

100W급 용융탄산염 연료전지 스택의 장기 운전 실험

남석우, 이갑수, 황정태*, 임태훈, 오인환, 윤성필, 홍성안, 임희천**
한국과학기술연구원, 삼성중공업*, 한전기술원**

Continuous Operation of a 100W-class Molten Carbonate Fuel Cell Stack

S.W. Nam, K.S. Lee, J.T. Hwang*, T.H. Lim, I.-H. Oh, S.P. Yoon,
S.-A. Hong, and H.C. Lim**
Korea Institute of Science & Technology,
Samsung Heavy Industry*, Korea Electric Power Research Institute**

서론

용융탄산염 연료전지(MCFC)는 600℃ 이상의 고온에서 작동되기 때문에 저온에서 작동되는 연료전지와는 달리 비싼 백금 촉매를 사용하지 않고도 반응을 가속화시킬 수 있으며, 고온에서 anode 측에서의 내부 반응이 가능하여 수소 이외에 천연가스 및 석탄 가스등의 다양한 연료를 사용할 수 있다는 장점이 있다. 또한 배출되는 양질의 폐열을 이용한 배열 회수 및 복합 발전이 가능하여 전체 발전 시스템의 효율을 향상시킬 수 있다. 따라서 MCFC는 차세대 발전 장치로서 선진국에서 많은 연구 개발이 이루어지고 있으며, 국내에서도 2kW급 스택 및 시스템을 위한 기본 기술이 완성 단계에 이르러 있다. 그러나 MCFC의 실용화를 위하여는 전지의 고성능화 및 대용량화와 아울러 장수명이 보장되어야 하며 그 기준을 선진국에서는 약 40,000시간으로 설정하고 있고, 단위전지의 성능 감소율은 5~10mV/1,000h를 목표로 하고 있다. 본 연구팀은 이전의 연구를 통하여 단위전지의 5,000시간 실험[1]과 100W급 스택의 1,000시간 실험[2] 및 2,000시간 실험[3]을 수행한 바 있으며, 장기 성능 실험시 분리판 wet seal 부분의 부식이 매우 심각하여 전지 성능이 크게 감소되었음을 확인한 바 있다. 본 연구에서는 MCFC의 수명 향상을 위하여 분리판에 부식 방지용 Al을 코우팅하여 사용하였으며, 이전 보다 안정된 실험 장치를 이용하여 100W급 스택의 연속 운전에 따른 성능 변화를 관찰하였다.

실험

본 실험에 사용된 스택은 십자흐름형 10단 스택으로 그 구성 과정은 이전 실험의 경우[2,3]와 동일하며, 스택 구성시 사용된 전극 및 전해질 matrix의 성분, 제조 방법, 선정 기준 및 기공 특성은 단위전지 실험의 경우[4]와 거의 동일하다. 전극 및 전해질 matrix는 tape casting 방법에 의하여 제조하였으며, anode는 1000℃, cathode는 700℃에서 각각 소성하여 사용하였다. 전해질 matrix는 green-sheet 상태로 사용하였으며, 전해질은 matrix 기공을 100%, anode 및 cathode의 기공을 각각 30% 채우는 양을 계산하여 주입하였다. 본 실험에서 분리판은 분리판은 10 mm 두께의 stainless steel 316L 판을 기계 가공하여 제작하였다. 사용된 정사각형 분리판에는 네 면에 모두 분배구(manifold hole)가 형성

되어 있어 anode 및 cathode에 십자흐름의 형태로 반응기체가 공급되었다. 분리판의 wet seal 부분에는 IVD(ion vapor deposition) 방법으로 Al을 10~30 μm 두께로 제조하였으며, 700 $^{\circ}\text{C}$, 수소 분위기에서 열처리하여 Al 확산층을 형성시킨 후 실험에 사용하였다. 적층이 완료된 스택은 개량된 100W급 스택 성능 실험 장치에 옮겨져 전처리 과정을 거친 후 성능 실험이 수행되었다.

결과 및 고찰

가. 연속 운전에 따른 스택의 성능 변화

그림 1에는 2,400시간의 운전 기간 동안 스택의 성능 변화가 도시되어 있다. 이 때 스택의 anode 부분에는 70.4% H_2 /17.6% CO_2 /12% H_2O , cathode 부분에는 70%공기/30% CO_2 의 혼합 기체를 각각 공급하였으며, 가스의 유속은 초기 수소 및 공기의 이용율이 60%인 상태에서 출발하여 600시간 운전 이후 가스 이용율이 25%인 상태로 되도록 유속을 점차로 증가하였다. 공급 가스의 유속을 증가시킨 이유는 스택 아래 부분의 몇 단위전지의 성능이 가스 이용율이 높은 상태에서 안정되지 않았기 때문이었다. 연속 운전시 전류밀도는 15A ($150\text{mA}/\text{cm}^2$)로 일정하게 유지하였으며, 개회로 전압 및 내부 저항을 측정할 경우에만 전류값을 변화시켰다. 그림 1에서와 같이 스택은 운전 시간 600시간 이후 안정한 성능을 나타내었으며, 15A의 전류에서 8V부근의 전압으로 120W의 출력을 계속 나타내고 있다. 운전 시간 1,000시간에서 2,000시간 사이에서 개회로 전압의 감소는 거의 없었으며, 이 기간 동안 전류밀도 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 성능의 감소율을 계산하면 단위전지 평균 15mV/1,000h로서 이전 스택의 53mV/1,000h에 비해 성능 감소율이 크게 낮아졌음을 알 수 있다. 그림 2와 그림 3에는 운전 기간 동안 스택의 내부 저항 및 anode 출구에서 가스의 농도 변화가 도시되어 있다. 스택의 내부 저항은 초기에 약간 감소하나 다시 완만히 증가하였으며, anode 출구에서의 가스 농도는 성능이 안정된 600시간 이후 변화가 거의 없었다. 이전 스택에서는 cathode 가스로 산소를 사용할 경우 공기를 사용할 때 보다 성능 감소율이 낮아 28mV/1,000h의 감소율을 나타내었다 [3]. 그러나 공기를 처음부터 사용한 본 실험에서는 성능 감소율이 이보다 훨씬 낮음을 알 수 있다.

나. 스택 내 단위전지의 성능 변화

운전 시간 1,000시간 및 2,000시간에서 스택 내 각 단위전지의 성능 분포를 나타내면 그림 4와 같다. $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 성능 분포에 관한 표준 편차는 81mV 정도로 이전의 스택의 11mV에 비해 분포가 매우 불균일함을 알 수 있다. 전체적으로 스택의 아래쪽에 위치한 단위전지의 성능이 낮고 분포도 불균일하였다. 각 단위전지의 성능 감소율 또한 균일하지 않아 가장 높은 감소율을 나타내는 단위전지 2번의 경우 성능 감소율은 60mV/1,000h였으며, 단위전지 5번의 경우는 오히려 성능이 점차로 증가하고 있고, 단위전지 8번의 경우에는 거의 변화가 없다. 그러나 이 기간 동안 각 단위전지의 개회로 전압은 거의 감소하지 않았다.

다. 성능 변화 요인의 분석

본 스택은 이전에 시험된 스택과는 달리 2,000시간 이상의 연속 운전에도 스택 내 각 단위전지의 개회로 전압에는 거의 변화가 없다. 이로 미루어 분리판 wet seal 부분의 부식 및 이로 인한 가스의 누출, 혼합 및 단락 등에 의한 성능의 감소는 일어나지 않았다고 판단되며, Al 확산층이 어느 정도 부식에 저항성이 있음을 알 수 있다. 운전 시간 1,000시간 이상에서 스택의 내부 저항이 크게 변

화하지 않았음을 고려할 때 성능 변화는 주로 전극의 구조 변화 또는 전해질 분포의 변화에 의한 전극 분극 손실량의 증가에 기인한다고 생각된다. 그러나 정확한 성능 감소 요인은 시험 후 분석을 통하여 밝혀져야 할 것이다.

결론

십자흐름형 100W급 스택을 제작하고 전류밀도 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 2,400시간 연속 운전에서 따르는 성능 변화를 관찰하였다. 운전 시간 1,000시간 정도에서 스택은 120W의 출력을 나타내었으며, 그 이후의 성능 감소율은 단위전지 평균 $15\text{mV}/1,000\text{h}$ 로서 이전 스택에 비해 감소율이 크게 낮아졌다. 이 기간 동안 스택 내 각 단위전지의 개회로 전압은 거의 감소하지 않았으며, 스택의 내부 저항은 초기에 약간 감소하나 다시 완만히 증가하였고, anode 출구에서의 가스 농도는 변화가 거의 없었다. $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 성능 분포에 관한 표준 편차는 운전 시간 1,000시간에서 81mV 정도로 이전의 스택에 비해 분포가 매우 불균일하였으며, 단위전지의 성능 감소를 또한 균일하지 않아 추후 균일한 구성 요소를 사용하고 각 단위전지 운전 환경의 차이를 최소화하여 성능 분포를 보다 균일하게 해야 함을 알았다.

참고 문헌

1. 홍성안, 오인환, 임태훈, 남석우, 이갑수, 윤성필 : "2kW급 MCFC 스택 개발", 한전기술연구원 보고서 (1994).
2. 남석우, 임태훈, 오인환, 이갑수, 윤성필, 홍성안, 임희천, 이창우, 선양국 : 화학공학 33, 559 (1995).
3. 임희천, 설진호, 류철성, 이창우, 홍성안 : 수소에너지 6, 53 (1995).
4. 임태훈, 이갑수, 남석우, 오인환, 홍성안, 임희천 : 화학공학 32, 498 (1994).

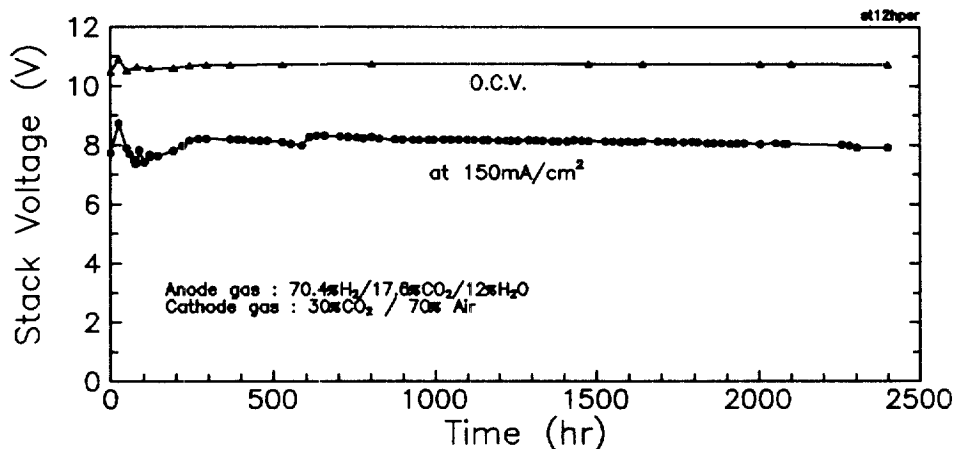


Figure 1 Variation of stack voltage during the continuous operation of a MCFC stack.

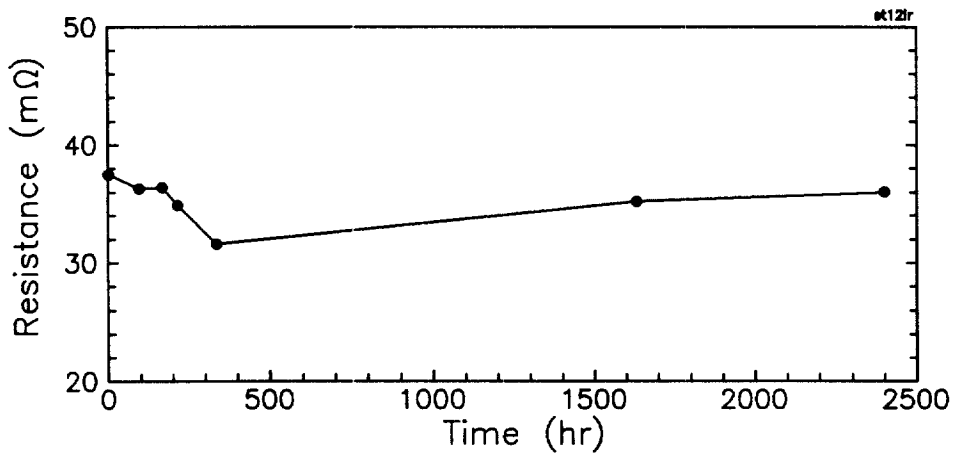


Figure 2 Variation of internal resistance of a stack during the continuous operation.

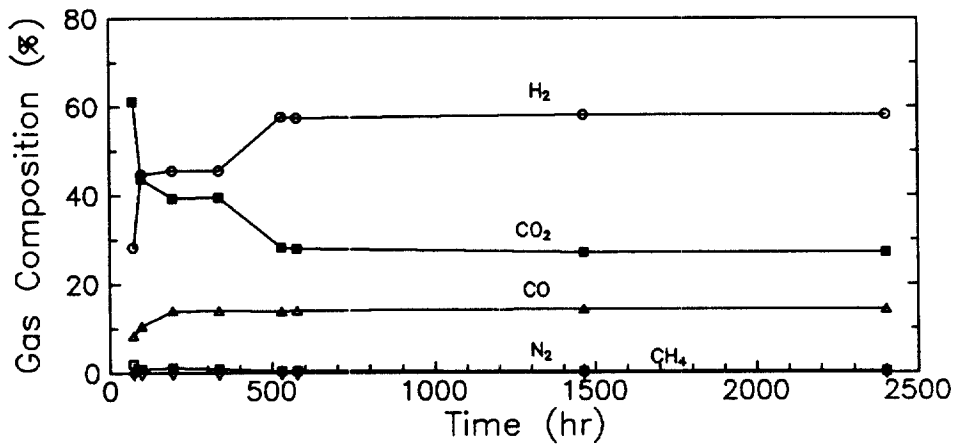


Figure 3 Variation of gas composition at the anode outlet of the stack during the continuous operation.

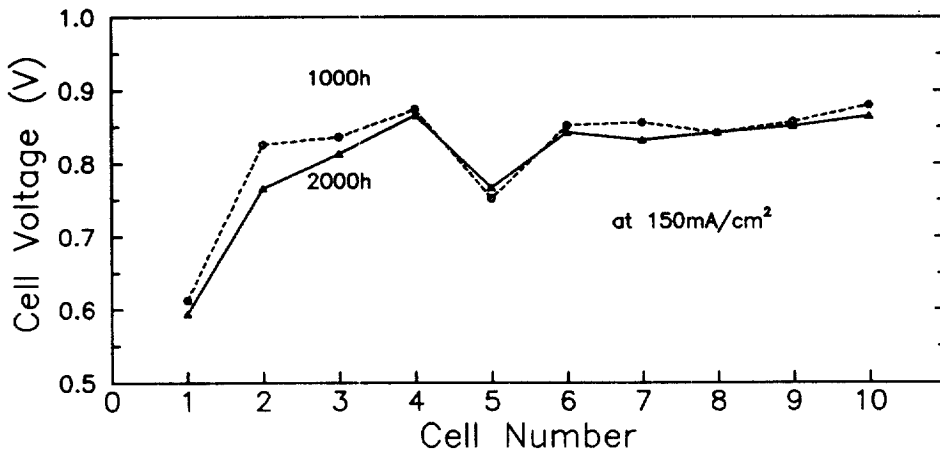


Figure 4 Distribution of cell voltages in a MCFC stack.