

## 삼전극 단위전지 운전을 통한 용융탄산염 연료전지의 분극 특성 해석

한중희, 윤성필, 남석우, 임태훈, 홍성안  
한국과학기술연구원/ 전지·연료전지 연구센터

### Analysis on Electrode Polarization of a Molten Carbonate Fuel Cell by Operation of a Three Probe Electrode Cell

Jonghee Han, Sung Pil Yoon, Suk Woo Nam, Tae Hoon Lim, Seong-Ahn Hong  
Battery and Fuel Cell Research Center/ KIST

#### 1. 서론

용융탄산염 연료전지의 상용화를 위해서는 성능저하율 3mV/1,000hr 이하, 수명 40,000 시간의 기술적 목표를 달성해야 한다. 이에 따라 용융탄산염 연료전지의 장기운전 특성에 관한 실험적 연구가 여러 곳에서 진행되어져왔다 [1, 2]. 그러나 이들 연구에서는 일반적인 단위전지를 사용하여 장기운전 특성을 고찰하였기 때문에 운전시간에 대한 전반적 성능의 하락 정도를 알 수 있었지만, 수명 향상을 위해 필수적으로 알아야 하는 전지구성요소별 성능 하락을 분석할 수는 없었다. 따라서 본 연구에서는 단위전지의 장기운전에서 밝히지 못했던 전지구성요소별 특히 전극별 분극 변화를 in-situ로 측정할 수 있는 삼전극 단위전지 제작하여 용융탄산염 단위전지의 전극별 분극 특성을 장기운전을 통하여 측정 분석하여 전지구성요소별 분극 변화를 고찰하였다.

#### 2. 실험방법

삼전극 단위전지의 구성도는 그림 1에 나타낸 바와 같이 일반적인 용융탄산염 단위전지의 cathode 측에 구멍을 뚫어 reference 전극을 장착할 수 있도록 하였다. Reference 전극은 고순도의 금선을 사용하였으며, 단위전지의 전해질 및 matrix에 접촉할 수 있도록 cathode 측의 end plate, current collector 그리고 전극에 구멍을 뚫어 알루미늄 튜브를 삽입하였다. 알루미늄 튜브는 reference 전극을 지지하고 reference 가스의 유입 및 배출 통로를 제공하기 위하여 이중관 형태로 제작되었다. Reference 전극과 matrix 및 전해질이 접촉되는 알루미늄 튜브 하단부에는 염다리의 구성 및 가스의 혼합을 방지하기 위하여 matrix와 전해질 green sheet을 여러 장 넣어주었다. 전지의 구성요소는 일반적으로 용융탄산염 연료전지에 사용되는 Ni-Cr 연료극, NiO 공기극 그리고 LiAlO<sub>2</sub> 지지체를 사용하였으며 전해질로는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>과 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 사용하였다. Reference 가스는 산소와 이산화탄소를 2:1의 비율로 MFC를 통하여 공급하였다.

삼전극 전지가 전처리 과정을 마치고 정상온도에 도달한 후부터 일정한 시간 간격으로 전지의 성능 및 분극 특성을 측정하였다. 삼전극 단위전지를 개회로전압(OCV), 전류밀도

150 mA/cm<sup>2</sup>에서의 전지전압, reference 전극과 전극들의 전위차 그리고 내부저항 측정 등을 통하여 전지 성능과 분극 특성을 관찰하였다.

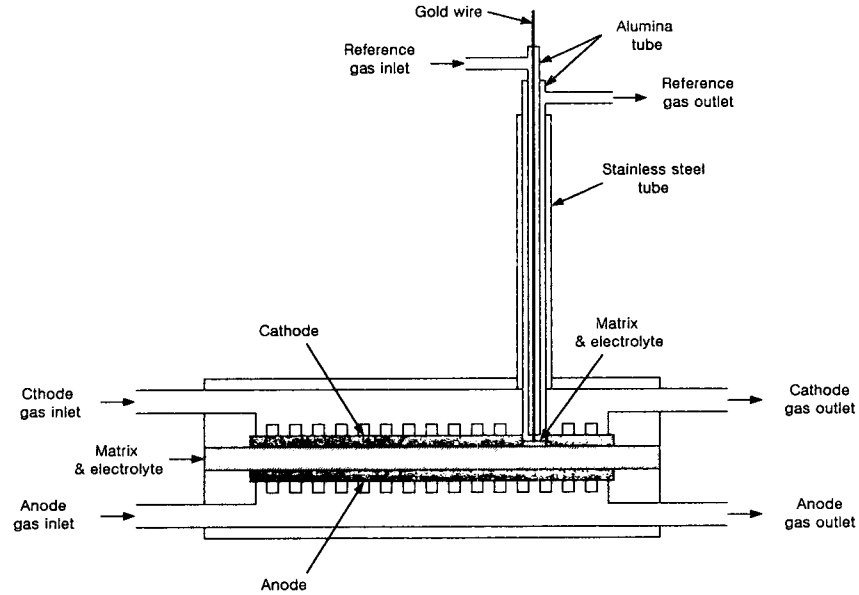


Fig. 1 Schematic diagram of a single cell with a reference electrode

### 3. 결과 및 고찰

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 전해질(Cell A)과 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 전해질(Cell B)을 사용한 두 개의 삼전극 단위전지를 150mA/cm<sup>2</sup>의 부하를 걸어준 상태에서 각각 2,000 시간과 2,200시간동안 운전하며 reference 전극, 공기극 그리고 연료극 사이의 전위차를 측정하여 전극분극의 변화를 측정하였다. 그림 2와 3에는 Cell A와 Cell B의 운전시간에 따른 개회로전압, 150mA/cm<sup>2</sup>의 부하를 걸어준 상태에서의 전지 성능 그리고 전지 내부 저항을 나타냈다. Cell A는 그림 2에 보인 것처럼 초기 1,000시간까지는 성능이 운전초기 0.822V에서 0.841V로 오히려 증가하였지만, 이후 서서히 감소하기 시작하여 1500시간 이후에는 급격한 개회로전압의 감소와 함께 전지 성능도 감소하였다. 전류밀도 150mA/cm<sup>2</sup>에서 최대 성능을 보였던 500시간에서 개회로전압이 유지되었던 1,500시간까지의 전지 A의 성능저하율은 23mV/1000hr로 계산되었다. 1,500시간 이후에 Cell A가 보인 급격한 성능하락은 주로 개회로전압의 감소, 즉 matrix의 균열 혹은 부식에 의한 과도한 전해질 소모에 의한 가스 crossover 때문이었다. 이에 비해 Cell B는 그림 3에 나타낸 바와 같이 약 1,300시간 운전 후 급격한 성능 하락 전까지 완만한 성능 하락을 보였다. 초기 성능 하락 이후부터 성능이 급격히 하락하기 전까지 약

1300시간의 성능 저하율은 약 11mV/1000h로 Cell A에 비해 낮은 성능 저하율을 보였다. 이후 약 1500시간부터 Cell B의 성능은 급격히 하락하여 약 2,200시간 이후 운전을 중단하였다. Cell B의 개회로전압은 운전을 중단할 때까지 높게 유지되는 것으로 보아 가스 crossover가 성능하락의 원인이 아니며 전지 운전 중에 수소 공급 중단과 전원 공급 중단 사고를 거치면서 전지의 각 구성요소들에 영향을 미쳐 전지 수명이 짧아진 것으로 판단된다.

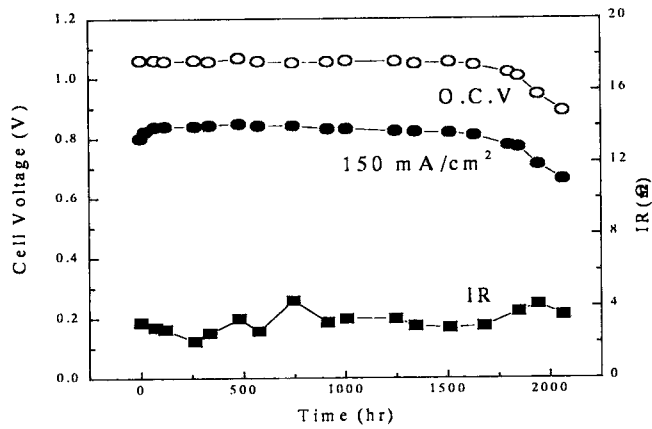


Fig. 2 Long-term performance of Cell A

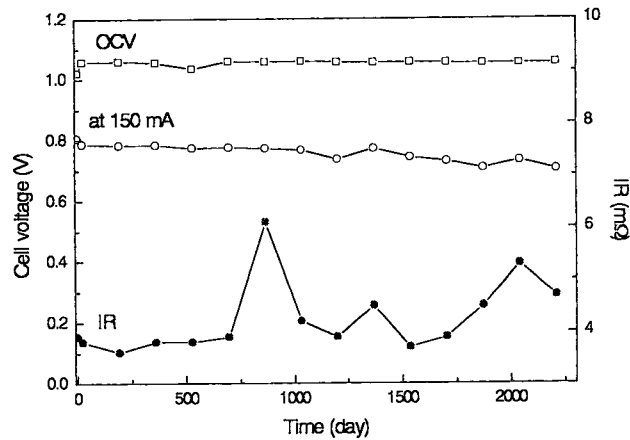


Fig. 3 Long-term performance of Cell B

각 전극과 reference 전극과의 전위차로부터 얻어진 각 전극의 분극을 운전시간에 따라 각각 그림 4와 5에 도시하였다. Cell A의 anode 분극은 56mV에서 104 mV 사이에서 측정되었으며 cathode 분극은 126mV에서 164mV 사이에서 측정되어졌다 이와 마찬가지로 Cell B의 anode 분극은 주로 72mV에서 104mV 사이에서 측정되었고, cathode 분극은 169mV에서 239mV 사이에서 측정되어 전해질의 종류에 관계없이 두 전지 모두 다 cathode의 분극이 anode의 분극보다 더 큰 것을 확인 할 수 있었다. 운전시간에 따른 Cell A의 전극분극 변화를 보면, 전체 전극분극의 합은 최대성능을 보였던 운전시간 500시간에서 최소치 219mV를 기록한 후 서서히 증가하여 운전시간 1500시간에서 236mV로 약 17mV 증가한 결과를 보였다. 그러나 anode의 분극은 92mV에서 85mV로 오히려 7mV 감소한 반면, cathode의 분극은 127mV에서 151mV로 24mV 증가하였다. Cell B의 경우는 운전시간에 따라 전체전극의 합은 서서히 증가하는 경향을 보였으며 anode의 분극 증가보다는 cathode의 분극 증가가 더 큰 것으로 나타났다. 따라서 장기운전시 cathode의 분극 증가가 전지 성능 하락의 주원인이 됨을 알 수 있었다.

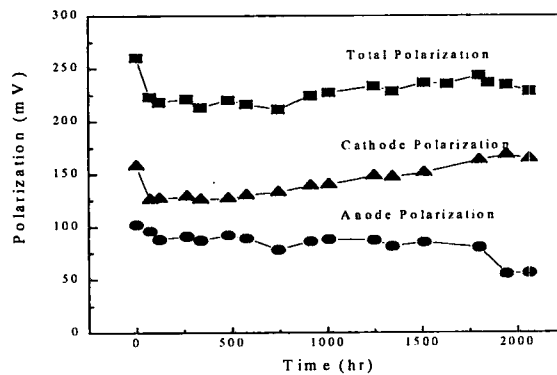


Fig. 4 Variation of overpotential of Cell A with operation time

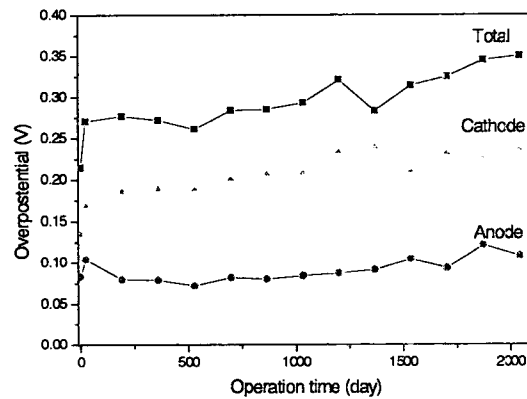


Fig. 5 Variation of overpotential of Cell B with operation time

#### 4. 결론

$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  전해질과  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  전해질을 사용한 두 개의 삼전극 단위전지의 운전을 통해 전해질의 종류에 관계없이 두 전지 모두 다 cathode의 분극이 anode의 분극보다 더 큰 것을 확인 할 수 있었다. 또한 장기운전시 cathode의 분극 증가가 전지 성능 하락의 주원인이 됨을 알 수 있었다.

#### 5. 참고문헌

1. Tanimoto, K., M. Yanagida, T. Kojima, H. Matsumoto and Y. Miyazaki, J. of Power Sources, 72 (1998) 77.
2. Urushibata, H. and T. Marahashi, Proceedings of the International Fuel Cell Conference, Japan (1992) 223.