

내부개질형 용융탄산염형 연료전지의 운전특성 연구

하홍용, 임태훈, 홍성안, 문형대*, 이호인*

한국과학기술연구원 전지·연료전지 센터, *서울대학교 공업화학과

A study on operation-characteristics of internal reforming molten carbonate fuel cell

Heung Yong Ha, Tae-Hoon Lim, Seong-Ahn Hong, *Hyeung-Dae Moon and
*Ho-In Lee

Battery and Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and
Technology

* Department of Chemical Technology, Seoul National University,

서론

내부개질형 용융탄산염 연료전지는 일반적인 연료전지가 갖는 고효율, 저공해, 모듈화 가능성 등의 장점 이외에도, 스택의 반응열을 열교환없이 직접 개질 반응에 이용하는 내부개질 특성 때문에 발전 설비의 단순화에 따른 추가 열효율의 상승이라는 장점을 갖는다. 또한 외부개질 용융탄산염 연료전지가 중앙집중식 대형 발전에 적합한 것과는 달리 내부개질형은 수십 MW 이하의 분산배치형 혹은 현장설치형에 더욱 적합하다는 특징이 있다[1,2].

일반적으로 내부개질의 형태는 촉매층과 anode가 같은 공간에 함께 존재하는 직접 내부개질형, 촉매층이 anode 전극실과 분리되어 있는 간접 내부개질형, 그리고 이들의 장점을 결합한 hybrid형으로 나눌 수 있으며, 개질형태에 따라 서로 다른 운전 특성을 보인다. 내부개질용 촉매는 내부개질형 용융탄산염 연료전지의 핵심 구성요소로 메탄의 전환율, S/C(Steam/Carbon) 비율 등을 결정짓는 매우 중요한 역할을 수행한다. 특히 촉매층이 anode와 함께 존재하는 직접개질의 경우, 전해질 증기에 의하여 촉매가 쉽게 비활성화되므로 적절한 촉매의 선택은 전지의 수명을 결정짓는다고도 할 수 있다.

KIST에서는 "5 kW급 내부개질형 용융탄산염 스택 개발"의 과제명으로 연구를 수행중에 있으며, 1 차년도('97)에는 단위전지의 설계, 단위전지 운전장치의 제작 및 운전, 내부개질 촉매의 평가 및 개질형태의 선정 그리고 내부개질 운전을 최적화하기 위한 운전변수의 설정 및 전지구조 개선에 관한 연구를 수행하였다.

실험

단위전지 운전에 사용된 전극 면적은 anode ; 11 cm x 11 cm, cathode ; 10 cm x 10 cm이었다. anode와 cathode에 공급되는 반응가스는 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 정량 공급하였으며, 물은 미량 정량 펌프를 사용하여 공급하였다. 물이 펄스형태로 불균일하게 공급되는 것을 방지하기 위하여 펄스 완

충용 튜브에 알루미나 불을 충전하였으며, 기화기에서 단위전지까지의 전체 배관을 150 ℃로 유지하여 물이 중간에서 응축되는 것을 방지하였다. 직접개질 및 간접개질용으로 두 가지 형태의 단위전지 몸체를 각각 제작하여 사용하였다. 직접개질용은 anode 몸체의 가스 통로부에 촉매를 충전할 수 있도록 channel 깊이를 외부개질용보다 더 깊게 한 것이며, 간접개질용은 단위전지와 별도로 anode 몸체의 가스통로를 촉매 충전실로 사용하는 형태로 제작하여 설치 및 운전이 간단하도록 하였다. 내부개질반응에 사용된 촉매는 현재 내부개질반응에 가장 널리 사용되고 있는 H사의 촉매(이하 HRC촉매)와 서울대학교에서 자체 제조한 촉매(이하 SRC촉매)를 사용하였다.

내부개질형 단위전지의 표준 운전조건은 외부개질형과 동일한 조건으로 하였으며, 자세한 운전조건은 표 1과 같다. 전지의 성능은 0에서 20 A까지 부하를 변동시킬 수 있는 정전류 발생장치를 사용하여 측정하였으며, 내부저항은 AC-impedance법을 사용하는 milliohm meter로 측정하였다. 가스조성은 gas chromatography를 사용하여 측정하였다. 장기 운전 동안에는 일정시간마다 내부개질 및 외부개질 조건에서 개회로전압(O.C.V.), 전지 성능, 내부저항 및 가스조성 변화를 측정하여 촉매를 비롯한 전지 구성요소들의 성능 변화를 추적하였으며, 전지성능이 0.7 V이하로 감소하거나 메탄전환율이 50 %이하로 떨어지면 운전을 중지하고 촉매 및 전지구성 요소들의 실험 후 분석을 수행하였다.

Table 1. Standard operating conditions

운전변수	내부개질형		외부개질형	
온도	650℃		650℃	
S/C	2.5 (3.0, 3.5)		해당 없음	
가스이용율	anode	cathode	anode	cathode
	0.4	0.4	0.4	0.4
가스조성	anode	cathode	anode	cathode
	CH ₄ :H ₂ O=1:2.5	air:CO ₂ =70:30	H ₂ :CO ₂ :H ₂ O=72:18:10	air:CO ₂ =70:30
압력	1기압		1기압	
면압	2kg/cm ²		2kg/cm ²	

결과 및 토론

내부개질 촉매 반응활성 평가 결과에 의하면 10 cm x 10 cm 단위전지를 표준운전조건에서 운전하기 위한 촉매의 충전량은 HRC촉매와 SRC촉매 모두 약 0.7 g에 불과하나, 전해질 증기에 의한 반응활성 감소를 고려하여 4, 6, 19, 24 g의 HRC촉매를 단위전지에 충전하여 운전하였다. 필요량의 약 9배인 6 g까지 촉매량을 증가시켜도 촉매의 종류와 상관없이 내부개질에서의 단위전지 성능은 매우 낮거나 거의 측정이 불가능한 상태이었다. 특히, 단위전지 HRC촉매 4 g을 사용한 경우 외부개질상태에서의 성능은 0.8 V 이상으로 정상적인 결과를 보였으나, 약 100시간 이후부터는 내부개질에서 개회로전압과 전지 성능이 급격한 하락을 보였다. 이것은 전지 구성요소의 문제가 아닌 탄산염 증기에 의한 촉매 피독

에 의해 직접내부개질형 연료전지의 수명이 결정됨을 나타내는 것으로, 실험 후 촉매 분석 결과에서도 다량의 전해질 특히 칼륨이 촉매층에서 검출되어 이러한 사실을 확인할 수 있었다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이, 24 g(70 mg-Ni/cm²)의 촉매를 충전하여 내부개질로 단위전지를 운전한 결과, 800 시간 동안 150 mA/cm²의 전류밀도에서 800 mV이상의 높은 성능을 얻을 수 있었고, 1100 시간의 전체 운전시간 동안 외부개질 조건(H₂-wet-Air)으로 운전한 경우와 비슷하거나 8 mV 정도 높은 성능을 보임으로써 70 mg-Ni/cm²에 해당하는 촉매량을 사용하면 1000 시간 이상의 직접개질 운전이 가능함을 확인하였다. 전지의 내부저항의 경우, 800 시간 이후부터 급격히 증가하여 결국 전지의 정상적인 운전이 불가능해졌다. 그러나, 여전히 내부개질상태에서 얻을 수 있는 전지성능이 외부개질상태에서 얻을 수 있는 성능보다 높은 것으로부터, 전지 몸체를 Ni-Al로 코팅 처리하여 전지의 탄산염에 대한 부식 저항성을 높여 주면 내부개질반응으로 1000 시간 이상의 정상적인 전지 운전이 가능할 것으로 예상되었다.

한편, Fig. 2는 같이 가스조성 분석결과를 이용하여 메탄전환율, 수소선택도(생성된 H₂/반응에 소모된 CH₄), CO/CO₂ 비율을 계산하여 장기운전동안의 HRC 촉매의 반응활성 변화를 추적한 것이다. Fig. 2의 a)를 보면, 무부하(개회로전압) 운전시 300 시간까지 메탄전환율, 수소선택도 및 CO/CO₂ 비율은 초기상태를 그대로 유지하여 촉매의 비활성화가 크게 진행되지 않았음을 보여주었다. 특히 초기 수소선택도는 3.0으로 표준운전조건 설정시 2.7을 사용한 것보다 높게 나타나 내부개질 운전시의 성능이 외부개질시보다 높은 이유를 보여주고 있었다. 즉, 표준조건인 100 sccm으로 메탄을 공급하면 약 30 sccm의 수소가 더 생성되어 연료이용율을 약 5 % 낮춤으로써 약 8 mV정도의 성능 증가효과가 나타났다. 운전시간 300 시간 이후에는 촉매의 비활성화가 진행되어 무부하 운전시 초기 90 % 이상이었던 메탄전환율은 약 63 %로, 3이었던 수소선택도도 2정도로 감소하였다. 생성물 중의 CO₂에 대한 CO의 비(CO/CO₂)가 촉매 비활성화가 진행되면서 급격히 증가하여 이후 감소 안정화되는 양상을 보였고, 전류부하가 걸린 경우 증가폭이 더 큰 것을 관찰하였다. 일반적으로 전류가 흐르면 전기화학적으로 발생하는 수분에 의해 수분의 분율은 개회로 상태보다 높아지게 된다. 한편, 반응물 중의 수분 분압이 낮을수록 CO/CO₂ 비가 증가하였던 이전의 연구 결과를 고려하면, 전류 부하 유무에 따른 CO/CO₂ 비의 변화는 수분 이외의 다른 요소에 의해 영향받을 수 있었다. 결국, 이러한 CO/CO₂ 비의 변화는 촉매의 피독 메카니즘과 밀접한 연관이 있을 것으로 사료된다. 15A 부하 운전시에는 개질반응의 생성물인 수소가 전기화학반응에서 소모되어 개질반응을 촉진시키게 됨으로써 궁극적인 메탄전환율과 수소선택도는 초기상태를 유지하게 된다. 따라서, 실질적인 촉매의 비활성화가 진행되었음에도 불구하고 전지성능의 하락은 관찰되지 않았다. 300 시간 이후에 나타난 촉매 비활성화의 직접적인 원인이 전해질에 의한 피독때문임을 실험 후 수거한 촉매의 SEM, ICP, CHN 분석 등을 통하여 확인하였다. 한편, 탄산염 증기에 의한 촉매의 피독을 줄이기 위해 탄산염 증기

를 흡수하는 흡수층, 또는 탄산염 증기의 촉매층으로의 전달을 감소시키는 Ni 차 단막 등을 도입하여 촉매 피독을 막아보고자 하는 실험을 수행하였다.

Fig 3은 간접 내부개질 방식으로 운전한 단위전지의 장기 운전 결과이다. 운전시간의 경과에 따라 내부저항이 3 mOhm에서 7 mOhm으로 점차 증가하였고, 1500 시간 이후 개회로 전압이 44 mV정도 감소하는 것을 관찰하였고, 이로 인해 15 A 전류부하시 845 mV에서 706 mV로 전지 성능이 서서히 감소하였다. 그러나, 이러한 현상은 다른 외부개질 운전에서 자주 관찰되었던 전지요소의 degradation과 부식저항의 증가에 기인한 성능 감소로서 내부개질반응 자체에 의한 성능 감소는 아니었으며, 보다 장기적인 촉매성능 검증을 위해서는 전지요소의 개선 및 Ni-Al 코팅을 통한 내부 부식저항의 억제가 필요하였다.

Fig 4는 1800 시간의 전지 운전 동안 촉매활성의 변화를 도시한 그림이다. 전류부하 유무에 관계없이 95 % 이상의 높은 메탄전환율을 유지하였으나, 600 시간에서 1100 시간 경과시 수소선택도가 3.4에서 2.7로 감소하였다. 시간의 경과에 따른 수분공급량이 일정하였고, 전해질 증기의 촉매 접촉이 불가능한 간접내부개질반응에서 예상되는 촉매 변성의 원인으로는 Ni 입자의 소결을 들 수 있으며, 현재 이 부분에 대한 검증을 진행하고 있다. CO/CO₂의 비는 직접개질반응 때와 비슷하게 촉매가 비활성화되는 동안 증가하였다가 다시 안정화되었다. 다만 직접개질 운전시와 달리 증가폭이 0.9 정도로 상대적으로 작았으며 다시 초기의 낮은 값으로 안정화되었다. 간접개질방식으로 운전하여도 일정 정도의 촉매의 비활성화는 진행되었으나, 전류부하 유무에 관계없이 전지운전에 필요한 촉매활성을 유지하고 있음으로써 수 천시간 이상의 장기운전이 가능할 것으로 판단된다.

결론

1. 단위전지 운전 결과, HRC촉매와 SRC촉매의 내부개질형 용융탄산염 연료전지에 대한 활용 가능성을 확인하였다.
2. 직접개질 운전에서는 촉매의 사용량을 70 mg-Ni/cm²로 하였을 때, 800 시간까지 800 mV 이상의 성능을 갖는 단위전지 운전이 성공하였다.
3. 직접개질 운전 후의 촉매 분석 결과, 촉매 비활성화의 주원인이 탄산염 증기의 접촉에 의한 피독임을 확인하였고, 전해질 침적 방지법의 개발 혹은 전해질 내피독성이 강한 촉매의 개발이 장기운전 달성의 필요조건임을 알 수 있었다.
4. 간접개질, 표준운전 조건에서 초기성능 840 mV 이상, 1800 시간까지의 장기운전시 78 mV/1000 hr의 성능 저하율을 갖는 단위전지 운전이 성공하였다. 장기적인 촉매성능 검증을 위해서는 Ni-Al 코팅을 통한 내부 부식저항의 억제가 필요하였다.

참고문헌

1. Linden D., "Handbook of Batteries and Fuel Cells", McGraw-Hill, 1984.
2. Shores D., Maru H., Uchita I., and Selman J. R., "Proceedings of the 3rd International Symposium on Carbonate Fuel Cell Technology", 1993.

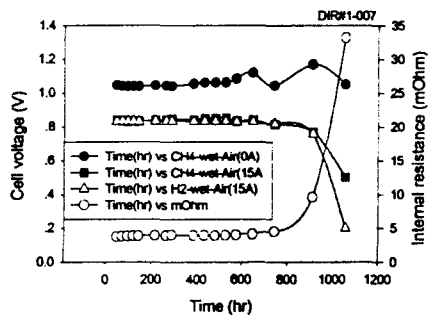
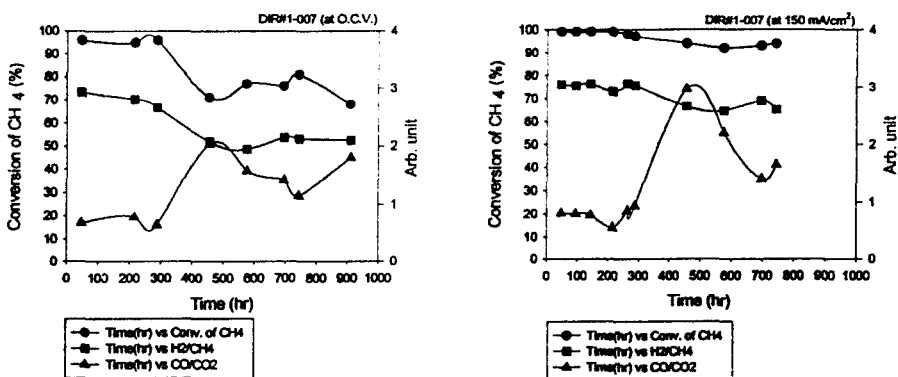


Fig. 1. Long-term performance of DIR single cell with 70 mg-Ni/cm² of catalyst loading



(a) at O.C.V.

(b) at 150 mA/cm²

Fig. 2. Degradation of catalytic activity with operation time in the DIR condition, (a) at O.C.V. and (b) at 150 mA/cm².

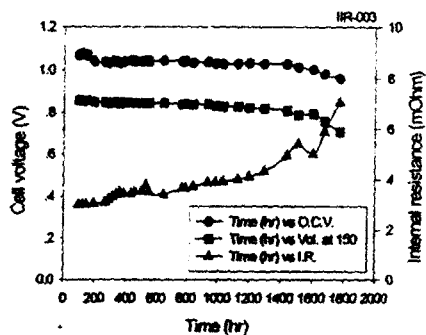
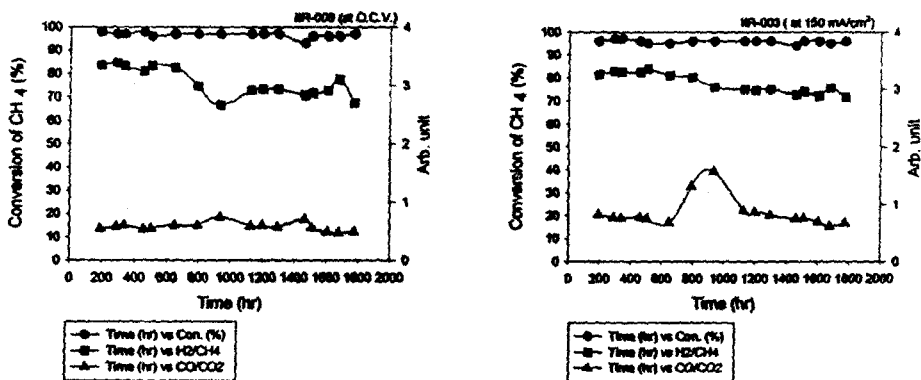


Fig. 3. Long-term performance of IIR single cell with 11 mg-Ni/cm² of catalyst loading



(a) at O.C.V.

(b) at 150 mA/cm²

Fig. 4. Degradation of catalytic activity with operation time in the IIR condition, (a) at O.C.V. and (b) at 150 mA/cm².

Table 4. Test results of 10cm x 10cm single cell operations

Cell No.	Type of reforming (catalyst)	Weight of catalyst	Purpose of operation	Endurance (hr)	Cell performance(mV)			
					Initial		Final	
					O.C.V.	15 Amp.	O.C.V.	15 Amp.
DIR-001	DIR(SRC-1)	2.5 g	Amount of catalyst	800	1,053 ^a (1,079) ^b	437 (391)	1,034 (1,059)	594 (646)
DIR-002	DIR(HRC)	4.0 g	Amount of catalyst	192	1,046 (1,059)	771 (793)	1,026 (1,070)	- (817)
DIR-003	DIR(HRC)	6.0 g	Amount of catalyst	168	902 (1,052)	- (792)	- (1,046)	- -
DIR-004	DIR(HRC)	24.0 g	Amount of catalyst	1,056	1,047 (1,060)	841 (833)	1,148 (1,054)	770 (758)
DIR-005	DIR(HRC)	4.4 g	Edge sealing by Ag paste	216	1,045 (1,059)	808 (796)	1,030 (1,045)	- (705)
DIR-006	DIR(HRC)	4.8 g	Edge sealing by Ni paste	408	849 (1,044)	- (820)	- (1,034)	- (745)
DIR-007	DIR(SRC-1)	3.0 g	Carbonate vapor absorption layer [Al(OH) ₃ , 7 g]	72	- -	- -	- -	- -
DIR-008	DIR(HRC)	4.0 g	Carbonate vapor absorption layer [Al(OH) ₃ , 11 g]	360	1,149 (1,067)	517 (805)	1,241 (1,059)	- (646)
DIR-009	DIR(SRC-1)	4.5 g	Carbonate vapor absorption particle [Al(OH) ₃ , 13.5 g]	48	884 (1,073)	- (838)	- (1,076)	- (838)
DIR-010	DIR(HRC)	5.0 g	Carbonate vapor barrier by Ni plate, during operation	168	1,049 (1,075)	718 (703)	1,108 (1,058)	606 (735)
IIR-001	IIR(HRC)	5.7 g	Test of operation condition	120	1,104 (1,058)	- (712)	- -	- -
IIR-002	IIR(HRC)	4.0 g	Long term test	1,152	1,049 (1,058)	842 (829)	1,121 (1,055)	706 (682)
IIR-003	IIR(HRC)	4.0 g	Long term test	1,776	1,031 (1,056)	845 (837)	957 (987)	706 (744)

* DIR : Direct Internal Reforming, IIR : Indirect Internal Reforming.

* a : measurement at the condition of internal steam reforming.

* b : measurement at the condition of external steam reforming.

A. 외부개질 운전 성능

그림 1 운전 장치도

그림 2 운전 장치 사진

그림 3 단위전지 설계도(직접 내부개질 포함)

- 그림 4 외부개질 운전 성능 데이터
- 그림 5 연료 이용율
- 그림 6 전해질 로스 분석표

B. 직접 내부개질 운전 성능

- 그림 7 촉매 장착 사진
- 그림 8 촉매량 예상치
- 그림 9 운전 결과 표
- 그림 10 운전 성능 데이터 (HRC)
- 그림 11 촉매 성능 데이터 (HRC)
- 그림 12 운전 성능 데이터 (SRC)
- 그림 13 촉매 성능 데이터 (SRC)
- 그림 14 연료 이용율
- 그림 15 평형 전환율
- 그림 16 전해질 loss 분석표
- 그림 17 시료 채취 위치 그림
- 그림 18 촉매의 전해질 흡수량 분석표
- 그림 19 촉매 성능 vs. 전해질 흡수량

C. 간접 내부개질 운전 성능

- 그림 20 단위전지 설계 도면(간접 내부개질)
- 그림 21 운전 결과 표
- 그림 22 운전 성능 데이터 (HRC)
- 그림 23 촉매 성능 데이터 (HRC)
- 그림 24 촉매 분석 (BET, TEM, CHN)
- 그림 25 촉매량 감소에 따른 활성