

## 용융탄산염 연료전지의 전해질 담지형 연료극의 제조에 관한 연구

윤주영\*, 윤성필, 한중희, 남석우, 임태훈, 홍성안, 이관영\*  
한국과학기술연구원 연료전지연구센터, 고려대학교 화공생명공학과\*

### Study on the fabrication of MCFC anode as electrolyte reservoir

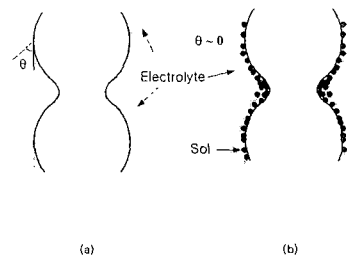
L. Y. Youn\*, S. P. Yoon, J. Han, S. W. Nam, T.-H. Lim, S.-A. Hong, K. Y. Lee\*  
Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science & Technology  
Department of chemical and biological engineering, Korea University\*

#### 1. 서론

용융탄산염 연료전지(MCFC)는 650℃의 고온에서 운전되기 때문에 인산형 연료전지와는 달리 귀금속 촉매를 사용하지 않고도 전기화학반응을 이루어낼 수 있고, 고온의 폐열을 이용한 bottoming cycle이 가능한 고효율 시스템이다. 또한 연료로써 수소이외에 일산화탄소 등을 사용할 수 있어 연료의 전처리 공정이 보다 간편하며 따라서 석탄가스화 공정과의 연계도 가능하다. 그러나 부식성 전해질과 고온으로 인한 재료의 부식이나, cathode의 NiO dissolution, anode의 creep, sintering현상, matrix의 cracking등 여러 가지 발전 장애요인들을 가지고 있다. 특히 용융된 탄산염의 운전 시 발생하는 전해질의 고갈은 장기적 성능을 저하시키는 주요 인자이다.[1-2] 이를 해결하기 위하여 전해질 재보충에 대한 연구결과가 보고된 바는 있지만 실제 스택에 적용하기에는 다소 어려움이 있었다. 그러므로 본 연구에서는 전지의 운전 중 소모되는 전해질의 양을 고려하여, 기존 전해질 양보다 많은 양의 전해질을 주입할 수 있는 방법으로 연료극의 젖음성을 향상시켜 많은 양의 전해질을 담지시킬 수 있는 anode의 표면개질방법에 대하여 연구하였다.

#### 2. 이론

MCFC 장기 운전 시에는 전해질인 용융탄산염의 증발, 반응 및 부식에 의한 소모가 불가, 일단 운전이 시작되면 전해질을 재 보충할 수 없으므로 운전 중에 소실되는 전해질 보충을 위한 유일한 방법은 운전 시작 시 여분의 전해질을 미리 공급하는 방법뿐이다. 그러나 과잉 전해질 공급은 cathode로의 과도한 전해질 편재 현상 즉, cathode flooding 현상을 유발시켜 성능의 심각한 저하를 초래하는 것이 일반적인 현상이다. 이와 같은 cathode flooding 현상을 극복하기 위해서는 anode가 높은 기공율을 갖고 전해질에 대한 젖음성이 커서 전해질 reservoir 역할을 수행할 수 있어야 한다. 따라서 일정한 기공 크기를 유지하면서도 기공율이 클 뿐만 아니라 전해질에 대한 높은 젖음성을 갖고 있는 anode의 제조 기술 개발이 필수적이다.



[그림 1] alumina에 의한 Ni표면의 젖음성 향상 기구.

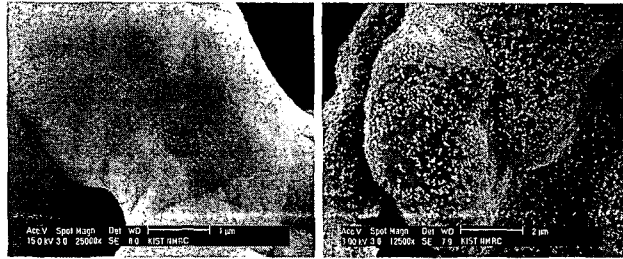
여러 가지 방법이 현재 연구 중이지만, 알루미늄과 같은 소결 억제와 젖음성을 동시에 향상시킬 수 있는 물질을 anode의 표면에 코팅하는 방법이 가장 유망할 것으로 판단되어진다. 니켈 금속 표면에 코팅된 alumina는 [그림 1]과 같이 표면의 특성 개질과 동시에 표면의 roughness를 증가시켜 전해질에 대한 젖음성을 최대로 향상시키면서, 표면에 분산된 입자의

pinning effect로 인한 소결억제효과도 더불어 가져올 것으로 기대되고 있다.

### 3. 실험 (결과 및 고찰)

#### 3-1. 실험방법

본 연구에서는 고가의 출발물질이나 장비를 필요로 하지 않고 미세구조제어가 용이하며 공정이 상대적으로 단순한 dip-coating법을 사용하였으며, alumina 코팅에 사용된 sol은 boehmite-sol로써 Aluminum tri-sec butoxide[97%, ACROS]를 80°C 정도의 물에 서서히 희석한 후 질산을 이용하여 pH를 6정도로 조절하여 1M과 1.5M 내외의 농도로 제조하였다. 제조된 sol을 이용한 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 입자를 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.



[그림 2] 코팅하지 않은 Ni표면 및 Ni표면에 형성된

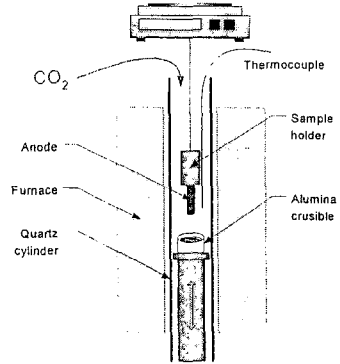


[그림 3] Ni표면에 형성된  $\alpha$ - $\text{LiAlO}_2$  및  $\gamma$ - $\text{LiAlO}_2$ .

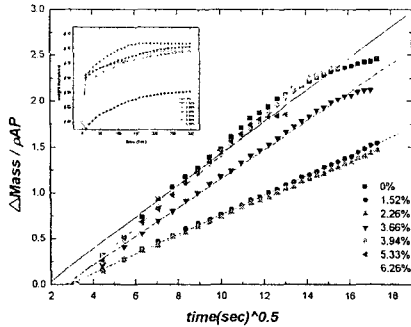
코팅된 anode의 전해질과의 젖음성 증가확인, 실제 각 코팅비율의 anode를 장착하여 단위전지 실험 및 해체를 실시한 후, anode sample들에 함침되어 있는 전해질의 양을 ICP/AAS를 통해 비교하였으며, 또한 직접적인 전해질 추출에 의한 질량 변화를 통해 전해질함침량을 계산하였다. 그리고 다공성의 금속물질로는 Wilhelmy plate법등 기존의 고-액간 접촉각 측정방법 적용하기 어려워, [그림 4]와 같은 접촉각 측정 장치를 제작하여 washburn 방정식을 통해 각 코팅율의 anode의 접촉각을 계산하여 직접적인 표면개질의 효과를 확인하였다. [3-4]

### 3-2. 전해질과 다공성 anode간 접촉각 측정 실험

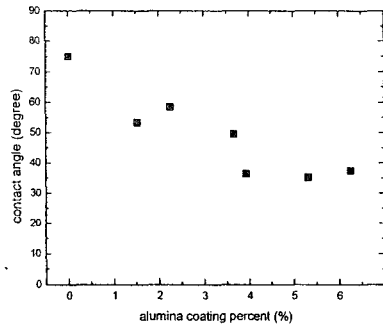
[그림 5]는 boehmite-sol을 이용하여 Ni-10wt.%Cr anode에 alumina를 다양한 비율로 코팅시킨 후, 다시 전해질과의 반응 및 추출을 통해 lithiation시킨 sample, 즉  $\text{LiAlO}_2$ 가 Ni표면에 형성된 anode를 사용하여, 물에 대한 접촉각 실험을 한 결과를 스며든 시간의 1/2 제곱과 물의 높이에 대하여 나타낸 그래프이다. 이를 washburn 방정식을 이용하여 각 코팅된 anode sample들의 접촉각을 [그림 6]에 나타내었다. 다양한 코팅 범위의 anode sample들의 접촉각은, 4%정도의 alumina 코팅까지는 계속 감소하다가, 4%-5wt.%이상의 범위에서 더 이상 감소하지 않는 경향을 보인다. 이를 통해 대략적인 최적 코팅비율이 알루미늄이나 코팅 퍼센트 기준으로 4-5wt.%임을 나타내고 있다. 이러한 접촉각 감소의 원인 즉, 표면 개질 효과의 원인은 표면에 좀더 물에 대한 affinity가 뛰어난 산화물이 코팅되었기 때문이고, 또한 [그림 2]의 왼쪽 그림과 같이 Ni의 매끈한 표면이 좀더 거친 표면이 되었기 때문이라고 볼 수 있다. 일반적인 roughness의 효과는 접촉각이  $90^\circ$ 미만에서는 접촉각을 더 감소시키는 것으로 나타나며, 반대로 접촉각이  $90^\circ$ 이상의 경우 접촉각은 더 증가하게 됨을 보이는데, 이 실험에서는  $\text{LiAlO}_2$ 의 다양한 모양의 미세입자돌기들이 표면에 부착되어 roughness효과가 일어나게 되는 것이다.



[그림 4] 접촉각 측정 장치.



[그림 5] (안쪽) 각 코팅된 anode의 물의 젖음으로 인한 무게 증가, (바깥쪽) 시간<sup>0.5</sup> vs. 물의 높이.

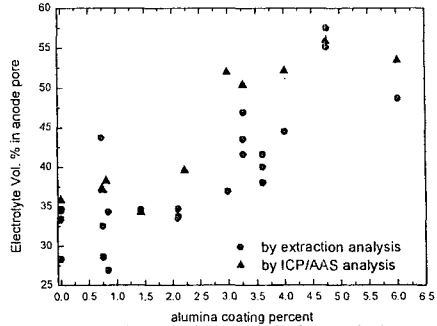


[그림 6] 코팅된 anode의 물에 대한 접촉각 변화.

### 3-3. 전해질과 다공성 anode간 접촉각 측정 실험

앞서 접촉각 측정실험에서의 결과, 알루미늄이나 코팅 시 4%정도까지는 접촉각 감소효과가 일어났으나, 4%이상에서는 더 이상 접촉각 감소의 효과는 없는 것으로 나타났다. 하지만, 실제 단위전지 실험에서도 같은 현상이 일어나는지 확인하기 위해 0-6%의 알루미늄 코팅된 anode sample로 단위전지 테스트를 실시하였다. 이때 전해질 주입량은 모든 단위전지에서 일정하게 하며, 같은 전해질의 양을 주입하였을 때, anode로의 전해질 함침이 얼마나 일어나는지 분석을 실시하였다. 이 때  $150\text{mV}/\text{cm}^2$ 의 부하에서 0.8V이상의 성능을 보인 단위전지만을 고려하였고, 다른 조건들은 standard와 동일하게 하여, 200시간이상의 운전 후 해체하였다. 전해질 함침량 분석은 증류수를 이용하여 전해질을 추출시키는 전해질 추출법과 함

계 ICP/AAS를 이용하였다. 실험 결과, [그림 7]과 같이 0%부터 5%정도의 알루미나 코팅범 위에서는 anode의 전해질 함침량이 증가하는 경향을 보였으나, 5%이상의 코팅범위에서는 접촉각 실험과 마찬가지로 더 이상 전해질 함침량이 증가하지 않았다. 5% 알루미나 코팅한 anode는 100cm<sup>2</sup>의 단위전지에서 대략 3-4g정도의 전해질을 더 주입할 수 있다는 것을 의미하며, anode 기공부피의 50-60%정도의 전해질 함침량을 가질 수 있고, 이 증가된 전해질의 양은 코팅을 하지 않은 anode를 사용할 때보다 두 배 이상을 함침시킬 수 있는 것으로 나타났다. 이 코팅한 anode에서의 전해질 함침량은 단위전지의 장기운전에서 전해질의 손실로 인한 성능저하를 막을 수 있을 것으로 판단된다.



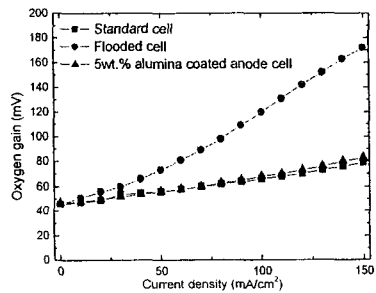
[그림 7] 알루미나 코팅량과 전해질 함침량의 관계.

3-4. 세 가지 단위전지의 비교 :

1. Standard cell, 2. Flooded cell, 3. 5wt.% alumina coated anode cell

세 종류의 10x10cm<sup>2</sup>의 단위전지를 비교하였다. 모두 anode 종류 및 전해질 주입량을 제외하고 cathode, matrix, electrolyte, 가스 조성 및 유량 등은 모두 같은 조건을 사용하였다. 첫 번째, Standard cell은 일반 Ni-10wt.%Cr anode를 사용하고, 0.3g 과량의 전해질 주입인, 즉 과량으로 주입하지 않은 일반적 주입량인 E/M ratio는 108%로 전해질을 주입한 단위전지이다. 두 번째, Flooded cell은 일반 Ni-10wt.%Cr anode를 사용하고, 5.1g의 과량전해질을 주입한 것으로 E/M ratio를 118%로 맞추었다. 마지막으로 5wt.% alumina coated anode cell은 modified anode 즉 5wt.%의 alumina를 코팅한 anode 장착하고, 이 역시 4.9g 과량의 전해질을 주입한 전지로 E/M ratio는 118%로 맞추었다. 이 세 가지 종류의 단위전지들에 대해서 아래와 같이 각 특성을 비교하였다.

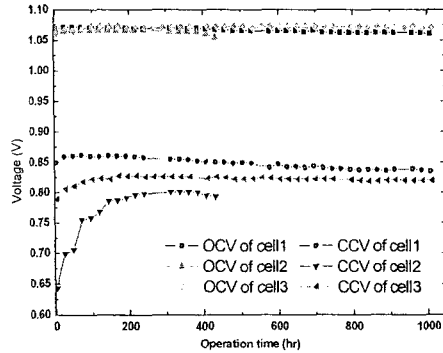
그림 8에 전류밀도를 변화시켜 가면서 측정한 세 가지 종류의 단위전지의 oxygen gain을 나타내었다.[5] 개회로전압에서의 oxygen gain은 50mV정도의 세 단위전지 모두 거의 비슷한 수치를 나타내었지만, 전류밀도가 증가함에 따라 그 수치는 차이를 보임을 알 수 있었다. 150mV/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 standard cell 과 5wt.% alumina coated anode cell 은 80mV의 oxygen gain 값을 보인 반면, flooded cell에서는 175mV의 oxygen gain 값을 보였다. 이 oxygen gain의 상반된 결과는 과량의 전해질을 주입한 경우, 일반 Ni-10wt.%Cr anode를 사용했을 때 anode의 전해질에 대한 젖음성이 좋지 않아 전해질이 cathode쪽에 과량 분포됨에 따라 cathode에서의 반응 gas의 물질전달 저항이 높아짐에 따라 flooding현상이 일어난 반면, 5 wt.% alumina coated anode를 사용하였을 때는, LiAlO<sub>2</sub>가 anode의 기공 내 표면에 형성됨에 따라 전해질에 대한 젖음성이 우수하게 되어, 전해질이 cathode쪽 보다는 anode쪽에 과량 분포할 수 있어, cathode의 flooding현상의 발생을 막아주는 것으로 판단 할 수 있었다.



[그림 8] Oxygen gain.

그림 9의 각 단위전지의 성능을 보면, 첫 번째 standard cell의 성능은 운전 초기,

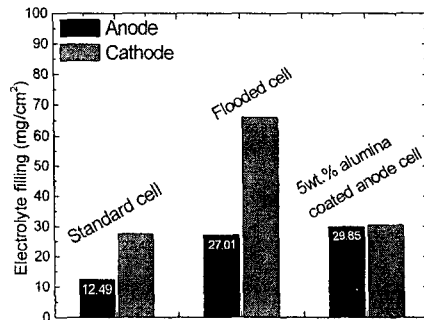
150mA/cm<sup>2</sup>의 부하에서 0.862V의 우수한 성능을 보였지만, cross-over현상이 점점 가속화되면서 성능이 꾸준히 감소하여, 전지 운전 1000시간 후에는 성능이 0.83V까지 하락하는 것을 관찰할 수 있었다. 반면, 두 번째의 Flooded cell에서는 과량의 전해질 주입으로 cathode의 flooding현상으로 인하여 450시간 동안 0.8V이하의 좋지 못한 성능을 나타내는 것으로 추측되었다. 하지만, 극히 저조한 성능은 아니었다는 점에서 과량의 전해질 주입으로 인한 cathode의 flooding현상이 발생하지 않았다는 것을 의심하였지만, 전지 해체 후 전지물체의 외벽부분이 극심하게 부식된 것을 발견할 수 있었다. 이는 과도한 전해질 주입으로 인하여 cell의 전해



[그림 9] 각 단위전지의 성능.

질이 squeezing되면서 matrix를 통해 외부 몸체로 흘러나오는 creepage현상이 일어났었던 원인으로 추측되었다. 이러한 과도한 creepage현상은 더욱 더 부식을 가속화시켜 전지의 수명을 단축시키게 되는 심각한 원인이 될 수 있기 때문에 과량의 전해질을 주입하여 전지를 운전하는 것은 장기성능을 기대할 수 없는 것이 자명한 일이다. 세 번째의 5wt.% alumina coated anode cell의 성능은 0.83V의 우수한 성능을 보였고 1000시간이 지난 후의 성능 역시 0.82V이상으로 측정되었다. 단위전지 장착 시 과량의 전해질을 주입할 경우, cathode에서의 삼상계면의 형성을 방해하게 되는 flooding현상을 야기하게 되지만, 5wt.% alumina coated anode가 장착되게 되면, alumina는 전해질과의 in-situ 반응을 통해 LiAlO<sub>2</sub>를 형성하여 anode와 전해질과의 젖음성을 우수하게 함으로써 많은 양의 전해질을 담지할 수 있어 flooding 현상이 발생시키지 않는다는 것으로 판단할 수 있었다.

단위전지 해체 후 전극 및 matrix내에 함침되어 있는 전해질의 양을 전해질 추출법을 이용해 분석하였다.[그림10] Standard cell의 함침된 전해질의 양은 anode 전체 기공의 18.0 vol.%, cathode 기공의 39.3 vol.를 차지하는 것으로 나타났으며, 일반적인 단위전지에서의 함침량과 비슷한 분포를 보였다. 전극의 면적당 전해질의 무게로 환산하여 보면, 각각 12.5mg/cm<sup>2</sup> (anode), 27.5mg/cm<sup>2</sup> (cathode)로 계산되었다. Flooded cell의 경우, 같은 전극 재료를 사용하였지만, 전해질을 기준보다 과량으로 주입한 이유로 인하여 전해질에 대한 젖음성이 월등한 cathode쪽으로 다량 분포하여 cathode기공의 80.4 vol.를 차지하고 anode



[그림 10] 각 전극에서의 전해질 함침량.

기공의 39.2 vol.를 나타내었으며, 27.0mg/cm<sup>2</sup> (anode), 66.0mg/cm<sup>2</sup> (cathode)로 환산되었다. 반면 5wt.% alumina 코팅한 전극을 장착한 경우, 전해질을 과량의 전해질을 주입했을 때도 anode의 표면개질효과로 인하여 anode쪽은 전체 기공의 46.3 vol.를 전해질이 차지하는 것으로 나타났고, cathode쪽은 기공의 39.2 vol.를 차지하는 것으로 나타났으며, 29.9mg/cm<sup>2</sup> (anode), 30.4mg/cm<sup>2</sup> (cathode)로 환산되었다. 이는 전해질을 과량으로 첨가한 경우에도 anode로의 전해질 과량 함침이 가능해짐에 따라 cathode의 기공이 전해질로 가득

차 삼상계면 형성을 방해하는 flooding현상을 막을 수 있다는 것을 나타내고 있다. 또한 세 종류 단위전지의 전해질 분석 결과, 알루미늄과 전해질 내 Li간의 반응으로 인한 전해질의 조성변화는 일어나지 않았음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

이상의 결과를 종합해 볼 때 과량의 전해질을 주입한 flooding 조건에서는 젖음성이 우수한 공기극 쪽으로 전해질이 우선 채워지지만, 알루미늄으로 anode를 코팅한 경우에는 알루미늄과 전해질과의 in-situ 반응으로 Ni 표면에 형성된  $\text{LiAlO}_2$ 에 의해 기공 크기가 작아질 뿐만 아니라 표면특성이 개질된 anode로 과량의 전해질이 빨려 들어가게 된다. 따라서 알루미늄을 코팅한 anode는 과량의 전해질 흡수를 가능하게 함에 따라 공기극의 flooding 현상을 억제할 수 있으므로, 장기 운전 시 anode 자체가 전해질 소모를 보충할 수 있는 전해질 reservoir 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다. 이 때 5wt.%이상의 알루미늄 코팅량에서는 더 이상의 젖음성의 증가 효과는 보이지 않아, 알루미늄의 최적 코팅량은 5wt.%정도로 결정하였으며, 알루미늄을 5wt.% 코팅한 anode의 경우에도 무한정 전해질을 첨가하기 어려웠고, anode 기공의 50vol.%~60vol.% 이내로 전해질을 추가적으로 주입하여, 단위전지의 E/M ratio를 대략 118%~120%정도로 맞추는 것이 바람직하였다. 이와 함께  $\text{LiAlO}_2$ 의 pinning effect로 인해 Ni간의 sintering현상이 저해되는 효과를 나타냄을 확인하였다.

$10 \times 10 \text{cm}^2$  셀에 대하여 전해질을 약 5g ( $50 \text{mg/cm}^2$ ) 더 첨가한 경우, 공기극 flooding 현상에 의한 전지성능 감소가 나타나지 않았으며, 이러한 전해질 과량 첨가 셀에 대한 post-test analysis를 실시한 결과 과량 첨가된 전해질이 주로 anode쪽에 저장되어 있음을 확인할 수 있었다. 이 단위전지의 경우, 기존에 비해 전해질 소모에 대한 열화를 극복하고 안정한 전지성능을 낼 수 있을 것으로 예측된다.

#### 5. 참고문헌

1. Morgantown Energy Technology center: Molten Carbonate Fuel Cell Development final report, April, (1987)
2. E. T. Ong and T. D. Claar: "Proceedings of the symposium on molten carbonate fuel cell technology", Vol.84-13, p.54-p.80.
3. A. Lundblad and B. Bergman: Journal of Electrochem. Soc., 144, 984 (1997).
4. E. W. Washburn: Phys. Rev., 17, 273 (1921).
5. T.-H. Lim et al: HWAHAK KONGHAK, 32, 498 (1994).