

알칼리 전해액의 상호작용에 의한 Stainless Steel 주성분의 변화 분석

변창섭¹, 임수곤², 김수곤¹, 최호상³, 신훈규^{1,a}

¹ 포항공과대학교 나노기술집적센터

² 이엠코리아주식회사

³ 경일대학교 화학공학과

Analysis on Variation of Primary Elements of Stainless Steel Interacting with Alkali Solution

Chang-Sub Byun¹, Soo-Gon Lim², Su-Kon Kim¹, Ho-Sang Choi³, and Hoon-kyu Shin^{1,a}

¹ National Center for Nanomaterials Technology, Pohang University of Science and Technology,
Pohang 790-784, Korea

² EM KOREA Co., Ltd., Changwon 642-090, Korea

³ Department of Chemical Engineering, Kyungil University, Gyeongsan 712-701, Korea

(Received June 13, 2013; Revised June 24, 2013; Accepted June 24, 2013)

Abstract: In this paper, We studied the change of surface and variation of elements on both electrodes of hydrogen generator of alkaline electrolysis in use of FE-SEM and SIMS. We used the stainless steel 316(600 μ m) as electrode in condition of 25%KOH, 60°C Temperature. The results show that the intensity of elements (C, Si, P, S, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Mo) of Positive Electrode are decreased as much as about $10^1 \sim 10^3$ than the original electrode. Thickness of Positive Electrode is decreased about 40 μ m after chemical reaction. The negative electrode, however, shows a slight variation in the intensity of elements (C, Si, P, Fe, Ni, Mn, Mo) but Change of thickness and surface' shape of electrode show nothing after chemical reaction. The change in thickness and variation of Stainless Steel 316 cause the lifetime of electrode to be shorted. We also observed hydrogen, oxygen, potassium in both electrodes. Especially, The potassium is increased in proportional with depth of positive electrode. this means the concentration of alkali solutions is changed. and so we have to supply alkaline solution to generator in order to produce same quantity of hydrogen gas continuously. we hope that this study gives a foundation to develop the electrode for hydrogen generator of alkaline electrolysis.

Keywords: Hydrogen generator, Alkaline electrolysis, Stainless steel, KOH, Intensity of elements

1. 서 론

a. Corresponding author; shinhk@postech.ac.kr

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

한정된 화석 에너지의 과다 사용으로 지하자원은 고갈되어 가고 있으며 무분별한 사용은 지구 온난화의 문제가 야기되는 등 인류의 안전에 위협하는 상황이 되어가고 있다. 이런 문제로 최근에는 친환경 신재생에너지의 개발 필요성이 대두되고 있다.

수소를 연료로 사용할 경우에는 연소로 인한 극소

량의 NO_x을 제외하고는 공해물질이 생성되지 않기 때문에 화석에너지가 갖고 있는 환경오염 문제를 해결할 수 있어서 대체 에너지로 각광을 받고 있다 [3]. 그러나 수소에너지의 장점에도 불구하고 실용화가 더딘 이유는 수소제조 기술이 뒷받침을 못해주기 때문이다. 그래서 수소제조 효율을 높이기 위해서 전극, 전해질, 이온격막, gas distributor 등의 개발이 이뤄지고 있다.

물의 전기분해 방법에는 알칼리 용액 (NaOH, KOH)을 이용하는 알칼리 수전해법 (alkaline electrolysis)과 고체고분자전해질을 이용하는 고분자 전해법 (polymer electrolyte membrane electrolysis) 그리로 고온 수증기를 이용한 물 전기분해 (high temperature electrolysis)로 분류된다 [6]. 본 연구에서는 알칼리 수용액인 KOH 전해액을 사용하여 수소를 제조하였다. 알칼리 전해액을 이용한 전기분해를 하면 전극의 상호작용에 의한 산화작용으로 부식현상이 발생한다. 이런 부식현상은 전극의 수명 감소와 수소제조효율을 떨어뜨리는 원인이 된다. 이러한 현상을 극복하기 위한 연구는 꾸준히 진행되어 왔으며 1997년에 발표된 연구에 의하면 비정질 금속은 결정형 금속보다 기계적, 화학적, 자기적 성질 등과 같은 특징이 높은 부식저항을 갖는다 [1]고 했으며 또한 전극의 부분적인 표면 필름을 통해서 부식제어가 가능한 보고도 있었다 [2]. 2006년에 발표된 논문에서 고온에서 양극물질은 Ni/YSZ cermet과 음극에서는 표면의 산소제거 기술을 소개하였다 [4]. 2007년에 발표된 R. H. Castellanos의 논문에서는 여러 종류의 Stainless Steel 전극과 알칼리 용액과의 상호작용을 연구하였다. 이 논문에서는 Stainless Steel 316 제품은 높은 Nickel 함유량 때문에 알칼리 수용액에서 음극 (cathodic electrode)의 재질로 적합하다 [5]고 했으며 2009년에 발표된 H.Z. Wang의 연구에서는 알루미늄의 높은 활동성 때문에 알루미늄이나 이러한 합금은 수소제조에 유용하다고 보고하였다 [7]. 2011년에 발표된 Dongke Zhang 논문에서는 Nickel 금속은 안정성과 활동성 때문에 가장 광범위하게 사용되나 높은 수소 농도 때문에 Nickel 금속 표면에서 수소화물생성 (hydrid phase formation)으로 비활동성으로 변화는 문제가 있다고 지적했다 [8]. 그러나 금속과 알칼리 전해액의 상호작용에 의한 부작용은 언급하지 않았다. 2012년에 발표된 보고에 의하면 알칼리 용액이 수소 배관으로 사용되는 사용제품 STS316L과 STS304에 미치는 영향을 분석했으며 STS316L이 부

식에 더 저항성이 있다고 보고하였다 [9].

본 연구의 목적은 금속 전극과 알칼리 전해액의 상호작용에 의한 부식 현상을 정량적 및 정성적 분석을 통해서 수소제조 효율을 높일 수 있는 부식 저항이 높은 전극개발을 위한 기초 자료를 제공하고자 한다. 현재 상업용 알칼리 수전해 수소제조 장치에서 사용되는 전극을 구입하여 금속 주성분이 알칼리 전해액 상호 작용으로 인한 금속의 형상 및 구성 성분의 세기를 분석하였다.

2. 실험 방법

현재, 개발되고 있거나 실용화되어 있는 대표적인 물의 전기분해 방법으로는 알칼리 수전해, 고온·고압 알칼리 수전해, 고분자 전해질 막 수전해 및 고온 수증기 수전해의 4가지로 세분화할 수 있으며 있으며 본 논문은 알칼리 수전해법을 이용하여 수소가스를 제조하였다.

알칼리 수전해법은 음극과 양극을 배치하여 직류에 의해 20%NaOH 또는 30%KOH 수용액을 전기분해하여 음극에서 수소, 양극에서 산소를 발생시키며 일반적인 발생 원리는 아래 식과 같다 [1].



음극에서 수소가 발생됨과 동시에 전해액이 소비되고 있어서 음극에 전해액을 보충할 필요가 있다.

본 실험은 상업용 알칼리 수전해 수소제조 장치의 전극을 이용했으며 두께와 지름이 600 μm, 350 mm의 stainless steel 316 원판을 양극과 음극으로 사용하였으며 2.4 V ~ 2.5 V 사이의 전압과 전류밀도 0.2 A/cm²의 조건에서 25%KOH의 전해액과 반응을 시켜 수소를 제조하였다. 또한 알칼리 전해액 농도를 유지하기 위해서 알칼리 전해액을 주기적으로 공급해주었다. 알칼리 전해액과 반응시켜서 stainless steel의 주요 성분 및 형상 변화를 관찰하였으며 또한, 알칼리 수용액의 주성분의 침투 효과를 관찰하기 위해 K, O, H 원소 정량적으로 분석하였다. 가스 생성을 극대화하기 위해 약 60℃ 온도를 유지하였다. 극판의 형상과 조성 변화를 측정하기 위해 JEOL의 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy)와 EAG의 SIMS (secondary ion mass spectroscope)을 이용하였다.

Table 1. Analysis condition of SIMS.

Elements	K, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Mo	H, C, O, Si, P, S
Source	O ₂ ⁺	Cs ⁺
Impact Energy	7.5 KeV	15 keV
Current	200 nA	50 nA
Raster Size	200 μm × 200 μm	
Analysis Area	60 μm(Φ)	

표 1은 stainless steel의 주요 성분을 측정하기 위한 SIMS의 측정 조건이다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 전극으로 사용한 stainless steel 316에 알칼리 전해액과 반응시켰을 때의 양극과 음극의 상면과 단면의 형상 변화를 보여주는 FE-SEM 이미지이다. 음극의 상면과 단면은 알칼리 전해액의 상호 작용에 의한 변화를 보이지 않았다. 그림 1의 오른쪽 사진의 밝은 윗부분과 아래의 거친 표면은 시편 제작을 위한 압축 절단기에 의한 절단면이다.

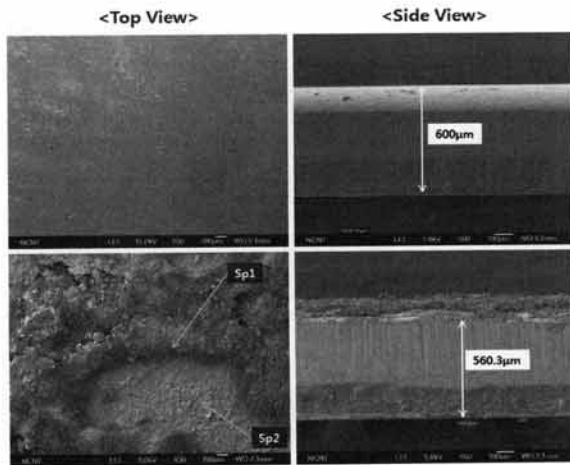


Fig. 1. SEM images of electrode (up: negative electrode, down: positive electrode).

반면에 양극으로 사용한 금속전극은 매우 심각한 현상을 보였다. 이런 현상의 원인은 KOH 전해액이 전기분해 통해서 발생하는 OH⁻기가 이온 격막을 통해서 양극으로 이동에 의한 현상으로 산소의 존재가

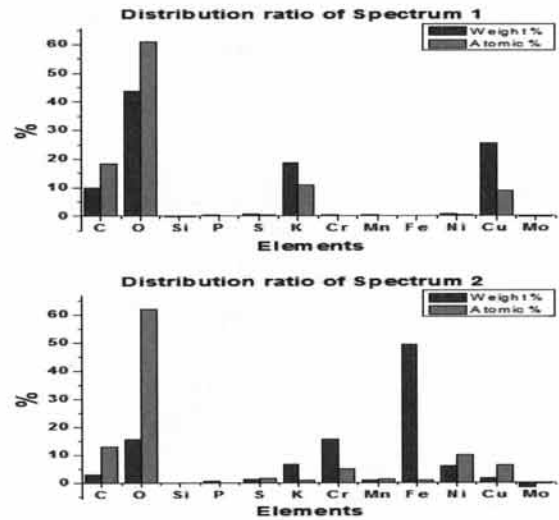


Fig. 2. EDX graphs after electrolysis.

대부분의 스테인리스 (stainless steel) 재료에 응력 부식 분해 (stress corrosion cracking)나 전면 부식을 야기시키기 때문이다. 이와 관련하여 120℃ 이상의 고온이 되면 강알칼리성인 전해액의 부식 작용이 강해져 쉽게 부식된다고 보고되고 있다 [1]. 이런 산화 반응의 결과로 두께의 감소를 보였으며 본 실험에서는 약 40 μm의 감소를 보였고 양극에서 산화 반응에 의한 부식 작용은 위치마다 다른 형상을 보여줬다. 이런 현상은 위치마다 다른 비율의 금속 주성분의 조합 때문에 부식 속도의 차이로 생각된다.

그림 2는 부식현상 차이를 보이는 두 지점에 대한 EDX 측정 그래프이다. Stainless steel의 spectrum 1 지역에서는 C, O, K, Cu가 검출되었지만 spectrum 2에서는 C, O, k, Cr, Fe, Ni 등이 검출되었다. 이는 부식 작용에 의한 stainless steel의 주성분이 분해되어 나타나는 형상으로 판단된다. 그러나 음극에서는 형상 변화뿐만 아니라 두께 감소도 보이지 않았다.

산화 반응으로 부식현상을 보이는 양극의 주성분 변화를 조사하기 위해서 2차 이온 질량 분석기 (SIMS)를 사용하였다. 반응 전과 반응 후의 양극과 음극에서 성분세기 (intensity) 변화를 측정하였다. Stainless steel 316의 주성분 C, Si, P, S, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Mo과 전해질의 주성분의 전극 내부로의 침투 현상을 관찰하기 위하여 알칼리 전해질인 K, O, H의 세기 (intensity) 변화를 더불어 측정 분석하였다.

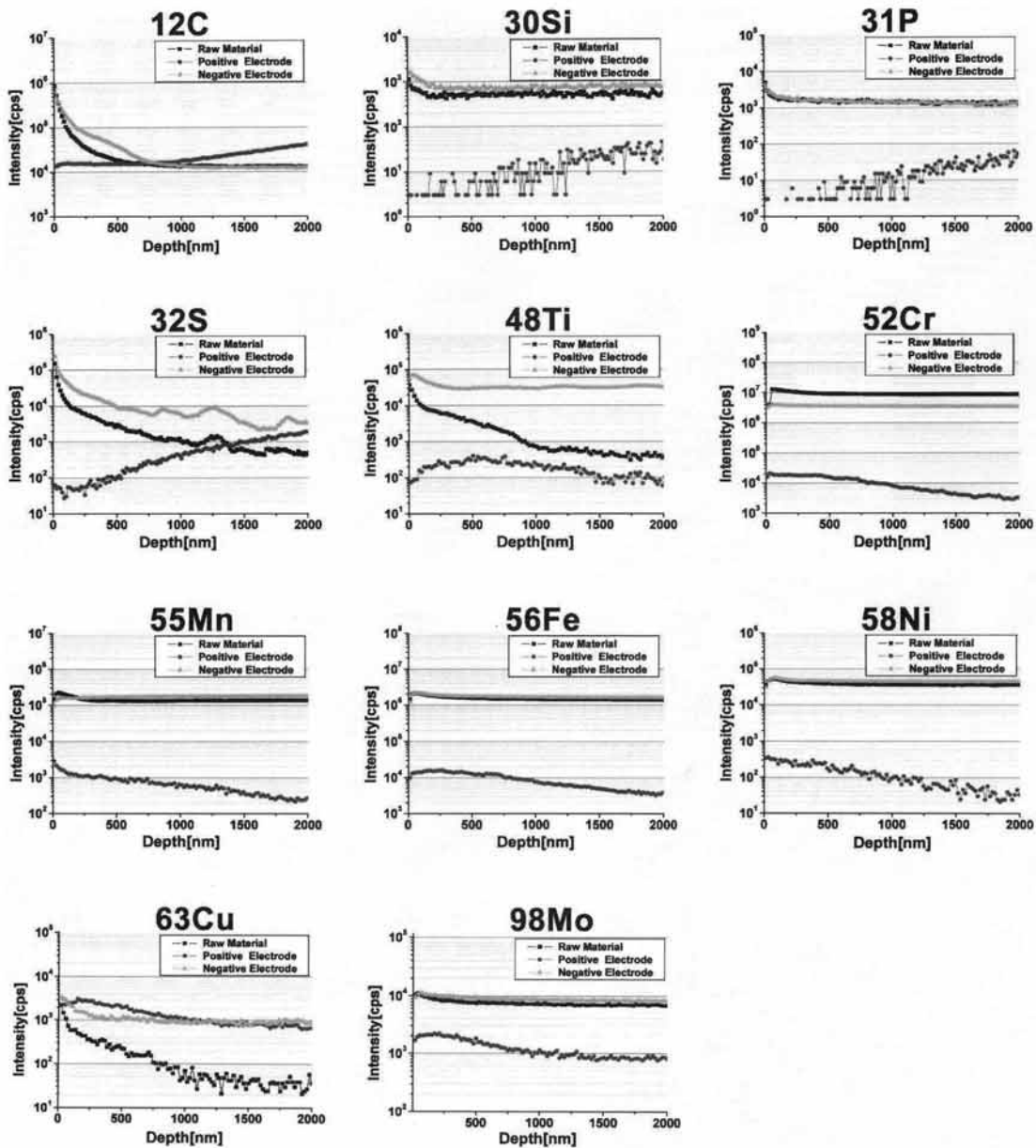


Fig. 3. Depth profile of stainless steel 316' primary elements.

그림 3의 그래프는 전극 주성분이 알칼리 전해액의 상호 작용에 의한 전극 깊이에 따른 세기 (intensity) 변화를 보여주고 있다. 그래프의 반응 전은 알칼리 전해액과 반응시키지 않는 금속을 의미하여 양극과 음극은 알칼리 전해액과 반응시킨 금속을 뜻한다. Stainless steel의 주성분 중에 Si, P, S, Ti, Cr 등 음

극에서보다 양극에서다 약 10^3 (order of magnitude)의 감소를 보였고 C, Fe, Ni, Mn의 주성분은 약 10^2 (order of magnitude)의 감소를 양극에서 보였으며 Mo은 약 10^1 (order of magnitude)의 감소를 보였다. 이러한 현상은 OH^- 기가 양극으로 이동함에 따라 산화 반응의 결과에 의한 현상이다. 이러한 산화 반응은

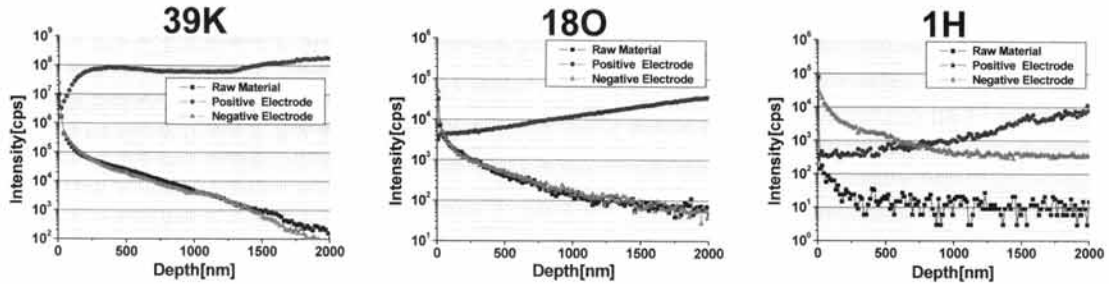


Fig. 4. Depth profile of alkaline solution's primary elements.

전극의 주요 성분세기에 변화를 발생시켰다.

본 실험에서는 이러한 산화 반응의 결과로 양극 두께가 약 40 μm 의 감소를 보였고 산화 반응에 의해서 금속에서 떨어져 나온 금속 물질들은 이온 격막에서 침착 현상을 보였다. 이러한 침착 현상은 전해액의 흐름과 전도성 약화를 초래할 것으로 보인다. 그러나 음극에서는 물리적 반응현상을 보이지 않았으며 반응 전과 음극의 성분세기 변화를 보아도 크게 차이가 나지 않는다. 특히 Si, P, Mo, Fe, Ni, Mn은 반응 전과 후의 그래프가 거의 일치함을 보였다.

마지막으로 전해질의 주성분인 K, O, H의 금속 내부로의 침투 현상을 조사하였다. 그림 4의 그래프에서 보여준 것처럼 칼륨은 반응전과 음극은 일치하는 모습을 보여줬지만 양극에서 깊이에 따른 증가를 보여주고 있다. 산소는 칼륨처럼 반응 전과 음극의 그래프는 일치했으며 양극에서는 깊이에 비례하여 증가를 보였다. 그러나 수소의 경우는 양극의 표면에서는 음극의 표면보다 수소의 세기가 약 10^2 (order of magnitude) 세기로 낮게 나왔지만 약 600 nm의 금속 내부에서는 수소 세기의 역전현상을 보였다. 음극 표면에서 증가는 수전해법에 의해 수소는 음극에서 발생에 의한 것으로 판단된다. 그리고 본 실험에서 이용하는 알칼리 용액인 KOH에서의 칼륨은 음극과는 다르게 양극에서 전극 내부로 침투하고 있는 것은 KOH 전해액을 사용하는 알칼리 수전해 수소제조 장치에서는 전해액 세기 유지를 위한 전해액 공급이 필요함을 뜻하게 된다.

4. 결론

본 연구에서는 알칼리 수전해 기법을 이용한 수소

제조에서 전극의 형상 및 성분 변화를 측정 분석하였다. 25%KOH 전해액 농도에 약 60°C의 진행 온도에서 수전해 기법으로 전극의 반응 전과 후를 관찰하였다. 양극에서는 stainless steel S316의 주성분인 C, Si, P, S, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Mo의 농도 (intensity)가 반응 전보다 농도 (intensity) 감소를 보였다. 이러한 감소는 양극의 두께 감소를 보였으며 본 실험에서는 약 40 μm 의 감소를 보였다. 금속 주성분의 이탈은 이온격막으로 침전현상을 야기할 것으로 보인다. 반면에 음극에서는 Si, P, Mo, Fe, Ni, Mn의 반응 전과 후에 변화를 보이지 않았다. 그리고 알칼리 전해액의 전극 내부로의 침투현상을 측정하였으며 K, O, H는 깊이에 따른 증가를 보였다. 이는 전기분해를 통해서 OH^- 가 양극으로 이동에 의한 결과로 생각된다. 특히, K의 증가는 매우 컸으며 이는 전해액에서 K의 유실을 뜻한다. 이러한 K의 유실은 수용액의 농도 유지를 위해서 KOH 용액의 주기적인 주입이 요구되고 이러한 현상으로 상용 제품의 알칼리 수전해 수소제조 장치에서 알칼리 수용액의 주입하는 이유를 뒷받침 해 주고 있다. 그리고 H는 약 600 nm의 깊이에서 (-)극보다 (+)극에서 세기 (intensity) 역전현상을 보였다.

본 논문은 알칼리 전해액과 반응에 의한 전극 성분세기 (intensity)와 형상의 변화를 조사하였다. 이러한 정량적, 정성적 연구 결과가 산화 반응에 의한 전극부식을 억제할 수 있는 기술개발에 기초 자료가 되고 나아가 수소제조 효율 향상하는 기여할 수 있기를 바란다.

감사의 글

본 연구는 대경지역사업평가원의 광역경제권 선도 산업 육성사업의 연구비 지원에 의한 것입니다.

REFERENCES

- [1] D. W. Kirk, S. J. Thorpe, and H. Suzuki, *Int. J. Hydrogen Energy*, **22**, 493 (1997).
- [2] G. Song, A. Atrens, D. Sthohn, J. Nairn, and Y. Li, *Corrosion Science*, **39**, 855 (1997).
- [3] Z. Ezerskies and Z. Jusys, *Pure Appl. Chem.*, **73**, 1929 (2001).
- [4] D. J. Moon and S. D. Lee, *Prospective of Industrial Chemistry*, **9** (2006)
- [5] J. M. Olivares-Ramirez, M. L. Campos-Cornelio, J. U. Godinez, E. Borja-Arco, and R. H. Castellanos, *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**, 3170 (2007).
- [6] J. Y. Lee, Y. M. Yi, and S. H. Uhm, *J. Koreana Ind. Eng. Chem.*, **19**, 357 (2008).
- [7] H. Z. Wang, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, and M. Ni, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **13**, 845 (2009).
- [8] K. Zeng and D. Zhang, *Progress in Energy and Combustion Science*, **36**, 307 (2010).
- [9] C. S. Byun and S. G. Lim, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **23**, 207 (2012).