

n-Butane 내부개질시 Ni-YSZ와 Cu-Ceria-YSZ에 대한 탄소침적에 관한 연구

*배 규중¹⁾, **배 중면²⁾, 박 광진³⁾, 김 용민⁴⁾

Research of carbon formation on Ni-YSZ and Cu-Ceria-YSZ to internal reforming using n-Butane

*Gyujong Bae, **Joongmyeon Bae, Kwangjin Park, Yongmin Kim

Key words : SOFC(고체산화물연료전지), Internal reforming(직접내부개질), Anode(음극), Carbon deposition(탄소침적)

Abstract : The internal reforming of n-Butane on Ni-YSZ and Cu-Ceria-YSZ was investigated with anode granule at steam to carbon ratio from 0 to 3 and at temperature of 750°C. Although hydrogen production was larger at Ni-YSZ, resistivity for carbon deposition was better at Cu-Ceria-YSZ. These phenomena occur because unwanted side reaction go on with reforming reaction for hydrogen production at Ni-YSZ.

1. 서론

연료전지는 연료의 화학에너지를 전기화학적인 반응을 통해 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환장치이다. 고효율, 친환경적인 특징을 가지는 연료전지는 현재의 에너지 고갈위기, 환경오염등의 문제와 맞물려 미래의 동력원으로 주목받고 있다. 연료전지는 작동온도에 따라 여러 가지로 분류되며, 특히 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 고온의 작동온도로 인해 고효율, 연료선택의 유연성, 저온 연료전지에서 요구되는 귀금속촉매의 불필요, 가스터빈과의 병합발전가능성등 여러 장점을 가지고 있다. 연료전지를 위한 연료로서 전기화학적인 반응성이 우수한 연료를 필요로 하게 된다. 하지만 수소에 대한 인프라가 전무한 현실점에서 기존의 탄화수소연료를 이용하는 것이 현실점에서 가장 합리적이다. SOFC의 연료로서 탄화수소연료를 이용하는 것은 크게 연료전지와는 별도의 개질기를 사용하는 외부개질방식과 탄화수소를 직접 SOFC의 연료로 사용하는 내부개질방식으로 분류할 수 있다. 개질기를 사용할 경우 비교적 안정적인 운전이 가능하나, 시스템의 효율이 낮아지며 별도의 개

질기를 구성하여야 하는 단점이 있다. 전해질을 통해 이동하는 O^{2-} 이온으로 인해 연료로서 탄화수소를 사용할 때 SOFC는 연소엔진과 같은 형태로 운전될 수 있다¹⁾. 이는 개질기를 필요로 하지 않을 뿐만 아니라, 이미 구축되어 있는 탄화수소 연료 인프라를 직접 이용할 수 있기에 각광받고 있는 분야이다. 그럼에도 불구하고 전극 내 탄소 침적 등으로 인한 성능악화 등 많은 문제가 있기에 이와 관련된 연구가 요구된다. 음극에서 O^{2-} 이온의 이동은 삼상계면에 제한되어 있다. 이동한 O^{2-} 이온은 공급되는 탄화수소 가스와 반응하게 되며, 탄소침적 억제에 대해 보다 원활한 산화 반응을 요구하게 된다. 하지만 일반적인 음극 지

- 1) KAIST 기계공학과
E-mail : kjbae@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
- 2) KAIST 기계공학과
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3045 Fax : (042)869-3210
- 3) KAIST 기계공학과
E-mail : ydmj79@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
- 4) KAIST 기계공학과
E-mail : red-mahn@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207

지체 SOFC의 경우 이러한 반응이 일어나는 삼상 계면은 전해질로부터 약 10~20 μm 로 제한되어 있으며, 그 외의 부분에서 발생하는 탄소침적은 SOFC의 성능하락을 주도하게 된다. 본 연구에서는 이미 알려져 있는 여러 음극물질들이 탄화수소에 노출될 때 발생하는 현상 및 탄소침적에 관한 연구를 수행하였다. 이는 향후 탄화수소 직접 개질반응을 위한 음극 설계를 위한 기반연구가 될 것이다.

2. 실험

2.1 실험장치 구성

전극 내 탄화수소에 대한 내부개질특성을 연구하기 위한 실험장치 구성도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 전기로 온도를 제어하는 전기로 내부에 비치되었다. 탄화수소 연료는 n-부탄가스(99.9%)를 사용하였다. 반응물 가운데 물은 탈이온수를 사용하여 외부에 별도로 설치한 증발기에서 기화되고, 운반가스(carrier gas)인 질소를 사용하여 반응기에 공급한다. 증발된 물이 도중에 응축되지 않도록 열선을 이용하여 유로를 가열하고 단열재로 감아 온도를 유지하도록 하였다. 질소는 추후 생성 반응물의 절대량을 계산하는 표준이 되기도 한다. 모든 기체(부탄가스, 질소)는 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 정량 공급하였으며, 물은 HPLC (High Performance Liquid Chromatography) 펌프를 이용하여 정량 공급하였다. 반응 결과 생성물은 보통 대기 중으로 배기하다가, 응축기와 수분제거기(Moisture trap packed with silica gel)를 통과시켜 수분을 제거한 샘플을 가스용 주사기로 채취한 후 TCD(Thermal Conductivity Detector)와 FID(Flame Ionization Detector)가 탑재된 GC(Gas Chromatography-Agilent 6890N)로 그 성분을 분석하였다. 이와 함께 시간에 따른 추이를 살펴보기 위해

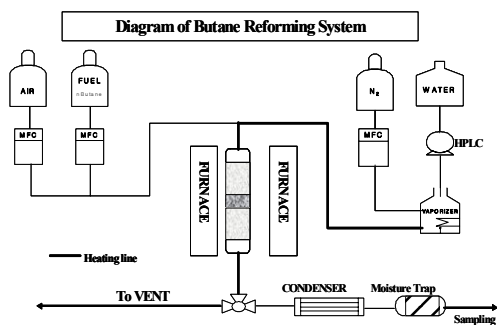


Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus

2.2 실험을 위한 전극구성

SOFC 음극을 모사하기 위한 구성물질로서 Ni-YSZ, Ni-CGO, Cu-Ceria-YSZ 를 선정하였다. Ni-YSZ와 Ni-CGO는 NiO(60wt%), YSZ(40wt%), PMMA(15wt%)를 24시간동안 습식혼합 후 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조하였다. 혼합된 분말은 표준망체(100 μm)를 이용하여 균일한 크기로 거른 후 압착, 분쇄를 거쳐 실험을 위한 알갱이(715~730 μm)로 제작하였다. Cu-Ceria-YSZ는 Cu의 녹는점이 낮기 때문에 먼저 YSZ의 porous 구조체를 제작한 후 Incipient wetness method 기법을 이용하여 Cu와 Ceria를 담지시켰다²⁾. Ni-YSZ와 동일한 크기로 분쇄하여 실험을 실시하였다.

3. 실험결과

3.1 Ni-YSZ, Ni-CGO

전기로 온도 600 $^{\circ}\text{C}$ 와 800 $^{\circ}\text{C}$ 일때 Ni-CGO와 Ni-YSZ에 대한 부탄 내부개질 실험 결과를 아래 그림에 나타내었다. 주입된 부탄과 물의 비율은 SCR(Steam to Carbon Ratio)=3 으로 설정하였다. 실험결과 600 $^{\circ}\text{C}$ 일때 생성되는 H₂는 Ni-CGO의 경우 Ni-YSZ에 비해 약 2배가량 더 많은 것을 확인할 수 있다.

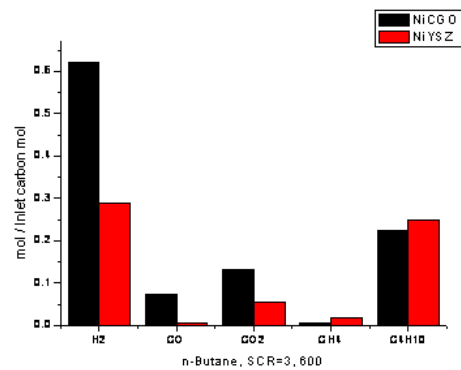


Fig. 2 Products composition (Ni-CGO vs. Ni-YSZ at 600 $^{\circ}\text{C}$)

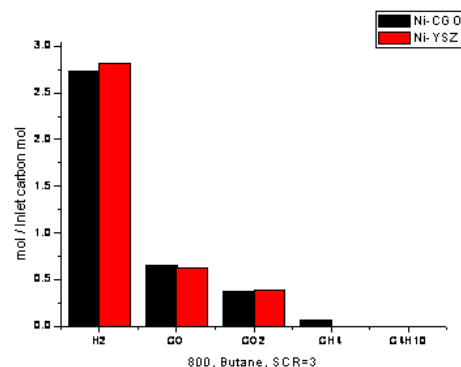


Fig. 3 Products composition (Ni-CGO vs. Ni-YSZ at 800 $^{\circ}\text{C}$)

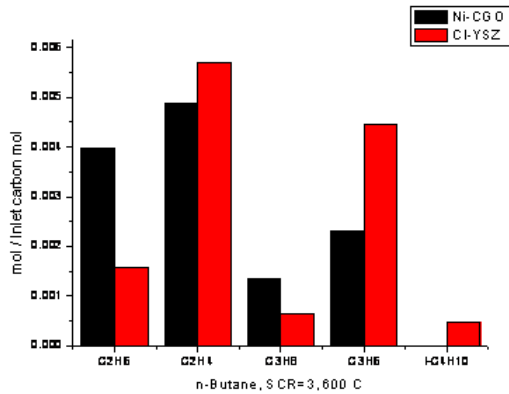


Fig. 4 Products composition (Ni-CGO vs. Ni-YSZ at 600°C)

이에 비해 800°C로 전기로 온도를 증가시켰을 때 Ni-YSZ의 전환효율이 크게 증가하여 Ni-CGO와 큰 차이가 없음을 보이고 있다. Ni-YSZ의 경우 비교적 저온에서 운전될 때 전환효율이 낮을 뿐만 아니라 Fig. 4에 나타난 바와 같이 C₂H₄ 등 미처 수소로 전환되지 못한 미량의 탄화수소들로 인해 전극 내에 탄소침적이 더욱 심화될 수 있을 것으로 예상된다. 특히 C₂H₄는 탄소침적에 관여하는 탄소정구체로 이미 보고된 바 있다.

3.2 Ni-YSZ, Cu-Ceria-YSZ

주입되는 SCR의 변화에 따라 부탄 내부개질에 대한 Ni-YSZ와 Cu-Ceria-YSZ를 비교하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 SCR=3일 때 생성되는 수소의 양은 Ni-YSZ의 경우 평형에 도달한 Cu-Ceria-YSZ에 비해 약 20mol% 정도 더 큰 값을 가진다. 즉 Ni-YSZ는 주입되는 물에 의해 전극 내부에서 수증기 개질반응이 보다 활발하게 일어나는 것을 의미한다. Ni은 이미 수증기 개질반응을 위한 촉매로서 많은 분야에서 사용되고 있다. 이에 비해 Cu-Ceria-YSZ에서 화학반응을 위해 촉매로 사용된 Ceria는 전이금속인 Ni에 비해 활성이 낮을 뿐만 아니라 함유량 또한 적다. 실험결과 Cu-Ceria YSZ는 생성되는 수소의 양은 적으나, 탄소침적에 대한 저항성은 반대의 양상을 보이고 있다. Fig. 6은 실험이 완료된 반응기를 Temperature Programmed Oxidation (TPO) 분석을 통해 나타나는 CO₂와 CO의 mol%를 나타낸 것이다. Cu-Ceria YSZ의 경우 약 0.5% 미만의 CO₂와 CO가 나타나지만, Ni-YSZ는 최대 14% 정도의 CO₂가 나타나고 있다. 이는 Ni-YSZ에서 나타나는 부반응 때문인 것으로 판단된다³⁾.

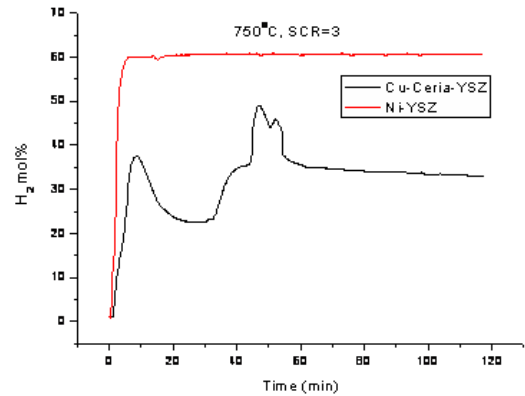


Fig. 5 H₂ composition (Ni-YSZ vs. Cu-Ceria-YSZ at SCR=3)

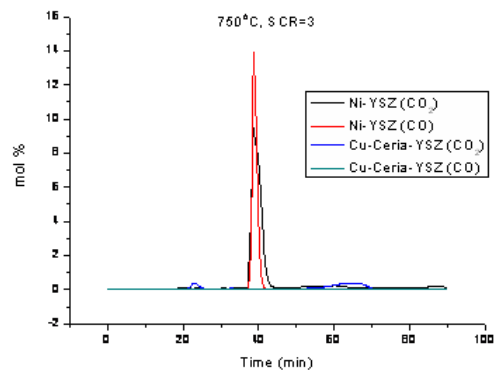


Fig. 6 Temperature Programmed Oxidation (Ni-YSZ vs. Cu-Ceria-YSZ at SCR=3)

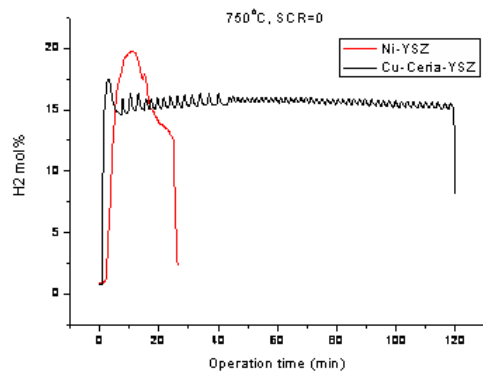


Fig. 7 H₂ composition (Ni-YSZ vs. Cu-Ceria-YSZ at SCR=3)

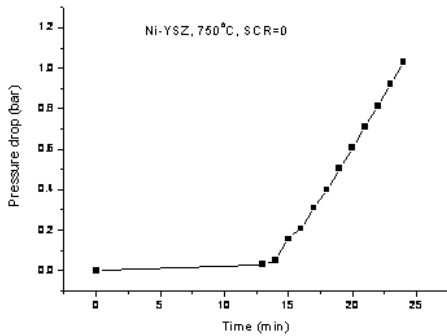


Fig. 8 Pressure drop (Ni-YSZ at SCR=0)

반응물로서 물이 주입되지 않을 때 Ni-YSZ와 Cu-Ceria-YSZ의 탄소침적에 대한 저항성 차이는 더욱 뚜렷하게 나타난다. Fig. 7은 SCR=0일 때 생성되는 H₂의 mol%를 나타낸다. 본 연구에서 모든 실험은 120분의 운전시간을 기준으로 하였으나, Ni-YSZ의 경우 SCR=0일때 탄소침적으로 인한 압력강하로 인해 29분동안 실험이 실시되었다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 물이 주입되지 않은 직접산화내부개질 반응에 대해 Cu-Ceria-YSZ는 비교적 안정적인 성능을 보이고 있다. 이에 비해 Ni-YSZ는 Fig. 8에 나타난 바와 같이 탄소침적으로 인한 압력강하가 시간에 따라 매우 크게 증가하고 있으며, 생성되는 H₂의 몰수도 급격한 감소를 보이고 있다.

3.3 SCR 변화가 미치는 영향

탄화수소 가스를 SOFC의 연료로 직접 이용하는 직접내부개질 반응은 크게 반응물로서 물이 함께 주입되어 내부개질반응을 일으킨 후 생성되는 H₂와 CO를 연료로서 이용하는 직접내부개질 반응(Direct Internal Reforming, DIR)과 주입되는 탄화수소가스를 전해질을 통해 전달되는 O²⁻이온을 이용하여 산화반응시키는 직접산화반응(Direct Oxidation)으로 나눌 수 있다. 본 연구에서 선정된 Cu-Ceria-YSZ와 Ni-YSZ에 대해 직접내부개질반응과 직접산화반응에 대한 특성을 살펴보기 위해 각각의 전극에 대해 SCR을 변화시키며 실험을 실시하였다. 이때 전기로의 온도는 750°C로 고정시켰다. Fig. 9는 Cu-Ceria-YSZ에 대해 SCR을 3에서 0까지 변화시킨 반응기에서 TPO 분석결과 후 나타나는 CO와 CO₂를 나타낸 것이다. SCR=1이상일 때 생성되는 CO의 양은 없었으며, CO₂ 또한 1% 미만의 값을 나타내었다. 하지만 SCR=0 일 경우 전기로 온도 500°C 일때 15%이상의 CO₂가 검출되었으며 700°C정도일 때 15%정도의 CO가 검출되었다. 이는 고온에서 탄소의 산화물로서 CO가 CO₂에 비해 열역학적으로 더욱 안정하기 때문인

것으로 판단된다.

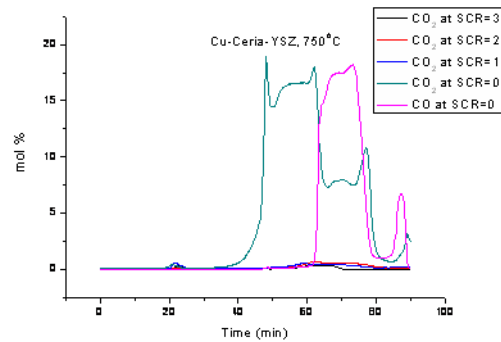


Fig. 9 Temperature Programmed Oxidation (Cu-Ceria-YSZ as a function of SCR)

4. 결론

본 연구에서는 SOFC의 일반적인 음극재료로서 사용되고 있는 Ni-YSZ와 이에 대한 대조본으로서 Cu-Ceria-YSZ를 탄화수소 직접 내부개질에 따른 영향을 살펴보기 위한 후보군으로 선정하였다. 실험결과 생성되는 수소의 양은 Ni-YSZ에 비해 적으나, Cu-Ceria-YSZ의 탄소침적에 대한 저항성은 매우 탁월함을 알 수 있었다. 이상의 연구결과는 향후 탄화수소 직접내부개질용 음극제작을 위한 기초연구가 될 것이다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 출연금으로 수행한 "5kWe 열병합 SOFC 발전시스템 개발" 과제의 일부와 최우수실험실사업의 연구결과입니다. 또한 교육인적자원부 BK21과제의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사 드립니다.

References

- [1] Steven McIntosh, R.J.Gorte, "Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells", Chem. Rev. Vol. 104, pp. 4845-4865, 2004
- [2] S. McIntosh, J.M. Vohs, R.J.Gorte, "Impedance Spectroscopy for the Characterization of Cu-Ceria-YSZ Anodes for SOFCs", J. Electrochem. Soc Vol. 150, pp. A1305-A1312, 2003
- [3] S. McIntosh, J.M. Vohs, R.J.Gorte, "Role of Hydrocarbon Deposits in the Enhanced Performance of Direct-Oxidation SOFCs", J. Electrochem. Soc Vol. 150, pp. A470-A476, 2003