

연료전지용 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ 계의 산소투과특성 및 메탄부분산화반응
Oxygen Permeation and Partial Oxidation of Methane using
 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ for Fuel Cell

이기성, 이승영*, 이시우**, 김종원, 이상국

한국에너지기술연구원, *충남대학교 금속공학과, **한국과학기술원 재료공학과

1. 서론

연료전지(fuel cell)는 연료기체가 소유하고 있는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환장치이며, 특히 고체산화물형 연료전지(SOFC)는 연료극의 연료로써 H_2 , CH_4 , 석탄가스, 메탄올, 나프타 등 다양한 연료를 사용할 수 있다는 특징이 있다[1]. 최근에는 중, 저온 작동형 연료전지의 개발필요성이 높아짐에 따라 작동온도의 감소에 따른 효율의 감소를 동시에 해결해야 할 과제가 중요시되고 있으며, 따라서 Ga성분이 포함된 페롭스카이트상의 혼합전도체를 전해질로 이용하는 연구가 활발히 이루어지고 있다[2].

한편 산소이온만을 투과시킬 수 있는 세라믹 분리막을 활용하여 천연가스(주로 CH_4)를 합성가스($\text{CO}+\text{H}_2$)로 개질시키는 기술에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있는데 이는 이러한 기술의 개발로 천연가스로부터 유용한 연료를 경제적으로 전환시키는 것이 가능하기 때문이다[3,4].

본 연구에서는 고체산화물형 연료전지에 사용될 수 있는 페롭스카이트상의 혼합 이온전도체인 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ (이하 LSGF 합)의 조성을 합성하여, 산소만을 선택적으로 투과시킬 때의 투과율을 측정하였고 이러한 특성을 활용하여[5] 메탄의 부분산화반응 실험을 수행하였다. Fig. 1에 산소투과 분리막을 이용한 부분산화반응의 모식도와 반응식을 나타내었다.

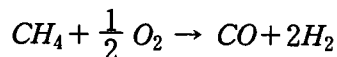
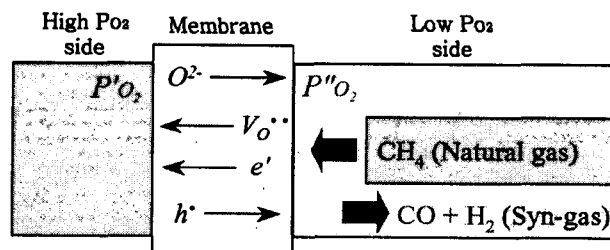


Fig. 1 Schematic diagram of partial oxidation using $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$.

2. 실험 방법

먼저 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ 의 조성을 갖는 산화물 분말을 고상반응법을 통하여 합성하였다. 출발물질로서 La_2O_3 , SrCO_3 , Ga_2O_3 , 및 Fe_2O_3 을 몰 비율에 따라 칭량한 후, 24시간 습식 ball milling하여 분쇄 및 혼합하였다. LSGF의 혼합분말을 1250°C 에서 5시간동안 하소하여 페롭스카이트 단일상을 합성하였으며, 일축가압과 냉간정수압(CIP)을 통해 disk형태로 성형한 후, 1400°C 이상의 온도에서 소결하였다. 산소투과과정의 표면반응촉매로서 LaSrCoO_3 (이하 LSC)을, 메탄 부분산화반응의 촉매로서 Ni를 선정하였으며, 유기물이 함유된 paste로부터 소결체의 표면에 screen printing법으로 코팅하였다. 이 때 코팅층의 미세구조를 달리하기 위하여 후열처리 온도를 $800^\circ\text{C} \sim 1250^\circ\text{C}$ 의 범위 내에서 변화시켰다. 또한, 주사전자현미경(SEM)으로 소결체의 미세구조를 관찰하였다.

Fig. 2에 모식적으로 나타낸 측정장치에서 메탄분압, 산소분압, 반응온도등을 조절하면서 산소투과유속 및 메탄의 부분산화반응을 통해 생성된 가스의 양을 측정하였다. 측정을 위한 시편은 지름 20mm 및 두께 1.7mm의 디스크 형태로 제작하였으며, 표면을 $10\mu\text{m}$ 까지 미세연마하였고, 링형태의 Ag를 이용하여 씌워하였다. 산소투과유속 측정을 위해, 시편 윗부분에서는 He를 $115\text{ml}/\text{min}$ 의 유속으로, 시편 아랫부분에서는 공기를 $100\text{ml}/\text{min}$ 의 유속으로 흘려주었다. 선택적으로 투과된 산소의 양은 기체크로마토그래피(GC)를 이용하여 측정하였다. 또한, 메탄의 부분산화 반응으로부터 생성된 가스의 양을 측정하기 위해 시편 윗부분에서는 메탄과 He을, 시편 아랫부분에서는 공기를 흘려주며 950°C 에서 생성되는 기체를 GC를 이용하여 분석하였으며 메탄 전환율(Conversion of CH_4)과 H_2 및 CO 의 수율(yield), CO 선택도(Selectivity of CO)를 평가하였다. 분석방법은 다음 식 (1)~(4)에 나타내었다.

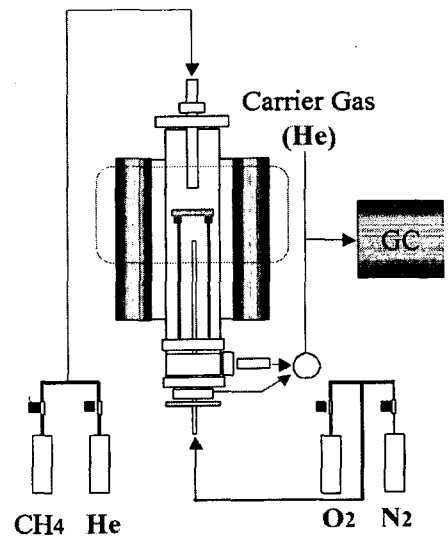


Fig. 2 Schematic diagram of the membrane reaction apparatus.

$$\text{메탄전환율}(\%) = (\text{CH}_4, \text{in} - \text{CH}_4, \text{out})/\text{CH}_4, \text{in} \quad (1)$$

$$\text{CO 수율}(\%) = \text{CO}, \text{out}/\text{CH}_4, \text{in} \quad (2)$$

$$\text{H}_2 \text{ 수율}(\%) = \text{H}_2, \text{out}/2\text{CH}_4, \text{in} \quad (3)$$

$$\text{CO 선택도}(\%) = \text{CO}, \text{out}/(\text{CO}_2, \text{out} + \text{CO}, \text{out}) \quad (4)$$

3. 결과 및 고찰

표면에서의 산소분자-이온간의 교환반응이 우수한 것으로 알려진 LSC를 LSGF의 양 표면에 코팅하여 측정된 산소투과 유속의 온도에 따른 변화를 LSC로 코팅되지 않은 LSGF의 데이터와 함께 Fig. 3에 나타내었다. 그래프에서 알 수 있는 바와 같이 작동온도가 증가함에 따라 산소투과율이 증가하였고, LSGF에 LSC가 코팅됨에 따라 산소투과율이 증가하였다. 한편 서로 다른 미세구조를 갖는 LSC 코팅층을 도입하여 이를 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Porous하게 코팅된 경우 표면 위에서 미세구조를 관찰한 결과 큰 기공들이 형성되어 있음을 알 수 있고 측면에서 관찰한 결과 $5\mu\text{m}$ 이하의 다공성 코팅층이 균일하게 도포되어 있음을 알 수 있다. 또한 치밀하게 코팅된 미세구조를 그림에서 확인할 수 있다. 이와 같이 서로 다른 미세구조로 코팅된 경우 Fig. 3에서와 같이 서로 다른 산소투과특성을 나타내었다. 즉 보다 다공성을 갖는 LSC층이 코팅됨(P-LSC/GF)에 따라 산소투과율이 크게 증가하여, 최고 950°C 에서 약 $0.5\text{ml}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ 의 값을 나타내었다. 이러한 결과는 LSGF계 자체로서는 재료 내부에서의 산소이온의 확산속도는 크나, 표면 교환반응속도는 매우 낮기 때문으로 생각된다.

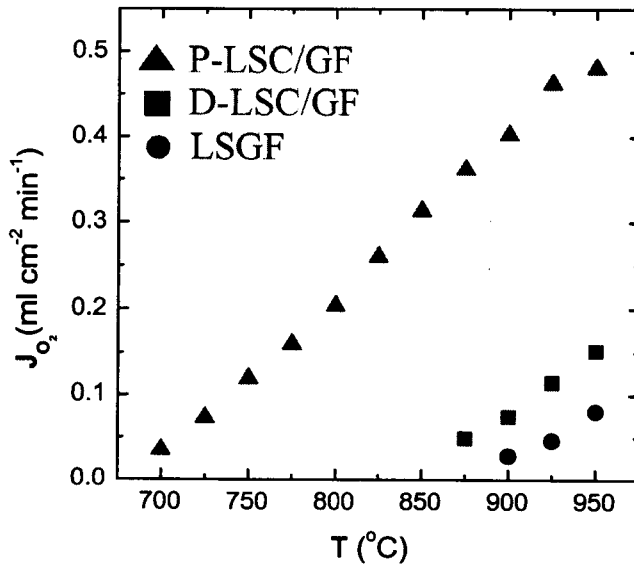


Fig. 3 Oxygen Permeation of uncoated LSGF and LSC coated LSGF.

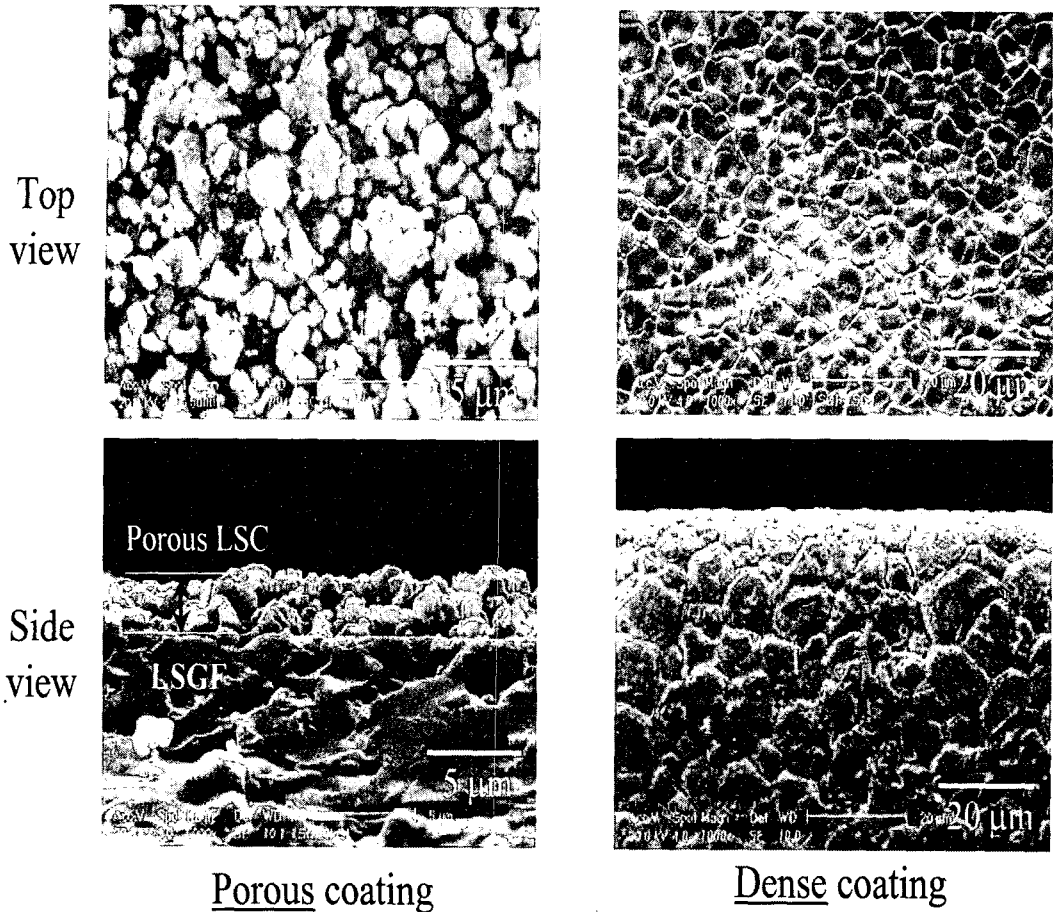


Fig. 4 Morphology of LSC Coated LSGF.

Fig.5는 서로 다른 소결온도에서 제조된 LSGF의 미세구조를 나타낸다. 각각 1400℃와 1500℃에서 소결한 시편 모두 97.5% 이상의 높은 상대밀도를 나타내었으나, 입경의 크기는 크게 차이를 나타내어 보다 높은 소결온도에서 소결한 경우 조대한 입자로 구성된 미세구조를 나타내었다. Fig.6은 위와 같이 서로 다른 미세구조를 갖는 LSGF 시편의 산소투과유속을 측정한 결과로서, 입경이 크고 상대적으로 입계의 분율이 적은 1500℃ 소결시편이 1400℃ 소결시편에 비해 전 온도범위에서 높은 산소투과유속을 나타내고 있다. 이온전도성 산화물의 경우 산화물 내부에서의 산소는 이온의 형태로 전도되는데, 그 경로는 주로 결정립 내부가 되므로 산소이온전도의 장애물이 될 수 있는 입계의 분율이 상대적으로 적은 경우에 투과유속이 높게 측정되는 것으로 생각된다[6].

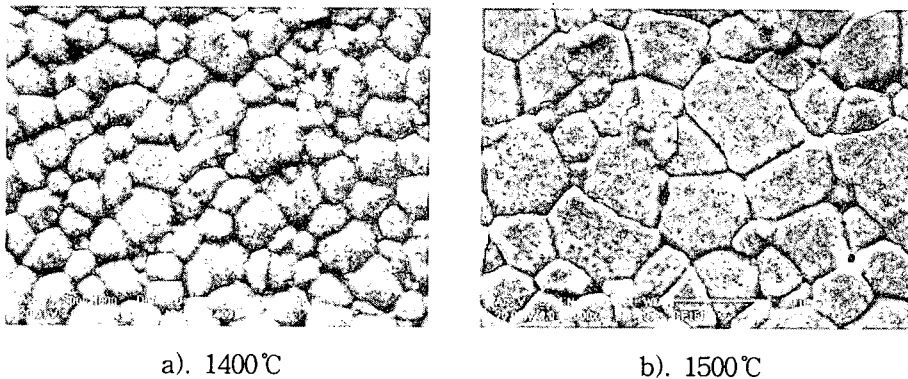


Fig. 5 Microstructure of LSGF sintered at different temperature.

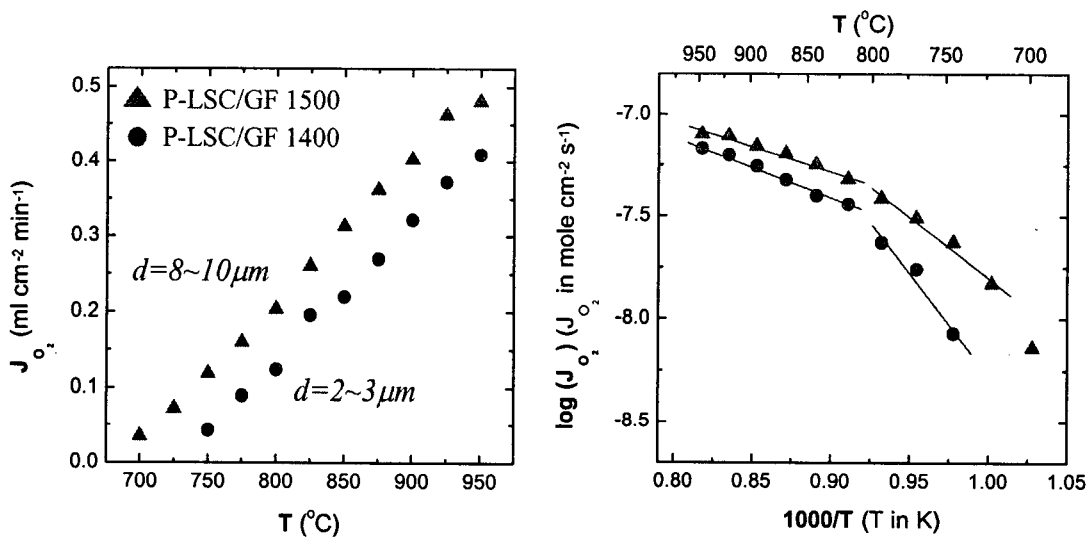


Fig. 6 Oxygen permeability of LSGF sintered at different temperature.

제조된 디스크 형상의 소결체를 이용하여 메탄 부분산화반응을 행한 결과를 Table 1에 나타내었다. 부분산화반응의 촉매로 알려진 Ni 금속을 소결체의 환원분위기층에 코팅하고, 공기층에는 다공성 LSC를 코팅한 시편(Ni/GF/LSC)에 대하여 H₂의 생성율, CO의 선택도, CH₄의 전환율을 계산하였으며 그 결과 메탄전환율은 50%이상, 합성가스의 수율은 40%이상, CO의 선택도는 거의 100%이었다.

Table 1 Results of Partial Oxidation of Methane using LSGF membrane.

H ₂ / yield	CO / yield	CH ₄ / conversion
46.2	41.7	50.8

4. 결 론

고상반응법을 통해 LSGF 페롭스카이트 분말을 합성하여 디스크 형태의 소결체를 제조하였다. 소결온도에 따라 결정립의 크기는 증가하는 경향을 나타내었으며, 최대의 상대밀도를 갖는 온도범위를 결정할 수 있었다. LSC 코팅층, LSGF 결정립의 크기 및 입계분율은 산소 투과유속에 영향을 끼쳐, 높은 상대밀도를 갖는 조건에서 결정립이 크고 입계의 분율이 적은 경우와 다공성을 함유한 LSC층이 코팅될 경우 높은 투과유속을 나타내어 최고 약 0.5ml/min·cm²의 투과율을 나타내었다. 또한, 제조된 산소투과 분리막을 사용한 메탄의 부분산화반응 실험결과 50%이상의 CH₄ 전환율과 40%이상의 수율을 갖는 CO 및 H₂ 합성가스를 얻을 수 있었다.

5. 참고 문헌

1. N. Q. Minh and Takehiko, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cell ", Elsevier Science.
2. T. Ishihara, Y. Hiei and Y. Takita, Solid State Ionics (1995) 371-375.
3. Y. S. Lin and Y. Zeng, J. Catalysis 164 (1996) 220-231
4. S. Cavallaro, S. Freni, Int. J. Hydrogen Energy 21(1996) 465-469
5. Paul N. Dyer, Christopher M. Chen and Douglas L. Bennett, Engineering development of ceramic membrane reactor systems for converting natural gas to hydrogen and synthesis gas for liquid transportation fuels, Air Products and Chemicals, Inc. 1999 NREL/C570-26938.
6. Tschope, E. Sommer, R. Birringer, Solid State Ionics, 139 (2001) 255