

## 개질 가스특성에 따른 고체산화물 연료전지의 성능 변화

\*박 광진<sup>1)</sup>, \*\*배 중면<sup>2)</sup>

### Performance behavior of solid oxide fuel cell with various anode gas

\*Kwangjin Park, \*\*Joongmyeon Bae

**Key words** : Solid oxide fuel cell(고체 산화물 연료전지), Reformate gas(개질 가스), Performance (성능), Impedance (임피던스)

**Abstract** : The performance behavior of solid oxide fuel cell using reformate gas as fuels was investigated. When the pre-reformate gas was used without steam, the maximum power density was 50% lower than that using H<sub>2</sub>. This may be due to carbon deposition caused by the pyrolysis of remaining hydrocarbons. However, when the steam was added, the maximum power density showed a relatively small variation according to reformate gas. When pre-reformate gas with steam was fed into anode, the SOFC showed the stable performance without sharp voltage drop during 10h operation.

### 1. 서론

연료전지는 내연기관을 대체할 수 있는 에너지 전환 장치로 각광을 받으며 많은 연구가 진행되고 있다 [1]. 연료전지 종류 중 고체산화물 연료전지(Solid oxide fuel cell, SOFC)는 높은 전력밀도와 고효율의 장점 때문에 가정용 발전 시스템이나 분산 발전 시스템으로 활용할 목적으로 활발히 연구 중이다[1-2]. SOFC는 고온의 작동 온도로 인하여 전극의 활성도가 높기 때문에 귀금속 촉매를 사용하지 않아도 될 뿐만 아니라 수소, 일산화탄소(CO) 및 메탄(CH<sub>4</sub>) 같은 탄화수소 까지 연료를 다양하게 사용할 수 있는 장점이 있다. [2-3]. 이러한 가스들은 중질탄화수소(Heavy hydrocarbon)를 개질하여 얻을 수 있다. 하지만 중질탄화수소를 개질하기 높은 수소 분압을 얻기 위해서는 더 많은 에너지가 필요하다. 따라서 전체 시스템의 효율을 높이기 위해서 적은 에너지만을 가지고 CH<sub>4</sub>정도까지만 개질하는 예개질(Pre-reforming)방법을 많이 사용한다. 그러나 주변장치의 산화 방지를 통한 장기 운전 특성 확보를 위해 작동 온도를 낮추게 되면 CH<sub>4</sub>가 충분히 연료극 표면에서 개질되지 못하여 탄소가 침적되어 성능이 저하된다.

중저온형 SOFC에서 개질 가스에 따른 성능 변화에 대한 연구를 수행하였다. 수소 분압이

높은 개질 가스와 예개질 된 가스에 따른 성능 변화를 관찰하였다.

### 2. 실험

본 연구를 위하여 CG091 (Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>) 전해질 지지체형 SOFC를 사용하였다. 전해질 지지체는 CG091 분말을 95kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 누른 후 1500℃에서 4시간 소결하여 1.3mm 두께로 제작하였다. NiO/CG091을 6:4 비율로 섞은 연료극을 제작된 CG091 펠렛 위에 스크린 프린팅하여 1300℃에서 1시간 소결하였다. 공기극 물질은 GNP (Glycine Nitrate Process)로 제작된 PSCF3737 (Pr<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>-Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub>)을 연료극과 동리한 방법으로 제작한 후 1200℃에서 1시간 소결하였다. 활성 면적은 0.785cm<sup>2</sup>이다.

제작된 단전지는 전용 측정 장치에 장착되어 IV 특성 및 임피던스를 측정하였다. 수소, 예개

1) KAIST 기계공학과  
E-mail : ydmj79@kaist.ac.kr  
Tel : (042)350-3085 Fax : (042)350-8207  
2) KAIST 기계공학과  
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr  
Tel : (042)350-3045 Fax : (042)350-8207

Table 1 Gas composition for reformat gas

Composition	mol%	Composition	mol%
H <sub>2</sub>	32.9	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.4
CO <sub>2</sub>	9.68	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.03
CO	11.5	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.12
CH <sub>4</sub>	0.5	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.04		

Table 2 Gas composition for pre-reformat gas

Composition	mol%	Composition	mol%
CH <sub>4</sub>	56.7	CO <sub>2</sub>	19.02
H <sub>2</sub>	22.6	CO	1.53

질가스, 그리고 개질가스를 100sccm으로 연료극에 공급하였고, 공기를 100sccm 공기극으로 공급하였다. 개질가스의 조성은 표1과 표2에 각각 나타나있다. 예개질 가스의 경우 Butane을 400°C에서 수증기 대비 탄소 몰비 (Steam to carbon ratio) 2로 개질하고 난 후의 가스 몰비를 나타낸다. 개질 가스는 자열개질 방법을 사용하여 99%이상의 전환율을 가진 가스의 조성을 나타낸다. Solartron 1260 장비를 이용하여 OCV (Open circuit voltage) 상태에서 50kHz~10mHz 범위로 임피던스를 측정하였다. 단전지의 전극 두께 및 해질과의 접촉면, 그리고 미세구조를 확인하기 위해서 Hitachi사의 SEM(Scanning Electron Microscope)를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 H<sub>2</sub>와 CO분압에 따른 출력 변화

SOFC의 경우 개질가스에 포함된 H<sub>2</sub>뿐만 아니라 CO 또한 연료로 사용할 수 있다. H<sub>2</sub>와 CO가 혼합된 연료로 주입할 경우 SOFC의 성능 변화에 대하여 관찰하였다. 그림 1은 600°C의 작동 온도에서 H<sub>2</sub>와 CO의 비율 변화에 따른 임피던스 결과를 나타내고, 그림 2는 I-V 곡선 및 I-P 곡선을 나타낸

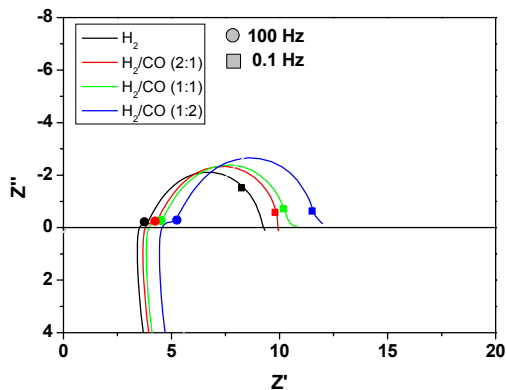


Fig. 1 Impedance spectra of the single cell for various H<sub>2</sub>/CO ratio at

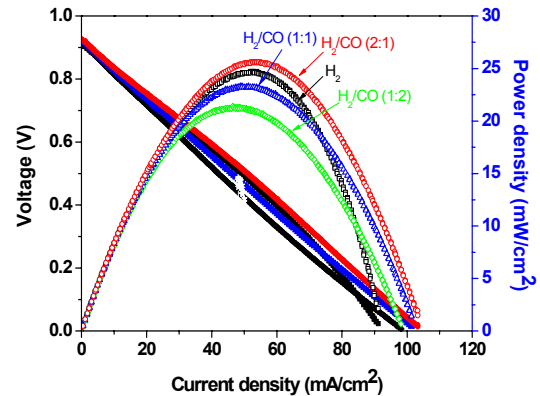


Fig. 2 Voltage and power density vs. current density for various H<sub>2</sub>/CO ratio at 600°C

다. 임피던스는 크게 2가지 Ohmic 저항 부분 ( $R_s$ )과 Polarization ( $R_p$ ) 저항 부분으로 나눌 수 있다.  $R_s$ 는 앞선 연구에 의하면 전해질의 저항이 대부분을 차지하며 전해질 두께의 함수로 표현된다고 한다 [4]. CO의 비율이 증가함에 따라  $R_s$ 의 값이 증가하지만  $R_p$ 의 값은 거의 변화가 없음을 확인할 수 있다. 증가된  $R_s$  때문에 성능도 약간씩 감소하지만 큰 변화가 없음을 확인할 수 있다. Y. Matsuzaki et al.의 연구에 의하면 H<sub>2</sub>의 산화 반응은 CO의 반응보다 약 2~3배 정도 빠르다고 한다 [5]. 연료 속의 H<sub>2</sub>와 CO 비율이 변하여도 공급되는 수소의 양은 I-V를 측정할 수 있는 양보다 많다. 따라서 공급되는 수소가 모두 반응에 참여하기 때문에 성능에는 큰 차이가 없는 것이다. 따라서 CO와 H<sub>2</sub>가 섞여 있을 때 SOFC의 성능에 미치는 영향이 적음을 확인할 수 있었다.

#### 3.2 개질 가스에 따른 성능 변화

##### 3.2.1 물이 포함되지 않은 경우

그림 3은 개질 가스의 종류에 따른 임피던스 특성을 나타낸다. 임피던스 결과를 보면 개질가스의 경우  $R_s$ 의 값이 조금씩 증가된다. 이는 개질되고 난 후에 남아 있는 탄화수소 때문에 탄화수소가 열분해되는 과정에서 가스 내에 산소가 부족하여 탄소가 침적되기 때문이다. 침적된 탄소에 의해  $R_p$ 영역도 크게 증가되었다. 이는 연료극의 Ni과 탄소가 결합되어 촉매 활성도가 낮아졌을 뿐만 아니라 가스가 확산될 수 있는 기공도가 낮아졌기 때문이다. 그림 4는 가스 종류에 따른 성능 변화를 나타낸다. 개회로 전압(Open Circuit Voltage)가 열역학적 전압보다 낮게 나왔다. 이는 본 논문에서 사용된 CeO<sub>2</sub>계열의 전해질의 전기 전도도 때문이다. 가스 종류에 따라 개회로 전압은 크게 차이가 없다. 예 개질 가스로 운전된 SOFC의 최고 전력 밀도는 개질 가스의 경우 수소로 운전하였을 때 보다 50%정도 낮다.

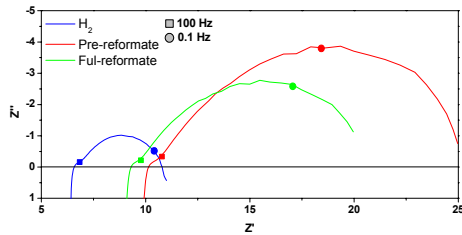


Fig. 3 Impedance spectra of the single cell for reformat gas

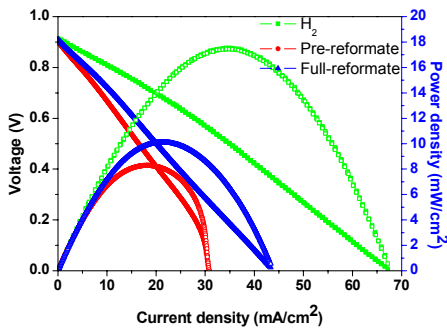


Fig. 4 Voltage and power density vs. current density for reformat gas at 600°C

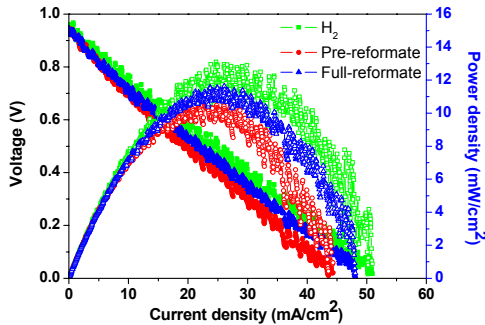


Fig. 5 Voltage and power density vs. current density for reformat gas at 600°C

### 3.2.2 물이 포함된 경우

실제 개질된 가스의 경우 15mol% 정도의 물이 포함되어 있다. 반응을 위하여 넣어준 물과 탄화수소가 반응하여 생긴 물이 합해진 양이다. 물이 포함되어 연료전지로 들어갈 경우 전환되지 않고 남아있는 탄화수소가 Ni에 의해 개질 반응이 일어나 탄소침적을 억제할 수 있게 된다. 물이 연료와 함께 공급될 경우 연료극의 분압이 지속적으로 변하기 때문에 임피던스를 정확하게 측정할 수 없다. 그림 5는 물이 포함된 개질 가스에 따른 I-V곡선 및 I-P 곡선을 나타낸다. 물이 포함되지 않은 곡선보다 데이터가 지속적으로 변화한다.

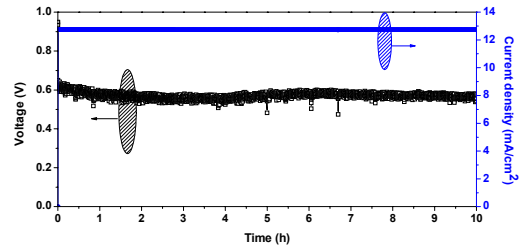


Fig. 6 The performance behavior using pre reformat gas with steam

앞서 말한바와 같이 이는 물에 의한 분압 변화 때문이다. 물이 포함되지 않은 경우보다 개질 가스와 수소만을 넣었을 때의 최대 전력 밀도에 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 그림 6은 예 개질가스를 연료로 넣고 12.7mA/cm<sup>2</sup>의 일정 전류를 인가하였을 때 전압변화를 나타낸다. 10시간의 운전에서 급격한 전압 변화 없이 잘 유지되었다. 이를 통하여 비록 낮은 온도인 600°C이라 할지라도 메탄까지의 예개질가스를 사용할 경우 탄소 침적없이 작동이 잘 되는 것을 확인할 수 있었다.

## 4. 결론

고체산화물 연료전지가 중저온의 온도에서 작동할 경우 개질 가스 내의 탄화수소의 내부개질 가능성을 확인하기 위하여 개질 가스에 따른 성능 변화를 관찰하였다. 물이 포함되어 있지 않은 경우 전환율이 98%가 넘는 개질 가스를 이용할 경우에도 남아 있는 탄화수소의 열분해로 인한 탄소침적 때문에 매우 낮은 성능을 보였다. 하지만 개질 가스 내에 존재하는 물의 양이 더해질 경우 개질 가스에 따른 성능변화는 거의 없었다. 또한 10시간의 운전에도 급격한 성능 변화없이 운전될 수 있음을 확인하였다.

## 후기

본 연구는 산업 자원부에서 주관하는 최우수 실험실 사업 및 “5kWe 열병합 SOFC 발전 시스템 개발” 과제의 지원을 받아 수행된 연구 결과입니다. 이에 감사드립니다. 아울러 BK21지원에 감사드립니다.

## References

- [1] K. Park H. Ji, and J. Bae, 2006, "Study of operation for hybrid PEM fuel cell and supercapacitor", *Trans. of the KSME (B)*, Vol. 30, No. 8, pp. 756~763
- [2] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida, and M. Sano, 2000, "A

- low temperating-temperature solid oxide fuel cell in hydrocarbon-Air mixtures", *Nature*, Vol. 288, pp. 2031~2033
- [3] K. Eguchi, H. Kojo, T. Takeguchi, R. Kikuchi, and K. Sasaki, 2006, "Fuel flexibility in power generation by solid oxide fuel cell", *Solid State Ionics*, Vol. 152-153, pp. 411-416
- [4] A. Sin, E. Kopnin, Y. Dubitsky, A. Zaopo, A.S. Aricò, L.R. Gullo, D. Lar Rosz, V. Antonucci, 2005, "Stabilisation of composite LSF<sub>2</sub>CO-CGO based anodes for methane oxidation in solid oxide fuel cells", *J. Power Sources*, Vol. 145, pp. 68~73
- [5] Y. Matsuzaki, and I. Yasuda, 2000, "Electrochemical Oxidation of H<sub>2</sub> and CO in a H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO-CO<sub>2</sub> System at the Interface of a Ni-YSZ Cermet Electrode and YSZ Electrolyte "Electrochem. Soc., Vol. 147, pp. 1630~1635