

**Li/Na 계 전해질에서 용융탄산염 연료전지
공기극 용해 연구**
**A Study on Cathode Dissolution
in MCFC with Li₂CO₃/Na₂CO₃ Electrolyte**

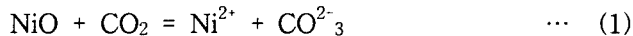
양혜경, 윤성필*, 한종희*, 남석우*, 임태훈*, 홍성안*, 이관영
고려대학교 화학공학과
*한국과학기술연구원 전지·연료전지연구센터

Hye-kyong Yang, Sung Pil Yoon*, Jonghee Han*,
Suk Woo Nam*, Tae Hoon Lim*, Seong-Ahn Hong*, Kwan Young Lee
Department of Chemical Engineering, Korea University
*Battery & Fuel Cell Research Center, KIST

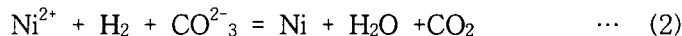
1. 서론

용융탄산염 연료전지(MCFC)는 650°C의 고온에서 운전되기 때문에 저온형 연료전지에서 기대할 수 없는 고온에서의 빠른 전기화학반응으로 전극 재료를 저렴한 Ni의 사용이 가능하여 경제성에서 유리하다는 장점을 가지고 있지만, NiO 공기극의 용해 현상은 장기 운전 중 수명에 영향을 크게 미친다는 단점을 가지고 있다.

NiO 공기극의 용해현상은 반응(1)에서와 같이 공기극에 공급되는 CO₂와 반응하여 Ni²⁺를 생성하며, 이 Ni²⁺는 전해질인 용융 탄산염에 용해된다[1].



용해된 Ni²⁺ 이온은 matrix내의 전해질을 통하여 연료극 쪽으로 이동하며, Ni²⁺ 이온이 전해질내에 용해된 수소에 의해서 반응 (2)와 같이 환원되어 matrix내에 Ni로 침적된다.



Ni 침적이 장시간 지속될 경우 matrix내에는 Ni의 체인이 형성되어 연료극 및 공기극 사이에 전기적 단락을 유발시킴으로써 MCFC의 수명을 단축시킨다.

현재 MCFC는 전해질로 Li₂CO₃/K₂CO₃ (이후 Li/K)계 전해질을 일반적으로 사용하고 있으나, 본 실험에서는 Li/K 계 보다 NiO 공기극의 용해가 적다[1]고 알려진 Li₂CO₃/Na₂CO₃ (이후 Li/Na)계 전해질을 사용한 단위전

지를 일정시간 운전하여 양극의 용해현상을 평가하였다. Li/Na 계 전해질은 Li/K 계 전해질과 비교해 탄산염 이온 전도도가 높은 장점[2]이 있지만 산소용해도가 상대적으로 작고, 저 산소 분압하에서 공기극 분극이 크며, 부식에 의한 전해질 손실이 많은 단점[2]이 있어 MCFC에서의 사용이 제한되어 왔다. 그러나, 가압 MCFC에 대한 관심이 증가하면서 Li/Na 전해질 사용은 향후 보편화 될 전망이다.

본 실험에서는 Li/Na 계 전해질을 사용하여 단위전지를 운전, 평가하고, post-analysis를 통하여 matrix 내의 Ni 용해량을 알아보고 Li/K 계 전해질을 사용한 단위전지와 비교하는 실험을 수행하였다.

2. 실험방법

전극 유효 면적이 100cm^2 인 단위 전지를 구성하여 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 전극, matrix 및 전해질은 테이프 캐스팅(tape casting)에 의해 제작하였다. Li/Na=53/47(mol%) 또는 Li/K=70/30(mol%)인 전해질을 사용한 단위전지를 구성한 후 전처리 과정을 거쳐 650°C 에서 연속 운전을 수행하였다. 연속 운전에서 전류밀도는 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 일정하게 유지하였다. 그리고, 연료 및 산화제는 각각 $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}=72/18/10$ 및 공기/ $\text{CO}_2=70/30$ 의 비율로 공급하였으며, 유속은 전류밀도 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 가스 이용율이 0.4가 되도록 조절하였다.

장착한 단위전지를 시간별로 운전을 수행하고, 매트릭스 내에 침적된 Ni의 분포 및 침적량을 EPMA(5373Link) 및 AA(Varian SpertrAA800)를 사용하여 각각 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig 1은 각 단위 전지의 성능을 도시한 그래프이다. 그림에서 보듯이 1500시간과 2500시간을 운전한 단위 전지의 경우 전체적으로는 약 $40\text{mV}/1000\text{hr}$ 의 급격한 성능 감소를 보였으나, 처음 1000시간을 기준으로 본다면 다른 단위전지의 경우와 마찬가지로 기존의 Li/K계 전해질을 사용한 단위전지에서 장시간 운전 시 일반적으로 관찰되었던 약 $10\text{mV}/1000\text{hr}$ 의 성능 감소를 가졌다.

Li/K 단위전지의 경우 2000시간까지는 성능감소를 나타내지 않다가 이후 성능 감소를 보였고, 이러한 현상은 장시간 운전으로 인한 전해질 손실이 중요한 요인으로 작용하였다. 1500시간, 2500시간 운전한 Li/Na 단위전지의 경우 1000시간 이후 급격한 성능 감소현상을 나타냈는데, 이들 단위

전지를 post-test analysis 하여 본 결과 전해질 손실로 인한 crossover 등이 문제가 되어 성능이 많이 떨어졌음을 알 수 있었다. 단위전지 운전 시에 측정된 연료극 배출가스 중의 질소 함량도 운전초기 2%미만에서 1000시간 이후 서서히 증가하기 시작하여 성능이 0.7V정도로 떨어진 운전 종료 시점에서는 약 5% 이상으로 측정되어 crossover에 의한 성능감소를 뒷받침하고 있다.

장기운전시 전해질 손실의 요인은 크게 부식에 의한 것과 기화(evaporation)에 의한 손실로 나눌 수 있다. 본 실험실에서 out-of-cell test를 통해본 Li/K 계 전해질과 Li/Na 계 전해질의 기화속도를 살펴보면, Li/Na의 전해질 손실량은 Li/K보다 낮은 값을 보여주고 있다. 이는 KOH의 기화속도가 NaOH보다 5배 가량 높아 Li/Na보다 Li/K의 기화속도가 빠르다고 한 기존의 예측[3]과 일치한다. 즉, Li/Na 전해질을 사용한 단위전지가 보인 높은 전해질 손실량은 wet seal의 부식에 의한 것으로 사료된다.

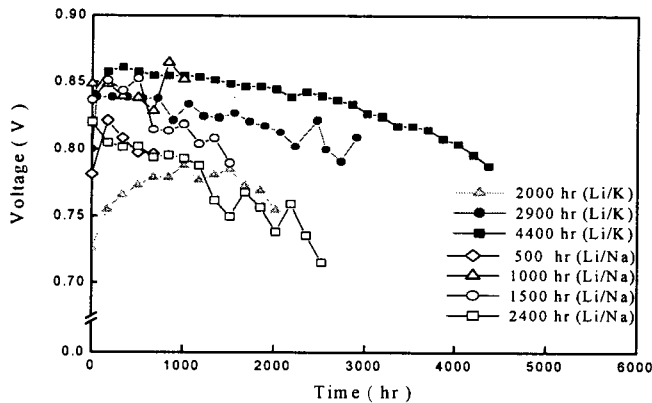


Fig 1. Performance of single cells

각 시간별로 운전되어진 단위전지를 해체하여 matrix의 단면을 EPMA 분석을 하여본 결과를 Fig 2에 도시하였다. 그림에서 하얀 점으로 표시되는 것이 matrix내의 Ni이며, 장시간 운전할수록 금속 Ni이 공기극에서부터 matrix 중앙 쪽으로 이동하며, Ni입자 크기도 커지고 있음을 보여준다.

Fig. 2에서 Ni의 위치를 좀 더 자세히 살펴보면, 500시간 운전한 Li/Na 단위전지의 경우 공기극 쪽에서 약 200 μ m인 곳에 Ni의 띠가 형성되어 있는

데, 1500시간이 경과한 후의 Li/Na 단위전지는 약 $300\mu\text{m}$ 인 곳에 형성되어 있다. 그러나 Li/K 단위전지의 경우 1000시간이 경과한 후에 $300\mu\text{m}$ 인 곳에서 Ni 띠가 형성된 것을 볼 수 있다[4]. 이러한 것으로 보아 Li/Na계 전해질을 사용한 경우 Ni 띠의 위치가 공기극 쪽에 더 가까워 Ni의 용해현상이 Li/K에서보다는 감소하였음을 확인할 수 있었다. Ni의 위치뿐만 아니라 Ni이 밀집해 있는 정도를 살펴보면, Li/Na 단위전지가 1500시간 운전한 경우의 matrix의 Ni이 1000시간 운전한 Li/K 단위전지보다 적었다.

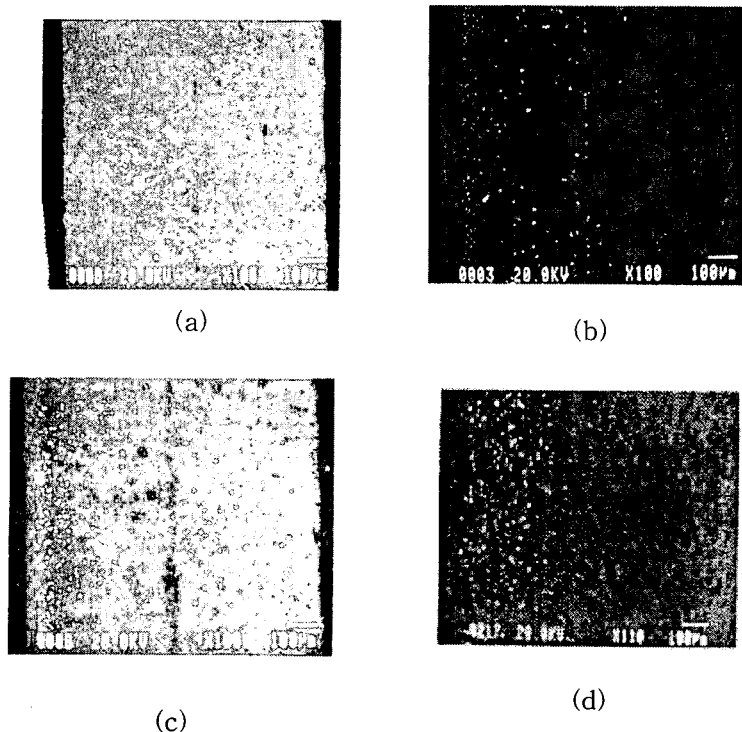


Fig 2. Ni deposition in matrix (a) 500hr (Li/Na) (b) 1000hr (Li/Na)
(c) 1500hr (Li/Na) (d) 1500hr(Li/K)

이와 같이 공기극의 용해현상이 Li/Na에서 줄어드는 현상을 단위전지 운전후에 AA로 비교한 Fig.3 에서도 잘 알 수 있었다.

Fig. 3에서 1000시간 운전한 Li/K 단위전지의 경우[5] 약 3%, Li/Na 단위전지의 경우 약 1%의 matrix내 Ni 양을 보이며, Li/Na 계 전해질의 경우 Li/K 계 전해질을 사용하였을 때보다 matrix내에 Ni의 양이 약 2 wt% 정도 작음을 알 수 있었다.

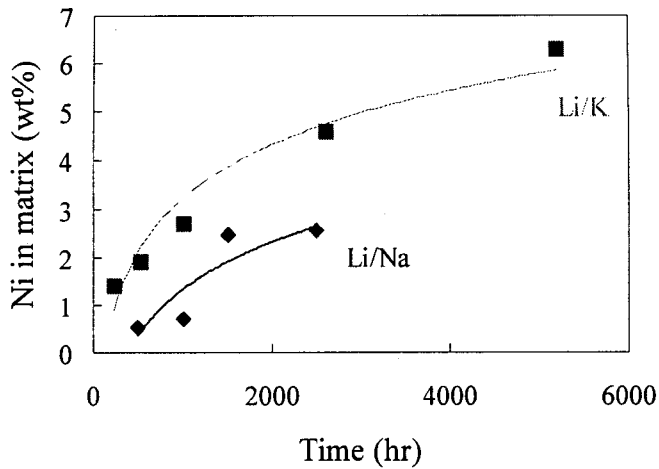


Fig 3. Amount of Ni in matrix of single cells with Li/K and Li/Na electrolyte

Li/Na 전해질을 사용함으로써 줄어든 matrix내의 Ni양은 안정화 공기극을 사용한 경우와 비슷한 것으로 Li/Na의 공기극 용해 문제 해결에 있어서의 우수성을 보여준다. 안정화 공기극은 일반 NiO 공기극에 Co를 첨가하여 공기극의 용해도를 줄인 전극을 지칭하는 것으로, Li/K 전해질을 사용하여 1000시간 운전한 결과는 일반 공기극을 사용했을 때 보다 약 2wt%정도 감소한 결과를 보였었다[4]. 즉 전해질을 Li/K에서 Li/Na를 대체하는 것만으로도 안정화 공기극을 사용한 효과를 얻을 수 있으며, 향후 Li/Na 전해질과 안정화 공기극을 동시에 적용하면 고압 운전시 큰 문제점이 된 공기극 용해 현상을 크게 감소시킬 수 있을 것으로 기대된다.

다만 Li/Na 계 전해질을 사용한 단위전지의 경우 전처리 영역인 480°C~620°C 구간에서 일어나는 이상부식[6]을 억제해야하며, 상압에서 작은 산소용해도를 극복해야 하는 문제가 남아있다.

4. 결론

이상의 실험을 통해 본 결론은 Li/K 계 전해질을 사용하였을 때보다 느린 NiO 공기극의 용해 속도를 갖는 Li/Na 계 전해질을 사용함으로써, matrix 내의 Ni 띠의 형성위치가 Li/K 계 전해질을 사용한 단위전지보다

공기극 쪽에 더 가깝고, matrix내에 들어있는 Ni의 양도 적었다.

초기 성능이 Li/K 단위전지보다 작은 산소 용해도 때문에 약 20mV 적지만, 이는 상압 시의 문제이고, 가압을 통하여 충분히 극복이 가능하므로, MCFC의 장시간 운전을 위해서는 Li/K 계 전해질을 사용하였을 때보다 유리함을 알 수 있었다. 그러나 wet seal 부분의 부식과 그로 인한 crossover, 문제를 해결하기 위해서는 보다 면밀한 운전기술이 요구된다.

5. 참고문헌

1. J.D.Doyon, T.Gilbert, G.Davies and L.Paetsch, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 3035.
2. S.Yoshioka and H. Urushibata, Denki Kagaku 64 (1996) 909.
3. C.Y.Yuh, C.M.Huang and M.Farooque, Proc of the 4th International Symposium on Carbonate Fuel Cell Technology (1997)
4. M.H.Choi, Master Thesis, Korea University, Seoul, Korea (2001)
5. "A Development of 2kW Molten Carbonate Fuel Cell Stack", KEPRI Report, TR.93T-J03.97.01 (1997)
6. K.Matsumoto, A.Matsuoka, K. Nakagawa and K.Takizawa, Denki Kagaku 65 (1997) 44.