

새로운 원반형 구조의 분리판을 사용한 소형 용융탄산염 스택의 운전

한종희*, 노길태*, 윤성필*, 남석우*, 임태훈*, 홍성안*

*한국과학기술연구원, 연료전지연구소

Operation of A Small MCFC Stack Using New Designed Circular Separator

Jonghee Han*, Gill-Tae Roh*, Sung Pill Yoon*, Suk Woo Nam*, Tae-Hoon Lim*,
Seong-Ahn Hong*

*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology
39-1 Hawolgok-Dong, Seongbuk-Gu, Seoul, 136-791

ABSTRACT

A 50W class MCFC stack was operated in order to test a new design of the circular shaped separator. In the new design, the anode gas was supplied into the stack and was exhausted out of the stack after the anode reaction. The exhausted gas was reacted with the cathode gas supplied with excess oxygen in the vessel in which the stack was placed. Then the reacted gas flowed into the cathode side of the stack and was exhausted through the outlet located in the center of the stack. The average voltage of the single cells in the stack was 0.835V under the current density of 150mA/cm², initially, and the degradation rate of the stack voltage was 1.7%/1,000h. High stack voltage with good stability of the present stack was due to the small temperature gradient in the stack. The small temperature gradient as well as the easiness of temperature control was the result of the new configuration of the separator which utilized the heat of the combustion reaction between anode outlet gas and the cathode inlet gas for heating the stack.

주요기술용어 : MCFC(용융탄산염연료전지), Circular separator(원형 분리판), Small stack(소형 스택)

1. 서 론

통상 제 2 세대 연료전지로 불리는 용융탄산

염 연료전지(molten carbonate fuel cell, MCFC)는 공기극, 전해질 및 지지체, 연료극 그리고 분리판 등의 구성요소로 구성되어 있다.

이중 분리판은 스택에서 한 단위전지의 공기극 부분과 인접한 단위전지의 연료극 부분을 격리시켜 연료와 산화제 가스가 서로 섞이지 않고 공급되게 하는 역할을 수행한다. 즉, MCFC는 분리판 일부에 형성된 기체 유로를 통해 반응 기체를 공급하며 2장의 분리판 사이에 위치한 전극 및 전해질에 기체가 공급됨으로써 전기화학 반응이 일어나 전기가 발생된다. 또한, 분리판은 각 단위전지들을 전기적으로 연결하는 역할도 수행하기 때문에 용융탄산염 연료전지에 있어 매우 중요한 구성요소 중의 하나이다.²⁾

용융탄산염 연료전지용 분리판은 각 단위전지로 가스를 배분하는 위치에 따라 외부 분배 및 내부 분배 형태로 구분할 수 있다²⁾. 외부 분배형은 분리판 외부에서 가스켓을 사용하여 가스를 공급하는 방식으로, 분리판의 구조가 간단하여 제작 및 조립이 간편한 이점이 있다. 하지만, cross-flow만 가능한 가스 흐름 형식의 제한, 고온에서 가스 밀봉과 전기적 절연 역할을 하는 가스켓 제작의 어려움과 운전 중 스택 양단의 전압 차에 의해 전해질이 이송되어 전해질 조성이 변한다는 단점이 있다. 반면에 내부 분배 형태는 분리판의 내부에 가스의 분배 통로를 통해 가스를 공급하며 wet-seal 부분을 통하여 가스 밀봉을 하는 방식으로 가스 흐름 형식 선택 및 운전 중 스택 높이 변화에 자유로우며 전해질 이송 현상이 없는 장점이 있다. 하지만 내부 분배형 분리판의 제작 시 성형 및 용접과정에서 변형이 불가피하게 발생하며 이를 정밀하게 조절하지 못 할 경우, 가스 공급 및

배출구 주위에서 가스 기밀이 완벽하지 않아 이에 따른 연료 손실, 가스 혼합, 반응에 의한 온도 증가, 매트릭스 파손 및 분리판 부식 등의 문제가 발생하여 스택의 신뢰성을 기대하기 어렵다^{3,4)}. 이러한 분리판의 변형은 소형으로 제작될 때 더욱 심각한 실정이다. MCFC의 초기 시장 진입을 위한 현지 설치형 또는 분산형 발전 소용 소형 10kW급 MCFC 모듈의 개발에 있어서는 여러 번의 열 사이클 및 가동/중단 사이클에 내구성 있는 스택이 요구된다. 이를 고려할 때, 간단한 구조를 갖고 안정성이 향상된 구조의 분리판의 개발이 필수적이다.

본 연구에서는 용접이 필요 없는 간단한 구조, 즉 연료극의 배가스를 스택 외부에서 연소시킨 후 공기극으로 공급하는 one-pass 형태의 구조를 가진 원반형 분리판을 설계, 제작하여 전극 면적이 100cm²인 5단 소형 스택을 구성하여 스택 실험을 수행하였으며 그 결과를 소개하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

One-pass 구조를 갖는 원반형 분리판의 구조는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 연료 가스는 분리판에 연결된 공급관을 통하여 공급되며 산화제 가스는 스택 외부로 공급되어진다. 연료극을 통과한 미반응 연료 가스는 스택 외부로 배출되어 산화제 가스와 혼합되어 산화된 후, 공기극으로 공급되며 공기극을 통과한 배가스는 분리판 중앙부의 배출구를 통하여 배출된다. 이러

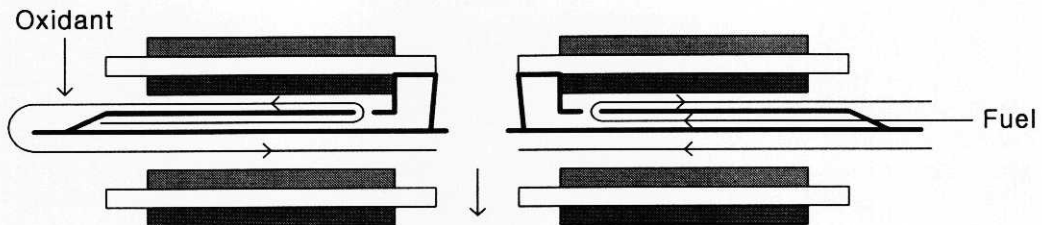
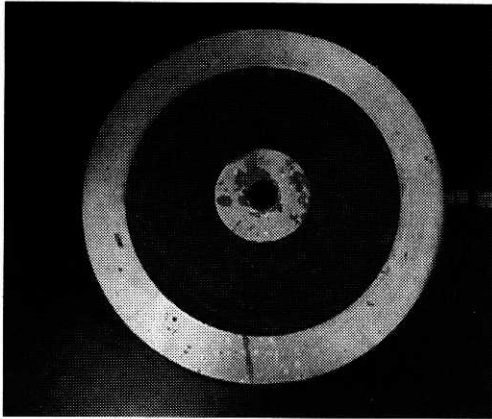
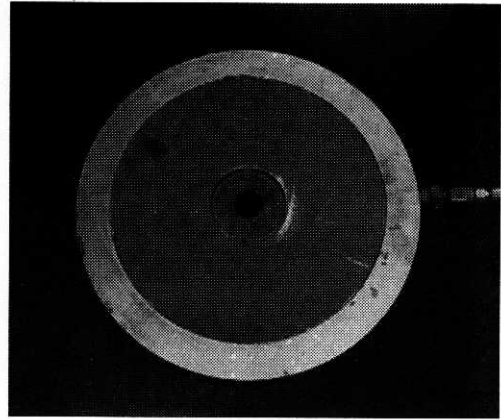


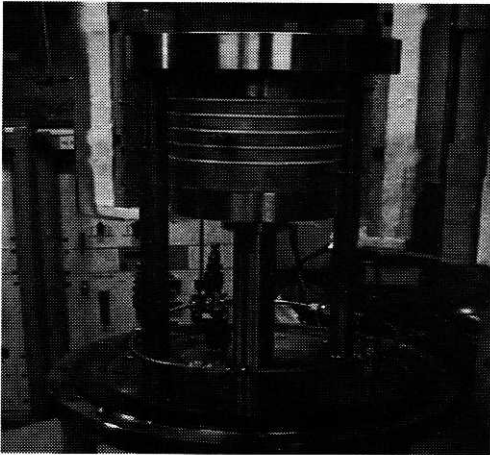
Fig. 1. Configuration of a disk-type separator for one-pass type stack.



Anode



Cathode



After stacking



After installation of oxidation vessel

Fig. 2. Configuration of the one-pass type stack.

한 분리판의 구조는 연료 가스의 입구와 산화제 가스의 출구를 제거하여 스택의 구조를 단순화시킬 뿐만 아니라 미반응 연료 가스와 산화제 가스의 반응열로 스택의 온도를 유지할 수 있으며 공급되는 가스의 예열도 할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이러한 단순한 구조의 분리판을 제작하기 위하여 스테인레스 스틸 316L 재질의 원판 중앙부에 연료극 가스의 배출 통로를 형성하기 위해 구멍을 뚫었으며 분리판 외측에는 연료를 공급할 수 있도록 연료

공급관의 연결부를 제작하였다. 연료 공급관은 분리판의 중앙부까지 연결되어 연료가 중앙부로부터 원주 방향으로 흐르도록 설계 제작되었다.

상기한 분리판을 사용하여 유효전극 면적이 100cm^2 인 5단 스택을 Fig. 2와 같이 구성하였다. 스택의 구성 방법은 일반적인 스택의 경우와 비슷하게 구성되었으나 분리판에 가스의 통로를 형성하기 위해 금속망을 전극과 분리판 사이에 삽입하였다. 공기극 가스 통로를 형성하

Table 1. Inlet gas flow rate in one-pass type stack at $u_f = u_{air} = 0.4$ @ $15A/cm^2$

	가스	기존의 유량 (L/min.)	one-loop형 유량 (L/min.)
Anode	H ₂	1.43	1.43
	CO ₂	0.36	0.36
Cathode	Air	3.39	5.43
	CO ₂	1.46	1.40
	H ₂ O	0.20	0.20

기 위해서는 Inconel 망을 삽입하였고 연료극 가스 통로를 형성하기 위해서는 Ni 망을 사용하였다. 한편, 전극의 테두리 부분에는 금속 링을 사용하여 연료극에서 배출되는 미반응 수소가 전극 테두리에서 바로 산화되는 것을 방지하였다. 연료극 중앙부에는 작은 금속 링을 설치하여 공기극 가스의 배출고와 연료극 가스가 혼합되지 않도록 밀폐시켰다. 스택에 사용된 전극, 전해질 및 matrix는 본 실험실에서 tape-casting 방법으로 제작하였다. 공기극으로는 다공성 NiO, 연료극은 다공성 Ni-Cr, 전해질은 Li₂CO₃/K₂CO₃, 그리고 matrix로는 LiAlO₃이 사용되었다.

장착된 스택은 스택 하부에 위치한 공기 실린더를 사용하여 면압을 인가한 후, 각 분리판의 연료 공급관을 스택 하부에 설치된 분배기와 연결하였으며, 스택은 외부와 밀폐될 수 있도록 금속 용기 내부에 설치하였다. 스택을 포함한 용기는 관상로 내부에 설치된 후, 전처리 과정을 거친 후 운전되었다.

단순화된 one-pass 구조를 가진 스택에서는 연료극의 배가스가 밀폐 용기 내로 공급되는 공기와 산화반응을 일으킨 후, 공기극으로 공급되기 때문에 공급되는 가스의 조성은 가스의 조성은 일반적인 스택의 조성과는 다르다. Table 1에는 one-pass 구조 스택의 공급 가스

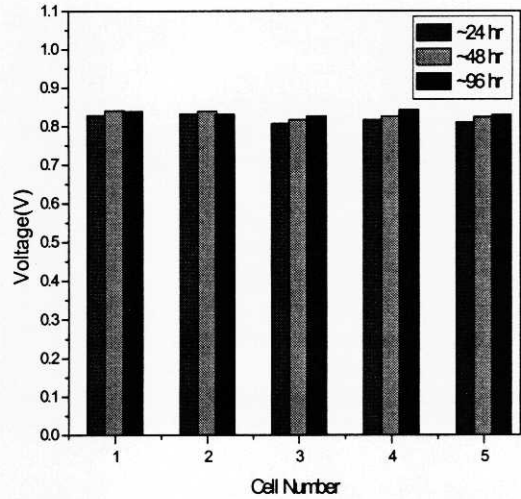


Fig. 3. Initial performance of the single cells in the stack

유량을 일반적인 스택의 유량과 비교하였다. 표에서 보듯이 연료극의 가스 조성은 일반적인 스택과 동일하지만 연료극에는 미반응 수소를 연소시키기 위해 과량의 공기를 일반 스택보다 더 많이 주입하였다. 또한 연료극을 통과한 이산화탄소가 공기극으로 유입되기 때문에 공기극 가스의 이산화탄소량은 일반적인 스택보다 적게 주입하였다.

3. 결과 및 고찰

전처리 과정을 마치고 스택의 온도가 정상 상태에 도달한 후, 스택에 연료 및 산화제 가스를 공급하여 스택을 운전하였다. Fig. 3에는 스택의 초기 성능 변화를 단전지 별로 나타내었다. 스택 내 단전지의 성능은 $150mA/cm^2$ 의 전류 밀도에서 가스 이용율이 0.4일 때 측정하였다. 그림에서 보는 바와 같이 스택 내 단전지의 초기 성능은 0.81V 이상으로 매우 우수한 성능을 보였으며, 각 단전지의 성능도 큰 차이를 보이지 않았다. 단전지의 성능은 약 100시간 운전 후, 더욱 향상되어 0.83V 이상의 성능을 보였다.

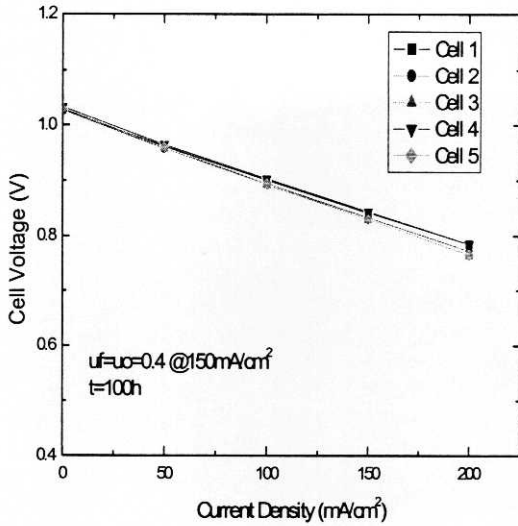


Fig. 4. Performance of single cells in the one-pass type stack at 100h

이러한 성능 향상 현상은 전해질 재배치에 의한 것으로 단위전지에서 자주 나타나는 현상이다.

Fig. 4에는 약 100시간 운전 후 스택 내 단전지의 I-V곡선을 나타내었다. 각 단전지의 성능은

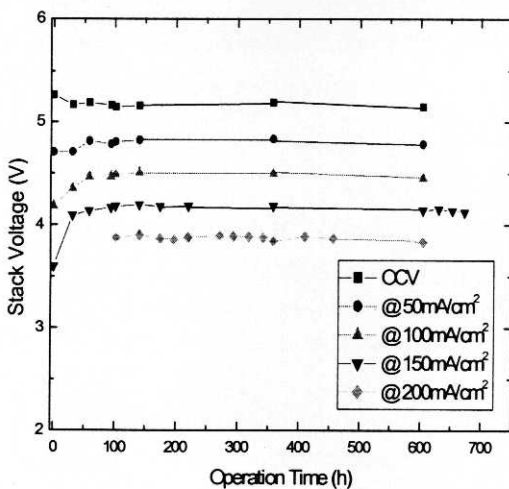


Fig. 5. Long-term performance of the one-pass type stack

Table 2. Temperatures at various location in the stack

Stack 내부에서의 온도 측정위치	온도(℃)	
	~100hr	~600hr
Stack 하단부	647.8	642.2
Stack 중심부	647.8	636.2
공기극 가스 입구	653.8	642.6
연료극 가스 입구	260.0	251.6
연료극 배가스 출구	649.6	639.1
Stack 외부 Vessel	653.7	642.6

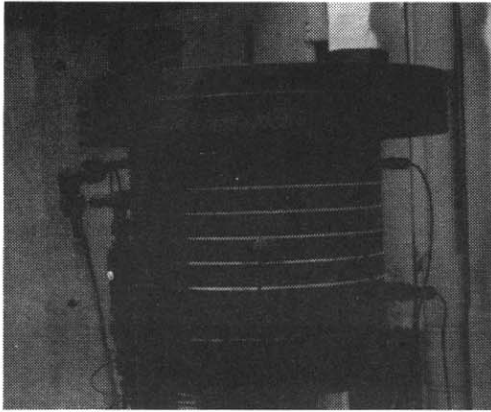
큰 차이를 보이지 않고 고른 성능 분포를 나타냈으며 150mA/cm²에서의 단전지의 평균 성능은 0.835V 그리고 200mA/cm²에서의 단전지 평균 성능은 0.775V로 측정되었다. 또한 스택의 최대 출력은 약 140시간 운전 후 200mA/cm²에서 78W로 매우 좋은 성능을 나타내었다.

Table 2에는 스택 내 각 부분에서의 온도를 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이 스택 중앙에 위치한 공기극 배가스 출구와 스택 외부에 위치한 연료극 배가스 출구 및 공기극 가스 입구의 온도 편차는 약 3℃로 측정되었다. 스택 내부의 온도 편차는 스택의 형태 및 운전 조건에 따라 달라 직접 비교하기가 어려우나 일반적으로 단위전지 내부의 온도 편차도 10℃ 이상인 점을 고려할 때 본 실험에서 제작된 스택의 온도 편차는 매우 작다고 할 수 있다. 이러한 스택 내부의 작은 온도편차 때문에 각 단전지 성능의 고른 분포를 나타낼 수 있었다.

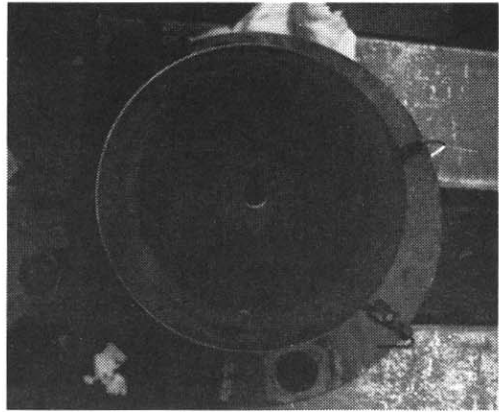
Fig. 5에는 약 600시간까지 운전된 스택의 성능 변화를 나타내었다. 150mA/cm²에서의 스택 성능은 4.1V로 약 0.7% 감소하였으며 200mA/cm²에서의 스택성능은 3.6V로 약 1.0% 감소하였다. 이를 1,000시간 운전으로 환산하였을 경우, 약 1.7%/1,000h의 성능 저하율을 보였다. 이러한 성능 저하율은 약 0.4%/1,000h 이하의 성능 저하율을 나타내야 하는 용융탄산염

연료전지의 상용화 목표와는 차이가 있다. 그러나 현재 본 연구실에서 운전되는 단위전지의

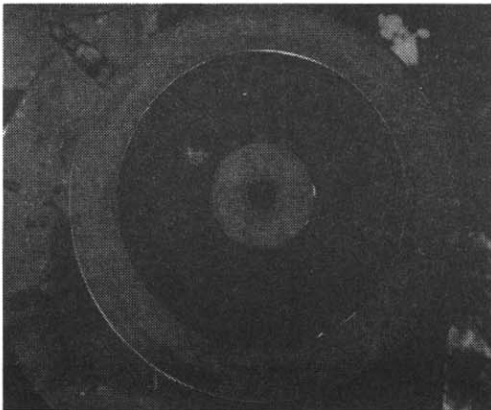
의 각 분리판 및 wet seal 부분에서 부식 생성물이 거의 생기지 않은 것을 육안으로 확인할



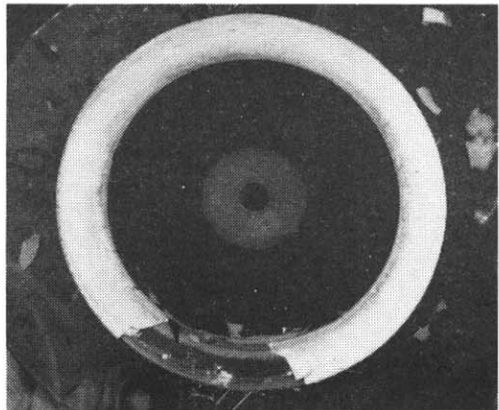
After operation of stack



After dismantlement of cathode



Corrosion of the edge



Corrosion of the wet-seal

Fig. 6. Pictures of the stack and single cells after 1,000-Hr operation.

성능 저하율이 약 1.8%/1,000h 정도인 것을 감안하면 매우 우수하다고 할 수 있다. 이러한 낮은 성능 저하율은 스택의 온도 구배가 작아 스택 온도의 조절이 용이하여 스택의 온도가 안정되게 조절되었을 뿐만 아니라 hot-spot이 생기지 않아 부식과 전해질 손실을 억제하였기 때문이다. 이는 약 1,000시간 운전 후, 스택 내 각 단전지의 구성요소의 상태로도 확인할 수 있었다. 즉, Fig. 6에 나타난 바와 같이 스택 내

수 있었다. 하지만 600시간 운전 이후 두 차례의 정전 사고로 인한 thermal cycle과 면압의 감소로 스택의 성능은 급격히 감소하였다.

One-pass 구조를 가진 분리판을 이용한 스택은 밀폐된 용기 내에서 운전되기 때문에 가압 상태에서도 운전이 가능하다. 이를 확인하기 위하여 본 실험에서 제작된 스택을 3기압에서 가압 운전하였다. Fig. 7에는 3기압에서의 스택 성능을 상압에서의 성능과 비교하여 나타냈다.

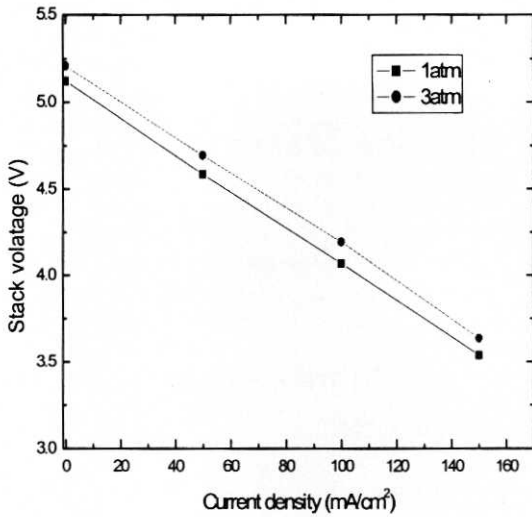


Fig. 7. Performance of the one-pass type stack at 1 atm and 3 atm

150mA/cm²에서 스택의 성능은 상압에서 3.54V 그리고 3기압에서 3.64V로 약 0.1V 증가하였다. 이로써 새로운 one-pass 구조를 가진 원형 분리판을 이용한 스택의 가압 운전의 가능성을 확인하였다.

4. 결 론

연료극에서 전극 반응을 수행한 후 스택 외부로 배출되는 가스를 공기극 가스로 연소시킨 후 공기극으로 공급하는 새로운 형태의 one-pass 구조의 원반형 분리판을 설계 제작하여 전극 면적이 100cm²인 5단 스택을 구성 운전하였다. 스택은 약 1,000시간(상압 약 900시간, 가압 약 100시간) 운전되었으며 이 때 각 단 전지의 평균성능은 상압, 150mA/cm²에서 약 0.82V이상의 우수한 성능을 보였으며 최대 출력은 78W였다. One-pass 구조의 스택이 우수한 성능을 보인 이유는 연료극 배가스를 스택 외부에서 연소시켜 스택에 필요한 열량을 공급함으로써 스택의 온도 조절이 용이하여 스택내의 온도 구배를 최소화하였기 때문이었다.

One-pass 구조의 스택은 약 600시간동안 매우 우수한 성능을 보였으며 성능 저하율이 약 1.7%/1,000h를 나타내어 매우 안정된 성능을 보였다. 가압 운전의 가능성을 확인하기 위하여 3기압 상태에서 스택을 운전한 결과 간단한 구조를 가진 새로운 one-pass 구조의 분리판을 사용한 스택이 가압에서도 운전될 수 있음을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) S. A. Hong, S. W. Nam, "Development Status of the MCFC Technology" J. Kor. Ind. Chemistry, Vol. 3, No. 4, 1992, pp. 535-546.
- 2) J. Larmimie, A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", 2000, pp. 146-161.
- 3) B. Zhu, G. Lindbergh, D. Simonsson, "Comparison of electrochemical and surface characterization methode for investigation of corrosion of bipolar plate material in MCFC : part I, Electrochemical study, Corrosion Science, Vol. 41, No. 8, 1999, pp. 1497-1513.
- 4) B. Zhu, G. Lindbergh, D. Simonsson, "Comparison of electrochemical and surface characterization methode for investigation of corrosion of bipolar plate material in MCFC : part II, Surface Analysis, Corrosion science, Vol. 41, No. 8, 1999, pp. 1515-1528.