

DIR-MCFC의 Reforming 촉매의 위치에 따른 Carbon Deposition과 Alkali Poisoning에 대한 연구

A Study on the Carbon Deposition and Alkali Poisoning at Each Point of the Reforming Catalysts in DIR-MCFC

위정호, 전창성, 이관영
고려대학교 화공생명공학과

1. 서론

DIR-MCFC는 anode 전극 내부의 촉매층에서 매탄의 steam reforming을 통해 MCFC의 연료가 되는 수소를 직접적이고 지속적으로 생산하여 이용한다. 또한 steam reforming 반응은 흡열반응으로 연료전지의 전기화학반응으로부터 생산된 열을 이용할 수도 있다. 이처럼 DIR-MCFC는 에너지와 연료효율 측면에서 매우 매력적이지만, 해결해야 할 몇 가지 문제를 갖고 있다. 그 중 하나가 reforming 촉매의 피독으로 인하여 연료전지 성능이 나빠지는 것이다. Reforming 촉매의 피독은 reforming 반응의 부산물인 carbon의 deposition과 전해질로 이용되는 K, Li의 vaporization을 통한 deposition에 의한 것으로, 이러한 현상은 anode 전극 전체에서 전기화학반응과 reforming 반응이 고르게 진행되지 않고, 또 온도가 불균일하기 때문에 발생한다. 그동안 많은 연구자들이 이러한 문제를 해결하는 방법에 대하여 다양한 시도를 하였으며, carbon과 alkali에 의해 피독이 되는 mechanism을 해석하기 위하여 많은 연구를 수행하였지만 아직 미흡한 실정이다.

이번 연구에서는 MCFC 운전이후 anode 전극 촉매층의 각 지점에서 Li, K, C의 농도를 측정하고, 또한 온도, reforming 반응속도, 전기화학반응속도, 축적된 water의 양등을 simulation을 통해 산출하여 DIR-MCFC의 촉매층 피독 mechanism을 해석하였다. 이러한 연구가 DIR-MCFC 대한 정보를 제공하고 carbon deposition, alkali poisoning 문제를 해결하는데 도움이 될 것으로 생각된다.

2. 실험

실험은 Fig.1과 같이 MCFC 운전조건에서 단위전지를 꾸며 진행하였다. Anode 전극(5cm x 5cm)의 촉매층은 Fig.2에서와 같이 연료와 산소의 진행방향에 따라 x, y 축을 정하고 일정간격씩 5등분하여 25개의 사각형(1cm x 1cm)으로 나누어 생각하였다. 단위전지 실험은 24시간과 100시간으로 시간을 다르게하여 진행하였으며, 단위전지실험 이후에 anode 촉매층의 각 지점에서 물성을 측정하였다. 측

정기기는 BET (Micrometrics, ASAP 2010), Carbon analyzer (Shimadzu, TOC-5000), ICP-AES (Jobin yvon emission instrument, JY138 ULTRACE)등을 이용하였다. 또한 촉매층 각 지점에서의 전기화학반응 정도 및 methane steam reforming 반응 정도, 온도분포등은 simulation을 통해 산출하였는데, simulation은 각각의 gas 물질수지와 energy 수지, 그리고 current density에 대한 식등을 이용하여 수행하였다.

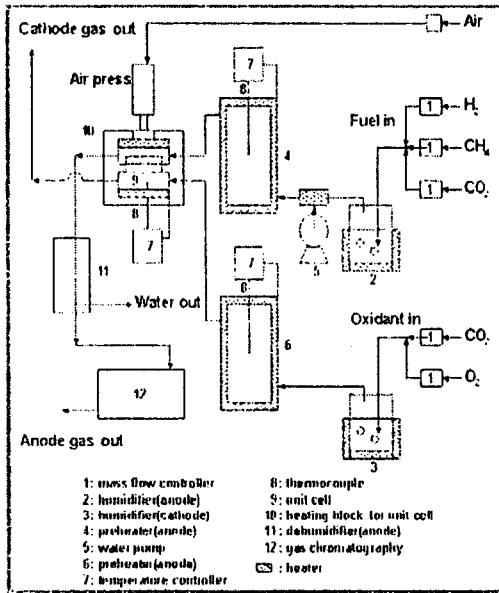


Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus for performance of the DIR-MCFC.

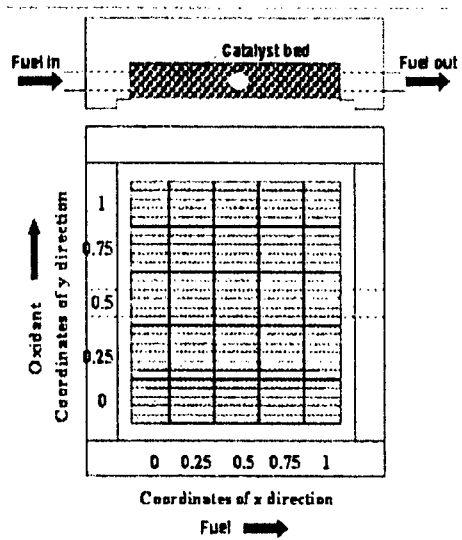


Fig.2 Corresponding over view of the reforming catalysts loaded in the anodic catalyst bed and divided into 25 coordinated normal squares for analysis.

3. 결과 및 고찰

Simulation을 통해 산출된 촉매층 각 지점에서의 전기화학반응 정도와 steam methane reforming 반응 정도, 전지반응을 통해 생성된 water 축적양등은 다음의 Fig.3과 같다. 또한 촉매층 각 지점에서의 온도분포를 살펴보면 Fig.4와 같다. 두 그림에서 알 수 있듯이 반응의 정도와 생성된 water의 양, 온도등은 전극의 각 지점마다 다르게 나타났다. 전극의 앞부분은 전기화학반응의 발열과 steam reforming 반응의 흡열 사이에 열전달이 활발히 일어나 상대적으로 다른 지역에 비해 온도가 낮았다. 이와 같은 활발한 열전달과 반응으로 인하여 전극의 앞부분은 carbon deposition과 alkali poisoning이 다른부분에 비해 많이 생길 것으로 생각된다. 한편 전극의 뒷부분은 다른 곳 보다 온도가 높게 나타났는데, 이처럼 높

은 온도는 전해질의 증발을 촉진시켜 alkali poisoning이 진행되도록 한다. 그러나 이 부분에는 축전되는 water의 양이 다른 곳에 비해 상대적으로 많기 때문에 carbon deposition은 다소 제약을 받을 것으로 생각된다.

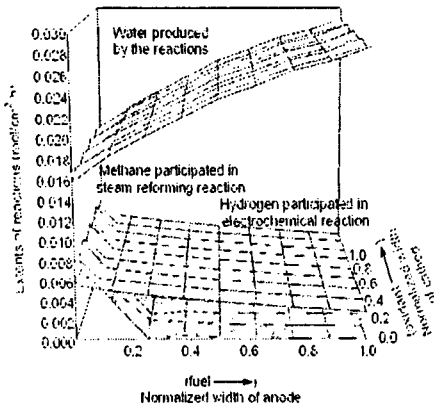


Fig.3 Local extents of the steam reforming reaction, the electrochemical reaction and the amounts of water produced by the reaction at the 25 points.

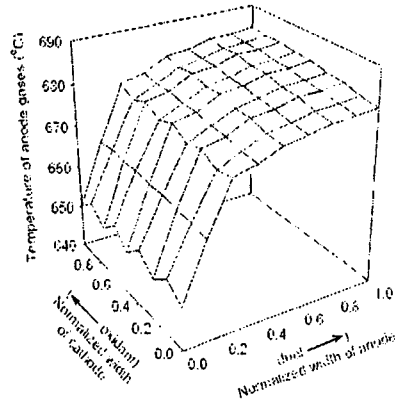


Fig.4 Temperature distributions of the anode gas at 25 points of anodic part of the unit cell.

단위전지 실험을 하기전의 촉매와 24시간, 100시간동안 단위전지 실험을 진행한 후의 촉매에 대하여 각각의 표면적과 active site의 양을 BET로 측정하였으며, 그 결과를 Fig.5와 Fig.6에 나타내었다. 두 그림을 통해서 시간이 흐름에 따라 표면적과 active site의 양은 감소한다는 것을 알수 있다. 그러나 이러한 감소경향도 역시 촉매층의 위치에 따라 다소 달랐으며, 전극의 앞부분과 뒷부분에서의 감소폭이 중간부분에서의 감소폭 보다 크게 나타났다.

한편 단위전지 실험을 각각 24시간, 100시간 진행한 후의 carbon, K, Li의 조성을 촉매층 각 지점에서 측정하였으며, 그 결과를 Fig.7과 Fig.8에 나타내었다. 그림에서 촉매층의 앞부분에서 carbon의 양이 높게 나왔는데 이는 simulation의 결과에서도 확인할 수 있듯이, 이 부분에서 steam reforming 반응이 활발히 진행되고 온도가 상대적으로 낮아서 부반응인 carbon 생성반응이 진행되었기 때문이다. 상대적으로 뒷부분은 시간이 흐름에 따라 carbon의 증가폭이 감소하는데 이는 온도가 앞부분에 비해 높고, 전기화학반응의 생성물인 water가 이 부분에 많이 축적됨으로써 carbon deposition을 방해하기 때문이다. 한편 앞부분과 뒷부분에서 운전 시간이 증가함에 따라 Li, K등 alkali의 양이 증가하는 것을 알수 있는데 이는 앞부분과 뒷부분에서 전기화학반응이 활발히 진행되며, 이로 인해 전

해질이 편중되게 되고 열에 의한 증발을 통해 촉매를 피독시키기 때문이다. 그러나 앞부분과 뒷부분의 alkali의 증가 속도가 다르게 나타났는데 이는 앞부분은 주로 전기화학반응에 의한 전해질의 편중때문이고, 뒷부분은 상대적으로 높은 온도에서 더 많은 전해질이 증발하게 되고 축적된 water를 통해 피독이 가속되기 때문인 것으로 해석되었다.

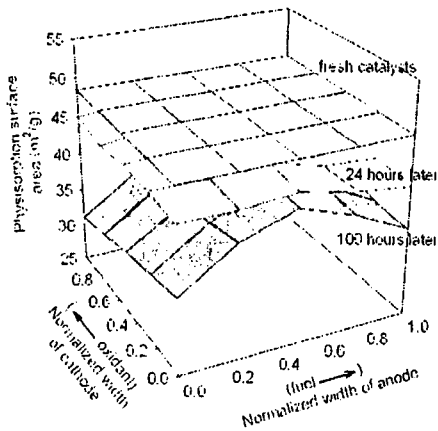


Fig.5 Changes in the BET surface area of the catalysts at the 25 points according to the operation time.

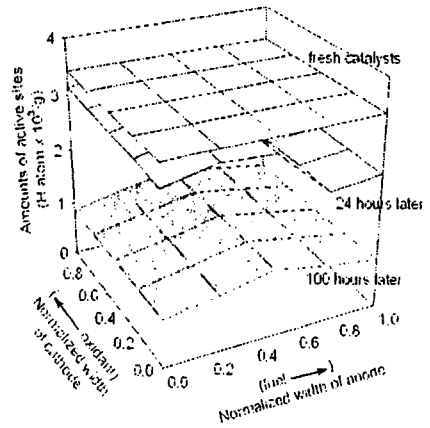


Fig.6 Changes in the amount of active sites of the catalysts at the 25 points according to the operation time

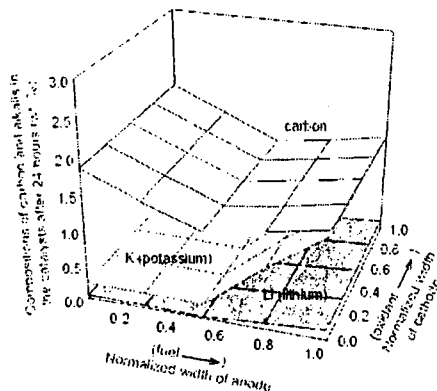


Fig.7 Compositions of the carbon deposits and alkali poisons in the catalysts at the 25 points after 24 hours operating time.

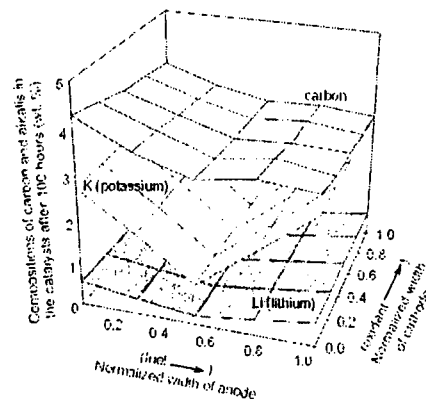


Fig.8 Compositions of the carbon deposits and alkali poisons in the catalysts from the 25 points after 100 hours of operation.

4. 결론

직접내부개질형 용융탄산염 연료전지(Direct Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cell) DIR-MCFC에서의 reforming 촉매층은 carbon deposition 과 전해질의 alkali poisoning에 의해 그 활성이 감소하게 된다. 그러나 이러한 활성감소는 촉매층 전체에서 동일하게 일어나는 것이 아니고 촉매층 각각의 위치에 따라 다르게 진행된다. 이와 같이 위치에 따라 다르게 진행되는 촉매층 활성 저하는 온도의 불균일, reforming 반응과 전기화학반응의 정도차이 등을 고려하여 simulation한 결과를 통해 설명할 수 있었다. 본 연구의 결과를 통해 좀 더 좋은 reforming 촉매를 개발하고, DIR-MCFC의 최적 조건을 확립할 수 있을 것으로 기대된다.

5. 참고문헌

1. A.M. Gadalla and B. Bower, Chem. Eng. Sci. 43 (1988) 3049.
2. S. Cavallaro, S. Freni, R. Cannistraci, M. Aquino and N. Giordano, Int. J. Hydrogen Energ. 17 (1992) 181.
3. A. Takano, T. Tagawa and S. Goto, J. Chem. Eng. Jpn. 27 (1994) 727.
4. J.R. Rostrup-Nielsen and L.J. Christiansen, Appl. Catal. A: Gen. 126 (1995) 381.
5. R.J. Berger, E.B.M. Doesburg, J.G. van Ommen and J.R.H. Ross, Appl. Catal. A: Gen. 143 (1996) 343.
6. J.H. Wee, K.Y. Lee, J. Electroanal. Chem. submitted for publication.
7. K. Kishida, Ber. Bunsenges, Phys. Chem. Chem. Phys. 94 (1990) 941.
8. R.J. Selman, Energy (Oxford). 11 (1986) 153.
9. K. Kishida, E. Nishayama, M. Matsumura, T. Tanaka, S. Kaneko, Y. Mori and S. Nakagawa, Extended Abstracts of the International Seminar on Fuel Cell Technology and Applications, Scheveningen, The Netherlands, 26 - 29 October (1987) pp. 40.
10. N. Giordano, F. Frustreri, P. Tsiakaras, A. Mezzapica and A. Parmaliana. In: Abstracts of the Fuel Cell Seminar, Tuscon, U.S.A., 26 - 29 October (1986) pp. 230.
11. R.J. Berger, E.G. M. Doesburg, J.G. van Ommen and J.R.H. Foss, Catalysis Sci. Technol. 1 (1991) 455.
12. V.A. Sobanyin, I.I. Bodrova, E.Y. Titova, O.V. Bazhan, V.D. Belyaev and N.N. Bodrov, React. Kinet. Catal. Lett. 39 (1989) 443.
13. M. Tarjany, L. Paetch, R. Bernard and H. Ghezal-Ayagh, Proceedings International Seminar on Fuel Cells, Tuscon, U.S.A., 19 - 22 May (1985) pp. 177.
14. T. Takeguchi, Y. Kani, T. Yano, R. Kikuchi, K. Eguchi, K. Tsujimoto, Y. Uchida, A. Ueno, K. Omoshiki and M. Aizawa, J. Power Sources 112 (2002) 588.

15. M. Ito, T. Tagawa and S. Goto, *Appl. Catal. A: Gen.* 184 (1999) 73.
16. E. Passalacqua, S. Freni, F. Barone and A. Patti, *Mater. Lett.* 29 (1996) 177.
17. E. Passalacqua, S. Freni and F. Barone, *Mater. Lett.* 34 (1998) 257.
18. T. Yamaguchi, M. Ibe, B.N. Nair and S. Nakao, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) 1448.
19. M. Keijzer, K. Hemmes, J.H.W. De Wit and J. Schoonman, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 1421.
20. K. Sugiura, M. Daimon and K. Tanimoto, *J. Power Sources* 118 (2003) 228.
21. T. Mori, K. Higashiyama and S. Yoshioka, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 2230.
22. S. Carvallaro, E. Passalacqua, G. Maggio and A. Patti, *Program and Abstracts, Fuel Cell Seminar, Courtesy Associates Inc., Washington, D.C.* (1996) pp. 442.
23. J.R. Rostrup-Nielsen, *Catalytic Steam Reforming, Catalysis, Science and Technology* (edited by J.R. Anderson and M. Boudart), Vol. 5 (Springer-Verlag, New York, 1984) pp. 1.
24. L.G. Marianowkin and G. Vogel, EP 0257398 A2 (1987).
25. A.R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications* (John Wiley & sons, 1989) 742 pp.
26. D.A. Spagnolo, L.J. Cornett and K.T. Chuang, *Int. J. Hydrogen Energ.* 17 (1992) 839.