

기준 전극을 이용한 용융탄산염 연료전지의 분극 특성 해석

한종희[†] · 이갑수* · 정창열 · 윤성필 · 남석우 · 임태훈 · 홍성안

한국과학기술연구원, 연료전지연구센터

*김포대학교 환경토목과

(2001년 8월 14일 접수 : 2001년 8월 20일 채택)

Analysis of Electrode Polarization in MCFC by a Reference Electrode

Jonghee Han[†], Kab Soo Lee*, Chang-Yeol Chung, Sung-Pil Yoon,
Suk-Woo Nam, Tae-Hoon Lim and Seong-Ahn Hong

Fuel Cell Research Center, KIST, Seoul, 130-791, Korea

*Dept. of Environmental & Civil Eng., Kimpo College, Kyunggi-Do, 415-870, Korea

(Received August 14, 2001 : Accepted August 20, 2001)

초 록

용융탄산염 연료전지의 장기 운전시 각 전극별 분극의 변화를 Au, CO₂/O₂ 기준전극이 부착된 단위전지를 이용하여 성공적으로 해석하였다. 서로 다른 구성요소로 조합된 네 가지 단위 전지를 운전하며 각 전극의 분극을 해석한 결과, 이미 알려진 바와 같이 공기극의 분극 크기가 연료극의 경우보다 큰 것을 실험적으로 측정할 수 있었다. 고온 부식 방지를 위해 cell frame의 wet seal 부분에 Al 코팅을 한 전지는 6,000시간까지 성능을 유지하여 부식이 전지 성능 저하에 큰 역할을 하고 있음을 알 수 있었다. 한편, LiCoO₂가 코팅된 안정화 공기극은 일반적으로 사용되는 NiO 공기극보다 lithiation에 필요한 시간이 길어 운전 초기에 공기극 분극이 크고 성능이 낮았으나 지속적인 운전으로 공기극이 충분히 lithiation 되면서 공기극의 분극이 작아지고 성능도 점차 증가하였다. Li₂CO₃/Na₂CO₃ 전해질을 사용한 전지는 운전중 성능이 하락과 상승을 반복하는 진동현상을 보였는데 이는 연료극보다는 공기극의 영향으로 해석되었다. 대부분의 단위전지들이 급격한 성능 하락을 보였을 경우의 공기극 분극은 급격히 증가하였으며 이로써 용융탄산염 연료전지의 수명 향상을 위해서는 공기극의 개선이 필수적이라는 것을 알 수 있었다.

Abstract. A long-term variation of electrode polarization in the MCFC has been analyzed successfully using a single cell with a Au, CO₂/O₂ reference electrode. Four different cells with different components were operated and their electrode polarizations were analyzed. As published in the literatures, the cathode polarization was larger than that of the anode. The more stable operation of a single cell with the Al-coated cell frame up to 6,000 hrs indicates that the corrosion at the cell frame, particularly wet seal area, plays an important role to determine the lifetime of a MCFC. At the initial stage of the cell operation, the voltage of the cell using a cathode stabilized by the LiCoO₂ coating was relatively low due to the high cathode polarization. As the cell was operated and the stabilized cathode was lithiated sufficiently, the cathode polarization decreased and the cell voltage was recovered. It was observed that the voltage of the cell using the Li₂CO₃/Na₂CO₃ electrolyte fluctuated with operation time and the cathode polarization fluctuated along with the cell voltage quite similarly. Although the mechanisms of the voltage fluctuation were not clear yet, the results imply that the voltage fluctuation was related with a reaction in the cathode side. After testing every single cell, the cathode polarization increased with the steep decrease in the cell voltage. Thus, the cathode should be improved in order to develop more durable MCFC.

Key words : MCFC, Reference Electrode, Polarization

1. 서 론

용융탄산염 연료전지(MCFC)는 고온(650°C)에서 작동되기 때문에 다른 연료전지가 갖는 장점 외에도 여러 가지 장점을 가

지고 있다. 즉, 양질의 고온 배가스를 이용할 수 있어 열병합발전 전에 응용될 수 있을 뿐만 아니라 가압운전이 가능하여 가스터빈과 연계한 복합발전에도 응용될 수 있다. 따라서 용융탄산염 연료전지를 개발하여 상용화하려는 노력이 지난 20년간 꾸준히 진행되어져 가까운 장래에 상용화를 앞두고 있다. 하지만 용융탄산염 연료전지가 상용화되기 위해서는 몇 가지 해결해야 할 문

[†]E-mail: jhan@kist.re.kr

제점을 가지고 있다. 그 중 가장 시급한 문제는 용융탄산염 연료전지의 수명이다. 경제성을 고려한 분석 결과, 용융탄산염 연료전지는 성능 저하율 약 3 mV/1,000 hr 이하로 약 40,000시간 이상의 무보수 운전 시간을 확보하여야 상용화가 가능하다고 알려져 있다.¹⁾ 하지만 현재 40,000시간의 운전 경험은 일본의 Osaka National Research Institute에서 발표하였을 뿐이며 이 실험도 스택이 아닌 소형 단위전지를 이용한 것이었다.²⁾

용융탄산염 연료전지의 장기운전을 방해하는 요인으로는 NiO cathode의 용해, 전해질 손실, 분리판의 부식, matrix의 균열 등 여러 가지가 알려져 있다.¹⁾ 이러한 문제점들은 전지의 성능 저하, 즉 전압 손실을 초래하기 때문에 정확한 전압 손실의 해석은 용융탄산염 연료전지의 장기운전을 실현하는데 매우 중요한 역할을 한다. 따라서 용융탄산염 연료전지의 전압 손실을 해석하려는 노력이 꾸준히 진행되어져왔다. Lee와 그 동료들은 전류단락법을 이용하여 용융탄산염 연료전지의 분극을 해석하였다.³⁾ 하지만 전류단락법은 전지 전체의 분극을 측정할 수는 있지만 각 전극의 분극은 해석할 수 없어서 전지의 성능 저하가 전지의 어떤 부분의 문제점으로부터 일어나는지 알 수가 없다. 이에 비해 교류 임피던스법은 각 전극에서의 분극 등 용융탄산염 연료전지의 전기화학 특성을 측정할 수 있지만⁴⁾ 그 해석이 어렵기 때문에 현재까지도 해석방법이 완전히 정립되지 않고 있다.

분극의 영향이 없고 안정한 제 3의 기준 전극을 전지에 설치하여 다른 전극과의 전위차를 측정할 수 있는 삼전극법은 *in-situ*로 각 전극의 분극을 해석할 수 있는 방법이다. 용융탄산염 연료전지의 경우, 고온에서 용융탄산염이 기준 전극을 부식시켜 기준 전극의 전위가 안정하지 않아 기준 전극의 제작이 어렵다고 알려져 있다. 하지만 순수한 금, 금-팔라듐 합금 (80:20) 등으로 만든 기준 전극이 고온 부식의 영향을 피할 수 있다고 알려진 후,⁵⁾ Argano와 Levitan은 순수한 금을 사용한 두 개의 기준 전극을 용융탄산염 연료전지에 장착하여 그 안정성을 확인하였다⁶⁾. 또한 Trachtenberg는 기준 전극을 장착한 단위전지의 전극 반응을 전류단락법을 통하여 해석하였다.⁷⁾ 하지만 기준 전극이 장착된 전지의 장기 운전을 통한 전지의 성능 변화 및 각 전극의 분극 변화에 관한 연구는 전무한 실정이다.

본 연구에서는 순수한 금을 사용한 기준전극을 장착한 단위전지를 제작하여 용융탄산염 연료전지의 분극 변화를 장기운전을 통해 해석하여 용융탄산염 연료전지의 성능 저하의 요인을 파악하고자 하였다. 또한 다른 종류의 구성요소로 제작된 단위전지의 운전으로 구성요소의 평가 및 영향을 해석하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 단위전지의 구성

기준전극이 장착된 단위전지의 구성도는 Fig. 1(a)에 나타냈다. 일반적으로 사용되는 단위전지의 공기극 측 cell frame에 지름이 12 mm인 구멍을 뚫고 그 위에 스테인레스 스틸 관을 용접하여 기준전극을 삽입할 수 있도록 하였으며 기준전극이 전해질 및 matrix에 접촉할 수 있도록 current collector와 전극에도 구멍을 뚫어 알루미늄 튜브를 삽입하였다. 알루미늄 튜브는 기준전극을 지지하고 reference 가스의 유입 및 배출 통로를 제공하기 위하여 이중관 형태로 제작되었다. 기준전극과 matrix 및 전해질이 접촉되는 알루미늄 튜브 하단부에는 염다리를 구성하고 동시에 가스의 혼합을 방지하기 위하여 matrix와 전해질 green sheet을 여러 장 넣어주었다. 기준전극으로는 Au,

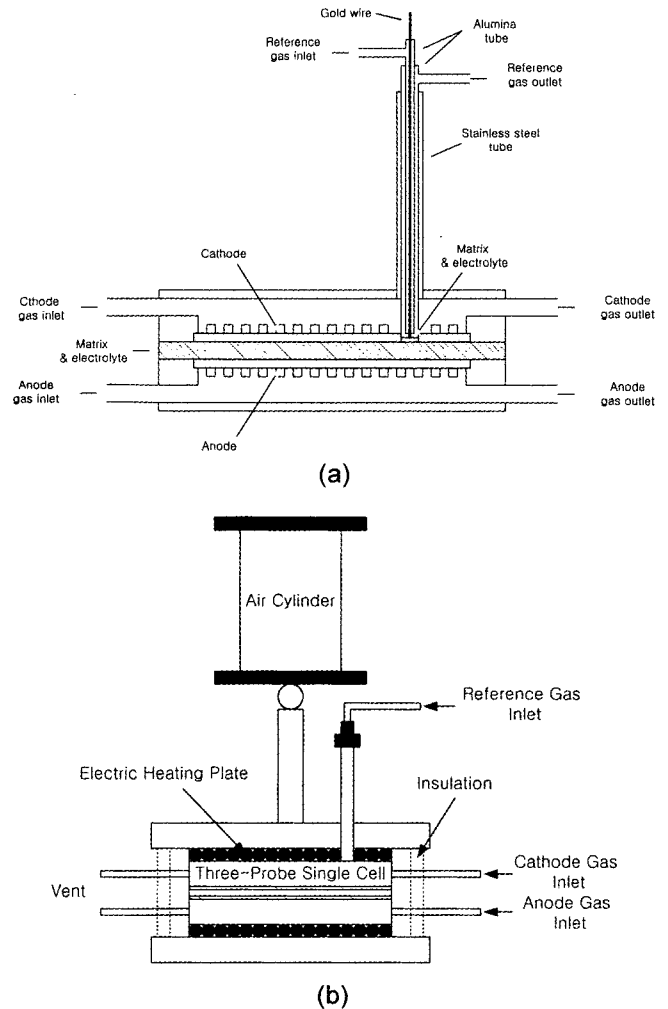


Fig. 1. Schematic diagram of (a) single cell with reference electrode and (b) test station.

Table 1. Physical properties of components used in single cells

		Cell A	Cell B	Cell C	Cell D
Anode	Material	Ni-Cr	Ni-Cr	Ni-Cr	Ni-Cr
	Porosity (%)	54	59	57	57
Cathode	Material	NiO	NiO	Co-NiO	NiO
	Porosity (%)	68	69	68	68
	Electrolyte	Li/K	Li/K	Li/K	Li/Na
	End Plate	SS	Al-SS	SS	SS

CO₂/O₂를 사용하였다.

본 실험에서 사용된 4개의 단위전지들은 각기 다른 구성요소로 조합하여 운전하였으며 그 구성요소의 조합과 물성은 Table 1에 나타냈다. Cell A는 일반적으로 용융탄산염 연료전지에 사용되는 구성요소들 즉, 공기극으로는 다공성 NiO, 연료극으로는 다공성 Ni-Cr 그리고 LiAlO₂ matrix를 사용하였으며 전해질로는 Li₂CO₃/K₂CO₃를 사용하였다. 각 구성요소들은 tape-casting 공정으로 제작되었다. Cell B는 wet seal 부분에 부식 방지용 Al 코팅을 한 cell frame을 사용하였고 Cell C는 NiO 용출 저감효과가 있는 Co를 코팅한 NiO 공기극을 사용하였다. 또한 Cell D는 Li₂CO₃/Na₂CO₃ 전해질을 사용하였다. Cell B, C, 그리고 D의 구성요소 중 위에서 언급하지 않은 것들은 Cell

Table 2. Single cell operation conditions

Item	Operating Condition
Temperature	650
Pressure	1 atm
Gas Utilization	0.4 at 150 mA/cm ²
Anode Gas	H ₂ /CO ₂ /H ₂ O = 72/18/10
Cathode Gas	Air/CO ₂ = 70/30
Reference Gas	O ₂ /CO ₂ = 2/1

A에서 사용한 구성요소와 동일한 것들을 사용하였다.

2.2. 전지의 운전 및 측정

조합된 단위전지는 Fig. 1(b)에 나타낸 바와 같은 단위 전지 station에 장착된 후, air cylinder에 의해 약 2 kg/cm²의 면압으로 압착되어 접촉저항을 최소화하였다. 장착된 단위전지는 taping 공정용을 위해 각 구성요소에 첨가된 첨가제를 제거하고, 공기극의 in-situ 산화를 위해 본 실험실에서 확립된 전처리 조건을 통해 650°C까지 승온되었다. 단, Li₂CO₃/Na₂CO₃ 전해질을 사용한 Cell D는 스테인레스 스틸의 이상 부식이 알려진 450~600°C 범위에서 아르곤을 공급하는 전처리 공정을 사용하여 승온하였다. 또한 단위전지의 wet-seal의 부식을 방지하기 위하여 단위전지 몸체 주변에 질소 기체를 전처리 과정과 단위전지 운전 중에 계속 흘려주었다.

전처리 승온 과정 이후, 전지의 온도가 정상 운전 온도인 650°C에 이르면 공기극과 연료극에 정상 운전가스를 흘려주어 단위전지가 작동하게 하였다. 공기극 유입 가스는 공기와 CO₂가 70:30으로 혼합된 가스를 사용하였으며 연료극 유입 가스로는 H₂, CO₂ 그리고 H₂O가 각각 72:18:10으로 혼합된 가스를 사용하였다. 각 전극으로 유입되는 가스의 유량은 전류 밀도 150 mA/cm²에서 가스 이용률 0.4가 되도록 조절하였다. 기준전극 유입 가스는 O₂와 CO₂를 2:1의 비율로 MFC를 통하여 약 50 m/min.의 유속으로 공급하였다. 상세한 실험 조건은 Table 2에 나타냈다.

전지가 운전 온도인 650°C에 도달하여 정상 가스를 공급한 이후부터 일정한 시간 간격으로 전지의 성능 및 분극 특성을 측정하였다. 단위전지의 개회로전압(OCV), 전류밀도 150 mA/cm²에서의 전지전압, 기준 전극과 각 전극들의 전위차 그리고 내부저항 측정 등을 통하여 전지 성능과 분극 특성을 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

각각 다른 구성요소로 조합된 4개의 단위전지를 운전하며 전지의 성능 및 기준전극과 각 전극의 전위차를 측정하였다. 각 전지들은 성능 저하가 급격히 진행될 때까지 운전되었으며 단위전지의 장기운전 중 성능 및 분극 해석의 결과는 다음과 같다.

3.1. 초기 성능 및 분극

Table 3에는 각 전지의 초기 성능, 전극 분극 및 저항 손실을 나타냈다. 각 전지의 초기 개회로 전압은 1043-1067 mV 사이에서 측정되었고 150 mA/cm²에서의 성능은 786-838 mV 사이에서 측정되었다. 이렇게 연료전지에 부하를 걸어 전류가 흐를 때 전지의 전압이 개회로 전압보다 낮게 측정되는 이유는 전극 반응의 비가역성에 기인한 전극의 분극손실 때문이며 이러한 분

Table 3. Electrode polarization of single cells

	Cell A	Cell B	Cell C	Cell D
OCV	1060	1067	1043	1058
@150 mA/cm ²	822	838	786	787
Total Loss	238	229	257	271
Anode Loss	102	91	73	104
Cathode Loss	136	137	185	169
P _a + IR _a	44	33	15	46
P _c + IR _c	115	116	164	148
Total IR Loss	42	72	62	59

극 손실은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$E = E_0 - L_N - \{L_{IR} + \eta_a + \eta_c\} \tag{1}$$

여기서 E는 전지의 실제 전압을 나타내며 E₀는 개회로 전압을 나타낸다. 또한 L_N과 L_{IR}은 각각 Nernst 손실 및 IR 손실을 나타내며, η_a과 η_c는 각각 연료극과 공기극에서 분극에 의한 전압손실을 나타낸다. Nernst 손실은 반응 가스가 반응하면서 생기는 농도 변화에 의해 생기는 열역학적 손실로써 전기화학 반응은 공기극과 연료극 모두에서 일어나기 때문에 양 쪽 전극에서 다 발생하게 된다. 또한 IR 손실은 전지의 내부 저항에 의한 손실로 전극에서뿐만 아니라 다른 구성요소의 전기 저항에 의해서도 나타난다. 따라서 기준전극과 각 전극 사이의 전위차를 부하가 없을 때와 부하를 주었을 때 각각 측정하여 얻은 각 전극의 전압 손실은 각 전극의 분극, IR 손실 그리고 Nernst 손실을 포함한 전극에서의 전압 손실을 나타내게 된다.

표에 나타낸 바와 같이 각 전지가 150 mA/cm²에서 나타낸 초기 성능은 큰 차이를 보였다. 일반적으로 같은 구성요소로 구성된 단위전지라도 성능은 서로 다르게 나타나는데 그 주된 이유는 전해질의 배치, 접촉저항 등이 단위전지의 장착 변수들 때문이다. 각 전지의 초기 성능 편차를 상세히 분석하기 위해 각 전극에서의 전압 손실을 살펴보면 같은 종류의 전극과 전해질을 사용한 Cell A와 B의 경우, 공기극의 전압손실 차이는 1 mV로 거의 차이를 보이지 않지만 연료극의 전압 손실 차이는 -11 mV로 Cell B의 연료극 전압 손실이 작아 성능이 더 높은 것으로 나타났다. 안정화 공기극을 사용한 Cell C는 가장 낮은 초기 성능을 보였는데, 그 초기 분극을 살펴보면 연료극의 전압 손실은 73 mV로 가장 낮은 값을 나타내지만 공기극의 전압손실이 164 mV로 다른 전지보다 더 커서 전지 성능이 낮은 것을 알 수 있다. 이렇게 안정화 공기극에서의 초기 전압 손실이 큰 이유는 LiCoO₂가 코팅된 안정화 전극이 완전히 lithiation되지 않았기 때문이라고 판단된다. 이에 대한 상세한 설명은 3.3절에 기술하였다. 또한 Li₂CO₃/Na₂CO₃ 전해질을 사용한 Cell D의 경우, 연료극에서의 전압 손실은 104 mV로 나타났고 공기극의 전압 손실은 169 mV로 다른 전지에 비해 높은 것으로 나타났다. 따라서 Cell C에서와 같이 Cell D에서도 연료극 보다는 공기극의 분극에 의해 전지의 성능이 낮아졌음을 알 수 있었다. 이렇게 Cell D의 공기극 분극이 큰 것은 Li₂CO₃/Na₂CO₃ 전해질의 산소 용해도가 상압 MCFC 운전 조건에서 Li₂CO₃/K₂CO₃ 전해질에 비해 작아 공기극에서의 전극 반응이 느리기 때문이다.

Table 3에는 각 전극의 전압 손실에서 Nernst 손실을 제외한 값을 P_a + IR_a과 P_c + IR_c로 나타냈으며 이 값은 전극의 분극과 그 전극에서의 IR 손실을 나타낸다. 이 때 공기극과 연료극의 Nernst 손실은 본 연구실에서 단위전지의 운전을 통해 얻어진

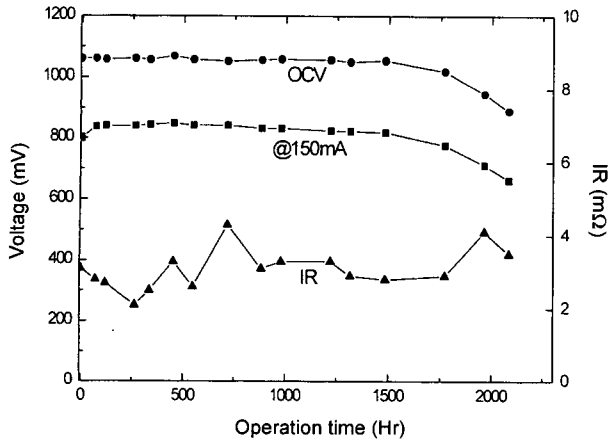


Fig. 2. Long-term performance of Cell A.

기본값을 사용하였다. 표에서 보듯이 구성 요소에 관계없이 Cell A, B, C 그리고 D 모두에서 Nernst 손실을 제외한 공기극의 분극이 연료극의 분극보다 큰 값을 나타내고 있다. Cell A, B, C 그리고 D에서의 Nernst 손실을 제외한 공기극과 연료극의 분극 손실의 차이는 각각 71, 83, 149, 그리고 102 mV로 각 전지의 전체 IR 손실값 보다도 더 큰 값을 나타내고 있다. 즉, 전지 전체의 IR 손실이 모두 공기극에서 유발된다고 가정하여도 공기극의 분극이 연료극의 분극 보다 큰 값을 나타내고 있다. 따라서 MCFC에서 공기극의 분극은 연료극의 분극보다 큰 것을 알 수 있으며 이는 공기극에서의 전극 반응이 연료극에서의 전극 반응보다 매우 느리다는 것을 나타낸다.

3.2. Wet-seal부의 Al 코팅 효과

처리가 되지 않은 스테인레스 스틸 (SS 316 L) cell frame을 사용한 Cell A와 스테인레스 스틸 cell frame의 wet seal 부분에 부식 방지용 Al 코팅을 한 Cell B를 150 mA/cm²의 부하를 걸어준 상태에서 장기운전을 하면서 전지의 성능 변화 및 분극을 측정하였다. 운전 시간에 따른 Cell A의 성능 변화 및 기준 전극과 각 전극의 전위차의 변화를 각각 Fig. 2와 3에 나타내으며 Cell B의 성능 변화 및 각 전극의 분극 변화는 Fig. 4와 5에 각각 나타내었다. Al 코팅이 되어있지 않은 Cell A는 1,500시간 이후 급격한 개회로 전압의 하락과 함께 성능이 700 mV 이하로 떨어져서 2,000시간에서 운전을 중단하였고, Al 코팅을 한 Cell B는 약 5,500시간 운전 후 전지 성능이 급격히 하락하여 6,000시간에서 운전이 중단되었다.

Cell A는 Fig. 2에 보인 것처럼 초기 1,000시간까지는 성능이 운전초기 0.822 V에서 841 mV로 오히려 증가하였지만, 이후 서서히 감소하기 시작하여 1500시간 이후에는 급격한 개회로전압의 감소와 함께 전지 성능도 감소하였다. 전류밀도 150 mA/cm²에서 최대 성능을 보였던 500시간에서 개회로전압이 유지되었던 1,500시간까지의 Cell A의 성능저하율은 23 mV/1000 hr로 계산되었다. 이 값은 Al 코팅이 안된 단위전지의 장기운전에서 일반적으로 관찰된 값들과 일치한다. 1,500시간 이후에 Cell A가 보인 급격한 성능하락은 주로 개회로 전압의 감소, 즉 가스 crossover에 의한 것이다. 즉, Fig. 3에서 보듯이 전극분극의 합계 및 내부저항의 증가가 운전시간 2000시간에서의 성능인 662 mV를 초래할 만큼 크지 않음에도 불구하고, 이처럼 낮은 성능을 보인 이유는 matrix의 균열 혹은 부식에 의한 과도한 전해질 소모에 의한 가스 crossover가 발생하여 각 전극에 유입

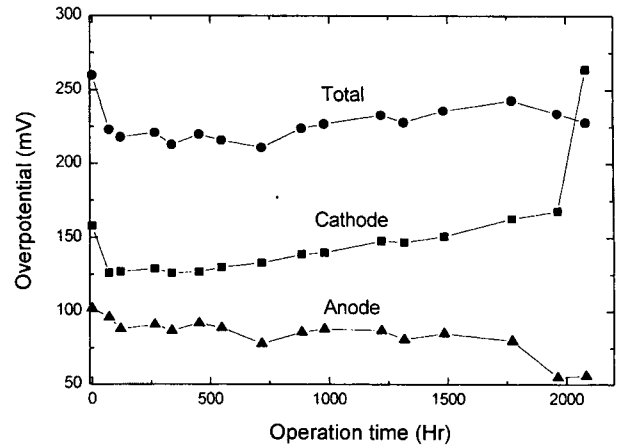


Fig. 3. Variation of overpotential of Cell A with operation time.

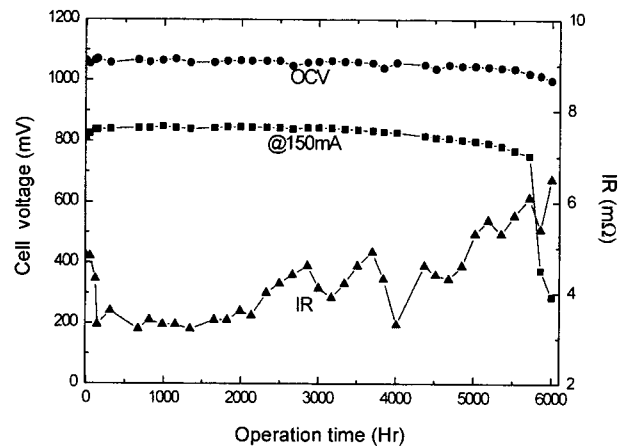


Fig. 4. Long-term performance of cell using Al-coated cell frame (Cell B).

된 가스들이 서로 섞여 가스의 조성이 바뀌었기 때문이다. 운전 시간에 따른 Cell A의 전극분극 변화를 살펴보면, 전체 전극분극의 합은 최대성능을 보였던 운전시간 500시간에서 최소치 219 mV를 기록한 후 서서히 증가하여 운전시간 1500시간에서 236 mV로 약 17 mV 증가한 결과를 보였다. 그러나 연료극의 분극은 92 mV에서 85 mV로 오히려 7 mV 감소한 반면, 공기극의 분극은 127 mV에서 151 mV로 24 mV 증가하여 장기운전시 공기극의 분극 증가가 전지 성능 하락의 주원인이 됨을 알 수 있었다. 이러한 공기극의 분극증가의 원인은 NiO 용해에 의한 전극 미세구조변화, 전해질 손실에 의한 전극분극의 증가 혹은 cathode 집전판의 부식등에 의한 내부저항 증가 등이 있을 수 있으며, 전지수명의 연장을 위해서는 공기극의 개선 연구가 필요하다라는 것을 알 수 있다.

한편, wet seal의 Al 코팅으로 부식에 의한 전지 성능의 저하를 방지한 Cell B는 Cell A와 다른 장기운전 특성을 보였다. 우선 Fig. 4에 도시된 것처럼 Cell B의 3,500시간 동안의 성능저하율은 2 mV/1000hr 이하로 우수한 특성을 보이고 있다. 특히 1,800시간에서 정전으로 인해 전지온도가 180°C까지 떨어지는 예정에 없던 thermal cycle이 있었음을 고려할 때, 이것은 매우 우수한 결과이다. 이와 같이 우수한 성능을 나타내는 이유는 아직 분명치 않지만 Al 코팅에 의해 부식이 줄어들었기 때

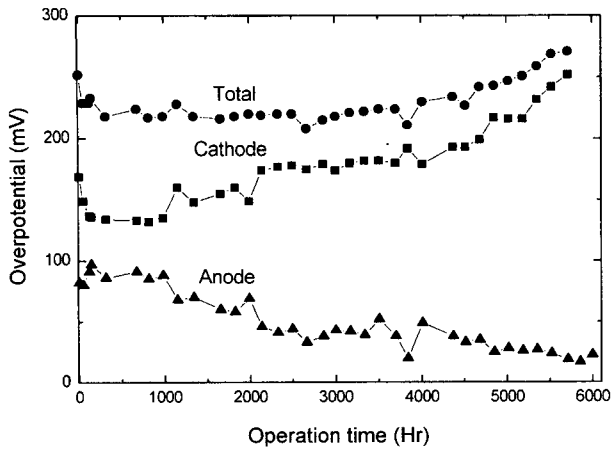


Fig. 5. Variation of overpotential of cell Using Al-coated cell frame (Cell B) with operation time.

문이라고 추정된다.

Cell B 역시 500시간까지는 성능이 초기 0.812 V에서 0.843 V로 향상되는 현상을 보였는데, 이것은 공기극의 산화와 lithiation에 따른 공기극 분극이 149 mV에서 133 mV로 16 mV 감소되고 공기극 전기전도도가 증가하여 내부저항이 4.8 mΩ에서 3.6 mΩ으로 감소하였기 때문이다. 이 시간 동안에 연료극의 분극은 Cell A의 경우와는 달리 약 11 mV 증가되는 현상을 보였고, 이것은 anode의 기공을 감소가 운전 초기에 집중되기 때문이라고 추정된다.

이처럼 3,500시간까지 2 mV/1000 hr의 우수한 성능저하율을 보이던 Cell B도 이후부터 5,000시간까지의 성능저하율은 약 23 mV/1,000 hr로 빠르게 증가하였고, 5,100시간에서 있었던 정전으로 인한 1.5시간 동안의 물 공급 중단 이후에는 약 50 mV/1,000 hr의 속도로 급격히 성능이 감소되었다. 가스 crossover 정도를 나타내는 anode 배가스 중의 질소 함량도 3,500시간까지는 2% 미만을 유지하였으나, 이 후 빠르게 증가하여 3,700시간부터는 4% 이상의 값을 보였다. 이 점으로 미루어 볼 때, 가스 crossover가 성능 저하의 큰 요인으로 작용함을 알 수 있다. 사고 이전까지 5,000시간 동안의 평균 성능저하율은 약 9 mV/1,000 hr로 계산되어 본 실험실에서 지금까지 얻어진 Al 코팅된 단위전지들이 보였던 8-13 mV/1,000 hr의 성능저하율과 잘 일치하고 있다.

Fig. 5에 나타난 Cell B의 각 전극별 분극을 살펴보면, anode의 분극은 운전 개시 이래 꾸준히 감소하여 3,500시간에서는 53 mV로 측정된 반면, cathode의 분극은 계속 증가하여 182 mV로 측정되었다. 이 값들을 초기치와 비교하면 anode에서의 분극은 39 mV 감소하였고, cathode의 분극은 45 mV 증가하여 이 시간에서의 전체 성능 감소분 7 mV가 cathode 분극 증가 때문임을 알 수 있다. 이러한 cathode 분극 증가에 의한 전지 성능 감소는 다른 전지에서도 관찰된 것이지만, anode 분극 감소는 예상 밖의 결과이다. 이와 같은 현상은 실제로 전극의 분극이 변화했기 때문이라기보다 운전시간이 증가함에 따라 reference 전극의 알루미늄 튜브 하단에 위치한 matrix 및 전해질의 구조의 변화, 금 전극의 위치 변화 등으로 인해 reference 전극의 기준 전위가 변하기 때문으로 판단된다. 이러한 reference 전극의 기준 전위변화는 전지의 외부에 위치한 제3의 reference 전극으로 보정하여야 하지만 고온에서 작동되는 용융

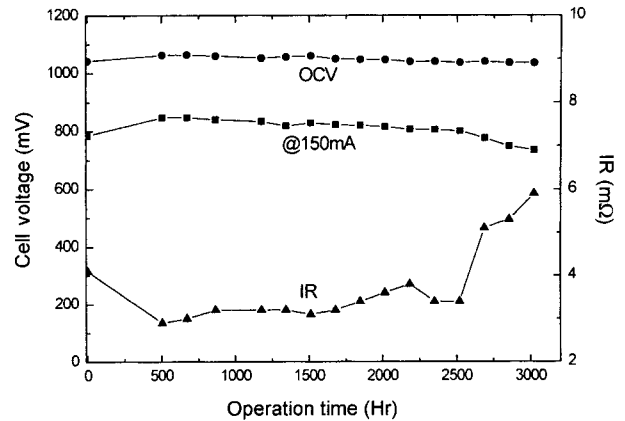


Fig. 6. Long-term performance of cell using stabilized cathode (Cell C).

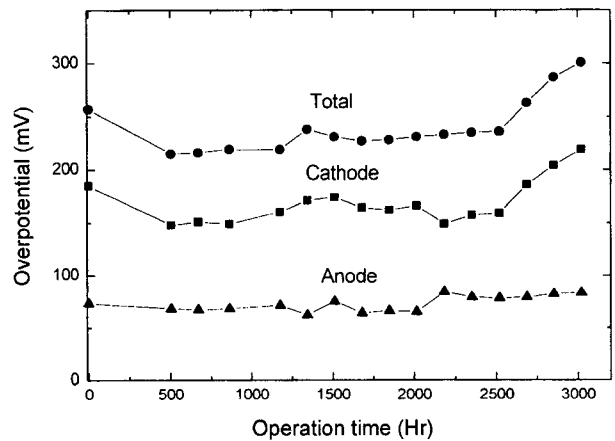


Fig. 7. Variation of overpotential of cell using stabilized cathode (Cell C) with operation time.

탄산염 연료전지에서의 reference 전극의 보정은 사실상 불가능하다. 때문에 삼전극 단위전지를 이용하여 각 전극의 분극을 정확하게 측정하기 위해서는 reference 전극의 기준전위를 안정적으로 유지해야한다. 현재까지의 경험으로 보아 reference 전극의 전위 안정은 장착 조건, 즉 알루미늄 튜브 하단에 위치한 금전극의 위치, matrix 및 전해질의 양 및 그 위치 등에 의해 달라지는 것으로 추정된다. 이러한 추측은 표준 전위가 비교적 안정적으로 유지되었던 Cell C의 분극 변화를 경우를 보면 확인된다.

3.3. 안정화 전극을 사용한 전지

LiCoO₂가 5mol% 코팅된 안정화 공기극을 사용한 Cell C의 운전 시간에 따른 성능 변화 및 각 전극의 전압 손실은 Fig. 6과 7에 도시하였다. Fig. 6에서 보듯이 Cell C는 약 2,500시간까지 800 mV 이상의 성능을 유지하였으나 이 후 급격한 성능저하로 약 3,000시간에서 운전을 중단하였다. 이 전지의 성능은 초기에 786 mV로 비교적 낮게 측정되었으나 이후 점차 증가하여 약 500시간 이후에는 848 mV까지 증가하였다. 이 때 Fig. 7에 나타난 각 전극의 전압 손실을 살펴보면 연료극의 전압 손실은 68 mV로 약간 감소하였고 공기극의 전압 손실은 148 mV로 크게 감소하였다. 따라서 따라서 안정화 전극을 사용한 Cell C의 초기 성능 증가는 공기극의 전압 손실이 감소하기 때문인

것으로 나타났다. 이렇게 초기에 공기극의 전압 손실이 감소하는 원인은 앞서 설명한 바와 같이 공기극이 전처리 과정 중에 충분히 lithiation되지 않아 전기 전도도가 낮은 상태로 있다가 점차 lithiation되어 전기 전도도가 높아졌기 때문이다. 이는 Fig. 6에 나타낸 전지의 IR이 초기에는 높다가 점차로 낮아지는 것으로 확인할 수 있다. 안정화 공기극을 사용한 Cell C는 초기에 전지 성능이 회복되는 시간이 다른 전지에 비해 긴 것으로 나타났는데 이는 Ni보다 Co가 lithiation되기가 어렵기 때문에 생기는 현상으로 분석된다.

약 500시간 이후 Cell C의 성능은 848 mV로 증가한 후 약 2,500시간동안 점차로 감소하였다. 이 때 Fig. 7에서 보듯이, Cell C의 전체 분극은 약 21 mV 증가하였으며 공기극과 연료극의 전압 손실이 각각 11 mV와 10 mV 증가하여 공기극과 연료극의 분극의 증가가 점차적인 전지 성능 저하에 영향을 미쳤다. 약 2,500시간 운전 이후 Cell C의 성능은 급격한 성능 저하를 보였는데 이 때 연료극의 전압 손실은 약 5 mV 증가한 반면에 공기극의 전압 손실은 60 mV 증가하여 이 경우에도 공기극의 분극 증가가 성능 감소의 주원인임을 보여주고 있다.

3.4. $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 전해질을 사용한 전지

$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 전해질을 사용한 Cell D의 운전 시간에 따른 성능 변화와 각 전극의 전압 손실은 Fig. 8과 9에 나타났다. Cell D의 성능은 운전 초기에 다른 전지와는 다른 양상의 변화를 보였다. 약 20시간 운전 후 OCV는 1021 mV에서 1058 mV로 상승하였고, 150 mA에서의 성능은 806 mV에서 787 mV로 급격히 감소하였다. 이러한 Cell D의 초기 성능 감소는 측정 장치의 오류에 기인한 것으로 측정 장치의 보수 및 보정으로 개선되었다. 이후 Cell D는 약 1,300시간 운전 후 성능이 급격히 하락하여 운전이 중단되기 전까지 OCV는 주로 1050 mV 이상으로 안정적으로 유지었고, 150 mA/cm²에서의 성능은 약 770 mV 이상으로 유지되었다. 초기 성능 하락 이후부터 성능이 급격히 하락하기 전까지 약 1300시간의 성능 저하율은 약 11 mV/1000 h로 Cell A에 비해 낮은 성능 저하율을 보였으나 이후 약 1500시간부터 Cell D의 성능은 급격히 하락하여 약 2,200시간 이후 운전을 중단하였다. 성능이 유지되는 동안의 각 전극의 분극 변화, 특히 anode의 분극 변화를 살펴보면 매우 안정된 경향을 나타낸다. 이때, anode의 분극은 주로 72 mV에서 104 mV 사이에서 측정되었고, cathode의 분극은 169 mV에서 239 mV 사이에서 측정되어 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 을 사용한 전지와 같이 cathode의 분극이 anode 측보다 더 큰 것으로 측정되었다.

Cell D는 다른 전지와 달리 성능이 어느 정도 유지되는 동안에도 성능이 하락과 상승을 반복하며 진동하는 경향을 보였다. 이러한 성능의 진동 현상은 전지 운전 후 약 20-360시간, 약 360-700시간 그리고 약 1030-1370시간에서 세 번 나타났으며 이중 약 1030-1370시간 사이에서 나타난 것이 767 mV에서 736 mV 그리고 다시 772 mV로 변화하여 그 진동폭이 가장 크게 나타났다. 이때의 각 전극의 분극 변화를 살펴보면, Fig. 9에서 보듯이 정확하게 일치하지는 않지만 anode 분극보다는 cathode 분극이 전체 분극 변화와 비슷한 경향성을 띠고 있는 것으로 보인다. 따라서 이러한 진동현상은 anode 측보다는 cathode 측에 그 원인이 있을 것으로 추측되며 현재까지 이러한 성능의 진동현상의 원인은 정확히 알려지지 않았다.

Cell D는 약 1,300시간 운전 이후에 급격한 성능 하락을 보였는데 이는 본 실험실에서 운전된 다른 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 전해

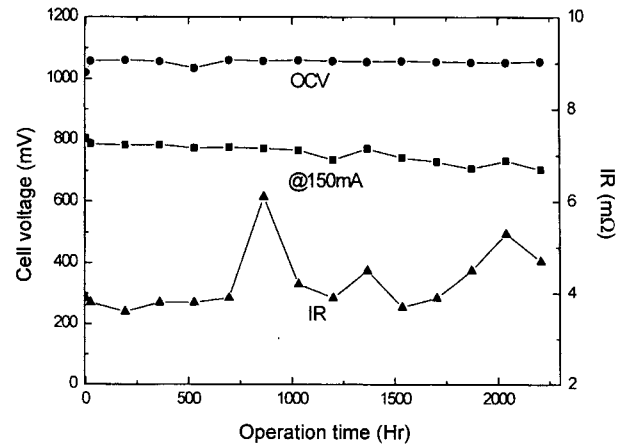


Fig. 8. Long-term performance of cell using $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ electrolyte (Cell D).

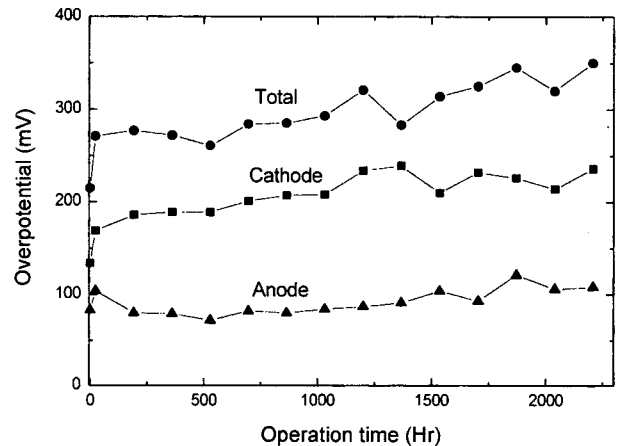


Fig. 9. Variation of overpotential of cell using $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ electrolyte (Cell D) with operation time.

질을 사용한 전지들보다 수명이 짧은 것이다. Cell D는 비교적 짧은 시간을 운전되었기 때문에 전해질 손실량이 많지 않을 것으로 추측된다. 따라서 전해질 손실에 기인한 가스의 crossover가 전지 성능하락의 원인이 되지는 않았을 것이며, 이는 운전을 중단할 때까지 높게 유지된 개회로전압으로 확인 할 수 있다. 따라서 Cell D의 경우, 전지 운전 중에 발생한 수소 공급 중단과 전원 공급 중단 사고가 전지의 각 구성요소들에 영향을 미쳐 수명이 짧아진 것으로 판단된다.

4. 결 론

기준전극을 단위 전지 몸체에 장착하여 각 전극의 분극을 측정할 수 있는 전지를 제작하여 운전하였다. 서로 다른 구성요소로 조합된 네 개의 단위 전지 운전을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 용융탄산염 연료전지에서는 공기극의 느린 전극 반응 때문에 분극이 연료극의 분극보다 크다고 알려져 있다. 본 연구에서는 기준 전극을 장착한 단위전지의 운전으로 공기극의 분극이 연료극의 분극보다 큰 것을 실험적으로 확인하였다.
- (2) 전지 운전 초기에는 전처리 과정에서 공기극이 충분히 lithiation되지 않아 공기극의 분극이 커지고 전지의 성능이 낮아

지는 경우가 관찰되었는데 이는 Co가 코팅된 안정화 공기극의 경우에 두드러지게 나타났다. 이는 Co가 NiO보다 lithiation되기 어렵기 때문이다. 하지만 지속적인 운전을 하면 공기극이 lithiation되고 전기 전도도가 증가하면서 공기극의 분극이 감소하고 성능이 회복되는 것으로 나타났다.

(3) Cell frame의 wet seal 부분에 부식 방지용 Al 코팅을 한 전지는 부식에 의한 전해질 손실 저감 등에 의한 효과로 평균 단위전지의 수명보다 약 2,000시간 이상 늘어난 6,000시간을 운전할 수 있었다.

(4) $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 전해질을 사용한 전지의 성능은 상승과 하락을 반복하며 진동하는 경향을 나타냈는데 정확하게 일치하지는 않지만 공기극의 분극도 성능의 진동과 비슷하게 진동하는 경향을 보였다. 따라서 정확한 원인은 확인할 수 없지만 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 전해질을 사용한 전지의 성능 진동은 공기극 측에 그 원인이 있음을 알 수 있었다.

(5) 전지들은 성능이 급격히 저하할 때까지 운전되었으며 성능이 급격하게 저하될 때의 각 전극의 분극을 고찰해 본 결과 대체로 공기극의 분극이 증가함을 알 수 있었다. 따라서 용융탄산염 연료전지의 수명을 증대시키기 위해서는 공기극의 성능을

개선시켜야 한다는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Huijsmans, J. P. P., G. J. Kraakj, R. C. Makkus, G. Rietveld, E. F. Sitters and Th. J. Reijers, *J. of Power Sources*, **86**, 117 (2000).
2. Tanimoto, K., M. Yanagida, T. Kojima, Y. Tamiya, M. Matsumoto and Miyazaki, *J. of Power Sources*, **72**, 77 (1998).
3. Lee, C.-G., H. Nakano, T. Nishina, I. Uchida and S. Kuroe, *Proceedings of the Fourth Internation Symposium on Carbonate Fuel Cell* (Eds) J. R. Selman, I. Uchida, H. Wendt, D. A. Shores and T. F. Fuller, Pennington, NJ, 92 (1997).
4. Nishina, T., C.-G. Lee, H. Nakano, I. Uchida and S. Kuroe, *Proceedings of the Fourth Internation Symposium on Carbonate Fuel Cell* (Eds) J. R. Selman, I. Uchida, H. Wendt, D. A. Shores and T.F. Fuller, Pennington, NJ, 101 (1997).
5. Ingram, M. D. and G. J. Janz, *Electrochim. Acta* **10**, 783 (1965).
6. Argano, E. S. and J. Levitan, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1, 153 (1969).
7. Trachtenberg, I., *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 1, 110 (1964).