

직접 내부개질형 용융탄산염 연료전지의 음극판 위치에 따른 개질 촉매 피독에 관한 연구

위 정 호[†] · 전 해 수

고려대학교 화학공학과
(1998년 7월 2일 접수, 1999년 6월 4일 채택)

A Study on Poisoning of the Reforming Catalysts on the Position of Anode in the Direct Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cell

Jung Ho Wee[†] and Hai Soo Chun

Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea
(Received July 2, 1998; accepted June 4, 1999)

요약: 메탄을 연료로 한 직접 내부개질형 용융탄산염 연료전지의 anode전극위치에 따른 개질 촉매의 피독 현상을 규명하였다. 수증기-탄소 비를 2.5로 고정시킨 후 운전전압 0.75 V, 전류밀도 140 mA/cm²을 유지하면서 24시간 운전중인 연료전지를 정지시키고 anode전극 내, 가스흐름 방향으로 입구, 중간 및 출구 부분에 충전된 촉매를 채취하여 탄소와 전해질 성분인 리튬과 칼륨의 피독 정도를 분석하였고 운전시간 100시간 후, 같은 방법으로 촉매를 분석하였다. 그 결과, 운전시간 24시간 경과 후 촉매의 리튬과 칼륨의 피독량은 입구부에서 0.27 wt %, 중간부에서 0.23 wt % 출구부에서 1.59 wt %로 출구부에 충전된 촉매 피독량이 제일 높았지만 100시간 경과 후 촉매의 피독량은 입구부에서 가장 높았다. 이러한 결과는 직접 내부개질형 연료전지의 성능 모사를 통한 전극 내 위치별 반응속도와 이에 따른 촉매의 역할로 설명이 가능하였다. 전지의 성능 모사 결과 전극 내 메탄-수증기 개질 반응은 입구 부분 30%까지 초기 메탄 유입량의 90%가 반응하여 이 부분에 충전된 촉매가 가장 많이 사용되고 전극반응도 가장 활발하게 일어나 입구부 촉매의 탄소와 전해질 피독량이 높았고 운전 시간에 따른 피독 정도가 가장 빨랐다. 전극 내 출구부는 가장 높은 온도분포를 보이고 있어 상대적으로 전해질 증발이 많아져 운전 초기부터 촉매의 전해질 피독이 빠르게 일어나지만 개질 반응과 전극 반응은 상대적으로 적게 진행되어 촉매의 피독 속도는 크지 않았다.

Abstract: The trend of poisoning of reforming catalyst along with the position of anodic catalyst bed was studied. Keeping the conditions that steam to carbon ratio was 2.5, operating voltage was 0.75 V, current density was 140 mA/cm², the unit cell was operated during 24 hrs at a steady state. And then the cell was stopped, the catalysts packed in the position of inlet, middle and outlet were sampled individually and then the amount of carbon, Li and K poisoned were analysed. After 100 hrs operated, the catalysts at the same positions were analysed at the same manner. The result of this experiment was as followings. After 24 hrs operated, the poisoning amounts of Li and K in the catalyst were 0.27 wt % at inlet, 0.23 wt % at middle and the highest value 1.59 wt % at outlet. After 100 hrs, the amount of poisoning is the highest in the catalyst packed at the inlet of unit cell. The performance simulation of unit cell explained these trends of poisoning catalysts. The simulation told that the catalyst in the region of the inlet of unit cell treated the 90% of initial methane flow rate and the highest electrochemical reaction happened in this region. So the catalysts of this region were the most poisoned with carbon, Li and K and also the rate of poisoning is faster than that of the catalyst at other regions. The temperature at the region of outlet of unit cell was 30 °C higher than that of other regions, so more Li, and K vaporized than at other regions and little reforming reaction at this region made the catalysts poisoning rate low.

Keywords: Poisoning, Reforming catalyst, Direct internal reforming, Molten carbonate fuel cell

1. 서 론

직접 내부개질형 용융탄산염 연료전지는 anode전극과 직접 접촉된 촉매층 내에서 전기 반응의 발열량을 흡열 반응인 메탄-수증기 개질 반응에 이용하여 연료인 수소를 얻을 수 있는 전지 형태로 이로 인한 높은 열효율과 경제성 등의 장점 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다. 그러나 개질 촉매의 피독과 불균일한 메탄-수증기 개질 반응에 의해 전극 내 부분적인 열 충격이 유발되어 전기

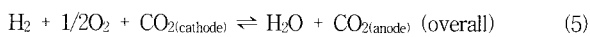
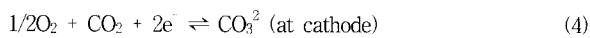
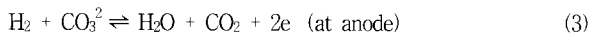
성능이 저하되는 단점도 가지고 있다. 본 연구에서는 이러한 직접 내부개질형 연료전지의 전극 내 위치에 따른 개질 촉매의 피독 현상을 구명하기 위하여 크기가 5×5 cm인 직접 내부개질형 용융탄산염 연료전지를 24, 100시간 운전한 후 anode전극 내 위치에 따른 촉매의 탄소 및 전해질에 의한 피독 현상을 정량 및 정성적으로 분석하였다. 또한 전지의 성능 모사를 통해 전극 내 위치에 따른 온도분포 및 개질 반응속도와 전극 반응속도를 예측하여 이 값들과 촉매 피독과의 관계를 설명하여 좀더 개선된 촉매의 충전 방법과 효율적인 전지의 운전조건을 제안하고자 하였다.

[†] 주 저자 (e-mail: jhwee@kucn.korea.ac.kr)

2. 이 론

2.1. Anode전극 및 개질 촉매 층에서의 반응

직접 내부개질형 연료전지에서는 천연가스의 주성분인 메탄을 anode 상부에 충전한 촉매층에 흡수하여 (1)식의 메탄-수증기 개질 반응과 (2)식의 수성가스 전환반응에 의해 생성되는 수소가 anode전극에서 전극반응 (3)으로 소모되며 cathode전극에서는 (4) 반응이 일어나 전지의 총괄반응은 식 (5)로 표시된다. 또한 촉매층 내에서 (6)식의 부다(Boudouard)반응이라고 알려진 부반응이 일어나 여기서 생성된 탄소는 촉매 및 전지 성능에 나쁜 영향을 미친다[1-3].



2.2. 촉매의 피독

간접 내부개질형 용융탄산염 연료전지는 촉매층과 anode전극 사이에 분리판이 있어 메탄-수증기 개질 반응과 전극 반응이 독립적으로 일어나 일정량의 수소만이 전극 반응에 소모되어 촉매의 전환율은 낮으나 전해질에 의한 촉매의 피독은 피할 수 있어 전지 수명을 오래 유지할 수 있다. 이에 비해 직접 내부개질형은 촉매층이 anode전극과 직접 접촉되어 anode전극에서 수소가 계속 소모되면서 개질 반응의 평형상태가 이동, 유입되는 메탄-수증기 양을 거의 100% 수소로 전환시킬 수 있으나 운전 중 전해질인 리튬과 칼륨이 증발하여 anode전극의 기공과 creep에 의한 공간을 통해 전해져 촉매를 피독시킨다. 이와 같은 촉매의 피독을 해결하기 위해 최근, 촉매의 성능을 높이는 방법과 수정된 형태의 내부개질형 연료전지의 연구가 진행되고 있다. 상업용 촉매는 대체로 Al_2O_3 나 MgO 가 주로 사용되며 SiO_2 나 Cr_2O_3 도 사용되고 있으나 전해질 증기에 강한 알루미늄산 리튬이나 마그네슘에 금속 산화물을 담지시키거나 루테튬이나 로듐 등을 지르코니아에 담지시킨 촉매들의 사용 예도 보고되고 있다[4]. 수정된 형태의 내부개질형 연료전지의 형태로는 촉매층과 anode전극 사이에 수소만을 선택적으로 통과시키는 포일이나 다공성의 세라믹 분리막을 설치하는 등의 연구가 진행되고 있다.

2.2.1. 탄소에 의한 피독

직접 내부개질형 용융탄산염 연료전지에 공급되는 수증기-탄소 비가 2.5 이상이면 부다 반응이 억제되어 탄소 생성을 피할 수 있지만[5,6] 촉매층내 불균일한 반응에 의한 미량의 탄소 생성은 피할 수 없다. 개질 반응 중, 침적될 수 있는 탄소는 whisker carbon, encapsulating carbon, pyrolytic carbon 등이 있다. Whisker carbon은 침적된 탄소가 니켈 촉매 입자의 내부로 확산되어 반대쪽에 길게 자라나는 단결정 형태로 촉매 자체의 활성점을 감소시키지 않지만 촉매를 부수어 버림으로써 수명을 단축시킨다. Encapsulating carbon은 탄화수소가 촉매 표면에 필름형태의 탄소에 침적되어 촉매의 활성점을 둘러쌓아 활성을 저하시킨다. Pyrolytic carbon은 920 K 이상 온도에서 탄화수소의 열분해로 인해 생성된 탄소이다[2]. 연료전지내 탄소 생성 반응은 전극내 온도와 수증기-탄소 비에 의존하며 수증기-탄소 비를 높이면 탄소 생성이 억제되지만 과도한 수증기는 촉매의 활성점 감소를 유발시킨다. 직접 내부개질형

용융탄산염 연료전지는 수증기-탄소비가 2.5 이상에서 650 °C로 운전되어 이론적으로 탄소의 생성을 피할 수 있지만 전극 내 불균일한 개질 반응과 온도 분포에 의해 촉매층과 anode전극 내 부분적인 미량의 탄소 침적이 유발된다.

2.2.2. 전해질에 의한 피독

전해질 성분인 칼륨과 리튬은 anode전극의 기공과 creep에 의한 공간을 통해 촉매 층으로 침투하여 촉매를 피독시킨다. 전해질 성분인 칼륨은 개질 반응시, 탄소의 생성을 억제하는 조촉매로 작용하지만[4] 개질 반응의 속도를 1 order가량 줄이는 역할도 한다. 촉매의 알칼리 피독은 수증기에 대해 반응 차수를 줄이고 속도 상수를 감소시키나 활성화 에너지 값은 변화가 없는 등, 속도론만으로 설명하기 힘든 문제가 있다[4]. Quantum mechanics에 의하면 니켈 표면에 칼륨원자가 흡착하면 표면의 니켈원자의 전자적 특성 값이 변화하고 medium theory에 의하면 칼륨이나 리튬은 수증기의 니켈표면으로의 흡착을 가속시키나 메탄의 흡착속도나 활성화 에너지 값은 변화하지 않음을 알 수 있다. 따라서 수증기-메탄 개질 반응에서 율속단계인 메탄의 활성화에 대한 칼륨이나 리튬의 영향은 전기적 상호작용의 변화로는 설명하기 힘들고 이에 대한 충분한 근거도 없다 하겠다. 결국 전해질의 피독 현상은 structure sensitivity로 밖에는 설명할 수 없으며, 알칼리 성분이 니켈 표면의 reconstruction을 가속화시켜 촉매의 활성을 저하시킨다고 볼 수 있겠다[4,7,8].

2.3. 직접 내부개질형 연료전지의 성능모사

2.3.1. 물질 수지 및 반응평형식

부다 반응이 일어나지 않는 조건에서 촉매층을 포함한 전지의 2차원 성능 모사를 위해 전극내 임의의 미소구간 Δx , Δy 에서 각 가스 성분의 물질 수지식을 세우면 anode가스 성분 i 에 대해 선형 물질 유속 $\dot{n}_{i,a}$ 는 식 (7)로 cathode가스 성분 i 에 대해서는 식 (8)이 세워지며 여기서 $\nu_{r,ia}$ 와 $\nu_{r,ic}$ 는 anode와 cathode 기체 성분 i 의 각 반응에 대한 양론 계수로 반응물과 생성물에 따라 부호가 결정되며 r_{CH_4} , r_{CO} , r_{H_2} 는 전극면에 대한 메탄-수증기 개질반응, 수성가스 전환반응, 전극반응 속도를 나타낸다.

$$\dot{n}_{i,a} |_{x+\Delta x, y} = \dot{n}_{i,a} |_{x, y} + [\nu_{r,ia} \cdot (r_{CH_4} |_{x, y} + r_{CO} |_{x, y} + r_{H_2} |_{x, y}) \cdot \Delta x] \quad (7)$$

$$\dot{n}_{i,c} |_{x, y+\Delta y} = \dot{n}_{i,c} |_{x, y} + [\nu_{r,ic} \cdot (r_{CH_4} |_{x, y} + r_{CO} |_{x, y} + r_{H_2} |_{x, y}) \cdot \Delta y] \quad (8)$$

수증기-탄소 비를 2.5로 유지시키고 연료인 메탄의 초기 유입 물질 유속을 $\dot{n}_{CH_4}^0$ 라 한 다음 전극 내 임의의 지점 x 까지 누적된 메탄-수증기 개질 반응속도 R_{CH_4} 와 수성가스 전환반응속도 R_{CO} 를 계산하고 전류를 생성시키기 위한 수소의 누적 반응속도 R_{H_2} 를 고려, 메탄-수증기 개질반응과 수성가스 전환반응의 평형상수 값은 식 (9)와 식 (10)으로 표현 가능하며 x_i 는 가스 조성, P 는 가스의 전압을 나타낸다[6].

$$K_m |_{x, y} = \frac{x_{CO} \cdot x_{H_2}^3 \cdot P^2}{x_{CH_4} \cdot x_{H_2O}} = \frac{P^2(R_{CH_4} - R_{CO})}{(\dot{n}_{CH_4}^0 - R_{CH_4})(2.5\dot{n}_{CH_4}^0 - R_{CH_4} - R_{CO} + R_{H_2})} \cdot \frac{(3R_{CH_4} + R_{CO} - R_{H_2})^3}{(3.5\dot{n}_{CH_4}^0 + 2R_{CH_4} + R_{H_2})^2} \quad (9)$$

$$K_s |_{x,y} = \frac{x_{H_2} \cdot x_{CO_2, a}}{x_{H_2O} \cdot x_{CO}} = \frac{(R_{CO} + R_{H_2})(3R_{CH_4} + R_{CO} - R_{H_2})}{(R_{CH_4} - R_{CO})(2.5 \dot{n}_{CH_4} - R_{CH_4} - R_{CO} + R_{H_2})} \quad (10)$$

2.3.2. 국소 전류 밀도식

전극 위치에 따른 전류 밀도식은 운전전압 (V)에 대한 식과 평형전극 전위 (V_{AN}^o, V_{CN}^o)를 나타내는 Nernst equation, 과전압 η가 전류 밀도 j에 선형적으로 의존한다고 가정하면 식 (11)로 표현할 수 있으며[9], 여기서 T_l은 전극부의 온도, R은 기체 상수, Z는 전지의 유효 저항이다.

$$\frac{V + V_{AN}^o - V_{CN}^o}{RT_l/2F} - \frac{1}{2} \ln P = \ln \left[\frac{\dot{n}_{O_2(x,y)}^{1/2} \cdot \dot{n}_{CO_2,c(x,y)} \cdot \dot{n}_{H_2(x,y)} \cdot \dot{n}_{total,a(x,y)}}{\dot{n}_{total,c(x,y)}^{1/2} \cdot \dot{n}_{H_2O(x,y)} \cdot \dot{n}_{CO_2,a(x,y)}} \right] - \frac{j_{(x,y)} \cdot Z}{RT_l/2F} \quad (11)$$

2.3.3. 에너지 수지식

(1) 단위 전지 전극부의 열량 계산

단위 전지의 촉매층과 anode전극 cathode전극 및 전해질을 포함한 부분을 전극부라 하면 전극부 임의의 지점에서 총 열량 $\dot{Q}_t |_{x,y}$ 는 식 (12)로 표시된다.

$$\dot{Q}_t |_{x,y} = \dot{Q}_e |_{x,y} + \dot{Q}_{ar} |_{x,y} + \dot{Q}_{ip} |_{x,y} \quad (12)$$

여기서 촉매 반응에 의해 수반되는 열량 $\dot{Q}_{ar} |_{x,y}$ 는 식 (13)으로 표시되며 ΔH_m , ΔH_s 는 메탄-수증기 개질반응과 수성가스 전환반응의 반응열이다.

$$\dot{Q}_{ar} |_{x,y} = -r_{CH_4} |_{x,y} \cdot \Delta H_m(T_{l,x,y}) - r_{CO} |_{x,y} \cdot \Delta H_s(T_{l,x,y}) \quad (13)$$

전기 화학적 반응에 수반되는 열량 $\dot{Q}_e |_{x,y}$ 는 식 (14)로 표시되며 ΔH_{H_2O} 은 물의 생성열이다.

$$\dot{Q}_e |_{x,y} = -j |_{x,y} \cdot (\Delta H_{H_2O}(T_{l,x,y})/2F + V/3.6) \quad (14)$$

또한 전극부의 2차원 단면에서의 면 전도에 의한 열량 $\dot{Q}_{ip} |_{x,y}$ 는 식 (15)로 표시되며, 이때 이 값의 계산을 위해 전지를 이루는 각 요소 n의 두께 L_n과 열전도도 λ_n이 필요하며 이에 대해 식 (16)이 얻어진다.

$$\dot{Q}_{ip} |_{x,y} = \sum (L_n \lambda_n) \nabla^2 T_{l,x,y} \quad (15)$$

$$\sum L_n \lambda_n = L_a \lambda_a + L_c \lambda_c + L_{mat} \lambda_{mat} + L_{cat} \lambda_{cat} + \gamma_{ka} L_{ka} \lambda_{ka} + \gamma_{kc} L_{kc} \lambda_{kc} \quad (16)$$

(2) 가스부의 열량 계산

전지 전극부의 두 전극 위 아래로 흐르는 가스중 임의의 지점 x, y에서 anode가스의 온도와 cathode가스의 온도를 각각 T_{ma, x,y}, T_{mc, x,y}라 하고, 전지의 바깥부분은 완전 단열되었다고 가정하면 anode쪽에서 이곳을 지나는 가스의 에너지 변화는 반응에 의해 생성되는 가스를 포함한 전체 가스가, T_{ma, x,y}에서 가스의 흐름방향인 x 방향으로 Δx만큼 진행하면서 T_{ma, x,y} + ΔT_{ma, x}로 변화할

때의 현열량과, 이 가스의 흐름과 마주한 전극부의 온도 T_{l, x,y}에서, 메탄-수증기 개질 반응, 수성가스 전환반응, 전극반응 등의 3가지 반응에 의해 생성된 가스가 온도 T_{l, x,y}에서 T_{ma, x,y} + ΔT_{ma, x}로 변화하는 anode의 주가스 흐름에 합치게 될 때의 열량 변화 값이다. Cathode가스는 흐름 방향인 y방향 성분을 고려하고 위와 같은 방법으로 표현하면 가스부에서의 에너지 변화는 식 (17)로 표기된다.

$$\sum (\dot{n}_{i,a(x,y)} \int_{T_{m,x,y}}^{T_{m,x,y} + \Delta T_{m,x,y}} C_{p,i,a} dT_m) / \Delta x + \sum g_{i,a(x,y)} \int_{T_{l,x,y}}^{T_{m,x,y} + \Delta T_{m,x,y}} C_{p,i,a} dT_m + \sum (\dot{n}_{i,c(x,y)} \int_{T_{m,x,y}}^{T_{m,x,y} + \Delta T_{m,x,y}} C_{p,i,c} dT_m) / \Delta y + \sum g_{i,c(x,y)} \int_{T_{l,x,y}}^{T_{m,x,y} + \Delta T_{m,x,y}} C_{p,i,c} dT_m \quad (17)$$

여기서 \dot{n}_i 는 선형 물 유속이며 g_i는 각 반응에 의해 anode 전극면과 cathode 전극면에서 생성되는 가스의 몰 유속이고 bulk heat capacity Cp는 식 (18)로 나타낼 수 있다.

$$C_p = \frac{\sum \dot{n}_i C_{p,i}}{\sum \dot{n}_i} \quad (18)$$

(3) 전극부와 가스부간의 열 교환

전지 전극부의 총 에너지는 가스부의 가스가 가열되는데 이용되므로 가스부-전극부 경계면 사이의 열 교환이 일어나, 식 (12)와 식 (15)는 같게 되며, 두 면간의 열 전달식은 계면간의 열 전달 계수 \bar{h} 을 이용해 식 (19)로 계산된다.

$$A_a \bar{h}_a (T_{l,a(x,y)} - T_{ma(x,y)}) + A_c \bar{h}_c (T_{l,c(x,y)} - T_{mc(x,y)}) \quad (19)$$

여기서 T_{l,a(x,y)}는 anode쪽 가스와 마주한 전극부의 온도이고, T_{l,c(x,y)}는 cathode와 마주한 전극부의 온도로서 전지 전극부의 높이에 따른 온도차가 없다면 두 온도는 같은 값인 T_{l(x,y)}값으로 대체된다. A는 가스/본체간의 면적비로 A_a=A_c=1이 되고 \bar{h} 는 Nu = $\bar{h} \cdot d/k$ 의 식으로부터 구하는데 Nu는 가스 유로의 기하학적 구조에 의존하는 값으로 본 연구에서는 3을 사용하였다[9,10]. 따라서 \bar{h} 는 k만의 함수가 되며 계산에 필요한 모든 값은 Table 1과 2에 나타내었다.

2.3.4. 수식 계산

위에서 언급된 직접 내부개질형 용융탄산염 연료전지에서의 위치에 따른 반응 및 온도에 관한 식들은 상호 복잡하게 연관되어(coupled)있다. 따라서 이 값들은 상호 보정하면서 수렴치에 도달하는 반복법(iteration)으로 구하였다. 전지의 단면을 5×5의 mesh로 나누어 anode 가스 흐름 방향에 첨자 m, cathode 가스 흐름 방향에 첨자 l을 사용하여 각 mesh point에서의 값들이 그 점을 둘러싼 정방형의 단위면적을 대표한다고 가정하였고, 각 단위 면적에 대한 수지식 표현을 위해 각각의 식들을 유한차 미분식으로 바꾸어 사용하였다.

3. 실험

3.1. 단위전지 구성 및 촉매 충전 형태

전지의 형태는 Figure 1과 같고, 몸통 재질은 SUS-316이다. 전극의 크기는 5×5 cm이며 anode는 Ni분말을 결합체와 섞어 tape casting방법에 의해 성형하여 850 °C의 수소 분위기에서 30분간 소결한 것을 사용하였으며, cathode도 같은 방법으로 만들어 산소 분

Table 1. Thickness and Thermal Conductivity of Parts of Fuel Cell

Parts of fuel cell	Thickness (mm) ^a	Thermal conductivity ^b (J/h cm °K)
Electrode		
anode electrode (Ni)	0.8	2808
cathode electrode (NiO)	1	32.4
Current collector		
anode (Ni)	0.22	2808
cathode (SUS-316)	0.21	792
Electrolyte (Li/K(γ -Al ₂ O ₃))	0.18	72
Catalyst bed	2.4	2808

^a: Experimental data, ^b: Cited at reference [10,12].

Table 2. Operating Conditions and Data Used for Numerical Calculation

Operating conditions and data	Notation	Value
length of electrode (cm)		
anode	La	5
cathode	Lc	5
Feed rate (mol/h)		
of methane (anode)	$\dot{N}_{CH_4, a}^o$	0.0402
of carbon dioxide (cathode)	$\dot{N}_{CO_2, c}^o$	0.1608
of oxygen (cathode)	$\dot{N}_{O_2, c}^o$	0.0804
Total pressure (atm)		
	P	1
Operating potential (V)		
	V	0.75
Temperature (K)		
entering gas (anode)	T_{ma}	923
entering gas (anode)	T_{mc}	923
Standard potentials vs. NHE (V)		
anode	V_{AN}^0	-0.828*
cathode	V_{CN}^0	0.401*
Current density (mA/cm²)		
	j	140
Effective cell resistance (V · cm²/mA)		
	Z	0.0024
Surface area (cm²)		
electrode	S ₀	25
Thermal convection coefficient (J/cm² · h · °K)		
anode gas/hardware	\bar{h}_a	96.59
cathode gas/hardware	\bar{h}_c	21.32

*: Cited at reference [10].

위기에서 소결(900 °C, 30분)한 NiO전극을 사용하였다[3]. 전해질은 Li/K = 62/38(몰비)로 만들어진 탄산염을 사용하였고, 전해질 지지

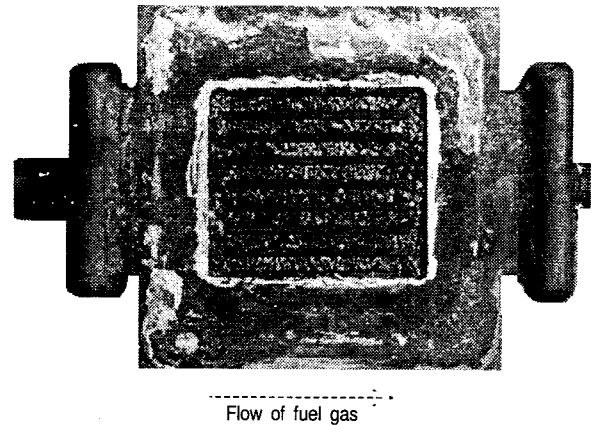


Figure 1. The photo of anode part and catalysts after unit cell operation.

Table 3. The Properties of Fresh Catalyst*

Shape	Cylindrical pellet
Size	Diameter (mm) 1.24 Length (mm) 1.80
Composition (wt %)	Ni: 28.74, Mg: 33.38
Specific BET area (m ² /g)	53.88
Specific pore volume (cc/g)	0.31
Porosity (%)	13.14
Bulk density (g/m)	1.85×10^{-3}
Average pore radius (Å)	113.40
Ni dispersion (%)	2.1
Ni particle size (nm)	52

*: Experimental data.

체로는 γ -LiAlO₂를 사용하였다. 개질 촉매는 수증기 개질 반응용으로 만들어진 H사의 실린더형 Ni 촉매를 사용하였고 이에 대한 특성치를 Table 3에 표시하였다. Matrix 및 전해액(green sheet)과 두 전극과의 조립방법, 그리고 in-situ소결 등과 기타 성능실험용 단위전지 완성과정은 전보[11]에 따라 수행하였다. 촉매는 anode의 밑쪽 공간에 6.25 g 충전되었고 단위전지의 전류, 전압은 외부 회로에 shunt를 부착하여 측정하였으며 배출가스의 분석은 GC (GOWMAC 580, TCD)를 이용하였다.

3.2. 촉매 피독 실험

전지 위치에 따른 촉매의 피독 현상을 알아보기 위해 수증기-탄소 비를 2.5로 고정하고 전류밀도를 140 mA/cm²로 24시간 및 100시간을 안정적으로 유지시킨 후 전지의 운전을 멈추고 Figure 2에 서처럼 anode전극 내 촉매층의 입구, 중간, 출구 부분의 촉매를 채취하였다. 채취된 촉매의 표면적 변화와 활성점 변화는 BET (Quantachrome, Quantasorb)로 측정하였고 침적된 미량의 탄소와 전해질은 탄소 분석기와 ICP-AES(Perkin Elmer Plasma 40)를 이용하여 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 전극의 위치에 따른 전지 성능

Figure 3에서 전지 전극부의 국소 온도 분포는 방향좌표와 cathode 가스의 방향좌표 (0,0)지점에서 유입가스의 초기온도인 923 K를, (1,1)지점에서 가장 높은 959 K의 분포를 보이고 있어 약 30 K의 온도차이를 나타내며 두 전극의 흐름 진행 방향으로

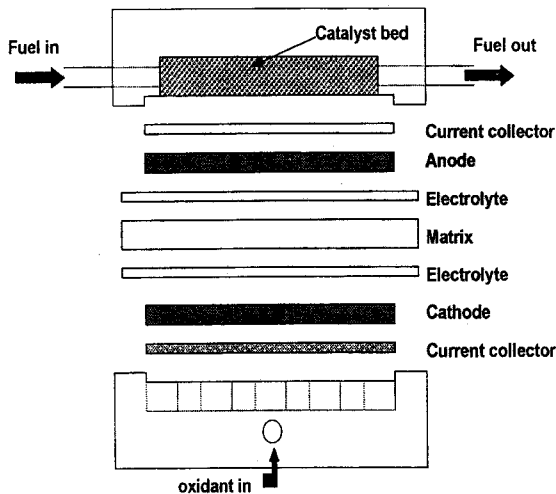


Figure 2. Unit cell configuration.

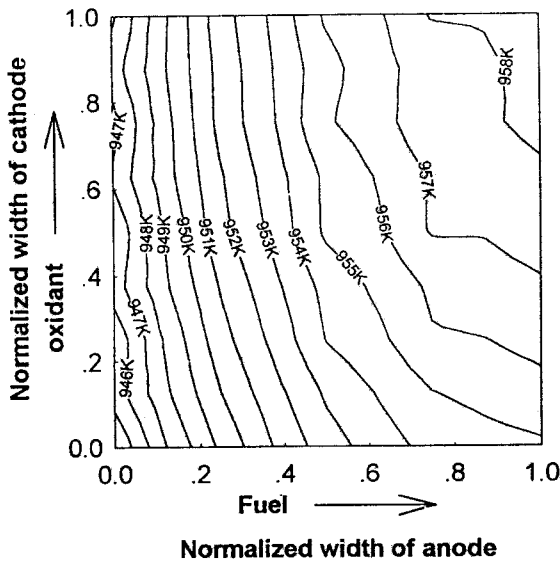


Figure 3. Local temperature distribution of electrode part.

온도가 상승함을 보이고 있다. Figure 4의 anode가스 온도 분포는 전극부의 온도 분포와 유사한 경향을 보이지만 메탄-수증기 개질 반응이 일어나는 촉매층으로 열을 빼앗기게 되므로 전극부의 온도 보다 평균 6 K 정도 낮다. 전극 내 가스 유입부분에서는 메탄-수증기 개질 반응이 가장 활발하게 일어나 그에 필요한 열량을 빼앗기게 되어 온도가 낮아지지만 상대적으로 높은 전극 반응이 일어나 열량이 상쇄되는 효과를 나타내며 연료 가스의 흐름 방향으로 전극 반응이 수반되며 완만한 온도 상승을 나타내어 결국, 촉매를 균일하게 충전하였을 경우 전극 내 온도는 출구 쪽이 온도가 입구 쪽의 온도 보다 최대 30 K 정도 높게 나타난다.

4.2. 위치에 따른 촉매의 물성 변화

Figure 5에 개질 촉매의 전극 위치에 따른 메탄-수증기 개질 반응 속도를 나타내었다. 메탄-수증기 개질 반응은 입구부분에서 연료 가스 흐름방향으로 30%되는 지점까지 전극 내 초기 메탄 유입량의 90 mol % 이상 반응하여 입구부의 촉매가 개질 반응의 90%을 반응시키는 역할을 한다. 따라서 운전시간이 경과함에 따라 빠

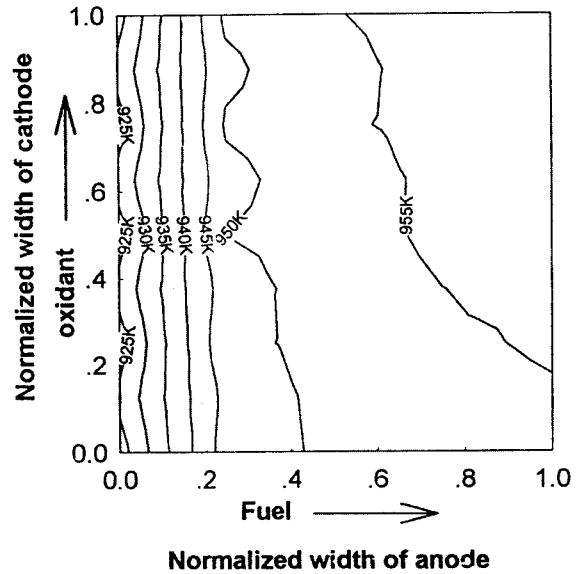


Figure 4. Local temperature distribution of bulk gas of anode.

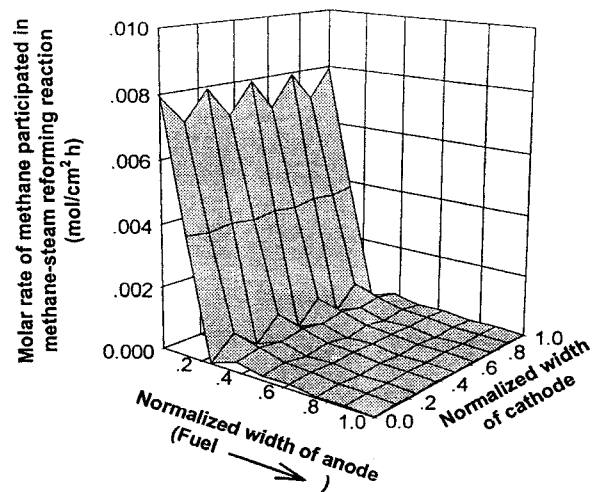


Figure 5. Molar rate of methane participated in methane-steam reforming reaction in the catalysts bed on the anode electrode.

르게 입구부의 촉매가 피독됨을 예상할 수 있고 중간부와 출구부의 촉매는 입구부의 촉매에 비해 그 기능이 적으며, 특히 출구부 촉매의 개질 반응에 대한 역할은 거의 없다. 하지만 약간의 수성가스 전환반응이 전극 내 중간이후부터 출구부까지 진행되어 일산화탄소의 양이 이 부분에서 감소함을 Figure 6에서 알 수 있다. 입구부분에서 메탄-수증기 개질 반응의 전체 90%가 일어나며 이에 따라 Figure 7과 같이 전극반응에 참여하는 수소량이 높아 가장 높은 전류밀도 분포를 보이며, 이 부분의 전해질의 양이 증가한다. 중간부에서 미소한 개질 반응만이 일어나며 전류밀도는 중간 값을, 온도분포도 평균값을 갖게 된다. 출구부에서 개질반응에 관한 촉매의 역할은 거의 없으며, 수성가스 전환반응에 의해 수소를 보충받게 되며 수성가스 전환반응과 전극반응에 의해 상대적으로 높은 온도분포를 유지하여 상대적으로 전해질의 증발이 많아진다. Figure 8에서는 전류밀도가 140 mA/cm²로 일정하게 유지되는 정상상태에서 24시간 운전 후와 전지성능이 떨어지는 100시간 운전 후 전극위치에 따른 촉매 표면적의 변화를 나타내고 있다. 24시간

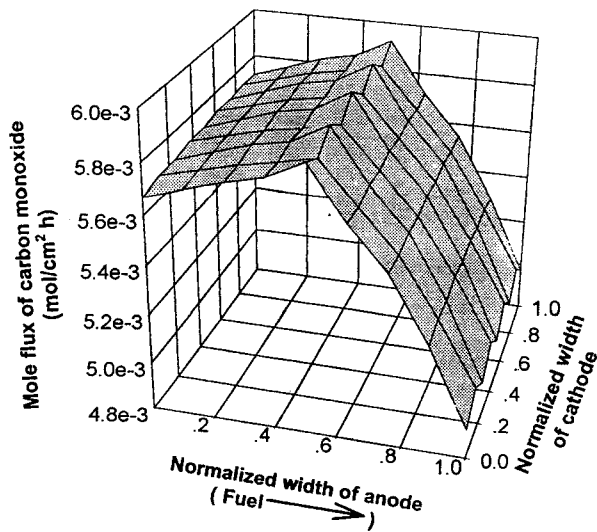


Figure 6. Local mole flux of carbon monoxide on the anode electrode.

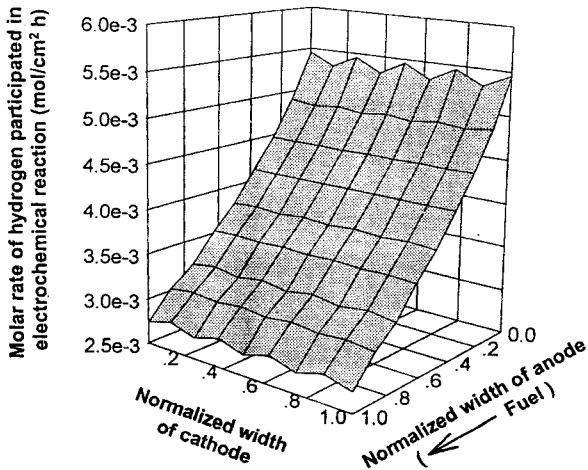


Figure 7. Molar rate of hydrogen participated in electrochemical reaction on the anode electrode.

운전 후 물리 흡착에 의한 촉매의 표면적 변화는 입구부분에서는 4.56 cm²/g로 사용 전 촉매의 표면적인 53.88 cm²/g보다 약 9.32 cm²/g가 감소함을 알 수 있고 이는 Table 4에 나와 있는 운전온도 650 °C의 소결만에 의한 감소면적 48.45 cm²/g를 제외한 3.89 cm²/g의 감소를 나타내는 것이며, 중간부와 출구부의 촉매는 각각 3.20 cm²/g과 5.91 cm²/g 감소하여 운전 초기에는 출구부의 표면적 감소가 가장 크다. 100시간 운전후의 표면적 감소는 입구부 촉매가 15.21 cm²/g 중간부가 4.19 cm²/g 출구부가 9.90 cm²/g로 입구부의 표면적 감소가 가장 크다. 즉 입구부의 촉매는 운전시간에 따라 가장 큰 표면적 감소를 보이며, 입구부의 촉매가 운전 중에 가장 활발한 기능을 한다는 증거이며, 중간부와 출구부의 촉매는 그 역할이 작다 하겠다. Figure 9에 수소원자를 이용한 화학 흡착으로 활성점 변화를 나타내고 있는데 24시간 경과 후에는 각 위치별 촉매들의 활성점이 크게 감소하지 않으나 100시간 후에는 출구부의 촉매 활성점이 입구부 촉매의 활성점보다 물리 흡착에 의한 표면적 값에 비해 크게 감소함을 알 수 있는데 출구부의 촉매가 가장 큰 전해질의 피독을 입는 결과로 예측되어 전해질 성분이 활

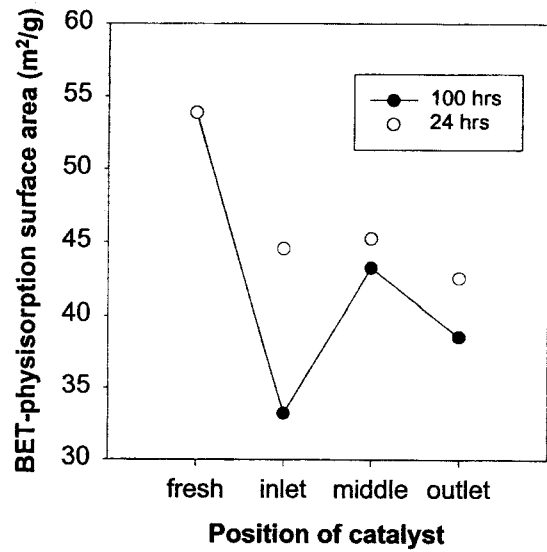


Figure 8. Changes of physisorption surface area of catalyst depending on the packed position and on the operating time.

Table 4. The Surface Area Change with Calcined Temperature*

Calcined temperature (K)	Surface area (m ² /g)
0	53.88
350	52.54
400	52.51
450	50.15
500	50.02
650	48.45

*: Experimental data.

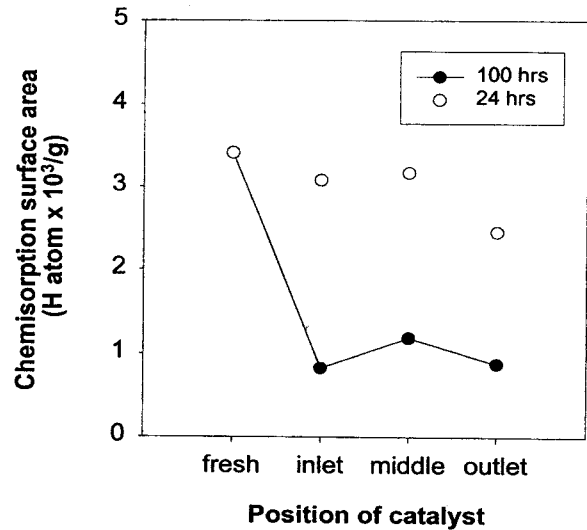


Figure 9. Changes of chemisorption surface area of catalyst depending on the packed position and on the operating time.

성점을 감소시킨 결과라 하겠다. Figure 10에 24시간 운전 후 촉매의 위치에 따른 탄소와 전해질의 피독 정도를 나타냈는데 운전 초기, 탄소는 입구부에서 1.85 wt %, 중간부에서 1.22 wt %, 출구부에서 1.49 wt %를 나타내어 온도가 상대적으로 낮은 입구부에서

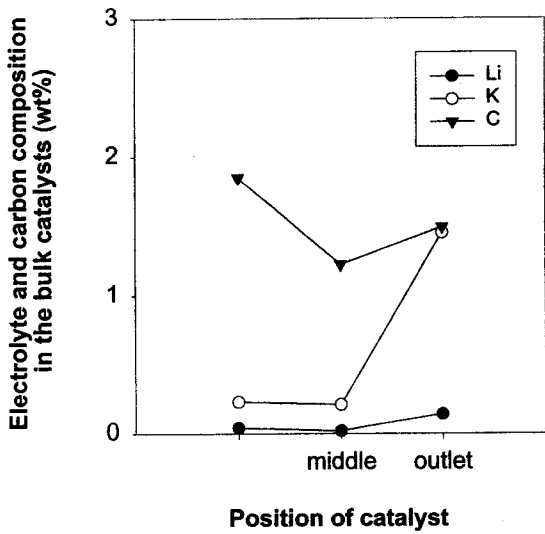


Figure 10. Electrolyte contamination and carbon deposition in the catalyst depending on the packed position (operating time: 24 hrs).

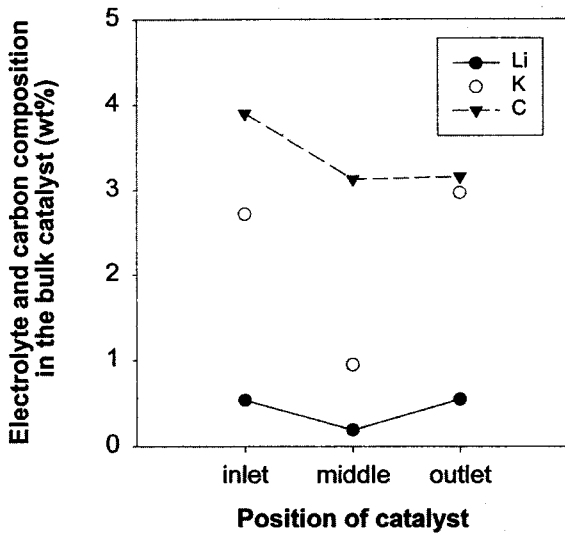


Figure 11. Electrolyte contamination and carbon deposition in the catalyst depending on the packed position (operating time: 100 hrs).

의 탄소 침적이 가장 많이 일어나고 이에 따라 입구부의 물리흡착에 의한 표면적 감소의 원인이 된다. 중간부와 출구부의 탄소 생성도 비슷한 값을 보이나 전해질 성분인 칼륨은 입구와 중간부에선 0.23 wt %와 0.21 wt %, 리튬인 경우 0.04 wt %와 0.02 wt %로 적은 양이 피복되지만 출구부에서의 값은 1.45 wt %와 0.14 wt %로 출구부의 전해질 피복이 가장 큼을 알 수 있다. 따라서 출구부의 화학흡착에 의한 활성점이 현저히 감소한다. Figure 11을 보면 100시간 경과 후의 촉매 피복 정도는 입구부에서 24시간 경과 후의 촉매의 피복 정도에 비해 현저하게 증가함을 볼 수 있다. 입구부에서 개질 반응의 90%가 일어나므로 탄소 피복이 높아지고 가장 활발한 전극 반응이 일어나므로 이를 위해 많은 전해질이 이쪽으로 이동하여 촉매를 피복시킨다. 반면 출구부분은 개질 반응과 전극반응이 약하게 일어나지만 온도가 입구부보다 30 K 높으므로

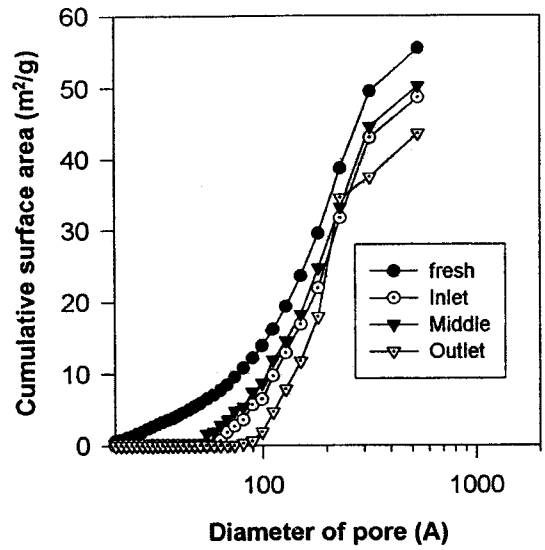


Figure 12. Changes of cumulative surface area of catalyst depending on the packed position (operating time: 24 hrs).

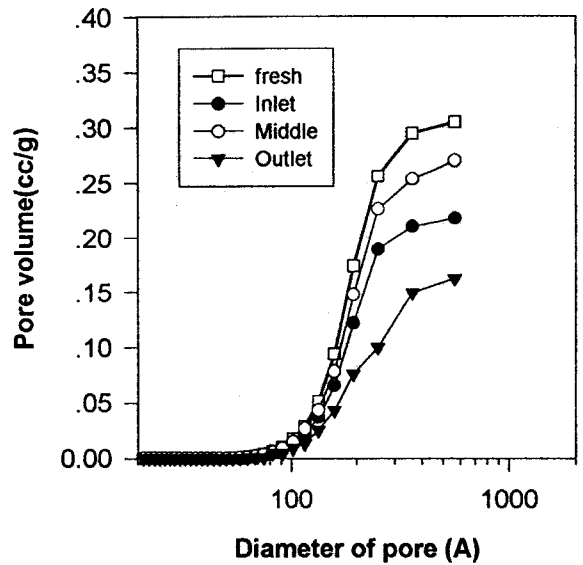


Figure 13. Changes of pore volume of the catalyst depending on the packed position (operating time: 24 hrs).

초기부터 많은 양의 전해질 피복이 일어나지만 운전 시간에 따른 촉매의 피복량은 입구부 촉매에 비해 훨씬 작다. Figures 12와 13에 24시간 경과 후 촉매의 표면적과 기공 분포의 변화를 보여주고 있으며 100 Å 이하의 기공들은 전해질의 영향으로 가장 먼저 피복을 입게 된다. 300 Å 이상의 큰 기공들의 부피 감소는 표면적 감소에 비해 상대적으로 큰데 이는 전해질이 기공을 막아버리는 것이며, 기공의 부피는 감소하지만 촉매 상에 침적된 전해질 자체의 표면적도 증가되는 이유로 표면적의 감소는 상대적으로 작다.

5. 결 론

전극 입구부분에 충전된 개질 촉매는 2차원 공정모사를 통해 확인된 것처럼 메탄-수증기 개질 반응의 전체 90%를 소화해내며 이로 인한 찬 영역의 생성으로 미량의 탄소에 의해 침적되며 가장

높은 전극반응이 수반되어 점점 전해질의 피독량도 증가하여 운전 시간이 증가할수록 가장 급격하게 탄소와 전해질의 피독을 입게 된다. 전극 중간부의 촉매는 메탄-수증기 개질반응에 대한 참여는 거의 없으며 전극반응도 평균값을 보이고 온도도 평균온도를 보이고 있어 적당한 탄소침적과 전해질의 피독을 입는다. 출구부의 촉매는 메탄-수증기 개질 반응에 거의 참여하지 않으며 이 부분에서는 수성가스 전환반응이 일어나지만 입구부분의 온도보다 30 K가 높으므로 운전 초기부터 상대적으로 전해질의 피독을 많이 받게 되어 활성점 감퇴가 크게 일어난다. 결국 단위전지 조업 중 전지위치에 따른 촉매의 피독 정도가 다르고, 모사를 통한 결과로부터 전극 내 위치에 따라 불균일한 개질 반응과 전극 반응이 일어남을 알 수 있었고 이를 바탕으로 좀더 개선된 직접 내부 개질형 연료전지의 설계 및 개선 방향을 제시할 수 있겠다.

참 고 문 헌

1. L. J. M. J. Blomen and M. N. Murgerwa, *Fuel cell Systems*, Plenum Press, London (1993).
2. J. R. Rostrup-Nielsen, *Catalytic Steam Reforming*, Springer-Verlag, Berlin (1984).
3. D. Shore, H. Maru, I. Uchida, and J. R. Selman, *Carbonate Fuel Cell Technology*, The Electrochemical Society Inc(1993).
4. J. R. Rostrup-Nielsen and L. J. Christiansen, *Applied Catalysis A: General*, **126**, 381(1995).
5. T. Mori, K. Higashiyama, and S. Yoshioka, *J. of Electrochem. Soc.*, **136**, 2230(1989).
6. 위정호, 전해수, *화학공학*, **35**, 419(1997).
7. D. Simon and E. Bigot, *Surf. Sci.*, **306**, 459(1994).
8. S. Carvallaro, S. Freni, R. Cannistraci, and M. Aquino, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 182(1992).
9. C. Y. Yuh and J. R. Selman, *J. of Electrochem. Soc.*, **138**, 3642(1991).
10. L. W. Thomas and G. Wilemski, *J. of Electrochem. Soc.*, **130**, 48(1983).
11. 삼성중공업(주) 중앙연구소, "2KW급 용융 탄산염 연료전지 스택 제조 기술개발 1차년도 보고서", 통상산업부(1996).
12. *JANAF Thermodynamics Tables*, 3rd Ed., J. of Physical and Chemical Reference Data(1985).