

## MCFC용 전해질 함침 전극의 특성 및 성능평가

송홍섭<sup>1,2</sup>, 이소연<sup>1</sup>, 한종희<sup>1</sup>, 윤성필<sup>1</sup>, 남석우<sup>1\*</sup>, 임태훈<sup>1</sup>, 임종주<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>한국과학기술연구원 연료전지연구센터, <sup>2</sup>동국대학교 생명화학공학과  
 (swn@kist.re.kr\*)

## Performance and Characteristics of Impregnated Electrodes for Molten Carbonate Fuel Cell

Hung Sub Song<sup>1,2</sup>, So Yeon Lee<sup>1</sup>, Jonghee Han<sup>1</sup>, Sung Pil Yoon<sup>1</sup>,  
 Suk Woo Nam<sup>1\*</sup>, Tae Hoon Lim<sup>1</sup>, Jong Choo Lim<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Fuel Cell Research Center, KIST

<sup>2</sup>Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University  
 (swn@kist.re.kr\*)

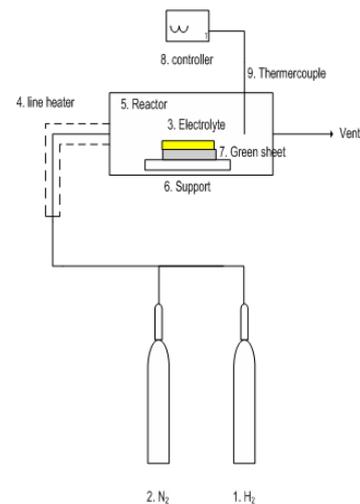
### 1. 서론

여러 연료전지 중 용융탄산염 연료전지 (Molten carbonate fuel cell : MCFC)는 650℃의 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. 공기극의 NiO용해반응[1], 전해질 증발에 의한 성능[2] 저하 및 재료의 부식[3,4], 연료극의 creep[5] 및 소결 현상, 매트릭스의 cracking 스택 구성시 불균일한 하중에 균열 발생등의 문제점들이 있다. 본 연구에서는 기존의 구성요소에 전해질을 함침하여 매트릭스 내 전해질 함침에 의한 결함방지 및 강도증진을 목적으로 각 구성요에 전해질을 함침하여 단위전지 실험을 통해 함침 전극을 결정하고 최적 조성 및 함침%를 파악하고자 하였다.

### 2. 실험

함침 전극과 매트릭스의 제조를 위해 기존에 사용되었던 소성된 공기극과 연료극, 매트릭스 시트를 사용하여 기존의 구성요소위에 직접 전해질을 올린다음 녹는점 이상으로 온도를 올리는 방법을 사용하였다. 매트릭스의 경우 시트가 6장이 사용됨에 따라 온도 상승시 전해질이 녹기 전 매트릭스가 각각 분리되는 현상을 막기 위하여 열압착법을 사용하였다. 함침 후 분석을 통하여 구성요소들의 변화를 관찰하였다.

성능 평가를 위하여 단위 전지 테스트를 수행하였으며 전지의 도입 가스는 연료극에는 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O=72/18/10%, 공기극 air/CO<sub>2</sub>=70/30% 조성으로 일정하게 공급하였으며 가스 이용률은 150 mA/cm<sup>2</sup>에서 0.4가 되도록 조절하였으며, 전극 유효 면적은 100 cm<sup>2</sup>이었다. 각 단위전지의 성능은 electric loader를 이용하여 OCV(open circuit voltage), 그림 1 전해질 함침 방법 50, 100, 및 150mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도 하에서의 전압을 기록하였고, 매트릭스의 크랙으로 인



한 cross-over현상의 척도가 되는 연료극 출구 분석은 Gas Chromatography (HP5890 series II)를 이용하여 측정하였다.

## 결과 및 토론

### 1. 전해질 함침 조건

시간과 온도에 따라 함침률을 측정하여 전극에 함침될 수 있는 가장 경제적인 조건을 찾고자 하였다. 2시간 단위로 실험 하였으며 용융온도 이상의 온도 중 550℃와 600℃에서 실험을 실시하였다. 표 1을 보면 550℃에서는 유지시간을 10시간까지 길게 하여도 최대 전해질 함침을 할 수 없었다. 600℃에서 실험 결과 4시간 이상에서 최대 전해질 함침이 가능하였다. 매트릭스의 경우 시트 형태로 있기 때문에 450℃이하에서 바인더의 제거가 필요하다. 때문에 빠른 온도 상승은 매트릭스의 cracking 현상을 발생시킬 수 있다. 때문에 초기 조건은 600℃까지 분당 0.5℃의 매우 느린 속도로 승온하였다.

initial °C → final		함침률	
		550 °C	600 °C
Lasting time (hr)	2 hr	75%	88%
	4 hr	80%	96%
	6 hr	83%	95%
	10 hr	92%	-

표 1 전해질 최적 함침 스케줄

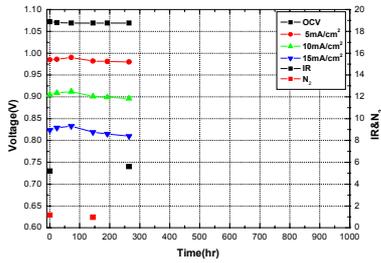
### 2. 단위 전지 운전

각 구성요소(연료극, 공기극, 매트릭스)에 전해질을 함침하여 구성요소별 단위 전지 운전을 실시 하였다. 그림 3을 보면 (a)의 경우 공기극에만 전해질을 함침하여 운전한 결과이다. 현재 300 hr 운전 중이며 초기 성능은 OCV는 초기 1.072 V를 나타내었고 현재 300hr 운전중이다. 150mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서의 성능은 초기에는 0.824V를 보였고 차츰 증가하여 100시간 후에 성능이 안정되어 0.833V를 보였다가 점차 감소하고 있다. 내부저항은 초기 5.2 mΩ값에서 일정한 값을 나타내었다. Cross-over는 연료극 출구에서 측정된 질소로 알 수 있는데 이 값은 0.96%로 거의 일정하여 OCV감소로 예상되는 매트릭스의 균열결함은 보이지 않았다.

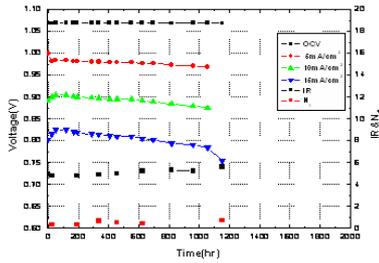
(b)의 경우 Anode 전극에 전해질을 함침하였으며, OCV는 초기 1.068V를 나타내었고 해체 할때 까지 계속 유지하였다. 150mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서의 성능은 초기에는 0.802V를 보였고 차츰 증가하여 100시간 후에 성능이 안정되어 0.825V를 보였다가 점차 감소하면서 1100시간 전지를 해체할 때 0.754V를 보였다. 내부저항은 초기 5 mΩ값에서 성능이 감소하면서 점차 증가하는 모습을 확인하였다. Cross-over는 1.0%미만으로 OCV감소로 예상되는 매트릭스의 균열결함은 보이지 않았다.

두 전지를 비교하였을 때 전극에 함침할 경우 초기 성능에는 큰 영향이 없었다. 그러나 (b)의 경우 장기 운전에 실패하였고 (a)의 경우 역시 빠르게 성능이 감소하고 있다. 그 이유에 대해서는 점차 밝혀 나갈 계획이다.

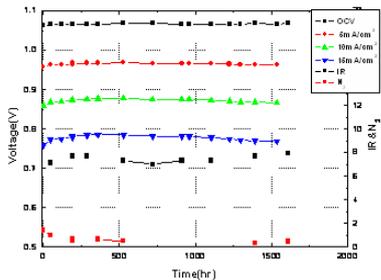
(c)의 경우 공기극과 매트릭스에 전해질을 함침하여 운전한 결과이다. OCV는 초기 1.063V를 나타내었고 점차 증가하여 500시간 이후 1.068 V를 나타내었다. 이후 1600시간



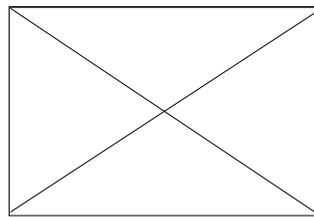
(a) 공기극 합침



(b) 연료극 합침



(c) 공기극 + 매트릭스 합침



(d) 연료극 + 매트릭스 합침

그림 4 합침 구성요소에 따른 성능 변화

해체 시까지 지속적으로 유지하였다. 150mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서의 성능은 초기에는 0.759를 보였고 차츰 증가하여 300시간 후에 성능이 안정되어 0.785V를 보였다가 점차 감소하기 시작하여 1800시간 전지를 해체할 때 0.742V를 보였다. 내부저항은 초기 7.1 mΩ값에서 7.9 mΩ로 소폭 증가하였다. Cross-over는 1.0%미만으로 OCV감소로 예상되는 매트릭스의 균열결함은 역시 보이지 않았다.

(d)의 경우 연료극과 매트릭스에 전해질을 함침하여 운전한 결과이다. 이 전지의 경우 OCV는 1.071로 정상적이었으나 150mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서의 성능이 나오지 않아 곧 해체하였다. 내부저항은 5.3mΩ, Cross-over는 1.0%미만으로 정상적으로 나타났다. 차 후 분석을 통하여 원인을 밝혀 나갈 계획이다.

### 3. 두께 변화 실험

단위 전지 실험 중 위의 (b),(c)를 이용하여 두께 변화를 측정하였다. 표준 전극의 경우 전극에 함침을 하나도 하지 않고 전해질 시트를 모두 사용한 전지이다. 전처리 과정 중 전지의 두께변화를 측정한 결과 표준전극의 1.2mm 감소하였다. 반면 전극에만 함침한 전지의 경우 60%, 매트릭스와 전극에 함침 한 전지의 경우 30%의 두께수축만이 발생하는 감소효과를 보였다.

따라서 두께변화와 운전 결과를 고려해 볼 때 차 후 공기극과 매트릭스에 함침한 전극을 최적 조건으로 결정하였다.

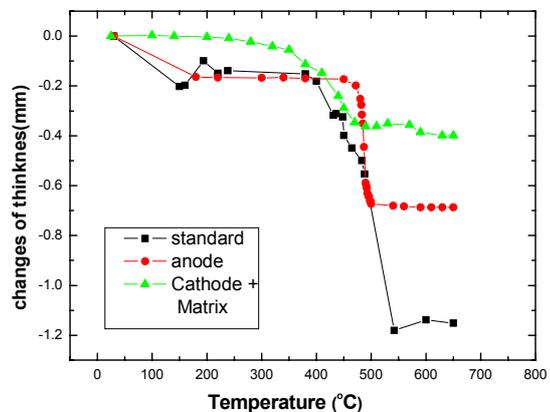


그림 3 단위 운전시 각 구성요소에 따른 두께변화

#### 4 결론

- 1) Li-K 탄산염 전해질을 전극에 함침하는 최적 조건을 600°C로 결정하였다 .
- 2) 단위전지 운전을 통하여 초기 성능이 기존의 전해질 시트를 사용한 전지와 큰 차이가 없음을 확인하였다.
- 3) 전처리 과정 중 전지의 두께변화를 측정한 결과 전극에만 함침한 전지의 경우 60%, 매트릭스와 전극에 함침 한 전지의 경우 30% 의 두께수축만이 발생하는 감소효과를 보였다.
- 4) 최적 조건으로 공기극과 매트릭스에 함침한 전극을 선택하였다.

#### 참고문헌

1. K. I. Ota, S. Mitsusshima, S. Kato, S. Asano, H. Yoshitake, N. Kamiya. "Solubilities of nickel oxide in molten carbonate" J. Electrochem. Soc. Vol. 139, No. 3, 667 (1992)
2. E. T. Ong and T. D. Claar, *Proceedings of the symposium on molten carbonate fuel cell technology Vol.84-13* (eds., J. Robert Selman and Terry D. Claar) p. 54, The Electrochemical Society, Pennington, NJ (1984).
3. Baohua Zhu, Corrosion of current collector material in molten carbonate fuel cell, Doctoral thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2000
4. C. Yuh. et al, Proceedings of the third international symposium on carbonate fuel cell technology Vol.93-3 p.158-p.170
5. Morgantown Energy Technology center, Molten carbonate fuel cell development final report, April, 1987