

< 논문 >

메탄 내부개질 반응을 통한 고체산화물 연료전지의 탄소침적 억제에 관한 연구

강윤혁^{*} · 임성광^{*} · 배종면[†] · 유영성^{**} · 박진우^{***}

(2007년 2월 12일 접수, 2007년 4월 21일 심사완료)

A Study on the Suppression of Carbon Deposition in Solid Oxide Fuel Cells Through Methane Internal Reforming

Yunhyeok Kang, Sungkwang Lim, Joongmyeon Bae, Yungsung Yoo and Jinwoo Park

Key Words : Solid Oxide Fuel Cell(고체산화물 연료전지), Direct Internal Reforming(직접내부개질), Methane(메탄)

Abstract

Compared to other types of fuel cells, SOFC has advantages like a wide output range and the direct use of hydrocarbon fuel without the process of external reforming. Particularly because the direct use of fuel without reforming reaction is closely linked to overall system efficiency, it is a very attractive advantage. We tried the operation with methane. However, although methane has a small number of carbons compared to other hydrocarbon fuels, our experiment found the deposition of carbon on the surface of the SOFC electrode. To overcome the problem, we tried the operation through activating internal reforming. The reason that internal reforming was possible was that SOFC runs at high temperature compared to other fuel cells and its electrode is made of Ni, which functions as a catalyst favorable for steam reforming.

기호설명

V : 전압[V]

E^0 : 개방회로 전압[V]

F : 폐러데이 상수[C/mol]

R : 기체상수[J/mol K]

T : 온도[K]

P^0 : 기준상태 압력[bar]

1. 서 론

1.1 고체산화물 연료전지의 장점

화석연료가 세계 경제를 움직이는 기준이 되어 버린 현재, 한정된 자원으로부터 사용 가능한 에너지로의 효율적인 변환은 과거부터 지금까지 많은 연구가 진행되고 있는 중요한 기술적 이슈 중 하나이다. 내연기관의 낮은 효율과 공해문제, 원자력발전의 폐기물 처리문제는 큰 사회적 문제로 대두되고 있으며 이로 인하여 고효율 청정에너지 변환장치인 연료전지의 매력은 날이 갈수록 더해가고 있는 실정이다.

최근 들어 각종 제작기술의 발전은 연료전지의 상용화에 대한 가능성을 새롭게 열어주고 있으며 특히 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell)는 군(Military)에 적용하기 알맞은 수단으로 자리매김

[†] 책임저자, 회원, 한국과학기술원 기계공학과

E-mail : jmbae@kaist.ac.kr

TEL : (042)869-3045 FAX : (042)869-8207

^{*} 회원, 한국과학기술원 기계공학과

^{**} 한국전력 전력연구원

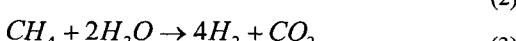
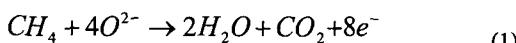
^{***} 대성산업(주)

할 수 있을 것으로 기대되고 있다.⁽¹⁾ 그 이유는 적용 가능한 에너지 범위가 넓어 다양한 출력범위에 대하여 공통된 시스템을 사용할 수 있으며, 또한 고온에서 작동하므로 탄화수소 연료를 외부개질반응 없이 직접 사용할 수 있어 시스템 구성비용 절감과 더불어 높은 효율이 가능하기 때문이다. 따라서 기술보급 및 부품 조달이 용이하며 수소로의 변환과정이 필요 없기 때문에 연료의 획득 및 보급에 있어서도 유리할 것이라 예상된다.

그러나 이러한 여러가지 장점들에도 불구하고 아직까지도 SOFC의 상용화는 이루어지지 못하고 있다. 그 중 SOFC의 큰 장점인 내부개질반응(direct internal reforming)에 의한 운전은 고효율 및 비용의 절감에도 불구하고 탄소침적 문제로 인하여 사용하지 못하고 있으며, 이를 극복하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

1.2 메탄의 직접 내부개질 반응

내부개질반응에 의한 운전은 탄화수소를 수소로의 변환과정 없이 연료전지에 직접 공급하여 운전하는 것이다. SOFC에 직접 공급이 가능한 탄화수소 연료는 메탄을 비롯하여 디젤에 이르기까지 다양하지만 본 연구에서는 메탄에 대하여 연구를 진행하였다. 메탄 공급에 의한 운전의 경우 공기극 전극인 cathode를 통하여 공급되는 산소의 양이 충분하다면 (1), (2)와 같은 electrochemical oxidation 반응이 연료극 전극인 anode에서 발생한다.⁽²⁾ 또한 메탄과 물을 함께 공급하면 (3)과 같이 steam reforming 반응이 발생할 수 있다.



그러나 electrochemical oxidation이나 steam reforming의 반응이 완전히 일어나지 못할 경우 메탄은 (4)와 같이 분해되어 탄소를 생성하기도 한다.⁽³⁾ 이렇게 생성된 탄소는 anode 전극에 침적되어 촉매 반응면적을 감소시키고 물리적으로 가스이동로를 차단하여 연료전지의 성능을 감소시키는 등 심각한 문제를 야기한다.⁽⁴⁾ 따라서 SOFC의 내부개질 반응을 통한 운전이 가능하기 위해서는 탄소침적에 관한 문제를 해결해야 한다. 현재 이러한 문제를 해결하기 위한 노력으로는 탄소가 침

적되지 않는 새로운 anode 전극소재 개발과⁽⁵⁾ 더 불어 electrochemical oxidation이나 steam reforming과 같은 반응의 활성화를 위한 연구분야가 있다.⁽⁶⁾

본 연구에서는 SOFC에서 내부 개질 반응을 통하여 탄소침적이 없는 안정된 운전방법을 모색함으로써 시스템의 효율을 향상시키고자 한다. 이를 위하여 직접 내부개질 반응(direct internal reforming)에 따라 탄소침적이 억제될 수 있는 운전조건에 대하여 연구하였다. 먼저 internal steam reforming 반응 실험에서는 물 공급량을 변화시켜이며 출력성능 결과를 관찰 하였으며,⁽⁴⁾ electrochemical oxidation 반응 실험에서는 전류인가에 따른 셀 성능 변화를 확인하였다. 이로써 SOFC에 메탄을 직접 공급할 경우 출력성능 저하가 나타나지 않는 안정된 운전조건을 제시하였으며, 이러한 연구결과를 토대로 SOFC의 직접 내부개질 반응에 의한 기초 데이터를 마련하였다.

2. 실험내용

2.1 고체산화물 연료전지의 구성

본 연구에 사용된 30W(750°C)급 고체산화물 연료전지 단전지 스택은 NiO-YSZ(yttria-stabilized zirconia)/YSZ/LSCF6428[(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O₃]의 구조를 기초로 하여 10×10cm²으로 제작된 단전지이다. 연결재(interconnector)는 스테인리스 스틸 430을 이용하여 내부에 cross-flow 타입의 유로를 갖도록 설계되었다. 이때 공기분위기에서 스테인리스 스틸의 빠른 산화를 방지하기 위하여 LSM (La_{0.78}Sr_{0.22}MnO₃)으로 코팅하였다. 또한 단전지와 연결재의 사이에는 anode에 니켈 펠트, cathode에 인코넬 펠트를 위치시켜 반응물의 통로 및 전류 집합체(current collector)가 되도록 하였다. 전압은 멀티 미터(Keithley 2700)를 이용하여 측정

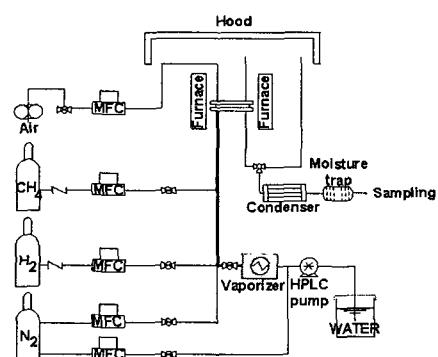


Fig. 1 Schematic description of the SOFC stack system

하였으며, 임피던스는 Solartron 1287/1260 을 이용하여 측정하였다.

실험장치는 Fig. 1 과 같이 구성하였다. 연료전지의 작동온도는 전기로(furnace)를 사용하여 유지하였다. Anode 에는 연료로 메탄과 수소를 공급하게 되며, 가스 공급량을 조절하고 수증기의 이동가스로써 사용될 질소를 연결하였다. 각 가스라인은 1/4 inch 스테인리스 스틸 파이프와 텐플론 튜브(teflon tube)를 사용하여 연결하였으며 유량조절은 MFC(Mass Flow Controller)로 정량 공급하였다. 또한 메탄에 대한 내부 개질 반응 실험을 위하여 물을 HPLC(High Performance Liquid Chromatography) 펌프와 기화기를 거쳐 기화시킨 후 공급하였으며 물의 응축을 막기 위하여 공급라인에 heating tape 을 감아 300°C 를 유지하였다. Anode 의 출구부분에서는 반응 이후 배출되는 가스의 조성을 분석하기 위하여 벨브를 연결하고, 가스밀봉 주사기로 샘플링한 후 Agilent GC(Gas Chromatography) 6890 을 사용하여 분석하였다.

2.2 측정요소

연료전지의 운전조건에 따른 성능변화를 관찰하기 위하여 다음 세가지 방법을 통하여 측정을 실시하였다.

2.2.1 출력성능 측정

연료전지의 출력을 측정하고자 EL-1000P (80V, 100A, 1500W) DC load 를 사용하여 전류를 증가시켜가며 전압 변화를 측정하였다. 전류가 흐르지 않을 경우 열역학적으로 가능한 최대 전압을 OCV (Open Circuit Voltage)라고 하며 Nernst Voltage 식 (5)와 같이 나타낸다.⁽⁷⁾

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\frac{P_{H_2}}{P^0} \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{P_{H_2O}}{P^0}} \right) \\ = -\frac{\Delta G}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\alpha \cdot \beta^{\frac{1}{2}}}{\delta} \right) + \frac{RT}{2nF} \ln(P) \quad (5)$$

$$(Put : P^0 = 1, P_{H_2} = \alpha P^0, P_{O_2} = \beta P^0, P_{H_2O} = \delta P^0)$$

여기서 P 는 시스템 압력이고 P_{H_2} , P_{H_2O} 는 anode 에서의 H_2 분압과 H_2O 분압을 나타내며, P_{O_2} 는 cathode 에서의 O_2 분압을 나타낸다. n 은

연료전지 내부반응에서 이동하는 전자의 개수이며 T 는 절대온도(K)를 사용한다. 기체상수 R 은 8.314472 J/mol·K이며 패리테이 상수 F 는 96485 C/mol 이다. 즉 출력전압은 공급되는 가스의 분압과 각 연료가 가지는 ΔG (Gibbs free energy) 값에 의해 결정되며, 특히 ΔG 의 차이가 OCV 에 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

2.2.2 저항성분 측정

연료전지의 내부 활성에 따른 저항성분 변화를 확인하기 위하여 교류 임피던스 측정을 하였다.

$$V = E_r - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{act} - \Delta V_{trans} \quad (6)$$

연료전지를 운전할 경우 측정되는 전압은 (6)과 같이 나타낼 수 있다[7]. Reversible cell voltage E_r 는 가역적 개방회로 전압으로서 여기서 비가역 손실을 뺀 나머지가 실제 발생할 수 있는 전압이 되는 것이다. ΔV_{ohm} 는 내부저항(internal resistance)성분으로써 전극과 전해질의 전기저항과 단전지와 집전체간의 접촉저항 등에서 발생하는 전기적 저항성분이다. ΔV_{act} 와 ΔV_{trans} 는 각 전극에서의 과전압(overpotential) 또는 분극(polarization)저항 성분으로 단전지의 조성과 미세구조, 전기화학적 활성에 따라 나타나는 것이다. 특히 ΔV_{trans} 는 전하의 적체에 의해 형성되는 역전압에 따른 손실로써 전류가 증가함에 따라 일정하게 증가하지만 한계점을 지나면 급격히 증가하는 양상을 보인다. 이 저항성분은 전극, 전해질, 기체가 만나 반응을 일으키는 삼상경계면(three phase boundary)의 밀도와 활성에 따라 큰 영향을 받게 되며, 따라서 이러한 삼상 경계면의 활성 또는 면적이 줄어들 경우에는 내부 저항성분이 변화하게 된다. 또한 메탄의 열분해에 의한 탄소침적이 발생할 경우 이 탄소는 주로 전극부분에 침적되어 전극 저항성분이 증가한다. 이러한 저항성분의 측정은 Solartron Analytical SI 1287, SI 1260 을 사용하여 분석하였다.

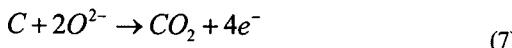
2.2.3 배출가스 조성분석

Anode 에서 전극반응을 마치고 배출되는 가스의 조성을 Agilent GC(Gas Chromatography) 6890 을 이용하여 분석하였다. 특히 GC 의 TCD(Thermal Conductivity Detector)를 통하여 수소, 산소, 질소, 이산화탄소, 메탄, 일산화탄소의 함량을 측정하였다. 이때 anode 로 다양한 물이 공급되고 있으며, 연료전지의 전극 반응에서도 자연히 물이 발생하므로 분석장비가 물에 손상되지 않도록 dri-rite 를 이용하여 물을 제거한 후 분석을 실시하였다. 이러한 분석이 필요한 이유는 메탄의 외

부 개질 반응 결과와 비교해 봄으로써 연료전지 내부에서 발생하는 개질 반응의 정도와 특성을 비교해 볼 수 있기 때문이다.

2.3 고체산화물 연료전지 운전

Fig. 2 는 메탄에서 산소 및 물의 함량에 따른 열역학적 탄소침적 경향을 나타낸다. H_2O/CH_4 ratio를 변화시켜가며 계산해 보면 산소공급량이 없더라도 비율이 1 이상일 경우부터 탄소가 발생하지 않음을 알 수 있다. 따라서 실험에서는 H_2O/CH_4 ratio 1을 기준으로 하였으며 H_2O/CH_4 ratio 0.5 와 1.5에 대해서 실험을 실시하였다. 물 함량이 3%인 메탄과 물이 포함되지 않은 전조한 메탄의 경우 탄소침적량은 메탄 1 몰 반응당 0.8 몰 정도로서 거의 비슷한 것을 알 수 있으며 또한 H_2O/CH_4 ratio 가 0.5 일 때 메탄 1 몰당 0.45 몰의 탄소가 침적됨을 알 수 있다. 이에 대한 셀 성능저하의 영향을 보기 위하여 ratio 0.5에 대해서도 실험을 실시하였다.



물 공급량과 더불어 산소 공급량 변화에 대해서도 살펴보면 Fig. 2에서 물이 공급되지 않는 조건 일지라도 산소공급이 증가할수록 탄소 발생량이 점차 줄어들기 시작하며 일정 산소공급량 이상에서부터는 (7)과 같은 반응에 의하여 탄소가 제거 된다는 것을 알 수 있다.⁽⁸⁾

이와 같은 열역학 계산결과를 토대로 steam reforming 반응에 대하여 살펴보기 위하여 열역학적으로 탄소가 침적되지 않는 물 공급 조건인 H_2O/CH_4 ratio 2, 1.5, 1에서 실험을 실시하였으며 이때 전류량은 $358mA/cm^2$ 과 0A를 인가하였다.

Electrochemical oxidation 반응에 대한 실험은 계산 결과에 따라 메탄 100sccm에 대하여 16.5A

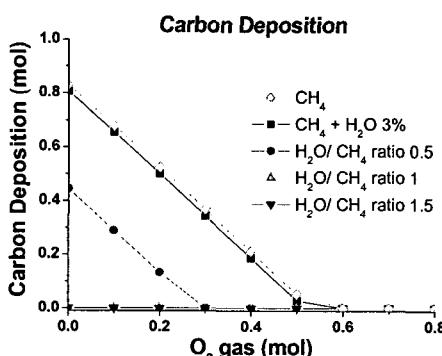


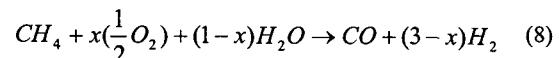
Fig. 2 Mole composition of thermodynamic equilibrium according to O₂ and H₂O/CH₄ ratio

($218.5mW/cm^2$)를 인가하여 실험을 진행하였다. 탄소침적의 확실한 억제만을 고려한다면 높은 전류를 인가할수록 좋겠으나 연료전지 출력성능의 한계로 인하여 적정 전류를 인가해야만 한다.

3. 실험결과

3.1 ATR 반응에 의한 운전

연료전지에 연료와 함께 물과 산소를 공급하는 경우 내부에서는 (8)과 같이 외부개질기와 같은 자열개질반응(Autothermal Reforming)이 예상된다. 여기서 x가 0 일 경우는 steam reforming 반응, 1 일 경우는 electrochemical oxidation 반응이며, x는 0에서 1 까지의 값이다.



이와 같은 반응에 대한 실험을 위하여 먼저 Fig. 3과 같이 수소에서의 전압특성을 측정하였다. Anode 측으로 수소 400sccm, 질소 200sccm을 공급하면서 전압-전류 성능을 측정한 결과 출력은 $400mW/cm^2$ 이다. 개방회로 전압(OCV)은 $1.103V$ 로써 $750^\circ C$ 에서의 Nernst voltage $1.0935V$ 보다도 높은 값이다. 측정 전압이 이론치보다 높게 나온 원인은 SOFC의 반응표면 온도가 전기로의 제어온도보다 낮기 때문으로 생각된다. 전기로의 온도는 $750^\circ C$ 로 제어되고 있지만 각 전극으로 공급되는 가스는 상온으로 공급되기 때문이다. $700^\circ C$ 에서의 Nernst voltage를 계산해 보면 $1.1078V$ 이며 따라서 연료전지 표면에서의 반응온도는 이 부근이 될 것이다.

다음 메탄을 공급하면서 $27A(358mA/cm^2)$ 에서 물 공급량을 변화시켜가며 운전한 후 측정하였다. Anode 측으로 메탄은 200sccm으로 고정하여 공급하였으며 물은 메탄과의 비율을 2에서 1 까지 변화시켜가며 공급하였다. 또한 수소운전시와 같은 가스공급량을 유지하기 위하여 anode로 공급되는 가스의 총유량이 600sccm이 되도록 질소를 통하여 유량을 조절하였다. 산소는 cathode 측으로 공급하였으며 공급량은 전류인가량에 비례하여 증가 하므로 $27A(358mA/cm^2)$ 를 인가하였다. OCV 27A H_2O/CH_4 ratio 1 조건의 측정결과에서 수소공급 시보다 높게 측정되었다. 그러나 메탄을 공급할 경우라도 27A H_2O/CH_4 ratio 2에서와 1.5에서는 OCV가 수소보다 낮게 측정되었는데, 그 이유는 전압에 영향을 주는 요소로 ΔG 값과 더불어 반응에 참여하는 연료가스의 분압차에 의해서도 다른 값을 나타내기 때문이다. 따라서 메탄을 200sccm으로 같은량을 공급하였더라도 물 공급량이 많아 질 수록 OCV가 점차 낮아지게

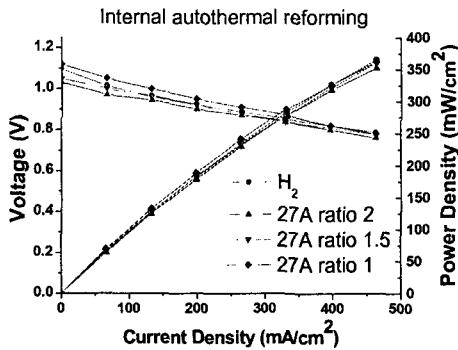


Fig. 3 Cell performance of SOFC with methane as change of $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ ratio at current 27A ($358\text{mA}/\text{cm}^2$)

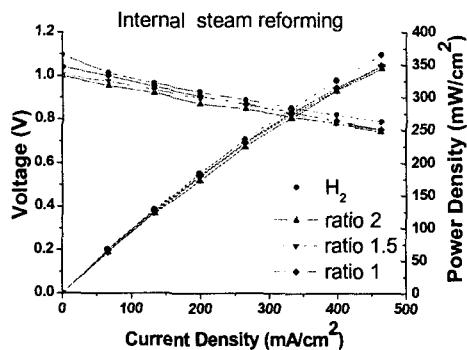


Fig. 5 Cell performance of SOFC with methane as change of $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ ratio at current 0A

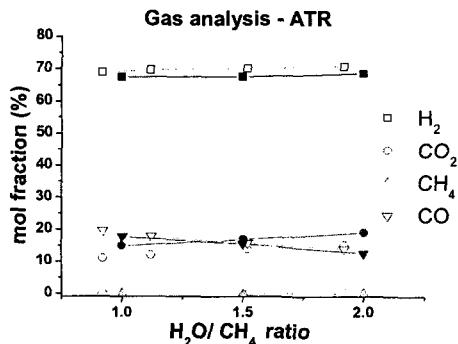


Fig. 4 Comparison of gas composition (a) SOFC with methane operation as change of $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ ratio at current 27A ($358\text{mA}/\text{cm}^2$) (b) external reformer with methane autothermal reforming

되는 것이다.

성능변화를 살펴보면 Fig. 3의 전압-전류 곡선에서 IR 저항 및 출력성능 비교를 통하여 성능 감소가 발생하지 않음을 알 수 있었다. 이것은 열역학적으로 탄소침적이 발생하지 않는 ATR 운전조건에서는 실험결과 메탄 분해에 의한 탄소침적이 발생하지 않으며, 이것은 내부에서 메탄의 개질 반응이 활발히 일어나고 있음을 짐작할 수 있는 결과이다.

내부 개질 반응을 배출가스의 GC 분석을 통하여 확인하였다. Fig. 4의 실선은 연료전지에 27A ($358\text{mA}/\text{cm}^2$)를 인가한 상태에서 메탄 공급에 의한 운전시 물 공급량을 변화시킬 때 anode의 배출가스 조성을 분석한 결과이며, 점선은 외부 개질기에서 일정한 산소와 메탄에 대하여 물 공급량을 변화시킬 때의 개질실험 결과이다. 수소의 증가양과 일산화탄소, 이산화탄소의 증감을 비교해 볼

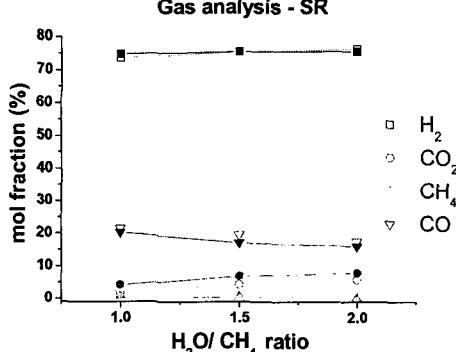


Fig. 6 Comparison of gas composition (a) SOFC with methane operation as change of $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ ratio at current 0A (b) external reformer with methane steam reforming

때 상당히 유사한 것을 확인 할 수 있었으며 이것을 통하여 anode 전극에서 ATR 반응이 발생하고 있다는 것을 알 수 있었다.

3.2 Internal steam reforming 반응에 의한 운전

Fig. 5는 메탄공급시 OCV 상황에서 물 공급량을 변화시켜가며 운전하였을 때 각 조건에서 2 시간 동안 유지한 후 측정한 전압-전류 곡선이다. Anode 측으로는 메탄 200sccm 을 고정적으로 공급하였으며, 물은 메탄의 2 배와 같은 유량인 400sccm 에서부터 시작하여 200sccm 까지 변화시켰다. 물 공급에 의해 낮아진 연료분압은 수소운전시 보다 낮은 OCV를 나타내었으나 steam reforming 결과 성능저하는 나타나지 않았으며 이것 역시 배출가스 분석 결과를 통하여 확인할 수 있었다.

Fig. 6의 실선은 전류인가 없는 OCV 상태에서 일정한 메탄 공급에 대하여 물 공급량 변화에 따른 anode 배출가스의 조성을 분석한 결과이며 점선은

외부 개질기에서 메탄에 대한 물 공급량을 변화시켜가며 실험한 steam reforming 생성물 결과이다. 여기에서도 두 실험간 유사한 생성물 결과를 확인할 수 있었다. 수소는 물 공급비율이 증가하면서 함께 증가하였으며, 일산화탄소와 이산화탄소의 변화양상 또한 비슷한 비율의 차이를 두고 변화해가는 것을 확인할 수 있었다. 이것을 통하여 연료전지에 전류인가 없이, 즉 산소공급 없이 물만을 공급할 경우 내부에서는 steam reforming 반응이 발생하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7은 메탄운전에 대한 분석을 마친 후 수소로 전환하여 측정한 임피던스 결과이다. 메탄운전시 직접 측정하지 않고 수소로 전환시켜 측정한 이유는 물 공급량을 비롯하여 공급되는 가스가 다르므로 절대적인 성능감소의 비교가 어렵기 때문이다.

측정결과 모든 실험에서 최소 수소공급에서와

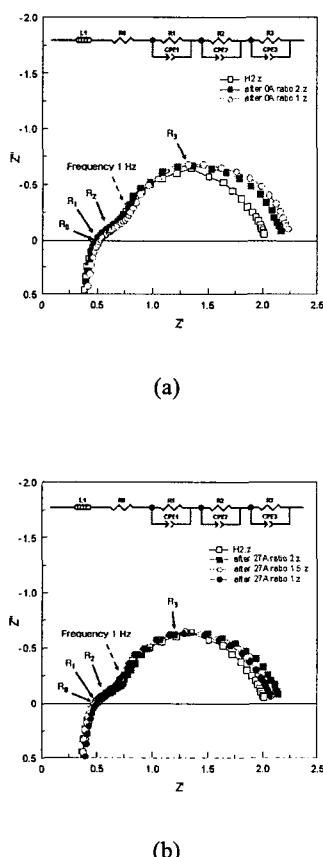


Fig. 7 Comparison of impedance spectroscopy (a) after current $358\text{mA}/\text{cm}^2$ and change of $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ ratio with methane (b) after current 0A and change of $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ ratio with methane

같은 크기의 저항이 나타난 것을 관찰 할 수 있었으며, 이를 통하여 전류인가와 물 공급으로써 탄소 침적이 억제되었음을 확인할 수 있었다.

3.3 Electrochemical oxidation 반응에 의한 운전

지금까지 메탄공급에 의한 SOFC 운전에서 물이 함께 공급될 경우에는 성능저하가 크게 나타나지 않음을 확인할 수 있었다. 이것은 메탄의 분해에 의한 탄소침적반응 보다는 anode 전극에서 Ni 촉매에 의한 steam reforming 반응이 더 활발하게 발생하였기 때문이다.

탄소침적을 억제하기 위한 방법으로 물 공급에 의한 steam reforming 반응의 활성화와 더불어 전류인가에 의한 electrochemical oxidation 반응 또한 가능한 방법으로 알려져 있다⁽⁹⁾. 이러한 것은 열역학 계산을 기본으로 하여 모든 가스가 SOFC 내부의 동일한 공간에 고르게 분포되었다는 가정 하에 실험을 진행한 것이다.

그러나 실제 운전에 사용된 연료전지를 살펴보면 반응가스는 내부유로를 통하여 지속적으로 흐르는 상황으로써 불균일하게 분포하게 될 것이다.⁽¹⁰⁾ 특히 전류인가에 따라 cathode에서 anode로 공급되는 산소양은 SOFC 셀 평면 전체에 대하여 균일하지 못할 것이며 이러한 가설을 확인하고자 상용프로그램을 사용하여 해석하였다.

해석에 사용된 SOFC의 구성은 Fig. 8과 같다. 이것은 적층된 스택 중간부분의 단전지로써 사이클릭 경계층(cyclic boundary) 조건을 사용하였다. 온도조건으로 외부는 단열이며 내부는 최초 셀(unit cell)의 온도를 625°C 에서 시작하여 내부 발열반응에 따라 769°C 가 될 때까지 계산하였다. 이때 공급하는 가스 또한 625°C 로 하여 공급하였다.

해석결과 Fig. 9와 같이 내부 전류밀도가 불균일하게 분포됨을 알 수 있었으며, 이에 따라 cathode에서 anode로 공급되는 산소의 경우에 있어서도 이와 같은 양상으로 분포될 것임을 예상할 수 있다. 따라서 연료의 량은 많지만 상대적으로 전류밀도가 낮은 영역에서 산소공급이 불충분 할

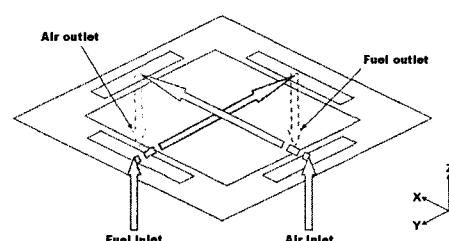


Fig. 8 Schematic view of a cross-flow planar interconnect plate [11]

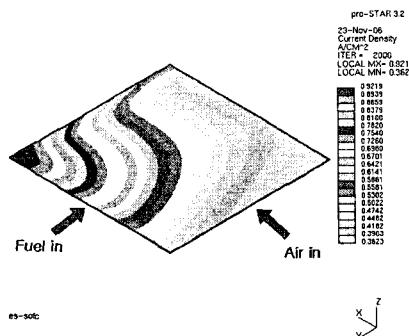


Fig. 9 Current density distribution

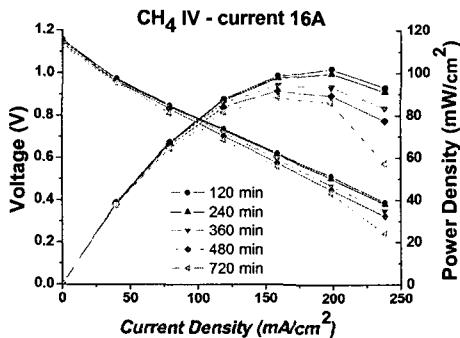


Fig. 10 Methane cell performance of SOFC (Electrochemical oxidation)

것이며 결과적으로 탄소가 침적될 수 있는 것이다. 이와 같은 계산결과를 증명하기 위하여 electrochemical oxidation에 대한 실험을 진행하였다. 메탄은 100sccm을 공급하였고 전류는 탄소침적 억제구간인 16.5A(218.5mW/cm²)를 인가한 조건에서 운전을 실시하였으며 측정은 총 5회에 걸쳐 일정한 시간간격을 두고 하였다. 메탄 운전에 대한 전압-전류 성능은 Fig. 10과 같으며 OCV를 비롯한 출력이 시간이 지날수록 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 전산해석 결과와 같이 내부 전극에서 부분적으로는 탄소가 침적하고 있기 때문이다.

Electrochemical oxidation 반응 실험과 같이 시간에 따른 internal steam reforming 반응 실험을 Fig. 11에서와 같이 비교해 보았다. H₂O/CH₄ ratio가 1 이상에서 탄소가 침적되지 않는다는 계산결과에 따라 공급비율을 1.5로 하여 메탄 100sccm에 대하여 수증기 150sccm을 공급하였다. 앞서서 실시한 electrochemical oxidation 실험의 결과로 인하여 많은 성능저하가 일어난 셀에 대하여 수소와 함께 수증기 150sccm을 공급하기 시작하였으며, 셀 내부로 수증기가 완전히 공급이 된 시점부터 메탄으로 전환하여 5회의 측정을 실시하였다. 측정결과 출력성능의 저하는 나타나지 않았으며, 이것은 셀 내부에서 steam reforming 반응이 활발히 일어나

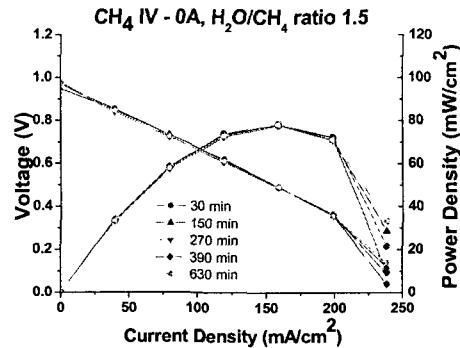


Fig. 11 Methane cell performance of SOFC (Steam reforming)

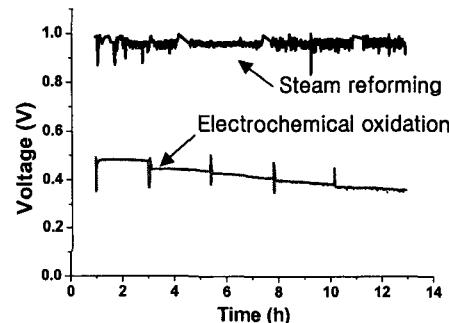


Fig. 12 Degradation of cell voltage

고 있기 때문이다.

Electrochemical oxidation과 steam reforming에 대하여 전압성능 변화를 비교해 보면 Fig. 12와 같다. Electrochemical oxidation 실험은 16.5A(218.5mW/cm²)를 인가한 상황에서 최초 0.5V를 나타내었으나 시간이 지남에 따라 출력전압이 점차 감소하였다. 이후 steam reforming 실험을 위하여 H₂O/CH₄ ratio 1.5로 물을 공급하며 운전하였을 경우에는 출력전압의 감소 없이 일정하게 유지되었다. 이러한 결과로 미루어 메탄에 의한 고체산화물 연료전지의 운전을 위해서는 전류인가에 의한 electrochemical oxidation 반응 보다는 steam reforming 반응의 활성화가 탄소침적 억제를 위하여 보다 안전한 운전방법임을 확인 할 수 있었다.

3.4 효율비교

지금까지의 연구 결과를 바탕으로 내부개질과 외부개질의 효율을 비교해 보았다.⁽⁷⁾ 내부개질의 경우에는 탄소침적이 없었던 internal steam reforming 반응결과에 대하여 효율을 구하였으며, 외부개질 반응에 대해서는 수소공급시의 운전결과와 외부개질기의 일반적인 효율을⁽¹²⁾ 고려하여 계산하였다.

먼저 열역학 효율은 (9)와 같이 ΔG (Gibbs free energy)와 ΔH (enthalpy)로 계산된다. Fuel utilization은 공급된 연료의 stoichiometry에 의해 (10)과 같이 계산된다. 마지막으로 열역학 2 법칙에 따르는 효율은 (11)과 같이 계산하였다. V_{act} 는 최대 출력 시의 전압이며 E^0 (reversible cell voltage)는 LHV(Lower Heating Value) 1.25V를 사용하였다. 따라서 전체 효율은 (12)와 같이 표현된다.

$$\eta_{TD} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (9)$$

$$\mu_F = \frac{1}{stoichiometry} \quad (10)$$

$$\eta_{2nd} = \frac{\eta_{act}}{\eta_{rev}} = \frac{\eta F V_{act}}{\eta F E^0} = \frac{V_{act}}{E^0} \quad (11)$$

$$\eta_{cell} = \eta_{TD} \times \mu_F \times \eta_{2nd} \quad (12)$$

이와 같은 계산을 통하여 Fig. 13 과 같은 결과를 얻었다. 수소운전시 전체효율 η_{cell} 은 stoichiometry 1.5와 0.76V을 통하여 31.4%이다. 그러나 이러한 수소를 얻기 위하여 운전한 외부 개질기의 일반적인 효율 80%를 고려한다면 외부개질 반응에 의한 운전은 25%의 효율로 떨어진다. 반면 메탄에 의한 내부개질 반응의 경우에는 stoichiometry 2에서 운전할 경우 0.7V로써 28%이다. 이것은 수소운전에서 보다는 낮은 수치이지만 외부개질 반응 전체를 고려한 효율보다는 높은 수치임을 알 수 있다. 따라서 외부개질 반응에 의해 생산된 수소를 사용하여 SOFC를 운전할 경우보다 메탄을 직접 공급하여 운전하는 내부개질 반응에서 실제로 더 높은 효율을 얻을 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

열역학적 효율의 문제뿐만 아니라 외부개질반응에 의한 운전은 개질기 시스템의 추가에 따른 시스템의 대형화, 구성의 복잡성, 설치 비용의 증가 등의 문제점이 있으며, 이것은 직접 내부개질 반응

에 의한 운전을 통하여 해결할 수 있을 것이다.

4. 결론

본 논문에서는 고체산화물 연료전지의 효율을 높이기 위하여 내부 개질 반응에 의한 운전을 실시 하였으며 이때 발생하는 탄소 침적을 억제하기 위한 연구를 수행하였다.

먼저 메탄을 직접 공급할 경우 나타날 수 있는 성능감소를 줄이기 위하여 탄소침적이 억제될 수 있는 물과 산소공급량을 열역학 계산을 통하여 설정하였다. 실험결과 H_2O/CH_4 ratio를 1 이상으로 공급할 경우 SOFC의 성능은 변화가 없었으며 이 때 anode 전극반응을 마치고 배출되는 가스는 외부 개질기의 steam reforming 결과와 유사한 조성분포를 나타낸다는 것을 확인하였다. 물 공급과 함께 전류를 인가하는 상황에서도 역시 탄소가 침적되지 않았는데 이때 anode 배출가스의 조성은 외부 개질기의 ATR 반응 결과와 유사한 조성분포를 나타냄을 알 수 있었다.

그러나 electrochemical oxidation 반응에 대해서는 성능저하가 없는 안정적인 운전이 어렵다는 결론을 얻었다. 그 이유는 반응표면의 가스분포와 그에 따른 전류밀도 분포가 불균형하여 부분적으로 산소공급량이 부족하게 되며, 따라서 충분한 electrochemical oxidation 반응이 발생하지 못하여 탄소가 침적될 수 있기 때문이다. 이를 검증하기 위하여 전산해석과 더불어 전류인가에 따른 출력성능변화 실험을 하였으며 그 결과 탄소가 침적되어 출력성능이 감소하는 것을 확인하였다.

지금까지 알려진 바에 따르면 SOFC에 탄화수소 연료를 직접 공급할 경우 steam reforming 반응과 electrochemical oxidation 반응 모두 탄소침적 억제에 효과가 있는 운전방법이었다. 그러나 본 연구의 실험결과 물공급을 통한 steam reforming 반응 없이 전류인가에 의한 electrochemical oxidation 반응만으로는 성능저하를 피할 수 없었다. 따라서 안정적인 직접내부개질 반응을 통한 운전을 위해서는 반드시 internal steam reforming 반응이 활성화되어야 하며, 이를 위하여 연료와 함께 물을 공급해야 한다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 이러한 운전방법을 사용한다면 시스템의 효율상승에 기여할 수 있을 것이다.

향후에는 니켈(Ni)촉매 anode 뿐만 아니라 다양한 촉매의 anode에 대하여 본 실험에 사용된 메탄보다 연료의 휘득이 용이한 다양한 탄화수소에 대한 연구가 수행되어야 할 것이며, 이러한 연구를 통하여 고체산화물 연료전지는 기존의 에너지 변환체계를 대체하는데 한 걸음 더 나아갈 수 있을 것이다.

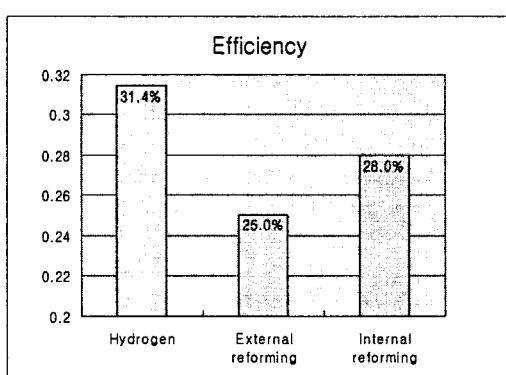


Fig.13 Comparison of efficiency (Hydrogen/External reforming/Internal reforming)

후기

본 연구는 산업자원부 출연금으로 수행한 최우수실험실 사업의 연구결과입니다. 또한 교육인적자원부 BK21, 한국전력 전력연구원의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- (1) Singhal, S.C., 2002, "Solid Oxide Fuel Cells for Stationary, Mobile, and Military Applications," *Solid State Ionics*, Vol. 152/153, pp. 405~410
- (2) Achenbach, E. and Riensche, E., 1994, "Methane/Steam Reforming Kinetics for Solid Oxide Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, Vol. 52, pp. 283~288
- (3) Barnett, S.A., 2003, "Handbook of Fuel Cells," John Wiley & Sons Ltd., Chichester, Vol. 4, pp. 1098~1108
- (4) Takeguchi, T., Kania, Y., Yanoa, T., Kikuchia, R., Eguchia, K., Tsujimotob, K., Uchidac, Y., Uenoc, A., Omoshikic, K. and Aizawa, M., 2002, "Study on Steam Reforming of CH₄ and C₂ Hydrocarbons and Carbon Deposition on Ni-YSZ Cermets," *Journal of Power Sources*, Vol. 112, pp. 588~595
- (5) McIntosh, S. and Gorte, R. J., 2004, "Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells," *Chem. Rev.*, Vol. 104, pp. 4845~4865
- (6) Lin, Y., Zhan, Z., Liu, J. and Barnett, S. A., 2005, "Direct Operation of Solid Oxide Fuel Cells with Methane Fuel," *Solid State Ionics*, Vol. 176, pp. 1827~1835
- (7) Larmine, J. and Dicks, A., 2003, "Fuel Cell Systems Explainde," 2nd Edition, Wiley, Chichester, pp. 207~226
- (8) Koh, J. H., Yoo, Y. S., Park, J. W. and Lim, H. C., 2002, "Carbon Deposition and Cell Performance of Ni-YSZ Anode Support SOFC with Methane Fuel," *Solid State Ionics*, Vol. 149, pp. 157~166
- (9) Koh, J. H., Kang, B. S., Lim, H. C. and Yoo, Y.S., 2001, "Thermodynamic Analysis of Carbon Deposition and Electrochemical Oxidation of Methane for SOFC Anodes," *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 4, No. 2, pp. A12~A15
- (10) Yakabe, H., Ogihara, T., Hishinuma, M. and Yasuda, I., 2001, "3-D Model Calculation for Planar SOFC," *Journal of Power Sources*, Vol. 102, pp. 144~154
- (11) Ji, H., 2006, "Study on Operation and Design of SOFC System Integrated with ATR Process," Master's thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Department of Mechanical Engineering Division of Mechanical Engineering
- (12) Peters, R., Riensche, E. and Cremer, P., 2000, "Pre-Reforming of Natural Gas in Solid Oxide Fuel-Cell Systems," *Journal of Power Sources*, Vol. 86, pp. 432~441