

용융탄산염 연료전지에서 알칼리 탄산염에 의한 Ni/MgO 촉매의 피독

문형대·김준희·하홍용*·임태훈*·홍성안*·이호인†

서울대학교 응용화학부, *한국과학기술연구원 전지·연료전지센터
(1999년 5월 13일 접수, 1999년 6월 11일 채택)

Poisoning of the Ni/MgO Catalyst by Alkali Carbonates in a DIR-MCFC

Hyeung-Dae Moon, Joon-Hee Kim, Heung Yong Ha*, Tae-Hoon Lim*, Sung-Ahn Hong*, and Ho-In Lee†

School of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Battery and Fuel Cell Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received May 13, 1999; accepted June 11, 1999)

요약: 직접 내부개질형 MCFC용 촉매의 반응 전과 후의 특성분석을 ICP, BET, CHN, EDS, H₂ 화학흡착 분석을 통하여 수행하였다. 반응을 거치는 동안 탄산염 전해질의 구성 성분인 K와 Li가 촉매에 전달되고, 그 누적량은 단위전지 내의 위치에 따라 입구, 출구, 중간 순으로 감소하였다. 알칼리 전달량 증가에 따라 BET 표면적과 Ni 분산도가 감소하고 촉매 표면에 증착된 알칼리 탄산염 물질이 존재하는 것으로부터, 촉매 표면에 존재하는 알칼리 성분의 물리적 피복이 촉매 활성을 감소시키는 중요한 원인을 확인하였다. SEM 분석 결과, 입구, 중간, 출구 순으로 알칼리 성분의 표면 피복율이 감소하였으나, 실제 메탄에 대한 수증기 개질반응의 촉매활성은 출구부분 촉매가 입구나 중간 부분 촉매보다 낮은 활성을 보임으로써, 알칼리 탄산염의 물리적 피복에 의한 활성감소 이외의 다른 화학적 피독 요인이 존재함을 예측하였고, 이를 FT-IR 분석을 통해 확인하였다.

Abstract: The properties of the catalyst for a direct internal reforming type molten carbonate fuel cell were examined by ICP, BET, CHN, EDS, and H₂ chemisorption. Potassium and lithium, the components of carbonate electrolyte, were transported to the catalyst during the operation of fuel cell, and the amounts of the deposited alkali elements were reduced in the order of inlet, outlet, and the middle. From the direct correlation between the amount of alkali and the physical properties such as BET surface area and Ni dispersion, and from the observation of the lump of the alkali species on the poisoned catalyst, it was confirmed that the physical blocking of the catalyst by alkali deposition was the main reason for the deactivation. Although the amount of alkali species was greater at the inlet than at the outlet, the catalyst sampled from the outlet had lower activity. This was caused by the chemical interaction between the alkali species and the catalyst at the outlet where temperature was highest in the cell body, which was detected by FT-IR analyses.

Keywords: MCFC, Ni/MgO, Alkali carbonate, Internal reforming, Poisoning

1. 서 론

연료전지에 사용되는 연료로는 반응성이 높은 수소가 주로 쓰이고 있다. 수소는 탄화수소, 알코올 및 석탄 등에 비하여 전기화학적 반응성이 높고 반응 메커니즘이 잘 알려져 있으며 반응경로가 비교적 간단하다. 수소를 제조하기 위한 방법으로는 탄화수소의 수증기 개질반응, 탄화수소의 부분산화반응, 탄화수소의 열분해반응 및 석탄의 가스화반응 등이 있으며, 이 중에서 탄화수소의 수증기 개질반응은 탄화수소 1몰당 최대 4몰의 수소를 얻을 수 있기 때문에 다른 반응에 비해서 연료전지에서 많이 쓰이고 있다[1-3].

개질반응기는 연료전지의 외부에서 탄화수소를 개질한 후 수소를 연료로 공급하는 외부개질형과 연료전지의 내부에서 탄화수소를 직접개질하는 내부개질형으로 분류될 수 있다[3,4]. 외부개질형은 설비가 용이하고 기존에 개발된 개질용 촉매를 쓸 수 있어 촉매 선정에 별 어려움이 없으나, 연료전지 외부에 개질반응기가 별도로 장착되어 부피가 크고, 연료 가스의 일부를 연소시켜 개질반응에 필요한 열을 공급해 주어야 하고, 전기화학반응에 의해 발

생하는 열을 제거하기 위해 스택 내부에 냉각층을 설치해야 하는 등의 단점 때문에[3,4], 개질기의 형태가 내부개질형으로 이동하는 추세이다.

내부개질반응은 개질반응에 필요한 열을 전기반응에서 얻어지는 폐열로부터 공급받을 수 있고, 개질반응에서 얻어지는 수소를 직접 전기반응에 사용하므로 탄화수소의 이론적 평형 전환율 보다 많은 수소를 얻을 수 있는 장점이 있다. 반면, 단위전지 내의 음극실(anode-chamber)에 개질기가 설치되어 있기 때문에 탄소 침적 등의 일반적인 촉매의 피독현상 외에 전지 내에 존재하는 전해질 증기에 의한 촉매활성 저하 등의 특별한 문제들이 발생한다. 내부개질형 연료전지는 간접내부개질형(indirect internal reforming type; IIR)과 직접내부개질형(direct internal reforming type; DIR)으로 나눌 수 있다. DIR의 개략도를 Figure 1에 도시하였다. 내부개질기 중 IIR는 전극과 개질기 사이에 분리판이 장착되어 있어 촉매가 피독물로부터 노출되는 것을 피할 수 있지만 DIR보다 메탄의 전환율이 낮다. DIR의 경우 촉매가 전해질 증기에 직접적으로 노출되어 있어 피독현상을 일으키기 쉬우며 촉매 성능이 저하되는 특별한 문제점을 가지고 있다[5,6]. 이러한 문제들은 촉매를 비활성화시켜 전체 연료전지스택의 수명을 단축시킨다. 결국, 내부개질형 연료전지가 상용화되기 위해서는, 개질반응동안 촉매의 비활성화를

† 주 저자 (e-mail: hilee@snu.ac.kr)

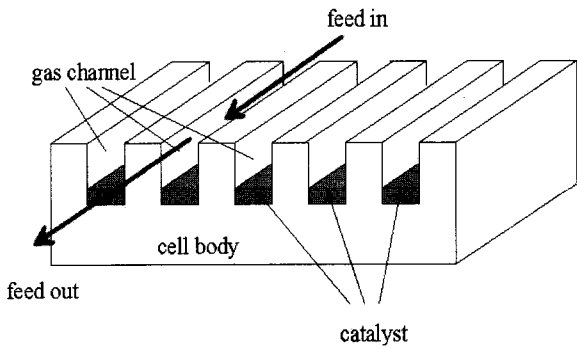


Figure 1. Schematic diagram showing the position of catalyst in the anode cell body.

억제하여 장시간의 연료전지스택 운전이 가능하여야 한다. 이와 같은 이유로 용융탄산염형 연료전지용 내부개질촉매의 연구에 있어 촉매의 비활성화를 방지하는 것이 전체 연료전지의 수명연장 측면에서 중요하다[1].

이의 해결 방안으로 전해질 증기에 강한 담체를 선정하는 것이 요구되는데 알루미늄산 리튬이나 마그네시아에 금속 산화물을 담지시킨 촉매들이 연구되어 왔고[7-9], 최근에는 Ru나 Rh 등을 지르코니아에 담지시킨 촉매들의 사용 예가 보고되고 있다[10-13].

Cavallaro 등[8]은 마그네시아를 담체로 하는 촉매 내의 Ni가 담체의 격자에 분산이 잘 된다는 근거를 들어 알루미늄산 리튬 담지 Ni 촉매보다 효율적이라고 발표하였으며, Paetsh[14]와 Kishida[15]는 전지의 음극으로부터 발생하는 용융탄산염이 촉매의 기공을 막아 촉매활성을 떨어뜨리고 니켈 입자의 뭉침 현상을 초래한다고 설명하였다. 그들은 Ni/MgO 촉매를 사용하여 10-cell stack test에서 메탄-수증기 개질 실험을 하였는데 640 °C, 그리고 수증기/메탄의 몰분율이 2.5일 때 전환율을 실험적으로 100%까지, 증가시킬 수 있다고 주장하였다. 내부개질형 용융탄산염 연료전지의 개질반응에 관해서는 Rostrup-Nielsen과 Christiansen[16]이 MgAl₂O₄ 담체에 Ni 또는 Ru, Rh, Pt 등의 귀금속 성분을 담지시킨 촉매를 이용하여 7 kW 크기의 시험공장을 3500 시간 이상 운전하였다.

이와 같은 기존의 연구 결과를 바탕으로, 본 연구에서는 가로 5 cm, 세로 5 cm 크기의 단위전지를 사용하여 직접내부개질반응을 수행한 후, 회수한 Ni/MgO 촉매를 분석하여 알칼리 탄산염에 의해 나타나는 피독현상을 살펴보고자 하였으며, 전해질 침적으로 유발되는 물리적 효과와 탄소의 침적을 주로 고려하였다.

2. 실험

2.1. 단위전지의 운전

단위전지 운전에서 사용된 전극(5×5 cm), 단위전지 몸체, 그리고 단위전지 운전장치를 제작하였으며, 연료이용율을 40%로 하여 650 °C에서 70 시간 동안 운전하였다. 음극(anode)과 양극(cathode)에 공급되는 반응기체는 MFC(mass flow controller)를 이용하여 정량 공급하였으며, 물은 미량정량펌프를 이용하여 공급하였다. 내부개질 촉매로는 현재 가장 널리 사용되고 있는 H사의 촉매(이하 HRC 촉매)를 사용하였다. 내부개질용 단위전지는 Figure 1과 같이 음극 몸체의 기체통로부에 촉매를 충전할 수 있도록 채널 깊이를 외부개질용보다 더 깊게 설계하였다. 단위전지 운전 중 전지성능이 0.7 V 이하로 감소하거나 메탄전환율이 50% 이하로 떨어지면 운전을 중지하고, 10% 회석 수소로 단위전지 음극실 내부를 세척하며 서서히 상온까지 냉각한 후 촉매를 회수하였다.

2.2. 촉매의 특성분석

단위전지 운전이 끝난 후, 음극의 환원 분위기를 유지하며 상온까지 냉각시켜 촉매가 냉각시 산화되는 것을 방지하였다. 단위전지의 입구, 중앙, 출구 부분에 위치하는 촉매를 구별하여 회수하였으며, 각각 UC(1/3), UC(2/3), UC(3/3)라 명명하였다. 촉매의 특성분석은 ICP(inductively coupled plasma)법으로 촉매의 구성성분 원소를 분석하였으며, 질소의 물리흡착과 수소의 화학흡착을 이용하여 비표면적과 Ni의 분산도를 각각 측정하였다. 촉매 내에 존재하는 탄소의 함량은 CHN법을 이용하여 분석하였으며, SEM(scanning electron microscope)과 EDS(energy dispersive X-ray emission spectroscopy), 그리고 FT-IR를 사용하여 촉매의 표면상태와 구성물질의 변화를 관찰하였다.

2.3. 수증기 개질반응 실험(촉매 활성의 측정)

단위전지 운전 후 회수한 촉매를 사용하여 수증기 개질반응을 수행하였다. H₂O는 syringe pump를 사용하여 연속적으로 공급하였고, 석영 반응관 내에 위치하는 촉매층에 도입되기 전에 예열하여 기화시켰다. 촉매 분말을 50%로 희석된 수소분위기 하에서 분당 10 °C의 승온속도로 환원 처리하여 메탄의 수증기 개질반응에 사용하였다. 반응은 석영관 내에서 수행하였으며, 모든 실험에서 촉매량, 반응온도 그리고 수증기/탄소(S/C)의 비는 각각 100 mg, 650 °C, 그리고 2.5로 일정하게 유지하였다. 반응물과 생성물의 분석은 촉매층 전, 후에서 수분을 제거한 후 채취하여 GC를 통해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성 분석

ICP, BET, CHN, EDS, H₂ 화학흡착 분석을 통하여 반응 전(FC)과 후(UC)의 촉매 성분, BET 표면적, Ni 분산도, 탄소함량을 알 수 있었으며, 이를 Table 1과 2에 제시하였다. 반응 전과 후에 담체의 주요성분인 Mg는 유실되지 않을 것이라 가정하여 각 촉매 내에 존재하는 Mg의 무게에 대한 다른 성분의 상대적인 wt %를 Table 1에 나타내었다. 상용촉매의 경우 Mg, Ni, Al이 주요 구성원소였으며, 반응 전 촉매의 Ni 담지량은 28.76%인 것으로 분석되었다. 메탄이나 프로판, 천연가스를 반응가스로 사용하는 일반적인 수증기 개질반응용 촉매의 경우 Ni 담지량이 12~18 wt %임을 고려하면[4] Ni 담지량이 다소 많음을 알 수 있었다. 반응 후 촉매의 경우 K와 Li가 추가적으로 존재하였으며, 그 양은 촉매 채취위치에 따라 달랐다. K와 Li는 탄산염 전해질의 주요 구성원소로서 전해질 증기가 연료전지 운전 중에 촉매층에 전달된다는 것을 의미한다. 단위전지의 입구부분에서 채취한 촉매 UC(1/3)는 K와 Li가 각각 8.7, 1.7 wt %로 전해질 성분 피독량이 가장 높았고, 출구 부분에서 채취한 촉매 UC(3/3)는 K와 Li가 각각 5.0, 2.5 wt %이었고, 중앙 부근에서 채취한 촉매 UC(2/3)는 K와 Li가 각각 1.5, 0.9 wt %로 가장 적은 양의 전해질 성분을 함유하고 있음으로써, 단위전지 내의 촉매 위치에 따라 촉매로의 전해질 성분의 전달량이 다른 것을 확인하였다. 이와 같이 촉매층의 위치에 따라 서로 다른 양의 전해질이 침적하는 이유를 정확히 확인할 수는 없다. 알칼리 성분이 전해질 층으로부터 촉매층으로 전달되는 경로는 음극판의 모서리 부분을 통해 용융상태의 탄산염이 전지 내벽을 타고 전달되는 틈새 유입(edge creepage) 경로와 기상의 알칼리 증기가 다공성인 음극의 몸체를 직접 통과하여 촉매층에 전달되는 증기 전달(vapor transportation) 경로가 존재한다[17]. 틈새 유입 경로의 경우 음극의 모서리와 전지 몸체가 접하는 틈새로부터 전지 중앙 방향으로 약 1.5 cm 이내에서 한정되어 용융탄산염이 전달된다는

Table 1. Element Analysis of the Catalyst by ICP*

Catalyst	Mg	Ni	Al	K	Li
FC	100.0	80.2	11.5	0.0	0.0
UC(1/3)	100.0	81.5	11.9	8.7	1.7
UC(2/3)	100.0	82.2	11.4	1.5	0.9
UC(3/3)	100.0	82.8	11.9	5.0	2.5

* Normalized wt % to Mg.

Table 2. Characterization of the Catalyst

Catalyst	FC	UC(1/3)	UC(2/3)	UC(3/3)	
BET surface area (m ² /g)	50.1	26.0	37.7	33.3	
Ni dispersion (%)	2.1	0.61	0.80	0.60	
Content of C (wt %)	CHN	0.16	0.86	0.35	0.91
	ICP	0.00	0.72	0.25	0.75
Content of Coke (wt %)	0.16	0.14	0.10	0.16	

보고를 참고하면[18], 모서리 부분과 접촉하는 면이 상대적으로 많은 입구와 출구 부분에 존재하는 촉매에, 증기전달과 더불어 틈새 유입에 의해 추가로 알칼리가 전달되기 때문에 알칼리 전달량이 많은 것으로 설명할 수 있다. 한편, 탄화수소의 개질반응은 흡열반응이고, 개질반응에 의해 생성된 수소가 전기화학적으로 산화되는 반응은 발열반응이기 때문에, 개질반응이 주로 일어나는 단위전지의 입구부분에서는 온도가 낮고, 개질반응이 완료된 후 전기화학반응이 주로 일어나는 출구부분에서는 온도가 입구에 비해 상대적으로 높은 불균일한 온도분포를 보이기 때문에[19,20], 이러한 조건도 위치에 따른 촉매로의 알칼리 전달량 변화에 영향을 주리라 예상할 수 있다.

촉매 FC, UC(1/3), UC(2/3), 그리고 UC(3/3)의 BET 표면적, Ni 분산도, 탄소성분의 양, 생성된 coke의 양을 Table 2에 정리하였다. 촉매 FC의 비표면적이 50.1 m²/g인 것에 비해 피독된 UC(1/3), UC(2/3), UC(3/3)의 경우는 각각 26.0, 37.2, 33.3 m²/g으로 작은 값을 가졌으며, 분산도의 경우도 마찬가지로 촉매 FC의 경우 2.1%인 반면, 반응에 사용된 촉매의 경우 UC(1/3), UC(2/3), UC(3/3)이 각각 0.61%, 0.80%, 0.60%의 값을 가짐으로써 피독되기 전의 촉매에 비해 분산도가 현격히 떨어졌음을 알 수 있었다. 탄소 원소의 양은 CHN과 ICP에 의해 두 방법으로 분석을 하였다. CHN 분석은 시료를 연소시킬 때 발생하는 이산화탄소의 양을 분석하여 시료에 존재하는 탄소 양을 알아내는 기술로서, 본 실험에서 사용되는 촉매에는 일정량의 알칼리 탄산염이 존재하고, CHN 분석시 탄산염이 이산화탄소로 분해되기 때문에, CHN 분석을 통한 탄소 함량은 실제 coke에 존재하는 탄소의 양과 탄산염에 존재하는 탄소의 양의 합이다. ICP 분석치는 ICP 원소분석의 결과 촉매 내에 존재하는 K와 Li의 양을 근거로 각 탄산염의 무게를 계산한 후, 탄산염에 존재하는 탄소의 무게로 환산한 값이다. 그러므로 CHN 분석치로부터 ICP 분석치를 뺀 값은 촉매내에 존재하는 coke에 존재하는 탄소의 무게를 의미하게 된다. 결과적으로, 촉매 FC 내에도 약 0.16 wt %의 탄소가 존재하는 것을 고려하면, 촉매 UC 내에 존재하는 coke의 양은 극히 미량으로 촉매 피독의 주원인은 아닌 것으로 사료된다.

Figure 2에 각 촉매에 대한 BET 표면적, Ni 분산도, 그리고 촉매에 전달된 알칼리(K+Li)의 양을 종합하여 도시하였다. BET 표면적의 경우, 촉매 FC에 비해 촉매 UC는 모두 줄어들었다. 그 중

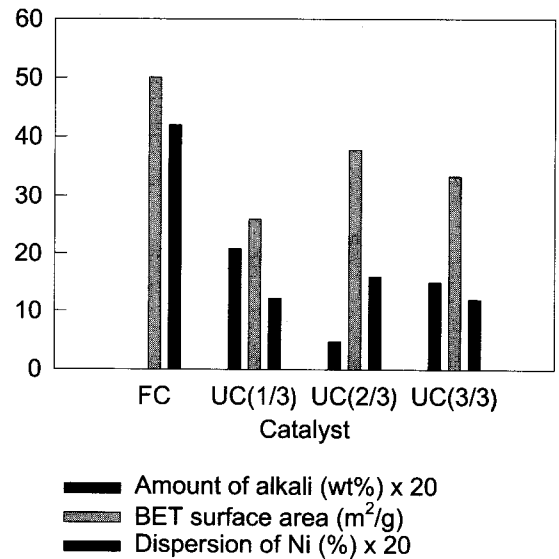


Figure 2. Amount of alkali(K+Li) transported from electrolyte to catalyst, BET surface area, and dispersion of Ni for catalyst FC, UC(1/3), UC(2/3), and UC(3/3).

전해질의 침적이 적은 UC(2/3)가 표면적도 가장 크고, Ni의 분산도도 컸으며, 알칼리 전달량이 증가할수록 촉매 UC(1/3)와 UC(2/3)의 비표면적과 Ni 분산도가 감소하였다. 이와 같은 관찰의 결과, 촉매 피독현상과 알칼리 전달량이 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

Figure 3은 단위전지 운전 후 650 °C에서 가스 공급을 끊은 후, 급랭하여 회수한 촉매 DC의 표면을 관찰한 SEM 사진이다. 급랭시 음극실에 존재하는 알칼리 성분 증기를 배기시키지 않았기에 일부 알칼리 성분이 응축되리라 예상하였고, 실제로 촉매 표면에서 결정 상의 물질이 증착되어 (a)로부터 (d)로 가면서 성장하는 것을 일련의 사진을 통해 관찰할 수 있었다. 이 물질은 백색의 유리질 물질로서 촉매의 전체 표면을 뒤덮고 있어 촉매반응이 일어날 수 있는 반응활성점이 대부분 유실되었음을 알 수 있었다. 일부 문헌[17]에서는 촉매 피독의 주원인이 이와 같은 물질의 기공 막음이고, 이 물질이 알칼리 수산화물이라고 주장하였다. 그러나 본 실험에서 수행한 FT-IR 실험 결과, 이 물질은 알칼리 탄산염(alkali carbonate)인 것으로 분석되었고 이에 대한 자세한 내용은 뒤에 기술하겠다. Figure 4는 촉매 FC와 촉매 DC를 40 °C의 증류수에 64 시간동안 방치한 후 건조, 회수한 촉매 DC-H₂O의 표면을 관찰한 SEM 사진과 EDS 스펙트럼이다. (a)에서 알칼리 성분이 전혀 존재하지 않는 촉매 FC의 깨끗한 표면을 관찰할 수 있었고, (b)는 Figure 3에서 관찰되었던 백색의 유리질 물질이 사라지고 촉매 FC와 비슷한 깨끗한 표면이 노출되는 것을 관찰할 수 있었다. (c)와 (d)는 각각 촉매 FC와 DC-H₂O의 표면에 대한 EDS 분석 결과로서 40 °C의 증류수에 64 시간 동안 세척함으로써 촉매에 전달된 대부분의 알칼리 성분(K)이 제거됨을 알 수 있었다. Li는 기기의 분석범위를 벗어나 분석하지 못하였다. 촉매 DC의 비표면적은 1.5 m²/g이고, 촉매 DC-H₂O의 비표면적은 54.6 m²/g으로, 수처리시 원래의 표면적 이상으로 회복됨을 알 수 있었다. 이와 같이 표면적이 오히려 증가하는 이유는 수처리시 발생하는 촉매의 분말화에 기인하는 것으로 추정된다. 이와 같은 관찰의 결과, 650 °C에서 상온으로 급랭할 때, 응축에 의해 촉매에 전달되는 대부분의 알칼리 성분은 결정상의 탄산염 형태이며, 담체와 화학반응하지 않고 단지 물리적으로 접촉하고 있음을 알 수 있었다.

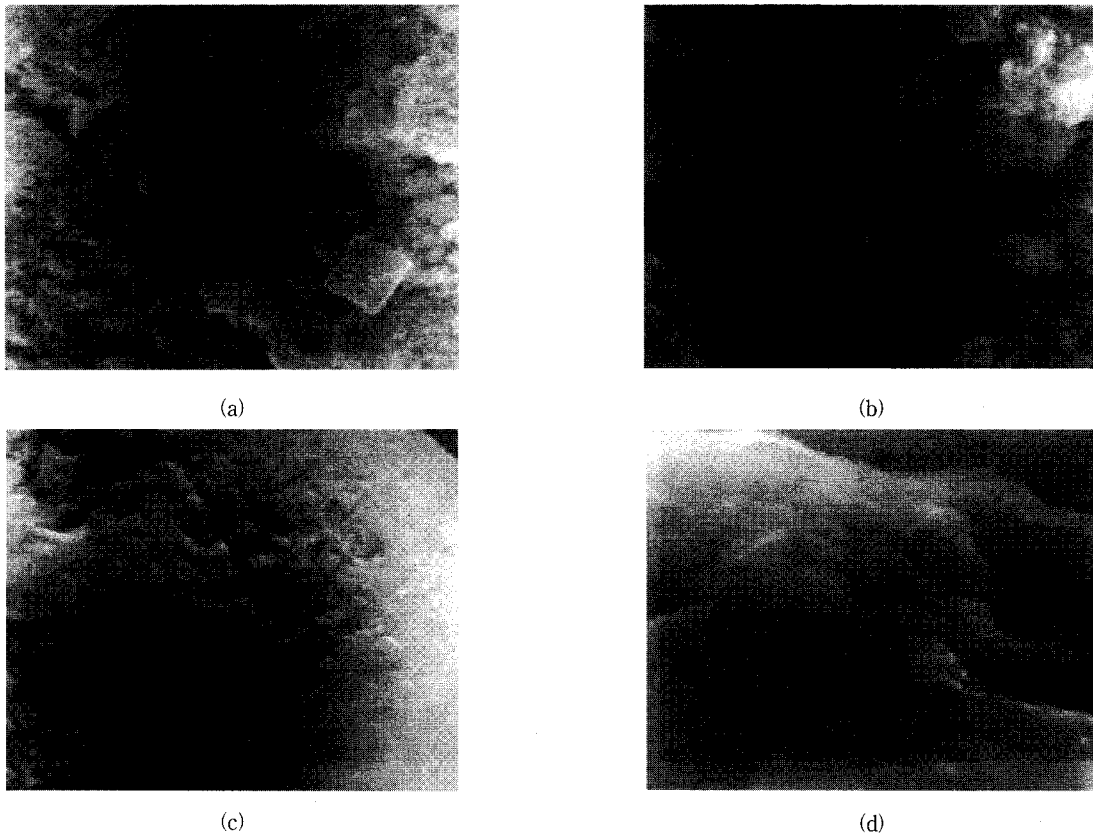


Figure 3. SEM photographs of the various crystalline shapes of alkali deposited on the catalyst DC.

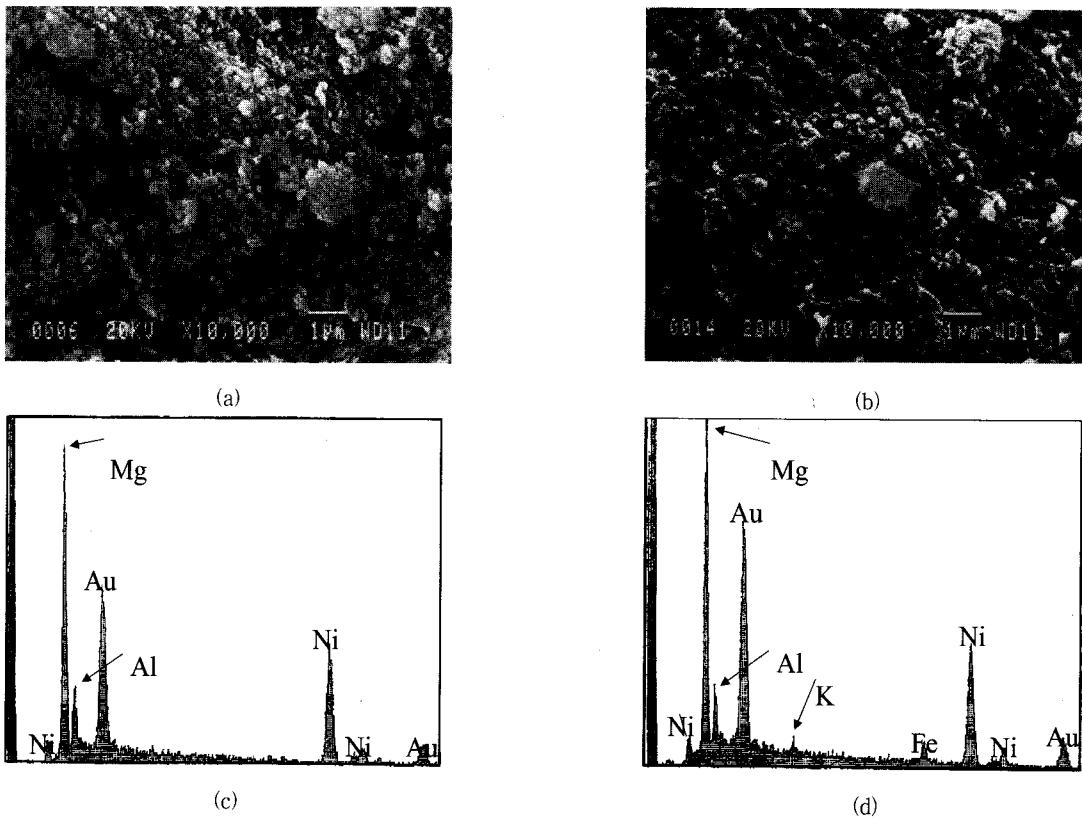


Figure 4. SEM photographs of catalyst (a) FC and (b) DC-H₂O, and EDS spectra of catalysts (c) FC and (d) DC-H₂O.

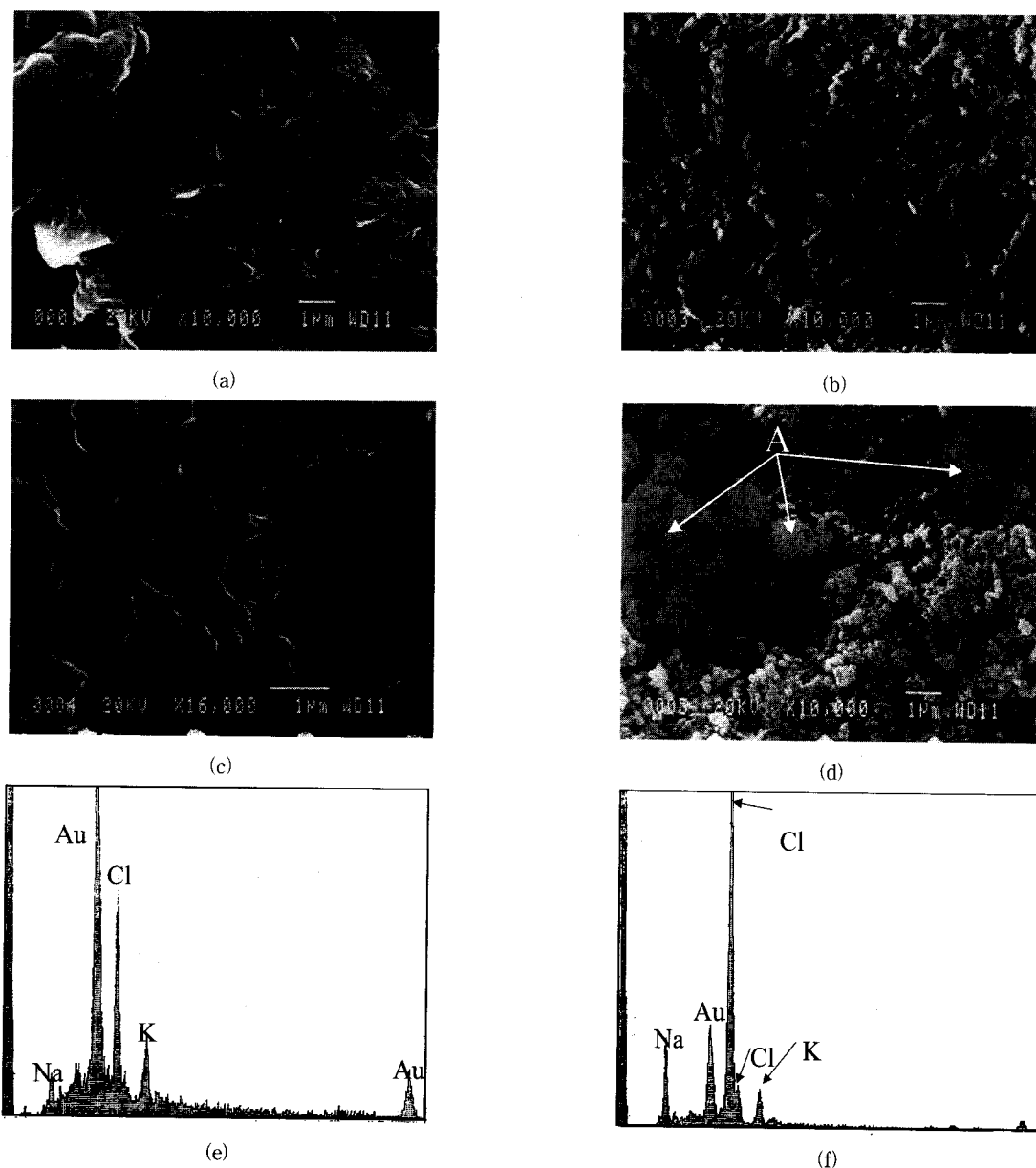


Figure 5. SEM photographs of catalysts (a) UC(1/3), (b) and (c) UC(2/3), and (d) UC(3/3), and EDS spectra of catalyst UC(2/3) (e) for (b) and (f) for (c).

Figure 5는 단위전지 운전 후 650 °C에서 10% 회석 수소로 단위전지 음극실 내부를 세척하며, 24 시간에 걸쳐 서서히 상온까지 냉각한 후 회수한 촉매 UC(1/3), UC(2/3), UC(3/3)의 표면을 관찰한 SEM사진이다. 냉각시 음극실에 존재하는 알칼리 증기를 배기시켰기 때문에 촉매에 남아있는 알칼리 성분은 대부분 단위전지 운전 중에 촉매에 전달된 것으로 판단할 수 있다. (a)는 입구부분의 촉매 UC(1/3)의 표면사진으로 Figure 4와 달리 대부분의 표면이 어두운 색조의 비결정질의 물질로 두껍게 덮여 있었고, (b)와 (c)는 중간 부분의 촉매 UC(2/3)의 표면사진으로 대부분의 표면은 (b)와 같이 비교적 깨끗한 표면상태를 유지하고, 일부 표면만이 (c)와 같이 어두운 색조의 비결정질의 물질로 덮여 있었다. (d)는 촉매 UC(3/3)의 표면사진으로 촉매 UC(2/3)와 UC(1/3)와 달리 어두운 색조의 비결정질의 물질은 발견할 수 없었고, 밝은 색의 이물질(A)이 존재함을 관찰하였다. (e)와 (f)는 각각 (b)와 (c)의 EDS

분석결과로서, 비교적 깨끗하게 보이는 (b) 표면에도 상당량의 알칼리(K)가 존재함을 알 수 있었고, (c)의 어두운 색조의 비결정질의 물질은 K, Na, Cl 성분으로 이루어진 이온성 물질임을 알 수 있었다. Na와 Cl은 반응전 촉매 자체에 이물질로 존재하던 결정질의 NaCl에 기인한 것으로 SEM 사진 상으로 그 존재를 확인하였다. 이와 같은 관찰로부터, Figure 4에서 관찰한 결정성 탄산염 물질은 급냉시 증기상의 알칼리 성분이 촉매에 응축되어 생성되는 것이고, 실제 촉매표면은 Figure 5에서 보는 바와 같이 변형된 탄산염으로 추정되는 이온성의 비결정질 물질에 의해 덮여 있으며, 입구에서 출구방향으로 비결정질 물질의 분포가 감소함을 알 수 있었다. 이러한 비결정질 물질의 분포는 단위전지 내의 위치에 따라 온도분포가 변하기 때문에 나타나는 것으로 추측되며, 촉매 UC(3/3)의 알칼리 함유량이 촉매 UC(2/3)의 알칼리 함유량에 비해 많음에도 불구하고 출구부의 온도가 상대적으로 높기 때문에, 알칼

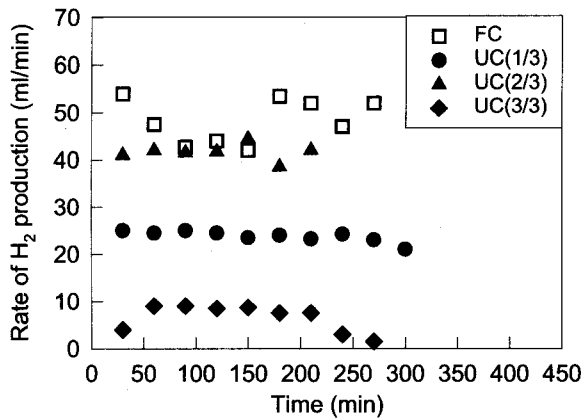


Figure 6. Rate of H₂ production vs. time on stream over catalysts FC, UC(1/3), UC(2/3), and UC(3/3).

리 성분이 촉매 표면에 물리적으로 피복되는 대신, 촉매와 반응하여 표면에 노출된 물리적 침적물의 양이 적어지게 되는 것으로 사료된다. 결국 SEM 분석에 의한 알칼리 성분의 물리적 침적은 입구, 중간, 출구 순으로 감소하였고, 이러한 알칼리 성분의 물리적 침적만으로는 활성감소는 출구쪽으로 갈수록 적어지는 것으로 판단되었다.

3.2. 수증기 개질반응에 대한 촉매 활성 평가

FC, UC(1/3), UC(2/3), 그리고 UC(3/3) 촉매를 사용하여 수증기 개질반응에 대한 활성을 확인하였고, 그 결과를 Figure 6에 도시하였다. 분당 20 mL의 유량으로 메탄을 공급할 때, 수증기 개질반응에 의한 수소 생성속도는 탄산염 피독이 없는 촉매 FC의 경우가 가장 높았고, UC(2/3), UC(1/3), UC(3/3)의 순으로 수소생성속도가 감소하였다. UC(3/3)의 경우 알칼리(K+Li) 전달량이 Mg 성분에 대해 7.5 wt %로 UC(1/3)의 10.4 wt %에 비해 작으나 촉매활성은 오히려 더 작은 것으로 나타났다. 일반적으로 탄화수소의 개질반응이 주로 일어나는 입구는 흡열반응에 의해 온도가 낮아지고, 생성된 수소의 전기화학반응이 주로 일어나는 출구는 발열반응에 의해 온도가 상승하기 때문에[19,20] 상대적으로 온도가 높은 출구 부분의 촉매는 적은 양의 알칼리라도 촉매와 쉽게 화학반응하여 피독 효과가 더욱 극명하게 나타날 수 있을 것으로 예상할 수 있고, 이와 같은 이유로 UC(3/3)의 촉매 활성이 UC(1/3)의 활성보다 낮아진 것으로 사료된다. 한편, 알칼리 성분에 의한 기공 막힘이 촉매 비활성화의 유일한 원인이라면 BET 표면적이 33.3 m²/g인 UC(3/3)의 활성이 26.0 m²/g인 UC(1/3)의 활성보다 커야 하나, Figure 6에서 실제 촉매활성은 그 반대로 분석되었다. 이는 Figure 2에서 보는 바와 같이 알칼리 성분에 의한 물리적 기공 막힘이 BET 표면적과 Ni 분산도를 크게 결정하지만, 물리적 기공 막힘 이외에 알칼리 성분과 촉매와의 화학반응 등의 또 다른 피독경로가 존재함을 암시한다.

3.3. FT-IR 분석

알칼리 성분과 촉매와의 화학반응에 의한 피독 경로가 존재하는지를 확인하기 위해 촉매 FC, DC, UC(1/3), UC(2/3), 그리고 UC(3/3)의 FT-IR 실험을 수행하였다. Figure 7은 촉매 DC의 FT-IR 스펙트럼이며, Table 3은 탄산염의 기본 IR 스펙트럼 자료이다[21]. 탄산염의 경우 1415, 1063, 879, 그리고 680 cm⁻¹에서 전형적인 흡수피크를 갖는다. 탄산염의 D_{3h} symmetry가 낮아지면 1415 cm⁻¹에서 관찰되는 피크는 분리되어 넓은 흡수띠로 변형되고, 정확한 D_{3h} symmetry에서는 관찰되지 않는 1050 cm⁻¹ 피크가 관

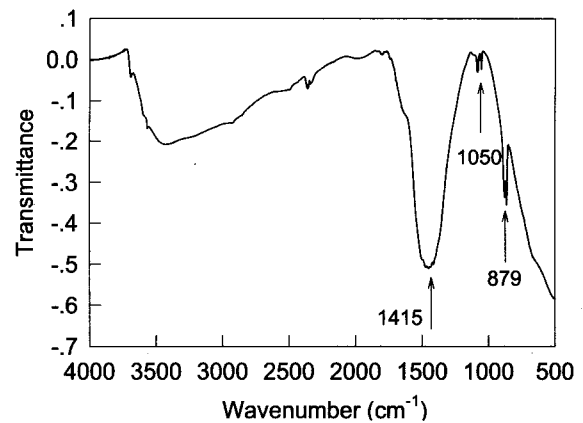


Figure 7. IR spectrum of the catalyst DC.

Table 3. Fundamental Vibration Spectrum of the Carbonate Ion(D_{3h})²¹

Assignment	Frequency (cm ⁻¹)
asymmetric ν(CO) stretch, ν ₃ (E)	1415
symmetric ν(CO) stretch, ν ₁ (A ₁ ') (IR active only at loss of symmetry)	1063
out of plane π(CO ₃) deformation, ν ₂ (A ₂ ')	879
in plane δ(CO ₃) deformation, ν ₄ (E)	680

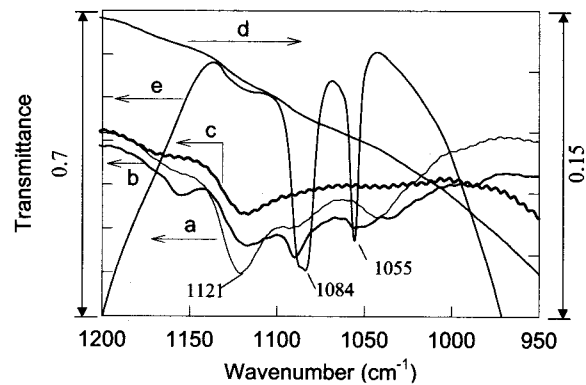


Figure 8. Characteristic IR spectra of the carbonate adsorbed on the catalyst (a) UC(1/3), (b) UC(2/3), (c) UC(3/3), (d) FC, and (e) DC at the range of 950~1200 cm⁻¹.

찰된다[21]. Figure 7의 결과, 촉매 DC는 Ni/MgO 촉매에 알칼리 탄산염이 침적되어 있는 촉매로 분석되었다. Figure 8은 950~1200 cm⁻¹ 구간에 해당하는 촉매 FC, DC, UC(1/3), UC(2/3), 그리고 UC(3/3)의 FT-IR 특성피크를 나타낸 그림으로, 촉매 FC에는 탄산염이 전혀 존재하지 않았고, 촉매 DC의 경우, 1055 cm⁻¹와 1084 cm⁻¹에서 고유한 탄산염의 피크를 관찰할 수 있었다. 촉매에 침적된 알칼리의 성분이 K와 Li로 두 종류이기 때문에 1055 cm⁻¹와 1084 cm⁻¹에서 두 개의 ν₁(A₁') 피크가 관찰된다. 한편, 촉매 UC(1/3), UC(2/3), UC(3/3)의 1121 cm⁻¹에서 관찰되는 피크는 Figure 5에서 관찰한 K, Na, Cl 성분으로 구성되는 비결정질 물질의 피크인 것으로 추정되며, 이 물질 또한 변형된 형태의 탄산염인 것으로 예상된다. 촉매 UC의 경우 위치별로 탄산염 피크의 크기가 다르다. 메탄의 수증기 개질반응에 대한 촉매 활성이 가장 낮은 UC(3/3)의 경우, 1055 cm⁻¹와 1084 cm⁻¹에 위치하는 순수한 결정

형 탄산염의 피크가 전혀 존재하지 않았고, 반대로 UC 촉매 중 활성이 가장 높고, 전해질 침적이 가장 작은 UC(2/3)의 경우 가장 큰 탄산염의 피크 크기를 보였다. 이는 UC(1/3)나 UC(3/3)의 경우 침적된 탄산염 중 상당부분이 담체 성분과 반응하여 다른 화합물로 변하고, 전해질과 동일한 결정상의 탄산염으로 남아 있는 양은 매우 적다는 것을 의미한다. 반대로 UC(2/3)의 경우, 전체 알칼리 침적량이 적음에도 불구하고, 침적된 알칼리 중 상당량이 순수한 탄산염으로 남아 있어, 상대적으로 담체와의 화학반응이 많이 일어나지 않았음을 암시한다. 온도가 낮은 입구부에 위치한 UC(1/3)의 경우, 1055 cm^{-1} 와 1084 cm^{-1} 에 위치하는 결정상의 탄산염 피크가 UC(2/3)보다 작지만 1121 cm^{-1} 에서 관찰되는 변형된 비결정성 탄산염의 피크가 강화되어 있어 전체적으로 촉매와 화학반응한 알칼리의 양은 많지 않을 것으로 예상된다. 이상의 결과로부터 단위전지 내에서 온도가 상대적으로 높은 출구위치에서 채취한 촉매 UC(3/3)는 주로 전달된 알칼리와 화학반응하여 피독되고, 이러한 화학반응에 의한 피독의 결과, 알칼리 전달량이 상대적으로 많은 촉매 UC(1/3)보다 낮은 수증기 개질반응 활성을 갖는 것으로 분석되었다.

화학반응으로 인한 촉매 피독 현상의 보다 상세한 결과는 별도의 논문[22]에 제시하였다.

4. 결 론

내부개질형 용융탄산염 단위전지를 운전한 후, 채취한 촉매에서 분석된 알칼리 성분의 양은 입구, 출구, 중간 순으로 그 양이 감소하였다. 입구와 출구 부분에서 알칼리 성분의 양이 많은 이유는 음극의 모서리와 전지 몸체가 접하는 틈새를 통해 용융상태의 탄산염이 전달되는 경로가 추가적으로 존재하기 때문이었다. 본 실험 조건에서 촉매 내의 coke 생성량은 탄소 무게로 약 0.16%로 촉매 피독에 coke 생성이 미치는 영향은 미미하였다. 알칼리 전달량 증가에 따른 BET 표면적과 Ni 분산도의 감소와 촉매 표면에 증착된 알칼리 물질의 존재로부터, 촉매 표면에 존재하는 알칼리 성분의 물리적 피복이 촉매 활성을 감소시키는 중요한 원인을 확인하였으며, 온도가 높은 출구부분에서는 알칼리 물질과 촉매와의 반응으로 인한 촉매 피독이 상대적으로 심각하게 진행됨을 알 수 있었고, 알칼리 전달량이 상대적으로 적은 출구 부분에서 채취한 촉매가 입구부분에서 채취한 촉매보다 활성이 낮은 현상을 설명할 수 있었다.

감 사

본 연구는 통상산업부에서 시행한 대체에너지 기술개발사업의 연구개발에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. J. Appleby and F. R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook," Van Nostrand Reinhold (1989).
2. David Linden, "Hand of Batteries and Fuel Cells," McGraw-Hill (1984).
3. D. Shores, H. Maru, I. Uchida, and J. R. Selman, *Proc. 3rd Int. Symp. on Carbonate Fuel Cell Technology*, The Electrochemical Society, Inc. (1993).
4. J. R. Nielsen, "Catalytic Steam Reforming," *Catalysis-Science and Technology* (1984).
5. R. J. Selman, *Energy*(Oxford), **11**, 153(1986).
6. M. Tarjany, L. Paetch, R. Bernard and H. Ghezal-Ayagih, Reprints of Fuel Cell Seminar, Tucson, AZ, 177(1995).
7. R. J. Berger, E. B. M. Doesburg, J. G. van Ommen, and J. R. H. Ross, "Natural Gas Conversion II," Elsevier, Amsterdam, 309(1994).
8. S. Cavallaro, S. Freni, R. Cannistraci, M. Aquino and N. Giordano, *Int. J. Hydrogen Energy*, **17**, 181(1992).
9. R. J. Berger, E. B. M. Doesburg, J. G. van Ommen and J. R. H. Ross, *Catal. Sci. Tech.*, **1**, 455(1991).
10. Tonen Corporation. Tokyo, JP Patent No. 6-339633 (1993).
11. Tonen Corporation. Tokyo, JP Patent No. 5-190194 (1990).
12. C. Hirai, M. Matsumura and A. Sasaki, *Proc. 3rd Int. Symp. on Carbonate Fuel Cell Technology*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 146(1993).
13. M. Ijima, J. Tanka, A. Sasaki, T. Nakajima, K. Harima and Y. Miyake, "Fuel Cell Seminar," San Diego, CA, 226(1994).
14. L. Paetsch, P. S. Patel, H. C. Maru, and B. S. Baker, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2230(1989).
15. K. Kishida, E. Nishiyama, and T. Tanaka, *Extended Abstracts for Fuel Cell Technology and Applications*, 41(1987).
16. J. R. Rostrup-Nielsen and L. J. Christiansen, *Appl. Catal. A*, **126**, 381(1995).
17. A. L. Dicks, *J. Pow. Sour.*, **71**, 111(1998).
18. L. Paetsch, et al., *Molten Carbonate Fuel Cell Development, Final Report for 1981~1987*, DOE/DE-AC21-76ET11304, Danbury, CT, Energy Research Corporation, April, 213(1987).
19. H. Hirata and M. Hori, *J. Pow. Sour.*, **63**, 115(1996).
20. T. Shinoki, M. Matsumura and A. Sasaki, *IEEE Transactions on Energy Conversion*, **10**, 722(1995).
21. J. C. Lavalley, *Catal. Today*, **27**, 377(1996).
22. Hyeung-Dae Moon, Tae-Hoon Lim, and Ho-In Lee, "Chemical Poisoning of the Ni/MgO Catalyst by Alkali Carbonates in a DIR-MCFC," submitted.