〈학술논문〉 DOI:10.3795/KSME-B.2008.32.12.963

중·저온형 고체산화물 연료전지에서 연료로 공급되는 CO 와 H_2 가 성능에 미치는 영향

박 광 진* · 배 중 면†

(2008 년 9 월 4 일 접수, 2008 년 10 월 30 일 수정, 2008 년 11 월 3 일 심사완료)

Performance Behavior by H_2 and CO as a Fuel in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell (IT-SOFC)

Kwangjin Park and Joongmyeon Bae

Key Words : Solid Oxide Fuel Cell(고체 산화물 연료전지), Carbon Monoxide(일산화 탄소), Carbon Deposition(탄소 침적), Electrochemical Impedance Spectroscopy(전기화학 임피던스), Power Density(전력 밀도)

Abstract

The performance behavior of solid oxide fuel cell using H_2 and CO as fuels was investigated. The power densities and impedance results showed a little variation as the ratio of H_2 and CO changed. However, when the pure CO was used as a fuel, area specific resistance (ASR), especially low frequency region, was increased. This might be due to carbon deposition on anode. The maximum power density was 60% lower using CO than using H_2. Carbon deposition reduced after constant current was applied. The SOFC performance was recovered from the carbon deposition after applying constant current during 100h.

1. 서 론

연료전지는 내연기관을 대체할 수 있는 에너지 전환 장치로 각광을 받으며 많은 연구가 진행되고 있다.(1) 연료전지 종류 중 고체산화물 연료전지 (Solid oxide fuel cell, SOFC)는 높은 전력밀도와 고효율의 장점 때문에 가정용 발전 시스템(RPG) 이나 분산 발전 시스템으로 활용할 목적으로 활발히 연구 중이다.(1,2) SOFC 는 고온의 작동 온도로 인하여 전극의 활성도가 높기 때문에 귀금속 촉매를 사용하지 않아도 될 뿐만 아니라 수소, 일산화 탄소(CO) 및 메탄(CH_4)같은 다양한 연료를 다양하게 사용할 수 있는 장점이 있다.(3~5) 이러한 가스들은 중질탄화수소(Heavy hydrocarbon)를 개질하여 얻을 수 있다. 하지만 CO 및 CH_4 가 연료로 사용될 경우 산화 및 분해되는 과정에서 탄소가 발생되는 경우가 많다. 이렇게 생성된 탄소는 연료극(Anode)의 Ni 위에 쌓여 반응할 수 있는 공간을 줄이게 된다. K. Eguchi 의 연구에서 CH_4 를 직접 연료로 사용하여 공기극에 탄소가 침적되는 것을 관찰하였다.(3) Shao 의 연구에서는 탄소 침적으로 인하여 성능이 저하되는 것을 관찰하였다.(4) CH_4 가 SOFC 의 연료로 사용될 때 생성되는 탄소 침적 및 성능 변화에 대한 연구는 많지만, CO 에 의한 탄소 침적 및 성능 변화에 초점을 맞춘 연구는 다소 미비하다.

본 연구는 H_2 와 CO 가 SOFC 의 연료로 사용되었을 경우 성능변화를 관찰하였다. 특히 연료로써 CO 만 공급될 경우 연료극의 탄소 침적과 그에 따른 성능 변화를 측정하였다. 또한 장시간 전류 인가에 따른 성능 변화를 토대로 연료극 표면의 탄소 침적 변화에 대한 예측을 하였다.

† 책임저자, 회원, 한국과학기술원 기계공학과
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
TEL : (042)350-3045 FAX : (042)869-8207
* 한국과학기술원 기계공학과

2. 실 험

2.1 단전지 제작

단전지는 전해질 지지체형 SOFC 로 제작 되었다. 전해질 지지체를 제작하기 위하여 $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_2$ (CGO91) 분말로 제작된 전해질 팰랫을 이용하였다. CGO91 팰랫은 CGO91 분말을 95kgf/cm^2 의 압력으로 누른 후 1500℃에서 4 시간 소결하여 1.3mm 두께로 제작하였다. 팰랫에 전극을 코팅하기 전에 표면의 불순물을 제거하기 위해 불산을 이용하여 30 초간 에칭(etching)하였다. 연료극은 NiO 와 CGO91 을 6:4 질량 비율로 섞어 제작하였다. 섞여있는 연료극 물질을 연구실에서 제작된 잉크를 섞어 스크린 프린팅 방법을 이용하여 전극을 제작하였고 1300°C 에서 2 시간 소결하였다. 공기극은 연료극과 같은 방법으로 $Pr_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.7}Mn_{0.3}O_3$ (PSCM3773) 페로브스카이트 구조의 물질을 이용하여 제작하였고 1200°C 에서 1 시간 소결하였다. 제작된 연료극과 공기극의 두께는 30 ㎛ 이고, 공기극의 활성면적은 0.785cm^2 이다. 제작된 SOFC 셀은 성능 측정을 하기 위해 Fig. 1 에 표현된 측정장치에 장착되었다. H_2 및 CO 는 25°C 의 버블링 타입의 가습장치를 통과하여 연료극으로 공급되었고 공기는 공기극 반응물로 공급되었다. 연료극으로 들어가는 연료는 총량이 100ml/min(STP)으로 공급되도록 H_2 와 CO 의 비율을 1:1, 1:2, 2:1 로 변화시키면서 공급시켰고, 공기는 150 ml/min 으로 공급되었다. 전류 밀도 변화에 따른 전압 및 전력 측정은 430°C~620°C 로 온도를 변화시키면서 측정하였다.

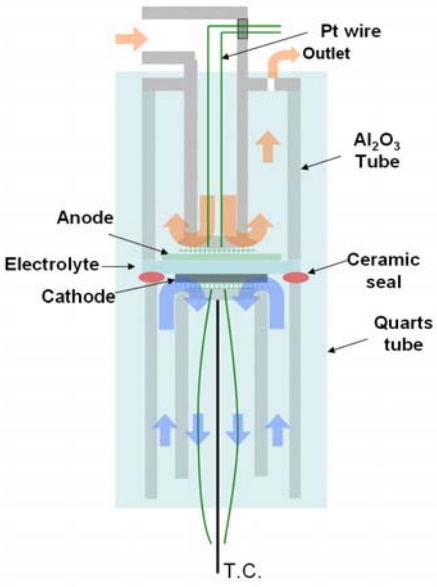


Fig. 1 Schematic description of single cell test setup

2.2 측정 방법

전극의 전기화학 반응 특성 파악을 위해 Solartron 1260 장비를 이용하여 5MHz ~ 100mHz 주파수 대역의 EIS(electrochemical impedance spectroscopy)를 측정하였다. EIS 는 OCV 상태에서 측정하였으며, 50mV 의 AC 전압을 이용하였다. 전기로를 이용하여 시편의 온도를 유지 및 변화시켰고 4 단자(4 probe) 방법을 이용하여 측정 선의 저항 값을 배제하였다. 측정된 시편의 EIS 데이터는 Z-view 를 이용하여 분석 및 등가회로를 구성할 수 있었다. 전극의 두께 및 전해질과의 접촉면을 관찰하고 전극의 미세 구조를 관찰하기 Hitachi 사의 SEM (scanning electron microscope)을 이용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 열역학

열역학적 평형 조성은 Gibbs free energy 최소화 법칙을 이용하여 계산할 수 있다. Gibbs free energy 는 아래 식 (1)과 같이 정의 할 수 있다.

$$G = U + P \cdot V - T \cdot S = H - T \cdot S = \sum \mu_i \cdot n_i \quad (1)$$

Gibbs free energy 압력, 온도, 그리고 물질의 함수이기 때문에 식 (2)와 같은 관계를 갖는다.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T} dn$$
$$= -SdT + VdP + \sum \mu_i \cdot n_i \quad (2)$$

만약 온도와 압력이 일정한 상태에서 반응이 일어난다면 아래 식 (3)과 같이 Gibbs free energy 최소화 법칙을 이용하여 평형 조성을 계산할 수 있을 것이다.

$$dG = d\xi \cdot \sum \nu_i \cdot \mu_i = 0 \quad (3)$$

CO 를 연료로 사용함에 따른 탄소 생성 정도를 알아 보기 위하여 열역학 평형 조성 변화를 계산하였다. Fig. 2 는 97% CO 와 3% H_2O 의 열역학적

평형조성 변화를 나타낸다. CO_2 의 생성량과 C 의 생성량이 비슷하다. 이는 아래 식 (4)과 같은 반응물로 공급된 CO 가 열역학 적으로 안정된 CO_2 로 바뀌면서 남은 C 가 탄소로 생성되는 것이다.

$$2CO \rightarrow C + CO_2 \qquad (4)$$

열역학 조성 변화를 봤을 때 CO 만 연료로 공급될 경우 연료극 표면에 탄소가 다량 침적 될 것이며 이로 인해 성능이 저하 될 것을 예상할 수 있다.

3.2 수소 공급에 따른 IV 변화

Fig. 3 은 온도 변화에 따른 impedance spectra 결과를 나타낸다. impedance spectra 는 크게 2 가지 Ohmic 저항 부분 (R_S)과 Polarization 저항 부분 (R_P)으로 나뉘어 질 수 있다. R_S 는 Fig. 3 의 impedance spectra 의 x 축과 만나는 곳의 크기를 통하여 확인할 수 있고, R_P 는 R_S 부분을 제외한 나머지 부분의 저항 값을 나타낸다. 특히 R_P 는 전기화학 반응에서 ion 의 농도 차이에 의해 pseudo-capacitance 영향이 나타난다. R_S 는 앞선 연구에 의하면 전해질의 저항이 대부분을 차지하며 전해질 두께의 함수로 표현된다고 한다.[6] Table 1 은 CGO91 의 전도도와 전해질의 두께를 이용해 식 (5)에 대입하여 계산된 저항 값을 나타낸다.

$$R(resis\tan ce) = \frac{t(thickness)}{\sigma(conductivvity)\cdot A(area)} \qquad (5)$$

계산된 저항 값과 R_S 값이 유사함을 알 수 있다. R_P 는 대부분 공기극의 산소의 산화 환원 반응에 의해 지배되는 값이라고 한다.[7] R_S 는 연료전지에 인가되는 전류밀도가 증가할수록 ohmic 저항에 의해 전압 강하를 발생시킨다. R_P 는 분극 저항으로써 낮은 전류 밀도에서의 전압강하를 유발한다. Fig. 4 는 수소를 연료로 사용함에 따른 성능 변화를 나타낸다. 430°C 의 OCV 는 1.13V 로 열역학 으로 계산된 OCV 의 1.15V 에 매우 근접한 갑을 나

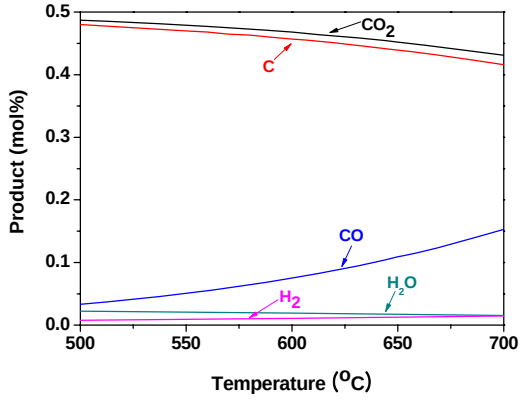


Fig. 2 Thermodynamic equilibrium yields of CO

Table 1 Resistance of CGO91

	520 °C	575 °C	620 °C
$R_s(\Omega\cdot cm^2)$	5.96	3.25	2.11
Calculated R ($\Omega\cdot cm^2$)	9.99	6.1	4.29

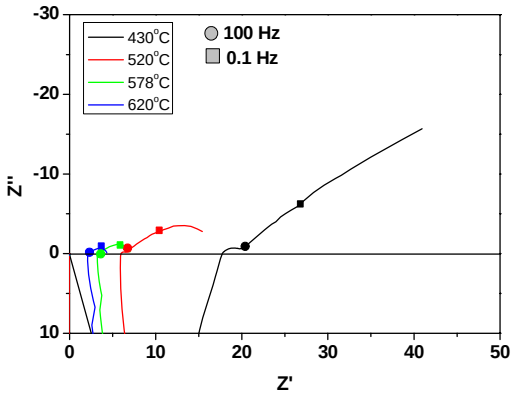


Fig. 3 Impedance spectra of the single cell with the various temperatures

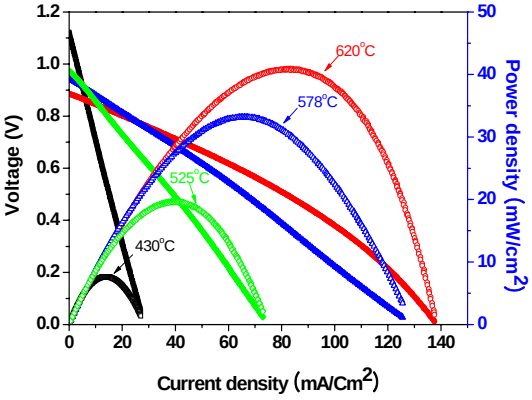


Fig. 4 Voltage and power density vs. current density of SOFC single cell using hydrogen

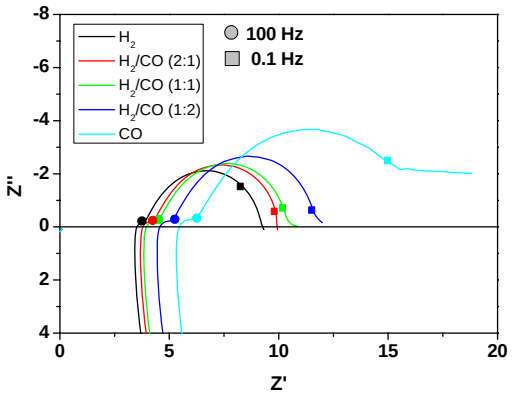


Fig. 5 Impedance spectra of the single cell for various H_2/CO ratio at 578°C

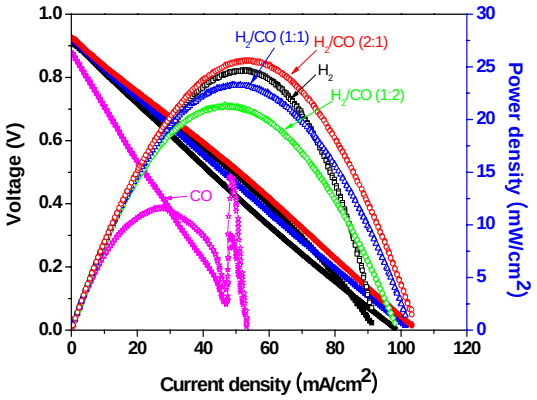


Fig. 6 Voltage and power density vs. current density for various H_2/CO ratio at 578°C

타내는 것을 알 수 있다. 이를 통해 단전지 측정시 밀봉이 잘 되었다는 것을 확인할 수 있다. 하지만 온도가 올라갈수록 급격하게 전압이 감소하여 620°C 에선 0.88V 가 되는 것을 확인할 수 있다. 열역학적으로 온도가 100°C 상승함에 따라 Gibb's free energy 의 감소로 인하여 약 0.02V 의 OCV 감소가 발생된다. 하지만 측정된 OCV 는 이보다 훨씬 빠르게 감소되었다. 이는 Ceria 계열의 전해질 특성 때문이다. Ceria 계열의 전해질은 온도가 올라 감에 따라 식 (6)과 같은 반응이 진행되어 전해질이 전자 전도도를 갖게 된다.

$$Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+} + e^{-} \qquad (6)$$

이렇게 발생된 전자 전도도는 600°C 에서 약 $4.9X10^{-4}$ S/m 가 된다.[8] 이 값은 이온 전도도에 비해 매우 낮은 값이지만 전자 전도도에 의해 발생된 작은 내부 전류로 OCV 가 급격히 떨어지게 되는 것이다. 온도에 따른 최대 출력은 525°C 에서 19.7mW/cm^2 이고 620°C 에서 40.9mW/cm^2 이다. 최대 출력이 매우 낮은 이유는 SOFC 의 두꺼운 전해질 때문이다. 전해질의 두께를 25μm 정도로 얇게 할 경우 R_s 의 값이 1/100 로 줄어들게 되어 최대 출력 밀도가 300mW/cm^2 @600°C 이상으로 올라갈 수 있을 것이다.

3.3 H_2와 CO 비율 변화에 따른 출력 변화

Fig. 5 는 578°C 의 작동 온도에서 H_2 와 CO 의 비율 변화에 따른 impedance spectra 를 나타내고, Fig. 6 은 I-V 곡선 및 I-P 곡선을 나타낸다. CO 의 비율이 증가함에 따라 R_S 의 값이 증가하지만 R_P 의 값은 거의 변화가 없음을 확인할 수 있다. 증가된 R_S 때문에 성능도 약간씩 감소하지만 큰 변화가 없음을 확인할 수 있다. Y. Matsuzaki et al.의 연구에 의하면 H_2 의 산화 반응은 CO 의 반응 보다 약 2~3 배 정도 빠르다고 한다.[9] 연료 속의 H_2 와 CO 비율이 변하여도 공급되는 수소의 양은 I-V 를 측정할 수 있는 양보다 많다. 따라서 공급되는 수소가 모두 반응에 참여하기 때문에 R_P 의 변화에 큰 차이 없는 것이다. 공급가스의 조성 변화가 있어도 R_P 와 R_S 의 저항 값의 변화가 적기 때문에 성능에는 큰 차이가 없는 것이다. 하지만 R_P 의 값을 보면 주파수가 낮은 곳의 값이 조금씩 증가하다가 CO 만 연료로 공급될 경우 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 앞선 연구에서 impedance spectra 의 주파수가 0.1Hz 보다 작은 영역은 가스 확산에 의해 영향을 받는다고 한다.[2] CO 의 양이 증가할수록 CO 에 의한 탄소 침적으로 연료극의 기공이 막혀 가스의 확산이 방해를 받기 때문에 낮은 주파수 영역의 저항이 증가하였다고 생각할 수 있다. 또한 이렇게 생성된 탄소로 인하여 접촉저항도 증가되었다. 이는 Fig. 5 의 impedance spectra 에서 R_S 가 조금씩 증가 한 것을 통하여 확인할 수 있다. 탄소침적으로 인하여 연료극에서 생성된 전자가 연료극 물질 뿐만 아니라 탄소 침적층을 지나가야 하기 때문에 접촉 저항이 증가하게 되는 것이다. CO 만 연료로 공급되었을 경우 탄소침적 때문에 성능이 급격히 감소되어 수소를

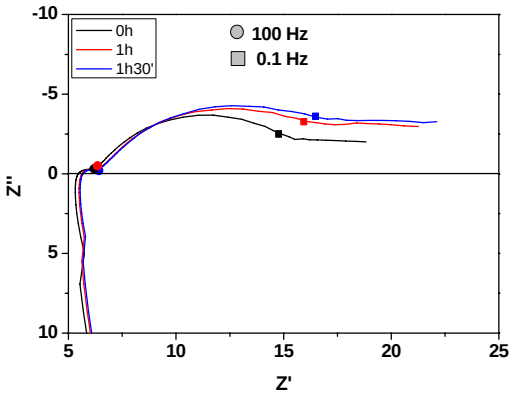


Fig. 7 Impedance spectra behavior of the single cell using CO as a fuel

연료로 사용하였을 때보다 최대 전력 밀도가 60% 이상 감소함을 확인할 수 있다.

3.4 CO 의 장시간 운전

Fig. 7 은 CO 만 연료로 공급하였을 때 시간 변화에 따른 impedance spectra 변화를 나타낸다. 1 시간이 지난 후에는 impedance spectra 의 변화가 거의 없다. 이는 1 시간 이후로 연료극에 탄소침적이 완전히 이루어져 더 이상 저항의 증가 및 I-V 변화가 없음을 알 수 있다. 완전히 탄소 침적이 된 단전지에 전류를 인가하여 공기극에서 전달되어 온 산소 이온(O^{-2})에 의하여 아래 반응 (7)과 같이 표면에 침적된 탄소를 산화시키기 위한 실험을 수행하였다.

$$C + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 \qquad (7)$$

Fig. 8 은 25.4mA/cm^2 의 일정한 전류를 인가함에 따른 전압의 변화를 나타낸다. 초기 약 4 시간 정도는 전압이 약간 감소하다가 5 시간 이후 전압이 조금씩 상승되는 것을 확인할 수 있다. 이는 앞선 반응 (3)과 같은 반응이 일어나 표면의 탄소가 산화되기 때문이다. 표면의 이러한 산화 반응은 천천히 발생되어 80 시간 운전 후에는 초기 수소로 작동시의 전압과 유사한 값까지 상승되었다. 80 시간 이후에는 전압의 안정된 값을 보이는 것을 확인할 수 있다. Fig. 9 와 10 은 각각 100 시간 운전 후 impedance spectra 와 I-V 곡선을 나타낸 다. Fig. 9 에서 100 시간 운전 후의 impedance 에서 0.1Hz 보다 낮은 주파수 영역이 운전 처음보다 급격히 줄어들었다. 하지만 아직 탄소에 의한 영향

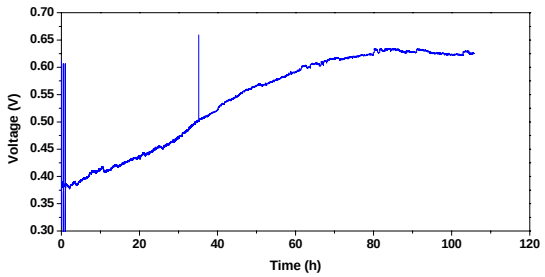


Fig. 8 Changes in voltage at current density 25.4 mA/cm^2

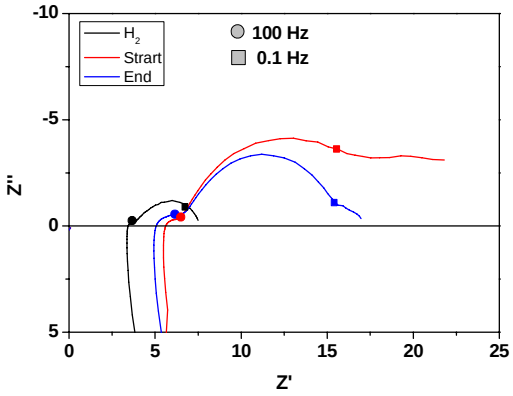


Fig. 9 Impedance spectra behavior before and after experiment

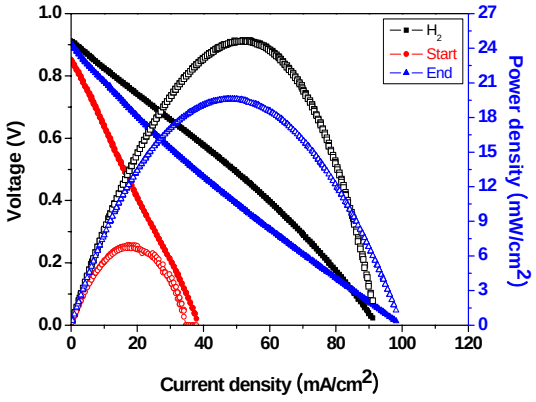
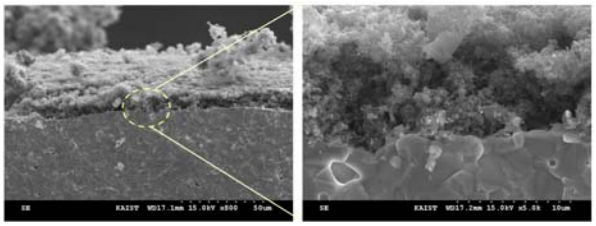
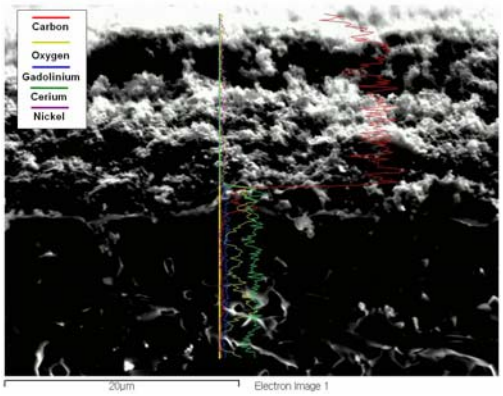


Fig. 10 Voltage and power density vs. current density before and after experiment

이 남아 있기 때문에 수소를 사용했을 경우와 달리 뒤쪽의 gas diffusion 에 의한 영역이 남아 있다. 또한, R_S 값도 줄어들어 있는 것을 확인할 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 11 (a) SEM images of the fractured single cell, and (b) EDX spectrum of single cell after experiment

하지만 수소를 사용하였을 때 보다는 R_S 뿐만 아니라 저항 값도 크다. 이것은 CO 의 oxidation reaction 이 앞서 말한 바와 같이 수소의 산화 반응보다 느리기 때문에 크게 나타난 것으로 생각할 수 있다. OCV 및 출력에서도 초기 CO 를 사용하였을 때보다 많이 향상되었다.

Fig. 11 은 운전 후의 SEM image 및 EDX(Energy Dispersive X-ray Micro Analyzer) 결과를 나타낸다. SEM 결과를 보면 anode 층위에 얇은 층이 있는 것을 알 수 있다. 이는 EDX 를 통한 성분 분석을 통하여 위에 덮여있는 물질이 탄소임을 확인하였다. 탄소침적 층 밑에는 탄소는 거의 발견되지 않고 anode 물질인 NiO 와 CGO 만 남아 있는 것을 알 수 있다. 100 시간 후의 impedance spectra 결과 및 IV 결과에서 말한 바와 같이 전류를 인가에 따라 anode 내부에 침적 되었던 탄소는 식 (3)과 같은 반응에 의해 모두 산화되었고 표면의 탄소 침적만 되어 남아 있음을 확인하였다.

4. 결 론

H_2 와 CO 를 연료로 사용되었을 경우 성능변화에 대해서 관찰하고 만약 CO 만 연료로 공급될 경우 연료극의 탄소 침적과 그에 따른 성능 변화를 관찰하였다. 또한 장시간 전류 인가에 따른 성능 변화를 토대로 연료극 표면의 탄소 침적 변화에 대한 예측하였다. H_2 와 CO 의 비율이 변함에 따라 성능의 큰 변화는 없었다. 하지만 순수 CO 만 넣었을 경우 impedance 의 ASR 값이 증가하였다. 열역학적 평형에 따라 탄소 침적이 발생되었기 때문이다. 성능 또한 다른 것에 비해 최대 60%정도 낮은 성능을 보였다. 이는 CO 의 반응이 느린 이유뿐만 아니라 탄소 침적 때문이다. 침적된 탄소를 제가 하기 위해서 장시간 운전을 하였을 경우 공기극에서 전기화학 반응에 의해 공급된 oxygen ion 때문에 연료전지의 성능이 회복 회복되었다.

후 기

본 연구는 산업 자원부에서 주관하는 최우수 실험실 사업 및 “5kWe 열병합 SOFC 발전 시스템 개발” 과제의 지원을 받아 수행된 연구 결과 입니다. 이에 감사 드립니다.

참고문헌

(1) Park, K., Ji, H. and Bae, J., 2006, “Study of Operation for Hybrid PEM Fuel Cell and Supercapacitor,” *Trans. of the KSME (B)*, Vol. 30, No. 8, pp. 756~763.

(2) Hibino, T., Hashimoto, A., Inoue, T., Tokuno, J., Yoshida, S. and Sano, M., 2000, “A Low Temperating-Temperature Solid Oxide Fuel Cell in Hydrocarbon-Air Mixtures,” *Nature*, Vol. 288, pp. 2031~2033.

(3) Eguchi, K., Kojo, H., Takeguchi, T., Kikuchi, R. and Sasaki, K., 2006, “Fuel Flexibility in Power Generation by Solid Oxide Fuel Cell,” *Solid State Ionics*, Vol. 152-153, pp. 411-416.

(4) Shao, Z., Mederos, J., Chueh, W. and Haile, S., 2006, “High Power Density Single Chamber Fuel Cells Operated on Methan,” *J. Power sources*, Vol. 162 , pp. 589~596.

(5) Tietz, F., Haanappel, V.A.C., Mai, A., Mertens, J. and Stover, D., 2005, “Performance of LSCF Cathodes in Cell Test,” *J. Power Sources*, Vol. 165, pp. 20~22.

(6) Sin, A., Kopnin, E., Dubitsky, Y., Zaopo, A., Aricò, A.S., Gullo, L.R., Lar Rosz, D. and Antonucci, V., 2005, “Stabilisation of Composite LSFCO–CGO Based Anodes for Methane Oxidation in Solid Oxide Fuel Cells,” *J. Power Sources*, Vol. 145, pp. 68~73.

(7) Mauvy, F., Bassat, J.M., Boehm, E., Manaud, J.P., Dordor, P. and Grenier, J.C., 2003, “Oxygen Electrode Reaction on $Nd_2NiO_{4+\delta}$ Cathode Materials: Impedance Spectroscopy Study,” *Solid State Ionics*, Vol. 158, pp. 17~28.

(8) Pérez-Coll, D., Marrero-López, D., Ruiz-Morales, J.C., Núñez, P., Abrantes, J.C.C. and Frade, J.R., 2007, "Reducibility of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ in Prospective Working Conditions," *J. Power Sources*, Vol. 173, pp. 291~297.

(9) Matsuzaki, Y. and Yasuda, I., 2000, "Electrochemical Oxidation of H_2 and CO in a H_2-H_2O-CO-CO_2 System at the Interface of a Ni-YSZ Cermet Electrode and YSZ Electrolyte " Electrochem. Soc., Vol. 147, pp. 1630~1635.