

## 매트릭스 두께가 MCFC 장기 성능에 미치는 영향

김윤영, 한종희<sup>†</sup>, 윤성필, 남석우, 임태훈  
한국과학기술연구원 연료전지연구센터

### The effect of the matrix thickness on the long term performance of MCFC

Yun Young Kim, Jonghee Han<sup>†</sup>, Sung Pil Yoon, Suk Woo Nam, Tae-Hoon Lim  
Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology

#### ABSTRACT

Electrolyte loss is considered as one of the major obstacles limiting the life time of molten carbonate fuel cells (MCFCs). Unit cells with an effective area of 100 cm<sup>2</sup> were prepared and were operated to determine the optimum matrix thickness which contains the maximum amount of electrolyte without serious performance loss caused by high resistance. Matrices with different thickness, 1.45, 1.8, and 2.3 mm, were used in unit cells and those cells were operated about 5000, 10000, and 4000 hrs. The unit cell used 1.8 mm thick matrix showed 0.85 V (at 150 mA/cm<sup>2</sup>) as the initial performance and this cell voltage is not lower than the cell voltage obtained in the cell with 1 mm thick matrix. This cell was operated for 10000 hrs. The cell used 1.45 mm thick matrices showed 16.6 % in the electrolyte loss after 5000 hr operation. In the case of the cell with 2.3 mm thick matrix, the initial cell voltage was below 0.80 V (at 150 mA/cm<sup>2</sup>). For thermal cycle test, the gas crossover amount of unit cell used 1.8 mm thick matrix was much less than that of the cell with 1.0 mm thick matrix.

**주요기술용어** : Molten carbonate fuel cell(용융탄산염연료전지), Matrix thickness(매트릭스 두께), Electrolyte management(전해질 관리), Long term operation(장기 운전)

#### 1. 서 론

용융탄산염 연료전지는 높은 에너지 변환율, 저환경공해성, 여러 연료 적용 가능성 등의 장점

을 가지고 있어 차세대 발전 방식으로서의 적용될 것이라고 판단된다. 이러한 용융탄산염 연료전지의 상용화를 위해서는 성능저하율 3mV/1,000hr 이하의 조건하에서 40,000시간 운전이 가능해야 하지만 아직 이러한 목표는 달성되지 않고 있다<sup>1,2)</sup>.

용융탄산염 연료전지의 수명에 영향을 미치는

<sup>†</sup> Corresponding author : jhan@kist.re.kr

요인은 매우 많다. 특히 장기 고온 운전에 따른 전해질의 고갈이 용융탄산염 연료전지의 수명을 결정하는 가장 중대한 요인이라고 알려져 있다. 전해질의 손실은 전지 운전 중 전해질 자체의 증발과 전해질과 구성요소간 반응에 의한 부식 등으로 일어난다. 이것은 전기화학반응에 영향을 주며, 전해질이 부족하여 생기는 매트릭스의 기공을 통한 가스의 크로스오버 현상이 나타나 성능 저하를 가져온다<sup>37,5)</sup>. 따라서 용융탄산염 연료전지의 전해질 손실을 최소화하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 즉, 부식으로 인한 전해질 손실을 억제하기 위하여 wet-seal 부에 Al 또는 Ni을 코팅하거나, 부식에 강한 집전체 재질을 개발하는 연구가 진행되고 있으며 현재까지 가장 많이 사용되고 있는 Li/K계열의 전해질보다 증기압이 작은 전해질을 개발하려는 연구도 많이 진행되고 있다<sup>6)</sup>. 또한 운전중인 단위전지에 전해질을 보충하는 방법도 발표되었다<sup>7)</sup>. 하지만 운전 중인 용융탄산염 연료전지 스택에 대한 전해질 보충은 거의 불가능하므로 자체의 전해질 함량을 증가시킨 단위전지의 제작이 보다 현실적이다.

본 연구에서는 기존의 매트릭스보다 두꺼운 매트릭스를 사용하여 전해질의 양을 증가시켜 단위전지의 수명을 연장하려고 하였다. 하지만 매트릭스 두께를 증가시키면 내부저항이 증가하여 전지의 성능을 떨어뜨리게 되므로, 전해질의 양을 충분히 늘릴 수 있으면서도 전지의 성능을 크게 떨어뜨리지 않는 매트릭스의 두께의 적정 수준을 찾아야 한다. 따라서 매트릭스의 다양한 두께에 따른 단위전지의 성능 및 내부저항의 관계를 고찰하고 장시간 운전가능성 여부를 알아보았다. 또한 운전 후 해체한 전지들의 각 구성요소의 전해질 함침량과 전지의 전해질 손실량을 알아보았으며 매트릭스 두께에 따른 균열결함 저항성을 평가하기 위하여 열주기 실험도 실행하였다.

## 2. 실험 방법

Table 1 Components properties of single cells

Anode	thickness(mm)	0.66 ~ 0.745
	material	Ni10%Cr
	porosity(%)	54.9 ~ 63.6
	pore size( $\mu\text{m}$ )	3 ~ 6
Cathode	thickness(mm)	0.67 ~ 0.765
	material	NiO
	porosity(%)	79.4 ~ 82.9
Matrix	thickness(mm)	0.4 ~ 0.5
	material	HSA/LSA
	porosity(%)	56 ~ 57
Electrolyte	material	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> : K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 62 : 38 (molar ratio)

## 2.1 두꺼운 매트릭스를 장착한 단위전지의 제작

MCFC 단위전지 실험에 사용된 구성요소는 tape casting 방법을 이용하여 본 실험실에서 자체 제작한 것으로, 물성은 Table 1과 같고 각 구성요소는 전지의 전극 면적에 맞춰 절단하여 사용하였다. 이 때, 전지의 유효면적은 10cm×10cm이다.

두께가 약 0.5mm가량의 매트릭스를 각각 3장(1.5mm), 4장(1.8mm), 5장(2.3mm) 사용하여 단위전지를 구성하였다. 전해질의 양은 매트릭스의 기공을 완전히 채우고, 연료극 기공의 약 20%, 공기극 기공의 약 40%를 전해질이 채운다고 가정하여 계산하되 flooding현상을 고려하여 결정하였다.

단위전지는 제조된 다공성의 양 전극 사이에 전해질과 매트릭스를 잘 적층하고 약 2kg/cm<sup>2</sup>의 면압을 가하여 구성하였다. 이때 두꺼운 매트릭스를 장착한 단위전지를 조립시에는 면압을 가하는 과정이 더욱 주의를 요한다. 기존의 매트릭스, 전해질 조합의 두께는 약 2 ~ 2.5mm 정도이나, 1.5mm

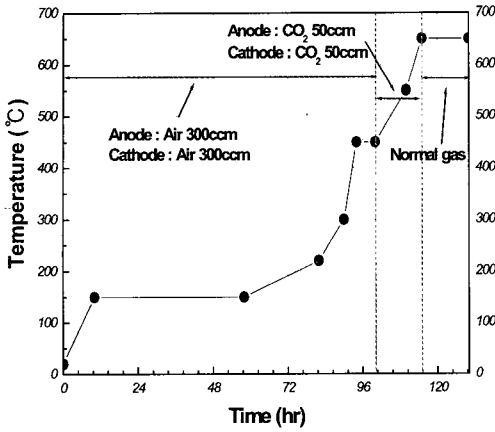


Fig. 1 Pretreatment schedule and gas composition

두께의 매트릭스를 사용했을 경우에는 매트릭스와 전해질 전체의 두께가 약 3.0mm, 1.8mm 두께의 매트릭스를 사용했을 경우에는 전체 두께가 약 5.5 ~ 6.0mm, 2.3mm 두께의 매트릭스의 경우는 전체 두께가 7.0 ~ 8.0mm로 증가하였다. 매트릭스와 전해질의 전체 두께가 증가하기 때문에 단위전지를 조립할 때 세심한 주의를 하지 않으면 매트릭스와 전해질 sheet가 단위전지에 압력을 가하는 과정에서 비틀림 현상이 일어난다. 이에 따라 매트릭스가 파괴되고 wet-seal부가 단위전지 밖으로 밀려나오는 등의 현상이 나타나, 전지 운전이 불가능하게 된다. 이는 기존에는 단위전지 조립시 크게 문제되지 않았던 사항이지만, 두꺼운 매트릭스를 사용하는 경우에는 전지 창작 시 매트릭스와 전해질 sheet의 편평도 유지 및 각 구성요소 간의 밀착에 주의할 필요가 있었다.

## 2.2 전처리 조건과 반응 기체의 조성

열주기 실험을 실시한 전지는 장기운전한 전지와 같은 조건으로 전처리를 하였으며, Fig. 1에 전처리시 시간에 따른 온도조건과 기체 조성을 나타내었다. MCFC 작동 온도인 650°C 까지 승온시

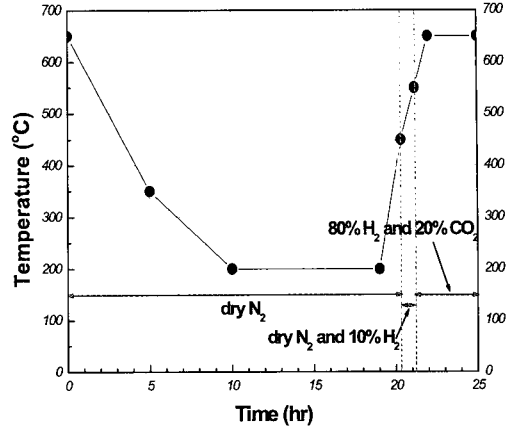


Fig. 2 Thermal cycle schedule and gas composition at anode

키는 동안 매트릭스는 가소제와 결합제가 연소되어 나오므로 균열이 발생하기 쉽다. 따라서 작동 온도인 650°C 까지 서서히 온도를 올려야 하며 결합제와 가소제가 연소되어 나오는 온도에서는 장시간 온도를 유지시켜 매트릭스에 변형을 주지 않으면서 열처리를 해주어야 한다. 따라서 본 실험에서는 승온 과정에 따라 연료극 기체 조성도 변화시켰다. 전처리 초기 기체는 공기극과 연료극 모두 공기를 흘려주었다. 열처리 시작 후 100시간이 지난 후부터 650°C 까지 CO<sub>2</sub> 를 공급한 것은 전해질이 용융되는 동안 전해질의 증발을 방지하고, 유량을 낮추어 전지 내의 온도를 전체적으로 균일하게 맞추기 위한 것이다. 그 이전에 공기로 인해 산화된 연료극, NiO는 반응기체로 80% H<sub>2</sub>, 20% CO<sub>2</sub>를 흘려주면 수 시간 내에 모두 환원된다. 115시간 후에 MCFC 작동 온도인 650°C 에 도달하였으며 양 전극에 MCFC 용 반응 기체를 흘려주었다. 반응 기체는 이용률이 40%로, 그 조성은 공기극의 경우 70% Air, 30% N<sub>2</sub> 이며, 연료극의 경우 50°C 에서 기화된 수증기에 의해 젖은 80% H<sub>2</sub>, 20% CO<sub>2</sub> 이며, 상압에서 운전되었다.

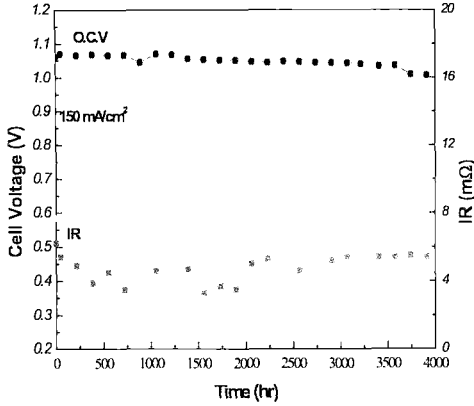


Fig. 3 Performance of unit cell with matrix thickness of 1.0mm.

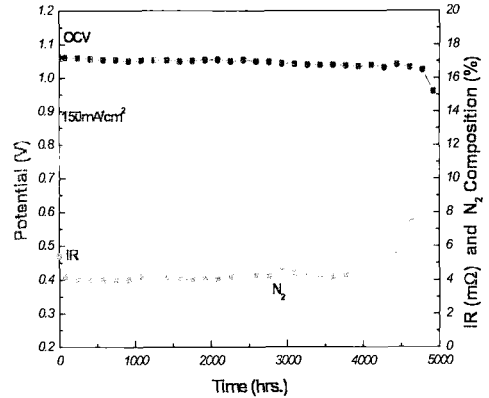


Fig. 4 Performance of unit cell with matrix thickness of 1.45mm.

### 2.3 실험 후 분석방법

전지를 운전하고 난 후 각 구성요소를 1 ~ 2g 정도를 채취하여 전해질 함침량을 분석한다. 전해질은 물에 녹는 성질이 있으므로 연료극의 경우는 80°C로 가열하여 물에 전해질을 녹여내는데 그 전후의 무게를 측정하여 전해질 함침량을 구하고, 공기극의 경우는 연료극에 비하여 약하므로 조산으로 전해질을 녹여내게 되는데 역시 그 전후의 무게를 측정하여 전해질 함침량을 구한다. 매트릭스의 경우는 매트릭스의 성분인  $\text{LiAlO}_2$ 가 불과 반응하므로 AA와 ICP로 Li, Al, K의 구성비를 구하여 전해질 함침량을 결정하였다. 전해질 손실량은 전지 장착시 넣어준 전해질의 양과 각 구성요소의 전해질 함침량을 통하여 구한 전해질 양을 합산하여 그 차이를 계산한 것이다.

### 2.4 열주기 실험 조건

열주기 실험 조건은 Fig. 2과 같이 MCFC 작동 온도인 650°C 에서 350°C 구간에서는 1°C/min, 350 ~ 200°C 구간에서는 0.5°C/min 의 속도로 로 냉시킨 후 9시간 유지한 다음, 200 ~ 450°C 에서

는 3.13°C/min, 450 ~ 650°C 에서는 2°C/min 의 승온 속도로 MCFC 작동 온도인 650°C 까지 온도를 올리는 과정을 하나의 주기로 하였다. 각 과정에서 기체 조성은 공기극의 가스는 변화를 주지 않고 연료극의 기체만 변화시키는데 각 구간에서의 조성의 변화를 함께 Fig. 2에 나타내었다.

열주기 시험은 MCFC 운전 중 발생할 수 있는 비정상 발전 중단과 보수를 위한 계획된 발전 중단 등과 같은 상황에 대처하기 위하여 필요하다. 이 중 비정상 발전 중단이 보다 가혹한 조건이므로 본 실험에서는 열주기 시험 시 로냉 속도로 냉각하였다. 실험 변수를 열주기만으로 한정하고자 연료극 공급 기체도 불활성 기체인 질소로 교체하였다. 열주기 실험 과정에서 연료극에 MCFC 운전 중과 같은 조성으로 기체를 사용할 경우 저온에서 수소가 폭발할 위험이 있으므로 질소를 사용하였다. 또한 용융탄산염 연료전지의 운전 중 연료극의 반응 기체는 수증기를 포함한 기체(wet gas)이다. 이는 연료로 사용이 되는 수소에 의해 이산화탄소가 환원되어 연료극에 탄소가 침적되는 현상을 방지하기 위한 목적이며, 본 연구에서는 저온에서 수증기가 전해질 소모를 야기시킬 수 있으므로 건조한 기체를 사용하였다. 재승온시

200 ~ 450°C 구간에서는 냉각과정에서와 같은 이유로 건조 상태의 질소를 사용하였다. 450 ~ 550°C 사이에서는 Ni 연료극의 산화를 방지하고자 건조 상태의 질소와 더불어 10%의 수소를 반응기체로 사용하였다.

질소는 공기극 반응 기체인 공기 중에 포함되어 있으나 연료극에는 주입되지 않는다. 따라서 연료극인 연료극 출구를 통해 측정되는 기체 조성 중에서 질소의 양은 매트릭스의 균열결합에 의한 가스 크로스오버를 판단할 수 있는 수단이다. 매 열주기마다 Gas chromatography (Hewlett Packard 5890 series II, USA)를 이용하여 연료극 출구 기체를 분석하였으며 질소 크로스오버 양을 측정하여 매트릭스의 균열결합 발생 유무를 판단하였다.

단위 전지를 이용하여 용융탄산염 연료전지의 작동 온도인 650°C를 유지하며 개회로 전압(OCV, open circuit voltage) 상태와 전류밀도가 각각 50, 100, 150mA/cm<sup>2</sup> 인 상태에서 성능 측정을 하였으며, 내부 저항값을 알아보기 위해 milliohm meter를 사용하여 IR(internal resistance) 값도 측정하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1 장기운전 결과

기존에 일반적으로 사용되었던 1.0mm의 두께의 매트릭스를 사용한 단위 전지의 성능변화와 내부저항의 변화의 한 예를 Fig. 3에 나타내었다. 이 단위전지의 전해질/매트릭스의 질량비는 136%이다. 운전 초기에 0.703V에서 0.8V이상으로 성능이 향상되는 현상은 공기극의 lithiation에 따라 내부저항이 6.2mΩ에서 3.9mΩ으로 낮아졌기 때문이다. 이 전지는 그 후 몇 차례의 수소공급이 중단되는 사고가 발생하였으나 약 3000시간까지 0.8V이상의 성능을 유지하였고 3900시간까지 18 mV/1,000hr의 성능저하율로 운전하였다.

1.5mm 두께의 매트릭스를 사용한 단위전지의 성능변화와 내부저항 및 연료극 배기가스내의 질

소 함량의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 이 단위전지의 전해질량은 기존의 전해질/매트릭스의 질량비 135%에 비해 다소 작은 113.7%였으며 이는 flooding 현상을 막기위해 실험적으로 결정된 값이다. 운전초기 내부저항이 5.4mΩ에서 4mΩ으로 낮아지면서 0.749V에서 0.8V이상으로 성능이 향상되었다. 3,000시간 운전시까지 약 5.7mV/1,000hr의 우수한 성능저하율을 보였으나 연료극 배기가스내의 질소함량이 증가되고 내부저항도 급격히 상승하여 성능저하율이 24mV/1000hr로 증가되었다. 이 전지는 약 4920시간 이후 운전을 중단하였으나, 단위전지 해체후 관찰된 cell frame과 집전판의 부식정도는 미미하였다. 이로 미루어 볼 때, 전해질의 손실로 매트릭스의 빈 기공이 형성되어 가스 크로스오버가 증가한 것이 성능저하의 큰 요인이었다고 판단할 수 있다. 기존의 단위전지보다 전해질과 매트릭스를 많이 함유하여 비교적 높은 내부저항을 보였음에도 성능면에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 이것은 담지된 전해질의 양을 기존 단위전지에 비해 약 25%(9g)정도밖에 증가시키지 못하여 장기운전에 큰 효과를 얻을 수 없었던 것으로 생각된다.

1.8mm 두께의 매트릭스를 사용한 단위전지의 성능 그래프를 Fig. 5에 나타내었다. 이 단위전지의 전해질 함량은 전해질/매트릭스의 질량비가 108.9%로서 같은 조건에서 1.0mm 두께의 Matrix를 사용할 경우보다 전해질 량은 약 61% 증가한 값이다. 이 양은 기존 연료전지(1.0mm 두께의 매트릭스일 경우 135%)나 1.45mm 두께의 매트릭스를 장착한 단위전지보다 작은 비율인데, 이는 매트릭스 두께가 증가할수록 절대적인 전해질 량이 증가하므로 flooding 현상이 발생할 소지가 높다고 판단한데 기인한 것이다.

이 단위전지의 성능저하율은 7,000시간 장기운전시까지 약 6mV/10,000hr로서 매우 우수한 것을 보이고 있다. 연료극 배기가스중의 질소함량은 장시간동안 소폭 증가하고 있으나 단위전지의 성능저하에 주된 요인으로 생각되는 것은 꾸준히 증가하고 있는 내부저항이라고 여겨진다. 이 내부저

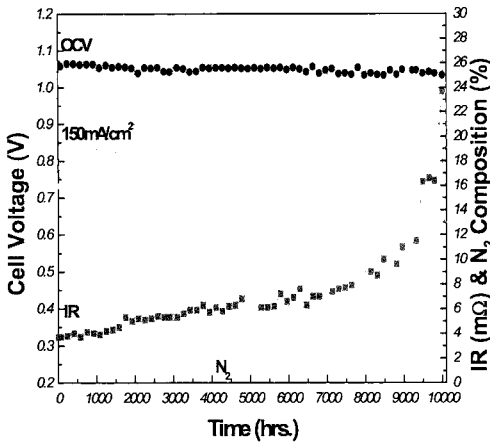


Fig. 5 Performance of unit cell with matrix thickness of 1.8mm.

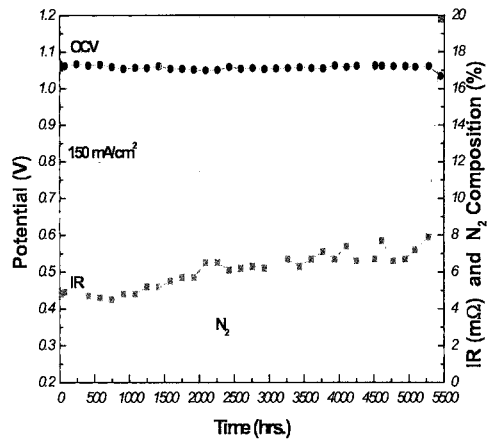


Fig. 6 Performance of unit cell with matrix thickness of 2.3mm.

항의 증가는 장기간의 운전중에 발생하는 cell frame의 부식등이 원인일 것으로 판단된다. 또한 운전시간이 8,500시간이 지나면서 전지의 성능이 차츰 떨어지고 있는데 이것은 전해질의 손실 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 6은 2.3mm 두께의 매트릭스를 사용한 단위 전지의 성능 그래프이다. 이 단위전지의 전해질 함량은 전해질/매트릭스 질량비가 105.9%이며 약 4,000시간 운전시까지 성능저하율 6.5mV/1,000hr를 보이고 있으나 매트릭스가 두꺼운 관계로 초기부터 내부저항이 높아 비교적 낮은 성능을 보이고 있다. 반면에 매트릭스가 두꺼워 질수록 크로스오버에 대한 저항은 점점 강해지는 것을 연료극 가스의 질소 함량 분석으로부터 알 수 있다. 또한 내부 저항의 지속적 상승 역시 1.8mm 두께의 매트릭스를 사용한 경우와 유사한 모습을 보여준다. 따라서 실행이 매우 어려워 스택운전에서는 거의 불가능한 전해질 보충법에 비하여, 간단히 1.8mm 정도로 매트릭스를 두껍게 사용하는 것이 전해질 손실로 인한 성능저하를 방지하는데 더욱 효과적인 방법임을 알 수 있다.

내부저항은 구성요소간의 자체저항 및 접촉저

항, 전해질에서의 이온전달 저항, Al으로 코팅한 cell frame 등의 여러 가지 요인이 복합적으로 작용하여 나타나는 값이다. 그림에 나타난바와 같이 매트릭스의 두께가 증가하면 구성요소 자체의 저항이 증가하여 내부저항이 증가한다. 매트릭스의 두께와 초기 성능 및 내부저항과의 관계를 Table 2에 나타내었다. 매트릭스의 두께가 증가할수록 증가한 내부저항 때문에 초기성능이 저하되는 경향을 보이고 있으나, 2.3mm 두께의 단위전지를 제외하고는 기존의 단위전지와 비슷한 성능을 유지하였음을 알 수 있다.

다양한 두께의 매트릭스와 상응하는 전해질을 담지한 단위전지의 실험결과, 매트릭스 두께에 의해 야기되는 내부저항의 증가와 초기 성능의 소폭 저하에도 불구하고, 1.8mm 두께의 매트릭스를 사용한 단위전지는 기존 단위전지와 유사한 성능을 보이면서 전해질 손실로 인한 영향을 크게 받지 않고 장기운전이 가능하였다.

### 3.2 Post test analysis

각 전지의 운전시간이 달라 비교하기는 어려우나, 매트릭스의 두께 별로 장기운전한 전지의 실

Table 2 Initial performance and Initial Internal Resistance by Matrix thickness

Matrix thickness (mm)	1.0	1.45	1.8	2.3
Initial performance (V)	0.8~0.85	0.85	0.833	0.791
Initial IR (mΩ)	3.0~3.3	4.0	4.0	4.5

험 후 전해질 함침량과 손실량 분석 결과를 Table 3에 나타내었다. 전지를 장착할 때 연료극 기공의 20%를 채우고, 공기극 기공의 40%, 매트릭스 기공의 100%를 채운다는 가정으로 전해질 양을 넣어주었다. 이 값은 이전의 단위전지를 실험한 결과를 반영한 실험치이다. 기존의 1.0mm의 두께의 매트릭스를 사용한 전지는 3900시간 운전 후의 전해질 손실량이 37.3%으로 전해질이 상당히 손실되어 5000시간 이상의 장기운전은 어려울 것으로 생각된다. 1.8mm 두께의 매트릭스를 사용한 전지는 운전시간이 약 10000시간, 전해질 손실량은 30.5%로 나타났다. 각 요소별로는 매트릭스의 전해질 함침량이 79.2%로, 가정한 량 100%에 비하여 상당한 손실을 보이고 있고, 각 전극은 연료극은 32.8%, 공기극은 34.7%로 나타났다. 1.5mm 두께의 매트릭스를 사용한 전지는 운전시간이 약 5000시간에서 전해질 손실량은 16.6%로 나타났는데, 이 값은 1.8mm의 매트릭스를 사용하는데 비하여 장기운전을 도모한 데는 효과가 미흡함을 보여주는 값이다. 또한 2.3mm 두께의 매트릭스를 사용한 전지는 운전시간이 약 5500시간에서 전해질 손실량이 17.1%로 나타났으나, 전지의 성능이 0.8V이하이므로 장기운전에 적합하지 못하다.

### 3.3 열주기 실험 결과

#### 3.3.1 가스 크로스오버 분석

연료극 출구 기체의 조성을 분석하여 매트릭스

Table 3 Electrolyte content of components and electrolyte loss of cell for various matrix thickness

Matrix thickness (mm)	1.0	1.45	1.8	2.3	
Lifetime of cell (hr)	3912	4920	10152	5448	
Electrolyte content (vol% <sup>1</sup> )	Anode	15.1	22.7	32.8	39.4
	Cathode	17.2	35.5	34.3	45.5
	Matrix	87.9	94.6	88.0	87.9
Electrolyte loss (wt%)	37.3	16.6	30.5	17.1	

<sup>1</sup> Electrolyte volume percent in the pore volume of component

의 균열결합 및 파괴 유무를 판단하였다. 일반적으로 질소 크로스오버는 3% 정도까지 측정상의 오차로 간주한다.

기존에 사용되던 1mm 두께의 매트릭스와 2mm 정도의 두꺼운 매트릭스를 각각 사용한 전지의 열주기에 따른 질소 크로스오버 측정값 및 개회로 전압, 150mA/cm<sup>2</sup> 부하 상태에서의 성능 등을 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. 1mm 두께의 매트릭스를 사용한 전지는 8회의 열주기까지 0.7 ~ 1.4%의 크로스오버가 측정되어 열주기에 대해 안정성을 나타내었다. 9회의 열주기 후에는 이전의 결과보다 높은 2.5%의 가스 크로스오버가 측정되었으나 측정상의 오차 한계를 벗어나지는 않은 값이며, 10회의 열주기 후에는 8.5%의 질소 양이 측정되어 매트릭스에 균열결합이 발생하였음이 뚜렷하게 나타났다. 이후 20회까지의 열주기 실험에서 질소 크로스오버 양은 계속적으로 증가하여, 20회 열주기 후에는 24%의 질소가 측정되어 매트릭스가 상당히 파괴된 것을 확인하였다. 2mm 두께의 매트릭스를 사용한 경우의 열주기에 따른 질소 가스 크로스오버는 21회까지는 3%미만으로 21회에 2.6%이 측정되었고, 22회의 열주기 실험이후에야 3.4%로 측정되었다. 28회의 열주기

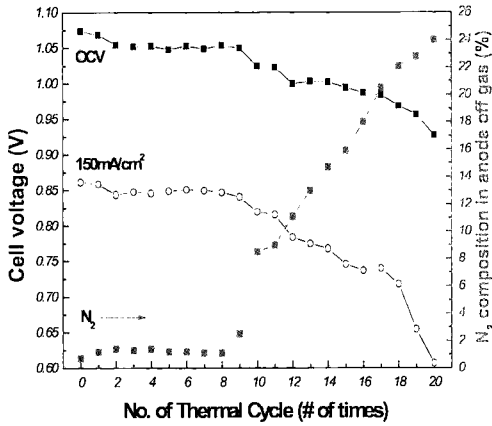


Fig. 7 Performance of a single cell with a normal matrix under thermal cycles.

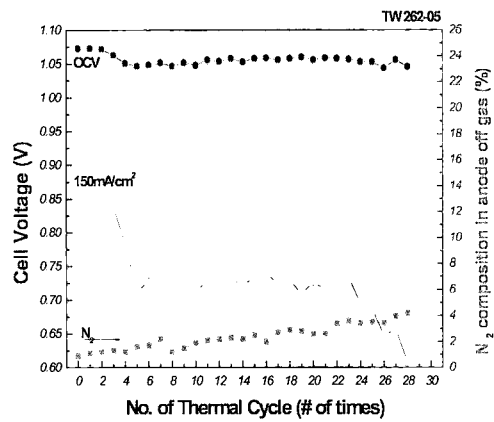


Fig. 8 Performance of a single cell with the thick matrix under thermal cycles.

실험에는 4.2 %의 질소 크로스오버가 검출되었다. 이 결과에서는 매트릭스에 균열결합은 발생하였으나 1mm 두께의 매트릭스를 사용하는 것보다 열주기에 대한 안정성이 우수하였다. 이것은 별다른 처리를 하지 않아도 매트릭스가 두껍기 때문에, 발생하는 균열들이 질소 크로스오버를 일으키는 통로로 작용하기가 더 어렵기 때문인 것으로 생각된다.

### 3.3.2 전지 성능 평가

전지 성능을 측정하여 단위 전지의 운전 여부를 결정할 수 있으며 매트릭스의 균열결합 발생 유무 또한 판단할 수 있다. 현재 MCFC 는 단위 전지 성능을 기준으로 전류밀도가 150 mA/cm<sup>2</sup> 일 때 0.7V 의 전압으로 4만 시간을 운행하는 것을 목표로 하고 있다. 따라서, 열주기 실험 과정에서 전지 성능이 0.7V 이하로 떨어진 후에는 더 이상의 열주기 실험을 실시하지 않았으며, 개회로 전압 측정을 통해 매트릭스의 균열결합 및 파괴 여부를 판단하였다.

전류를 흘린 상태에서의 전압은 열주기 실험 중에 매트릭스의 파괴가 아닌 다른 구성요소의 문제로 인하여 감소할 수 있으므로, 개회로 전압

을 측정하여 매트릭스의 안정성 여부를 판단하고자 하였다. 전류밀도가 150mA/cm<sup>2</sup> 일 때 전압 저하는 매트릭스의 파괴뿐만 아니라 전해질 재배치, 집전판의 부식, 산화물 층의 부식 등에 의해서 전극 반응이 감소할 경우에도 발생할 수 있다. 그러나 개회로 전압은 양 전극에 사용되는 반응 기체인 H<sub>2</sub> 기체와 O<sub>2</sub> 기체의 포텐셜 차이를 측정하는 것이므로 매트릭스의 파괴에 의한 가스 크로스오버 이외의 다른 요소에 크게 영향을 받지 않는다.

Fig. 7과 Fig. 8에 1.0mm 두께의 매트릭스와 2.0mm 정도의 두꺼운 매트릭스의 전지 성능도 함께 비교되어 있다. 1.0mm 두께의 매트릭스의 경우 N<sub>2</sub> 크로스오버가 약간 증가하기 시작하는 9 회의 열주기 실험 후에는 개회로 전압에 큰 변화가 없으나 (8 회 → 9 회 : 1.054 V → 1.050 V), N<sub>2</sub> 크로스오버가 급격히 증가하여 오차 범위인 3 % 를 초과하는 10 회 열주기 실험 후에는 급격한 성능 저하 (9 회 → 10 회 : 1.050 V → 1.025 V) 가 나타났다. 이는 매트릭스에 균열결합이 발생 할 경우 나타나는 가스 크로스오버 증가와 개회로 전압의 감소가 서로 비례함을 보여주며, 두 가지 분석 결과를 통해 매트릭스에 균열결합이 발생하였음을 명확히 판단할 수 있다. 이후의 열



주기 실험에서도 전지의 개회로 전압은 질소 크로스오버 양의 증가와 비례하여 계속 감소하고 있음을 보여준다. 열주기 실험 동안 전류밀도 값을  $150 \text{ mA/cm}^2$  로 하였을 때의 전압 측정 값은 개회로 전압 와 마찬가지로 10 회 열주기 이후 지속적으로 감소하였다. 19 회의 열주기 이후 0.7 보다 낮은  $0.655 \text{ V}$  로 측정되었다.

2.0mm 두께의 매트릭스를 사용한 전지의 열주기에 따른 성능 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 열주기 실험을 실시하기 전 개회로 전압은  $1.073 \text{ V}$  이었다. 질소 크로스오버 결과에서 살펴본, 21 회의 열주기 실험 전후에는 개회로 전압이  $1.053\text{V} \sim 1.059\text{V}$ 로 큰 차이가 없으며, 4회, 5회의 열주기 실험 후에 측정된 개회로 전압의 차이가  $0.012\text{V}$ 로 가장 크다. 그러나 28회의 열주기 실험 후의 개회로 전압이  $1.046\text{V}$ 로, 전체적으로 보아 급격히 개회로 전압이 떨어지는 현상은 관찰되지 않는다. 따라서 매트릭스는 열주기에 의해 균열결함이 크게 발생하지 않았다고 할 수 있다. 그러나 4 회의 열주기 실험 후에 전극 반응에 의한 전지 전압은 약 200여 시간 동안 서서히 떨어져 4 회의 열주기 직후보다  $0.03\text{V}$ 가 저하되고 5회의 열주기 실험 후에는  $0.044\text{V}$  떨어지는 현상이 나타났다. 이때 측정된 내부저항값은 각각  $5.7\text{m}\Omega$ ,  $6.8\text{m}\Omega$ 으로 증가하였다. 그 뒤로 24회의 열주기 실험까지는 서서히 증가하여  $8.2\text{m}\Omega$ 를 나타내었고, 그 후에는 시간이 지남에 따라 내부저항이 급격히 증가하여  $14.4\text{m}\Omega$ 를 나타내었다. 초기의 저항 값이  $5.3\text{m}\Omega$ 이므로 저항 분극에 의한 전압강하는 각각  $0.225\text{V}$ 와  $0.405\text{V}$ 이다. 따라서 이 때의 전압강하는 저항 분극에 의한 것으로 생각된다.

28회의 열주기 실험 후  $0.607\text{V}$ 로 성능이 떨어져 전지를 해체하고 관찰한 결과 매트릭스에 눈으로 확인되는 균열은 없으나 기체 주입부와 가까운 부분의 매트릭스의 일부가 압출되어 전해질이 넘쳐 cell frame이 부식된 것을 확인하였다. 이것은 온도를 낮춘 후 다시 올릴 때 국부적인 온도 불균형으로 이로 인한 면압의 불균형 때문인 것으로 생각되는데, 이로 인한 전해질의 손실이 24

회의 열주기 이후 내부저항이 급격히 증가하게 된 주 요인으로 판단된다.

## 4. 결 론

$0.4 \sim 0.5\text{mm}$  두께로 생산된 매트릭스를 4장 겹쳐 두께  $1.8\text{mm}$ 의 매트릭스를 사용한 전지가 초기성능  $0.85\text{V}$ 로 기존의  $1.0\text{mm}$ 정도의 두께의 매트릭스를 사용한 전지에 비해 성능면에서 크게 떨어지지 않으면서 10000 시간 정도의 장기간 운전할 수 있어 전해질량을 늘리는 목적과 성능을 크게 떨어뜨리지 않는 상반되는 목적 매트릭스 3장이나 5장을 사용한 경우보다 유리함을 알 수 있었다. 전지 운전 후 전해질 함침량을 분석한 결과로도 기존의  $1.0\text{mm}$  두께의 매트릭스를 사용한 경우는 5000시간 가량 운전한 후 전지의 전해질 손실량이  $37.2\%$ 로 그 이상의 장시간 운전이 어려운데 비하여  $1.8\text{mm}$  두께의 매트릭스를 사용한 경우는 10000시간 운전 후의 전해질 손실량이  $30.5\%$ 로 나타나 보다 장시간 운전이 가능하였다.

열주기 실험의 결과로  $1.8\text{mm}$ 의 두께로 적층한 매트릭스를 사용하였을 경우가  $1.0\text{mm}$  두께의 경우보다 질소 크로스오버와 개회로 전압의 감소가 적게 나타나는 것을 볼 수 있었다.

이 결과로, 전해질을 연료전지 운전 중에 보충하는 방법보다는 매트릭스를  $1.8\text{mm}$  내외의 두께가 되도록 여러장 겹쳐 사용하여 초기 전해질의 보유량을 늘이는 것이 전지의 장기간 운전에 유리함을 확인하였다.

## 참 고 문 헌

- 1) A. J. Appleby and F. R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York, 1989
- 2) J. Bockris and S. Srinivasan, "Fuel Cells : Their Electrochemistry", McGraw-Hill Inc., New York, 1969
- 3) C. D. Lacovangelo and E. C. Jerabek, J. of

- Electrochem. Soc., Vol. 133, No. 2, 1986, p. 280.
- 4) J. D. Doyon, T. G. and G. Davis, J of Electrochem. Soc., Vol. 134, No. 12, 1987, p. 3035.
- 5) M. L. Orfield and D.A. Shores, J of Electrochem. Soc., Vol. Vol.136, No. 10, 1989, p. 2862.
- 6) 고성능, 고신뢰성 용융탄산염 연료전지 (MCFC) stack 개발 [3차년도 최종보고서], 한국전력공사 전력연구원, 2000, p122~131.
- 7) K. Tanimoto, M. Yanagida, T. Kojima, Y. Tamiya, M. Matsumoto and Miyazaki, J. of Power Sources, "Long - term operation of small-sized single molten carbonate fuel cells", Vol. 72, 1998, p. 77~82.