

# 탄화수소계 연료를 이용한 고체산화물 연료전지의 운전특성

홍성철, 김계동\*, 박달령\*, 최정환\*, 조영아\*, 박종원\*, 이대환\*, 김원중

서울시립대학교, \*한국가스공사

## Operation Properties of Solid Oxide Fuel Cells with Hydrocarbon Fuels

Sung-Chol Hong, Jae-Dong Kim\*, Dal-Ryung Park\*, Jung-Hwan Choi\*,

Young-Ah Cho\*, Jong-Won Park\*, Dae-Hwan Lee\*, Won-Joong Kim

University of Seoul, \* Korea Gas Corporation

### 1. 서론

연료전지는 산화제와 연료의 전기화학적 반응에 의하여 연료로부터 직접적으로 전기를 발생시키는 장치이다. 즉 연료의 화학에너지를 열·기계적인 에너지로의 전환 과정 없이 전기에너지로 직접 전환하기 때문에 매우 높은 효율을 얻을 수 있다.

현재까지 개발된 연료전지는 사용되는 전해질의 종류에 따라 인산형 연료전지(PAFC), 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC), 용융탄산염 연료전지(MCFC), 고체산화물 연료전지(SOFC)의 네가지로 크게 분류된다. 이 중에서 구성소재가 모두 고체로 이루어진 고체산화물 연료전지는 효율이 가장 높을 뿐만 아니라, 가스터빈과의 열병합발전에 의하여 효율을 85% 이상까지 향상시킬 수 있다[1, 2].

연료전지의 다른 장점은 환경친화성이 크다는 것이다. 화력발전은 화석연료의 소각이 기본이 되는 공정이므로, 그에 따른 부산물인 CO, 질소화합물, 황화합물, 분진 등은 심각한 문제가 되는 공해물질이다. 세계적으로 이 같은 공해물질로 인한 기상이변으로 공해물질을 규제해야한다는 여론이 팽배해져있다. 그러나, 연료전지 시스템의 경우 카르노사이클을 거치지 않기 때문에 효율이 높고, 전기화학반응에 의하여 전기가 생산되기 때문에 질소화합물과 황화합물, 분진 등의 발생은 거의 없고, CO<sub>2</sub>의 경우에도 기존 발전에 비하여 30%가량 적게 발생시키는 장점이 있다.

본 논문에서는 차세대 연료전지로서 각광을 받고 있는 SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)에 대하여 연구를 진행하였다. SOFC는 800°C의 고온에서 작동되므로 연료선택의 다양성을 가지고 있다. SOFC의 경우 작동온도가 800°C로 높기 때문에 일산화탄소가 연료로 사용이 가능하고, 최근에는 연료처리장치가 없이 메탄같은 탄화수소계의 연료를 직접 스택에 공급하여 작동시키는 연구도 진행 중에 있다[3, 4]. 이에 따라 본 논문에서는 연료로 수소, 일산화탄소, 메탄을 사용하여 탄화수소계의 연료가 SOFC에 미치는 영향을 평가하였고, 작동조건에 따른 특성 평가를 진행하였다.

### 2. 실험 및 방법

실험에 사용된 cell은 InDec에서 제조된 연료극 지지형 고체산화물 연료전지(anode supported solid oxide fuel cells)를 사용하였다. Cell을 측정하기 위해서 지지체 역할 및 가스 주입을 위한 홀더를 사용하게 되는데, 단전지는 인코넬 홀더에 형성된 유로에 올려진다. 공기극 쪽의 current collector로는 Pt mesh(0.076mm dia., 80mesh)가 사용되었으며, 연료극 쪽에는 Ni mesh(0.114mm dia., 100mesh)가 사용되었다. Cell을 인코넬 홀더에 설치한 다음 box furnace에 설치하여 운전하였다.

Cell 특성 측정은 800°C에서 공기극 가스로는 air, 혹은 산소, 연료극 가스로는 수소, 메탄, 혹은 일산화탄소 가스를 사용하여 측정하였다. I-V(current-voltage) 특성 측정은 electronic loader(HP 6050A)를 사용하여 측정하였으며, 탄화수소계 연료에 따른 반응특성 분석을 위하

여 gas chromatograph를 이용하여 배가스 성분을 분석하였다. 또한 임피던스(Solatron 1260)를 이용하여 탄화수소계 연료 사용에 따른 carbon deposition의 영향을 알아보았다.

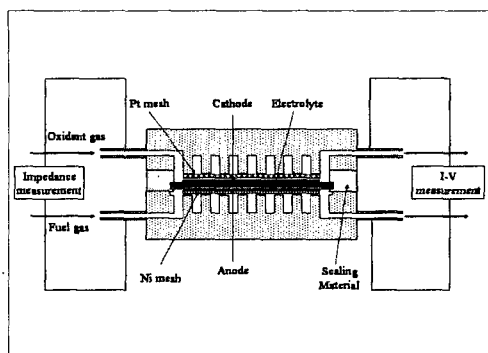


Fig. 1. Schematic of a planar SOFC test system.

### 3. 결과 및 토의

SOFC의 가장 큰 특징은 다른 연료전지와 달리 고온에서 작동하기 때문에 메탄과 같은 carbon-based fuels을 개질 장치 없이 직접 연료로 사용할 수 있다는 것이다. 연료의 변화에 따른 SOFC의 성능 변화를 알아보기 위하여 연료극 가스를 각각 수소, 메탄, 일산화탄소로 변화시켜 가면서 측정을 해보았다.

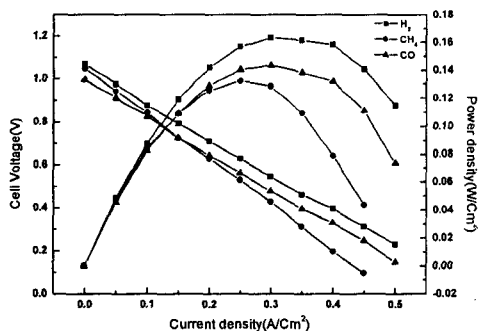


Fig. 2. Cell performance with H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO

Fig. 2에서 보듯이 각각의 가스에 대한 운전특성은 다소 차이를 보인다. 수소에서 가장 높은 특성을 나타내었으며, 메탄에서 가장 낮은 특성을 나타내었다. 그러나 탄화수소계 연료를 직접 연료로 사용할 경우 carbon deposition을 막는 것이 필요하다. Methane pyrolysis나 carbon monoxide disproportionation 반응[3]에 의하여 carbon deposition이 일어날 경우, 생성된 carbon은 연료극의 표면에 존재하는 Ni metal 표면에 흡착하여 연료가스가 촉매와 반응하는 것을 막는 역할을 한다.

일반적으로 메탄이나 탄화수소계 연료를 직접 연료로 사용할 경우 가습된 상태로 사용하여 열분해에 의한 carbon deposition을 방지하게 된다. 이 경우 S/C ratio(steam to carbon ratio)를 2이상으로 유지하여 carbon deposition을 막는다. 다른 방법으로는 일정한 전류를 흐르게 하여 전해질을 통해 이동한 산소 이온을 탄화수소계 연료와 반응시켜서 carbon deposition을 막는 방법[4, 5]이다.

일정한 전류를 흐르게 할 경우 반응 특성을 알아보기 위하여 gas chromatograph를 이용

하여 메탄과 일산화탄소에 대한 배가스 분석을 해 보았다.

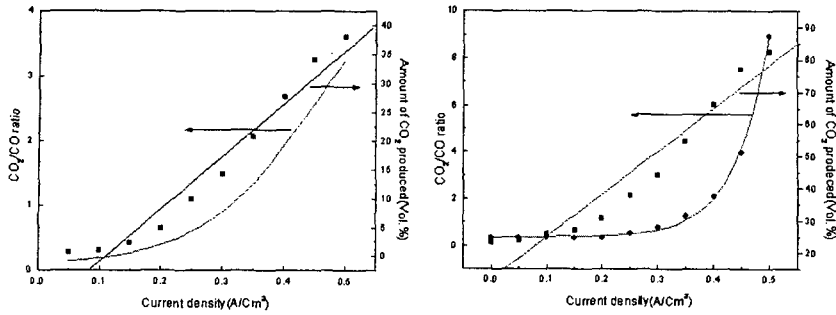


Fig. 3. CO<sub>2</sub> production for CH<sub>4</sub> and CO as a function of current density.

Fig. 3에서 보듯이 CO<sub>2</sub>/CO ratio가 메탄과 일산화탄소 모두에서 일정 전류(200~300mA/Cm<sup>2</sup>) 이상이 되면 급격히 증가하는 경향을 보인다. 이는 이 전류 밀도 이상의 전류를 cell에 흐르게 하였을 경우 효과적으로 carbon deposition을 억제할 수 있음을 보여준다.

일정 전류 밀도 조건에서 cell이 어떠한 영향을 받는지 확인하기 위하여 cell을 각각 수소와 메탄에서 OCV(open circuit voltage)상태와 300mA/Cm<sup>2</sup> 상태에서 운전하여 보았다.

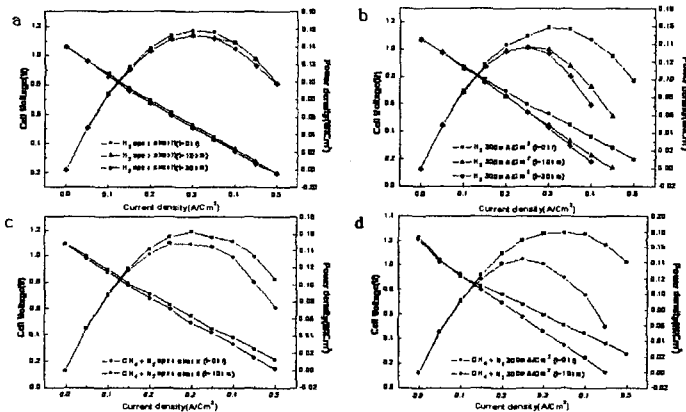


Fig. 4. Cell performance variation at a)OCV, b)300mA/Cm<sup>2</sup> with H<sub>2</sub>, and c)OCV, d)300mA/Cm<sup>2</sup> with CH<sub>4</sub>.

Fig. 4의 (a)와 (b)는 수소를 연료로 하여 운전한 그래프이며, (c)와 (d)는 메탄을 연료로 하여 운전한 그래프이다. 수소에서 OCV 상태(a)로 운전한 그래프는 성능 변화가 거의 일어나지 않은 것을 볼 수 있으며, 300mA/Cm<sup>2</sup>(b)으로 운전한 경우는 일정 시간 경과 후 성능 감소를 확인할 수 있다. 메탄에서는 OCV상태(c)로 운전한 경우는 수소에서와는 달리 성능 감소가 일어났으며, 300mA/Cm<sup>2</sup>(d)으로 운전한 경우는 성능 감소가 더 크게 일어났다. 메탄을 연료로 하여 OCV 상태로 운전한 경우의 성능 감소의 원인은 carbon deposition 때문이다. 이는 OCV상태에서 메탄으로 운전할 경우 시간이 경과함에 따라 cell의 분극저항이 증가하는 것을 임피던스 분석을 통하여 확인할 수 있었다. 그러나 수소와 메탄에서 일정 전류 밀도로 운전하였을 경우, 성능 감소가 일어나는 이유는 이와는 다른 이유로 생각된다. 이는 전해질에 존재하는 pin-hole과 불완전한 sealing 때문이라고 생각된다. Pin-hole이 존재하거나 sealing이 불완전할 경우 fuel cross-over가 발생하게 되고, 공기극쪽으로 연료 가스가 이동하여 공기극 표면에 물을 형성한다. 이 때문에 공기극 표면의 표면 반응이 저하되고, 성

능 저하가 일어나게 된다. 위의 조건으로 운전한 후의 cell의 표면 사진을 Fig. 5에 나타내었다.

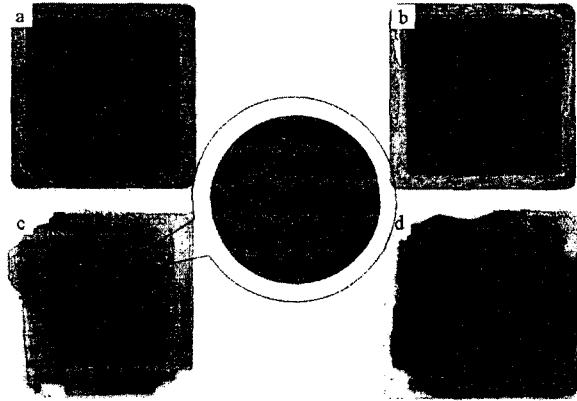


Fig. 5. Image of the cathode and anode surface;  
a)OCV b)300mA/Cm<sup>2</sup> with H<sub>2</sub> and c)OCV  
d)300mA/Cm<sup>2</sup> with CH<sub>4</sub>.

Fig. 5의 (a)와 (b)는 수소에서 OCV 상태와 300mA/Cm<sup>2</sup>으로 운전한 것이며, (c)와 (d)는 메탄에서 OCV 상태와 300mA/Cm<sup>2</sup>으로 운전한 것이다. Fig. 5의 (a)와 (b)를 비교해보면 300mA/Cm<sup>2</sup>으로 운전한 경우 공기극 표면에 물이 더 많이 생성되었음을 확인할 수 있다. 이는 메탄에서도 같은 현상을 나타내었다. 또한 메탄에서 OCV 상태로 운전한 경우(c)는 300mA/Cm<sup>2</sup>으로 운전(d)한 경우보다 carbon deposition이 더 많이 일어났음을 확인할 수 있다. 위의 결과로부터 탄화수소계 연료를 사용하여 연료전지를 운전할 경우 일정 전류밀도 상태에서 효과적으로 carbon deposition을 억제할 수 있으나, 이를 위해서는 보다 치밀한 전해질 제조나 완벽한 sealing이 선행되어야 할 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

탄화수소계 연료인 메탄과 일산화탄소를 이용하여 SOFC를 운전한 결과, gas chromatograph를 이용하여 CO<sub>2</sub>/CO ratio가 일정 전류밀도(200~300mA/Cm<sup>2</sup>)에서 급격히 증가함을 보였다. 위의 결과를 바탕으로 SOFC를 일정 전류 밀도에서 메탄을 연료로 하여 운전한 결과 carbon deposition이 없이 운전 가능함을 확인할 수 있었다. 그러나 이 경우 치밀한 전해질 제조 및 sealing이 선행되어야 할 것으로 생각된다.

#### 5. 참고문헌

1. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," J. Am. Ceram. Soc., 1993, 76(3), pp. 563-558.
2. N. Q. Minh and Takehiko, " Science and Technology of Ceramic Fuel Cell," Elsevier Science B.V., 1995, pp.1-2.
3. E. P. Murray, T. Tsai and S. A. Barnett, "A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode, " Nature, 1999, 400, pp.649-651.
4. S. D. Park, J. M. Vohs and R. J. Gorte, "Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell" Nature, 2000, 404, pp.265-267.
5. J. H. Koh, Y. S. You, J. W. Park, H. C. Lim, "Carbon deposition and cell performance of Ni-YSZ anode support SOFC with methane fuel", Solid State Ionics, 2002, 149, pp.157-166.