

용융탄산염 연료전지용 Anode의 전해질에 의한 lithiation 특성에 관한 연구

송대진, 이관영
고려대학교 화공생명공학과

A Study Lithiation Characteristics of Anodes for
Molten Carbonate Fuel Cell by Electrolyte

Dae-Jin Song, Kwan-Young Lee

Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University

서론

용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)는 에너지 전환효율이 기존 장치에 비해 상당히 높으며 공해물질의 배출이 거의 없는 환경친화적인 발전장치이다. 그리고 인산형 또는 고분자전해질 연료전지와 같은 저온형 연료전지와 달리 고온에서 운전되고 촉매의 피독이 없으므로 연료로서 H_2 외에 석탄가스, 천연가스, 메탄올, 바이오매스 등 다양한 연료를 사용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 용융탄산염 연료전지는 $650^\circ C$ 의 고온에서 부식성이 높은 강알칼리성 전해질을 사용하며 수 kg/cm^2 의 압력하에서 운전되기 때문에 발생하는 anode의 creep 및 소결, cathode의 NiO dissolution과 matrix의 소결 및 열사이클 과정에서의 안전성등이 문제점으로 지적되고 있다.[1,2]. 특히 anode의 경우 creep 및 소결에 대한 저항성을 높이기 위해 Ni에 Cr, Al, Mg 등 산화물을 형성할 수 있는 첨가제를 사용하는 방법, Al_2O_3 , $LiAlO_2$ 등의 산화물을 첨가하는 방법 또는 Ni-Al, Ni-Cr과 합금을 사용하는 방법들이 연구되어 왔다[3]. 그 중에서 Ni+10wt%Cr anode의 경우 creep가 5-10wt%이하로 감소되고 소결에 의한 표면적 감소가 가장 낮은 것으로 보고되었다[4]. 그러나 상기의 연구는 전해질이 없는 경우에 대하여 관찰한 것으로 전해질이 존재할 경우에는 소결 및 creep억제제인 Cr과 전해질중의 한 성분인 Li_2CO_3 이 반응하여 anode 기공 벽에 $LiCrO_2$ 가 생성되는 lithiation 반응이 일어나 전해질이 소모되고 matrix의 기공크기보다 작은 미세기공이 형성되는 현상이 새로운 문제로 부각되고 있다. 특히 미세기공이 형성될 경우 모세관 압력이 증가하여 전해질이 matrix로부터 anode로 이동하게 되어 전지성분내에 전해질 존재비율이 변화하므로 전지의 성능에 악영향을 미친다[5]. 따라서 MCFC의 상용화를 위해 creep 및 소결은 물론 lithiation에 대한 저항성을 갖는 anode의 개발이 필요하다. 현재 이러한 문제점을 해결하기 위해 Al을 강화제로 사용하거나 Cr의 첨가량을 줄이는 방향 또는 대체 전해질의 개발등으로 연구가 진행되고 있다[6,7].

본 연구에서는 MCFC용 anode의 미세구조에 creep 및 소결이 미치는 영향과 전해질이 미치는 영향을 비교/평가하기 위해 전해질이 함침된 상태와 함침되지 않은 상태에서 creep test를 실시하여 creep test 전-후의 물성 변화 즉, 전극두께 및 기공율, 그리고 기공크기분포의 변화를 측정하였다. 대상 전극들로 현재 MCFC anode로 널리 사용되고 있는 Ni+10wt%Cr과 Ni+5wt%Al anode를 선정하고 제조하였다. 특히 lithiation에 저항성이 있다고 알려진 Al과 상대적으로 저항성이 취약하다고 보고되어지는 Cr의 Lithiation에 대한 저항성을 비교하고자 하였다.

실험

Anode를 제조하기 위해 Ni분말(INCO #255, 평균입경 $5\mu m$)을 주 전극재료로 여기에 소결 및 creep에 대한 억제물질로 작용하는 Cr 분말(Alfa, $1\sim 5\mu m$)과 Al 분말(High

Purity Chemical, 평균입경 $3\mu\text{m}$)을 각각 첨가하여 Ni+10wt%Cr과 Ni+5wt%Al anode를 제조하였다. green sheet는 tape casting 방법을 이용하여 제조하였다. 제조과정은 크게 슬러리를 제조하는 과정, 볼밀시 생긴 슬러리내의 기포를 제거하는 탈포과정, 슬러리를 얇은 sheet 형태로 제조하는 성형과정과 건조과정 등으로 구분한다. 건조과정이 끝난 green sheet을 $\text{N}_2/\text{H}_2(80/20)$ 의 환원분위기하에서 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ 로 30분동안 소성하여 최종 전극을 얻었다. 이와 같이 제조된 anode중 대략 60%의 기공율을 갖는 anode에 62mol% $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 의 전해질을 함침한 다음 650°C , 100psi의 압력을 유지하면서 100시간 동안 진행하였다. 이때 creep장치내의 가스 조성은 $\text{H}_2:\text{CO}_2(65:35)$ 으로 고정시켰다. 단가압봉의 열팽창을 고려하여 creep 실험시 하중을 가하지 않은 상태에서 650°C , $\text{H}_2:\text{CO}_2(65:35)$ 의 가스분위기에서 3시간 동안 체류한 다음 하중을 가하기 시작했다. creep 시험 후의 anode는 전해질을 함침하고 있으므로 증류수와 초산 수용액을 이용하여 전해질을 제거한 후 진공 건조기에서 일정시간 건조한 다음 물성을 측정하였다. 전극의 기공율과 두께변화는 Archimedes 법 (ASTM C 373-88)과 micro-thickness gauge(Mitutoyo No. 2046-08, 측정단위 0.01mm)을 이용하여 각각 측정하였다. 기공크기분포는 mercury porosimeter(Micrometricss, 모델: 9920)를 이용하여 분석하였다. 전극 표면의 미세구조는 SEM(JEOL, JSM-5310LV)을 이용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1는 tape casting 방법에 의하여 제조된 전극들의 소결 온도에 따른 기공율을 Archimedes 원리를 이용하여 측정한 결과이다. Ni+5wt%Al anode가 Ni+10wt%Cr anode보다 전체 온도구간에서 높은 기공율을 유지하였고 따라서 소결 저항성이 좀더 우수함을 확인할수 있었다. 그리고 소결온도가 증가함에 따라 기공율이 감소하는 경향은 유사하나 Ni/5wt%Al 전극이 감소하는 정도가 낮았다.

Fig. 2는 전해질을 함침한 anode와 전해질을 함침하지 않은 anode를 creep test한후에 두께수축율과 기공율을 측정한 결과이다. 전체적으로 전해질을 함침한 경우에 좀더 높은 변화율을 나타내었다. 두 조건에서 Ni+5wt%Al anode가 Ni+10wt%Cr anode보다 높은 creep 및 소결 저항성을 나타내었다. 특히 전해질을 함침하여 실험한 결과를 보면 Ni+10wt%Cr anode에 비해 Ni+5wt%Al anode가 상대적으로 낮은 변화율을 나타내었고 따라서 전해질에 의한 미세구조의 영향을 덜 받는 것으로 생각할수 있다.

Fig. 3는 creep test전과 전해질을 함침한 상태에서 creep test한후에 pore size distribution와 SEM image을 나타낸 그림이다. 기공크기분포측정을 통해 Ni+10wt%Cr anode의 경우 Ni+5wt%Al anode에 비해 상대적으로 기공분포의 변화가 심하고 미세기공이 많이 형성되었다. 즉 Ni+10wt%Cr anode가 전해질과의 반응인 lithiation이 상대적으로 많이 진행되었음을 보여준다. 그리고 Cr보다는 Al이 Lithiation에 대한 저항성이 높음을 확인할수 있었다. Pore size distribution 곡선에서 $10\mu\text{m}$ 이상의 기공들이 소량 생성되는 것은 탈포과정에서 슬러리내의 공기가 완전히 제거되지 않았다고 추측할수 있다. 또한 SEM image을 통해 Ni+10wt%Cr anode가 Ni+5wt%Al anode에 비해 상대적으로 aggregation이 좀더 많이 진행되었음을 확인하였다.

결론

본 연구에서는 anode의 creep 및 소결은 물론 lithiation에 대한 특성을 확인하고자 전해질을 함침한 경우와 함침하지 않은 경우에 creep 실험을 진행하였으며 결과 Ni+5wt%Al anode가 creep 및 소결은 물론 lithiation에 대한 저항성이 Ni+10wt%Cr anode에 비해 높음을 확인하였다. 따라서 anode내에서 강화제로 작용하는 Cr과 Al중 Al이 lithiation에 대한 저항성이 높음을 확인하였다. 특히 전해질과 anode가 반응하는 lithiation이 전극의 pore size distribution측정을 통해서 미세구조에 많은 영향을 미친다

는 사실을 확인하였다.

참고문헌

[1] K. Kordesch and G. Simader, *Fuel Cells and Their application 1sted*, VCH, weinheim, Germany, pp 117-122 (1996)
 [2] H. Okada, Y. Iwase, M. Takeuchi, and S. Nishimura, *Denki Kagaku*, **60(9)**, 785 (1992)
 [3] I. H. Oh, S. P. Yoon, T. H. Lim, S. W. Nam, and S. A. Hong, *HWAHAK KONGHAK*, **33(5)**, 640 (1995)
 [4] C. D. Iacovangelo, *J. Electrochem. Soc.*, **133(11)**, 2410 (1986)
 [5] C. D. Iacovangelo and E. C. Jerabek, *J. Electrochem. Soc.*, **133(2)**, 280 (1986)
 [6] H. Urushibata and T. Murahashi, MELCO, *The International Fuel Cell Conference Proceedings, NEDO/MITI*, Tokyo, Japan, pp 223-236 (1992)
 [7] Y. Yamamasu, T. Kakihara, E. Kasai, and T. Morita, IHI, *The International Fuel Cell Conference Proceedings, NEDO/MITI*, Tokyo, Japan, pp 161-164 (1992)

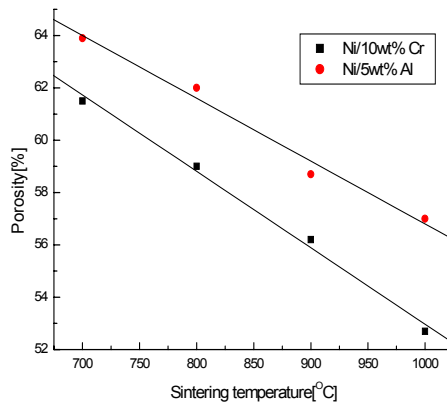
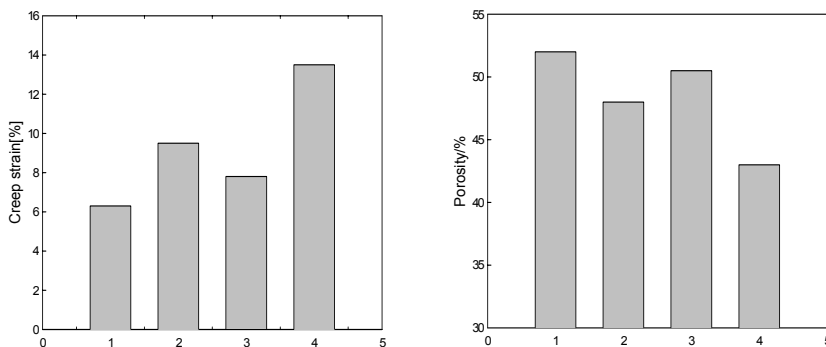
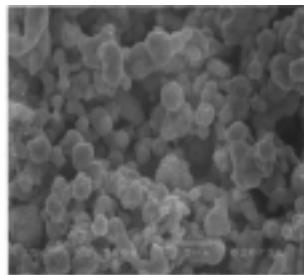
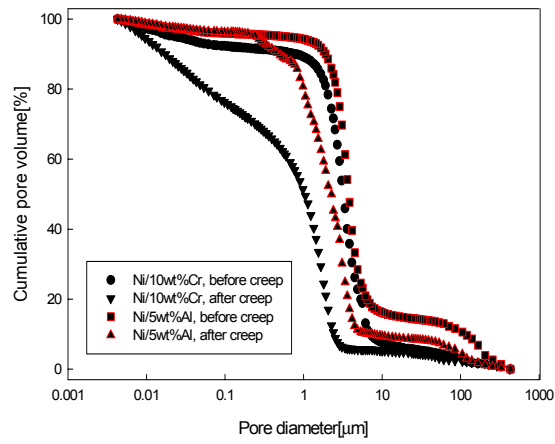


Fig. 1. Effect of sintering temperature on porosity of MCFC anode.

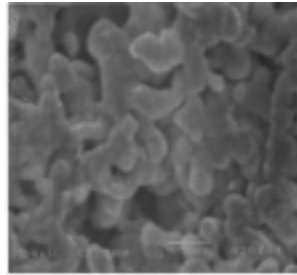


1. Ni+5wt%Al without electrolyte 2. Ni+5wt%Al with electrolyte
 3. Ni+10wt%Cr without electrolyte 4. Ni+10wt%Cr with electrolyte

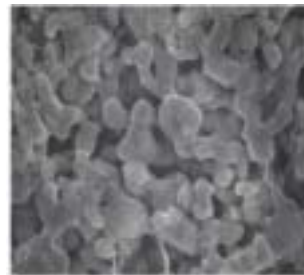
Fig. 2. Creep strain(a) and Porosity(b) of various anodes pressed at 100psi and 650°C for 100hr.



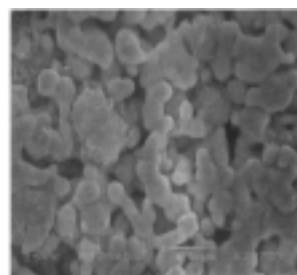
(a-1)



(a-2)



(b-1)



(b-2)

Fig. 3. Pore size distribution and SEM images of various anodes (1)before and (2)after creep test. (a) Ni+10wt%Cr and (b)Ni+5wt%Al