

## 용융탄산염연료전지구성요소의 몇가지 특성과 전지조립방법

류 금 식

용융탄산염연료전지를 개발하는데서 중요한 문제[1-5]의 하나는 합리적인 조립방법을 확립하는것이다.

일반적으로 용융탄산염연료전지에서 전극은 전극재료를 박막화한 후 그안에 포함되어 있는 유기물질을 태워 없애버린 다음 수소로 환원 및 소둔하는 방법으로 완성하고 전해질격막 역시 전해질재료를 박막화한 후 소성 및 함침하는 방법으로 완성한다. 그러나 전극은 이러한 처리과정에 많이 수축되고 전해질격막은 소성후 취성이 세다. 따라서 완성된 전극과 소성공정을 거친 전해질격막으로 전지를 조립하면 전해질과피로 전지의 성능을 기대할수 없고 미완성전극과 소성하지 않은 전해질격막으로 전지를 조립하면 전극의 심한 수축으로 전지에서 기밀을 보장할수 없다.

이로부터 우리는 용융탄산염연료전지의 구성요소들의 몇가지 특성을 고찰하고 그로부터 합리적인 연료전지의 조립방법을 확립하였다.

### 실험 방법

먼저 수소전극의 경우에는 니켈분말과 산화크롬분말을 186:14의 질량비로, 산소전극의 경우에는 니켈분말과 산화아연분말, 산화마그네시움분말, 산화코발트분말을 190:5:5:30의 질량비로 골고루 섞고 불밀혼합기에서 48h 불밀혼합하는 방법으로 혼합물을 준비하였다. 이렇게 준비한 혼합물을 다시 PVB(폴리비닐부티랄), DBP(디부틸프탈라트), 에틸알콜, 초산부틸, 옥타놀을 150:9.75:4.8:38.9:75.8:1.5의 질량비로 섞고 역시 48h 불밀혼합하였다. 다음 이 혼합물을 폴리에틸렌박막에 0.2mm정도의 두께로 도포하여 건조한 후 폴리에틸렌박막으로부터 분리한 전극박막을 2~3장 겹쳐서 일정한 압력으로 성형하였다.

이것을 공기분위기에서 소성하여 전극에 들어있는 유기물질을 태워버리고 공기분위기에서 산화된 전극재료들을 환원하기 위해 수소분위기에서의 환원을 진행하며 질소분위기에서 소둔하여 전극을 완성하였다.

전해질격막 역시 알루미늄산리튬분말을 PVB, DBP, 에틸알콜, 초산부틸, 옥타놀의 혼합물에 처리한 혼합재료와 탄산나트륨분말과 탄산리튬분말, 탄산칼리움분말의 혼합분말을 PVB, DBP, 에틸알콜, 초산부틸, 옥타놀의 혼합물에 처리한 혼합재료를 각각 폴리에틸렌박막에 0.2mm정도의 두께로 도포하여 건조한 후 폴리에틸렌박막으로부터 분리한 박막을 서로 엮바꾸는 방법으로 5~7장정도 되게 겹쳐서 일정한 압력으로 성형한 다음 소성하는 방법으로 완성하였다. 전지조립은 개별적으로 만든 부분품들을 차례로 겹쳐놓는 방법으로 진행하였으며 미완성격막을 위해 제자리소성을 진행하였다.

조립한 전지에서의 기밀특성은 질소기체로 수소기체와 산소기체의 통로에 압력을 조성하고 그 통로들의 입구와 출구에서의 압력차를 관찰하는 방법으로 평가하였다. 그리고 격막에서의 전해질함침량과 수소환원 및 질소분위기에서 소둔한 수소(또는 산소)전극에서의 구멍직경은 주사전자현미경(《JSM-6610A》)으로 관찰하였다.

## 실험결과 및 고찰

### 1) 전극의 소성과 수소환원 및 소둔특성

성형압력에 따르는 전극두께의 변화는 그림 1과 같다.

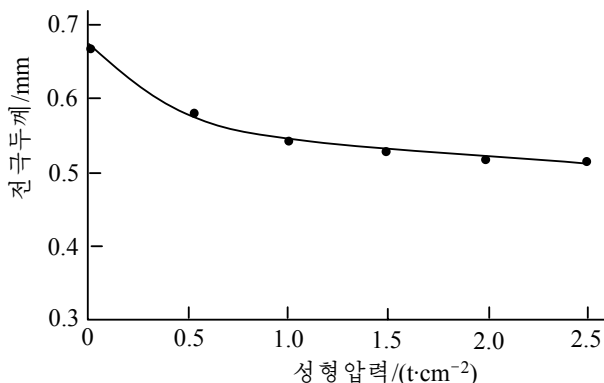


그림 1. 성형압력에 따르는 전극두께의 변화

그림 1에서 보는바와 같이 성형압력을 높이면 전극두께가 감소하는데 1.5t/cm<sup>2</sup>의 성형압력 이상에서는 그 변화가 크지 않다.

한편 전극박막을 평탄한 도자기타일사이에 끼우고 소성한 후 성형압력에 따르는 전극크기의 변화를 보면 표 1과 같다.

표 1. 성형압력에 따르는 전극크기의 변화

성형압력/(t·cm <sup>-2</sup> )	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
소성 전 전극크기/mm	130	130	130	130	130
소성 후 전극크기/mm	121	125	127	128	129
전극크기의 변화율/%	6.9	3.8	2.3	1.5	0.8

표 1에서 보는바와 같이 소성 후 전극의 수축률은 전극성형압력이 높아짐에 따라 감소한다. 이것은 전극의 성형압력을 높이는 방법으로 소성 후 전극의 수축률을 감소시킬 수 있다는 것을 보여준다. 그러나 전극에서의 전극의 기공률과 기공의 크기를 고려하여 전극 성형압력에 따라 전극두께가 크게 변하지 않는 1.5t/cm<sup>2</sup>를 전극성형압력으로 선정하였다.

소성한 전극을 고찰해보면 그 취성으로 하여 다루거나 조립할 때 힘을 가하기 매우 힘들다.

다음 소성, 수소환원 및 소둔한 전극의 크기변화와 전도성, 취성을 보면 표 2와 같다.

표 2. 소성, 수소환원 및 소둔후의 전극크기와 전도성, 취성의 변화

	전극크기/mm	비전기전도도/(Ω·cm) <sup>-1</sup>	취성
소성, 수소환원 및 소둔 전	70	0.1	있음.
소성, 수소환원 및 소둔 후	55	0.005	없음.
전극크기의 변화율/%	21.4		

표 2에서 보는바와 같이 소성, 수소환원 및 소둔한 전극의 수축률은 21.4%정도이다. 이것은 유기질과 혼합하여 폴리에틸렌박막에 도포하여 얻은 전극박막상태로 전지를 조립하면 소성과 수소환원 및 소둔과정에 일어나는 수축으로 인한 전지에서의 전극과 전해질 격막의 크기차이로 전지에서의 기밀을 제대로 보장할수 없다는것을 보여준다.

한편 소성후 수소환원 및 소둔한 전극의 전도성은 수소환원 및 소둔전에 비해 매우 좋고 전극의 취성 역시 거의 관찰되지 않는다. 특히 수소환원 및 소둔한 전극은 금속판과 같이 매우 견고하고 유연하여 마음대로 다룰수 있고 힘도 임의로 가할수 있으며 그 기공크기도  $10\mu\text{m}$ 정도로서 비교적 적합하다.(그림 2)

이것은 미리 소성, 수소환원 및 소둔처리를 거쳐 완성한 금속니켈촉매(수소전극인 경우)와 산화니켈촉매(산소전극인 경우)를 전지조립에 리용하면 전지조립후 진행되는 열처리(전해질격막의 소성과 전지동작과정에 진행되는 열처리)과정에 일어나는 전극의 크기차이를 없앨수 있으며 전지조립도 보다 쉽게 진행할수 있다는것을 보여준다. 이로부터 우리는 소성, 수소환원 및 소둔처리하여 완성된 전극을 전지조립에 리용하기로 하였다.

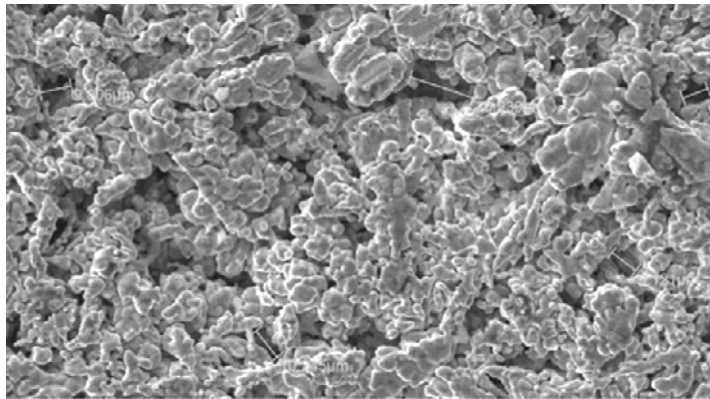


그림 2. 주사전자현미경으로 본 수소환원 및 소둔후 전극의 구멍크기

## 2) 전해질격막의 소성특성

폴리에틸렌박막에 도포하고 건조한 다음 폴리에틸렌박막을 분리하는 방법으로 얻어낸 알루미늄산리튬박막을 여러장 겹쳐서  $1.5\text{t/cm}^2$ 의 압력으로 성형하여 소성한 다음  $900^\circ\text{C}$ 의 공기분위기에서 처리한 후의 수축률은 3~5%정도로서 작다.

한편 알루미늄산리튬으로 만든 박막과 탄산나트륨분말과 탄산리튬분말, 탄산칼리튬분말의 혼합분말로 만든 박막을 서로 엮바꾸어 성형한 후 소성하여 만든 격막은 그 취성으로 하여 다루거나 조립할 때 힘을 가하기 매우 힘들다.

이것은 전해질격막의 경우에는 소성처리를 진행한 상태로는 전지조립에 리용하기 힘들다는것을 보여준다.

이로부터 우리는 전해질격막의 경우에는 소성하기 전의 전해질격막으로 전지를 조립한 다음 제자리소성하기로 하였다.

다음 소성한 전해질격막에서의 전해질함침상태(그림 3)를 보면 알루미늄산리튬으로 만든 박막과 탄산나트륨분말과 탄산리튬분말, 탄산칼리튬분말의 혼합분말로 만든 박막의 질량비가 1:1.121인 경우에는 전해질이 격막의 두께방향에 따라 골고루 함침되지만 질량비가 1:1.088인 경우에는 전해질이 격막의 두께방향에 골고루 함침되어있지 못하고 한쪽에만 침투되어있다.

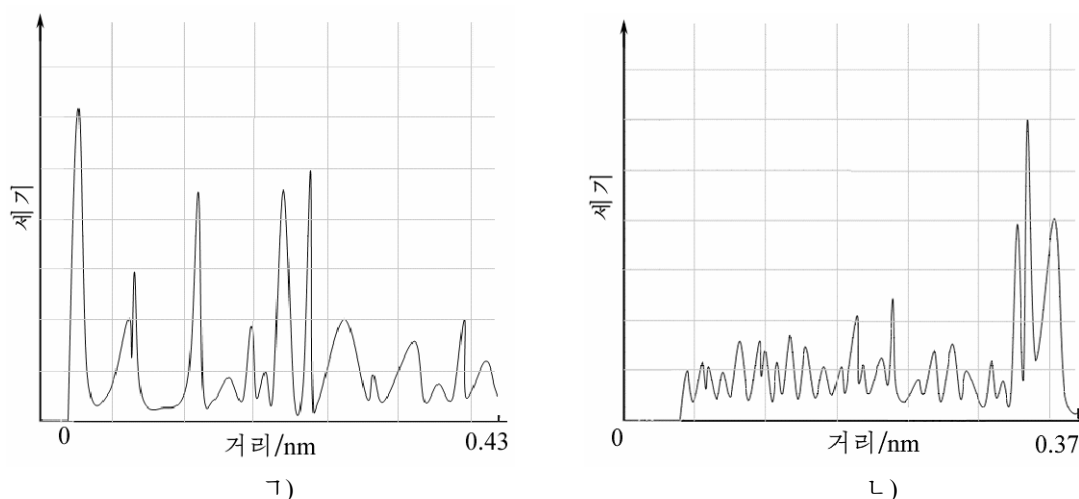


그림 3. 질량비에 따르는 전해질격막에서의 전해질함량세기

ㄱ) 질량비 1:1.121, ㄴ) 질량비 1:1.088

이것은 알루미늄산리튬으로 만든 박막과 탄산나트륨분말과 탄산리튬분말, 탄산칼리움분말의 혼합분말로 만든 박막의 질량비가 1 : 1.121인 경우가 적합하다는 것을 보여준다.

이상의 실험결과로부터 수소(또는 산소)전극의 경우에는 소성과 수소환원 및 질소소둔처리를 완성하여 만든 전극을 전지조립에 리용하여야 하며 전해질격막의 경우에는 소성공정을 거치지 않은 성형상태의 격막을 그대로 전지조립에 리용한 다음 제자리소성하는 것이 유리하다는 것을 알 수 있다.

### 3) 전지에서의 기밀특성

소성과 수소환원 및 소둔공정을 거쳐 완성한 전극과 소성공정을 거치지 않은 알루미늄산리튬으로 만든 박막과 탄산나트륨분말과 탄산리튬분말, 탄산칼리움분말의 혼합분말로 만든 박막을 1:1.121의 질량비로 차례로 겹쳐 성형한 격막으로 전지를 조립하고 제자리소성과 제자리수소환원 및 소둔을 진행하여 전지를 완성하였다.

이렇게 완성한 전지에서의 기밀특성을 검토하기 위해 수소기체통로의 출구와 산소기체통로의 입구를 열거나 막고 수소기체통로의 입출구와 산소기체통로의 입출구에서 시간에 따르는 기체압력의 변화를 고찰한 결과는 표 3, 4와 같다.

표 3. 방온도에서 시간에 따르는 기체통로에서의 질소기체압력의 변화

시 간/min	0	10	20	30
수소입구압력/MPa	0.05	0.05	0.05	0.05
수소출구압력/MPa	0.05	0.05	0.04	0.03
산소입구압력/MPa	0.05	0.05	0.05	0.05
산소출구압력/MPa	0.05	0.05	0.04	0.04
수소입구압력*/MPa	0.05	0.05	0.05	0.05
산소출구압력*/MPa	0.05	0.04	0.02	0.01

\*—수소기체통로의 출구와 산소기체통로의 입구를 막은 상태

표 4. 650℃에서 시간에 따르는 기체통로에서의 질소기체압력의 변화

시 간/min	0	10	20	30
수소입구압력/MPa	0.05	0.05	0.05	0.05
수소출구압력/MPa	0.05	0.05	0.05	0.05
산소입구압력/MPa	0.05	0.05	0.05	0.05
산소출구압력/MPa	0.05	0.05	0.05	0.05
수소입구압력*/MPa	0.05	0.05	0.05	0.05
산소출구압력*/MPa	0.05	0.05	0.05	0.04

\*—수소기체통로의 출구와 산소기체통로의 입구를 막은 상태

표 3, 4에서 보는바와 같이 방온도에서는 전해질이 고체상태로 존재하면서 일정한 기공성을 가지는것으로 하여 수소전극과 산소전극사이의 기밀 즉 격막을 통한 기체의 호상 통과특성이 좀 못하지만 용융탄산염연료전지의 동작온도인 650℃에서는 수소전극에서의 기밀과 산소전극에서의 기밀이 완전하게 보장된다.

### 맺 는 말

수소전극과 산소전극은 소성과 수소환원 및 소둔을 거쳐 완성된 전극으로 전지를 조립하고 전해질격막은 열처리전의 유연한 성질을 가지는 막상태로 전지를 조립하여야 한다.

용융상태의 전해질을 함유할수 있는 알루미늄산리튬박막과 용융상태에서 전해질로 거동할수 있는 탄산리튬분말과 탄산나트륨분말, 탄산칼리움분말의 혼합물의 질량비를 1:1.121로 보장하여야 전지조립후의 기밀특성을 보장할수 있다.

### 참 고 문 헌

- [1] R. Roshandel et al.; Energy, 91, 106, 2015.
- [2] A. H. Mamaghani et al.; Energy, 82, 650, 2015.
- [3] Xiuqin Zhang et al.; Renewable Energy, 80, 407, 2015.
- [4] Javad Yazdanfar et al.; Energy Conversion and Management, 98, 15, 2015.
- [5] A. Buonomano et al.; Applied Energy, 140, 146, 2015.

주체110(2021)년 1월 5일 원고접수

### Some Characteristics of Components of MCFC and the Cell Assembly Method

Ryu Kum Sik

The electrode of hydrogen and oxygen is not in situ calcined due to contraction during the calcination, hydrogen reduction and annealing process. However, the electrolyte matrix and the electrolyte film must surely be in situ calcined because the contraction coefficient is small and the brittleness becomes strong after calcination. The weight ratio of the matrix film and electrolyte film must be 1 : 1.121, thus the sealing characteristics would be ensured after cell assembling.

Keywords: MCFC, in situ calcination, assembling