

용융탄산염 연료전지의 장기운전

이갑수, 류시역*, 임태훈, 남석우, 오인환, 홍성안
한국과학기술연구원 화공연구부
삼성중공업(주) 중앙연구소*

Long-term Operation of the MCFC Single Cell

K.S.Lee, S.Y.Ryu*, T.H.Lim, S.W.Nam, I.H.Oh, S.A.Hong
Division of Chemical Engineering, KIST
Daeduk R&D Center, Samsung Heavy Industry*

서론

차세대 연료전지라 불리우는 용융탄산염 연료전지는 650℃의 고온에서 운전되기 때문에 비싼 백금 촉매를 사용하지 않아도 되며 고온의 폐열을 이용할 수 있고 성능면에서도 인산형 연료전지보다 우수한 무공해 발전장치이다. 또한 연료로 수소 이외에 일산화탄소를 동시에 사용할 수 있어 연료의 전처리 공정이 보다 간단한 장점이 있고 또한 석탄 가스화 공정과 용융탄산염 연료전지 시스템을 함께 묶는 고효율 복합발전 시스템의 실용화에 거는 기대가 크다.

용융탄산염 연료전지의 실용화를 위해서는 높은 출력 성능과 더불어 장시간의 운전에도 견딜수 있는 내구성이 요구된다. 그러나 용융탄산염 연료전지는 운전시간이 증가함에 따라 전해질의 손실, 전지 몸체의 부식, anode의 소결 및 creep, cathode의 NiO dissolution, matrix의 균열 등의 원인으로 성능이 저하되므로 장기 운전의 목표인 40,000 시간 동안 좋은 성능을 유지하기는 매우 어렵다. 아직까지 보고된 바에 의하면, 단위전지의 경우 최대 20,000 시간, 10kW급 이하의 소형 스택의 경우 7,000 시간, 100kW급의 경우 2,000 시간 정도의 운전에 그치고 있으며, 전지의 성능 감소율은 1,000 시간당 10mV에서 수십 mV에 이르고 있다. 따라서 용융탄산염 연료전지의 실용화를 위해서는 위에 열거한 기술적 문제점과 더불어 이의 원인으로 파생되는 경제적 문제점을 동시에 해결해야 한다. 이러한 각각의 문제점들을 해결하기 위하여 구성요소의 전해질 저장(reservoir) 기능 증대, 전지 몸체의 코팅, 대체 전극재료의 개발, 탄산염 조성의 최적화 및 matrix에의 보강 fiber 첨가 등의 연구가 세계 각국에서 활발히 진행 중에 있다.

본 연구에서는 우선 기존의 구성요소들을 사용하여 장기운전시에 발생하는 문제점들을 분석해냄으로써 이의 해결 방법을 연구하기 위한 기초 자료로 활용하는데 주안점을 두고 단위전지의 장기운전을 행하였다.

실험

전극면적이 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 인 단위전지를 대상으로 장기운전을 수행하였다. 운전 조건은 상압, 650°C 에서 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 정전류 상태를 유지하였으며 개회로전압 측정시에만 외부부하를 차단하는 연속 부하 운전을 하였다. 가스이용율은 0.4로 고정하였고 반응가스의 조성은 anode 쪽은 $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 72/18/10$, cathode 쪽은 $\text{Air}/\text{CO}_2 = 70/30$ 으로 하였다.

결과 및 토론

Fig. 1에 단위전지를 장기운전한 결과를 도시하였다. 이 단위전지의 초기 성능은 개회로전압이 1.051V , $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서는 0.829V 이었고 내부저항은 $3.13\text{m}\Omega$ 이었다. 단위전지의 성능은 2,000시간까지는 거의 일정한 값을 유지하였으며, 2,000시간에서 3,000시간 사이에 전압 감소 속도가 빨라져 0.760V 의 성능을 보였다. 이 시점에서 공기의 유량을 제어해 주는 MFC의 고장으로 부하가 걸린 상태에서 공기 공급이 약 5분간 중단되는 사고가 발생하였지만, 가스가 정상적으로 공급된 후 오히려 성능이 0.818V 로 증가하는 현상이 관찰되었다. 이 결과는 다소 의외이기는 하지만 부하를 걸어준 채로 가스의 공급을 일시 중단하거나 조성을 바꾸는 등의 가스처리가 전지내의 전해질을 재배치하여 용융탄산염 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있다는 특허들이 외국에서 보고되고 있는 것으로 보아, 이 단위전지에서도 공기공급 중단이 전해질의 재배치를 유도하여 이러한 현상이 일어났을 것으로 생각할 수 있다. 0.818V 로 회복되었던 전지 성능은 3,000시간 이후에 서서히 감소하여 운전종료 시점인 5,100 시간의 최종 전압은 0.770V 로 나타났다. 내부저항의 변화 추이를 살펴보면, 1,000시간까지는 운전 초기의 $3\text{m}\Omega$ 정도를 유지하다가 1,000시간이 지나면서 서서히 증가하기 시작하고 1,500시간에서 2,500시간 사이에 급격히 증가하여 약 $7\text{m}\Omega$ 이 되었다. 그 이후에는 운전 종료시 까지 내부저항의 증가가 거의 관찰되지 않는다. 이러한 내부저항의 증가는 wet seal 부분의 부식에 의해 탄산염 내의 Li 이온이 소모되어 matrix내에서의 이온 전달속도가 감소하기 때문이다.

전지 성능 감소의 원인을 분석하기 위하여 운전시간에 따른 각 분극 요인들의 변화를 Fig. 2에 도시하였다. 총 분극값으로 개회로전압에서 전지 전압을 뺀 값을 사용하였고, 다시 이 값에서 milliohm meter로 측정된 저항 분극값을 제외한 나머지를 전극 분극값으로 계산하였다. Nernst loss에 의한 성능 감소는 전극 분극에 포함되어 있다. 운전 초기 약 220mV 이었던 총 분극값은 운전 종료시 약 280mV 로 증가하여 $11.6\text{mV}/1,000\text{hr}$ 의 전지 성능 감소율을 보이고 있다. 저항 분극 증가율은 약 $7.5\text{mV}/1,000\text{hr}$ 로 계산되며 총분극 증가율인 $11.6\text{mV}/1,000\text{hr}$ 에서 이 값을 뺀 $4.1\text{mV}/1,000\text{hr}$ 를 전극 분극 증가율이라 할 수 있다. 이와 같이 전극 분극이 증가하는 이유는 전해질 손실과 anode의 소결 및 cathode 용해에 의한 전극 반응면적의 감소, 물질전달 저항의 증가 등일 것으로 생각된다.

이 단위전지는 성능 감소 속도를 고려할 때 더 오랜 시간 동안 운전할 수 있을 것으로 예상 되었으나, 5,100 시간에서 부하가 걸린 상태로 공기 공급이 4 시간 동안 중단됨으로 말미암아 성능이 급격히 감소하여 운전을 중단 하였다. 이 단위전지의 운전 시간에 따른 성능의 감소율은 $11.6\text{mV}/1,000\text{hr}$ 로 현재까지는

국내에서 최장시간 운전된 용융탄산염 연료전지라는 데 큰 의의가 있다. 단위전지에 강제 외부 전류 공급형 부하가 걸린 상태로 공기의 공급이 중단되면 CO_3^{2-} 이온이 anode에서 소모되는 만큼 cathode에서 공급되지 못하여 전해질이 다량 손실되고 이것이 성능저하의 원인이 된다. 이 사실은 사고시에 같이 공기의 공급이 중단되었던 다른 단위전지의 성능저하와 비교한 Table 1을 보면 명확해진다. 공기 공급 중단 사고 전후의 전지 성능 회복 정도는 운전 시간이 200 시간으로 가장 짧았던 단위전지인 TW-33이 가장 우수하다. 개회로전압은 사고전과 변함이 없었고, 사고후의 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서의 전압은 0.835V 로 약 30mV 의 감소를 보였다. 그러나 5,100 시간동안 운전된 TW-22 전지는 사고후의 개회로전압은 0.65V 에 불과하였으며 전지 성능도 측정이 불가능할 정도로 감소하였다. 이 전지의 해체시 전해 matrix의 균열은 발견되지 않고 탄산염의 부족 현상만 관찰된 사실로 미루어보아 탄산염 손실에 의한 crossover 때문에 전지 성능이 감소된 것으로 추측된다. 각각 1,500 시간과 1,200 시간 동안 운전되었던 FL-202와 FL-204 전지의 경우에는 오히려 운전시간이 길었던 FL-202 전지의 성능 회복 정도가 좋은 것으로 나타났다. 이 이유는 FL-202 전지는 wet seal에 알루미늄 코팅이 되어 있어 운전시간이 약 300 시간 길었음에도 불구하고 코팅이 되어 있지 않은 FL-204 전지보다 부식에 의한 전해질 손실이 적었기 때문이다.

참고문헌

1. Appleby, A.J. and Foulkes, F.R.: "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
2. Kinoshita, K., McLarnon, R.F. and Calins, E.J.: "Fuel Cells A Handbook", U.S. DOE, DOE/METC (1988).
3. 홍성안, 오인환, 임태훈, 남석우: "2kW급 용융탄산염 연료전지 스택 개발", 한전 보고서 (1995).
4. 임태훈, 이갑수, 남석우, 오인환, 홍성안, 임희천: 화학공학, 32, 498 (1994).

Table 1. Comparison of recovery abilities of unit cells from accident of air supply

Cell code name	Operation time(hr)	Before Accident		After Accident	
		O.C.V	Performance at $150\text{mA}/\text{cm}^2$	O.C.V	Performance at $150\text{mA}/\text{cm}^2$
TW-22	5100	1.045	0.770	.65	-
FL-202	1500	1.056	0.835	1.03	.53
FL-204	1200	1.042	0.841	0.92	-
TW-33	200	1.065	0.865	1.064	0.835

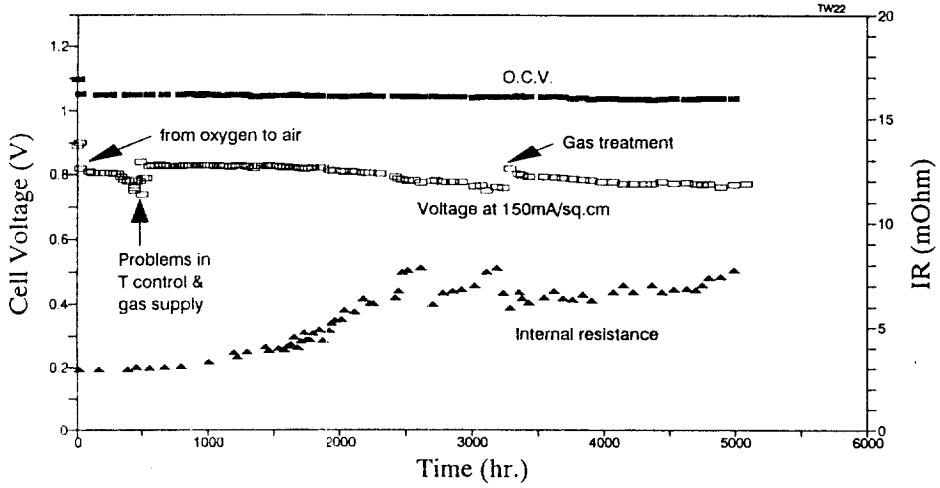


Fig. 1. Endurance test result of single cell

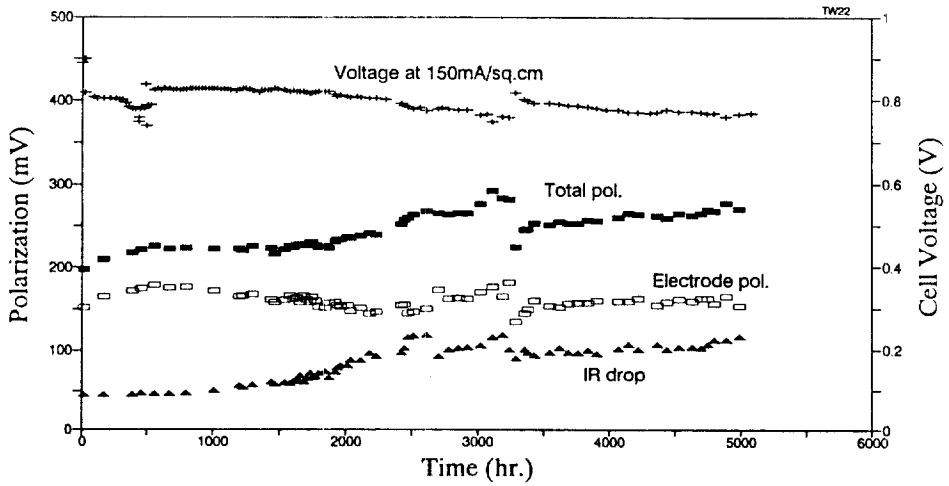


Fig. 2. Variation of the polarization during the endurance test