

평판형 고체산화물 연료전지의 운전 특성

송원선, 남석우, 임태훈, 오인환, 홍성안, 한영희*, 윤종민*, 한이섭*, 서일영*
한국과학기술연구원, 쌍용중앙연구소*

Performance of Planar Solid Oxide Fuel Cell

W.S. Song, S.W. Nam, T.H. Lim, I.-H. Oh, S.-A. Hong,
Y.H. Han*, J.M. Yun*, Y.S. Han*, and I.Y. Seo*

Korea Institute of Science & Technology, SsangYong Research Center*

서론

제3세대 연료전지라 불리는 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 용융탄산염 연료전지(MCFC)와 마찬가지로 고온연료전지에 속하여 800 °C 이상의 고온에서 작동되기 때문에 저온에서 작동되는 연료전지와는 달리 비싼 백금 촉매를 사용하지 않고도 반응을 가속화시킬 수 있으며, 고온에서 anode 측에서의 내부 반응이 가능하여 수소이외에 천연가스 및 석탄가스등의 다양한 연료를 사용할 수 있다는 장점이 있다. 또한 배출되는 양질의 폐열을 이용한 배열회수 및 복합발전이 가능하여 전체 발전 시스템의 효율을 향상시킬 수 있다. SOFC는 MCFC와는 달리 액체 전해질을 사용하지 않으므로 재료의 부식 문제 및 전해질 손실, 보충 문제가 없다는 장점도 있다. 그러나 MCFC 보다는 고온에서 작동되므로 사용가능한 재료에 제한이 있으며, 현재 열팽창 특성이 비슷한 고성능 재료를 선택하고, 안정한 구조로 제작하는 것이 개발의 관건이라 할 수 있다.

SOFC는 전지구성요소가 모두 고체이므로 다양한 형태로 제작이 가능하다. 현재까지 개발된 SOFC의 형태는 튜브형, 평판형 및 일체형으로 크게 나눌 수 있다. 1950년대 말부터 Westinghouse 社에서 개발되어온 튜브형 SOFC의 경우 현재 25kW 발전시스템의 실증 시험이 수행되고 있으며, SOFC 중 상용화 시기가 가장 빠를 것으로 예상되고 있다. 반면 평판형 및 일체형 SOFC는 유럽 및 일본을 중심으로 개발되고 있으며, 현재 소형 스택을 제작하여 성능을 시험하는 단계로, 튜브형 보다는 성능 및 구조에 있어서 안정성은 떨어지나, 대량 생산에 의한 경제성면에서는 튜브형 보다 우위에 있어 현재 제작 방법에 관한 많은 특허 및 논문이 발표되고 있다. 본 연구에서는 평판형 SOFC 전지구성요소를 제작하고, 단위전지를 구성하여 성능 실험을 수행하였으며, 여러 운전 변수에 대한 성능 변화를 조사하였다.

실험

본 실험에서 사용된 전지구성요소는 tape-casting 방법으로 제작하였으며, 제작된 anode, 전해질 및 cathode의 green sheet를 anode/전해질/cathode 층으로 결합한 후 동시소결하여 평판의 형태로 사용하였다. 단위전지의 성능을 평가하기 위하여 제작된 anode/전해질/cathode 층을 단위전지 몸체에 장착하고, 반응가스를 공급하며 전류-전압 관계를 측정하였다. 본 연구에서는 전극면적 7cm² 및 25cm²(5x5) 두가지 형태의 단위전지를 구성하여 성능 실험을 수행하였다. 7cm² 단위전지의 경우 전지 몸체는 alumina 튜브를 사용하였으며, 5x5 단위전지의 전지 몸체는 Inconel로 제작하였다. 백금망 및 백금선을 집전용으로 사용하였으며, 전지구성요소와 몸체와의 결합시에는 고온용 유리봉합제(glass sealant)를 사용하였다.

구성된 단위전지를 고온 전기로에 장착하고 성능 실험을 수행하였다. Anode

및 cathode 가스는 co-flow 의 형태로 연료전지에 공급되었다. 단위전지의 성능 측정시 anode 가스로는 H₂ 와 N₂ 를 사용하였으며 1.7% 의 수증기를 첨가하였다. Cathode 가스로는 공기 또는 O₂ 와 N₂ 혼합 가스를 사용하였다.

성능 실험 결과 및 고찰

가. 전류-전압 특성

전극면적 25cm²의 단위전지를 실험장치에 장착하고 전처리 과정을 거친 후, 1000℃에서 성능 실험을 수행하였다. Anode 및 cathode 가스의 공급 유속을 200cm³/min 으로 일정하게 유지하였을 경우 단위전지의 전류-전압 관계를 그림 1에 도시하였다. Cathode 가스로 산소를 사용하였을 경우 개회로 전압은 1.14V 이었으며, 5A (200mA/cm²) 에서의 전압은 0.85V 로 4.3W (0.17W/cm²)의 출력을 나타내었다. 한편 공기를 cathode 가스로 사용하였을 경우에는 개회로 전압이 1.10V, 5A 에서의 전압은 0.70V 로 이때의 출력은 3.5W (0.14W/cm²)이었다. 본 실험에서는 전류밀도 200mA/cm² 까지 성능 실험을 수행하였으며, 실험 범위 내에서 단위전지의 출력은 계속 증가하였다. 한편 전극면적 7cm²의 단위전지는 cathode 가스로 산소를 사용하였을 경우 개회로 전압은 1.10V 이었으며, 1.4A (200mA/cm²) 에서의 전압은 0.76V 로 1.06W (0.15W/cm²)의 출력을 나타내었다.

개회로 전압의 이론치는 다음과 같은 Nernst 식에 의해 결정되며,

$$E = E^0 + (RT/2F) \ln (P_{H_2} P_{O_2}^{0.5} / P_{H_2O}) \quad [1]$$

이 식에 실험조건을 대입하면 이론 개회로 전압은 산소사용시 1.14V, 공기 사용시 1.10V로 계산되어, 5x5 단위전지의 경우 개회로 전압의 측정값과 이론값이 일치하고 있음을 알 수 있다. 그러나 7cm² 단위전지의 경우 개회로 전압은 이론치보다 10~40mV 정도 낮아 전해질 또는 sealing 부분을 통한 가스의 혼합 및 누출이 약간 발생하는 것으로 판단된다. 5x5 단위전지의 경우 본 연구에서 목표로 하는 전류밀도 200mA/cm² 에서 0.7V 이상의 성능을 나타내어 초기 성능에 관한 단위전지의 제작 및 구성 기술이 확립되었다고 생각된다. 그러나 본 실험에서 가스의 유속은 200cc/min 로 전류밀도 200mA/cm² 에서 연료이용율 19% 에 해당하여 앞으로 연료이용율을 증가시키고 장시간 운전시 성능 변화를 측정하는 실험을 수행할 예정이다. 한편 7cm² 단위전지의 경우에는 5x5 단위전지에 비하여 성능이 낮게 나타나는데, 그 이유는 앞에서 언급하였듯이 개회로 전압이 낮았으며, 전해질 또는 sealing 부분에서 가스 누출 및 혼합 문제가 발생하였기 때문이라 판단된다.

나. 전압 손실 요인

연료전지의 전압 손실 요인은 크게 세 가지로 분류할 수 있는데 전지 내에서 반응이 진행됨에 따른 입,출구의 반응가스 조성의 차이로 인한 Nernst 손실과 전극에서의 분극으로 인한 손실 (전극 분극 손실), 그리고 전지의 내부 저항에 의한 손실 (IR 손실) 등이다. 7cm² 단위전지 실험에서는 가스 입,출구의 가스 조성 차이가 크게 나지 않도록 유속을 크게 하여 실험하였으므로 Nernst 손실은 무시된다. 따라서 7cm² 단위전지의 성능 (V) 은 다음과 같이 개회로 전압 (V₀) 에서 IR 손실 (iR) 및 전극 분극 손실 (η) 을 뺀 나머지로 나타낼 수 있다.

$$V = V_0 - iR - \eta \quad [2]$$

7cm² 단위전지의 경우 cathode 가스로 산소 사용시 개회로 전압 1.101V, 전류밀도 100mA/cm² 에서의 성능은 0.906V 로 0.195V 의 전압 손실이 발생하였다. 전류단절법을 이용하여 전극에서의 분극 손실 및 IR 손실을 분리한 결과 전류밀도 100mA/cm² 의 전압손실 195mV 중 IR 손실은 110mV 정도로 나타났으며, 나머지 85mV 의 손실이 전극에서의 분극으로 발생하였다. IR 손실을 단위 환산하면 1.1Ω·cm² 로 되며, 선진국 수준인 0.5~0.8Ω·cm² 에 비해 높아 전해질 및 전극의 전도도 향상이 필요함을 알 수 있다.

다. 가스 조성의 영향

반응 가스의 조성 변화에 따른 5x5 단위전지 성능의 변화를 나타낸 그림 2 와 그림 3을 보면 수소 및 산소의 농도 증가에 따라 단위전지의 성능이 증가함을 알 수 있다. 수소 및 산소 농도의 증가에 따라서 이론 개회로 전압도 증가하게 되며, 그 증가량은 Nernst 식으로 부터 다음과 같이 계산된다.

$$\Delta V_A = (RT/2F) \ln (P_{1,H_2}/P_{2,H_2}) \quad [3]$$

$$\Delta V_C = (RT/4F) \ln (P_{1,O_2}/P_{2,O_2}) \quad [4]$$

따라서 anode 측에서 수소의 물분율 39~98% 범위에서 개회로 전압의 증가량은 0.86mV/% 로 계산되며, cathode 측에서 산소의 물분율 40~100% 범위에서 이론 개회로 전압의 증가량은 0.42mV/% 로 계산된다. 전류밀도 150mA/cm² 에서 수소 농도의 증가로 인한 전압의 증가량은 수소의 물분율 39~98% 범위에서 5x5 단위전지의 경우에는 0.94mV/% 이었으며, 산소 농도의 증가로 인한 전압의 증가량은 같은 농도 범위에서 0.57mV/% 로 이론 개회로 전압의 변화율보다 약간 높았다.

라. 가스 이용율의 영향

5x5 단위전지에 대하여 anode 가스의 유속을 변화시켜 보았을 때 이용율에 따른 성능 변화를 나타내는 그림 4를 보면, 전류밀도 150mA/cm² 에서 수소이용율이 높아지면 성능은 감소하였다. 연료의 효율적인 이용을 위하여는 수소가 연료전지내에서 모두 소모되도록 이용율을 100% 인 조건으로 작동하는것이 좋겠으나, 이 경우 입,출구의 수소 분압차이로 인하여 전극면에서 전류 밀도 및 온도의 분포가 매우 불균일하게 되어 SOFC 전지구성요소 수명을 단축시킨다. 따라서 실험과 모델링을 통하여 최적의 수소 이용율을 찾아야 한다. 한편 연료 이용율을 고정시키고 cathode 가스의 이용율을 변화시키면서 단위전지의 성능을 측정하면 그림 5에 도시된 바와 같이 이용율이 5~25%의 낮은 범위에서는 거의 변화가 없었다. SOFC가 대형화될 수록 전극 반응에 의한 온도 증가 및 불균일한 온도 분포를 방지하기 위하여 과량의 cathode 가스(주로 공기)를 냉각용으로 사용하는데, 이는 이용율에 따라 전지 성능이 크게 영향을 받지 않기 때문에 가능하다.

마. 작동 온도의 영향

7cm² 단위전지에 대하여 작동 온도에 따른 단위전지 성능의 변화를 그림 6에 도시하였다. 온도가 증가할 수록 성능은 향상되었으나, 온도 증가에 따른 단위전지 전압의 증가율은 낮아졌다. 150mA/cm² 의 조건에서 단위전지가 작동될 경우, 온도 100℃ 증가에 따른 단위전지의 전압 증가량은 800~900℃ 사이에서는 210mV 였으나 1000~1100℃ 에서는 95mV 정도였다.

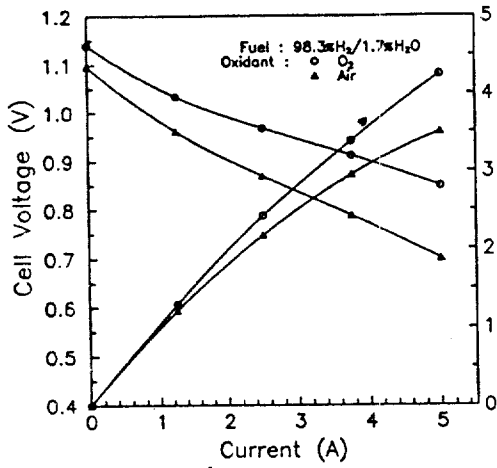


그림 1. 5x5 단위전지의 성능.

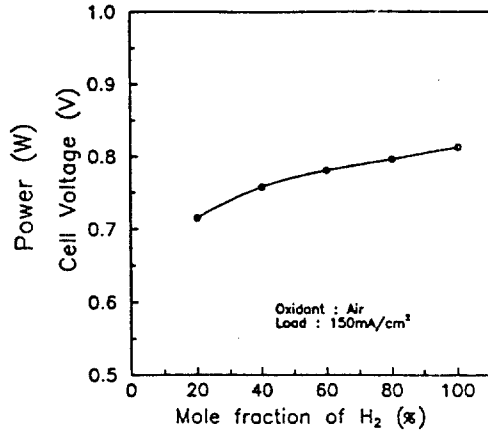


그림 2. Anode 가스 조성의 영향 (5x5 단위전지).

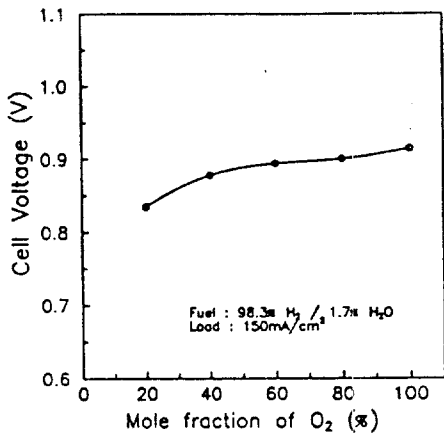


그림 3. Cathode 가스 조성의 영향 (5x5 단위전지).

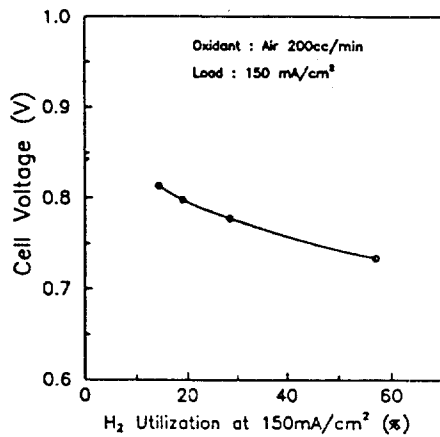


그림 4. Anode 가스이용율의 영향 (5x5 단위전지).

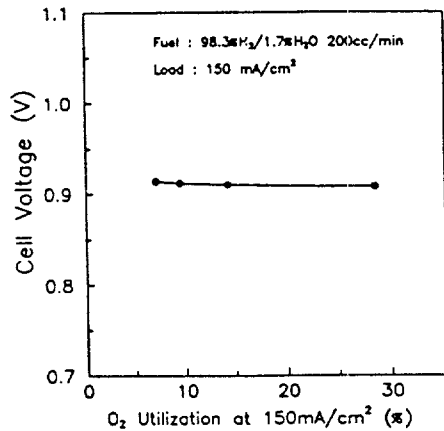


그림 5. Cathode 가스이용율의 영향 (5x5 단위전지).

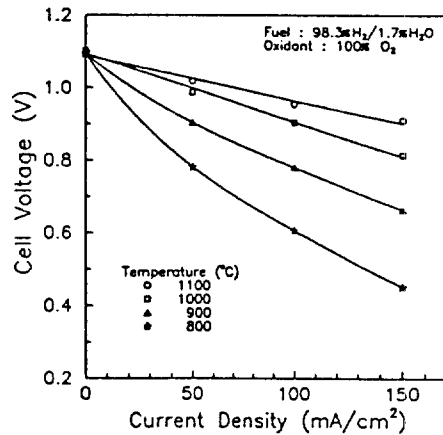


그림 6. 온도의 영향 (7cm² 단위전지).