

Au, O₂/CO₂|CO₃²⁻ 고온기준전극의 제작 및 특성 연구

尹勝烈·鄭道陽·睦承坤

한양대학교 공과대학 재료공학과

A Study on the Fabrication and Characterization of Au, O₂/CO₂|CO₃²⁻ High Temperature Reference Electrode

S. R. Yoon, Doyang Jeong and S. K. Mok

Dep't of Materials Eng., College of Eng., Hanyang Univ.

For electrochemical approaches to the corrosion of materials used in molten carbonate fuel cells, a high temperature reference electrode utilizing the half cell reaction of $1/2 O_2 + CO_2 + 2e = CO_3^{2-}$ was fabricated and its properties were investigated. The half cell Au, O₂/CO₂|CO₃²⁻ contained in a mullite membrane displayed clear reversibility showing both Nernstian behavior and no hysteresis in the cyclic polarization experiments near equilibrium potentials. It gave also high potential stability, and good reproducibility as well. As an electrolyte 62 m/o Li₂CO₃ + 38 m/o K₂CO₃ eutectic melt was employed in which 99.99% Au foil was partially dipped to function as an electron source. The standard gas composition over the melt was 2/3 atm CO₂ + 1/3 atm O₂ flowing at a rate of 100 cc/min. A theoretical analysis indicated that the equilibrium potential should be insensitive to the small variation of gas composition in the neighborhood of the above mentioned standard gas composition.

1. 서 론

최근 국내외에서는 각종 연료전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데¹⁻³⁾, 연료전지란 기체연료를 특별히 고안한 전지내에서 연소시키므로써 연료의 화학에너지를 직접 전기에너지로 전환시키고자하는 고효율 발전방식을 말한다.

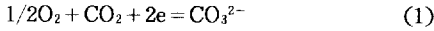
연료전지중 Ni양극, NiO음극, Li₂CO₃+K₂CO₃ 공정용액을 전해질로 사용하는 용융탄산염연료전지(이하 MCFC라 약칭함)는 실용화될 경우 대기압하

에서 작동되므로 발전소 설계가 단순하고, 연료로 H₂와 함께 CO가스의 도입이 허용되며, 반응속도가 빨라서 고가의 백금전해촉매가 필요없고, 또 전지내에서 천연가스 개질을 시도하여 H₂를 얻을 수도 있어서 다른 연료전지에 비하여 이점이 많다. 그러나 고온(~650C)에서 작동되므로 전극재료의 부식문제가 큰 것이 단점으로 부각되어 있다.⁴⁾

MCFC용 재료들의 부식은 전지내에서 발생하는 것이므로 전위의존성이 크다. 따라서 이들의 부식 특성 연구는 전위가 제어될 수 있는 전기화학적 방

법으로 접근하는 것이 바람직하며 무엇보다도 긴요한 것은 기준전극이라 말할 수 있다.

문헌에 의하면^{5~8)} 식 (1)의 반쪽전지반응을 사용한 Au, O₂/CO₂ CO₃²⁻ 반쪽전지가 고온기준전극으



로 사용되고 있는데 그 제작방법과 사용하는 사람에 따라 전위의 안정성, 재현성, 내구성에 차이가 있을 것이 예상되며 또 기준전극의 가역성등 그 특성에 관하여도 잘 알려져 있지 않은 편이다.

따라서 본 연구는 위의 고온기준전극을 직접 제작하여 MCFC 운전조건인 650°C, 62 m/o Li₂CO₃ + 38 m/o K₂CO₃ 용액내에서 그 특성을 알아보고자 수행한 것이다.

2. 실험

2-1. 고온 기준전극의 구조 및 제작

Fig. 1은 완성된 기준전극의 개략도이다. 전극 및 전해질을 담은 용기 즉 전극집(sheath)으로는 한쪽 끝이 막힌 규산알루미늄관(mullite tube, 외경 3/8", 내경 1/4", 길이 24")을 사용하였다. 이 규산알루미늄관은 미국 McDanel사 제품 MV30으로 화학적 조성 및 물리적 성질은 Table 1과 2에 나타낸 바와 같으며, 고온에서 규산알루미늄 결정립을 둘러싸고 있는 실리카박막(silica film)을 통하여 Na⁺ 이온이 전도될 수 있어서 고온기준전극의 액간반투막으로 작용할 수 있다고⁹⁾ 알려져 있다. 이 규산알루미늄관의 막힌쪽 끝부분은 연마지로 잘 갈아서 규산알루미늄 반투막(membrane)이 되도록 하였다.

전극재료로는 99.99% Au박판(1×1×0.02cm)을 원통형으로 구부러 사용하였고 이 전극에 직경 0.5mm Au선을 점용접(spot welding)하고 Au선에 10mil Pt선을 점용접하여 통전용 연결선으로 사용하였다.

전해질의 조성을 앞서 언급한 62 m/o Li₂CO₃ + 38 m/o K₂CO₃ 공정용액으로서 과립상 또는 분말상태의 일급시약을 상온에서 혼합하여 규산알루미늄 전

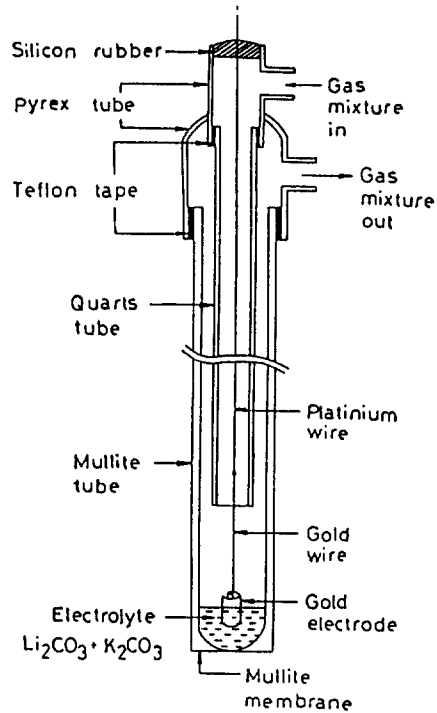


Fig.1. A schematic drawing of Au, O₂/CO₂ [CO₃²⁻ high temperature reference electrode.

Table 1. Typical chemical analysis of mullite sheath¹⁰⁾

Component	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O
Percentage	60.0	38.0	0.2	0.2	0.1	0.5	0.5	0.7

Table 2. Typical physical properties of mullite sheath¹⁰⁾

Constitution	85% mullite 15% Glass	Hardness Mohs	7.5
Bulk Specific Gravity	2.8	Max. Working Temp.	1750°C
Impermeability	Gas tight	Thermal Conductivity	40(at 24°C)
Flexural Strength (psi)	27,000	(Btu./ft ² /hr./F/in)	25(at 800°C)
Compressive Strength (psi)	>190,000	Dielectric Strength at 24°C V/min	250
Tensile Strength (psi)	18,000	Thermal Expansion per C · 10 ⁻⁶ (24°C ~ 1,000°C)	5.0

극집(sheath)내에 넣고 용융시킨 것이다.

Fig. 1에 나타낸 전극은 모든 재료가 구비되면 간편하게 제작할 수 있었으며, 시험온도에서 1회 사용 후 상온으로 냉각시킨 뒤 전극집 내부에 증류수를 붓고 약 100°C로 가열시켜 주면 전극 및 전해질의 분리가 가능하여 적절히 사용할 경우 규산알루미늄 전극집의 수명은 10회 이상 반복사용이 가능하였다. 이때 전극집 내부의 습기는 건조용 오븐에서 150°C로 가열하여 제습시켰다.

기준전극에 공급되는 기체의 표준조성은 전체압력 1기압하에서 CO₂분압이 2/3기압, O₂분압이 1/3기압이었고, 이 혼합기체의 표준 유량은 100cc/min이었다. 표준조성과 유량은 식 (1)의 반쪽전지반응에 대한 이론적 고찰과 실험을 통하여 확인된 것이며 뒤에 상세히 기술되어 있다.

2-2. 실험장치 및 방법

기준전극의 특성은 다음과 같은 방법으로 조사하였다.

①Po₂+Pco₂=1 atm하에서 Po₂ 변화에 따른 전극 전위변화 측정. 즉 표준조성(1/3 atm Po₂+2/3 atm Pco₂)과 Po₂ 조성이 다른 전극사이의 전위차변화 측정. 여기서 Po₂ 및 Pco₂는 각각 산소 및 탄산가스의 분압이다.

②전극전위에 미치는 기체 유량 및 규산알루미늄 반투막의 영향 측정.

③표준조성하에서 기준전극의 선형분극저동 측정.

Fig. 2는 Au, O₂/CO₂|CO₃²⁻ 고온기준 전극의 특성 측정을 위한 실험장치의 개략도이다. 모든 실험은 스테인리스강재 뚜껑을 부착시킨 기밀된 반응실 내에서 수행하였다. 내경 2", 길이 24" 규산알루미늄관으로 만든 이 반응실은 proportional type 자동온도조절기로 작동되는 수직관상로 내에서 가열시켜 반응실 내의 균일온도구간이 원하는 실험온도(650°C)의 ±1°C 오차범위 내에 있도록 하였다. 스테인리스강재 뚜껑에는 역시 O-ring으로 기밀된 여러개의 통로를 만들어 이들을 통하여 각종 시편전

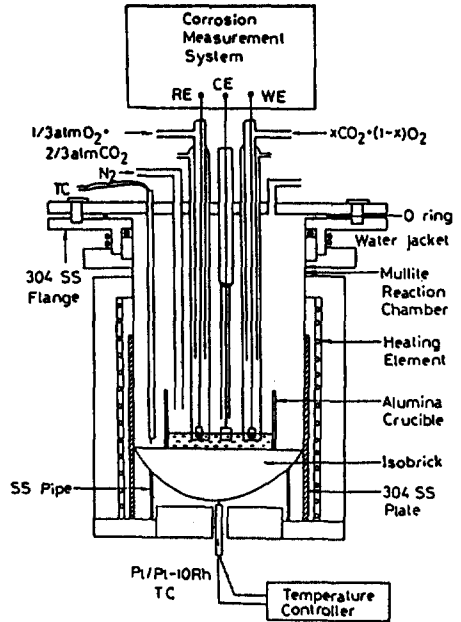


Fig. 2. An experimental set-up for the study of a high temperature reference electrode.

극 및 대극, 기준전극, Pt/Pt-Rh 열전대, 가스출입관등을 삽입하였다.

반응실 내 실험온도 부위에 설치된 원통형 알루미늄 도가니에는 일정량의 62m/o Li₂CO₃+38m/o K₂CO₃ 혼합물을 장입하여 실험온도에 도달하였을 때 용액의 높이가 약 1cm 되도록 하였다. 각 전극들은 이 용액에 담기어 이온전도가 이루어지며 통전용 연결선을 통하여 외부 전기회로에 연결된다.

실험에 사용한 O₂, N₂가스는 모두 공칭 five nine grade의 것이었고 CO₂는 기체통에 액체상태로 압축되어 있는 것이었다. 모든 기체는 실리카겔과 분자체(molecular sieve) 건조층을 지나 유량계를 거쳐 단독 또는 원하는 조성으로 혼합되어 기준전극, 반응실, 시험전극으로 공급되었다. 기체의 유량은 bubble soap method로 측정하였다.

로의 온도가 실험온도에 도달하는 동안 N₂가스를 흘려보내어 반응실 내의 기체분위기를 불활성 분위기로 만들었으며 기준전극과 시험전극(working

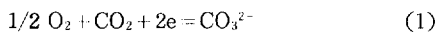
electrode)을 실험온도 구역의 용액내에 담그는 즉시 원하는 조성의 가스를 흘려보내며 두 전극 사이의 전극전위를 측정하였다. 여기서 시험전극은 기준전극과 같은 구조를 가진 것이며 O₂/CO₂ 분압비가 다른 것이다.

선형분극측정은 정전위 방법으로 수행하였는데, 이 때에는 시험전극의 기체조성도 표준조성과 똑같이 하여 결국 구조와 조성이 같은 두 개의 기준전극과 Au대극을 용액 내에 담그고 각 전극의 전위가 안정된 후, 기준전극중의 하나는 시험전극으로 삼고 하나는 그대로 기준전극으로 삼아 분극측정하였다.

위의 각 실험에서 두 전극간의 전위 측정은 Keithley model 175 multimeter를, 또 선형분극곡선 측정은 PARC model 350A Corrosion Measurement System을 사용하였다. 한편 로의 열선에서 생기는 전자기유도 현상 및 기타 방해전파로 인한 분극거동 측정시의 교란을 미연에 방지하기 위하여 반응실 내의 균일온도 구역 바깥 외벽에는 스테인리스강 박판을 감싸주었고 여기에 Ni선을 연결 접지시켰다.

3. 실험결과 및 고찰

앞서 언급한 바와 같이 Au, O₂/CO₂|CO₃²⁻ 기준전극의 반쪽전지반응은 식 (1)로 나타낼 수 있다. 또, 이 반쪽전지의 평형전위, E는 Nernst식에 따라 O₂와 CO₂분압에 의해 결정된다. [식 (2) 참조]. 식 (2)에서 E⁰는 식 (1)에 관련된 각 물질이 표준상태에 있을 때의 평형전위값이고 기타 기호들은 상용의 뜻을 나타낸 것이다.



$$E - E^0 = \frac{RT}{2F} \ln P_{CO_2} P_{O_2}^{1/2} \quad (2)$$

Fig. 3은 식 (2)의 E-E⁰를 산소의 분압 P_{O₂}에 따라 나타낸 것이다. 전체 압력 P = P_{CO₂} + P_{O₂} = 1atm

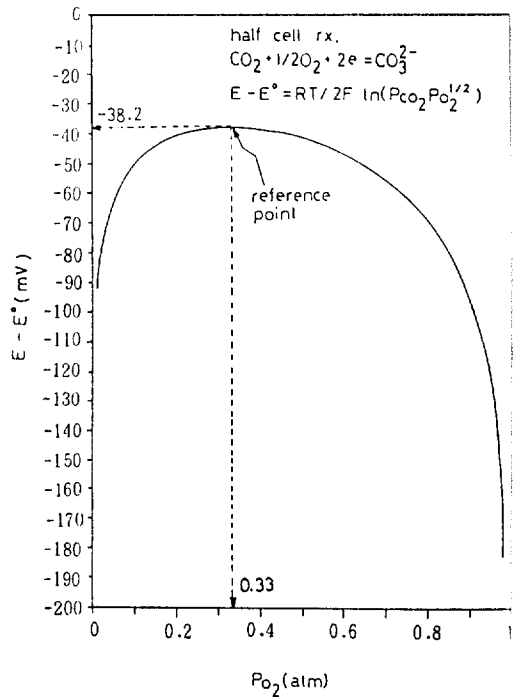


Fig. 3. Variation of theoretical Au, O₂/CO₂|CO₃²⁻ half cell potential with P_{O₂} under total pressure (P_{O₂} + P_{CO₂}) of 1 atmosphere, showing the existence of a reference point around which change in the half cell potential is small.

이다. Fig. 3을 음미해보면 2가지 흥미있는 사실을 알 수 있다. 첫째, P_{O₂} = 0.33 atm 근처에서는 E - E⁰ 변화가 적어서 기준전극에 도입되는 가스의 조성에 약간 오차가 개입되더라도 측정된 기준전극의 전위값에 큰 영향을 미치지 않는다는 것. 둘째, P_{O₂} 변화에 따른 식 (1)의 Nernstian behavior를 실험으로 확인하려면 전위의 변화폭이 큰 P_{O₂} > 0.33 atm의 조성범위에서 실험하는 것이 바람직하다는 것. 따라서 앞서 Fig. 1에 보인 고온기준전극의 가역성, 재현성을 시험할 때에는 혼합가스 표준조성을 P_{O₂} = 1/3 atm, P_{CO₂} = 2/3 atm (Fig. 3에서의 reference point)으로 하여, 이 때의 전위값을 기준으로하고 혼합가스중의 P_{CO₂}의 분압을 줄여가면서 Nernstian behavior를 확인하는 것이 타당한 접근방법이라 생각되었다.

Fig. 4는 Fig. 1의 구조를 가진 시험전극과 기준전극을 사용하여 시험전극 쪽에는 조성을 달리한 혼합가스를 흘려보내고 기준전극 쪽에는 표준조성(1/3 atm O₂+2/3 atm CO₂)의 혼합가스를 항상 흘러 보내어 시험전극 쪽의 혼합가스 조성변화에 따르는 전위 변화를 기준전극 쪽의 기준전위(Fig. 3의 reference point에서의 E값)에 대하여 읽은 값 ΔE를 나타낸 것이다.

그림에서 검게 칠한 기호들은 기준전극쪽에 규산알루미늄 반투막이 붙어 있고 작용전극에는 이 반투막이 없는 경우의 데이터들이며, 같은 모양의 기호들은 혼합가스의 조성과 유량은 틀리나 동일한 실험에서 얻은 결과임을 뜻한다. 그림에서 화살표로 나타낸 실선은 검게 칠한 동그라미들을 가장 잘 지나가도록 하면서 기울기가 식 (1)의 이론값인 RT/2F=40mV가 되도록 보조선으로 그려 넣은 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 ΔE와 ln(Pco₂ Po₂^{1/2})사이에는 뚜렷한 직선 관계가 있으며 이것은 작용전극에

서 식 (1)의 반쪽전지반응이 Nernstian behavior를 나타냄을 뜻한다. 즉 작용전극과 기준전극의 구조가 같으므로 본 연구에서 제작한 Fig. 1의 고온기준전극은 가역전극임을 확인할 수 있었다.

Fig. 4에서 검게 칠한 네모꼴과 세모꼴은 별개의 규산알루미늄관을 써서 만든 기준전극에 대한 재현 실험 결과를 나타낸 것이다. 여기서 혼합기체의 유량을 변화시킨 경우도 있었다. 이 때에도 역시 ~40mV의 직선기울기를 나타내었으며 각 가스조성에서 전위값의 재현성은 30mV 이내 에 있었다. 이와 같이 전위값에 차이가 있는 것은 혼합기체 유량의 변화 때문이기보다는 전극제의 규산알루미늄 반투막 두께가 약간씩 차이가 있어 생기게 된 액간접촉전위(liquid junction potential) 차이 때문인 것으로 판단되었으며 고온기준전극임을 감안할 때 전위의 재현성이 30mV이내인 것은 꽤 좋은 것이라고 생각되었다.

Fig. 4에서 회색 그려진 기호들은 기준전극의 규산알루미늄 반투막을 제거하고 위와 같은 실험을 하였을 때 얻은 결과인데 예상하였던대로 기울기 ~40mV의 직선관계를 나타내었고 각 가스조성에서의 전위값도 혼합기체의 유량변화에 상관없이 편차가 적었다.

또 전위값이 앞서 기준전극에 규산알루미늄 반투막이 있는 경우보다 높게 측정되었는데 막전위(membrane potential)의 영향을 나타내는 것이라 생각되었다. 그림에서 절반만 검게 칠한 기호는 작용전극과 기준전극에 모두 규산알루미늄 반투막이 있었던 경우로서 주어진 조성에서 가장 낮은 전위값을 나타내었다.

Fig. 5는 고온기준전극의 가역성을 또 다른 관점에서 확인해 보기 위하여 표준조성의 혼합가스를 시험전극에 흘려보내며 가역평형전위 근처에서 정전위분극 실험한 결과를 보인 것이다. 그림에서 전위축은 과전압 η를 나타낸 것이며 분극은 시험전극의 전위가 안정한 값에 도달한 뒤 먼저 높은 전위 방향으로 양분극시킨 다음 과전압 25mV에서 역방

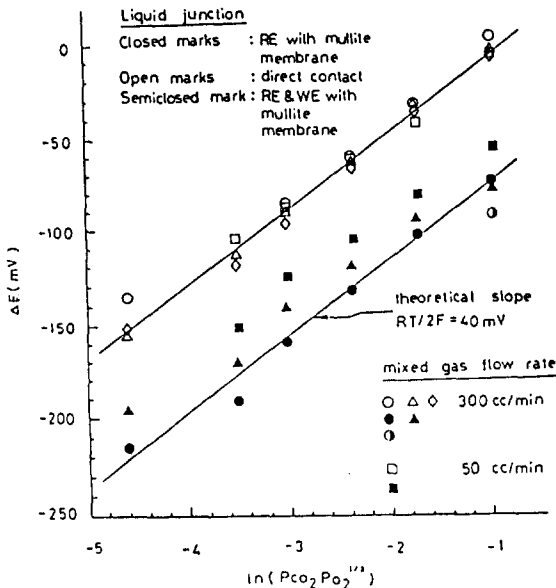


Fig. 4. Cell voltage(ΔE) versus ln(Pco₂ · Po₂^{1/2}) showing Nernstian behavior.

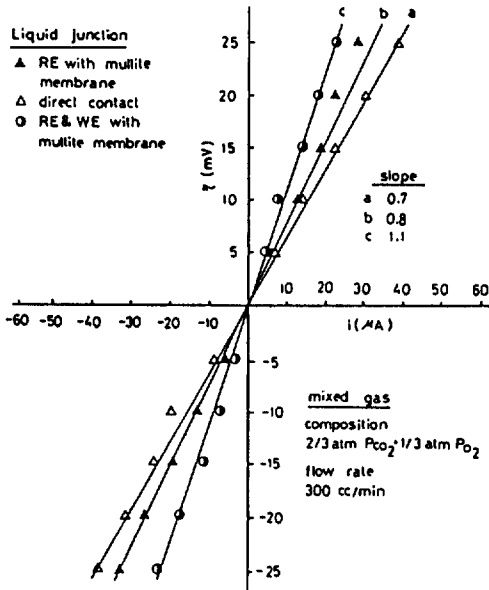


Fig. 5. Potentiostatic Polarization behavior of the Au, O₂/CO₂ CO₃²⁻ reference electrodes near equilibrium potential.

향으로 과전압이 -25 mV 될 때까지 분극시켰다가 다시 원래의 전위값으로 정방향분극시켜 일종의 순환분극거동을 측정하였다. 이때 분극전위는 5 mV 씩 간격을 두고 변화시켰는데 정방향과 역방향 분극시 전류값은 과전압이 같을 때에는 거의 변하지 않아 이력현상이 없는 완전한 가역성을 나타내었다.

Fig. 5에서 분극도는 0.7~1.1mV/μA로서 예상한 대로 전극에 규산알루미늄 반투막이 있는 경우 막의 저항효과에 의하여 분극도가 증가하는 경향을 보였다. 그러나 내부저항이 큰 전위차계를 사용하면 기준전극이 들어 있는 회로에는 전류가 거의 흐르지 않으므로 이러한 분극도는 기준전위의 안정성에 영향을 미치지 않을 것으로 판단되었다.

4. 결 론

본 연구에서 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 650°C에서 1/2O₂ + CO₂ + 2e = CO₃²⁻ 반쪽전지반

응을 활용한 Au, O₂/CO₂ CO₃²⁻ 반쪽전지는 제작이 간편하고 전위의 가역성, 재현성, 안정성이 좋아서 고온기준전극으로 만족하게 쓸 수 있었다.

2) 반쪽전지의 표준구조는 Au전극이 99.99% 1×1×0.02cm박판, 전해질은 62 m/o Li₂CO₃+38 m/o K₂CO₃ 공정용액, 혼합기체의 표준조성은 2/3 atm CO₂+1/3 atm O₂, 유량은 100 cc/min이었다. 전극접으로는 규산알루미늄관을 사용하였고 관의 막힌 쪽 끝부분을 연마지로 잘 갈아서 규산알루미늄 반투막이 되도록 하였다.

3) 이 반쪽전지는 Po₂ 1/3 atm~1 atm 조성범위에서 뚜렷한 Nernstian behavior를 나타내었고 50~300 cc/min 범위에서 O₂/CO₂ 혼합가스의 유량을 변화시켰을 때 유량의 영향은 나타나지 않았다.

4) 표준구조를 가진 반쪽전지의 가역전위 근처에서 분극도는 0.7~1.1 mV/μA 범위에 있었고 규산알루미늄 반투막이 있는 경우 막의 저항효과에 의하여 분극도가 증가하는 경향을 보였다.

후 기

이 연구는 한국과학재단 '86 목적기초 연구비로 수행된 것이며 관계자 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. J. Appleby, Fuel Cells : Trends in Research and Applications, Hemisphere Publishing Corp., Washington, 1987.
2. S. S. Penner, Assessment of Research Needs for Advanced Fuel Cells, DOE AFCWG Report, U.S.A., 1985.
3. 尹勝烈, "연료전지 전극재료의 부식특성연구", KOSEF 86-0174, "연료전지에 관한 연구"의 제 2세부과제 최종보고서, 1989. 10, 한국과학재단.
4. D. A. Shores and P. Singh, "Hot Corrosion of Materials in Molten Carbonate Fuel Cells", in Proceedings of the Symposium on Molten

- Carbonate Fuel Cell Technology**, The Electrochemical Society, Inc., U.S.A., 1984, p 271.
5. A. Boruka and C. M. Sugiyama, *Electrochimica Acta*, **13**, 1887 (1968).
 6. J. Winnick and P. N. Ross, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 991 (1981).
 7. R. A. Donado, L. G. Marianowski and H. C. Maru, *ibid.*, **131**, 2541(1984) .
 8. G. J. Janz and F. Saegusa, *Electrochimica Acta*, **7**, 393 (1962).
 9. D. A. Shores and R. C. John, *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 145(1978).
 10. **Ceramic Materials Engineering** by McDanel, McDanel Refractory Co., Beaver Falls, PA 15010, U.S.A.