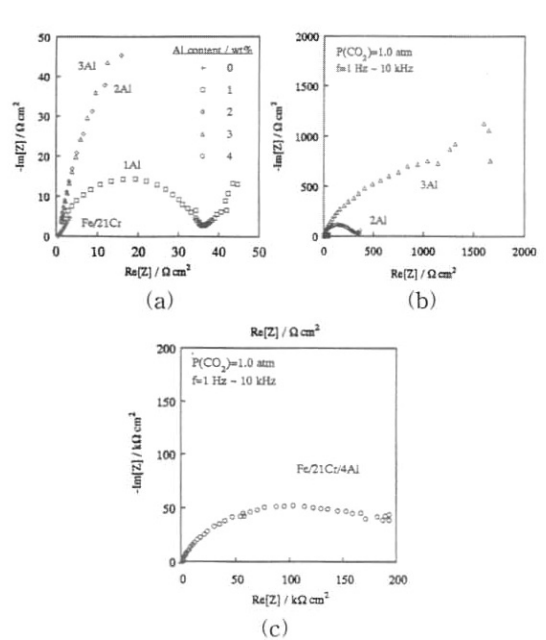


그림 4. Fe-Cr/Al 합금의 임피던스 스펙트라.
 Fig. 4. EIS spectra of Fe-Cr/Al alloys.

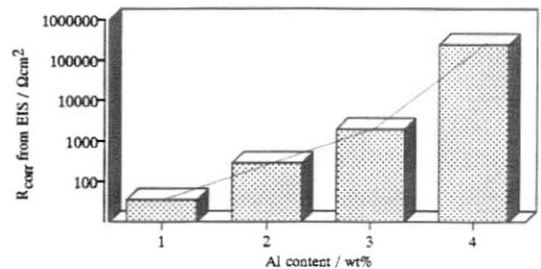


그림 5. Al의 조성비에 따른 부식저항.
 Fig. 5. Correlation between contents(Al) and Rcorr.

그림 6은 실험 후 전극표면의 부식생성물을 알아보기 위해서 XRD측정결과이다. Fe/21Cr, 1Al, 2Al시편은 LiCrO₂의 피크만, 3Al, 4Al시편등 Al함유량이 많은 시편에서도 아래의 Fe와 LiCrO₂의 피크만 보였고, LiAlO₂에 의한 피크는 확인되지 않았다. 시편은 거의 부식이 보이지 않고, 금속광택을 표시하고 있으므로 대단히 얇은 피막이 존재하고 있다고 생각된다.

또 1가지 가능성으로서 스텐레스 강의 자연부동태피막에 의하여 아몰필스 상의 피막을 생성하고 있다고 생각되지만 좀 더 심도 있는 연구가 필요한 것으로 생각된다.

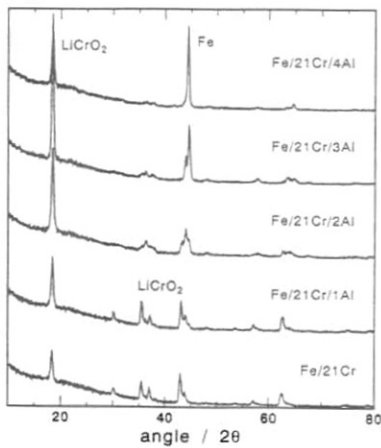


그림 6. Fe/21Cr/Al 합금의 X선 회절모양.
Fig. 6. XRD patterns of Fe/21Cr/Al.

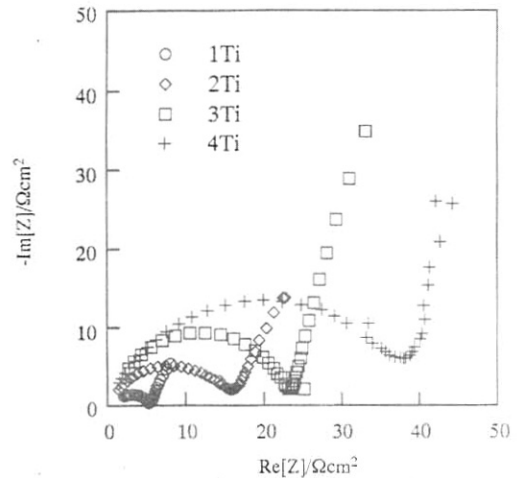


그림 8. Fe-Cr/Ti 합금의 임피던스 스펙트라.
Fig. 8. EIS spectra of Fe-Cr/Ti alloy.

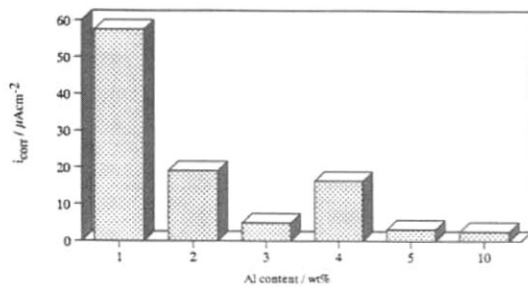


그림 7. Al의 조성비에 따른 부식전류.
Fig. 7. Correlation between contents(Al) and icorr.

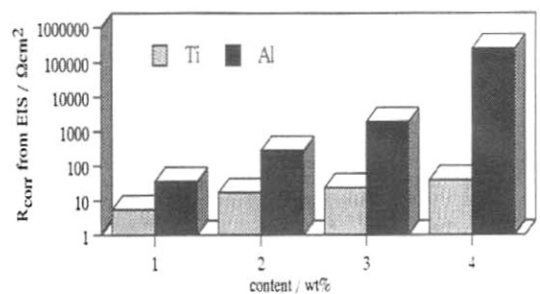


그림 9. Al과 Ti의 조성비에 따른 부식저항.
Fig. 9. Correlation between contents(Al and Ti) and Rcorr.

그림 7은 분리판 재료의 내식성평가를 위해서 (62+38)mol% (Li+K)CO₃ 용융탄산염 중에서 Fe을 기본으로 Al계 합금의 정상분극 특성으로부터 얻어진 부식전류의 변화를 나타내었다. 이 그림은 분극곡선에서 Tafel 외추법에 의해 얻어진 부식전류와 Al함유량의 관계로부터 Al함유량의 증가와 더불어 부식전류는 감소하고 특히 1 wt%에서 10 wt%까지 Al함유량을 증가시킬수록 현저히 전류가 감소함을 알 수 있다.

그림 8은 CO₂가스분위에서 Fe/21Cr/Ti 합금계의 교류 임피던스 법에 의하여 얻어진 Cole-Cole plot를 나타낸다.

고주파 측에서 부식층에 의한 저항에 기인하는 반원호가 보였으며, 저주파 측에서 급격히 솟아오르는 spectra가 얻어졌다. Ti함유량의 증가와 더불어 임피던스의 절대치가 크게 되고 있다. spectra의

원호로부터 얻어진 피막의 저항크기 Rcorr와 Ti함유량의 관계를 그림 9에 나타내었다. Al함유량과 Rcorr의 관계에 대하여도 나타내었다. Ti함유량의 증가와 더불어 Rcorr도 증가하고 내식성도 향상되었지만, Al에 비하여 Ti첨가재의 피막저항이 작음을 알 수 있다.

그림 10은 측정후의 각 시편표면들의 XRD측정 결과를 나타내었다. 모든 시편은 LiCrO₂에 의한 피크가 관찰되었으며, 1, 2 wt%첨가한 것은 Li₅Fe₃O₈ 피크도 보였다. 또 2 wt%이상으로 첨가한 것에서도 Fe라 생각되는 피크가 보였지만 Ti에 의한 부식생성물은 확인되지 않았다.

이것은 Ti의 함유량이 작고 피막이 얇다고 생각되지만 Ti의 첨가에 의한 Cr의 용출이 억제되어, 치밀하면서 안정한 LiCrO₂의 얇은 피막이 생성하고 내식성이 향상된다고 생각된다.

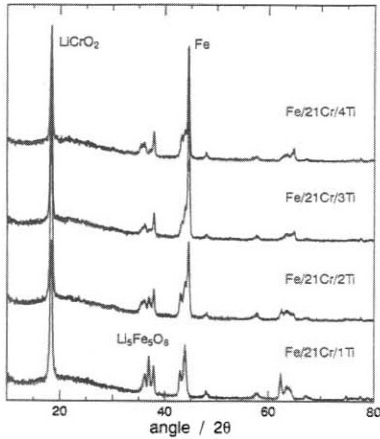


그림 10. Fe/21Cr/Ti 합금의 X선 회절모양.
Fig. 10. XRD patterns of Fe/21Cr/Ti.

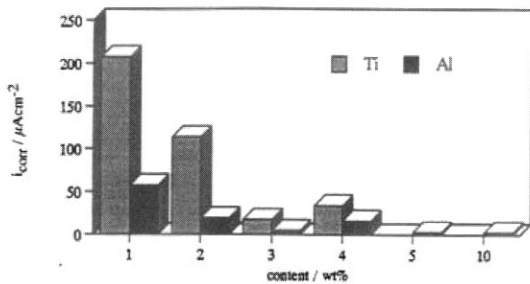


그림 11. Al 와 Ti의 조성비에 따른 부식전류.
Fig. 11. Correlation between contents(Al and Ti) and icorr.

그림 11은 (62+38)mol% (Li+K)CO₃ 용융탄산염 중에서 Fe를 기본으로 Ti계 합금의 정상분극 곡선에서 Tafel 외추법에 의해 얻어진 부식전류(icorr)와 Ti함유량의 관계를 나타낸다. 이로부터 Ti함유량의 증가와 더불어 부식전류는 감소하고 특히 1 wt%에서 3 wt%까지 Ti함유량을 증가시킬수록 현저히 전류치의 감소가 보였다.

용융탄산염 중에서 Ti 산화물생성의 표준전위는 아주 낮기 때문에 Ti는 산화물 혹은 리튬화한 산화물로서 존재하고 있다고 생각되며, 이들이 산화피막에 의해 내식성이 향상된다고 생각된다. 그리고 4 wt%Ti에서 부식전류가 증가하는 것은 정상 분극법에 의한 측정법의 변동에 의한 것으로 생각되며, 3 wt%까지 아주 작아지는 것으로 알 수 있다. 그리고 Al을 포함하고 있는 시편이 부식전류가 작아서 Ti를 함유하고 있는 시편보다 내식성이 우수함을 알 수 있다.

4. 결론

임피던스 법을 사용하여 작동온도 650 °C, (62+38)mol% (Li+K)CO₃ 용융탄산염 중에서 Fe/21Cr 분리판 합금의 내식성을 조사한 결과, 즉 Al함유량의 증가에 따라 내식성이 향상되었는데, 특히 4 wt%이상의 Al첨가가 우수하였다.

한편 4 wt%이상의 Al을 첨가함으로써 대단히 얇은 LiAlO₂의 피막이 생성하고, 보호피막의 역할을 하는 것으로 알았다.

또한 Ti의 첨가에 따라 내식성의 향상이 보였으며, 특히 3 wt%이상의 Ti첨가가 우수하였다. 그리고 Ti합금의 부식성층은 외층이 Li₅Fe₃O₈, 내층이 LiCrO₂에 의한 이층구조로 되어 있으며, Ti는 Cr의 내층 중에 존재한다.

참고 문헌

- [1] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, New York, p. 120, 1980.
- [2] J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems", John Wiley & Sons, p. 54, 1987.
- [3] K. Kordesch and G. Simader, "Fuel Cells and Their Applications", VCH, p. 85, 1996.
- [4] Leo J. M. J. Blomen, and Michael N. Mugerwa, "Fuel Cell Systems", Plenum, p. 465, 1993.
- [5] N. Q. Minh and T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cell", Elsevier, p. 147, 1995.
- [6] W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gasteiger, "Handbook of Fuel Cells", John Wiley & Sons, p. 219, 2003.
- [7] A. J. Appleby, "Fuel cell technology: status and future prospects", Energy, Vol. 21, p. 521, 1996.
- [8] US Department of Energy, "Fuel Cell Handbook", John Wiley & Sons, 5th edition, p. 110, 2000.
- [9] T. Fukui, "Performance of NiO cathode covered with LiCoO₂ for MCFC", 2000 Fuel Cell Seminar, p. 215, 2000.
- [10] F. Zenith and S. Skogestad, "Control of fuel cell power output", Journal of Process Control, Vol. 17, p. 333, 2007.

- [11] 김귀열, “용융탄산염형 연료전지의 연구동향”, 전기전자재료, 9권, 8호, p. 885, 1996.
- [12] 김귀열, “연료전지 자동차의 가능성과 기술분석”, 대한전기학회 하계학술대회논문집, 7권, p. 254, 1995.
- [13] 김귀열, “연료전지 자동차용으로 기대되는 PEFC 기술현황”, 전기전자재료, 12권, 2호, p. 34, 1999.
- [14] 김귀열, “연료전지 자동차의 기술동향”, 전기전자재료, 18권, 2호, p. 22, 2005.