

100W 급 용융탄산염 연료전지 스택운전특성

*임희천, 이창우

한국전력공사 기술연구원

Operation Characteristics of 100W Class Molten Carbonate Fuel Cell Stack

* Hee-chun Lim , Chang-woo Lee,

Research Center, KEPCO

Abstract

To develop the 2kw class MCFC stack, preliminarily 3 cell and 10 cell stack having a 100 cm² effective electrode area were fabricated and tested. These stacks showed 30 W and 100 W of output respectively and average cell voltage of 0.734V at 150mA/cm². The stack performance decreased with the increase of fuel utilization rate. In durability test of 10 cell stack, the performance was sharply decreased at the rate of 180mV/1000Hr during 720hours operation time.

1. 서론

연료전지는 연료중의 수소와 공기중의 산소를 직접 전기화학적 반응에 의하여 발전하는 새로운 발전방식이다. 연료전지 발전방식은 발전효율이 높고 다양한 연료의 이용이 가능하다는 장점 외에도 특히 환경에 대한 우수한 특성으로 인하여 소규모 분산전원으로부터 대규모 화력발전용에 이르기 까지 다양한 용도로의 이용이 가능하다.

이러한 연료전지 가운데 고온연료전지인 용융탄산염 연료전지(MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell, 이하 MCFC로 표기)는 동작온도가 650°C 정도로 아주 높아 높은 발전효율이 기대되며 석탄을 정제한 가스등을 이용할 수 있는 공해요인이 적은 새로운 발전방식으로 전력사업분야에 적용가능성이 가장 큰 발전방식이다.

이러한 MCFC 발전시스템은 기본적으로는 전극, 전해질, 분리판등으로 구성된 단위전지를 적층시킨 스택, 연료공급시스템 및 직류전기를 교류전기로 변환시키는 인버터로 구성된다. 본 연구에서는 2kW급 MCFC시스템개발

을 위해 100cm²급 단위전지를 3단에서 10단까지 적층하여 30W급에서 100W급 스택을 제작하여 이에 대한 성능 시험을 실시하였다. 본고에서는 지금까지 수행된 연구결과에 따른 소형스택의 설계 및 성능시험장치의 구성과 실험결과에 대한 내용을 간략하게 보고하고자 한다.

2. 스택의 설계 및 제작

스택은 Cathode, Anode, 전해질로 구성되는 단위전지를 여러장 쌓아 하나의 Module 형태로 만든것으로 이들을 전기적으로 직렬, 또는 병렬로 연결함으로써 필요로 하는 전기출력을 발생시킬 수 있다. 본 실험에 사용된 단위전지는 Anode 와 Cathode 모두 tape casting 방법으로 제작하고 있으며 재료로는 Anode가 Ni-10%Cr을 사용하고 Cathode 는 in-situ방법으로 산화된 NiO를 이용한다. Anode와 Cathode사이에는 전해질로 γ -LiAlO₂판에 함침시킨 탄산염을 사용하여 전기의 집전체로 Ni plate 와 SUS plate를 이용한다. 단위전지를 반응기체의 공급 및 전기적인 연결을 위해 분리판과 함께 여러판 쌓아 스택을 구성하며 본 실험에서는 MCFC 적층 기본기술개발을 목표로 전극면적 100cm² 단위전지를 3-10장 적층한 소형의 내부 manifold 형태의 스택을 설계 제작 하였다.

스택의 형태에는 가스의 공급방법에 따라 내부 manifold 및 외부 manifold 형태로 나눌 수 있는데 내부 manifold인 경우 외부 manifold형태에 비해 스택 높이 변화에 대한 영향이 적고 전해질이동 문제등이 적어 대형 스택 구성이 용이하다. 내부 manifold형 스택에서는 반응가스 공급형태에 따라 cross flow 및 Co-flow로 분리하는데 Co-flow의 경우 스택온도 조절 및 기체의 공급이 균일하지만 구조가 복잡해진다는 단점이 있다. 본 실험에서는 두가지 가스흐름 형태 모두를 제작하여 실험

합하였다.

3. 스택 성능시험장치

그림 1은 MCFC스택 성능측정장치의 구성을 보여주고 있다. 그림에서 보는바와 같이 스택성능 시험장치는 가스공급장치 스택시험장치 및 Data수집및 분석장치로 구성되어 있다. 가스공급장치는 Anode, Cathode에 공급되는 반응가스들을 유량조절기(MCFC, Mass Flow Controller)에 의해 조정되고 혼합되어 수증기와 함께 전지본체내에 공급된다.

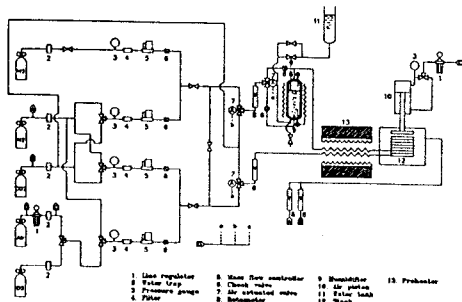


Fig. 1. Schematic diagram of stack test facility

스택의 성능시험은 완성된 스택을 시험장치에 장착한 후 동작온도인 650°C까지 올린 후 성능을 측정한다. 스택의 가열을 위해 3개의 800W급 Cartridge Heater를 사용하였고 가열판 내외부를 단열재로 감싸 열손실을 줄여 스택내의 온도를 균일하게 유지시킬 수 있도록 하였다. 스택내 구성요소들 간의 접촉저항의 감소를 위해 공기실린더에 의하여 스택에 압력을 가하고 스택성능측정을 위해 300W급 전자부하(HP6050)를 설치 정전류 상태에서 전압을 측정하였다. Data의 수집 및 저장은 PC에 연결된 data처리장치 및 기록계를 사용하였고 가스 조성 분석을 위해 Gas Chromatograph(GC)를 설치 배가스의 조정상태를 확인하였다.

4. 스택성능시험

스택은 Co-flow type 단위전지를 3단 적층한 것과 Cross flow type을 3단 및 10단 적층하여 성능시험을 실시하였다. 스택의 운전에 있어서는 스택구성요소인 단위전지를 제조하기 위해 첨가된 이물질들을 제거하고 Cathode의 산화를 위해 단계별로 일정한 온도를 유지시켜 단위전지 동작에 알맞은 상태로 조절하여야만 한다. 이를 전처리과정이라고 하는데 스택 성능결정의 중요한 요소이다. 본 스택에서는 스택종류에 따라 전처리시간을 100~150시간으로 조절하였는데 통상 500°C부근에서 전해질이 용융되며 600°C이상에서 반응가스를 공급하여 650°C에 도달된 후 성능을 측정하였다.

4.1 스택의 성능측정조건 및 변수

스택성능은 전압전류특성으로 알수 있는데 이러한 전류-전압관계를 온도(T), 압력(P), 연료이용률 및 산화제가스이용률(U_r, U_o)과 공급되는 가스조성에 의하여 영향을 받게 된다.

$$V = V_{\text{ocrr}} - R_{\text{cut}} \\ = V_0(C, P, T) - \Delta V_{\text{NL}}(U_r, U_o, C, T, P) - R_{\text{a}}(C, T, P)i$$

개회로상태에서는 온도, 압력, 입구에서의 가스농도에 의하여 개회로전압(V_0)이 결정된다. 부하를 걸면 온도, 압력, 가스분포의 변화에 따라 각 Cell내에서의 전압분포가 변화하게되고 평균 개회로전압보다 낮은 값을 나타낸다. 부하를 걸때 Cell내의 가스농도차에 의하여 발생하는 개회로전압 손실을 Nernst loss(ΔV_{NL})라고 부르며 이는 온도, 압력, 반응가스농도뿐만 아니라 가스이용율변화에 따라서도 결정된다.

4.2 스택의 전류전압특성

반응가스 공급유량을 일정하게 할 때의 스택 전압-전류특성(I-V Curve)를 그림 3에서 보여주고 있다. 공급가스의 유량은 전류밀도 150mA/Cm일때 연료 이용율이 40%가 되는 조건으로 고정하였는데 그림에서 보는 바와 같이 3단스택 성능이 10단 스택보다 높게 나타나고 있고 3단스택의 경우에는 Co-flow스택이 Cross-flow스택보다 성능이 우수함을 보여주고 있다. 각각의 성능을 살펴보면 150mA/Cm²에서 평균 단위전지 전압이 0.728V에서 0.833V로 나타나고 있어 목표치인 0.7V를 상회하고 있음을 알 수 있고 출력도 처음 설계된대로 30W 및 100W 이상을 보여주고 있다. 스택내의 분극현상을 살펴보기 위하여 내부저항을 측정한 결과 전압환산치로 46mV에서 116mV 사이를 나타내고 있는데 대체로 높은 성능을 나타내는 스택이 내부저항이 적음을 알 수 있었다. 표1은 시험에 이용된 스택의 성능을 나타내는 표이다.

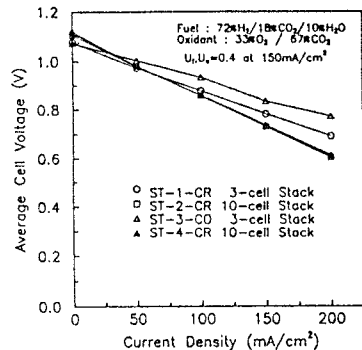


Fig. 2. Performance of MCFC stacks

Table.1. Performance of MCFC stack

Stack	Voltage / cell (V)		Voltage loss / cell at 150mA/cm ² (mV)		
	O.C.V.	at 150mA/cm ²	Total	IR loss	Electrode polarization + ΔV _{act}
ST-1-CR	1.077	0.780	297	78	219
ST-2-CR	1.107	0.728	379	119	260
ST-3-CO	1.073	0.833	240	46	194
ST-4-CR	1.118	0.734	384	116	268

10단스택의 성능을 나타내는 전압분포를 그림 3에서 보여주고 있다. 10단스택내의 단위전지 전압분포에 대한 표준편차가 각각 99mV로서 높은 치수를 보이고 있어 이러한 편차를 줄이는 문제가 앞으로의 개발과제로 여겨지고 있다. 또한 스택 상단 보다는 하단 특히 2번과 5번 Cell의 성능이 아주 낮게 나타나고 있는데 이들 Cell의 내부저항값이 아주 높게 나타나고 있으며 이는 주로 manifold상에서 Cell로의 가스분배 혹은 전극표면에 반응가스 공급에 문제가 있는 것으로 판단되고 있다.

한편 모든 Cell들의 개회로전압은 이론치인 1.12V에 접근하고 있어 이번에 이용된 Matrix의 성능은 양호한 것으로 판단된다.

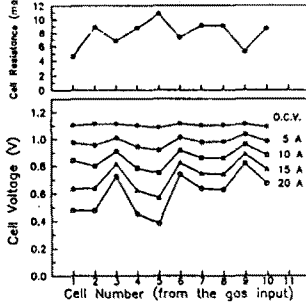


Fig. 3. Performance of cells in a 10 cell-stack

4.3 가스이용율 변화에 따른 특성변화

부하를 연결하는 경우 반응가스는 스택내 단위전지의 Anode 및 Cathode에서 계속 소모되어 가스흐름의 방향에 따라 농도가 낮아진다. 가스이용율이 높게 되면 단위전지 전극표면에서의 농도는 불균일하게 되고 전류밀도 및 온도분포 역시 일정하게 되지 않아 전지의 성능이 저하되게 된다. 수소이용율을 변화시켰을 때의 스택의 성능변화를 보여주고 있다. 전류밀도가 150mA/Cm²에서의 평균 단위전지 전압변화율은 연료이용율을 40-80%로 변화시켰을 경우 Cross flow스택의 전압변화율은 1-1.5mV/% 이었고 Co-flow스택의 경우 3mV/%로 조금 높은 경향을 보여주고 있다. 한편 연료이용율을 고정시키고 산화제가스이용율을 변화시킬경우에

는 스택의 성능변화는 거의 나타나지 않고 있다.

4.4 연속운전에 따른 성능변화

스택의 연속운전에 따른 성능변화를 관찰하기 위하여 스택의 장기운전성능시험을 실시하였다. 10단스택을 동작온도 650°C에서 가스이용율 40%, 그리고 전류밀도 150mA/Cm²에서의 장기운전시험기간동안의 전압변화율을 살펴 보았다. 스택성능은 초기 100시간

정도가 될 때까지는 증가하나 그 이후는 감소되는 경향을 보여주고 있다. 작동후 190시간이 경과 후 수소이용율을 낮게하여 운전한 결과 성능은 향상되었으나 얼마후 다시 성능이 감소되고있다. 720시간까지의 성능변화율을 계산하면 100시간당 약180mV로서 외국에 비해 현저한 차이를 보여주고 있어 앞으로 실험석을 통한 스택 장기성능 변화에 영향을 미치는 요인을 찾아내어 해결책을 찾는 연구의 필요성이 있다.

5. 결론

지금까지의 스택의 운전특성시험을 통한 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 단위전지를 10단 및 3단 적층하여 스택을 구성하여 실험한 결과 스택의 출력은 각각 30W 와 100W이상으로 처음 설계치보다 높은 성능을 나타내었다.
- 2) 스택의 성능은 co flow 형태가 cross flow 형태보다 높은 성능을 보여 주었으며 스택내부에서의 내부저항 및 분극값은 단위전지시험시보다 높은 값을 보여주었고 스택내부에서의 단위전지 성능도 균일하지 않아 이의 향상이 요구되고 있다.
- 3) 가스이용율변화에 따른 성능변화요인을 살펴보면 연료이용율의 증가에 따라 스택의 성능은 저하되고 있으나 산화제가스의 이용율의 변화에는 커다란 차이가 없음을 보여주고 있다.
- 4) 700시간 이상의 연속운전에 따른 성능변화를 살펴보면 전압의 감소율은 180mV/1000Hr cell로 아주 높은 값을 보여주고 있어 이의 개선이 필요하다.

참고문헌

1. Appleby, A.J. and Foulkes, F.R. "Fuel Cell Handbook". Van Nostrand Reinhold, New York(1989)
2. Kinoshida, K., Mc Larnon, R.F. and Calins, E.J "Fuel Cells a Handbook", U.S. DOE, DOE/METC (1988)
3. 허성광, 홍성안의 "2KW 용융탄산염 연료전지 시스템 개발" 93년차보고서 상공자원부, 과학기술처(1984)