

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

송홍섭, 한종희^{1*}, 윤성필¹, 남석우¹, 임태훈¹, 홍성안¹, 임종주
 동국대학교 생명화학공학과, ¹한국과학기술연구원 연료전지연구센터
 (jhan@kist.re.kr*)

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

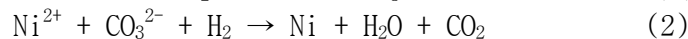
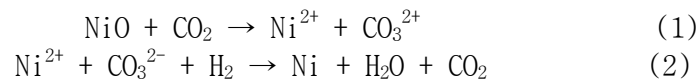
Hung Sub Song, Jonghee Han^{1*}, Sung Pil Yoon¹, Suk Woo Nam¹,
 Tae Hoon Lim¹, Seong Ahn Hong¹, Jong Choo Lim
 Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University
 Fuel Cell Research Center, ¹KIST
 (jhan@kist.re.kr*)

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 용해도가 낮은 Li-Na-K 탄산염 전해질로 대체하는데 있어 문제가 되는 Li 탄산염의 소모량을 추가로 넣어줌으로써 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 Ni²⁺ 이온이 연료극 쪽으로 전해질을 통해 확산되고, H₂ 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 낮으며, 물질전달 저항 및 이온 전도도 측면에서 Li-Na-K = 47.4-32.6-20 mol % 가 최적 조

성임을 Uchida그룹에서 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

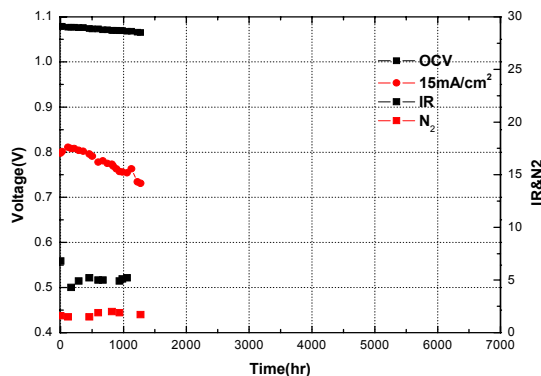
삼상 전해질의 제조를 위해 대형 면적의 적극제조에 적합한 tape - casting 방법을 사용하였으며 전해질 제조 방법은 크게 slurry 제조 과정, de-air 과정, plaque 성형 및 건조과정으로 나뉘어진다. 우선 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 를 공용조성인 43.5/31.5/25 mol% 몰비에 Li 탄산염을 추가로 넣어 53.6/25.8/20.6 mol% 몰 비로 정량하여 분산제, 가스제 소포제 용매를 혼합하여 1차 ballmilling을 거친 후, 결합체를 첨가 후 2차 ballmilling을 하여 전해질 slurry를 제조하였다. Ball mill시 생긴 기포를 제거하고 점도를 조절하기 위하여 de-air과정을 거친 후 tape-casting하여 green sheet를 제조하였다.

성능 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 cm^2 이었다. 실험 후 분석을 통해서 매트릭스 내의 전해질 조성, 함침량과 Ni의 침적량을 분석하였다

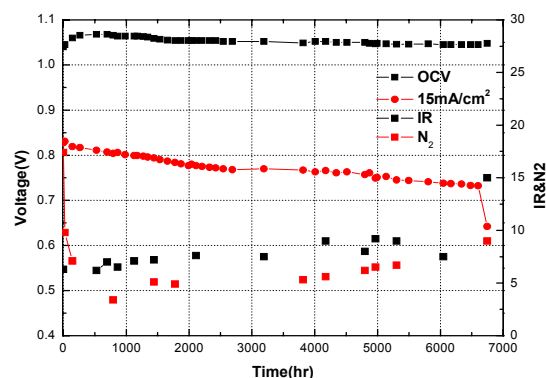
결과 및 토론

1. Li-Na-K 탄산염 단위전지 운전 평가

그림[1]-(a)는 Li-Na-K 탄산염 전해질로 단위 전지 테스트를 수행한 결과를 나타낸 것이다. OCV는 초기 1.079V를 나타내었고 1300 hr에서 1.065V를 나타내어 소폭 감소하였다. $150\text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서의 성능은 초기에는 0.795V를 보였고 차츰 증가하여 100hr 후에 성능이 안정되어 0.811V를 보였다가 차차 감소하기 시작하여 1300시간 전지를 해체할 때 0.730V를 보였다. 내부저항은 초기 6.8 mΩ값에서 성능이 안정되면서 5.0 mΩ로



(a) 공용점 Li-Na-K 탄산염 전해질



(b) 개선된 Li-Na-K 탄산염 전해질

그림 1 Li-Na-K 탄산염 전해질을 사용한 단위전지 성능 감소하여 전지를 해체할 때까지 일정한 값을 나타내었다. crossover는 연료극 출구에서 측정된 질소로 알 수 있는데 이 값은 1.5%로 거의 일정하여 OCV감소로 예상되는 매트

릭스의 균열결함은 보이지 않았다. 그림[1]-(b)는 개선된 Li-Na-K 탄산염 전해질로 단위 전지 테스트를 수행한 결과를 나타낸 것이다. 150mA/cm²의 전류밀도에서의 성능은 초기에는 0.827V를 보였고 100hr 후에 성능이 안정되어 0.831V를 보였다가 차차 감소하였고 7000시간까지 전지를 운전하였다. 내부저항은 초기 6.3 mΩ값에서 시간이 지나면서 점차 증가하였다. crossover 량은 약17.4%의 값을 나타내었다. 초기 N₂ crossover 량이 높은 이유는 전해질이 불균일적으로 녹으면서 녹지 않은 부분에서 N₂ crossover가 되었을 것으로 추정된다. OCV의 경우 약 300시간 후 1.068V이 되었고 N₂ crossover 량이 3.4%까지 감소한 것으로 보아 약 300시간 이후에 전해질 melting과 전해질 재분포가 끝난 것으로 생각된다. 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 장기 운전이 가능한 대체 전해질로 사용 가능함을 보인다.

2. 실험 후 분석

전지 해체 후 각 구성요소 각 구성요소의 전해질 함침량, 전지의 전해질 손실량을 AAS, ICP 아르키메데스 법을 사용하여 나타낸 것이다. 1300hr 단위전지의 경우 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. 7000hr 단위전지의 경우 전해질 손실량은 18.9%를 나타내었다. 전해질 손실은 대부분 매트릭스에서 나타났다. 이는 기존의 전지와 비교하여 큰 차이가 없는 손실량이다. 입구 부분에서는 93.58%, 중앙부분에서는 87.85%, 출구 부분에서는 89.94%의 전해질 함침량을 보였다. 이는 wet-seal 영역에서의 부식반응으로 인한 전해질 소모가 대부분 매트릭스에서 이루어진 것을 알 수 있다.

매트릭스의 각 위치별 Li, Na, K의 조성을 AAS를 통하여 알아보았다. 초기 전해질의 조성은 Li/Na/K를 각각 43.5 mol%, 31.5 mol%, 25 mol%를 넣어 주었다. 표 1은 각 위치별 조성을 나타낸 것이다. 운전 후 입구부분에서의 Li의 양은 초기 값 보다 약 24% 중앙에서는 34% 출구부분에서는 55%의 감소되었다. 이는 공기극이 lithiation 과 부식으로 인하여 Li 탄산염이 소모된 것이다. 따라서 전지에서 소모가 예상되었던 Li 탄산염을 추가로 넣어 주었고, 그만큼의 전해질이 소모되어 공용점 조성의 전해질이 만들어지길 예상하였다. 전해질의 조성은 Li/Na/K를 각각 53.6 mol%, 25.8 mol%, 20.6 mol%를 넣어 주었고, 해체 후 전해질 조성은 공용점 조성에 근접함을 확인할 수 있었다.

		Electrolyte		
		Li (mol %)	Na (mol %)	K (mol %)
initial composition		43.5	31.5	25.0
1300 hr	inlet	33.22	37.43	29.36
	center	28.95	39.36	31.69
	outlet	19.85	44.14	36.00
7000 hr	inlet	43.86	37.63	18.51
	center	44.89	28.57	26.54
	outlet	42.65	32.14	25.21

표 1 각 위치별 Li-Na-K 탄산염 전해질의 몰 조성

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. 1300hr 운전한 매트릭스 내의 Ni의 침적량은 입구에서 1.91wt% 중앙에서 1.82 wt% 출구에서 1.75 wt%를 나타내었다. 입구 부분에서의 반

응이 활발하게 일어남에 따라 좀 더 많은 Ni의 침적이 발생하였다. 7000hr 운전한 매트릭스 내의 Ni의 침적량은 입구에서 4.09wt% 중앙에서 4.78wt% 출구에서 3.71 wt%를 나타내었다.

	Cell lifetime(hr)	Ni content (wt%)
standard NiO	1000	3.2 ~ 3.5
inlet	1300	1.91
center		1.82
outlet		1.75
inlet	7000	4.09
center		4.78
outlet		3.71

표 2 운전 후 Ni 침적량

4 결론

- 1) 개선된 Li-Na-K 탄산염 전해질을 사용한 단위운전 평가에서 7000hr 운전을 할 수 있었다.
- 2) 7000hr에서 전해질 손실량은 Li-K 탄산염 전해질과 비교해 큰 차이가 없었으며 낮은 증기압으로 인해 차 후 부식에 의한 소모량이 감소할 경우 장기운전 시 낮은 전해질 손실을 보일 것으로 판단된다.
- 3) 개선된 Li-Na-K 탄산염전해질의 경우 해체 후 전해질 조성이 공용점 조성임을 확인할 수 있었다.
- 4) 개선된 Li-Na-K 탄산염 전해질 NiO 용해현상은 공용점 전해질에 비해 낮아짐을 확인할 수 있었다.

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)