

용융탄산염형 연료전지의 스택구조와 온도특성

이충곤, 안교상, 박성연, 서해경, 임희천[†]
한국전력공사 전력연구원

Temperature Characteristics of the Molten Carbonate Fuel Cell Stack

Lee Choong-Gon, Ahn Kyo-Sang, Park Seong-Yeon, Seo Hai-Kyung, Lim Hee-Chun[†]
Korea Electric Power Research Institute (KEPRI)
103-16 Munji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea

ABSTRACT

Temperature characteristics in a stack of molten carbonate fuel cell (MCFC) have been investigated with simulation based on the computational fluid dynamics (CFD) codes and experimental way. The MCFC has generally two stack structures when the natural gas is used as fuel; one is the external reforming type and the other is internal reforming type. Computer simulation at the external reforming stack suggests that the maximum temperature in the stack depends on the gas flow length. The 2 kW MCFC stack with 25 cm gas flow length showed about 675°C of maximum temperature.

주요기술용어 : MCFC(용융탄산염형 연료전지), Stack(스택), Temperature(온도), Simulation(수치해석)

1. 서론

용융탄산염형 연료전지(MCFC)는 Li_2CO_3 , K_2CO_3 및 Na_2CO_3 를 혼합한 염을 용융시킨 용융탄산염을 전해질로 사용한다. 주로 사용하는 Li-K 탄산염의 경우 용융온도가 약 500°C이며, 650°C에서 전기전도도는 약 1.6 S/cm이고, 밀도는 약 2 g/cm³으로 수용액에 비해 밀도는 두배 가

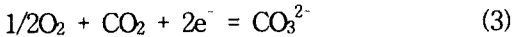
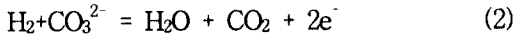
량 크며, 전기전도도는 10배 가량 큰 전해질이다¹⁾. 용융탄산염은 용융상태에서 알칼리 금속이온과 탄산이온(CO_3^{2-})으로 해리되어 존재하며, 이 탄산이온은 다음과 같이 옥사이드이온(O^{2-})과 이산화탄소와 평형상태로 존재한다¹⁾.



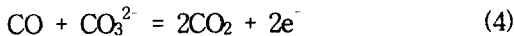
이러한 용융탄산염으로 인해 MCFC는 여러 특성을 갖는다. 먼저 약 650°C의 높은 작동온도는

[†] Corresponding author : fclim@kepri.re.kr

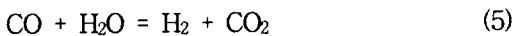
전극에서의 수소의 산화(식(2))와 산소의 환원반응(식(3))을 촉진시켜, 저온형의 연료전지에서는 반드시 사용되어야 하는 귀금속촉매가 불필요하게 된다.



실제 MCFC에서는 니켈계 금속을 전극으로 사용한다. 또한 고온의 배기가스가 발생됨에 따라 이를 이용한 발전이 가능하여 고효율 발전시스템으로 구성할 수 있다. 그리고 용융탄산염은 MCFC가 다음 반응과 같이 CO를 연료로 사용할 수 있다¹⁾.



그러나 용융탄산염에서의 CO의 산화반응은 매우 느려 직접 연료로 사용되기 보다는 수증기화 함께 공급되어 수성전이반응(Water gas shift reaction, 식⁵⁾에 의해 수소로 변환되어 사용되게 된다.



단점으로 용융탄산염은 높은 부식성을 갖고 있어 MCFC에 사용되는 스테인레스 금속재료를 부식시키고²⁾, 공기극에 사용되는 NiO를 용해시킨다³⁾. 또한 전해질을 함침하고 있는 LiAlO₂로 제조된 매트릭스의 변형을 유발시키게 되어⁴⁾ 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

연료전지는 수소와 산소의 결합으로 물이 되는 반응의 화학에너지(ΔH)의 일정부분인 Gibb's 자유에너지(ΔG)만큼 이용하며, 반응에 동반하는 엔트로피의 증가(TΔS)분의 에너지는 열로서 방출하게 된다 (식(6)).

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (6)$$

또한 연료전지는 발전시 전해질 및 전극 등의 구성요소가 가지는 전기적 저항 및 전극반응시의 저항에 의해 발열을 수반하게 된다(식(7)).

$$V = E - \eta \quad (7)$$

여기서 V는 출력전압, E는 기전력, η는 저항에 의한 과전압의 합이다. 이러한 발열은 스택 내부에 고온부를 발생시키고, 재료의 열화를 가속시켜 전지의 수명을 단축시킨다. 따라서 모든 연료전지가 마찬가지로 MCFC도 발전시에 스택의 냉각이 필요하다. 본 논문에서는 MCFC의 스택에서의 발전시의 온도특성을 전산모사법과 실제스택에서의 결과를 토대로 검토하였다.

2. MCFC 스택 구분 및 특성

전해질로서 용융탄산염을 사용하는 MCFC는 식(4)와 같은 이유로, 그리고 고온에서의 빠른 전극반응속도에 의해 일산화탄소가 다량 함유된 석탄가스를 연료로 사용할 수 있다. 이러한 특성으로 MCFC는 장래 석탄을 사용하는 발전시스템으로 고려되고 있다. 그러나 석탄가스화 시스템의 개발이 현재 진행되고 있고, 또한 MCFC에 적용하기에는 시간이 필요할 것으로 생각되고 있다. 이에 비해 천연가스는 이미 충분한 인프라를 구축하고 있고 또한 앞으로 상당기간동안 사용이 가능할 것으로 예상되고 있어, 현재 MCFC는 주로 천연가스를 사용하는 분산형 발전시스템으로서 개발되고 있다.

천연가스는 다음과 같은 수증기 개질반응에 의해 수소함유 가스로 전환되어 MCFC에 사용되게 된다.



위의 수증기 개질반응은 약 650℃에서 니켈계 촉매 존재하에서 일어나게 되는데, 수증기 개질반

Table 1. 외부 및 내부개질방식 시스템의 특성 비교

외부개질방식	내부개질방식
다양한 연료 사용가능	천연가스에 국한
천연가스 개질기 필요	천연가스 직접사용
스택 냉각 필요	스택 냉각 불필요
전지 구조 간단	전지 구조 복잡
가압 운전	상압 운전
시스템 복잡	시스템 간단

용이 MCFC의 운전온도에서 충분히 진행되는 점으로부터 MCFC는 스택내부에 촉매를 설치하여 개질하는 내부개질과 스택 전단에 천연가스 개질기를 설치하는 외부개질의 두가지 방식이 가능하다.

촉매를 스택내부에 설치한 내부개질방식은 천연가스를 직접사용하며, 발전시의 스택에서의 발열은 식(6)의 흡열반응에 의해 상쇄되어 고온부의 발생이 억제되고 스택의 냉각이 불필요하다. 실제 내부개질 스택의 운전온도가 650℃ 정도로 보고되어 있다⁵⁾. 이에 비해 외부개질 방식은 발전시의 발열이 고온부의 발생으로 이어지기 때문에 스택의 냉각이 필요하다. 저온 연료전지의 경우는 물을 냉각제로 사용하여 스택을 냉각시키나, MCFC와 같은 고온연료전지의 경우는 물의 사용이 가능하지 않다. 현재 사용하고 있는 기술로서는 공기극에 과량의 공기를 공급하여 열교환을 통해 스택을 냉각하는 것이다. 그러나 공기를 사용하는 연료전지의 경우, 공기중에 다량의 질소가 포함되어 있으며, 연료전지의 효율을 향상시키기 위해 연료유량을 적게 공급하기 때문에 실제운전조건에서는 공기극 유량이 연료극 유량에 비해 수배에 이르게 된다. 이러한 조건에서 스택냉각을 위해 공기극에 과량의 공기를 공급하게 되면 유로의 저항에 의해 공기극 가스 입출구에서 큰 압력손실이 발생한다. 이에 비해 연료극의 가스유량은 소량으로 훨씬 작은 압력손실이 발생하여, 공기극과 연료극 사이에 상당한 압력손실이 존재한다. 스택냉각을 위해 공급된 과잉의 공기에 의해 증

가된 압력손실은 공기극과 연료극 사이에 있는 매트릭스의 취약한 부분에서 누설을 발생시킨다. 이 누설로 연료인 수소와 공기가 직접 만나 연소하게 되며, 연소시의 고온에 의해 스택내 금속재의 변형, 전해질 손실, 전극의 열화 등을 초래하여 MCFC의 수명을 크게 단축시킨다. 과량의 공기를 적정 압력손실 범위내로 공급하기 위해 가압하의 운전이 진행되고 있다. 이것은 기체부피와 압력과 반비례관계를 이용하는 것으로서, 관에서의 유속과 압력손실과의 관계는 다음과 같은 Hagen-Poiseuille의 법칙으로 표현되기 때문이다(식(7))⁶⁾.

$$\Delta P = 32 \frac{\mu v L}{d^2} \quad (7)$$

여기서 μ 는 유체의 점도, v 는 유체의 평균속도, L 은 관길이, d 는 관직경이다.

따라서 냉각이 불필요한 내부개질방식은 냉각용 공기의 과잉공급이 필요치 않아 대기압하에서 운전이 가능한 장점을 가지고 있다. 그러나 전지내부에 촉매가 설치되어야 하므로 전지구조가 복잡하게 되며, 연료가 메탄 주성분에 국한된다는 점과 스택수명이 촉매에 의해 결정된다는 단점이 있다. 이에 비해 외부개질방식의 경우는 천연가스 외에 다양한 연료에 대응이 가능하고, 전지구조가 단순해지는 장점이 있다. 반면, 가압운전이 필요하므로 시스템 구성품이 가압사양으로 되어 경제성이 낮아지며, 가압하의 운전 등으로 시스템 운전이 복잡해져 신뢰성이 낮아진다는 단점이 있다.

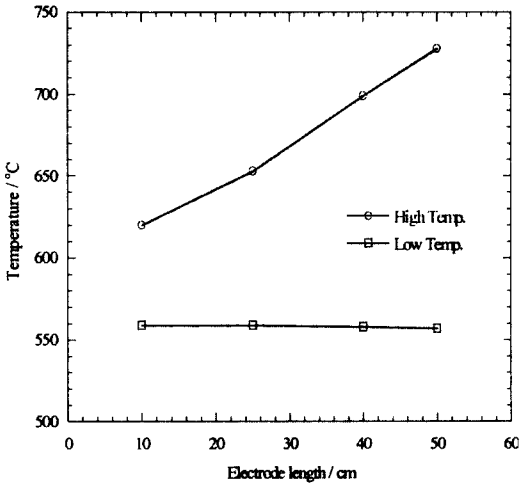


Fig. 1. Temperature simulation results with electrode length in the MCFC stack with assumptions that the stack is composed of 20 cells at the anode utilization 60%, cathode utilization 40% with gas inlet temperature 550°C, current density 150 mA/cm², at atmospheric condition.

Table 1은 내·외부 개질방식에 따른 MCFC 시스템의 특성을 나타내고 있다.

3. 전산모사

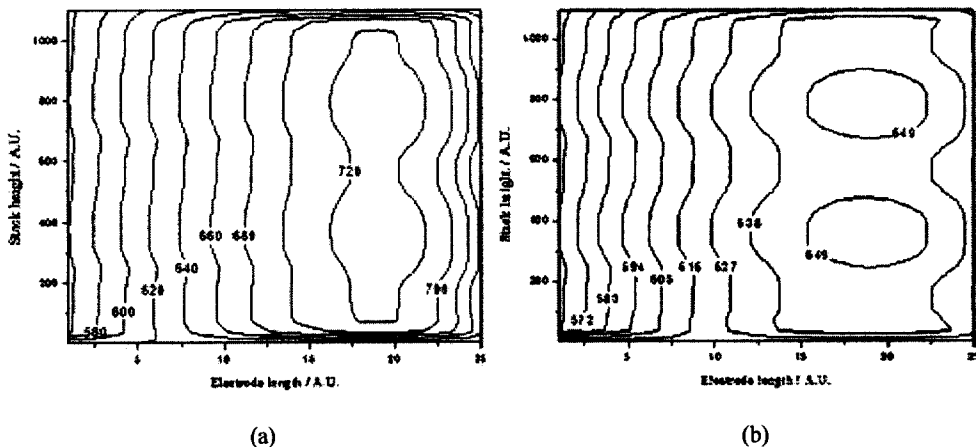


Fig. 2. Simulated temperature profiles in 90 cells MCFC stack with same assumptions at Fig. 1. (a) 50 cm electrode length (b) 25 cm electrode length

외부개질형 MCFC 스택내의 온도분포를 모사하기 위해 상용 CFD(Computational Fluid Dynamics) Code인 Pheonics 3.3을 사용하였다. MCFC 스택은 연료와 공기가 같은 방향으로 흐르는 Co-flow로 가정하였다. 연료극 재료는 Ni계 합금으로, 공기극은 NiO, 전해질은 Li-K 탄산염, 전해질을 함침하는 매트릭스는 LiAlO₂, 전극을 지지하며 가스유로를 제공하는 분리판은 스테인레스 금속으로 가정하였다. 그리고 스택의 상하부에는 스택의 온도유지를 위해 전기히터를 설치하는 것으로 가정하였다.

MCFC는 주로 정전류 부하상태에서 운전된다. 인가된 전류에 의해 Faraday 법칙에 따라 필요 연료량 및 공기량이 결정되며, 물질전달을 고려하여 과잉의 연료 및 공기를 공급하게 된다. 특히 전지의 효율을 향상시키기 위해 연료 유량은 최소로 하게 되며, 산소의 상대적으로 느린 물질전달 속도를 고려하여 상대적으로 과량을 공급한다. Faraday 법칙에 따라 필요한 연료 및 공기량에 대한 공급된 연료 및 공기량은 이용율로 정의된다. 스택에서는 식(6)과 식(7)의 관계와 같이 열역학적 및 속도론적 이유로 발열이 동반되게 된다. 속도론적 이유로는 발전시 전류의 흐름에 있어 전지재료의 전기저항에 의한 발열과 전극반응저항에 의한 발열이 고려될 수 있다. 이 전산모사에

서는 스택에서의 발열이 전극면에서 일정하게 발생하는 것으로 가정하였다. 전지에서의 발열은 고체의 열전도, 가스에 의한 대류 및 복사, 식(2)와 식(3)의 반응에서와 같이 생성물의 발생과 반응물의 소모에 따른 열전달 및 물질전달의 변화를 동반하여 스택내의 복잡한 온도구배를 발생하게 한다. 특히 이 모사에서는 전지의 가장자리에 있는 wet seal부를 통한 스택 주위로의 방열을 고려하였다. 이상에 관한 구체적인 내용은 참고문헌[7,8]에 보고되어 있다.

Fig. 1은 연료극 및 공기극 입구온도 550°C, 스택 상하부 전기히터온도는 620°C, 공기극 이용율 40%, 연료극 이용율 60%, 전류밀도 150 mA/cm²로 가정한 경우에 20층의 전지에 있어 가스가 통과하는 전극길이에 따른 스택내의 최저 및 최고 온도를 나타내고 있다. 전극길이가 길어질수록 전지내부에서의 발열량이 증가하여 스택내의 최고 온도가 증가함을 알 수 있었다. 25 cm 전극길이 스택의 경우 최고 온도가 약 653°C로 50 cm 전극길이 스택의 최고온도 729°C 비해 매우 낮음을 보인다. MCFC는 액상 전해질을 사용하는 연료전지로서 고온부의 발생은 전해질의 유지에 악영향을 미칠 수 있고, 또한 금속재의 변형을 유발하여 스택의 수명을 단축시키게 된다. 이러한 온도의 영향을 피하기 위해 스택내의 최고온도를 680°C 이하로 유지하는 것이 적절한 것으로 생각되고 있다. 이 적정최고온도 680°C 기준에 따르면 전극길이 약 35 cm이상에서는 스택의 냉각이 필요하게 되고, 이를 위해 더욱 과량의 공기공급이 필요한 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 전극길이 25 cm와 50 cm의 경우에 단위전지 90장을 적층한 스택에 있어 150 mA/cm²의 전류밀도에서의 온도분포를 나타내고 있다. 이때 연료이용율은 60%, 공기이용율은 40%로, 스택 입구 가스온도는 550°C로 가정하였다. 스택내의 가스흐름에 의해 가스 이동방향으로 온도구배가 발생하며, 발전시 최저 온도부는 가스 입구측이 되고, 이에 반해 최고온도부분이 가스 출구부근에서 발생하는 것을 알 수 있다. 또한 스택 주위로

의 방열에 의해 상하 및 가스 출구부분에서의 급격한 온도구배가 관찰된다.

4. 2 kW MCFC 스택의 온도특성

이상의 전산모사 결과로부터 가스가 이동하는 전극길이 약 25 cm에서는 스택내의 최고온도가 약 653°C인 것을 알았다. 이러한 전산모사 결과를

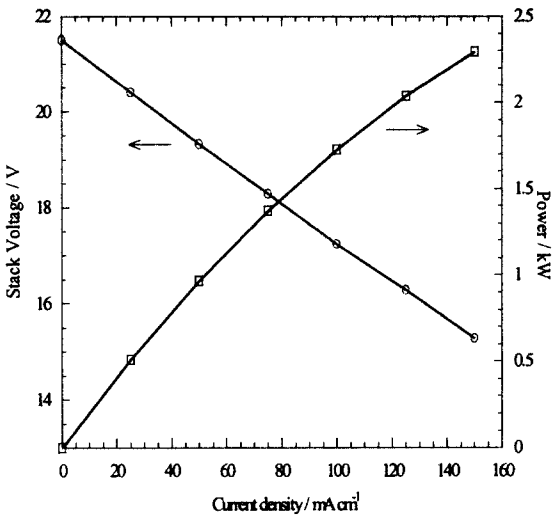


Fig. 4. Voltage and power relations with current density at the 2 kW MCFC stack. Anode utilization is 60%, cathode utilization is 40%, inlet gas temperature is about 550°C at atmospheric condition.

확인하기 위하여 전극길이 약 25 cm의 전극을 사용하고, 단위전지 20개를 적층한 MCFC 스택을 제작하였다. 전극면적은 약 1,000 cm²이며, 기타의 조건은 Table 2에 나타나 있다.

Fig. 3은 2 kW 스택의 개략도를 나타낸 것이다. 하부에 위치한 하부판에 가스 입출구인 매니폴드를 설치하였다. 이 매니폴드를 통해 연료 및 공기가 스택내부로 공급되고, 각 단위전지에 설치

된 내부 매니폴드를 통해 전지에 공급된다. 반응 후 가스는 반대편에 설치된 내부매니폴드를 통해 하부로 이동하여 하부 엔드판에 설치된 매니폴드를 통해 밖으로 배출된다. 이 스택은 Co-flow형 태로서 연료가스와 공기가 평행하게 이동하는 것을 알 수 있다. 연료극 및 공기극 입구가스는 전기에열기를 이용하여 약 550°C로 가열하여 공급하였다. 각 전지는 그림에 나타나 있듯이 가스유로를 제공하며 전극을 지지하는 분리판을 중심으로 상부에 연료극, 하부에 공기극이 부착되고, 그 위로 전해질과 매트릭스가 적층되어 단위전지를 구성하게 된다. 분리판은 두께 약 0.6 mm의 스테인레스 금속판으로 성형되었으며, 입출구 내부매니폴드 및 분리판 가장자리 부분은 레이저용접으로 밀폐되어 있다. 스택의 전류는 상하부판에 설치된 전류단자를 통해 인가하였으며, 각 단위전지의 전압은 각 분리판의 모서리에 폭 3 mm의 금속 띠를 연결하여 측정하였다. 스택의 상하부판 바깥쪽에 전기히터를 설치하였고, 면압장치를 설치하여 스택에 약 1.5 kg/cm²의 면압을 인가하였다. 그리고 스택 주위를 보온재로 둘러쌓아 스택내의 온도구배를 적게 하였다.

Fig. 4는 2 kW MCFC 스택의 전류부하에 따른 전압변화 및 출력의 변화를 나타내고 있다. 운전 조건은 연료극 이용율 60%이고 공기극 이용율은 40%이다. 스택 상하부판의 바깥쪽에 설치된 상하부 히터의 온도는 620°C이고, 입구가스온도는 약

Table 2. 2 kW MCFC 스택용 재료 사양

	Matrix	Electrolyte	Anode	Cathode	Separator
Material	LiAlO ₂ (10%Fiber)	Li ₂ CO ₃ / K ₂ CO ₃ (70m/o/30m/o)	Ni/10%Cr	Lithiated NiO	SUS316L
Size(cm × cm)			25.5 × 46.5	24.5 × 45.5	55.2 × 45.3
Thickness (mm)	1.5	0.4	0.70	0.72	0.6
Porosity(%)	55.6	-	66~69	70	-
Avg. Pore Size(μm)	0.25	-	4.5	9.2	-

550°C였다. 20개의 단위전지가 직렬 연결되어 있기 때문에 개회로상태 (open circuit state)에서 열역학적 전압에 가까운 21.5 V를 보이며, 전류부하의 증가에 따라 전압이 선형으로 감소하는 것이 관찰된다. 이것은 MCFC의 반응특성과 관련 있는 것으로서, 전극반응속도가 빠른 물질전달을 속과정이기 때문으로 생각되고 있다. 전류부하 150 A, 전류밀도로는 150 mA/cm²시의 전압은 단위전지당 0.765 V로서 전극면적 100 cm²급의 소형 단위전지의 성능이 동일 운전조건에서 약 0.8 V인 것을 고려하면 약간의 성능의 차는 있다. 그러나 스택에서의 온도구배 등에 따른 영향을 감안한다면 양호한 성능을 보이고 있다고 할 수 있다. 또한 스택의 출력은 전압과 전류의 곱으로서 전류부하의 증가에 따라 출력이 증가함을 알 수 있으며, 150 mA/cm² 조건에서 약 2.3 kW의 출력을 기록하였다.

Fig. 5는 개회로상태에서 150 A의 전류를 인가한 경우의 스택의 온도변화를 시간에 대해 나타내고 있다. 운전조건은 Fig. 4와 동일하며, 단지 시간에 따른 온도변화를 관찰하고자 하였다. 그림의 Upper part는 상부판에서 가장 높은 온도부위로 생각되는 상부판의 가스 출구방향에 3 mm 직경의 구멍을 내어 측정된 전극에서 약 1.5 cm 떨어진 부분의 온도이다. Lower part는 하부판에서 가장 높은 온도부위로 생각되는 하부판의 가스 출구부분에 3 mm 직경의 구멍을 내어 측정된 전극에서 약 1.5 cm 떨어진 부분의 온도이다. 그리고 Anode In은 연료극 입구측의 매니폴드 내부의 가스온도이며, Cathode In은 동일하게 공기극 입구측 매니폴드 내부의 가스 온도이다. 이들 부위의 온도는 K 형의 열전대를 이용하여 측정하였다.

먼저 개회로상태에서 연료극 입구온도가 공기극 입구온도에 비해 높은 것이 관찰된다. 이것은 연료극 유량이 공기극에 비해 훨씬 적어 전기에 열기를 통한 가열이 용이하기 때문으로 생각된다. 이에 비해 개회로상태에서 하부판 (Lower part)의 온도는 약 570°C이고 상부판(Upper part)의 온

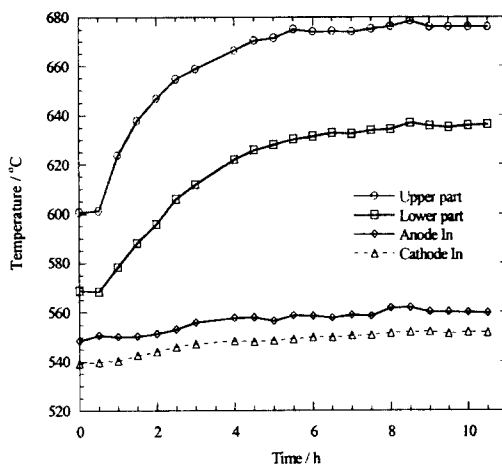


Fig. 5. Temperature variation by the addition of 150 mA/cm² current density to the 2 kW MCFC stack at the same conditions of Fig. 4.

도는 약 600°C였다. 상부판은 스택 상하부에 설치된 전기히터를 통해 가열되므로 발열이 없는 개회로 상태에서도 입구 가스온도에 비해 높은 것을 보인다. 열은 스택 상부로 이동하게 됨에 따라 하부판에 비해 상부판의 온도가 높은 것을 알 수 있다. 150 A의 전류부하를 스택에 인가함에 따라 스택내부의 발열에 의해 상부판의 온도증가가 관찰되며, 약 6시간후에는 정상상태로 유지되는 것을 나타낸다. 전류인가에 의해 상부판의 온도증가가 하부판에 비해 조금 더 크며, 개회로상태에 비해 약 70°C 증가함을 알 수 있었다. 전산모사에서 예상한 25 cm 전극길이 스택의 653°C의 최고온도 보다는 높은 675°C의 실험결과가 얻어졌다. 더욱이 모사결과로부터 최상부 및 최하부는 방열에 의해 스택내의 최고온도 보다는 낮은 온도를 가질 것으로 추정된다. 이 스택의 경우 측정된 온도는 최상부 및 최하부의 것으로서 실제 스택내의 최고온도는 675°C 보다는 조금 높을 것으로 추정된다. 비록 전산모사와 실제 스택의 결과에서 조금의 차이가 발견되었지만, 스택의 최고온도와 전극길이와의 상관관계가 명확히 존재함을 알 수 있었다.

5. 결 론

용융탄산염형 연료전지의 발전시의 발열에 의한 온도특성에 대해 전산모사와 2kW급의 MCFC 스택의 운전결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) MCFC 스택의 전산모사 결과로부터 가스가 이동하는 전극길이의 증가에 따라 최고 온도가 증가하며, 전극길이 약 30 cm 이상에서는 최고온도가 680℃를 넘는 것으로 추정되어, 스택의 수명을 보호하기 위해 냉각이 필요함을 알았다.
- 2) 전극길이 약 25 cm의 전지를 사용한 2 kW 급 MCFC 스택의 운전결과, 정상부하인 150 mA/cm²의 전류밀도에서 스택의 최고 온도는 약 675℃ 전산모사 결과인 653℃ 보다 조금 높았으나, 스택내 최고온도가 전극길이에 의해 결정되는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) J. R. Selman and H. C. Maru : Advances in

- Molten Salt Chemistry, Vol. 4, G. Mamantov and J. Brauntein, Ed., Plenum Press, New York, 1981, p. 159.
- 2) R. A. Donado, L. G. Marianowski, H. C. Maru and J. R. Selman, J. Electrochem. Soc., Vol. 131, 1984, p. 2535.
- 3) K. Ota, S. Mitsushima, S. Kato, S. Asano, H. Yoshitake, N. Kamiya, J. Electrochem. Soc., Vol. 139, 1992, p. 667.
- 4) S. Terada, I. Nagashima, K. Higaki, Y. Ito, J. Power Sources, Vol. 75, 1998, p. 223.
- 5) S. Trogish, J. Hoffmann, L. D. Bertrand : Eight Grove Fuel Cell Symposium, O2A.6, London, Sep. 2003.
- 6) J. R. Welty, C. E. Wicks, R. E. Wilson, G. Rorrer : Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer, 4th Ed., New York, 2001.
- 7) J.-H. Koh, B.-S. Kang, H.-C. Lim, AIChE., Vol. 47, 2001, 1941.
- 8) J.-H. Koh, H.-K. Seo, Y.-S. Yoo, H.-C. Lim, Chemical Engineering Journal, Vol. 87, 2002, p. 367.