

용융탄산염 연료전지의 운전변수가 단위전지 성능에 미치는 영향

임태훈[†] · 이갑수 · 남석우 · 오인환 · 홍성안 · 임희천*

한국과학기술연구원 화공연구부

*한전기술연구원

(1994년 2월 3일 접수, 1994년 3월 31일 채택)

The Effect of Operating Variables of MCFC on the Single Cell Performance

Tae-Hoon Lim[†], Kab Soo Lee, Suk Woo Nam, In-Hwan Oh,
Seong Ahn Hong and Hee Chun Lim*

Korea Institute of Science and Technology, Division of Chemical Engineering
*KEPCO Research Center

(Received 3 February 1994; accepted 31 March 1994)

요 약

차세대 연료전지인 용융탄산염 연료전지의 운전조건을 확립하기 위하여 전극면적이 100 cm²인 단위전지를 제작하여 운전변수와 단위전지 성능과의 관계를 살펴보았다. 제작된 단위전지는 1.13 V의 개회로전압과 150 mA/cm²의 전류밀도에서 0.9 V 이상의 전압을 얻었으며 수소이용율을 증가시킬 때 전지의 성능이 감소하였으나 산소이용율에 대해서는 거의 영향을 받지 않았다. Anode 가스의 수소분압이 커질수록 전지의 성능이 증가하였고 cathode 가스가 33% 산소, 67% 이산화탄소의 조성을 가질 때 최대의 성능을 보였다. 가습시의 전지성능은 Nernst식에 의한 기전력의 손실 만큼 전압이 감소되었으며, oxygen gain은 개회로전압에서 50 mV, 150 mA/cm²의 전류밀도에서 90 mV이었다. 또한 운전온도를 증가시키에 따라 전지의 성능도 증가하였다.

Abstract—To establish the operating conditions of molten carbonate fuel cells, the relationship between operating variables and the performance of the single cell with the active electrode area of 100 cm² was investigated. The single cell showed the open circuit voltage of 1.13 V and the cell voltage over 0.9 V at the current density of 150 mA/cm². The performance decreased with the increase of the hydrogen utilization, while the effect of the oxygen utilization turned out to be negligible. The performance increased proportionally to the hydrogen partial pressure of the anode gas, but the highest performance was obtained at the cathode gas composition of 33% oxygen and 67% carbon dioxide which is the stoichiometric condition. Humidification of the anode stream to prevent carbon deposition dropped the cell voltage as much as the voltage loss estimated from the Nernst equation, and the oxygen gain was 50 mV and 90 mV at the condition of the open circuit voltage and at the current density of 150 mA/cm², respectively. The cell voltage at the given conditions tended to increase with the increase of the operating temperature, but the increasing rate became smaller above 650°C.

1. 서 론

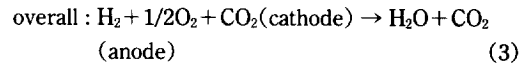
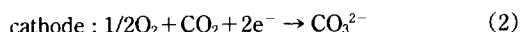
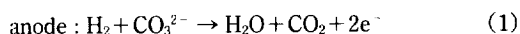
연료전지는 연료와 산화제의 화학에너지를 전기화학 반응을 통해 직접 전기에너지로 변환시키는 전기화학적 발전장치로서 Carnot cycle의 제한을 받지 않으므로 에너지 전환효율이 기존의 발전방식에 비해 높다. 또한 용도에 따라 다양한 용량의 장치를 제작하여 현지에 설치할 수 있으므로 송배전설비를 줄일 수 있고 부하 조절이 용이하며, 공해물질의 배출이 거의 없어 미래의 에너지 기술로 각광받고 있다.

최초의 연료전지는 1839년 William Grove 경이 발표한 기체 볼타전지이었으며[1], 우주항공용으로 알칼리 연료전지가 사용된 이래 이의 상용화를 위한 본격적인 연구가 미국의 TARGET(Team to Advanced Research on Gas Energy Transformation), 일본의 Moonlight 프로그램의 일환으로 7, 80년대를 거치면서 현재까지 활발히 진행되고 있다[2].

연료전지는 작동원리상 이온전달 매개체인 전해질을 포함해야 하는데, 연료전지의 종류는 이 전해질의 종류에 따라 알칼리 연료전지(AFC, Alkaline Fuel Cell), 고분자 전해질 연료전지(PEFC, Polymer Electrolyte Fuel Cell), 인산형 연료전지(PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell), 용융탄산염 연료전지(MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell) 그리고 고체산화물 연료전지(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) 등으로 구분된다. 현재 여러 종류의 연료전지중에서 실용화에 가장 근접하고 있는 것은 1세대인 인산형 연료전지이며 그 다음이 차세대 연료전지라 불리는 용융탄산염 연료전지이다.

용융탄산염 연료전지는 650°C의 고온에서 운전되기 때문에 인산형 연료전지와는 달리 비싼 백금촉매를 사용하지 않고도 전기화학반응을 가속화시킬 수 있고 고온의 폐열을 이용할 수 있는 장점이 있다. 또한 연료로는 수소외에 일산화탄소 등을 사용할 수 있어 연료의 전처리 공정이 보다 간편하며 단위전지의 전압도 인산형 연료전지에 비해 높고 폐열을 이용한 bottoming cycle이 가능하기 때문에 발전효율면에서도 우수하다. 따라서 석탄 가스화 공정과 용융탄산염 연료전지 발전 시스템을 연계시키는 대형의 고효율 복합발전 시스템의 개발도 활발히 진행되고 있다[3].

용융탄산염 연료전지는 기본적으로 다공성 전극인 anode 및 cathode와 전해질인 용융탄산염 그리고 전해질을 지지하고 있는 matrix로 구성되며, 전극에서는 다음과 같은 전기화학반응이 일어난다.



이와 같은 전기화학반응의 결과 얻어지는 전지의 기전력은 다음과 같은 식으로 계산된다[4].

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (4)$$

여기서 ΔG° 는 표준 Gibbs free energy, E° 는 표준 기전력, 그리고 F 는 Faraday 상수이다.

또한 용융탄산염 연료전지가 낼 수 있는 평형기전력은 다음의 Nernst식으로 계산된다.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2} P_{\text{CO}_2, \text{cathode}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}_2, \text{anode}}} \quad (5)$$

여기서 E 는 평형 기전력, R 은 기체상수, T 는 반응온도이고 P 는 anode 및 cathode에서의 각 가스의 분압이다.

실제로 전지에서 얻을 수 있는 기전력은 위의 식에 의해서 계산되는 평형 기전력 E 보다 작는데 이는 분극현상 등으로 인한 비가역성 때문이다. 연료전지의 작동시에 발생하는 분극현상은 전지의 내부저항에 의한 저항분극과 전극에서의 반응속도에 관련된 활성화분극, 그리고 반응물질의 확산과정에서 생기는 농도분극 등이 있다. 전류가 흐르지 않는 상태에서의 전지의 전압을 개회로전압(OCV, Open Circuit Voltage)이라고 하며 이는 Nernst식으로부터의 평형기전력에 거의 접근하게 된다. 연료전지가 전류(i)를 발생시킬 때의 전지전압(V_{cell})은 개회로전압에서 분극으로 인한 전압손실을 빼준 값과 같다.

$$V_{\text{cell}} = \text{OCV} - iR_i - \eta_a - \eta_c \quad (6)$$

여기서 R_i 는 전지의 내부저항이고 η_a , η_c 는 각각 활성화분극과 농도분극에 의한 전압손실이다.

한편 식 (5)에 의하면 용융탄산염 연료전지의 성능은 연료 및 산화제 가스의 농도 및 조성, 반응온도 등의 운전변수에 영향을 받을 수 있는데, 본 연구에서는 전극면적이 100 cm²인 단위전지를 제작하여 이러한 운전변수가 전지의 성능에 미치는 영향을 파악함으로써 연료전지의 운전조건을 확립하고자 하였다.

2. 실 험

2-1. 전지 구성요소의 제조

단위전지는 전지몸체와 그 사이에 삽입된 집전판, 전극(anode, cathode), 그리고 전해질 matrix로 이루어진다.

Table 1. Physical properties of electrodes and matrix

	Pore diameter (μm)	Porosity (%)	Thickness (mm)
Anode	3	50-60	0.6-0.8
Cathode	8-9	60	0.5-0.7
Matrix	0.2-0.3	55-65	0.4-0.5

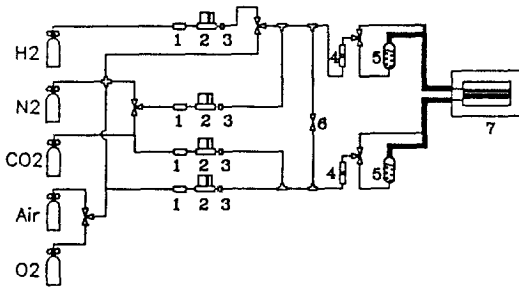


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for single cell test.

- | | |
|-------------------------|----------------|
| 1. Filter | 5. Humidifier |
| 2. Mass flow controller | 6. 2-Way valve |
| 3. Check valve | 7. Fuel cell |
| 4. Rotameter | |

용융탄산염 연료전지의 전기화학반응은 전해질, 반응가스, 전극표면으로 이루어진 3상반응계면에서 이루어지므로 적당한 기공구조를 필요로 한다. Anode의 재료로는 장시간 작동시의 creep 및 소결현상의 방지를 목적으로 Ni-10%Cr 합금을 사용하였고 cathode는 Ni 상태로 장착하여 전처리 과정에서 산소분위기의 단위전지 내에서 lithiated NiO가 되게 하는 in-situ 방법을 사용하였다. 제조방법으로는 tape casting 방법을 사용하였다. Tape casting 방법에 의한 전극 제조과정은 크게 용매와 분체의 slurry 제조과정, de-airing 과정, 다공성 plaque 성형 및 건조과정, 그리고 소성과정으로 나뉜다 [5].

전해질 matrix의 원료로는 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 를 사용하였고 여기에 용매, 결합제, 가소제, 분산제 등을 혼합하여 slurry를 만든 후 tape casting 방법을 사용하여 green sheet를 제조하였다. 전해질로는 장시간 전지 작동조건에서 적합한 것으로 알려진 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 를 62 : 38의 몰비로 혼합하여 역시 tape casting 방법으로 전해질판을 제조하여 사용하였다.

제조된 전극 및 전해질 matrix의 물성은 Table 1과 같다.

2-2. 단위전지 실험장치

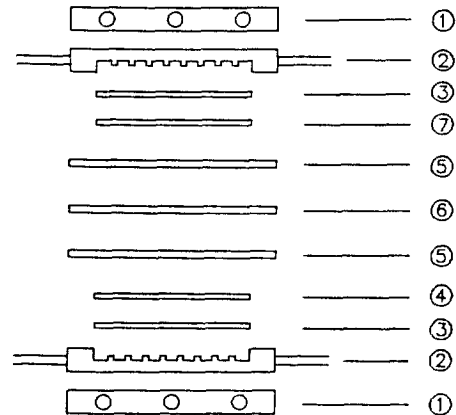


Fig. 2. Single cell construction.

- | | |
|----------------------|----------------|
| 1. Heating plate | 5. Matrix |
| 2. Cell frame | 6. Electrolyte |
| 3. Current collector | 7. Cathode |
| 4. Anode | |

단위전지 실험장치는 크게 가스공급장치, 가열 및 전지고정장치, 성능측정장치로 나눌 수 있다.

가스공급장치는 전처리와 정상상태 운전시에 필요한 가스를 적절히 공급할 수 있도록 Fig. 1과 같이 설치하였다. 가열 및 전지고정장치는 전처리 시의 온도 schedule과 정상상태의 운전온도인 650°C 를 유지하기 위한 가열 및 온도제어장치로 이루어졌으며 단위전지의 수평유지와 구성요소들 사이의 접촉이 긴밀히 유지될 수 있도록 공기실린더와 유니버설 조인트를 사용하여 전지의 전 면적에 걸쳐 압력이 고르게 분포될 수 있도록 하였다. 또한 전지의 성능을 측정하기 위하여 전기부하 장치(Hewlett Packard model 6050A)를 연결하였다.

2-3. 단위전지의 전처리

단위전지를 가동시키기 위해서는 green sheet 상태로 장착한 matrix를 열처리하여 성형과정에서 사용된 첨가제들을 제거하고 cathode의 산화 및 anode의 환원과정을 거쳐 전지 작동에 적절한 상태로 만들어야 한다. 이러한 일련의 과정을 전처리라 부르는데 전처리 조건에 따라 전지의 성능이 결정되는 매우 중요한 과정이다. 즉, tape casting을 위해 사용된 결합제, 가소제 등이 열분해 또는 증발되면서 matrix나 전극의 기공을 형성하고 anode의 환원, cathode의 산화 및 lithiation이 전처리 과정에서 잘 이루어질 수 있도록 전처리 조건을 결정해 주어야 한다. 특히 급격한 열분해 반응이나 산화에 의한 부피 팽창이나 온도 변화 등을 방지하기 위한 정밀한 온도조절과 가스분위기 조성이 필수적이다.

Table 2. Dependence of open circuit voltage on gas composition

	H ₂ : CO ₂ = 80 : 20		H ₂ : CO ₂ : H ₂ O = 72 : 18 : 10	
	O ₂ : CO ₂ = 33 : 67	Air : CO ₂ = 70 : 30	O ₂ : CO ₂ = 33 : 67	Air : CO ₂ = 70 : 30
Values from Nernst equation	1.134	1.086	1.116	1.068
Experimental values	1.13	1.08	1.12	1.07

본 연구에서는 전지 구성요소에 첨가된 각 유기물들의 열중량 분석을 통하여 약 46시간에 걸쳐 이루어지는 단위전지 전처리 온도 schedule 및 그에 따르는 가스 분위기를 결정하였다.

2-4. 단위전지 실험

제조된 단위전지 구성요소들을 Fig. 2와 같이 조립하여 전극면적이 100 cm²인 단위전지를 구성하였다. Anode와 몸체 사이에는 니켈 다공판을, cathode와 몸체 사이에는 스테인레스 다공판을 삽입하여 집전체로 사용하였고 양 전극 사이에는 전해질과 matrix를 삽입하여 가열판 사이에 위치시킨 후 공기 실린더의 압력을 서서히 높여 단위전지를 고정시켰다. 온도를 서서히 650 °C 까지 올리면서 전처리 과정을 거치고 난 후 연료 및 산화제 가스를 정상운전 조건으로 주입하면서 개회로 전압을 확인하고 전지에 부하를 연결하여 단위전지의 전류-전압 특성을 살펴보았다.

또한 연료 및 산화제 가스의 농도, 조성, 전지의 온도 등 운전변수를 변화시킬 때 나타나는 단위전지 성능의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 개회로전압

실험적으로 측정되는 개회로전압은 가스의 crossover 등이 없을 경우 Nernst식으로 계산된 평형기전력과 거의 같게 나타난다. 개회로전압은 온도 및 가스 분압 (또는 농도)의 함수이므로 전지의 온도를 650°C로 고정시킨 상태에서 상압 시스템으로 운전된다면 가스조성만의 함수라고 할 수 있다. 개회로전압은 전지에 전류가 흐르게 하는 원동력일 뿐만 아니라 전지가 발생하는 전류값은 개회로전압의 크기에 전적으로 의존하므로 좋은 성능의 전지를 제조하기 위해서는 우선 높은 개회로전압을 얻어야 한다. 단위전지에서 측정된 개회로전압은 anode에 수소와 이산화탄소를 80 : 20으로 공급하고 cathode에 산소와 이산화탄소를 33 : 67로 공급하였을 경우 1.13 V였고, 같은 조건에서 anode가스에 50°C의 포화수증기를 첨가하면 1.12 V였다. 수증기를 첨가하면서 cathode 가스를 70 : 30의 공기와 이산화탄소

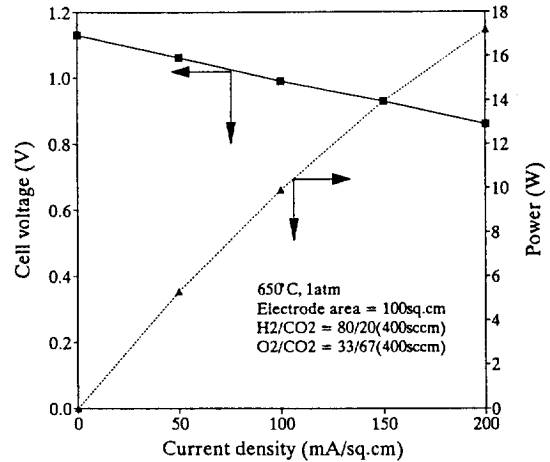


Fig. 3. Performance of single cell.

로 교체하였을 경우에는 1.07 V의 개회로전압을 나타내었다. 이 값들을 같은 조건에서 Nernst식으로 계산된 값과 비교한 것이 Table 2인데 계산된 값과 실험값이 거의 일치하고 있음을 알 수 있다.

Matrix에 균열이 생기거나 bubble pressure가 낮을 경우 양 전극으로 유입된 반응가스들이 서로 혼합되는 crossover 현상이 발생하게 되므로 개회로전압은 matrix 성능의 지표가 된다. Cathode에 공기를 넣어줄 경우에 배출가스의 gas chromatography (Hewlett Packard model 5890) 분석을 통하여 crossover를 확인해 본 결과 anode 배출가스에서 질소가 거의 검출되지 않아 제작된 matrix의 강도 및 bubble pressure가 crossover를 방지하기에 충분한 것으로 평가된다.

3-2. 단위전지의 전류-전압 특성

Fig. 3은 단위전지의 성능을 전류밀도에 따른 전압과 출력으로 도시한 그림이다. 이 때의 anode의 가스조성은 수소 80%, 이산화탄소 20%로 총 유량은 400 sccm이었으며, cathode에는 산소 33%, 이산화탄소 67%의 조성을 갖는 가스를 역시 400 sccm 공급하였다. 이러한 가스 조성은 일반적인 용융탄산염 연료전지 운전의 표준조건이고, 150 mA/cm²의 전류밀도로 전극반응이 진행된다면 수소이용율은 36%(수성가스반응 포함시 53%),

Table 3. State-of-the-art polarization values vs. experimental polarization values

	State-of-the-art values		Experimental values	
	Specific resistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Voltage drop(mV) (at 150 mA/cm ²)	Specific resistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Voltage drop(mV) (at 150 mA/cm ²)
IR drop	<0.5	< 75	0.5	75
Electrode polarization	<1.2	<180	1.03	155
Total	<1.7	<255	1.35	202

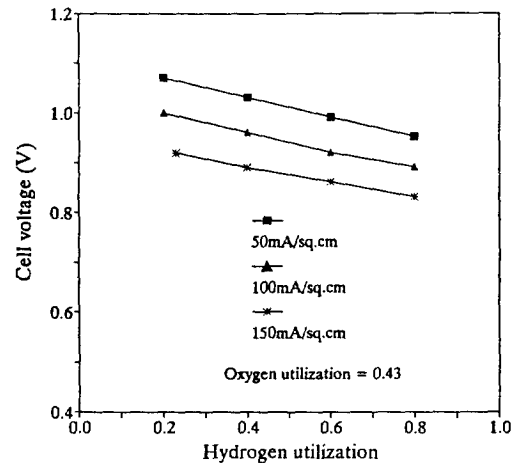
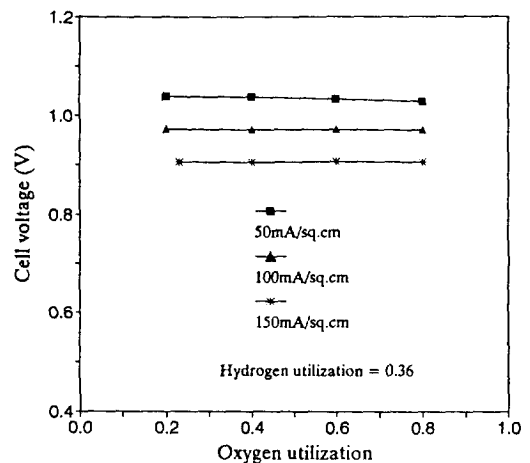
산소이용율은 43%에 해당하는 조건이다.

이 조건에서 전류밀도가 150 mA/cm²일 때 단위전지의 전압은 0.92 V, 출력은 약 14 W로 선진국 수준의 성능을 보였다. 단위전지의 전류-전압 특성은 전지의 분극값에 의하여 결정되는데 본 연구에서는 분극 요인을 분석하기 위해 전류단락법 및 milliohmmeter(Hewlett Packard model 4328A)를 사용하여 전지의 내부저항을 측정하였다. Table 3에 본 실험에서 측정된 단위전지의 분극값과 현재 state-of-the-art 분극값을 비교하였다. 150 mA/cm²의 전류밀도에서 측정된 단위전지의 내부저항에 의한 전압강하는 약 75 mV, 활성화 및 농도 분극에 의한 전압강하는 약 135 mV, 전체 전압강하는 202 mV로 state-of-the-art 수치보다 같거나 낮아 제작된 단위전지의 성능이 우수한 것으로 판단된다. 한편 이러한 분극값을 면적비저항 수치로 바꾸어 보면 state-of-the-art의 경우 내부저항에 의한 비저항은 0.5 Ωcm^2 이하, 전극의 분극현상에 의한 비저항은 1.2 Ωcm^2 이하, 전체 비저항은 1.7 Ωcm^2 이하가 되어야 하는데, 본 실험에서 측정된 값은 각각 0.5 Ωcm^2 , 1.03 Ωcm^2 , 1.35 Ωcm^2 로 만족할 만한 수준을 보이고 있다.

3-3. 가스이용율의 영향

가스이용율이란 전지에 공급되는 가스의 양과 실제로 전기화학반응에 참여하여 소비되는 가스의 양의 비이다. 가스이용율이 높으면 같은 출력의 전기에너지를 얻기 위해 필요한 가스의 양이 상대적으로 적어지므로 효율 및 경제성면에서 유리하지만 전지의 가스입구 부근에서 과도한 반응이 일어나게 되어 출구 쪽에서는 반응가스의 결핍현상이 일어나 전체 전극면적을 골고루 이용할 수 없을 뿐만 아니라 전극판내의 온도분포가 불균일해지고 수소가 과소비될 경우 anode쪽의 분리판 등이 쉽게 부식되는 등의 문제점이 발생한다. 반면에 가스이용율이 너무 낮으면 재순환 되는 가스의 양이 많아져 이에 따른 가스의 분리 및 정제공정이 요구되는 등의 문제점이 발생한다.

Fig. 4는 여러 전류밀도값에서 수소이용율의 변화에 따른 단위전지의 전압 변화를 도시한 그림이다. 이 때 반응가스의 조성은 고정시켰으며 유량을 바꿈으로써

Fig. 4. Effect of H₂ utilization on cell voltage.Fig. 5. Effect of O₂ utilization on cell voltage.

수소이용율을 변화시켰다. 예를 들어 전류밀도가 150 mA/cm²일 때 수소의 이용율을 0.2에서 0.8로 증가시키면 전지의 전압은 약 0.1 V 정도 감소하는 경향을 보였으며 이러한 현상은 전류밀도를 변화시켜도 마찬가지로 나타났다. 이것은 수소의 이용율이 증가함에 따라 앞에서 언급한 바와 같이 전극의 면적이용율이 떨

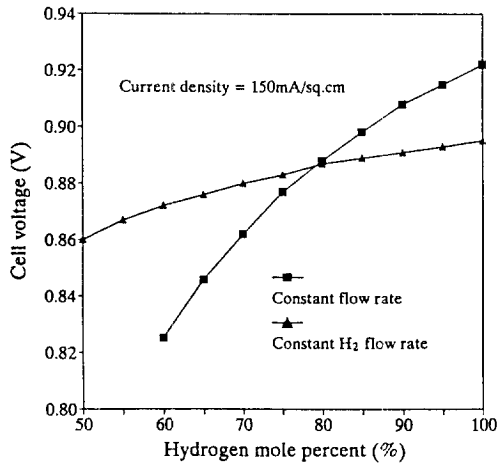


Fig. 6. Effect of anode gas composition on cell voltage.

어지기 때문이다. 그러나 산소이용율에 대한 전압 변화를 도식한 Fig.5를 보면 산소이용율이 증가하여도 전압 강하는 거의 관찰되지 않는다. 이 결과는 본 연구에서 제작한 단위전지의 물질전달에 의한 분극현상이 anode에서 더 크게 일어나고 있음을 암시하고 있다. 이러한 anode의 분극현상을 결정하는 요인으로는 Ni의 전기화학반응에 대한 촉매활성, 전극의 기공구조, 전해질과 Ni의 접촉계면의 면적 등을 생각할 수 있는데, 이중 결정적 요인을 규명하기 위해서 좀 더 체계적인 연구가 진행될 예정이다.

수소이용율의 변화에 따라서 전지의 전압은 직선적으로 변화하므로 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta V_f(\text{mV}) = k_f \cdot \Delta U_f(\%) \quad (7)$$

본 단위전지의 수소이용율에 따른 전압 변화율(k_f)은 전류밀도가 150 mA/cm²일 때 -1.67이었는데 Izaki 등 [6]에 의하여 보고된 바에 의하면 같은 전류밀도에서의 k_f 값이 -1.7로 비슷한 경향을 보임을 알 수 있다.

3-4. 가스조성의 영향

Anode 및 cathode 가스조성이 전지성능에 미치는 영향을 Fig.6과 7에 나타내었다. Anode 가스의 조성을 변화시키는 방법은 총 유량을 고정시키는 방법과 수소 유량을 고정시키는 방법 등 두 가지를 사용하였다. 공급되는 가스중 수소만이 반응에 참여하게 되므로 수소의 분율을 증가시키면 두 경우 모두 전지의 전압이 증가하는 경향을 보이고 있으나 증가속도는 총 유량을 고정시킨 경우에 더 큼을 알 수 있다. 이것은 총 유량을 고정시킨 경우에는 수소의 분압과 더불어 수소이용율도 변하여 두 가지 효과가 동시에 나타나기 때문이다.

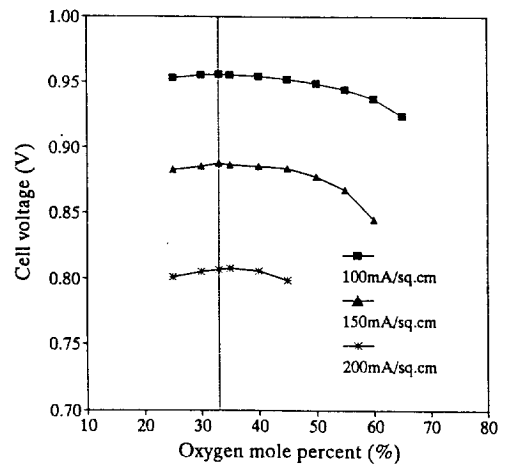
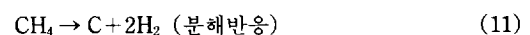
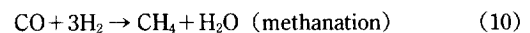
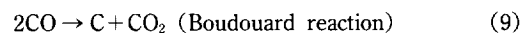
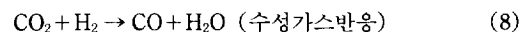


Fig. 7. Effect of cathode gas composition on cell voltage.

Anode의 경우와는 달리 cathode에 공급되는 산소와 이산화탄소는 모두 반응에 참여하므로 실제로 반응이 일어나는 3상반응계면에서의 가스조성을 전기화학 반응식의 stoichiometry와 같게 해 주는 것이 중요하다. 알려진 바와 같이 cathode에서의 전극반응이 율속단계이면 산소와 이산화탄소의 몰비가 1:2인 조성에서 성능이 최대가 되고, 반응가스의 물질전달 과정이 율속 단계이면 상대적으로 용융탄산염에 대한 용해도가 작은 산소의 조성이 더 커져야 전지의 성능이 최대값을 갖게 된다. 이것을 규명하기 위해서 단위전지의 전류밀도를 물질전달에 의한 분극이 비교적 클 것으로 생각되는 200 mA/cm²까지 증가시키면서 cathode 가스의 조성을 변화시켜 본 결과 전지의 전압은 전류밀도에 관계없이 반응식의 몰비인 1:2의 조성에서 최대값을 보였다. 이 결과로 cathode의 물질전달분극은 실험조건에서 충분히 작음을 확인할 수 있다.

3-5. 가습 효과

수소와 이산화탄소가 공급되는 anode 쪽에서는 전극반응 이외에도 다음과 같은 부반응들이 일어날 수 있다.



위와 같은 부반응의 결과 석출되는 탄소는 전극면이나 가스 유입구에 적체되어 반응가스의 유입을 저해한

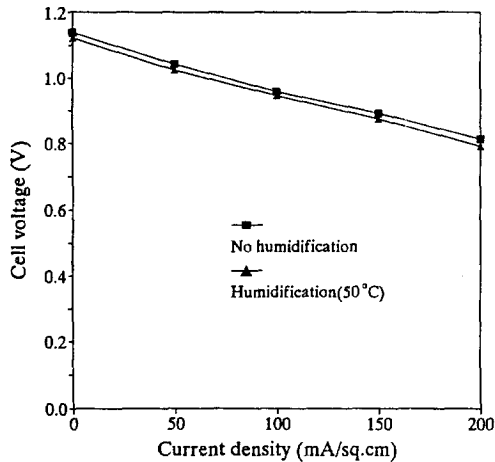


Fig. 8. Effect of humidification on cell performance.

다. 이를 방지하기 위해서는 반응가스에 수증기를 첨가하게 되는데, 수증기는 탄소 석출의 원료물질인 CO와 CH₄의 생성을 억제하는 역할을 한다. 그러나 수소의 분압이 상대적으로 떨어지게 되므로 전지의 성능은 다소 감소한다.

Fig. 8은 단위전지의 anode 가스에 일본의 NEDO(New Energy Development Organization) 표준 조건인 50°C의 포화수증기를 공급할 때 전지의 성능변화를 도시한 것이다. 가습시의 단위전지 성능은 개회로전압이 약 15 mV 감소되었으며 전류밀도를 증가시켜도 분극값이 더 이상 증가하지는 않았다. 즉, 가습시에는 Nernst식에 의한 가스 분압의 변화 만큼의 기전력의 차이만 발생하게 되고 더 이상의 분극 요인은 발생하지 않는 것으로 보여진다.

3-6. Oxygen gain

Oxygen gain이란 cathode 가스에 산소대신 같은 당량의 산소를 포함하는 공기를 넣고 운전할 때 생기는 전압차를 이르는 말로서 전극반응시 반응물질의 이동성을 결정짓는 척도로 사용된다. 개회로전압에서의 oxygen gain은 Nernst식으로 계산할 수 있고 전류밀도가 증가하면 산소의 확산이 cathode 가스중에 다량 포함된 질소와 경쟁적으로 이루어지므로 다소의 분극 요인이 발생하여서 oxygen gain이 증가하게 된다. 계산에 의하면 개회로전압의 oxygen gain은 약 48 mV이다.

Fig. 9에 전류밀도를 변화시키면서 측정된 oxygen gain을 나타내었다. 개회로전압의 oxygen gain은 약 50 mV로 계산값과 비슷한 수치를 보였으며 전류밀도가 증가함에 따라 커져서 150 mA/cm²의 전류밀도에서는 약 90 mV가 되었다.

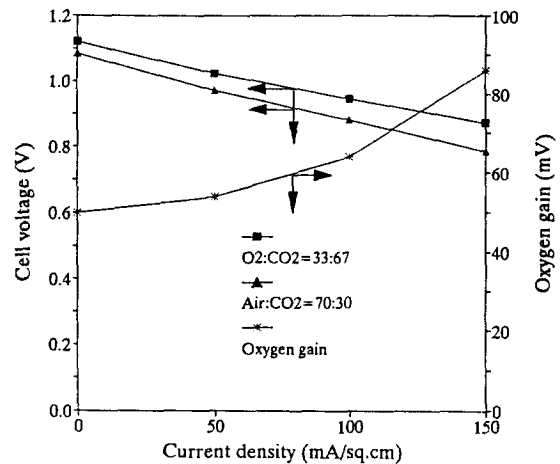


Fig. 9. Oxygen gain.

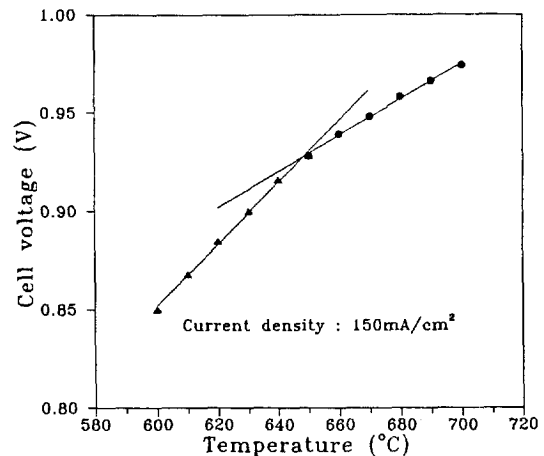


Fig. 10. Effect of the operating temperature on cell voltage.

3-7. 온도 의존성

온도가 높아질수록 ΔG 가 작아지므로 용융탄산염 연료전지의 개회로전압은 감소한다. 그러나 높은 온도에서는 전극반응의 속도가 증가되고 용융탄산염의 이온 전달 저항이 감소하게 되어 분극값이 감소하므로 고전류 영역에서의 전지 전압은 증가하게 된다.

전류밀도를 150 mA/cm²로 고정시킨 단위전지의 온도를 600°C에서 700°C까지 증가시키면서 측정된 전지의 전압을 Fig. 10에 도시하였다. 전지의 전압증가율은 온도 구간에 따라 직선적으로 변화하므로 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta V_T(\text{mV}) = k_T \cdot \Delta T(^{\circ}\text{C}) \quad (12)$$

실험결과에 의하면 온도변화에 따른 전지의 전압 증가율(k_T)은 전류밀도가 150 mA/cm^2 일 때 $600\text{-}650^\circ\text{C}$ 구간에서는 $1.54 \text{ mV/}^\circ\text{C}$ 이었고 $650\text{-}700^\circ\text{C}$ 구간에서는 $0.92 \text{ mV/}^\circ\text{C}$ 이었다. Matsumoto 등[7]의 결과에 의하면 전류밀도가 150 mA/cm^2 일 때의 k_T 값은 $600\text{-}650^\circ\text{C}$ 구간에서는 1.5, $650\text{-}700^\circ\text{C}$ 구간에서는 0.26이었고, Baker 등[8]에 의하면 200 mA/cm^2 의 전류밀도에서 $600\text{-}650^\circ\text{C}$ 구간의 k_T 값이 1.4이었다. 이상의 결과들을 비교하여 보면 $600\text{-}650^\circ\text{C}$ 구간에서는 거의 같은 경향을 보이거나 그 이상의 온도구간에서는 온도에 대한 영향이 본 연구 결과에서 크게 나온다. 이 이유는 두 가지로 생각해 볼 수 있는데, 첫째는 전기화학반응에 대한 전극 촉매의 활성점의 활성화 에너지 분포가 커서 반응에 참여할 수 있는 활성점의 온도의존성이 다른 연구에 사용된 전극 촉매보다 크기 때문이거나, 둘째는 온도상승에 따른 전극 미세기공구조내에서의 기체확산 속도의 증가가 상대적으로 크기 때문일 것으로 생각된다. 650°C 이상에서는 전지부품의 부식속도가 급격히 증가한다는 점을 고려하면 650°C 에서의 성능이 최대치에 근접할 수 있도록 전극의 미세구조를 최적화하는 연구가 필요하다.

4. 결 론

전극면적이 100 cm^2 인 단위전지를 제작하여 실험한 결과 이론치에 근접하는 개회로전압인 1.13 V 를 얻었으며 150 mA/cm^2 의 전류밀도에서 0.9 V 이상의 전압을 나타내 선전극 수준의 성능을 보였다. 단위전지는 수소이용율을 증가시킬 때 전지의 성능이 감소하였으나 산소이용율에 대해서는 거의 영향을 받지 않았으며, anode 가스의 수소분압이 커질수록 성능이 단순증가하였고 cathode 가스가 반응식의 당량비인 33% 산소, 67% 이산화탄소의 조성을 가질 때 최대의 성능을 보였다. Anode 반응가스에 가습을 할 경우의 전지성능은 전류밀도에 관계없이 Nernst식에 의한 기전력의 손실만큼 전압이 감소되었으며, oxygen gain은 개회로전압에서 50 mV , 150 mA/cm^2 의 전류밀도에서 90 mV 이었다. 운전온도를 증가시킴에 따라 전지의 성능이 증가

하였으나 650°C 에서 최대치에 가까운 성능을 갖을 수 있는 전극의 개발이 필요하다.

감 사

이 연구는 과학기술처 지원 G7 프로젝트의 일환으로 수행되었으며 연구비를 지원해 주신 한전기술연구원, 삼성중공업, 그리고 에너지자원 기술개발지원센터에 감사드린다.

참고문헌

1. Appleby, A. J. and Foulkes, F. R.: "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York(1989).
2. 홍성안, 남석우: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, 3, 4(1992).
3. 홍성안, 오인환, 임태훈, 남석우: "용융탄산염 연료전지 발전기술 개발수립을 위한 사전조사 연구", 한전보고서(1991).
4. Kinoshita, K., McLarnon, R. F. and Calins, E. J.: "Fuel Cells a Handbook", U. S. DOE, DOE/METC (1988).
5. 홍성안, 오인환, 임태훈, 남석우, 이갑수, 윤성필: "용융탄산염 연료전지 기본기술 개발(IV)", 한전보고서(1992).
6. Izaki, Y., Mugikura, E., Koda, T., Watanabe, H., Kinoshita, T., Abe, T., Matsuyama, T., Shimizu, T. and Sato, S.: "The Basic Performance of Large Scale MCFC", Proc. of the 3rd Symposium on Carbonate Fuel Cell Technology, Electrochem. Soc., Pennington, NJ(1993).
7. Matsumoto, S., Sasaki, A., Urushibata, H. and Tanaka, T.: *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 5(2), 252(1990).
8. Baker, B., Gionfriddo, S., Leonida, A., Maru, H. and Patel, P.: "Internal Reforming Natural Gas Fueled Carbonate Fuel Cell Stack", Final Report Prepared by Energy Research Corporation for the Gas Research Institute, Chicago, IL(1984).