

소형 용융탄산염 연료전지 스택의 운전 특성 I : 100W급 십자흐름형 스택의 운전 특성

남석우 · 임태훈 · 오인환 · 이갑수 · 윤성필 · 홍성안[†] · 임희천* · 이창우* · 선양국**

한국과학기술연구원 화공연구부

*한전기술연구원

**삼성중공업

(1995년 3월 6일 접수, 1995년 6월 9일 채택)

Performance of a Small-scale Molten Carbonate Fuel Cell Stack I : Performance of a 100W-Class Cross-flow Type Stack

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

**Division of Chemical Engineering, Korea Institute of Science and Technology*

**KEPCO Research Center*

***Samsung Heavy Industry*

(Received 6 March 1995; accepted 9 June 1995)

요 약

전극 유효 면적이 100 cm²인 단위전지를 10단 적층한 100 W급 내부분배형, 십자흐름형 MCFC 스택을 제작하고, 성능 측정 시스템을 구성하여 실험을 수행하였다. Anode 가스로 72%H₂/18%CO₂/10%H₂O, cathode 가스로 33%산소/67%CO₂를 사용하였을 경우 스택의 개회로 전압은 이론치에 가까운 11.2 V를 나타내었으며, 전류밀도 150 mA/cm²(15A)에서 가스이용률이 0.4일 경우 스택 전압은 7.3 V로 100 W 이상의 성능을 나타내었다. 그러나 단위전지 실험결과에 비하여 스택의 내부 저항 및 전극에서의 분극에 의한 전압 손실이 높았으며, 스택 내부에서의 단위전지 성능 분포도 균일하지 않아, 각 단위전지들의 적층 및 운전 환경의 차이를 최소화하여 균일한 성능 분포를 갖도록 하는 기술 개발이 필요한 점을 알았다. 가스이용률, 가스 조성 및 온도 등의 변수가 스택 성능에 미치는 영향을 조사하였으며 단위전지 실험결과와 비교해 보았다. 한편 연속 운전시 스택 성능의 감소율은 단위전지 실험의 경우에 비해 매우 높아 스택의 수명 향상이 요구되었다.

Abstract—A 100W-class stack consisting of ten molten carbonate fuel cells has been fabricated and tested to establish the basic technology for an internally manifolded stack. Each cell in the stack had an effective electrode area of 100 cm², and reactant gases were distributed in each cell in a cross-flow configuration. Performance of the stack was investigated as a function of gas utilization, gas composition and temperature using a specially designed stack test apparatus. It was possible to have a stack with an output of more than 100W using an anode gas of 72%H₂/18%CO₂/10%H₂O and a cathode gas of 33%O₂/67%CO₂. The open circuit voltage of the stack was 11.2V and the voltage at a current density of 150 mA/cm² and gas utilization of 0.4 was 7.3V. The voltage loss due to the internal resistance and the electrode polarization, however, was higher than that of a single cell, and the distribution of cell voltages was not uniform indicating that differences

in stacking and operating environment of each cell have to be minimized to enhance the cell performance and uniformity. Since the performance degradation of the stack during the continuous operation at 150 mA/cm^2 was higher than that of the single cell, further works are required to enhance the life of the stack.

1. 서 론

차세대 연료전지라 불리는 용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)는 650°C 부근의 고온에서 운전되기 때문에 보다 저온에서 작동되는 인산 연료전지(Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)와는 달리 비싼 백금 촉매를 사용하지 않고도 전기화학 반응을 가속화시킬 수 있으며, 고온의 폐열을 이용할 수 있는 장점이 있다. 또한 연료로는 수소 이외에 일산화탄소 등이 사용 가능하여 연료의 전처리 공정이 보다 간편하며, 석탄 가스화 공정과 연계하여 고효율 복합 발전 시스템을 구성할 수 있어, 미래의 에너지 변환 기술로 실용화에 거는 기대가 크다고 할 수 있다[1]. MCFC는 800°C 이상의 고온에서 작동되는 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)와 비교할 때 전지의 구성 및 sealing 방법이 간편하여 대형화가 보다 용이하다는 장점도 있다[2]. 그러나 고온에서 용융탄산염은 부식성이 높아 이에 따른 재료의 부식 및 성능 감소가 문제가 되며, 실용화를 위하여는 전지구성요소의 수명 향상을 통하여 전지의 안정성 및 신뢰성을 더욱 향상시킬 필요가 있다. 따라서 MCFC는 현재 상용화를 목전에 둔 PAFC 보다 다소 늦은 21세기 초에 실용화에 이를 전망이며, 이를 위하여 미국, 일본 등을 비롯한 선진 외국에서는 기초 연구 및 대형화 기술 축적에 많은 노력을 기울이고 있고, 국내에서도 대체 에너지 개발 사업의 일환으로 연구 개발이 시작되어 현재 kW급 시스템 구성 및 운전을 목표로 기술 개발이 진행되고 있다[3].

MCFC의 실용화를 위하여는 전지의 성능 및 수명의 향상과 아울러 발전 목적에 따른 대용량화가 요구된다. 분산형 전원 및 중앙 공급형 발전 목적으로 MCFC를 사용할 경우 수십 MW 이상의 발전 용량이 요구되며, 이러한 대형 MCFC 발전 시스템은 수백 kW급 MCFC를 기본 단위로 하여 이들을 서로 연결함으로써 구성 가능하다. MCFC의 대형화는 단위전지 전극 면적의 확대 및 단위전지의 적층(stack)을 통하여 이루어진다. 즉, 전극의 대형화를 통하여 고전류를 얻을 수 있으며, 단위전지의 적층 수를 증가시킴으로써 고전압이 가능하여 MCFC의 전체 출력이 향상되는 것이다. 적층에 의하여 용량을 증가시킬 경우 여러 장의 평판형 단위 전지는 분리판(separator)에 의하여 각각 분리되어 반응 기체를

공급 받으며, 전기적으로는 직렬 연결되어 대용량의 스택을 구성한다. 여러 단의 단위전지가 적층된 스택은 각 단위전지들에 사용된 구성요소의 물리적 특성이 동일하지 않고, 운전 환경(유량 및 유압 및 온도 분포)도 다소 차이가 나게 되므로 전체적으로 동일한 성능을 보이지는 않는다. 그러므로 적층 기술의 신뢰성 및 재현성을 확립하기 위하여는 각 단위전지들의 적층 및 운전 환경의 차이를 최소화하여 균일한 성능분포를 갖도록 하는 것이 매우 중요하다.

MCFC 스택은 반응 가스의 공급 방식에 따라 크게 외부 및 내부 분배(manifolding)형으로 나뉘며 연료전지 본체에 연료 개질(reforming)부의 유무에 따라 내부 및 외부 개질형으로 나뉜다. 외부 분배형 스택에 비하여 내부 분배형의 장점은 운전시 스택 높이의 변화에 비교적 덜 민감하며 전해질 이동 문제가 적다는 점이다. 또한 대용량 스택으로 대형화시 취급하기 어려운 대형 분배기를 외부에 부착할 필요가 없는 장점도 있다. 그러나 내부 분배형의 경우 외부 분배형 보다는 가스의 외부 누출 방지 기능을 가진 wet seal 부분의 길이가 길어, matrix 재료의 열 cycle 등에 의한 균열이 발생되면 가스 누출이 문제가 되며, 분리판의 설계와 제작 면에서 더 복잡하다.

스택 내부의 각 단위전지에 반응가스가 공급될 때 연료와 공기는 분리판 설계에 따라 같은방향흐름(co-flow), 반대방향흐름(counter-flow), 십자흐름(cross-flow) 등의 형태로 공급될 수 있다. 외부 분배 방법으로는 주로 십자흐름의 형태로 가스가 공급되나, 내부 분배 방법으로는 설계에 따라 모든 형태의 가스 흐름 형태가 가능하다. 내부 분배 방법은 주로 평행흐름(parallel-flow) 즉, 연료와 공기가 서로 같은 방향 또는 반대 방향의 형태로 가스가 공급될 때 사용된다. 평행흐름으로 반응 가스를 공급할 경우 스택 내에서의 온도 분포가 십자흐름의 경우보다 비교적 간단한 형태이기 때문에 온도 조절이 용이하다는 장점이 있으며, 일반적으로 같은 방향흐름에 의한 공급 방식이 보다 균일한 기체 공급이 가능하다고 알려져 있다[4]. 십자흐름의 경우에는 상대적으로 복잡한 온도와 전류밀도 분포를 나타내어 온도 조절 면에서는 불리하나, 분리판의 설계 및 제작에 있어서는 더 간단하다는 장점이 있다.

본 연구에서는 내부 분배형 MCFC의 적층 기술을 확립하기 위하여 전극의 유효면적이 100 cm^2 인 단위전

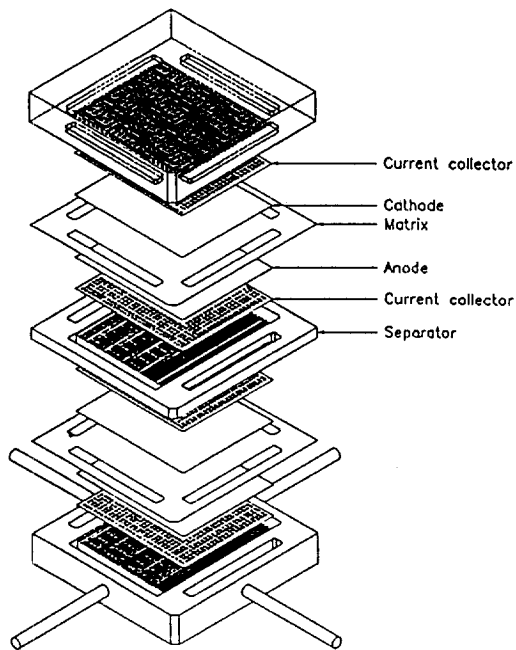


Fig. 1. Configuration of a cross-flow stack.

지를 10단 적층한 100 W급 십자흐름형 MCFC 스택을 제작하고, 성능 측정 장치를 제작하여 실험 변수에 따른 운전 특성을 살펴보았으며, 이전에 수행된 단위전지 실험결과[5]와 비교해 보았다.

2. 실험

2-1. 스택 구성

2-1-1. 적층 과정

연료전지 스택은 전극, 전해질 matrix로 이루어진 단위전지를 분리판과 함께 적층하여 완성된다. 본 연구에서는 전극면적 100 cm^2 의 단위전지를 10단 적층한 스택을 구성하여 성능 실험을 수행하였다. 십자흐름형 스택을 제작할 때 전극, 전해질 matrix 및 분리판의 적층 과정을 Fig. 1에 도시하였다. 단위전지의 적층은 분리판에 Ni 집전판 및 anode를 장착한 후, 그 위에 전해질 matrix를 놓고, stainless steel 집전판 및 cathode가 장착된 분리판을 설치하는 순서로 진행되었다.

스택 구성시 사용된 전극 및 전해질 matrix의 성분, 제조 방법, 선정 기준 및 기공 특성은 단위전지 실험의 경우와 거의 동일하다. 전극 및 전해질 matrix는 tape casting 방법에 의하여 제조하였으며, 전극은 700°C 에서 소성 후 사용하였다. 전해질 matrix는 green-sheet 상태로 사용하였으며, 전해질은 matrix 기공을 100%, an-

ode 및 cathode의 기공을 각각 30% 채우는 양을 계산하여 주입하였다. 적층이 완료된 스택은 100 W급 스택 성능 실험장치에 옮겨져 전처리 과정을 거친 후 성능 실험이 수행되었다.

2-1-2. 분리판

스택 내에서 분리판은 단위전지 사이에 위치하여 반응 기체의 통로를 제공하며 단위전지를 전기적으로 연결하는 역할을 한다. 본 실험에서 분리판은 10 mm 두께의 stainless steel 316L 판을 기계 가공하여 제작하였다. 사용된 정사각형 분리판에는 네 면에 모두 분배구(manifold hole)가 형성되어 있어 anode 및 cathode에 십자흐름의 형태로 반응기체가 공급되었다. 또한 단위전지 실험과는 달리 전해질 matrix 판에도 가스 분배구를 마련하여 anode 및 cathode 가스의 혼합 및 누출을 방지하였다.

2-1-3. 전처리

스택을 가동시키기 위해서는 green-sheet 상태로 장착한 전해질 matrix 및 소성과정을 거쳐 제조된 전극을 전지 작동에 적절한 상태로 만들어야 한다. 이러한 일련의 과정을 전처리라 부르는데 전처리 조건에 따라 전지의 성능이 크게 영향을 받는다. 본 연구에서는 전지 구성요소에 첨가된 각 유기물들의 열중량 분석을 통하여 전처리 온도 schedule 및 그에 따르는 가스 분위기를 결정하였다[3, 6]. 전처리 과정 중 $100\text{--}500^\circ\text{C}$ 의 온도에서 전해질 matrix에 첨가된 결합제, 가소제 등의 유기물들이 완전히 분해되어 matrix에 적절한 기공이 형성되며, 500°C 부근에서는 전해질인 탄산염이 용융되어 matrix 및 전극의 기공으로 스며들게 된다. 한편 300°C 이상의 온도에서는 Ni anode의 산화를 방지하기 위하여 anode 측은 환원 분위기를 유지하였으며, cathode 측은 Ni 상태로 장착한 cathode의 산화 및 lithiation이 일어날 수 있도록 산화 분위기를 유지하였다. 반응 가스는 전해질이 완전히 녹은 상태인 600°C 이상의 온도에서 공급하였다. 스택의 전처리 과정은 단위전지 실험의 경우와 거의 동일하나, 구성요소의 면적이 넓어 전처리 시간을 140시간으로 조절하였다. 스택의 성능은 온도가 650°C 에 도달하여 성능이 안정된 후 측정하였다.

2-2. 실험장치

2-2-1. 가스 공급 장치

스택 실험장치는 가스 공급 장치 및 연료전지 본체 시험 장치로 구성되어 있다. 가스 공급 장치의 개략도는 Fig. 2와 같다. 각 반응 가스는 자동유량조절기(mass flow controller, MFC)에 의해 유량이 조절되며, 혼합 기체는 예열기를 거쳐 연료전지 본체에 공급되었다. Anode 가스로는 H_2 , CO_2 의 혼합 기체를 사용하였으며

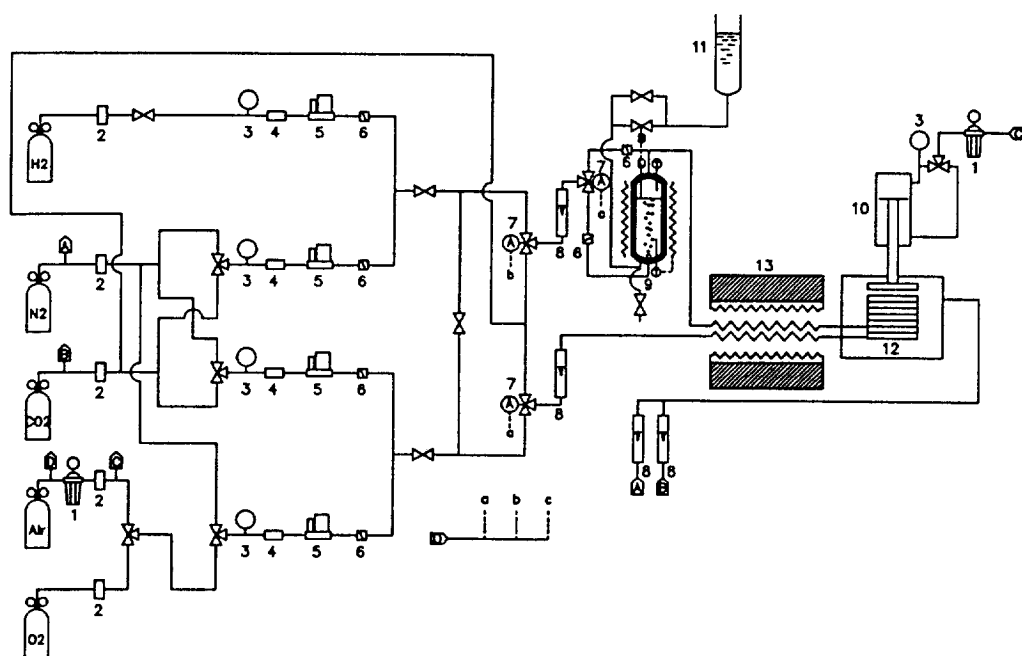


Fig. 2. Gas flow system for MCFC stack experiments.

- | | | |
|-------------------------|-----------------------|----------------|
| 1. Line regulator | 6. Check valve | 10. Air piston |
| 2. Water trap | 7. Air actuated valve | 11. Water tank |
| 3. Pressure gauge | 8. Rotameter | 12. Stack |
| 4. Filter | 9. Humidifier | 13. Preheater |
| 5. Mass flow controller | | |

40-60℃의 포화 수증기와 함께 스택으로 공급되었다. Cathode 가스는 O_2 , CO_2 또는 공기, CO_2 의 혼합기체를 사용하였다. 예열기는 스택 입구에서 반응 기체의 온도를 300℃ 이상으로 유지시키는 역할을 하며, 소형 관상 가열로 내부에 stainless steel 관을 나선형으로 감아 제작하였다. 스택 입구에서의 기체 압력은 일정 수준을 넘지 않도록 물기둥을 사용하여 조절하였다. 스택에서 배출된 기체는 관형 냉각기를 통과하여 수분이 제거된 후 배출되었다. 정전시에는 MFC 작동이 멈추고 스택의 온도가 감소하므로, 스택을 보호하기 위하여 스택의 cathode 및 anode 측에 질소 및 CO_2 의 혼합기체가 공급되도록 하였다.

2-2-2. 성능 시험 장치

단위전지를 적층한 스택이 완성되면 스택 본체를 시험 장치에 장착하고 가열하여 작동 온도인 650℃에서 성능을 측정하였다. 스택의 전처리 과정 및 정상 작동시 온도를 최대 700℃로 유지하기 위하여 스택의 아래, 위에 가열판을 설치하였으며, 가열판 외부 및 스택 주위에는 세라믹 단열판을 사용하여 열손실을 줄임으로써 스택

내 온도 분포가 균일하도록 하였다. 스택을 시험 장치에 장착한 후에는 전지 구성 요소간의 접촉 저항을 줄이기 위하여 공기 실린더로 스택 전면에 1.5 kgf/cm²의 압력을 가하였다.

연료전지의 성능을 측정하기 위하여 300 W 전자 부하 (HP6050)를 사용하였으며, 정전류 상태로 운전하였다. 연료전지 스택의 작동 조건 및 성능에 관한 정보를 수집, 저장하기 위하여 PC와 연결된 data 처리장치(Siemens SIMATIC) 및 기록계를 사용하여 스택의 전압, 온도, 부하 전류, 반응 가스 유량 등을 일정 시간마다 수집할 수 있도록 하였다. 연료전지 출구에서의 가스 조성은 배출 가스 중 물을 제거한 후 가스크로마토그램(HP 5890)을 사용하여 분석하였다.

2-3. 성능 측정 조건 및 변수

스택의 성능은 전류-전압 특성을 통하여 알 수 있다. 그러나 전류-전압 관계는 온도, 압력, 연료 및 산화제 가스이용률, 공급 가스 조성 등의 변수에 영향을 받는다. 개회로 상태에서는 전기화학 반응이 일어나지 않아 스택

내 전극의 가스 입구 및 출구 부분에서 기체 농도가 같다. 따라서 개회로 전압(V_0)은 온도, 압력 및 전극 표면에서의 가스 농도에 의해서만 결정되며 가스 유속과는 관계가 없다. MCFC의 가역 전압(reversible potential, E)을 결정하는 Nernst 식은 다음과 같으며,

$$E = E^0 + (RT/2F) \ln(P_{H_2} P_{O_2}^{0.5} P_{CO_2, cathode} / P_{H_2O} P_{CO_2, anode}) \quad (1)$$

단위전지 실험에서 언급하였듯이 MCFC의 경우 Nernst 식으로부터 계산된 가역 전압은 실제 개회로 전압의 측정치와 거의 비슷하다($V_0 \approx E$). MCFC의 anode 측에서는 water-gas shift 반응이 빠른 속도로 일어나 평형에 도달하며, 이를 고려하여 공급 가스의 조성으로부터 anode 측의 가스 분압을 계산할 수 있고, 개회로 전압은 anode 및 cathode 측에서의 가스 분압이 결정되면 Nernst 식에 대입하여 구할 수 있다.

그러나 부하를 걸어 전류가 흐르면 스택 내 각 단위 전지에서 온도와 전류밀도 및 가스 농도 분포는 복잡한 양상을 띄게 된다. 즉, 출구 쪽에서의 연료 및 산화제의 농도는 입구에 비하여 낮게 되며, 같은 단위전지 내에서도 전극 각 부분의 개회로 전압은 달라지게 된다. 이 경우 단위전지 내의 평균 농도에 해당하는 개회로 전압($V_{o, eff}$)은 공급 가스의 조성으로부터 구한 V_0 보다 낮은 값을 나타낸다. 전류가 흐를 경우 단위전지 내의 농도 차이로 인하여 발생하는 개회로 전압의 손실($V_0 - V_{o, eff}$)을 Nernst 손실(ΔV_{NL})이라 하며 온도, 압력, 주입 가스 농도 뿐 아니라 가스이용률의 함수가 된다. 따라서 유속이 아주 빨라 스택 입, 출구의 농도 변화가 거의 없을 경우, 즉, 가스이용률이 작을 경우에 Nernst 손실은 0에 접근한다.

일반적으로 사용되는 전류 밀도(i) 및 반응 가스의 농도 범위에서 MCFC의 전류-전압 관계는 거의 직선을 나타낸다. 그 이유는 내부 저항 이외에 전극에서의 분극 저항 값도 실험 범위 내에서는 전류 밀도 및 가스 농도에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내기 때문이다. 따라서 MCFC 스택의 성능은 다음과 같은 간단한 식으로 표현 가능하다.

$$V = V_{o, eff} - Ri = V_0 - \Delta V_{NL} - Ri \quad (2)$$

온도, 압력 및 공급 가스의 농도가 일정할 경우 V_0 및 R 값은 거의 일정하다고 볼 수 있으며, ΔV_{NL} 값만 유속 또는 가스이용률에 따라 변하게 된다. 따라서 전류밀도에 따라 가스이용률을 일정하게 하여 전류-전압 관계를 구하면 ΔV_{NL} 및 R 을 구할 수 있다. R 로 표시되는 저항 값은 전극에서의 분극저항 및 스택의 내부저항 성분을 포함하고 있는 값이며, 스택의 내부저항을 알면

Table 1. Operating conditions for MCFC stack

Temperature	650°C(cathode outlet gas)		
Pressure	1 atm(at anode and cathode outlet)		
Current density	150 mA/cm ²		
Gas composition	Anode	72% H ₂ /18% CO ₂ /10% H ₂ O	
	Cathode	67% CO ₂ /33% O ₂ (or 70% Air/30% CO ₂)	
Gas utilization	Anode	0.4 at 150 mA/cm ²	
	Cathode	0.4 at 150 mA/cm ²	

전극에서의 분극저항을 구할 수 있다. 본 실험에서 스택의 내부 저항은 개회로 상태에서 milliohmmeter(HP 4328A)를 사용하여 4단자법으로 측정하였다.

스택의 전류-전압 특성이 여러 운전 변수에 따라 달라지므로 본 실험에서는 Table 1과 같은 조건에서 측정된 전류-전압 특성으로부터 스택의 성능을 파악하였다. 한편 각 변수에 대한 영향을 살펴보기 위하여 실험 대상이 되는 변수를 제외한 다른 변수 값은 Table 1과 같이 고정하여 실험을 수행하였다. Table 1에서 anode 가스의 조성은 천연가스를 개질하여 얻는 기체의 조성에 해당하며, cathode 가스의 조성은 cathode 측 전기화학 반응식에 따른 CO₂ 및 O₂의 몰 비에 해당한다. MCFC의 전류 밀도는 연속 운전시 안정성, 경제성 등을 고려하여 150-160 mA/cm²로 유지하는 것이 일반적이므로[7] Table 1에서 전류 밀도값을 150 mA/cm²로 설정하였다. 연료이용률이 0.4로 낮게 설정된 이유는 anode 측 분리판에 내식성 Ni coating을 하지 않고 사용하여 장시간 스택 운전시 수증기 분압이 높은 환원 분위기에서 분리판의 부식이 심각하리라 예상되었기 때문이다. 본 연구에서는 스택 성능을 상압에서만 측정하였으며 앞으로 가압 스택 실험을 계획하고 있다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 스택의 성능

전류밀도 150 mA/cm²에서 수소 및 cathode 가스의 이용률이 0.4가 되도록 반응 가스의 공급 유속을 일정하게 유지하였을 경우 스택의 전류-전압 관계를 Fig. 3에 도시하였다. 스택의 성능은 온도가 650°C에 도달하여 160시간 운전 후 측정하였다. Cathode 가스로 33%O₂/67%CO₂(O₂-CO₂)를 사용하였을 경우 개회로 전압은 11.18 V이었으며, 150 mA/cm²(15A)에서의 전압은 7.34 V로 110 W의 출력을 나타내었다. 한편 70%공기/30%CO₂(공기-CO₂)를 cathode 가스로 사용하였을 경우에는 개회로 전압이 10.73 V, 150 mA/cm²에서의 전압은 6.35

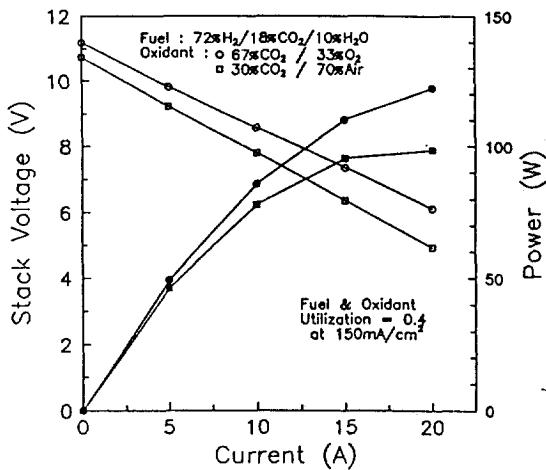


Fig. 3. Performance of a 100W-class stack.

V로 이 때의 출력은 95 W이었다. 스택의 성능을 단위 전지 실험결과와 비교하면 다음과 같다.

3-1-1. 개회로 전압

스택에서 각 단위전지의 평균 개회로 전압은 cathode 가스로 O_2 - CO_2 를 사용하였을 경우에는 1.118 V, 공기- CO_2 를 사용하였을 경우에는 1.073 V이었다. 이 값은 같은 조건에서 수행된 단위전지 실험에서의 개회로 전압과 일치하며, 또한 다음 Nernst 식으로부터 구한 이론값(O_2 - CO_2 사용시 1.12 V/cell, 공기- CO_2 사용시 1.07 V/cell)에 근접하고 있다. 개회로 전압은 전해질 matrix의 성능에 큰 영향을 받는다. Matrix에 균열이 발생하거나 matrix의 기공이 너무 커 전해질을 충분히 지지하지 못하면 anode 가스와 cathode 가스가 matrix 기공을 통하여 혼합되어(gas crossover) 전극 표면에서의 가스 조성이 달라지며, 따라서 개회로 전압이 달라진다. 본 실험에서 스택의 개회로 전압은 이론치에 근접하여 전해질 matrix를 통한 gas crossover는 거의 없는 것으로 판단된다. 실제로 cathode 가스로 공기- CO_2 혼합 기체를 사용하고 전해질 matrix를 통하여 anode 측으로 이동되는 N_2 의 양을 가스크로마토그램을 이용하여 분석하였을 때 anode측 출구에서 검출되는 N_2 의 양은 0.5% 이하로 무시할 만하였다.

3-1-2. 150 mA/cm²에서의 성능

전류밀도 150 mA/cm²에서 스택 성능은 cathode 가스로 O_2 - CO_2 를 사용하였을 경우에는 평균 0.734 V/cell, 공기- CO_2 를 사용하였을 경우에는 평균 0.635 V/cell이었다. 같은 조건에서 수행된 단위전지 실험결과에 의하면 단위전지는 cathode 가스로 O_2 - CO_2 를 사용하였을 경우 0.9 V 이상, 공기- CO_2 를 사용하였을 경우에는 0.8 V

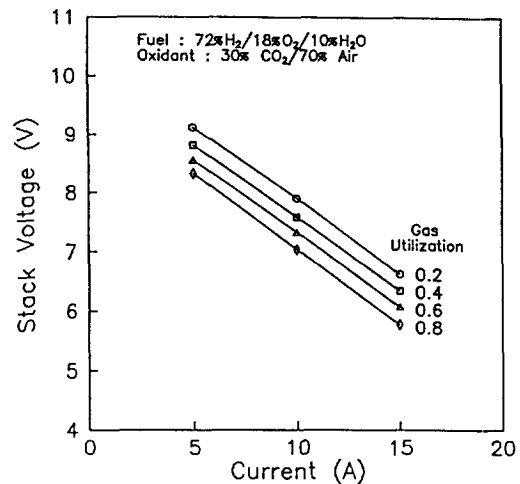


Fig. 4. Performance of a 10-cell stack at constant gas utilization.

이상의 성능을 나타내었다. 따라서 본 실험에서 스택의 성능은 단위전지 결과에 비하여 0.2 V/cell 정도 낮음을 알 수 있다. 이렇게 단위전지를 적층하였을 때 성능이 낮은 이유는 단위전지 실험과는 다른 구조의 분리판을 적층한데 따르는 유량 및 온도 분포상의 문제점과 적층시 발생하는 접촉 저항의 증가 등 외형적 원인 이외에도 사용된 전지 구성요소의 기공 분포 및 두께 편차 등 여러 원인이 있을 수 있으며 이 모두 성능 감소의 원인이 된다. Cathode 가스로 공기- CO_2 사용시 150 mA/cm²에서의 전압 손실(개회로 전압과 전류밀도가 150 mA/cm²일 경우 전압의 차이)은 0.438 V/cell로 전압 손실 요인을 분석하면 다음과 같다.

3-1-3. 전압 손실 요인

가스이용률을 각 전류밀도에서 일정하게 조절하였을 경우 스택에 대한 전류-전압 특성은 Fig. 4와 같이 직선을 나타내었다. 각 이용률에서의 전류-전압 곡선을 전류밀도가 0이 될 때까지 외삽하여 보면 측정된 개회로 전압과 다소 차이가 나게 되는데 이 차이가 앞에서 언급한 Nernst 손실(ΔV_{N2})이며, 연료이용률을 증가시키면 이 차이만큼 스택의 성능이 감소하게 된다. 연료이용률에 따라 Nernst 손실 값은 달라지나 가스이용률이 일정할 경우 전류-전압 곡선에서 기울기 값에 해당하는 저항은 $R=245 \text{ m}\Omega$ 으로 거의 일정함을 알 수 있다. 앞 절에서 언급하였듯이 R은 스택의 내부 저항 및 전극의 분극 저항 성분으로 나뉘며, milliohmmeter로 측정 후 보정된 스택의 내부저항 값이 114 m Ω 을 고려하면 전극 저항은 131 m Ω 으로 계산된다. 전류밀도 150 mA/cm², 가스이용률 0.4에서의 전압 손실을 나타내면 Table 2와

Table 2. Performance of a cross-flow stack at 150 mA/cm².
(cathode gas : 70%air/30%CO₂; gas utilization : 0.4)

O.C.V.	10.73 V(1.073 V/cell)
Voltage at 150 mA/cm ²	6.35 V(0.635 V/cell)
Total voltage loss at 150 mA/cm ²	4.38 V(0.438 V/cell)
IR loss	1.71 V(171 mV/cell)
Electrode polarization	1.96 V(196 mV/cell)
Nernst loss	0.71 V(71 mV/cell)

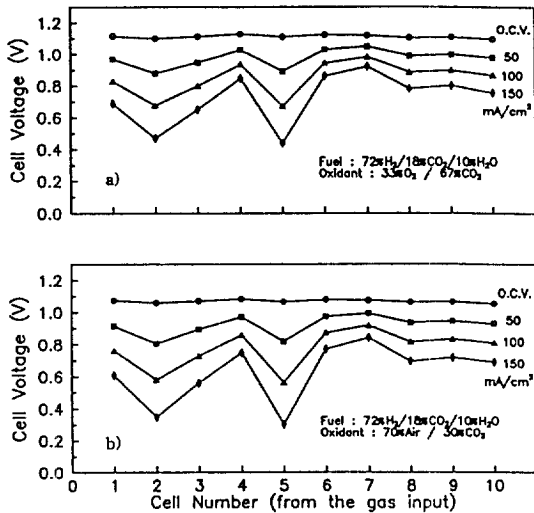


Fig. 5. Distribution of cell voltages in a 10-cell stack.
(cathode gas : (a) 33% O₂ in CO₂; (b) 70% air in CO₂).

같다. 단위전지 실험에서는 IR 손실 및 전극에서의 분극 손실이 각각 100 mV 이하로 측정되어 이와 비교해 볼 때 본 스택에서는 내부저항 및 전극 과전압에 의한 전압 손실이 모두 높음을 알 수 있다. 스택의 내부저항은 전지 구성요소의 균일도, 분리판의 표면 정밀도 및 스택 장착 기술 등에 의해 결정되므로 스택 내부저항에 영향을 미치는 요인들을 분석하여 IR 손실을 최소화하여야 하며, 아울러 스택에 사용되는 전극의 특성 및 전극에서의 전해질 분포와 전극에서의 분극 관계를 파악함으로써 스택의 성능을 향상시킬 필요가 있다.

3-2. 스택 내 단위전지들의 성능 분포

여러 단의 단위전지가 적층된 스택은 각 단위전지에 사용된 전극 및 전해질 matrix의 기공 구조 및 두께 등의 물리적 특성이 동일하지 않고, 운전 환경(유량 및 유압 분포, 스택 내의 온도 분포 등)도 다소 차이가 나게

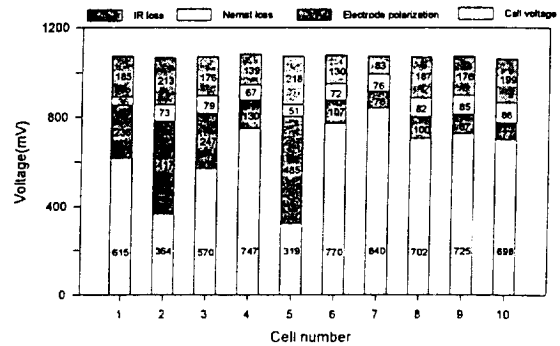


Fig. 6. Voltage loss in each cell in a 10-cell stack.
(cathode gas : 70% air in CO₂).

되므로 전체적으로 동일한 성능을 보이지는 않는다. 그러므로 적층 기술의 신뢰성 및 재현성을 확보하기 위하여는 단위전지들의 적층 및 운전 환경의 차이를 최소화하여 균일한 성능 분포를 갖도록 하는 것이 중요하다. Fig. 5에는 cathode 가스로 O₂-CO₂, 공기-CO₂를 사용하였을 경우 각각에 대하여 단위전지 1번(아래쪽 끝단)부터 10번까지의 각 단위전지들의 성능이 전류밀도에 따라 나타나 있다. 이 그림을 보면 개회로 전압은 모든 단위전지에서 거의 일정한 값을 보이고 있으나 전류밀도가 증가할수록 단위전지간의 성능 편차가 커지고 있다. 이것은 각 단위전지간의 적층 및 운전 환경의 차이가 전기화학적 가역 전위인 개회로 전압에는 별로 영향을 주지 않고 비가역적 분극 전위의 형성에 크게 관여한다는 것을 말해 주고 있다. 또한 스택 상단보다는 하단에 있는 단위전지들의 성능이 특히 낮고 불균일하여 스택 상, 하단의 운전 환경에 차이가 있음을 알 수 있다. 전류밀도 150 mA/cm²에서 단위전지 성능에 대한 표준 편차는 cathode 가스로 O₂-CO₂ 사용시 154 mV, 공기-CO₂ 사용시 163 mV로 매우 높았다.

Cathode 가스로 공기-CO₂를 사용하였을 경우 앞절에서 언급한 방법으로 전류밀도 150 mA/cm²에서 각 단위전지에 대한 전압 손실을 계산하여 도시하면 Fig. 6과 같다. 7번 단위전지의 경우 다른 단위전지에 비하여 내부 저항 및 전극에서의 분극이 현저히 낮아 이전 단위전지 수준과 같은 좋은 성능을 나타내는 반면, 성능이 매우 낮은 단위전지 2번과 5번은 내부저항 및 전극 분극에 의한 전압 손실이 매우 높음을 알 수 있다. 단위전지 실험으로부터 측정된 전압 손실량은 150 mA/cm²에서 IR 손실 및 전극 분극 손실이 각각 100 mV 이하로 스택 내 단위전지 중 7번을 제외한 모든 전지의 IR 손실이 이전 단위전지 실험결과보다 현저히 높음을 알

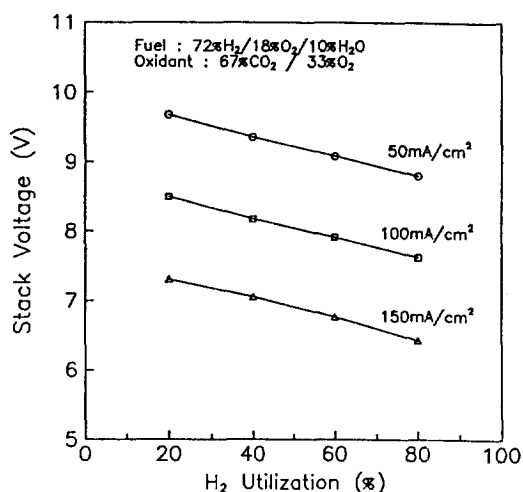


Fig. 7. Effect of H₂ utilization on the stack performance.

수 있다. 전극에서의 과전압은 스택 하단의 단위전지 1, 2, 3, 5번을 제외한 단위전지의 경우 단위전지 실험에서와 비슷하거나 낮은 수준을 나타내었다. 따라서 본 스택의 주된 전압 손실 요인은 내부 저항에 의한 IR 손실이라 할 수 있으며, 분리판의 정밀 가공 및 전지 구성요소의 균일도 향상 등을 통하여 스택 내부저항을 감소시킴으로써 스택의 성능을 어느 정도 향상시킬 수 있으리라 예상된다. 한편 1번과 5번 단위전지는 Nernst 손실이 다른 단위전지에 비해 매우 낮아 가스 분배구로부터 전극 표면으로 공급되는 반응 가스의 유속이 다른 곳 보다 빠른 것으로 판단되며, 따라서 각 단위전지로 공급되는 가스 분배에 문제가 있을 것으로 생각된다.

3-3. 가스이용률의 영향

연료전지가 작동 중에 있을 때에는 anode 및 cathode 반응 가스가 각 단위전지의 전극에서 계속 소모되어 가스 흐름 방향으로 반응물의 농도는 계속 낮아진다. 반응 가스의 유속이 낮아져 가스이용률이 높아지면 전극 표면에서 농도 분포가 불균일해 지고, 따라서 전류밀도 및 온도의 분포도 불균일해 지며 Fig. 4에서와 같이 스택 성능은 낮아진다. 각 단위전지 성능에 미치는 가스이용률의 영향은 식 (2)에서와 같이 Nernst 손실로 표현 가능하나 이 값은 온도, 압력, 반응 가스 조성 및 이용률 등 여러 작동 조건에 따라 달라질 뿐 아니라 전류 밀도, 가스 공급 및 흐름 방식에 의하여도 변화하므로 스택 형태마다 차이가 있다.

Fig. 7에는 anode 가스의 유속을 변화시켜 보았을 때 이용률에 따른 스택의 성능 변화가 도시되어 있다. 전

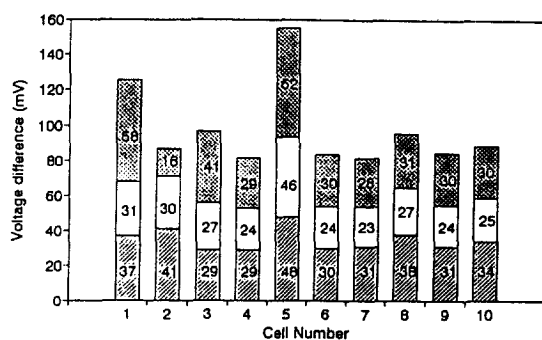


Fig. 8. Voltage gain of each cell at 150 mA/cm² with decrease in fuel utilization.

U_f: ▨ 80%→60%; □ 60%→40%; ▤ 40%→20%

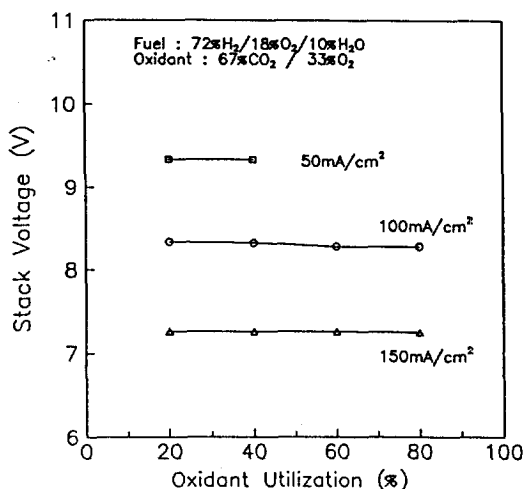


Fig. 9. Effect of cathode gas utilization on the stack performance.

류밀도 150 mA/cm²에서 수소 이용률이 높아지면 스택의 성능은 감소하였으며, 연료이용률이 40-80%의 범위에서 전압의 변화율은 -1.5 mV/%-cell로 단위전지 실험결과인 -1.7 mV/% 보다 약간 낮게 나타났다. 연료 이용률이 80%에서 20%로 20%씩 낮아졌을 때 각 단위전지의 전압 증가를 살펴보면 Fig. 8과 같다. 유속 변화에 따른 단위전지의 성능 변화량이 각 단위전지마다 다른 것은 유량 분포 면에서 불균일하다는 것을 나타내고 있다. 특히 단위전지 1번과 5번은 연료이용률 변화에 대한 전압 변화량이 다른 단위전지에 비해 높아 anode 측의 가스 배분 또는 anode 자체에 문제가 있는 것으로 보이며, 앞에서 설명하였듯이(Fig. 6 참조) 1번과 5번 단위전지의 Nernst 손실이 타전지에 비해 차이가

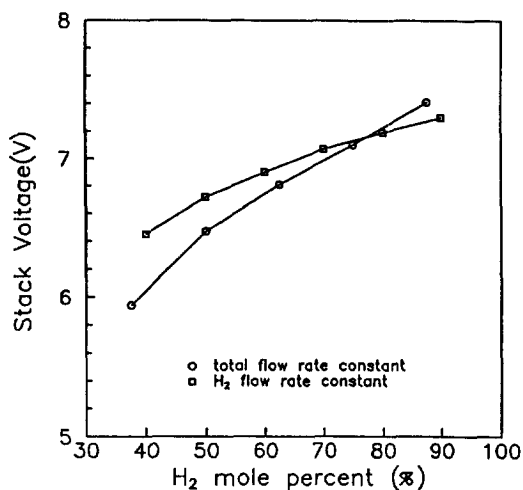


Fig. 10. Effect of H₂ composition on the stack performance.

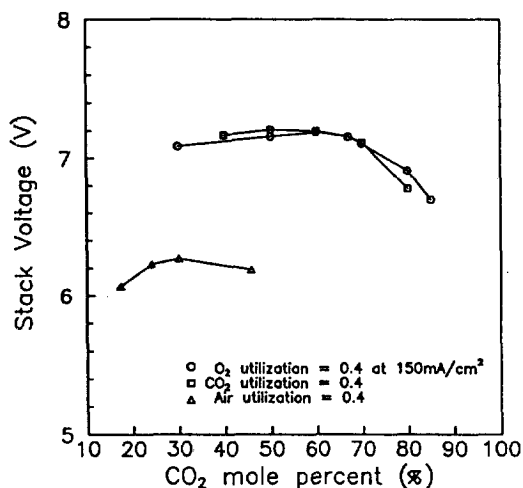


Fig. 11. Effect of cathode gas composition on the stack performance.

나는 결과를 가져온다. 한편 anode 가스이용률을 고정시키고 cathode 가스의 이용률을 변화시키면서 스택 성능을 측정하면 Fig. 9에 도시된 바와 같이 이용률이 20-80% 범위에 거의 변화가 없었으며 이 결과는 단위 전지 실험결과와 일치하고 있다.

3-4. 가스 조성의 영향

Anode 가스의 조성 변화에 따른 스택 성능의 변화를 Fig. 10에 도시하였다. 수소의 농도를 증가시키면 스택 성능은 증가하였으며 이는 수소의 농도 증가로 인한

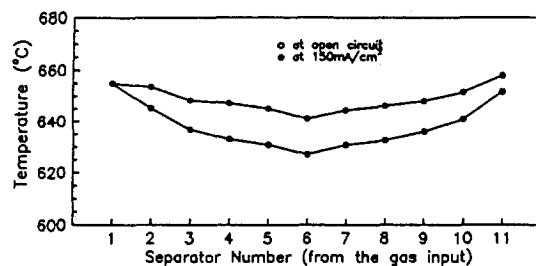


Fig. 12. Temperature distribution in a 10-cell stack.

개회로 전압의 증가 및 반응 속도의 증가에 기인한다. Anode 가스 중 수소의 유속만을 일정하게 유지하며 조성을 변화시킬 경우 보다 anode 가스의 총 유속이 일정할 경우 스택의 성능 변화율이 더 큰 이유는 총 유속이 일정할 경우 조성 이외에 이용률의 영향이 추가되기 때문이며, 단위전지 실험결과도 같은 경향을 나타내고 있다.

Fig. 11에는 스택 성능에 대한 cathode 가스 조성의 영향이 도시되어 있다. 이 실험에서는 공급 가스의 총 유속을 고정시키지 않고, 반응 가스 중 하나(O₂ 또는 CO₂)의 유속(이용률)을 고정시켜 스택 성능을 측정하였다. 스택 성능에 미치는 cathode 가스 이용률의 영향이 거의 없음을 고려하면(Fig. 9 참조) 이 결과도 가스 조성의 영향만을 나타낸다고 생각된다. 스택의 성능은 CO₂/O₂=50/50-60/40의 범위에서, CO₂/air=30/70의 조성에서 최대를 나타내었다. Cathode 가스의 조성을 변화시키는 경우 CO₂/O₂=2인 조건에서 평형 포텐셜은 최대이나 matrix에서의 gas crossover 및 cathode에서의 물질 전달 저항에 따라 성능이 최대인 CO₂/O₂ 조성이 달라진다. 본 실험에서 gas crossover는 무시할 수 있었으므로 cathode의 물질 전달 과정에서의 저항에 의한 전압 손실이 예상된다.

한편 cathode 가스를 CO₂/O₂=67/33에서 CO₂/air=30/70으로 치환하였을 경우에는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 개회로 전압은 45 mV/cell 정도로 감소하여 평형 포텐셜의 이론상 변화량에 근접하였으나 전류밀도 150 mA/cm²에서의 전압 감소는 99 mV/cell이었다. O₂-CO₂에서 공기-CO₂로 조성이 바뀔 때에도 CO₂/O₂=2의 관계는 유지되나 공기 공급으로 질소가 첨가되어 cathode에서 농도 분극에 의한 54 mV의 전압 손실이 발생한다고 생각된다.

3-5. 스택 내부의 온도 분포

스택 내부에서는 가스 및 분리판의 열전달과 불균일한 전류밀도 분포에 의해 각 단위전지에서의 온도가

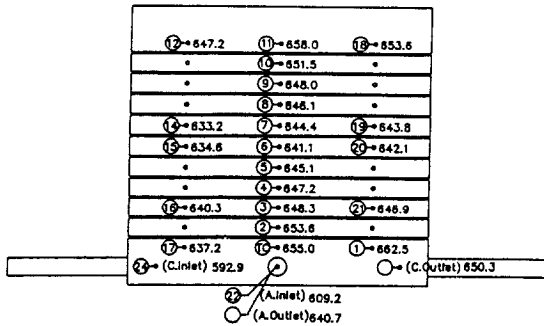


Fig. 13. Temperature distribution in a stack at a current density of 150 mA/cm².

달라진다. 스택 내부에서 각 분리판 중심부의 온도 분포를 Fig. 12에 도시하였다. 본 실험에서 스택의 열 공급은 스택 아래, 위에 각각 설치된 가열판에 의해 이루어지므로 스택 중간단에서의 온도가 가장 낮게 나타난다. 개회로 상태에서 스택 중간단과 아래, 위 끝단 분리판사이의 온도차는 30℃ 정도이었으며 전류가 흐를 경우에는 전극에서의 반응에 의하여 분리판 온도가 상승하여 150 mA/cm²의 전류 밀도에서는 온도차가 17℃로 줄어들었다. 1번 분리판(맨 아랫단) 중심부의 온도가 전류밀도에 따라 달라지지 않는 이유는 1번 분리판 중심부를 기준으로 가열판의 온도를 제어하였기 때문이다.

150 mA/cm²의 전류 밀도에서 스택이 작동될 경우 분리판 중심부와 가스 분배 부분 및 스택 입, 출구의 온도를 측정하여 Fig. 13에 도시하였다. 스택은 앞 절 Table 1에서 언급한 대로 cathode 출구의 온도가 650℃ 되는 조건에서 운전되었다. Fig. 13에서 cathode 가스의 흐름 방향으로 분리판의 온도 분포를 살펴보면 가스 공급측 분배구 부분으로부터 분리판 중심부까지는 온도가 증가하나 분리판 중간 부분과 가스 배출구 부분과는 온도차가 별로 나지 않음을 알 수 있다. 십자흐름형 단위전지에 대하여 에너지와 물질 수지를 사용하여 온도 분포를 예측한 결과를 보면 cathode 가스 흐름 방향으로 가스 공급부 부근에서 가스 온도가 급격히 상승하였다가, 그후 완만히 상승하는 것으로 나타난다[8].

3-6. 작동 온도의 영향

작동 온도에 따른 스택 성능의 변화를 살펴보기 위하여 스택의 온도 제어부(분리판 #1 중간)를 620-670℃의 범위로 조절하여 실험을 수행하였으며 그 결과를 Table 3에 정리하였다. 150 mA/cm²의 조건에서 스택이 작동될 때 작동 온도가 높아지면 개회로 전압은 감소하였으나 스택의 성능은 향상되었다. 스택 성능 향상의 주원인은 온도 증가에 따른 스택 내부 저항의 감소 때

Table 3. Effect of temperature on the stack performance

Temperature	620℃	635℃	650℃	670℃
O.C.V.	11.09 V	11.08 V	11.08 V	11.05 V
Voltage at 150 mA/cm ²	6.75 V	6.94 V	7.02 V	7.07 V
IR loss	2.01 V	1.80 V	1.72 V	1.63 V
Nernst loss + electrode polarization	2.33 V	2.34 V	2.34 V	2.33 V

Table 4. Effect of temperature on the performance of cell #6

Temperature	620℃	635℃	650℃	670℃
O.C.V.	1.108 V	1.107 V	1.106 V	1.105 V
Voltage at 150 mA/cm ²	0.653 V	0.683 V	0.698 V	0.708 V
IR loss	190 mV	174 mV	162 mV	153 mV
Nernst loss + electrode polarization	265 mV	250 mV	246 mV	244 mV

문이었다. 실험 중 가스이용률을 일정하게 유지하였으므로 Nernst 손실 값은 온도에 따라 큰 변화가 없을 것으로 생각되며, 온도 증가에 따라 전극 반응이 활성화되어 전극에서의 분극 손실이 감소할 것으로 예상하였으나 거의 변화가 없는 것으로 관찰되었다. 그러나 작동 온도를 620℃로 내린 후 670℃로 올리는 과정에서 스택 내부 몇몇 단위전지의 성능 감소가 관찰되었으므로, 온도 증가시 이러한 단위전지들의 전극 성능 감소에 의해 다른 단위전지의 전극 활성화 효과가 상쇄되어 전체 전극 성능에는 변화가 없는 것으로 판단되며, 앞으로 온도에 따른 전극 구조 및 활성 변화에 대한 세밀한 연구가 필요하다고 생각된다. 작동 온도의 증가에 따른 스택 성능의 증가 분은 620-650℃의 온도 범위에서 평균 0.9 mV/℃-cell, 650℃ 이상의 온도에서는 0.3 mV/℃-cell로 나타났으며 단위전지 실험결과인 1.54 mV/℃ 및 0.92 mV/℃에 비해 매우 낮았다. 그러나 실험 중 성능 감소가 일어나지 않은 단위전지 6번의 경우 온도에 따른 성능 변화율은 Table 4에서와 같이 620-650℃의 온도 범위에서 1.5 mV/℃, 650℃ 이상의 온도에서는 0.5 mV/℃로 단위전지 실험에서와 같은 변화율을 나타내었다.

3-7. 연속 운전에 따른 스택의 성능 변화

스택의 연속 운전에 따른 성능 변화를 관찰하기 위하여 Table 1의 조건으로 스택을 1,030시간 운전하였으며 그 결과를 Fig. 14에 도시하였다. 스택은 작동 후 190시간 부근에서 온도의 영향을 실험한 뒤 성능이 감소되었으며 320시간 후 연료이용률을 0.3으로 하여 운전한 결과 성능이 향상되었으나 380시간 부근에서 산

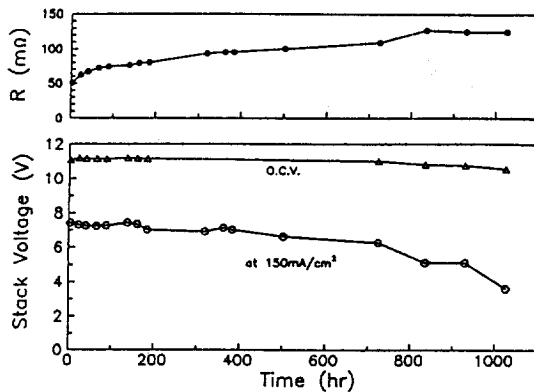


Fig. 14. Performance of a 10-cell stack during the continuous operation.

소의 공급이 일시 중단된 이후로 계속 성능이 감소하였다. 720시간 부근에서는 수증기 포화조의 고장으로 anode측 가스 주입구에 탄소가 석출되는 사고가 있었다. 연속 운전 실험 중 여러 가스 공급 상의 사고로 스택의 성능 감소율을 정확히 파악하기는 어려우나 420시간에서 930시간까지의 성능 감소율을 계산하면 300 mV/1000 hr-cell로서 외국에 비해 현저한 차이를 나타내어 앞으로의 실험을 통하여 스택의 장기 성능 변화에 영향을 미치는 요인을 분석하고 해결책을 찾는 연구가 수행되어야 할 것이다.

4. 결 론

전극 유효면적이 100 cm²인 단위전지를 10단 적층하여 십자흐름형 스택을 제작하고, 성능 측정 시스템을 구성하여 실험을 수행한 결과 anode 가스로 72% H₂/18% CO₂/10% H₂O, cathode 가스로 33% 산소/67% CO₂를 사용하였을 경우 스택의 개회로 전압은 11.2 V, 전류밀도 150 mA/cm²에서 가스이용률이 0.4일 경우 스택 전압은 7.3 V로 100 W 이상의 성능을 나타내었다. 그러나 단위전지 실험결과에 비하여 스택의 내부 저항 및 전극에서의 분극에 의한 전압 손실값이 특히 높았으며, 스택 내부에서의 단위전지 성능 분포는 표준편차가 154 mV로 균일하지 않아, 각 단위전지들의 적층 및 운전 환경의 차이를 최소화하여 균일한 성능 분포를 갖도록 하는 기술 개발이 필요한 점을 알았다. 가스이용률, 가스 조성 및 온도 등의 변수가 스택 성능에 미치는 영향을 조사하였으며 단위전지 실험결과와 비교해 보았다. 스

택의 성능은 수소 이용률이 증가하면 감소하였으나 산소 이용률에는 거의 영향을 받지 않았다. Anode 측에서의 수소 농도가 감소함에 따라 스택 성능은 감소하였으며, cathode 측에서는 CO₂/O₂=50/50-60/40의 범위에서, CO₂/air=30/70의 조성에서 스택의 성능은 최대를 나타내었다. 작동 온도를 증가시키면 스택의 성능은 향상되었으며 대부분 내부 저항의 감소에 기인하였다. 한편 연속 운전시 스택 성능은 단위전지 실험의 경우에 비해 감소율이 매우 높아 스택의 수명 향상이 요구되었다.

감 사

본 연구는 과학기술처 지원 선도 기술 개발 사업(G7 사업)의 일환으로 에너지 자원 기술 개발 지원 센터의 지원 아래 수행되었습니다.

참고문헌

1. Hirschenhofer, J. H., Stauffer, D. B. and Engleman, R. R.: "Fuel Cells A Handbook", U.S. DOE/METC (1994).
2. Selman, J. R.: "Research, Development, and Demonstration of MCFC Systems", in Fuel Cell Systems (Blomen, L. J. M. J. and Mugerwa, M. N. eds.), Plenum Press, New York, p.345(1993).
3. 홍성안, 오인환, 임태훈, 남석우, 윤성필, 이갑수: "2 kW급 용융탄산염 연료전지 스택 개발", 한전기술연구원 보고서(1994).
4. Sato, S.: "Development of Internal Manifolding Stack", in Proceedings of the 2nd Symposium on MCFC, Electrochemical Society, Pennington, NJ, p. 137(1990).
5. 임태훈, 이갑수, 남석우, 오인환, 홍성안, 임희천: 화학공학, 32, 498(1994).
6. 홍성안, 오인환, 임태훈, 남석우, 하홍용: "용융탄산염 연료전지 기본기술 개발 [IV]", 한전기술연구원 보고서(1992).
7. Watanabe, T., Horiuchi, N. and Ishikawa, R.: "Status and Prospect of MCFC Technologies", 電力中央研究所報告 183027, p.43(1984).
8. 안영주, 정귀영, 주재백, 남석우, 오인환, 임태훈, 홍성안: 화학공학, 32, 830(1994).