

용융탄산염형 연료전지의 단위전지 제작과 특성

논문
8-6-12

Characteristics and Unit Cell Fabrication of Molten Carbonate Fuel Cell

엄 승욱*, 김 귀열*
(Seung Wook Eom, Gwi Yeol Kim)

Abstract

We describe a manufacturing method and characteristics on components of molten carbonate fuel cell.

Cr, Al, Al₂O₃, Co, MgO powder were mixed with Ni powder for anode components and NiO was used for cathode electrode.

The electrolyte plate consisted of LiAlO₂ and carbonate (Li₂CO₃/K₂CO₃ = 62/38) and these three were manufactured by doctor-blade method.

As a result, open circuit voltage was 1.05[V] at Ni-10Cr anode and porosity was above 60[%].

Key Words(중요용어) : Fuel Cell(연료전지), Unit Cell(단위전지), Component(구성요소), Performance(성능)

1. 서 론

연료전지 발전 기술은 천연 가스, methanol, 석탄등과 같은 연료에서 얻어지는 수소와 공기속의 산소를 전기화학적으로 반응시켜 직접 전기를 생산하는 것이다.^{1), 2)}

이 발전 시스템은 대기 오염이나 소음등의 공해가 적고 수요지 부근에 설치할 수 있으므로 송전 설비비를 줄일 수 있으며, 현장에서 설치공사가 쉬우며 용량의 증설이 용이하여 부하의 급격한 변화에도 적용할 수 있는 장점이 있다.^{1)~3)}

연료전지는 제 1 세대인 인산형 연료전지(PAFC), 제 2 세대인 용융탄산염형 연료전지(MCFC), 제 3 세대로 불리는 고체 전해질형 연료전지(SOFC)와 알칼리형 연료전지(AFC) 등이 있다.^{3), 4)}

한편 용융탄산염형 연료전지는 연료전지 발전의 일반적인 특징 외에 그 동작원리로부터 발전과 동시에 CO₂를 회수하는 시스템 구축이 가능하다. 이 때문에 현지설치형 전원, 화력발전 대체전원등으로 적용하기 위한 신 발전 기술로서 그 실용화가 가

대된다.^{5)~8)}

이 MCFC는 미국, 일본, 유럽 각국에서 연구가 활발히 진행중이며, 현재 100kW급 전지본체(stack)가 개발되었으며, 향후 1,000kW급 발전 시스템이 구성될 예정으로 있다.¹¹⁾

따라서, MCFC의 조기 실용화를 위해서는 우선 전지 본체의 개발이 선행되어야 하며, 이 전지 본체는 단위전지의 개발과 성능향상으로 대형화가 가능하다.^{8)~10)}

세계적으로 많은 연구개발팀들은 실용화와 대형화에 적합한 단위전지를 개발하기 위해서 이 분야에 많은 노력을 기울이고 있다.

본 연구에서는 우수한 MCFC의 단위전지 개발 기술을 확립하기 위해서 전극, 전해질, 매트릭스등 각 구성요소들을 직접 제작하고 그 특성을 고찰, 분석하였다.

2. 제 조

2.1. 양극

Ni 분말 (Inco. 255)을 결합제인 Polyvinyl butyral (10~20%), 가소제 Poly ethylene glycol (1~10%)와 약간의 첨가물을 혼합하고, 여기에 2차 금속분말의 조성비를 약간씩 달리하며 첨가하여, Ethanol 용매 중에서 ball mill로 24시간 이상 잘 혼합한 후, 기포제거 공정을 거쳐서, 두께 0.5~

* : 한국전기연구소 전기재료연구부 전기기술연구팀

접수일자 : 1995년 6월 20일

심사완료 : 1995년 7월 21일

1.0[mm]의 박막을 제조하였다. 이 시편은 건조후 9.611[cm³]의 크기로 절단하여 사용하였다.

양극 시편의 조성비에 따른 시편번호는 표 1에 나타내었으며, 전극제작의 공정도는 표 2에 나타내었다.

표 1. 양극의 조성비

Table 1. Ratio of component on Anode

Sample	Ratio of component (w/o)					
	Ni	Cr	Co	Al	Al ₂ O ₃	MgO
A	100					
B	95	5				
C	90	10				
D	85	15				
E	95				5	
F	90				10	
G	85				15	
H	95			5		
I	90			10		
J	95		5			
K	90		10			
L	95					5
M	90					10

2.2. 음극

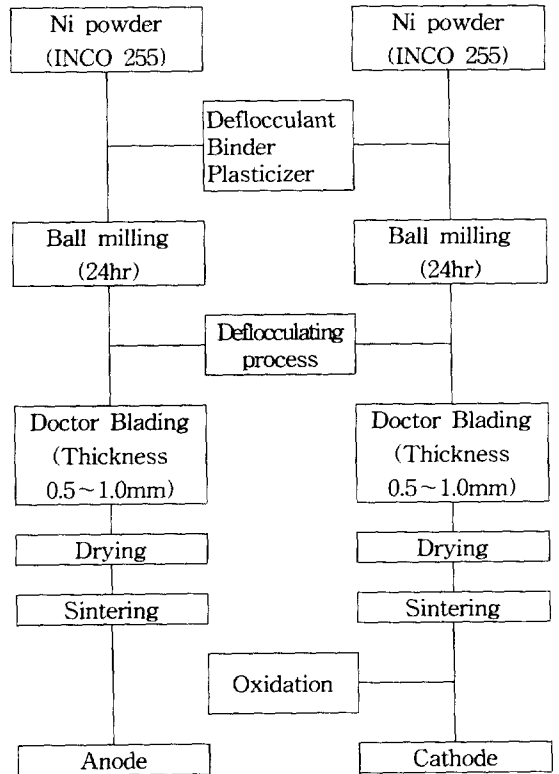
NiO 전극을 음극으로 사용하였으며, 음극의 제조에는 다음과 같은 방법이 있다. 즉, Ni 전극을 산화 분위기에서 소결한 후 cell 내에서 lithiation 시키는 방법과 환원 분위기에서 소결한 후, cell 내에서 산화와 lithiation을 동시에 시키는 방법 및 소결된 NiO를 이용하여 전극을 제조하는 방법이 있는데, 본 연구에서는 현재 세계적으로 가장 널리 이용되고 있는 첫번째와 두번째의 방법을 택해서 실험을 행하였다.

2.3. 매트릭스

매트릭스 지지체인 γ -LiAlO₂의 기공도를 조절하기 위하여, 서로 입자크기가 다른 것을 혼합하였다. 매트릭스를 제조하기 위해서, 우선 γ -LiAlO₂ (60~70 w/o)를 결합체인 Poly vinyl butyral (5~10 w/o), 소량의 해교제 및 기포제거제를 용매에 넣어 ball mill로 충분히 혼합한 후, 발생하는 기포를 제거하기 위해서 약 1시간 동안의 기포제거 과정을 거쳐 doctor blade로 두께 1.0[mm] 정도의 박막을 제조하였다.

표 2. 전극제작의 공정도

Table 2. Process diagram of electrode fabrication



2.4. 전해질

Li₂CO₃ 와 K₂CO₃를 62:38 몰비로 섞어 전해질을 제조하였다. 이때 매트릭스로의 함침은 전지내에서 작동 중에 함침되게하는 in-situ 방법을 택하였다.

3. 특 성

3.1. 양극의 기공 분포

다양한 전극의 기공율을 알아보기 위해서, 수분 흡수법으로 개기공 (open pore)가 완전히 물을 흡수하였을 때 전극의 중량에 대한 흡수량의 비를 표시하는 방법으로 다음식에 의해서 계산하였다.

$$\text{기공율 (\%)} = \frac{W_3 - W_1}{W_3 - W_2} \times 100$$

- 단, W₁ : 건조된 시편의 무게 (g)
- W₂ : 물을 함유한 시편의 수중에서의 무게 (g)
- W₃ : 물을 함유한 시편의 공기중에서의 무게(g)

대부분의 전극이 50~80[%] 정도의 좋은 기공도를 갖는 것으로 나타났으며 순수 Ni 로만 제작한 A 번 시편의 경우는 2차 금속 분말을 혼합 제조한 다른 전극에 비해 기공도가 나쁘게 나왔는데, 그림 1에 결과를 표시한다.

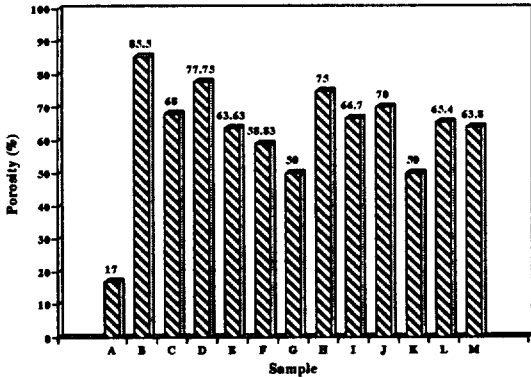


그림 1. 전극들의 기공도
Fig. 1. Porosity of various specimen

한편, 자세한 기공 분포와 평균 기공의 크기를 측정하기 위해서 Porosimeter 와 전자주사현미경을 이용하여 분석하였다.

그림 2에서 기공 분포는 Ni-5%Cr의 경우로써 평균 기공이 3.664[μm]로 거의 이상적이며, 10[μm] 정도의 큰 기공과, 0.1~0.01[μm]의 미세 기공이 적절히 분포되어, 전해질 함침과 반응 가스의 통로가 될 수 있는 이중 기공 형태를 보여주고 있으며¹¹⁾ 그림 3의 SEM 사진으로도 확인할 수 있었다.

한편, 순수 Ni 만을 사용하여 제작한 양극의 기공분포는 기공이 지나치게 작고, 조직이 너무 치밀함을 알 수 있었다. 이에 따라, 순수 Ni 전극은 기공의 크기조절을 위하여 제작공정의 변화나 다른

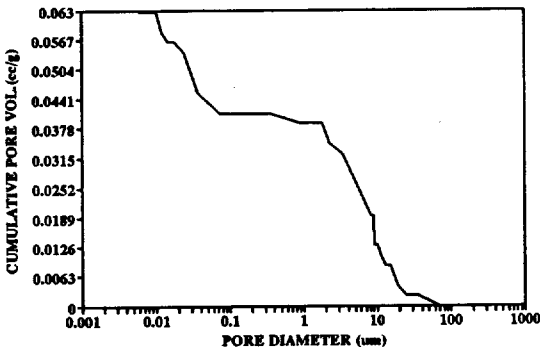


그림 2. Ni-5%Cr anode 의 기공분포
Fig. 2. Pore distribution of Ni-5%Cr anode

입자 크기를 지닌 분말의 혼합제조가 필요한 것으로 사료된다.

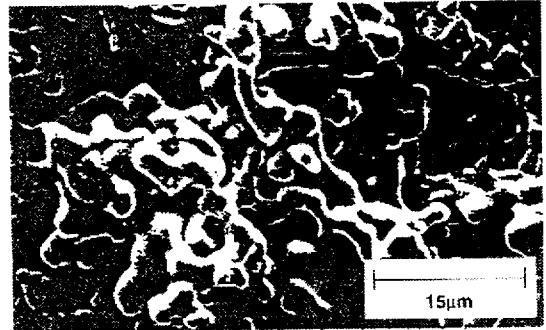


그림 3. Ni-5%Cr anode 의 SEM 사진
Fig. 3. SEM micrograph of Ni-5%Cr anode

3.2. 양극의 변형

양극 변형은 실제 stack을 꾸렸을 때 발생하는 문제로 초점이 맞추어지고 있다. 4 atm은 접촉 저항을 줄이기 위한 최소의 압력이며, 500 cell의 적층이 되었을 때 맨 밑에 있는 전극이 받는 압력은 stack 자체 무게만으로도 0.5 kg/cm² 정도의 압력을 받게 된다고 한다.¹⁴⁾

이에 따라 실제로 전극을 적층 하였을 때 전극이 압력에 의해 눌리는 정도를 알아보기 위하여 변형 실험을 하였다.¹³⁾

실험 조건은 전극 크기를 2cm × 2cm로 절단하여, air cylinder로 4kg/cm²의 압력을 걸어 주었다. 이때 온도 조건은 650[$^{\circ}\text{C}$]이고, 분위기는 불활성 분위기인 N₂ gas를 불어넣어 주었으며, 100시간에 걸쳐 실험을 하였다. 이후 감소된 두께를 시험전 시편의 두께에 대해 백분율로 나타내어 계산하였다. 이 결과를 다음 그림 4에 나타낸다.

실제의 전지 작동온도보다 가혹 조건인, 850[$^{\circ}\text{C}$]에서 실험을 하였고, H₂/N₂의 환원 및 불활성 분위기로 75시간동안 열을 가하였다. 두께변화율을 원 시편의 두께에 대한 백분율로 계산하여 나타내었다. 계산에 이용된 식은 다음과 같으며, 이의 결과를 다음 그림 5에 나타내었다.

$$\text{전극두께변화율 (\%)} = \frac{\text{실험전 전극두께} - \text{실험후 전극두께}}{\text{실험전 전극두께}}$$

그림 5에서 보듯이, Ni 분말만을 재료로 사용해서 만든 전극보다는, 제 2 금속 분말을 혼합하여 제조한 전극의 두께 감소율이 대부분 적게 나타났는데,

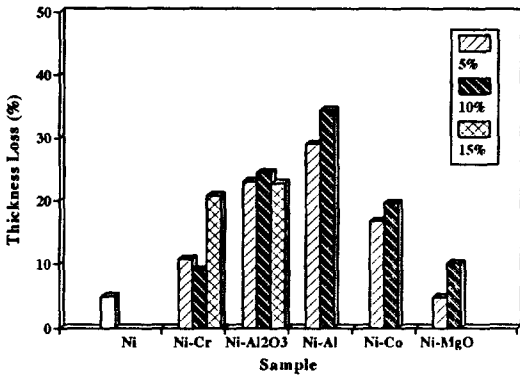


그림 4. 변형 실험후의 두께 감소
Fig. 4. Thickness loss after creep test

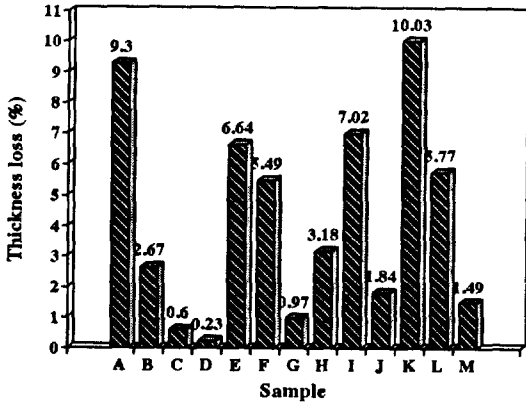


그림 5. 소결 실험후의 두께 감소
Fig. 5. Thickness loss after sintering test

이는 혼합된 제 2 금속 분말이 소결 효과에 따른 Ni 입자간의 결합을 억제한 결과라고 보여지며, 특히 Cr, Al₂O₃, MgO 등을 첨가했을때 그 효과가 좋았다.

3.4. 음극의 전도도

전기전도도 측정은 4 probe 방법을 사용하였는데, 그림 6 처럼 원기둥 시편을 제작한 후 Pt 선을 4곳에 연결하여 1, 4 부분에 Potentiostat/Galvanostat (EG & G, 273A) 를 이용 정전류를 공급하고, 이때의 전압을 Multimeter 로 측정하여 다음 식을 이용 계산하였다.

$$R = V/I = 1/\sigma \times S/A$$

$$\sigma = 1/V \times S/A$$

여기서,

- S : 단자간 거리, cm
- A : 시편의 단면적, cm²
- I : 인가전류, A
- V : 측정된 전압, V
- σ : 전도도, S/cm

이때, 온도에 따른 전도도의 변화를 보기 위하여 시편을 전기로안에 넣고, 가열하며 측정을 하였다. 그림 7은 NiO 음극의 전도도에 대한 온도 의존성을 나타내고 있는데, 온도가 상승할수록 전도도는 증가하고 있다.

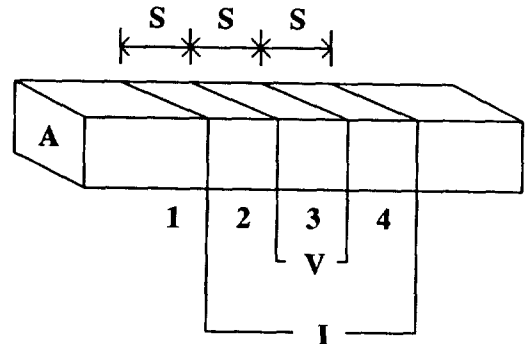


그림 6. 4 probe 방법의 의한 전도도 측정 개략도
Fig. 6. Schematic diagram for conductivity measuring system by 4 probe method

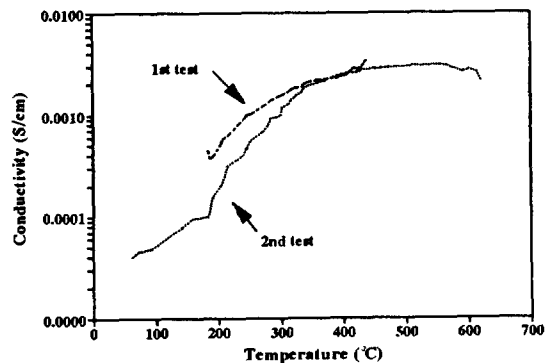


그림 7. NiO 전극의 전도도에 대한 온도 의존성
Fig. 7. Temperature dependance of conductivity for NiO cathode

4. 성능 평가

단위전지는 지름 3.5[cm]의 원형 전극을 사용할 수 있도록 설계하였다. 그리고 air cylinder에 의해

서 항상 고정압력을 가할 수 있도록 하였으며, 단위전지 외부를 평판형의 heater로 감싸서 MCFC 작동온도인 650[°C]를 유지하도록 하였다. 이때 반응가스는 H₂ 와 CO₂, O₂ 와 CO₂를 혼합제조하여 사용하도록 하였다.

구조는 양극, 음극, current collector등을 cell에 위치시키고, 그 사이에 매트릭스와 전해질 green sheet를 놓아 단위전지를 구성시켰다. 구성된 단위전지를 air cylinder를 사용하여 압력을 가해줌으로써 전지의 접촉 저항을 줄일 수 있도록 하였다. 다음 전지의 작동온도인 650[°C]까지 자체 제작한 판형 heater를 이용해서 가열을 하였으며, 가열 과정과 가스공급은 표 3과 같다.

표 3. 단위전지의 가스 공급 조건

Table 3. Condition of gas suppling on unit cell

	온도	Gas 공급
(a)	실온 → 300°C (7.5°C/min)	Anode, Cathode에 oxident gas 흘림
(b)	300°C → 510°C	Anode에 N ₂ gas 흘림
(c)	510°C (유지)	
(d)	510°C → 650°C	Anode gas → Fuel gas

제작된 단위전지의 개로전압(open circuit voltage)을 알아보기 위해서 전지온도를 650[°C]까지 상승하면서 측정한 결과, MCFC의 작동온도인 650[°C]에서 Ni-10Cr 전극을 사용한 전지가 1.05[V]를 나타내므로서 우수한 특성을 나타내었다.¹²⁾

한편 그림 8는 온도 변화에 따른 각 단위전지의 개로전압을 나타내고 있다.

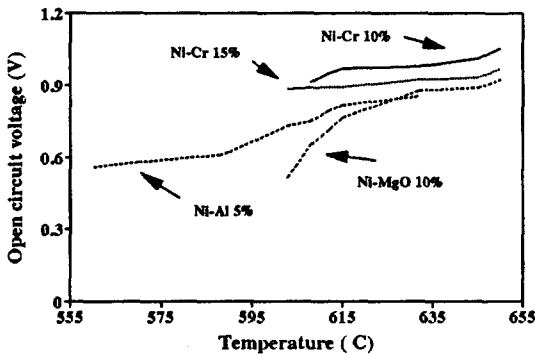


그림 8. 온도의 변화에 따른 개로 전압

Fig. 8-OCV values by temperature

5. 결 론

- 1) 전극의 재료로는, 순수 Ni 분말보다는 Ni-Al 이나 Ni-Cr 등 제 2 금속 분말을 혼합하여 제조한 전극이 변형이나 소결 실험에서 우수한 특성을 나타내었다.
- 2) 전극의 기공도는 60~80[%] 정도로 우수하게 측정되었으며, Ni-Cr 전극의 경우 평균 기공 크기가 4[μm] 정도로 적당하게 나타났으나 그외의 전극에서는 평균 11[μm] 전후였다.
- 3) Ni-Cr 양극의 전지에서 개로전압은 0.95~1.05[V] 정도를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. A.F.Sammels, S.B.Nicholson and P.G.P.Aug, "Development of Sulfur - Tolerant Components for the Molten Carbonate Fuel Cell" , J. Electrochem. Soc., Vol 127, pp 350-357, No 2, 1980
2. S.H.Lu and J.R.Selman, "Electrode Kinetics of Fuel Oxidation at Copper in Molten Carbonate" ibid, Vol 131, No 12, pp2827-2833, 1984
3. C.E.Baumgartner, "Electronic Conductivity Decrease in Porous NiO Cathode during Operation in Molten Carbonate Fuel Cells", ibid, Vol 131, No 11, pp2607-2610, 1984
4. C.E.Baumgartner, "Molten Carbonate Fuel Cell Cathode Materials study", ibid, Vol 131, No 10, pp2217-2221, 1984
5. C.D.Lacovangelo and W.D.Pasco, "Hot-Roll-Milled Electrolyte Structures for Molten Carbonate Fuel Cells", ibid, Vol 135, No 1, pp221-224, 1988
6. M.Franke, J.Winnick, "A High Performance Molten Carbonate Fuel Cell Cathode", J.App.Electrochem., Vol. 19, pp1-9, 1989
7. A.Pigeaud, "Corrosion Resistant Materials in MCFC Environment", U.S.Department of Energy, 1984~1986
8. J.R.Selman et al, "Electrode Reaction Mechanisms in Molten Carbonate Fuel Cells", Department of Energy, Illinois Institute of Technology, 1989
9. W.D.Pasco, "Some Alternate Fabrication Processes for Molten Carbonate Fuel Cell Electrolyte Structures", J.Electrochem.Soc.,

- Vol. 12, pp2498-2502, 1986
10. J.R.Selman, "Assessment of Research Needs for Advanced Fuel Cells by the DOE Advanced Fuel Cell Working Group (AFCWG)", U.S.Department of Energy, pp153-206, 1985
11. A.Hosoi and T.Iwaki, "Molten Carbonate Fuel Cell", Molten salt, 27, 2, 1984
12. N. Giordano et al, "Analysis of Decay of an Isothermal MCFC at 893K", Vol. 135, No. 4, pp910-913, 1988
13. 일본 전기학회, "연료전지 발전", pp51-73, corona 사, 1994
14. A. J. Appleby and F. R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook", pp539-574, 1988
-

저자소개



엄승욱

1967년 7월 30일생. 1990년 2월 한양대 공대 공업화학과 졸업. 1992년 2월 동 대학원 공업화학과 졸업(석사). 1992년-현재 한국전기연구소 전기재료연구부 전지기술연구팀 연구원.



김귀열

1959년 4월 20일생. 1982년 2월 조선대 공대 전기공학과 졸업. 1985년 8월 광운대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1989년 2월 동 대학원 전기공학과(박사). 1994년 1월-12월 일본 동북대학, 큐슈대학 Post Doc. 1989년-현재 한국전기연구소 전기재료연구부 전지기술연구팀 선임연구원.