

## 용융탄산염 연료전지의 연료극 연구

윤성필 · 윤주영 · 한종희 · 남석우 · 임태훈 · 홍성안

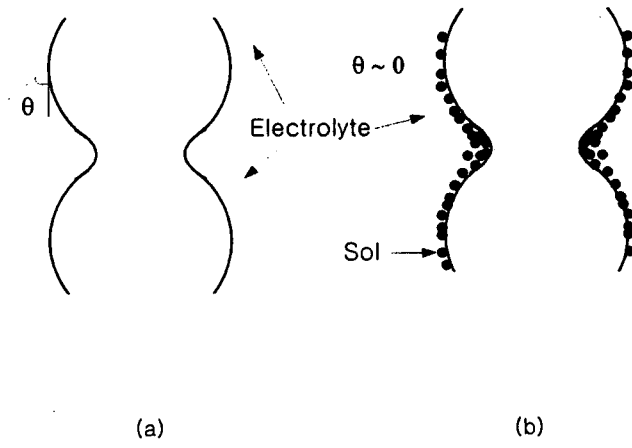
한국과학기술연구원 연료전지연구센터

### 1. 서 론

용융탄산염 연료전지(MCFC)의 상용화를 위해서는 여러 issue들이 있지만 특히, 장수명화와 가격절감이 연구 개발에 주요 목표가 되고 있다. MCFC 장기 운전 시에는 전해질인 용융탄산염의 증발, 반응 및 부식에 의한 소모가 불가피하여, 운전이 시작되면 전해질을 재 보충할 수 없으므로 운전 중에 소실되는 전해질 보충을 위한 유일한 방법은 운전 시작 시 여분의 전해질을 미리 공급하는 방법뿐이다 [1, 2]. 그러나 과잉 전해질 공급은 cathode로의 과도한 전해질 편재 현상 즉, cathode flooding 현상 [3]을 유발시켜 성능의 심각한 저하를 초래하게 된다. 따라서 이와 같은 현상을 극복하기 위해서는 anode가 일정한 기공 크기를 유지하면서도 기공율이 클 뿐만 아니라 전해질에 대한 높은 젖음성을 갖도록 anode 미세구조를 조절할 수 있는 기술을 개발하는 것이 필수적이다. 현재 여러 가지 방법들에 대한 연구가 진행 중이지만, 젖음성을 동시에 향상시킬 수 있는 물질을 anode에 코팅하는 방법이 가장 유망할 것으로 판단되어진다 [4]. 즉, 니켈 금속 표면에 코팅된 alumina는 [그림 1]과 같이 표면의 특성개질과 동시에 표면의 roughness를 증가시켜 전해질에 대한 젖음성을 최대로 향상시키는 동시에 표면에 분산된 alumina 입자의 pinning effect로 인한 소결억제효과도 더불어 기대할 수 있을 것이라 판단된다.

### 2. 실험

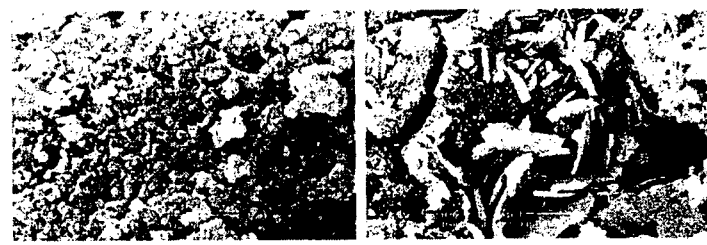
본 연구에서는 dip-coating법을 사용하였으며, alumina 코팅에 사용된 sol은 boehmite-sol로써 ALTSB[97%, ACROS]를 precursor로 제조하였다. Dip-coating법은 sol의 농도 및 침지횟수에 따라, 그 코팅량이 직선적으로 증가하는 경향을 보였으며, 이에 따라 anode 질량의 1-5wt.%로 코팅을 실시하였다. 이렇게 코팅된 boehmite는 다시 450°C의 환원분위기 하에서 소성시켜, [그림 2]와 같은  $\gamma$ -alumina 입자들이 Ni표면에 분산된 형태로 만들었으며, 이는 다시 용융된 전해질( $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_2=62:38$  mol ratio)과 반응하여 연료극 내에서 매트릭스의 재료로도 사용되는 [그림 3]과 같은  $\alpha$ - $\text{LiAlO}_2$  및  $\gamma$ - $\text{LiAlO}_2$ 를 형성함을 확인하였다.



(a) (b)  
 [그림 2] alumina에 의한 Ni 표면의 젖음성 향상 기구



[그림 2] 코팅하지 않은 Ni표면 및 Ni표면에 형성된



[그림 3] Ni표면에 형성된  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> 및  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>

코팅된 anode의 전해질과의 젖음성 증가확인, 실제 각 코팅비율의 anode를 장착하여 단위전지 실험 및 해체를 실시한 후, anode sample들에 함침되어 있는 전해질의 양을 ICP/AAS를 통해 비교하였으며, 또한 직접적인 전해질 추출에 의한 질량 변화를 통해 전해질함침량을 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

MCFC 운전이 시작되면 전해질을 재 보충할 수 없으므로 운전 중에 소실되는 전해질 보충을 위한 유일한 방법은 운전 시작 시 여분의 전해질을 미리 공급하는 방법뿐이다. 따라서 전기화학반응이 빠른 anode를 전해질에 대한 reservoir 역할을 수행하도록 하는 것이 바람직하다.

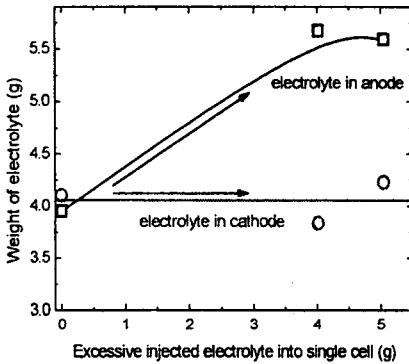
실제 전해질의 과량 주입 시 전해질의 최대 함침 가능한 양을 결정하기 위해, 코팅하지 않은 연료극을 장착한 단위전지와, 코팅한 연료극을 장착하고 전해질을 과량 첨가한 단위전지를 해체한 후 전해질함침량을 비교/분석해 보았다. [그림 4]와 같이 전해질을 과량 주입한 단위전지에서 공기극의 전해질 함침량은 4g내외로 일정한 값을 보여 공기극으로의 flooding이 일어나지 않는 조건에 충족되었고, 이에 반해 연료극에서는 과량의 전해질을 직접 저장시킬 수 있는 것으로 나타났다. 이는 전해질의 과량 주입 시에도 공기극으로의 전해질 유입 없이 연료극 쪽으로의 전해질 유입만이 일어나, flooding현상을 막을 수 있다는 것을 의미하고 있다.

[그림 5]에 전해질을 4g 초과해서 공급한 단전지의 성능을 나타내었다. 개회로 전압은 측정 초기부터 이론값에 근접한 값을 나타내었으나 전류를 인가하였을 때의 성능은 초기 약 50 시간 이전에는 정상치에 도달하지 않는 것을 알 수 있었다. 이는 과량으로 첨가한 전해질에 대한 구성요소 간 재분배 및 공기극의 lithiation에 소요되는 induction period로 판단된다. 일반적으로 과량의 전해질이 첨가될 경우 공기극의 flooding 현상에 의하여 성능 저하는 일어나며, 특히 운전 시간이 지남에 따라 전해질 편재 현상이 심화되어 성능 저하가 급격히 발생하게 된다. 그러나 [그림 5]에서와 같이 알루미늄을 코팅하여 연료극 표면 개질을 실시한 경우, 운전 시간이 지남에 따라 전지 성능이 증가하여 약 100 시간 운전 후에는 적정량의 전해질을 함침한 기존 전지와 대등한 성능을 보이는 것을 알 수 있다. 문헌상 전해질 소모의 가장 큰 원인인 부식에 의한 전해질 소모는  $1.5\text{mg}/\text{cm}^2/1,000\text{ hr}$  정도로 보고 되어있다. 따라서 본 실험에서  $4\text{g}/100\text{cm}^2$ 의 전해질을 추가로 함침 하였으므로 전해질 소모에 의한 성능 저하를 최소 약 2만 시간 이상 연장할 수 있을 것으로 예상된다.

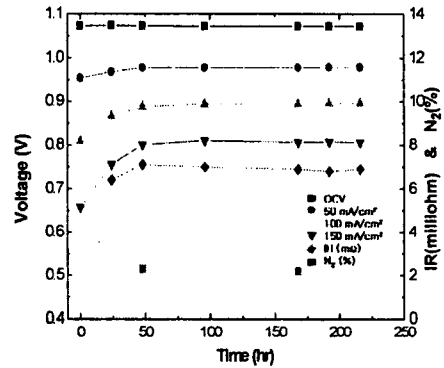
### 4. 결론

전해질을 과량 첨가한 flooding 조건에서는 젖음성이 우수한 cathode쪽으로 전해질이 우선 채워지지만, alumina로 연료극을 코팅한 경우에는 기공 크기가 작을 뿐만 아니라 젖음성이 개선된 연료극으로 과량의 전해질이 유입되게 된다. 따라

서 alumina가 코팅된 연료극은 과량의 전해질 흡수가 가능해짐에 따라 cathode의 flooding 현상을 억제할 수 있으므로, 장기 운전 시 연료극 자체가 전해질 소모를 보충할 수 있는 전해질 reservoir 역할을 할 수 있음을 확인하였다. 특히 연료극 기공의 50%~60% 이내로 전해질을 주입하여, 단위전지의 E/M ratio를 대략 120% 정도로 맞추는 것이 전극 성능 측면에서 바람직하였으며, 또한 이 전해질 담지형 연료극은 alumina 입자들이 sintering이 매우 쉬운 Ni전극의 표면위에 분산되어 pinning effect를 일으켜 전극소결현상의 억제라는 이중효과를 얻을 수 있었다. 향후 전해질 과량 첨가 단전지에 대한 장기운전을 실시하여 궁극적인 전해질 보충 효과를 관찰할 예정이다.



[그림 4] 전해질 과량 주입시 전극에서의 전해질 분포



[그림 7] 4g 전해질 초과시 전지성능

#### 참고문헌

1. Anders Lundblad and Bill Bergman, J. Electrochem. Soc., 144, 984 (1997)
2. 오인환 등, 화학공학, 35, 255 (1997)
3. Gleb Mamantov, in Advanced in Molten Salt Chemistry, Vol. 4, Plenum Press, New York and London, pp. 203-208 (1971)
4. 홍성안 등, 2kW급 용융탄산염 연료전지 스택 개발, 전력연구원 (1997)