

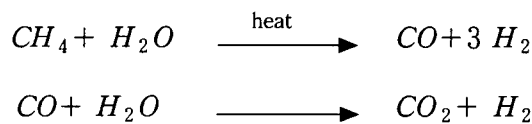
메탄올 직접개질 용융탄산염 연료전지(MCFC) Direct Methanol Reforming MCFC

하명주, 남석우, 한중희, 윤성필, 임태훈, 홍성안, 김우식*
한국과학기술연구원 전지/연료전지 연구 센터
*경희대학교 화학공학과

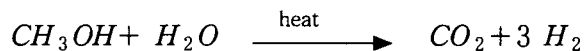
1. 서론

연료전지는 연료가 가지고 있는 화학에너지를 전기화학반응을 이용해 직접 전기에너지로 변환시키는 장치로 기존 장치에 비해 높은 효율과 환경친화성을 가진다. 연료전지는 사용되는 전해질의 종류에 따라 인산형(PAFC), 용융탄산염(MCFC), 고체 산화물형(SOFC), 고분자 전해질형(PEMFC)등으로 구분할 수 있다. 그 중 특히 용융탄산염 연료전지(MCFC)는 650°C의 고온에서 운전되기 때문에 전극재료로 백금 대신에 저렴한 니켈의 사용을 가능케 하여 경제적인 면에서 유리하며, 별도로 외부의 연료개질기 없이 연료전지 내부에서 전기화학반응과 연료의 개질반응을 동시에 진행시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.

내부 개질에 많이 사용되는 연료인 메탄올의 경우를 보면 다음과 같은 반응에 의해 수소가 생성된다[1].



위 반응은 용융탄산염 연료전지 내에서 일어날 경우 개질 반응을 가속화시키기 위하여 별도의 촉매가 필요하며, 연료전지 내에 촉매판을 설치해야 하므로 분리판의 구조가 복잡해진다. 이에 비해 메탄올을 이용한 수증기개질 반응은 보다 낮은 온도에서 일어나며[2, 3], 650°C에서 작동되는 용융탄산염 연료전지의 경우 연료극(anode)으로 사용되는 Ni표면에서 다음과 같은 개질 반응이 일어날 수 있다



이에 본 연구에서는 메탄올을 별도의 촉매 없이 용융탄산염 연료전지(MCFC)의 연료극(anode)에 직접 주입시켜 연료전지 내부의 고온을 이용

한 개질 반응을 통하여 단위전지를 운전하였으며, 운전 조건에 따른 성능 변화를 연구하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용된 단위전지는 Ni-Cr 연료극, NiO 공기극, LiAlO₃ matrix 그리고 Li₂CO₃/K₂CO₃ 전해질로 구성되었으며, 전극의 유효면적은 100cm²이었다. 이와 같이 구성된 단위전지를 본 실험실에서 확립한 전처리 승온 과정을 통하여 승온한 후, 650℃에서 운전하였다. 공기극 가스로는 공기와 CO₂를 70:30으로 혼합한 가스를 사용하였고, 이 때 유속은 전류 밀도 150mA/cm²에서 가스 이용율 0.4가 되도록 조절하였다. 연료극에는 메탄올을 직접 주입하는 내부 개질 방식과 메탄올을 외부 개질기에서 개질한 후, 개질가스를 주입하는 외부 개질 방식을 사용하여 그 성능을 비교하였다.

2.1 내부 개질 방식

내부 개질 방식에서는 별도의 촉매 없이 메탄올을 직접 용융탄산염 연료전지의 연료극에 주입하여 단위전지를 운전하였다. 우선 메탄올과 물을 1:1.5로 혼합한 메탄올 수용액을 펌프를 통해 단위전지 외부에 있는 기화기로 공급하여 기화시켰으며, 이때 기화기의 온도는 250-300℃로 유지되었다. 기화기를 통과한 메탄올과 물의 혼합 가스는 연료극으로 직접 공급되었으며, 이 때 10%의 물을 함유한 CO₂를 15ml/min.의 유속으로 흘려 메탄올의 공급을 원활하게 하였다. 메탄올의 유입량에 따른 성능변화를 알아보기 위해 기화기에 유입되는 메탄올 수용액의 유량을 0.3, 0.6 그리고 0.9ml/min.으로 각각 변화시켜 가며 성능을 측정하였다. 단위전지의 성능은 전류밀도를 각각 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300mA/cm²으로 변화시키면서 측정하였다..

2.2 외부 개질 방식

외부 개질 방식에서는 메탄올을 단위전지 외부에 별도로 설치된 개질기에서 개질한 후, 연료극에 공급하여 단위전지를 운전하였다. 우선 메탄올 수용액을 위에 기술한 기화기에서 기화시킨 후, 개질기로 공급하였다. 메탄올 수용액의 유량은 0.6ml/min.으로 고정하였으며 메탄올과 물의 비율은 1:1.5로 내부 개질형과 같게 하였다. 수증기 개질 반응을 이용한 개질기는 pellet 형태의 Cu계열 상용 촉매(BASF)를 충전한 충전탑 형태의 반응기로

촉매 충전량은 20g이었으며 반응 온도는 280℃였다. 개질기에서 생성된 개질 가스는 내부 개질형과 마찬가지로 10%의 물을 함유한 CO₂와 함께 단위전지의 연료극으로 공급되었다. 이와 같이 외부 개질 방식으로 운전된 전지의 성능은 내부 개질 형과의 비교를 위해 전류밀도를 변화시키며 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 내부 개질형과 외부 개질형의 성능 비교

Fig.1은 내부 개질형 단위전지의 성능과 외부 개질형 단위전지의 성능을 전류밀도에 따라 나타낸 그림이다. 단위전지의 성능은 외부 개질형보다 내부개질형이 다소 낮은 것으로 측정되어졌다. 두 가지 개질 형태에 따른 성능의 차이는 전지에 적용되는 전류밀도가 커질수록 더 크게 나타났다. 이와 같이 내부 개질형의 성능이 외부 개질형에 비해 낮은 이유는 연료극의 Ni표면에서의 수증기 개질 반응이 Cu 개질 촉매에 의한 개질 반응에 비해 그 효율이 떨어지기 때문이다. 뿐만 아니라 단위전지 입·출구간의 농도차이에 의한 반응물의 농도구배 차이도 큰 영향을 미친다. 즉, 개질기를 통한 반응에의 메탄올의 전환율이 100%에 가깝다고 가정한다면, 단위전지의 입구 부분에서는 H₂만이 전극반응에 참여하게 된다. 이에 비해 기화기를 통해 메탄올을 직접 전지의 입구로 주입한 경우에는 펌프의 주기적인 공급으로 인하여 단위전지의 전체 전극표면에서 메탄올의 고른 분배가 진행되지 못하게 되며, 이로 인하여 여기에서 생성되는 수소의 생성량 또한 고르지 못하게 되는 결과를 초래하게 되었다. 그로 인하여 전극에서의 수소 소모량도 일정치 못하여 전체적으로 성능의 저하를 가져왔다고 할 수 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위한 방법으로 CO₂를 전지의 입구 부분에 추가로 주입하여 메탄올의 이동을 원활히 하려 하였으나 결과에 그다지 큰 영향을 미치지 못했다.

3.2 메탄올의 유량에 따른 비교분석

Fig. 2는 메탄올 유량에 따라 각 전류밀도에 따른 내부 개질형 단위전지의 성능을 나타낸 그림이다. 유량이 0.3ml/min.인 경우 전류 밀도 150mA/cm² 이후에서 성능이 급격히 떨어짐을 볼 수 있다. 이는 메탄올을 유입량이 부족하여 개질 반응에서 생성되는 수소의 생성량이 전극 반응에 필요한 수소를 충분히 공급하지 못했기 때문이다. 반면에 메탄올 유량이

0.6ml/min. 인 경우와 0.9ml/min.인 경우의 성능 차이는 크지 않음을 알 수 있다. 따라서 메탄올의 유량을 0.6ml/min.이상 유지하면 본 실험 조건에서의 전극 반응에 요구되는 양 이상의 충분한 수소를 생산할 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결론

메탄올을 연료로한 용융탄산염 연료전지를 내부 개질형과 외부개질형으로 운전하였다. 내부 개질형과 외부개질형 단위전지의 성능차이는 그다지 크지 않은 것으로 나타났으며, 메탄올의 유량을 0.6ml/min. 이상으로 유지하면 전극 반응에 필요한 수소를 충분히 공급할 수 있었다. 본 실험을 통해 메탄올을 개질기를 통하지 않고 Ni 전극 표면에서의 개질 반응으로도 단위전지를 운전할 수 있는 충분한 가능성을 발견하였다.

5. 참고문헌

- [1] S. Cavallaro, S. Freni, Int. J. Hydrogen Energy 21(1996) 465-469
- [2] J. Han, I.S. Kim, K.S. Choi, J. Power Sources 86(2000) 223-227
- [3] M.S. Mainwright, D.L. Trimm, Catalysis Today 23(1995) 29-42

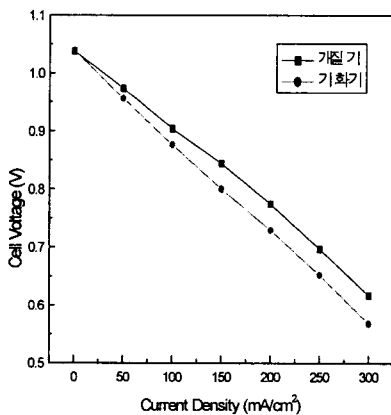


Fig.1 장치에 따른 성능변화

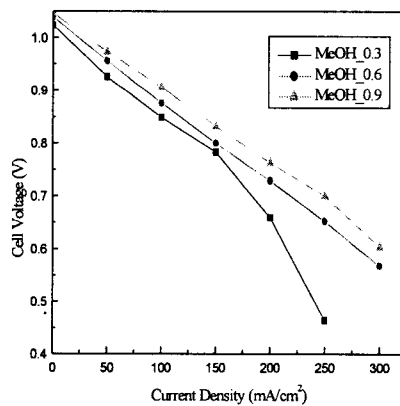


Fig.2 Methanol의 유량에 따른 성능변화