

소형 용융탄산염 연료전지 스택의 운전 특성 II: 200W급 같은방향흐름형 스택의 운전 특성

남석우[†] · 이갑수 · 임태훈 · 오인환 · 홍성안 · 임희천* · 강인준**

한국과학기술연구원 화공연구부

*한전기술연구원

**삼성중공업

(1996년 3월 19일 접수, 1996년 6월 13일 채택)

Performance of a Small-Scale Molten Carbonate Fuel Cell Stack II: Performance of a 200W-Class Co-Flow Type Stack

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

Division of Chemical Engineering, Korea Institute of Science and Technology

*KEPCO Research Center

**Samsung Heavy Industry

(Received 19 March 1996; accepted 13 June 1996)

요 약

전극 유효 면적이 100 cm^2 인 단위 전지를 20단 직층한 200W급 내부분배형, 같은방향흐름형 MCFC 스택을 제작하여 성능 실험을 수행하였으며, 그 결과를 이전의 단위 전지 및 스택 실험결과와 비교해 보았다. 연료로 $72\%\text{H}_2/18\%\text{CO}_2/10\%\text{H}_2\text{O}$, 산화제로 $70\%\text{air}/30\%\text{CO}_2$ 를 사용했을 때 스택의 초기 성능은 전류 밀도 150 mA/cm^2 (15A), 가스 이용률이 0.4인 조건에서 16.9 V로 250W 이상의 출력을 나타내어 선진국 수준의 성능을 얻는데 성공하였다. 스택의 전압 손실 요인을 분석한 결과 이전 스택에 비해 내부 저항 및 전극 분극에 의한 전압 손실 값이 크게 감소하여 요소 기술 및 적층 기술이 향상되었음을 확인하였다. 또한 각 단위 전지들의 성능 분포도 성능 편차가 14-33 mV로 이전 스택에 비해 비교적 균일하였다. 그러나 연속 운전시 스택의 성능은 크게 감소하여 분리판의 내식성 향상 및 전극의 안정화를 통한 스택의 수명 향상이 요구되었다.

Abstract—A 200W-class stack consisting of twenty 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 cm^2 , and reactant gases were distributed in each cell in a co-flow configuration. The stack showed state-of-the-art performance; the stack voltage at a current density of 150 mA/cm^2 and gas utilization of 0.4 was 16.9 V producing an output of more than 250W using an anode gas of $72\%\text{H}_2/18\%\text{CO}_2/10\%\text{H}_2\text{O}$ and a cathode gas of $70\%\text{air}/30\%\text{CO}_2$. Compared with the performance of the previously-tested stack, the voltage loss due to the internal resistance and the electrode polarization became lower and the distribution of cell voltages became more uniform indicating that some improvements were made in component fabrication and cell stacking technology. The voltage of the stack, however, decayed during the continuous operation at 150 mA/cm^2 and further works are required to enhance the life of the stack.

Key words: Fuel Cell, Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC Stack, Separator

1. 서 론

용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)는 anode에 공급되는 H_2 , CO 등의 연료와 cathode에 공급되는 공기 및 CO_2 를 사용하여 전기를 발생시키는 전기 화학적 발전 장치로서, 650°C 부근의 고온에서 작동되기 때문에 반응 효율이 높고, 양질의 폐열을 이용할 수 있으며, 다양한 연료가 사용 가능하다는 장점이 있어 많

은 연구 개발이 수행되어 왔다[1]. MCFC는 현재 상용화를 목전에 둔 인산 연료전지(phosphoric acid fuel cell, PAFC)에 이어 21세기 초에 실용화에 이를 전망이다. 이를 위하여 선진국에서는 기초 연구 및 대형화 기술 개발에 큰 노력을 기울이고 있고, 국내에서도 대체 에너지 개발 사업의 일환으로 연구 개발이 시작되어 현재 kW급 시스템의 구성 및 운전을 목표로 기술 개발이 진행되고 있다[2].

MCFC 스택은 MCFC의 출력을 증가시키기 위하여 단위 전지를

분리판과 함께 여러 단 적층한 것으로서, 스택내에서 각 단위 전지는 스택의 내부 또는 외부에 제작된 가스 분배기(manifold)를 통하여 반응 기체를 공급 받으며, 전기적으로는 직렬 연결되어 스택의 전압을 증가시킨다. 여러 단의 단위 전지가 적층된 스택은 각 단위 전지들에 사용된 구성 요소의 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 신뢰성을 확립하기 위하여는 각 단위 전지들의 적층 및 운전 환경의 차이를 최소화하여 균일한 성능 분포를 갖도록 하는 것이 매우 중요하다.

본 연구에서는 내부 분배형(internal manifolding) MCFC 스택의 구성 기술을 확립하기 위하여 전극의 유효 면적이 100 cm^2 인 단위 전지를 적층한 소형 스택을 제작하고 성능 실험을 수행하였다. 이전에 수행된 소형 스택 실험에서는 전극 면적이 100 cm^2 인 단위 전지를 십자흐름형 분리판과 함께 10단 적층하여 100W급 스택을 구성하고, 운전 특성을 살펴 보았다[3]. 그 결과 목표로 하는 100W의 출력은 얻을 수 있었으나, 스택내 단위 전지의 성능이 균일하지 않았고, 단위 전지 실험결과[4]에 비해 스택내 여러 단위 전지의 전압 손실량도 높아 스택 구성시 보다 균일한 구성 요소를 사용하고, 반응 가스가 각 단위 전지들에 균일하게 공급되도록 분리판을 설계하여 단위 전지의 성능 및 성능 분포를 보다 향상시켜야 함을 알 수 있었다. 본 연구에서는 스택내 단위 전지의 성능 및 성능 분포를 향상시키기 위하여 이전보다 보다 개량된 전지 구성 요소를 사용하였으며, 이전 스택 실험에서 기계 가공에 의해 제작된 십자흐름형 분리판 대신 실제 MCFC 시스템에 요구되는 보다 얇은 분리판을 같은방향흐름(co-flow)의 형태로 설계하고 제작하여 실험에 사용하였다. 또한 스택의 출력을 향상시키기 위하여 단위 전지를 20단 적층한 스택을 구성하였으며, 여러 운전 변수에 따른 스택의 성능을 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 전극 및 전해질 matrix

스택을 구성할 때 사용된 전극 및 전해질 matrix의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다. 전극 및 전해질 matrix는 이전 실험에서와 마찬가지로 tape casting 방법에 의하여 제조되었다. Ni-Cr anode 및 Ni cathode는 700°C , 환원 분위기에서 소성한 후 사용하였으며, Ni 상태의 cathode는 스택의 전처리 과정에서 산화되고 lithiation이 일어나도록 하였다. 전해질 matrix 판은 전해질인 Li/K 탄산염과 Li-AlO_2 matrix의 green-sheet을 여러 장 겹쳐 제작하였다. 전해질의 양은 matrix의 기공을 100%, anode 및 cathode의 기공을 각각 30% 채우는 양을 계산하여 주입하였다. 이전의 스택 실험에 사용된 전극 및 전해질 matrix의 두께 편차는 $100\mu\text{m}$ 정도였으나 본 연구에서 사용된 전지 구성 요소의 두께 편차는 tape casting 기술이 보다 향상되어 평균 $50\mu\text{m}$ 이내로 감소하였다.

2-2. 분리판

Table 1. Physical characteristics of MCFC components

Component		Thickness (mm)	Thickness deviation (μm)	Pore diameter (μm)	Porosity (%)
Anode	Ni-10%Cr	0.73	45	3-4	62
Cathode	lithiated NiO	0.65	45	8-9	80(Ni)
Matrix	LiAlO ₂	0.94	48	0.1	61

스택내에서 분리판은 단위 전지 사이에 위치하여 반응 기체의 통로를 제공하며 각 단위 전지를 전기적으로 연결하는 역할을 한다. 이전의 십자흐름형 스택 실험에서 분리판은 10 mm 두께의 stainless steel 316L 판을 기계 가공하여 제작하였다. 그러나 이 형태의 분리판은 대형화시킬 경우 무겁고 기계 가공상의 정밀도 및 경제성 문제가 있어 대형으로 제작하기 매우 어렵다는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 얇은 stainless steel 판 3장을 가공하여 분리판을 제작하였다. 본 연구에 사용된 분리판은 Fig. 1에서와 같이 stainless steel 316L 재질의 중간판(center plate, 두께 3 mm) 1장과 상·하부 마스크판(mask plate, 두께 1.5 mm) 2장으로 이루어져 있으며 분리판의 전체 두께는 약 6 mm이었다. 직사각형 분리판의 양쪽에는 가스 분배구(manifold hole)가 2개씩 제작되어 있으며, 중간판에는 에칭 가공에 의한 가스 공급 통로(channel)가 형성되어 있어 연료와 산화제가 같은방향흐름(co-flow)의 형태로 각 단위 전지에 공급되도록 설계하였다. 중간판은 상, 하부 마스크판과 레이저 용접에 의하여 접합되어 분리판 외부로의 기체 누출이 방지되고, 연료 및 산화제의 혼합도 방지되었다.

2-3. 적층 과정

연료 전지 스택은 전극 및 전해질 matrix를 분리판과 함께 적층하여 완성된다. 본 연구에서는 전극 면적 100 cm^2 의 단위 전지를 20단 적층한 같은방향흐름형 스택을 제작하여 성능 실험을 수행하였다. 스택을 구성할 때 전극, 전해질 matrix 및 분리판의 적층 과정을 Fig. 2에 도시하였다. 단위 전지의 적층은 분리판에 Ni 집전판 및 anode를 장착한 후, 그 위에 전해질 matrix를 놓고, stainless steel 집전판 및 cathode가 장착된 분리판을 설치하는 순서로 진행되었다.

2-4. 전처리 및 성능 측정

적층이 완료된 스택은 스택 실험장치에 옮겨져 전처리 과정을 거친 후 성능 실험이 수행되었다. 스택의 전처리 과정은 이전 스택 실험과 동일하여 $100\text{--}500^\circ\text{C}$ 사이에 전해질 matrix에 존재하는 결합제 등의 유기물이 완전히 분해되고, 500°C 부근에서 전해질인 탄산염이 용융되어 matrix 및 전극의 기공으로 스며들며, 이후 Ni 상태로 장착한 cathode의 산화와 lithiation이 일어나도록 하였다. 반응 가스는 600°C 이상에서 공급되었으며, 스택의 성능은 온도가 650°C 에 도달하여 성능이 안정된 후 측정하였다. 스택 실험장치는 이전 스택 실험의 경우와 같으며, 스택의 성능은 Table 2와 같은 조건에서 측정된 전류-전압 특성으로부터 파악하였다. 한편 각 변수에 대한 영향을 살펴보기 위하여 실험 대상이 되는 변수를 제외한 다른 변수 값은 Table 2와 같이 고정하여 실험을 수행하였다.

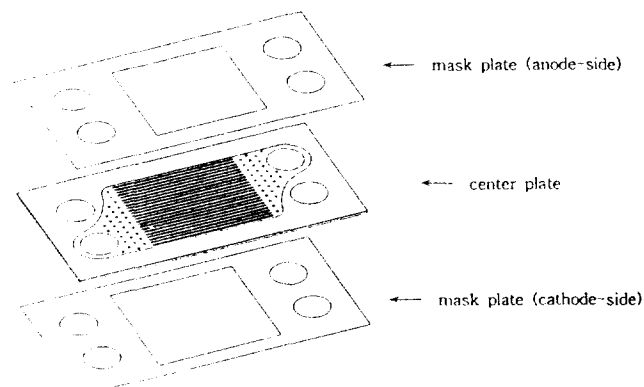


Fig. 1. Configuration of a separator.

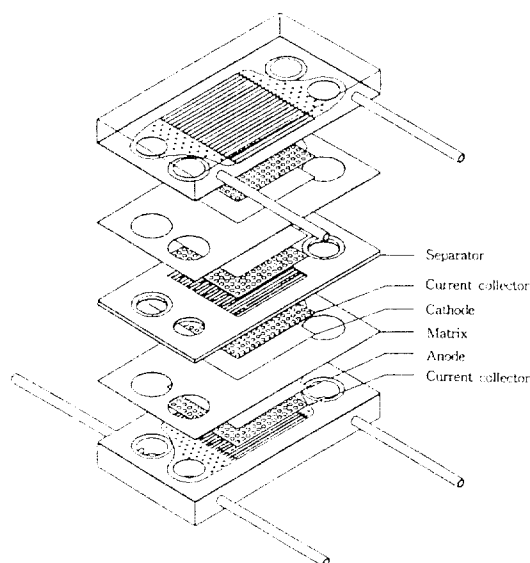


Fig. 2. Configuration of a co-flow stack.

Table 2. Operating conditions for MCFC stack

Temperature	650°C
Pressure	1atm(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

3. 결과 및 고찰

3-1. 스택의 초기 성능

3-1-1. 스택의 전류-전압 특성

전류 밀도 150 mA/cm²에서 수소 및 산화제의 이용률이 0.4가 되도록 반응 가스의 공급 유속을 일정하게 유지하였을 경우 스택의 전류-전압 관계를 Fig. 3에 도시하였다. 스택의 성능은 온도가 650°C에 도달하여 70시간 운전후 측정하였다. Cathode 가스로 33%O₂/67%CO₂(O₂-CO₂)를 사용하였을 경우 개회로 전압은 21.98 V(평균 1.099 V)였으며, 15A(150 mA/cm²)에서의 전압은 18.75 V(평균 0.937 V)로 281W의 출력을 나타내었다. 한편 70%공기/30%CO₂(공기-CO₂)를 cathode 가스로 사용하였을 경우에는 개회로 전압이 21.14 V(평균 1.057 V), 15A에서의 전압은 16.92 V(평균 0.846 V)로 이때의 출력은 254W이었다. 측정된 스택의 내부 저항은 40.95 mΩ(평균 2.05 mΩ)이었다. 스택의 초기 성능을 분석해 보면 다음과 같다.

(1) 개회로 전압

스택에서 각 단위 전지의 평균 개회로 전압은 cathode 가스로 O₂-CO₂를 사용하였을 경우에는 평균 1.099 V, 공기-CO₂를 사용하였을 경우에는 평균 1.057 V이었다. 이 값은 같은 조건에서 수행된 단위 전지 실험에서의 개회로 전압 및 Nernst 식으로부터 구한 이론값(O₂-CO₂ 사용시 1.12 V, 공기-CO₂ 사용시 1.07 V)보다 20 mV 정도 낮으며, matrix를 통한 gas crossover가 약간 발생하는 것으로 판단된다. 그러나 cathode 가스로 공기-CO₂ 혼합 기체를 사용하고 전해질 matrix를 통하여 anode 측으로 이동되는 N₂의 양을 가스크로마토그래프를 이용하여 분석하였을 때 anode 측 출구에서 검출되는 N₂의 양은 1.0% 이하로 작은 값이었다.

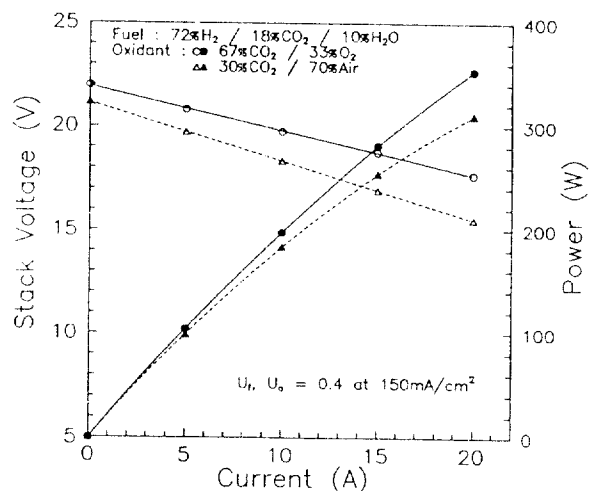


Fig. 3. Performance of a 20-cell stack.

(2) 150 mA/cm²에서의 성능

전류 밀도 150 mA/cm²에서 스택의 성능은 cathode 가스로 O₂-CO₂를 사용하였을 경우에는 평균 0.938 V/cell, 공기-CO₂를 사용하였을 경우에는 평균 0.846 V/cell이었다. 이 결과는 같은 조건에서 수행된 단위 전지 성능 실험결과와 비교하여 근접하는 수준이며, 요소 기술 및 적용 기술의 향상으로 단위 전지를 여러 단 적층한 스택에서도 개별 단위 전지의 초기 성능이 매우 높음을 나타낸다. Cathode 가스로 공기-CO₂ 사용시 150 mA/cm²에서는 4.22 V(평균 0.211 V/cell)의 전압 손실이 발생하였으며, 이때의 전압 손실 요인을 분석하면 다음과 같다.

(3) 전압 손실 요인

연료 전지의 전압 손실 요인은 크게 세 가지로 분류할 수 있는데 전지내에서 반응이 진행됨에 따른 입,出口的 반응 가스 조성의 차이로 인한 Nernst 손실(ΔV)과 전극에서의 분극으로 인한 손실(전극 분극 손실, η), 그리고 스택의 내부 저항에 의한 손실(IR 손실, iR_{IR}) 등이다. 따라서 MCFC 스택의 성능(V)은 다음과 같이 개회로 전압(V_o)에서 여러 손실값을 제거한 값이 된다.

$$V = V_o - \Delta V - \eta - iR_{IR} \quad (1)$$

일반적으로 사용되는 전류 밀도(i) 및 반응 가스의 농도 범위에서 MCFC의 전류-전압 관계는 거의 직선을 나타낸다. 그 이유는 내부 저항(R_{IR}) 이외에 전극에서의 분극 저항(R_p)값도 실험 범위내에서는 전류 밀도 및 가스 농도에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내기 때문이다($\eta \approx iR_p$)[5]. 따라서 MCFC 스택의 성능은 다음과 같은 간단한 식으로 표현 가능하다.

$$V = V_o - \Delta V - iR' \quad (2)$$

$$R' = R_{IR} + R_p \quad (3)$$

온도, 압력 및 공급 가스의 농도가 일정할 경우 V_o 및 R' 값은 거의 일정하다고 볼 수 있으며, ΔV 값만 유속 또는 가스 이용률에 따라 변하게 된다. 따라서 전류밀도에 따라 가스 이용률을 일정하게 하여 전류-전압 관계를 구하면 ΔV 및 R' 값을 구할 수 있다. R' 로 표시되는 저항값은 전극에서의 분극 저항 및 스택의 내부 저항 성분을 포함하고 있는 값이며, 스택의 내부 저항(R_{IR})을 알면 전극에서의 분극 저항(R_p)을 구할 수 있다.

가스 이용률을 각 전류 밀도에서 일정하게 조절하였을 경우 스택의 전류-전압 특성은 Fig. 4와 같이 직선을 나타내었으며, 가스 이용

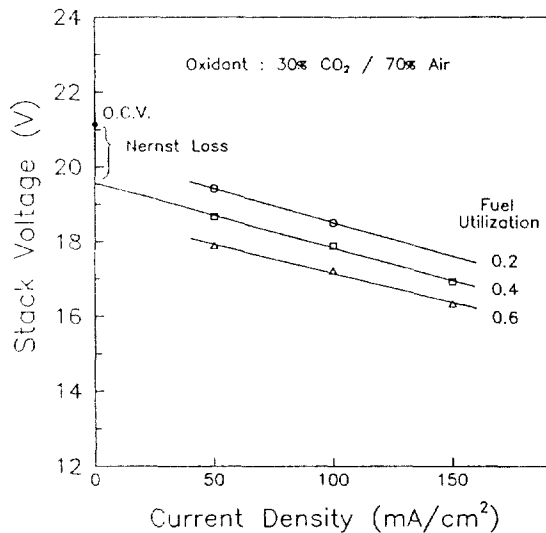


Fig. 4. Performance of a 20-cell stack at constant gas utilization.

Table 3. Initial performance of a stack at 150 mA/cm²(cathode gas: 70% air/30% CO₂; gas utilization: 0.4; operation time: 70 h)

O.C.V.	21.14 V(1.057 V/cell)
Voltage at 150 mA/cm²	16.92 V(0.846 V/cell)
Total voltage loss	4.22 V(211 mV/cell)
IR loss	1.35 V(68 mV/cell)
Electrode polarization	1.28 V(64 mV/cell)
Nernst loss	1.59 V(79 mV/cell)

물이 0.4일 경우 전류-전압 관계를 전류 밀도가 0이 될 때까지 외삽하면 19.55 V로 이 값과 측정된 개회로 전압(21.14 V)과의 차이가 Nernst 손실, 1.59 V이다. 따라서 전체 전압 손실 중 전극에서의 분극 및 내부 저항에 의한 전압 손실량은 2.63 V이다. 개회로 상태에서 milliohmmeter(HP4338A)에 의하여 측정된 스택의 저항으로부터 wet seal 및 전극부의 면적을 고려하여 수정된 스택의 IR 손실은 1.35 V 이므로 전극 분극에 의한 전압 손실은 1.28 V로 계산된다. 전류 밀도 150 mA/cm², 가스 이용률 0.4에서의 전압 손실을 정리하면 Table 3과 같다.

3-1-2. 스택내 단위 전지들의 성능 분포

Fig. 5와 6에는 cathode 가스 종류에 따라 단위 전지 1번(아래쪽 끝단)부터 20번까지의 각 단위 전지들의 성능이 전류 밀도 및 가스 이용률에 따라 나타나 있다. 이전의 스택 실험결과와 마찬가지로 개회로 전압은 모든 단위 전지에서 거의 일정한 값을 보이고 있으나 부하 전류가 증가하거나 가스 이용률이 커질수록 단위 전지간의 성능 편차가 커지고 있다. 이것은 각 단위 전지간의 적층 및 운전 환경의 차이가 전기 화학적 가역 전위인 개회로 전압에는 별로 영향을 주지 않고 비가역적 분극 전위의 형성에 크게 관여한다는 것을 말해주고 있다. 150 mA/cm²의 전류 밀도에서 단위 전지 성능 분포에 대한 표준 편차는 공기-CO₂를 산화제로 사용하고 가스 이용률이 0.4일 때 14 mV였으며, 가스 이용률이 0.8로 증가하면 성능 편차도 33 mV로 증가하였다.

한편 cathode 가스로 공기-CO₂ 사용시 앞에서 언급한 방법으로 전류 밀도 150 mA/cm²에서 각 단위 전지에 대한 전압 손실을 계산하여 도식하면 Fig. 7과 같다. 본 실험에서는 각 단위 전지 별로 내부 저항을 측정하지는 않았으므로 단위 전지의 전압 손실 중 전극에서의 분극 손실 및 IR 손실값을 분리할 수는 없었다. 그러나 전극에서

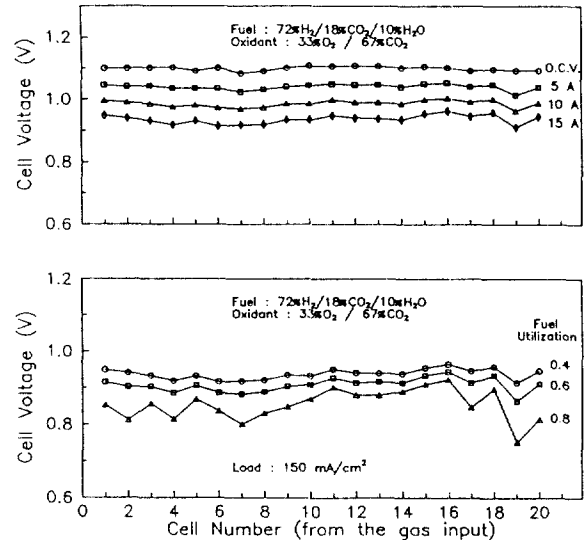


Fig. 5. Distribution of cell voltages in a stack(cathode gas: 33% O₂ in CO₂).

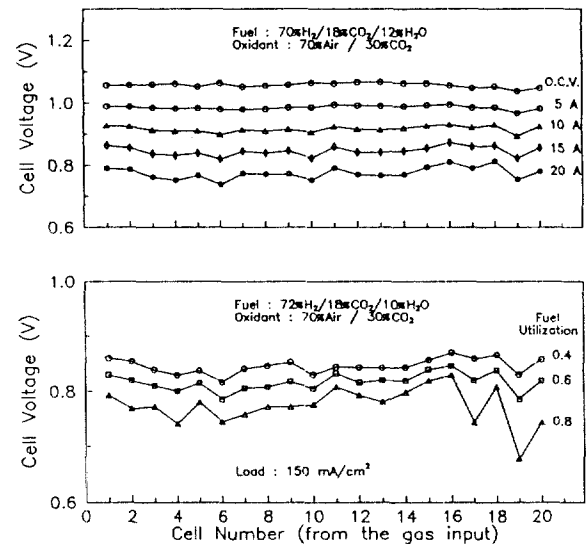


Fig. 6. Distribution of cell voltages in a stack(cathode gas: 70% air in CO₂).

의 분극 손실 및 IR 손실의 합(R')은 80-170 mV의 범위에 있었으며, Nernst 손실은 대부분의 단위 전지에서 60-80 mV 범위로 비교적 균일하게 분포되어 있었다. 성능이 가장 낮은 6번, 10번, 19번 단위 전지 성능을 살펴보면, 6번, 10번 단위 전지의 경우에는 Nernst 손실은 평균값이었으나 전극 및 저항 손실값이 타 전지에 비해 매우 높았으며, 단위 전지 19번의 경우 개회로 전압이 낮고, Nernst 손실도 높아 성능이 낮았다. 스택 윗부분의 단위 전지 17, 19, 20번은 전극 및 저항 손실값은 타 전지보다 낮았으나 Nernst 손실은 100 mV 이상으로 높아 스택 윗부분에서 유량 때문에 문제가 있는 것으로 사료된다.

3-1-3. 이전 스택 실험결과와의 비교

본 스택의 초기 성능을 이전 스택 실험결과[3]와 비교하여 Table 4에 요약하였다. 이전 실험에 비해 전압 손실량이 크게 감소하여 스택의 성능이 많이 향상되었음을 알 수 있다. 또한 단위 전지간의 성능 편차도 크게 감소하여 스택내 단위 전지들의 성능이 보다 균일하

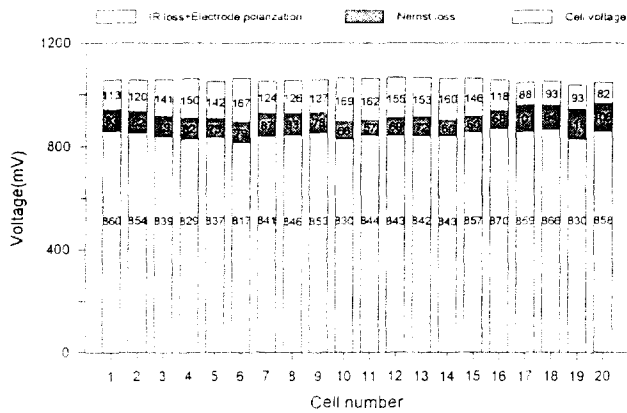


Fig. 7. Voltage loss in each cell in a 20-cell stack(cathode gas: 70% air in CO_2).

Table 4. Initial performance of stacks(cathode gas: 70% air/30% CO_2 ; gas utilization: 0.4; operation time: 70 h)

Stack	ST-4	ST-6
O.C.V.(V/cell)	1.073	1.057
Voltage at $150\text{mA}/\text{cm}^2$ (V/cell)	0.635	0.846
Total voltage loss(mV/cell)	438	211
IR loss(mV/cell)	171	68
Electrode polarization(mV/cell)	196	64
Nernst loss(mV/cell)	71	79
Standard deviation for the distribution of cell voltages(mV)	163	14

게 되었음을 알 수 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 각 단위 전지의 전압 손실량은 IR 손실 및 전극 분극 손실의 합(R')이 80-170 mV의 범위에 있었으며, 이 값은 이전 스택의 160-700 mV에 비해 매우 낮았다.

이전 스택에 비해 스택의 내부 저항이 감소한 원인은 구성 요소간의 접촉 저항이 감소되었기 때문이며, 이는 전지 구성 요소의 두께 편차가 감소하여 전극-matrix, 전극-분리판의 접촉이 보다 향상된 데 기인하는 것으로 여겨진다. MCFC의 내부 저항은 크게 전해질 matrix의 저항과 구성 요소간의 접촉 저항으로 나뉘는데, 전해질 matrix의 저항은 주로 전해질로 사용되는 용융탄산염의 저항에 해당하며, 이 저항값은 같은 전해질을 사용할 경우 matrix 두께에 의해 결정된다. 이전 실험 및 본 실험에서 사용된 matrix의 두께는 1 mm 정도로 비슷하여 전해질 저항에 의한 전압 손실은 거의 동일하다고 판단된다. 따라서 보다 균일한 전지 구성 요소를 사용하여 스택 구성 요소간의 접촉 저항이 감소한 결과 스택의 성능이 향상되었다고 생각된다. 또한 전극-전해질 matrix의 접촉이 향상됨으로써 전극 및 matrix에서의 전해질의 분포도 향상되어 전극 분극에 의한 전압 손실량도 감소하였다고 말할 수 있다. 한편 이전 스택과 비교하여 스택내 단위 전지의 성능 분포도 균일하게 되었으며, 이는 사용된 구성 요소가 보다 균일하였고, 사용된 분리판의 형태도 이전과는 달라 분리판 가스 분배구로부터 각 단위 전지로 가스 분배가 보다 균일하였기 때문이라 사료된다.

3-1-4. 가스 이용률의 영향

연료전지가 작동 중에 있을 때에는 anode 및 cathode 반응 가스가 각 단위 전지의 전극에서 계속 소모되어 가스 흐름방향으로 반응물의 농도는 계속 낮아진다. 반응 가스의 이용률이 높아지면 전극 표면에서 농도 분포가 불균일해지고, 따라서 전류 밀도 및 온도의 분

포도 불균일해지며 스택 성능은 낮아진다(Fig. 4-6 참조). 연료 이용률과 단위 전지 성능과의 관계를 살펴보면 Fig. 5, 6에서와 같이 연료 이용률이 증가하면 성능이 낮아짐과 동시에 단위 전지의 성능 분포도 불균일하게 됨을 알 수 있다. 천연 가스를 사용하는 MCFC 시스템에서는 연료이용률이 0.8 부근으로 설정되어 있으며, 석탄 가스화와 연계된 MCFC 시스템에서의 연료 이용률은 그보다 높아야 경제성이 있으므로[6], 이러한 발전 시스템에 본 스택 기술을 적용하기 위하여는 분리판 및 스택의 설계 변경을 통하여 반응 가스가 저속으로 흐를 때에도 스택내 각 단위 전지로 균일하게 가스가 공급되어 성능 분포가 더 균일해질 필요가 있다. Fig. 8은 연료 이용률과 스택 성능과의 관계를 도식한 것으로서 연료 이용률의 1% 증가할 때 스택의 성능은 약 40 mV(평균 2 mV) 감소하고 있음을 보여주고 있다. 이것은 단위 전지 실험결과 얻었던 1.7 mV/%와 이전 스택 실험결과인 1.5 mV/%보다 다소 큰 수치이다. 스택 성능에 미치는 가스 이용률의 영향은 식 (1)에 나타난 Nernst 손실값의 변화로 표현 가능하나 이 값은 전류 밀도 및 온도 분포에 따라 달라질 뿐 아니라, 가스 공급 및 흐름 방식에 의하여도 변화하므로 스택 형태마다 차이가 있다.

3-1-5. 스택내 온도분포

스택 내부에서는 가스 및 분리판의 열전달과 전류 밀도 분포에 의해 각 단위 전지에서의 온도가 달라지며, 같은 단위 전지에서도 가스 흐름 방향으로 온도 차이가 난다. 본 실험에서 사용한 같은방향 흐름형 분리판은 두께가 얇아, 분리판에 온도를 측정할 수 있는 열전대(thermocouple)를 장착하지는 못하였으며, 스택의 온도가 제어되는 상, 하 가열판 및 분배구 중간 부분의 가스 온도를 측정하였다. $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 부하로 운전되는 스택의 온도 분포를 Fig. 9에 나타내었다. 출구쪽 분배구내의 가스가 입구쪽 분배구내의 가스보다 온도가 약 20-30°C 높았으며, 분배구 중간 부분의 가스 온도는 상, 하 가열판 보다는 낮았다. 열 및 물질 수지에 의하여 온도 분포를 예측한 모델에 의하면 같은방향흐름형 스택의 경우 가스 흐름방향으로 온도가 증가한다[7]. 십자흐름형 스택에서도 가스가 흐르는 방향으로 온도가 증가하나, 같은방향흐름형 스택에 비해 전류 밀도 분포가 좀 더 복잡하고 따라서 온도 분포도 복잡해진다. Fig. 9에서 보면 스택에서 유입 가스와 직접 접촉하는 하단 가열판의 온도가 상단 가열판에 비해 불균일하고 낮음을 알 수 있다. 스택 내부의 온도 분포는 스택의 수명을 결정하는 중요한 요인이며, 온도 분포의 예측 및 개선을 위하여는 더 세밀한 고찰이 요구된다.

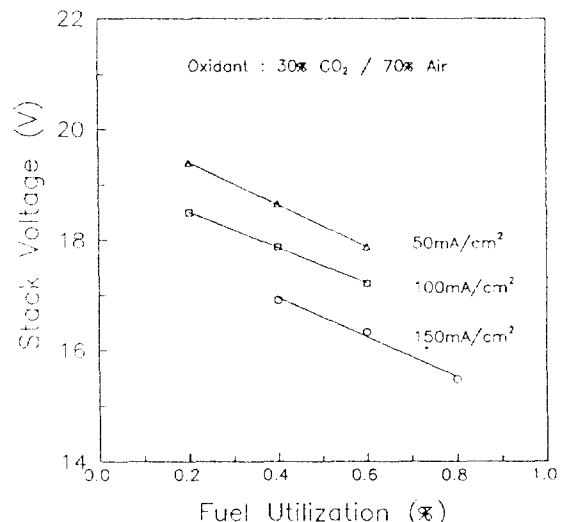


Fig. 8. Effect of fuel utilization on the stack performance.

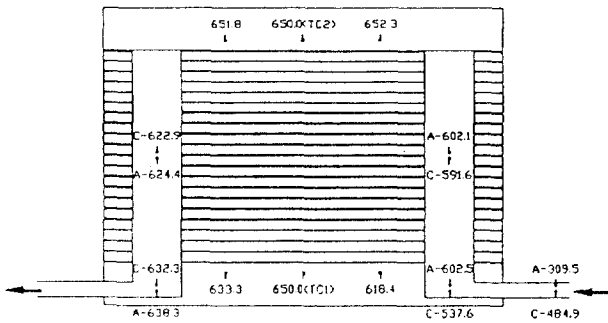


Fig. 9. Temperature distribution in a 20-cell stack.

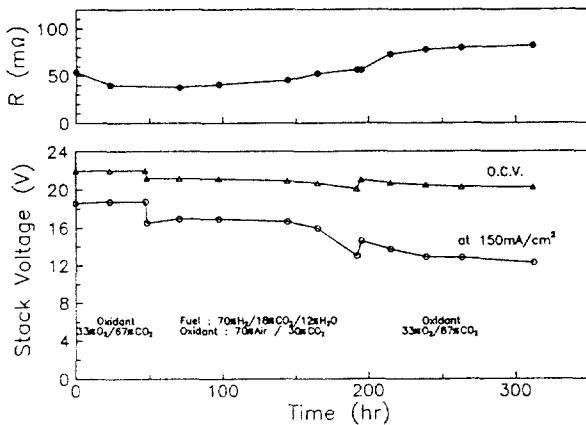


Fig. 10. Performance of a 20-cell stack during the continuous operation.

3-2. 스택의 연속 운전 결과

3-2-1. 연속 운전에 따른 성능 변화

Fig. 10에는 본 스택을 320시간 운전하는 동안 스택의 성능 변화가 도시되어 있다. 스택은 실험 초기 50시간 정도에서 공기-CO₂를 산화제로 사용하기 시작하였으며, 140시간까지는 개회로 전압 및 150 mA/cm²에서의 성능에 큰 변화가 없었다. 그러나 그 이후 급격히 성능이 감소되어 190시간 부근에서 다시 산화제를 O₂-CO₂로 바꾸어 실험을 수행하였다. 실험 기간 중 milliohmmeter로 측정한 스택의 저항도 계속 증가하였다.

공기-CO₂를 산화제로 사용하여 운전한 기간 중 운전 시간 70시간 및 193시간에서 스택의 성능을 관찰해 보면 Table 5에 나타난 바와 같이 개회로 전압이 크게 감소하였으며, IR 손실 및 전극에서의 전압 손실이 증가하였음을 알 수 있다. 공기-CO₂를 산화제로 사용하여 운전한 기간 전후의 스택내 단위 전지의 성능 변화를 Fig. 11에 도시하였다. 초기에는 개회로 전압 및 15A에서의 전압이 비교적 균일하게 분포되어 있었으나 운전이 계속됨에 따라 성능이 감소하였으며, 개회로 전압이 1.0V 이하로 감소한 단위 전지의 경우 15A에서의 성능은 0.3V 이하로 매우 낮아 개회로 전압의 감소에 의한 전압 손실이 급격히 증가하였음을 알 수 있다. 그러나 스택의 중심 부근에 있는 단위 전지(9-14번)의 성능은 크게 변하지 않았다.

3-2-2. 개회로 전압 및 성능의 감소 요인

스택의 개회로 전압이 저하되는 원인으로는 matrix의 기공 또는 crack을 통하여 연료 및 산화제가 만나 반응하는 가스 crossover와 wet seal 부분에서의 부식으로 인한 가스 누출 또는 내부 단락 등을 생각할 수 있다. 그러나 실험 후 스택을 해체하여 조사하였을 때 가스 분배구 부분 wet seal 부위의 부식이 매우 심각하였으며, 대부분

Table 5. Performance of a stack at 150 mA/cm²(cathode gas: 70% Air/30% CO₂; gas utilization: 0.4)

Operation time	70 h	193 h
O.C.V.	22.14 V	20.08 V
Voltage at 15A	16.92 V	13.21 V
Voltage loss		
O.C.V. loss	-	2.06 V
O.C.V.-V@15A	4.22 V	6.87 V
IR loss	1.35 V	2.10 V
Nernst loss	1.59 V	1.87 V
Electrode polarization + other losses	1.28 V	4.96 V

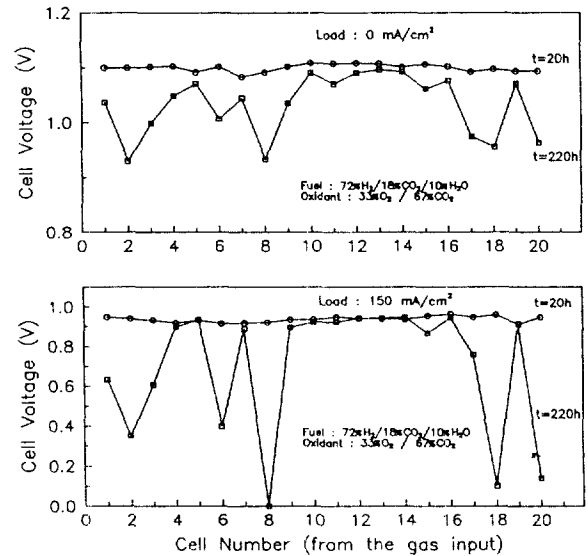


Fig. 11. Variation of cell voltages during the stack operation.

단위 전지 전극의 가스 유입 부분 및 테두리 부분에서 gas crossover의 흔적이 관찰되었다. 특히 실험후 Ni anode의 테두리 부분에는 NiO가 존재하는 것이 XRD로 확인되어 가스 crossover가 일어났음이 입증되었다. 따라서 본 스택에서 개회로 전압이 저하되는 주요인은 분리판의 부식에 따른 wet seal 부근 matrix에서의 전해질 손실과 이에 따른 반응 가스의 누출로 판단된다. MCFC 스택에 사용되는 stainless steel 분리판의 wet seal 부분에는 내식성 알루미늄 확산층을 형성시켜야 용융탄산염에 의한 부식을 방지할 수 있다[8]. 그러나 본 연구에서는 분리판에 내식성 층을 제작하지 않고 사용하였으므로 부식에 의해 분리판 wet seal 부분의 전해질이 손실되어 이 부근의 matrix에서 가스가 누출 또는 혼합되었을 가능성이 높으며, 이에 따라 단위 전지의 전극 면으로 반응 가스가 제대로 공급되지 않거나, 수소, 산소의 농도가 낮아져 개회로 전압이 감소되었다고 여겨진다. 특히 분배구 주변 및 분리판과 전극이 접하고 있는 부분에서 anode에 공급되는 수소와 cathode에 공급되는 산소가 누출되고 반응하여 이 부근의 온도가 급격히 상승하였고, 이에 따라 분리판의 부식이 가속화되었으며, 이 부근 전극의 성능도 크게 감소되었을 가능성이 매우 크다. 따라서 이 문제는 wet seal 부분에 내식성 알루미늄 확산층을 형성시켜줌으로써 어느 정도 해결되리라 예상된다.

Fig. 10에서 산화제로 공기-CO₂를 사용한 기간과 O₂-CO₂를 사용한 경우에 스택의 성능 변화를 비교해 보면 산화제로 공기-CO₂를 사용하였을 때 성능 감소율이 보다 큰 것을 알 수 있다. 산화제로 공기-CO₂를 사용하는 경우에는 O₂-CO₂를 사용할 때에 비해 유속이 anode 가스와 차이가 커서 양 전극 사이의 압력차가 증가하며, 이로 인한

여 전해질 matrix 내에서 가스 crossover가 증가하고 이에 따라 전극의 성능도 감소될 수 있다. 실제로 실험에서 측정된 압력차는 전류 밀도 150 mA/cm^2 에서 가스 이용률이 0.4일 때 공기- CO_2 사용시 $17 \text{ cmH}_2\text{O}$, O_2 - CO_2 사용시 $1 \text{ cmH}_2\text{O}$ 로 나타났으며, 이는 전해질 matrix에 큰 영향을 줄만한 압력차는 아니라고 판단되나, matrix내 기공 분포 및 전해질 분포가 불균일할 경우 gas crossover 및 전극 성능 감소를 초래할 가능성이 있으며, 특히 전극의 테두리 부분에서 부식으로 인하여 전해질이 손실될 경우에는 큰 영향을 미칠 수 있으므로 스택의 수명 향상을 위하여는 스택 및 분리판의 설계상 양전극간 압력차를 최소화하는 형태를 고안하는 것이 필요하다 생각된다.

한편 스택을 해체한 후 각 단위 전지의 anode에 함침된 전해질을 초산 용액으로 녹여 내고 기공 특성을 분석한 결과 기공률이 실험 전의 60%에서 실험 후에는 51% 정도로 감소하였으며, 기공의 크기도 감소한 것으로 나타나 연속 운전시 전극 구조 변화에 의하여도 전압 손실이 증가하였을 가능성이 있음을 알 수 있다. 따라서 스택의 수명 향상을 위하여는 보다 안정한 anode를 사용하여야 하며, 현재 anode 재료 및 제조 공정의 개선을 통하여 장시간 운전에도 구조가 안정한 anode를 제작하려는 연구가 진행되고 있다[9, 10]. 본 연구에서는 cathode 및 matrix에 대한 실험후 분석은 실험상 어려움으로 수행하지 않았으며, 앞으로의 연구를 통하여 보다 정확한 분석 방법을 설정하여 실험을 수행할 계획이다.

4. 결 론

전극의 유효 면적이 100 cm^2 인 단위 전지를 20단 적층하여 내부 분배형, 같은방향흐름형 MCFC 스택을 제작하고 성능 실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 연료로 $72\% \text{H}_2/18\% \text{CO}_2/10\% \text{H}_2\text{O}$, 산화제로 $30\% \text{공기}/70\% \text{CO}_2$ 를 사용했을 때 스택의 초기 성능은 전류 밀도 150 mA/cm^2 (15A), 가스 이용률이 0.4인 조건에서 16.9 V 로 250 W 이상의 출력을 나타내어 선진국 수준의 성능을 얻는데 성공하였다.

(2) 스택의 전압 손실 요인을 분석한 결과 이전 스택에 비해 내부 저항 및 전극 분극에 의한 전압 손실값이 크게 감소하여 요소 기술 및 적층 기술이 향상되었음을 확인하였다. 또한 각 단위 전지들의 성능 분포도 성능 편차가 $14\text{--}33 \text{ mV}$ 로 이전 스택에 비해 비교적 균일하였다.

(3) 그러나 연료 이용률을 증가시키면 스택내 단위 전지의 성능은

불균일한 분포를 나타내어 가스 이용률이 높은 경우에도 스택내 단위 전지의 성능 분포가 보다 균일하도록 스택을 설계하여야 함을 알았다.

(4) 연속 운전을 수행한 결과 산화제로 공기- CO_2 를 사용한 경우 스택의 성능은 급격히 감소하였으며, 그 원인은 주로 분리판 wet seal 부분의 부식에 의한 개회로 전압의 감소 및 이에 따른 전극의 성능 감소로 판단되었다. 따라서 분리판의 wet seal 부분에 내식성 알루미늄 충을 제작하고 보다 안정한 전극을 사용하면 스택의 수명이 향상되리라 여겨진다.

감 사

본 연구는 과학기술처 지원 선도기술개발사업(G7 사업)의 일환으로 에너지자원기술개발지원센터의 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. 홍성안, 오인환, 임태훈, 남석우, 윤성필, 이갑수: "2kW급 용융탄산염 연료전지 스택 개발", 한전기술연구원 보고서(1994).
3. 임태훈, 이갑수, 남석우, 오인환, 홍성안, 임희천: 화학공학, **32**, 498(1994).
4. 남석우, 임태훈, 오인환, 이갑수, 윤성필, 홍성안, 임희천, 이창우, 선양국: 화학공학, **33**, 559(1995).
5. 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, 364(1993).
6. ibid., p. 432.
7. 안영주, 정귀영, 주재백, 남석우, 오인환, 임태훈, 홍성안: 화학공학, **32**, 830(1994).
8. Appleby, A. J. and Foulkes, F. R.: "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York, 561(1989).
9. 오인환, 윤성필, 임태훈, 남석우, 홍성안: 화학공학, **33**, 640(1995).
10. Oh, I.-H., Yoon, S. P., Lim, T. H., Nam, S. W. and Hong, S.-A.: Proceedings of the 2nd International Fuel Cell Conference, Yokohama, Feb., 5-8, 429(1996).