

## Li-Na-K 탄산염을 이용한 MCFC 단위전지 운전 및 성능 평가

송홍섭, 한중희<sup>1\*</sup>, 윤성필<sup>1</sup>, 남석우<sup>1</sup>, 임태훈<sup>1</sup>, 홍성안<sup>1</sup>, 임종주  
동국대학교 생명화학공학과, <sup>1</sup>한국과학기술연구원 연료전지연구센터  
( jhan@kist.re.kr\* )

### Evaluation performance and post-test analysis of MCFC single cell with Li/K/Na carbonate electrolyte

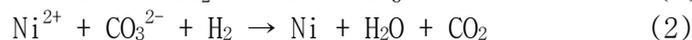
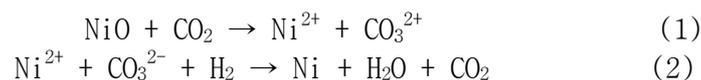
Hung Sub Song Jonghee Han<sup>1\*</sup>, Sung Pil Yoon<sup>1</sup>, Suk Woo Nam<sup>1</sup>,  
Tae Hoon Lim<sup>1</sup>, Seong Ahn Hong<sup>1</sup>, Jong Choo Lim  
Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University,  
<sup>1</sup>Fuel Cell Research Center, KIST  
Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University<sup>2</sup>  
( jhan@kist.re.kr\* )

#### 1. 서론

여러 연료전지 중 용융탄산염 연료전지 (Molten carbonate fuel cell : MCFC)는 650°C의 고온에서 작동되므로 귀금속 촉매를 사용하지 않으면서도 좋은 전기 화학반응을 나타내며, 천연가스 이외에도 석탄을 연료로 사용할 수 있고, 고온의 폐열을 이용한 복합발전이 가능하여 더욱 높은 발전 효율을 기대할 수 있다. 하지만 용융탄산염 연료전지가 상용화되기 위해서는 공기극의 NiO용해반응, 전해질 증발에 의한 성능 저하 및 재료의 부식, 연료극의 creep 및 sintering 현상, 매트릭스의 cracking 등의 문제점을 해결해야 된다. 이들 중 전해질의 문제점을 해결하기 위한 대체 전해질의 연구가 활발히 진행 중이다. 본 연구에서는 기존의 Li-K 탄산염 전해질을 이에 비해 NiO 용해도 낮은 Li-Na-K 탄산염 전해질로 대체하여 전지의 수명을 연장하는데 기여하고자 하였으며 단위전지 실험을 통하여 현재 연구된 전극과 매트릭스의 조건에서 전지의 성능 및 특성을 파악하고자 하였다.

#### 2. 이론

NiO cathode 의 용해는 다음과 같은 반응으로 일어난다.



즉, 공기극의 용해에 의해 생성된 Ni<sup>2+</sup> 이온이 연료극 쪽으로 전해질을 통해 확산되고, H<sub>2</sub> 환원분위기에서 Matrix내에 Ni 금속으로 침적된다. 이는 연료극과 공기극에 단락 현상을 일으켜 성능감소를 유발시키고, 전지의 수명을 단축시킨다.

Ni의 용해도 역시 Li-K 탄산염 전해질의 문제점인 Ni의 용해도가 50%정도 낮기 때문에 Ni의 침적에 의한 전지 수명을 크게 증가시킬 수 있는 장점이 있다.[1]

그 외 Li-Na-K 탄산염의 경우 용융온도가 다른 Li-K, Li-Na 탄산염에 비해 100°C 낮으

며, 물질전달 저항 및 이온 전도도 측면에서 Li-Na-K = 47.4-32.6-20 mol % 가 최적 조성임을 Uchida 그룹에서 제안한 바 있다.[2]

따라서 Li-Na-K 탄산염 전해질로 대체함으로써 낮은 NiO 용해도와 더불어, 보다 저온에서 MCFC를 운전할 수 있어 재료 열화 문제의 개선, 낮은 내부저항으로 인한 전지 성능 향상을 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

### 3. 실험

삼상 전해질의 제조를 위해 대형 면적의 적극제조에 적합한 tape-casting 방법을 사용하였으며 전해질 제조 방법은 크게 slurry 제조 과정, de-air 과정, plaque 성형 및 건조과정으로 나누어진다. 우선  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  를 공용조성인 43.5/31.5/25 mol% 몰비로 정량하여 분산제, 가소제 소포제 용매를 혼합하여 1차 ballmilling을 거친 후, 결합제를 첨가 후 2차 ballmilling을 하여 전해질 slurry를 제조하였다. Ball mill시 생긴 기포를 제거하고 점도를 조절하기 위하여 de-air과정을 거친 후 tape-casting하여 green sheet를 제조하였고, 건조된 green sheet를 전해질의 특성을 알아보기 위해 TG-DTA, DSC 분석을 수행하였다.

전극 평가를 위하여 단위 전지 테스트를 수행하였으며 전지의 도입 가스는 연료극에는  $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}=72/18/10\%$ , 공기극  $\text{air}/\text{CO}_2=70/30\%$  조성으로 일정하게 공급하였으며 가스 이용률은  $150\text{ mA}/\text{cm}^2$ 에서 0.4가 되도록 조절하였으며, 전극 유효 면적은  $100\text{ cm}^2$ 이었다. 실험 후 분석을 통해서 매트릭스 내의 전해질 함침량과 Ni의 침적량을 분석하였다

## 결과 및 토론

### 1. 제조된 Li-Na-K 탄산염 전해질의 특성 분석

그림[1]은 Li-Na-K 탄산염 전해질의 TG-DTA를 측정한 것이다. TG 분석결과 초기에 서서히 무게 감소를 보이다가  $170^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$  구간에서 급격한 무게 감소를 보여 44%의 무게가 잔류하였으며 이후 서서히 감소하여 650도에서 38%가 남았다. 이것은  $250^\circ\text{C}$  이전에 그린 시트 제조 시 넣어준 유기물질들이 모두 제거되고 전해질만 남은 것으로 생각되며 이후 점강적인 감소는 전해질의 증발에 의한 것으로 생각된다. DTA의 결과에서도  $200^\circ\text{C}$  이후에 나타나는 피크는 유기물질들의 연소를 보여주며 이후  $400^\circ\text{C}$ 에서 나타나는 피크는 전해질의 용융을 나타내는 것으로, 제조된 전해질은  $400^\circ\text{C}$  영역에서 공융점을 확인할 수 있었다.

### 2. 단위전지 운전 평가

그림[2]는 Li-Na-K 탄산염 전해질로 단위 전지 테스트를 수행한 결과를 나타낸 것이다. OCV는 초기  $1.079\text{ V}$ 를 나타내었고 1300 hr에서  $1.065\text{ V}$ 를 나타내어 소폭 감소하였다.  $150\text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서의 성능은 초기에는  $0.795\text{ V}$ 를 보였고 차츰 증가하여 100hr 후에 성능이 안정되어  $0.811\text{ V}$ 를 보였다가 500시간 이후 감소하기 시작하여 1300시간 전지를 해체할 때  $0.730\text{ V}$ 를 보였다. 내부저항은 초기  $6.8\text{ m}\Omega$ 값에서 성능이 안정되면서  $5.0\text{ m}\Omega$ 로 감소하여 전지를 해체할 때까지 일정한 값을 나타내었다. crossover는 연료극 출구에서 측정된 질소로 알 수 있는데 이 값은 1.5%로 거의 일정하여 OCV감소로 예상되는 매트릭스의 균열결함은 보이지 않았다. 내부저항 값은 기존의 전해질보다 낮은 값을 보일 것으로 생각되었으나, 부식에 의하여 기존의 전해질을 사용한 전지와 비슷한 값을 보이고 있다. 이런 특성들은 성능면에서 Li-K 탄산염 전해질과 차이가 없어 차 후 부식에 관한

문제를 해결할 시 대체 전해질로 사용 가능함을 보인다.

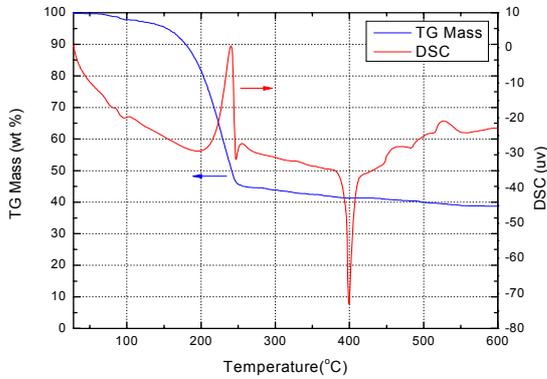


그림 1 Li-Na-K 탄산염 전해질 green sheet의 TG-DTA 곡선

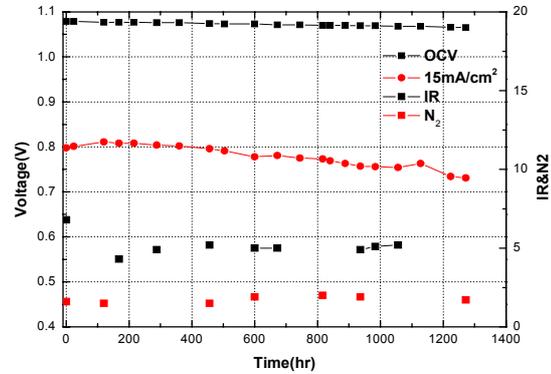


그림 2 Li-Na-K 탄산염 전해질을 사용한 단위전지 성능

### 3. 실험 후 분석

표 [1]은 전지 해체 후 각 구성요소 각 구성요소의 전해질 함침량, 전지의 전해질 손실량을 AAS, ICP 아르키메데스 법을 사용하여 나타낸 것이다. 전해질 손실량은 3.9%를 나타내었다. 매트릭스의 경우 입구, 중앙 출구 부분에서 전해질 함침량이 많은 차이를 보였다. 입구 부분에서는 108.8%, 중앙부분에서는 95.6%, 출구 부분에서는 82.3%의 전해질 함침량을 보였다. 전해질 손실은 대부분 매트릭스에서 나타났다. 이는 wet-seal 영역에서의 부식반응으로 인한 전해질 소모가 대부분 매트릭스에서 이루어진 것을 알 수 있다. 연료극의 전해질 함침량은 변화한 기공률을 기준으로 한 값이 43%, 이전의 기공부피에 대한 비로 환산한 값이 29.4%로 나타났고 공기극의 전해질 함침량은 기공부피 기준으로 환산한 값이 20%대로 예상대로 40%보다 작게 나타났다.

Components	Electrolyte V% in pore(v%)		Electrolyte loss(wt%)
	전 <sup>1)</sup>	후	
Anode	20	43 (29.4) <sup>2)</sup>	3.9
Cathode	40	24.5 (23.3) <sup>2)</sup>	
Matrix	100	66.6	

표 1 운전 후 전해질 함침량 및 전해질 손실

<sup>1)</sup> assumed value from previous experimental data

<sup>2)</sup> converted value based on initial pore volume

표[2]는 전지 해체 후 매트릭스 내의 Ni의 침적량을 AAS, ICP로 분석하여 나타낸 것이다. 일반적으로 연료전지에서는 기체의 입구에서 반응 기체의 농도가 가장 높은 반면 출구에서 가장 낮을 것으로 예측된다. 매트릭스 내의 Ni의 침적량은 입구에서 1.91wt%

중앙에서 1.82 wt% 출구에서 1.75 wt%를 나타내었다. 입구 부분에서의 반응이 활발하게 일어남에 따라 좀 더 많은 Ni의 침적이 발생하였다. 이는 기존의 NiO의 침적량인 3.2 ~ 3.5 wt% 보다 약 40%이상의 절감 효과가 있는 것으로 판단된다.

	Cell lifetime(hr)	Ni content (wt%)
standard NiO	1000	3.2 ~ 3.5
inlet	1300	1.91
center		1.82
outlet		1.75

표 2 운전 후 Ni 침적량

#### 4 결론

- 1) Li-Na-K 탄산염 전해질을 사용한 단위전지의 경우 400°C 영역에서 공융점을 확인할 수 있었다.
- 2) 전지 성능과 IR, N<sub>2</sub>의 분석결과 기존의 Li-K 탄산염 전해질과 비슷한 효율을 얻을 수 있었다.
- 3) 1000hr에서 전해질 손실량은 Li-K 탄산염 전해질과 비교해 큰 차이가 없었으며 낮은 증기압으로 인해 차 후 장기운전 시 낮은 전해질 손실을 보일 것으로 판단된다.
- 3) NiO 용해현상은 Li-K 탄산염 전해질에 비해 45%의 절감 효과를 보였다.

#### 참고문헌

1. Silvera Scaccia " Investigation on NiO solubility in binary and ternary molten alkali metal carbonates containing additives" J. mole. liq. 2004
2. 이 충근, T. Taniguchi, I. Uchida "산소환원 및 산화니켈의 용해거동으로부터 본 삼원계 탄산염 전해질의 특성 " J. korean elec. chem. soc. Vol. 6, No.3 (1999)
4. 홍성안 등: "2kW급 용융탄산염 연료전지 스택 개발" , 전력연구원(1997)