

교차류형 100W급 용융탄산염 연료전지 스택 장기운전평가

임희천, 설진호, 류철성, 이창우, 홍성안*
한전 전력연구원 연료전지연구팀
대전광역시 유성구 문지동 103-16
* 한국과학기술연구원 화공연구부

Evaluation of Long Term Operation of Cross-flow
Molten Carbonate Fuel Cell Stack

H. C. Lim, J. H. Seol, C. S. Ryu, C. W. Lee and S. A. Hong*

Fuel Cell Project Team, KEPRI
Division of Chemical Engineering, KIST*

요 약

차세대의 새로운 발전방식인 용융탄산염형 연료전지 시스템개발 사업중 실용 스택개발을 위하여 전극유효면적이 100cm²인 단위전지를 10단 적층한 Cross Flow형 MCFC스택을 제작하고 2성능측정설비를 구성하여 장기운전시험을 실시하였다. 연료로는 H₂/CO₂/H₂O의 비율을 72%/18%/10%로 조성한 가스를 이용하고 산화제가스로는 O₂/CO₂ 및 Air/CO₂ 비율이 33%/67%, 70%/30%가 되는 가스를 이용하여 운전할때의 초기성능 및 15A(150mA/cm²) 정부하 상태에서의 장기운전시험시의 전압 강하율을 조사하였다. 운전시간 310시간이 경과된 후의 스택전압은 8.39V이었고 이때의 출력은 125.8W를 보여주었다. 한편 1845시간이 경과한후 공기를 산화제로 이용하는 경우 전압은 6.95V로서 출력 104W를 나타내고 있다. 초기성능치에 의한 에너지 변환효율은 이용율이 40%인 경우 29.65%이었고 80%로 증가하는 경우 약 51.5%가 된다. 1840시간의 경과한때 까지의 전압 강하율은 약 52.4mV/1000hr로서 이전의 스택보다는 전압강하율이 감소되고 있으며 스택의 성능 저하의 주요한 요인은 개회로 전압의 저

하로 내부단락등에서 기인하는 것으로 여겨진다. 또한 장기운전시 스택내부에서의 단위전지 전압분포가 균일하지 않음을 알 수 있어 이에 대한 개선을 필요로 한다.

Abstract

A 100kW class stack consisting of 10 molten carbonate fuel cells has been fabricated. Internally manifold stack has been tested for endurance. Each cell in the stack had an electrode area of 100cm² and reactant gases were distributed in each cells in a cross-flow configuration. Initial and long term operation performance of the stack was investigated as a function of gas utilization using a specially designed small scale stack test facility. It was possible to have a stack with an output of more than 100W using an anode gas of 72% H₂/18% CO₂/10%H₂O and cathode gas of 33% O₂/67% CO₂ and 70% Air 30% CO₂. The output and voltage of the stack at a current 15A(150mA/cm²) and gas utilization of 0.4 showed 125.8W and 8.39V respectively by elapsed time of 310 hours operation. In long term operation characteristics, the voltage drop of 52.4mV/1000hour was observed after more than 1,840 hours operation. Among the voltage drop, the OCV loss was highest than other voltage loss such as internal resistance and electrode polarization. Non uniformity of 2voltages and degradation of cell voltage in the stack was observed in according to changing the utilization rate after a long term operation. Further work for increasing the performance prolonging the life of the stack are required.

1. 서론

연료전지발전은 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 직접 발전방식으로 에너지 변환 효율이 높고, 다양한 연료의 사용이 가능하며 공해가 적다는 등의 장점으로 소규모 분산형 전원으로부터 대형 화력발전 대체용 전원 등 다양한 용도로 이용이 가능하다. 이러한 연료전지 발전 중 고온형 연료전지로 불리워지는 용융탄산염형 연료전지 (Molten Carbonate Fuel Cell)는 동작 온도가 650 ℃로 고온에서 동작되기 때문에 석탄을 연료로 사용할 수 있으며 또한 배가스를 이용

하는 복합발전을 통하여 더욱더 높은 효율이 기대되고 있다 [1]. 한전 기술연구원에서는 93년부터 2kW급 MCFC 발전 시스템 개발을 위한 연구를 진행하고 있는데 현재는 소형스택을 통한 장기운전특성시험을 실시하여 연료전지의 기본특성을 파악하고 이에 대한 분석을 통하여 고성능을 갖는 스택 및 시스템의 개발상의 과제도출을 위한 연구를 진행하고 있다 [2]. 본고에서는 이러한 목적을 위하여 설치한 소규모 MCFC스택 운전시험설비를 이용한 Cross-Flow형태의 100W급 스택의 장기운전 시험결과에 대하여 서술하고자 한다.

2. 시험장치 및 방법

2-1 스택

<Fig 1>은 시험용 스택의 구조를 보여주고 있다. MCFC스택은 Cathode, Anode, 전해질로 구성되는 단위전지를 여러장 쌓아 구성하는 것으로 이들을 전기적으로 직렬로 연결하여 필요로 하는 전기를 발생시킨다. 본 실험에 사용된 단위전지는 Anode 와 Cathode 모두 Tape casting 방법에 의하여 제작되었는데, 재료는 Anode가 Ni-10% Cr을 그리고 Cathode는 NiO를 in-situ방법으로 산화시킨 NiO를 사용하였다. Anode와 Cathode 사이에는 전해질로 γ -LiAlO₂ 판에 함침시킨 탄산염 (Li₂CO₃/ K₂CO₃ = 62: 38) 을 이용한다. 전기의 집전체로는 Anode쪽에 Ni Plate를 그리고 Cathode쪽에는 SUS Plate를 이용하며

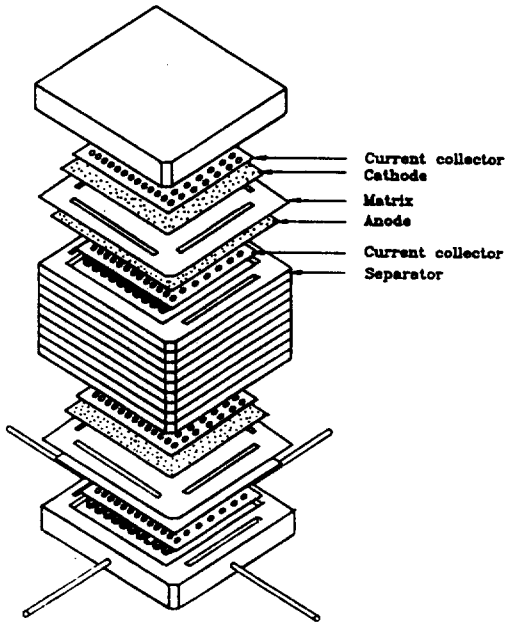


Fig. 1 Configuration of MCFC Stack

양극의 가스의 공급 통로확보 및 분리를 위하여 분리판을 사용한다. 분리판은 SUS 316L을 기계적으로 가공하여 이용하는데 가스공급이 스택내에서 각 단위전지내로 공급될 수 있도록 하는 내부메니폴드(Internal manifold)방식 및 가스흐름 방향은 양극에서 반응가스가 교차되는 Cross-flow 방식이 되도록 제작하였다[3]. 본 실험에 사

<Table 1> Sepecification of MCFC stack

Content	Sepecification
Power	100W
Effective Electrode Area	100cm ² (10cm×10cm)
No. of unit cell	10Cells
Manifold type	Internal Manifold
Gas flow type	Cross flow
Anode	Ni + 10%Cr
Cathode	NiO (In-situ)
Matrix	LiAl ₂ O ₃
Electrolyte	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ =70/30
Separator	SUS 316L
Current collector	Ni(Anode), SUS 310(Cathode)

용된 스택은 유효전극면적이 100cm²인 단위전지를 10매 적층하여 출력목표가 100W가 되도록 제작하여 사용하였다. <Table 1>에 본 실험에 사용된 스택 규격을 나타냈다.

2-2 시험설비

<Fig. 2>는 소규모 스택 운전시험 설비의 구성을 보여주고 있다. 그림에서와 같이 스택성능 시험 장치는 크게 가스공급부, 예열 및 가습부, 스택장착운전부, 배가스처리부 및 제어 및 자료 수집부등으로 구성된다. 가스공급장치는 반응가스인 수소와 산소 그리고 이산화탄소의 정확한

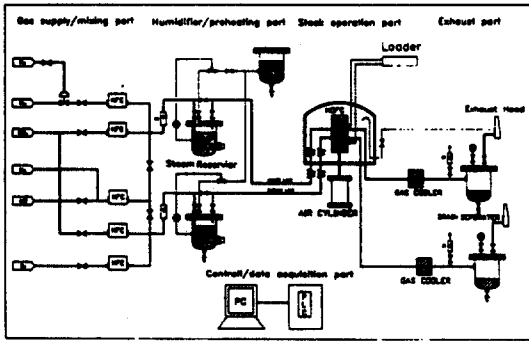


Fig. 2 Flow Diagram of Test Facility

반응유량 조절을 위하여 유량조절기(MFC: Mass Flow Controller)를 설치하였으며, Anode쪽에는 탄소석출을 방지하기 위하여 수증기 공급용 bubbler가 설치되어 있다. 스택의 동작온도는 650℃로서 이 온도를 맞추기 위하여 스택의 상 하판에 Cartridge 형태로 4기의 250W급 전기히터를 설치하였고 양극에 공급되는 가스의 예열을 위하여 가스 공급라인에 라인 전기히터를 설치하였다. 스택의 장착은 스택고정대에 설치하는데 구성요소의 접촉저항의 감소를 위하여 스택의 하부에서 공기실린더에 의하여 1.5 kg/cm²압력이 가해지도록 하였고 가열판 내외부 및 가스공급부를 단열재로 감싸 열손실을 줄여 온도의 분포가 균일화 되도록 하였다. 배가스는 고온이기 때문에 이를 냉각하기 위한 별도의 가스냉각기를 설치하였고 배가스의 조성을 알기위하여 샘플링포트와 기수분리기를 그리고 배기가스용 후드를 설치하여 반응후의 배가스가 안전하게 배출되도록 하였다. 스택의 성능측정을 위하여 정전류 부하장치인 300W급 전자부하(HP 6050)장치를 설치하여 전압을 측정하였다. 제어 및 자료수집부는 제어판넬, PC, 그리고 PLC등으로 구성되어 있는데 유량 및 온도가 PLC에 의하여 자동으로 제어되고 또한 자료의 수집도 동시에 이루어지도록 설

계하였다. 배가스의 조성은 G.C(HP5890)를 통하여 확인하였다.

2-3 성능측정조건 및 변수[4]

MCFC 스택의 성능은 전압 전류의 특성으로서 알 수가 있는데 이러한 전압 전류와의 관계를 온도(T), 압력(P), 연료이용율 및 산화제이용율(U_f, U_o)등과 공급 가스 조성 등에 의하여 영향을 받게된다. MCFC의 가역전압(Reversible potential, E)을 결정하는 Nernst식은 다음과 같게된다.

$$E = E_0 + (RT/2F) \ln (P_{H_2} P_{O_2}^{0.5} / P_{CO_2, CATHODE} / P_{H_2O} P_{CO_2, ANODE}) \quad [1]$$

이식에 의하여 계산된 가역전압 E는 개회로전압 V₀ 와 거의 같게되며 개회로전압은 Anode 및 Cathode에 공급되는 가스의 분압을 통하여 Nernst식에 대입하여 구할 수 있다. 부하를 걸게 되면 스택내의 온도, 압력, 가스의 분포에 따라 각 단위전지내 에서의 전압의 분포가 변화하게 되고 단위전지의 평균 개회로전압 (V_{0,eff})은 공급 가스의 조성에서 구한 개회로전압 V₀ 보다 낮은 값을 보이게 된다. 부하를 걸때 단위전지내의 가스농도차에 의하여 발생하는 개회로전압의 손실 (V₀-V_{0,eff})을 Nernst loss(V_{NL})로 부르고 이는 온도, 압력, 가스의 조성 뿐만아니라 가스이용율의 변화에 의하여도 결정된다.

일반적으로 MCFC의 전류밀도 및 반응가스의 범위내에서는 전압전류의 관계가 직선을 나타내게되는데 이는 내부저항이외의 전극내의 분극저항도 전류밀도 및 가스의 농도에 관계없이 일정하기 때문이다.따라서 MCFC의 스택의 성능은 다음과 같은 식으로 간략화 할 수 있다.

$$V = V_o \text{ eff} - R_i = V_o - \Delta V_{NL} - R_i \quad [2]$$

온도, 압력 및 공급가스의 조건이 일정한 경우 V_o 와 R 은 일정하게 되고 ΔV_{NL} 값은 유량 또는 가스의 이용율에 따라 변하게 되며 가스이용율을 일정하게하여 전압 전류와의 관계를 통하여 구할 수 있다. 저항값 R 은 전극에서의 분극 및 내부 저항을 포함하는 값으로 스택의 내부저항을 측정 하므로서 전극의 분극측정할 수 있는데 이는 개 회로상태에서 milliohm meter(HP4328)을 이용 4 단자법으로 측정하였다.

2-4 스택 운전시험의 조건

본 소규모 스택운전시험에 사용하는 가스는 국내에서 일반적으로 사용되는 표준용 Bombe가스를 이용하였다. Anode에 공급되는 연료가스는 천연가스를 개질하여 얻을 수 있는 기체조성인 $H_2 / CO_2 / H_2O$ 의 비가 72% / 18% / 10% (가습 온도 55℃)이 되도록 하였고 Cathode에 공급되는 산화제가스는 전기화학반응식에 의한 O_2 / CO_2 의 물비가 되는 67% / 33%(Air 이용시 70%/30%) 이 되도록 가스의 조성을 조절하였다. 스택의 온도는 상부 Cell Frame 과 하부 Cell Frame의 온도가 650℃가 되도록 온도조절기로 제어되도록 하였고 장기운전시험시의 성능열화 조건은 150mA/cm² 일때의 장기운전 조건하에서의 전압의 변화속도를 측정하였다.

스택의 운전은 스택의 구성요소인 단위전지를 제조하기 위하여 첨가된 이물질들을 제거하고 Cathode쪽의 산화 및 전해질 Matrix의 소성등 전지의 적절한 운전조건을 맞추기 위하여 단계별로 일정한 온도를 유지시켜 주는 전처리과정이 필요하며 이를 위하여 본 스택에서는 전처리과정을 가스의 조성을 변화시키면서 약 140시간 정도

<Table 2> Standard operating condition & gas composition of MCFC stack

Operating condition	Temperature		650℃
	Pressure		1 atm (at gas outlet)
	Gas utility		40%
	current density		150mA/cm ²
Gas composition	Anode	H ₂ : CO ₂ : H ₂ O	72 ; 18 ; 10
	Cathode	O ₂ : CO ₂	33 : 67
		Air : CO ₂	70 : 30

가 되도록 조정하였는데 통상 이물질은 300℃ 부근에서 분해되기 시작하고 500℃ 부근에서는 전해질인 용융염이 용융되어 600℃ 부근에서부터 반응이 시작 된다. 본 실험에서는 동작온도인 650℃에 도달했을때 반응가스를 공급하고 50시간이 경과한 후 부터 부하를 걸어 초기의 성능을 측정하였다. <Table 2>에 스택의 표준가스 공급 및 운전조건을 나타냈다.

3. 시험결과

3-1 초기성능

3-1-1 스택의 전압 전류특성

<Fig. 3>은 운전 개시후 310시간 경과한 후의 I - V 특성을 보여주고 있다. 이때의 공급가스의 유량은 전류밀도 150 mA/cm²일때 연료이용율이 40%가 되는 조건으로 고정하였다. 초기 310시간 경과시의 성능을 살펴보면 150mA/cm²일때의 전압은 8.39V로서 출력이 125.8 W를 보여주고 있는데 No.1 Cell이 제작불량으로 인하여 반응되고 있지 않음에도 불구하고 목표로한 100W이상의

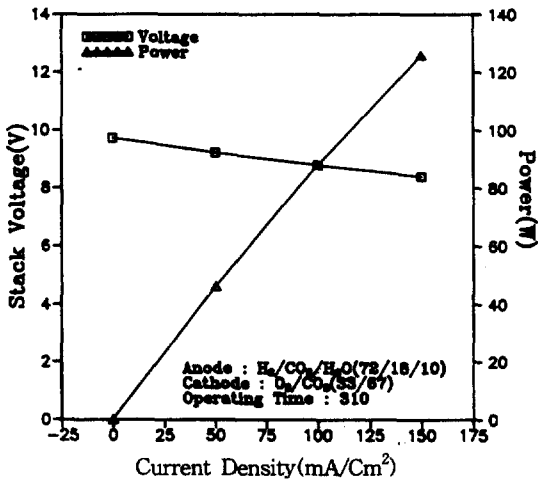


Fig. 3 Polarization and Power Curves of MCFC Stack at 310 hrs

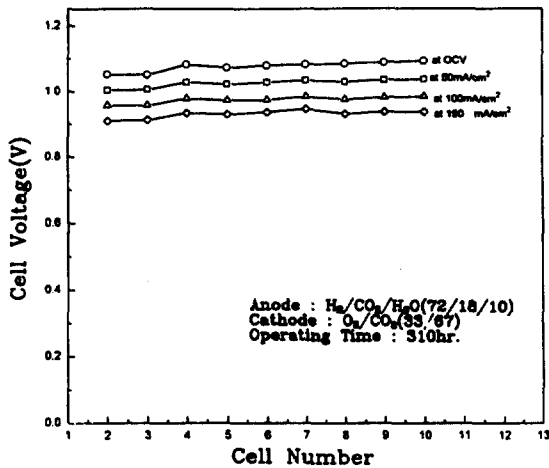


Fig. 4 Distribution of Cell Voltage in MCFC Stack

높은 출력을 나타내고 있다. 또한 이때의 단위전지의 평균전압도 0.932 V로서 본과제의 개발목표인 0.7 V를 상회하는 성능을 보여주었다[2].

단위전지의 배열은 상판으로 부터 구분하여 No.1 Cell 에서 No. 10 Cell 까지로 분류하고 있다. 전류밀도를 150mA/cm² 로 고정시키고 가스가

용율을 일정하게 조정 한 후에 측정된 각각의 단위전지의 전압분포 및 개회로전압(OCV)의 분포를 <Fig. 4>에서 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 개회로전압은 1.052V에서 1.093V까지의 분포를 보이고 있어 거의 이론치인 1.12V/Cell 에 근접하고는 있으나 이는 이전의 스택의 전압보다는 낮은 성능으로 전해질 Matrix 성능의 개선이 필요함을 보여주고 있다[2].

10단 스택에 있어서의 전압 분포를 살펴보면 성능이 정지된 No.1 Cell을 제외한 9단의 단위전지 전압의 표준편차가 10.5mV로 이전의 같은 형태의 스택시험시의 99 mV에 [2] 비하여 표준편차를 많이 줄여 초기의 스택성능면에서 만 본다면 스택내에서의 단위전지의 전압의 균질화에 큰 진전을 보이고 있다.

3-1-2. 스택내에서의 전압손실

<Table 3>에 310시간운전시의 스택의 전압손실을 나타냈다. 스택내의 전압손실 요인은 전류가 흐를 경우 단위전지내의 농도차이로 인하여 발생하는 개회로 전압의 손실 ($V_0 - V_{0\text{eff}}$) 즉 Nernst손실(ΔV_{NL})과 저항성분(R)로 구성되는데 저항성분 R은 내부저항(IR) 과 전극의 분극저항

<Table 3> Voltage loss of 100W stack

Operating condition	Standard
Operating time	310 hr.
OCV	9.72V
Voltage at 150mA/cm ²	8.39V
Electride Polarization loss	280mV(31mV/cell)
IR loss	680mV(75mV/cell)
Nernst loss	360mV(40mV/cell)
Total loss	1.33V(148mV/cell)

성분으로 나눌 수 있다. 내부저항은 milliohm meter로 측정하고 Nernst손실은 연료이용율을 변화시켜 전압 전류를 측정하여 전류밀도가 0가 될때 까지를 외삽하여 측정된 개회로 전압과의 차이로 구하여[4] 전체 전압값에서 이들 만큼을 제외하면 전극의 저항성분의 전압 손실량을 측정할 수 있게된다. 운전시간 310시간이 경과시의 총 전압손실은 1.33V로 이중에서 내부저항 IR에 의한 손실은 680 mV(75mV/Cell)이며 전극의 분극저항에 의한 손실은 280mV(31mV/Cell) 그리고 Nernst 손실은 360 mV(40mV/Cell)로 나타나고 있다.

스택내에서의 각 단위전지의 내부저항은 5 mΩ에서부터 5.83 mΩ 정도로 나타나고 있어 비교적 균일한 저항을 보여주고 있으나 대체로 성능이 높은 단위전지가 내부저항도 적게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 스택의 내부저항은 전지 구성요소의 균일도, 분리판의 표면정밀도 및 스택장착기술등에 의하여 결정되므로 스택내부에 미치는 이들 영향을 최소화 할 필요가 있다.

3-1-3 가스이용율 변화에 따른 특성의 변화

가스이용율이란 공급된 가스량에 대하여 이용된 가스량의 비를 나타낸다. 부하를 연결하는 경우 반응가스는 스택내의 단위전지의 Anode, Cathode 에서 계속 소모되어 가스의 흐름 방향에 따라 농도가 낮아지게 된다. 가스의 이용율이 높게되면 단위전지의 전극표면에서의 농도는 불균일하게 되고 전류밀도 및 온도분포 역시 일정하지 않아 전지의 성능이 저하되게된다. <Fig. 5>는 산화제가스의 이용율을 고정하고 연료가스의 이용율을 20%에서 80%까지 변화시킬때의 단위전지의 전압변화를 나타내는 그림이다. 그림에서와 같이 연료이용율을 증가시키는 경우 전지의

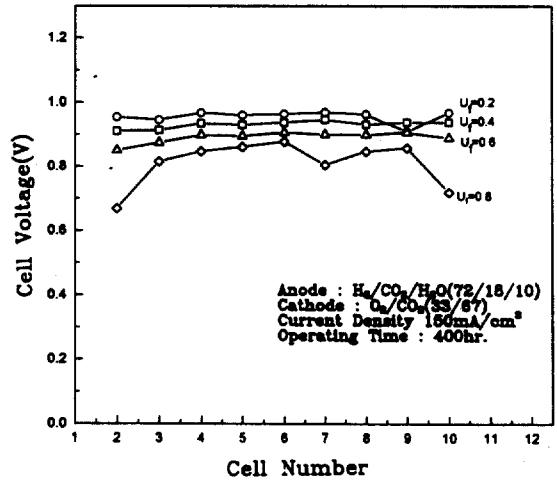


Fig. 5 Influence of fuel utilization on the Cell Voltage in MCFC Stack

<Table 4> Influence of fuel utilization on voltage loss

U _f (%)	stack voltage	Ave. cell (V)	ΔV/%
80%	7.28	0.809	4.1mV/%
60%	8.02	0.891	1.9mV/%
40%	8.36	0.929	1.3mV/%
20%	8.60	0.955	1.3mV/%
Aver			2.43mV/%

전압은 감소하는 경향을 보여주고 있으며 특히 연료이용율을 80%로 하는 경우 상 하단에 위치한 No.2 Cell 및 No.10 Cell의 성능이 특히 낮게 나타나고 있는데 이는 주로 매니폴드상에서의 단위전지로 들어가는 반응가스의 분배 혹은 가스유로의 구조가 적합하지 않은 때문으로 추정된다.

<Table 4>는 연료이용율을 변화시킬때의 단위전지 평균전압의 저하율을 보여주는 표이다. 전류밀도 150mA/cm²에서의 평균 단위전지의 전압변화율은 연료이용율을 20%에서 80%까지 변

화시켰을때 평균 2.43mV/%를 보여주었지만 이용율이 높아짐에 따라 전압변화율의 변화폭도 증가되며 특히 60% 에서 80% 까지 증가시키는 경우에 4.1 mV/% 로 평균치의 2배까지 나타나고 있어 적절한 형태의 가스유로의 설계가 필요함을 보여주고 있다. 한편 연료이용율을 고정하고 산화제가스 이용율을 변화시키는 경우에는 스택의 성능에 커다란 영향을 미치지 않고있다.

3-1-4 에너지변환효율

MCFC 스택의 성능을 평가하기 위하여 발생된 전압에 대한 전환효율을 살펴볼 필요가 있다. 연료전지의 효율을 나타내는 많은 식이 있지만 연료이용율과 평균탄 단위전지의 전압으로 부터 에너지의 변환효율을 산출하는 식은 다음과 같다. 전극의 유효면적을 $A(\text{cm}^2/\text{Cell})$, 적층수를 S , 스택의 연료이용율을 $U_f(\%)$, 그리고 전류밀도를 $J(A/\text{cm}^2)$ 라고하면 다음과 같이 표시가 가능하다[5].

$$\text{단위시간당 반응량} = J(A/\text{cm}^2) \times A(\text{cm}^2) \times S \quad [3]$$

이식을 수소 1 mol/sec 당발생하는 전류는 Faraday 법칙에 따라 $2 \times 96500(A)$ 로 표시가 가능하고 반응에 필요로하는 이론 수소량 G 는

$$G(\text{Nm}^3/\text{h}) = \frac{JAS(A) \times 3600 \times 22.4 / 1000}{U_f(\%) / 100 \times 2 \times 96500} \quad [4]$$

이된다. 수소의 저위발열량을 $2580 \text{ kcal}/\text{Nm}^3$ 로하여 전지에 공급되는 수소의 에너지는 I_{ce} 는 반응에 필요한 이론 수소량 $G(\text{Nm}^3/\text{h})$ 에 수소 발열량을 곱한 것이되며 이때의 전지전류는 $I(A)$ = $J \times A$ 로되고 전압은 평균 단위전지의 전압

$v(V)$ 에 단면적 $S(\text{cm}^2)$ 를 곱한것이 된다.이들을 종합하여 표시하면 연료이용율과 평균전압사이에서의 에너지변환효율은 다음과 같이 표시가 가능하다.

$$\eta = \frac{JA(A/\text{Cell}) \times v(V) \times S \times 860 (\text{kcal}/\text{kWh})}{2580(\text{kcal}/\text{Nm}^3) \times JAS / 2 \times 96500 \times 3600 \times 22.4/U_f \times 10 (\text{Nm}^3/\text{h})} = 0.7978 \times v \times U_f \quad [5]$$

이식에 의하여 전지의 효율과 연료이용율과의 관계를 나타낸 것이 <Fig. 6>이다. 그림에서와 같이 연료이용율이 높을 수록 효율은 증대되며 이용율이 40%인 경우 전지의 효율은 29.65%, 이용율을 80%로 증가시키면 효율은 약 51.5%가 되는 것으로 나타나고 있다.

3-2 장기운전후의 성능

3-2-1 장기운전후 스택의 전압 전류특성

<Fig.7>은 운전개시후 2090시간이 경과한 때의 $I - V$ 특성을 보여주고 있다. 전류밀도 $150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 일때 연료이용율이 40%가 되는 조건으로 고정하여 측정된 성능은 $150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 일때 전압 6.95 V , 출력 104 W 를 보여주고 있다. 이는 초기 성능치 8.39 V , 128 W 와 비교하면 전압으로 1.45 V 2그리고 출력으로는 24 W 가 감소하였음을 보여주었다. 단위전지의 평균전압도 0.932 V 에서 0.772 V 로 감소 하고 있다. 한편 1020시간이 경과한 후 산화제가스를 공기로 바꾼후 측정된 전압은 $150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 일때 7.76 V 로서 출력은 116.4 W 단위전지의 평균전압은 0.862 V 를 보여주었다. 장기운전후에 스택에 있어서의 단위전지의 전압 분포를 살펴보면 단위전지 전압의 표준편차가 73.1 mV 로 초기성능치인 10.5 mV 에서 부터 많은

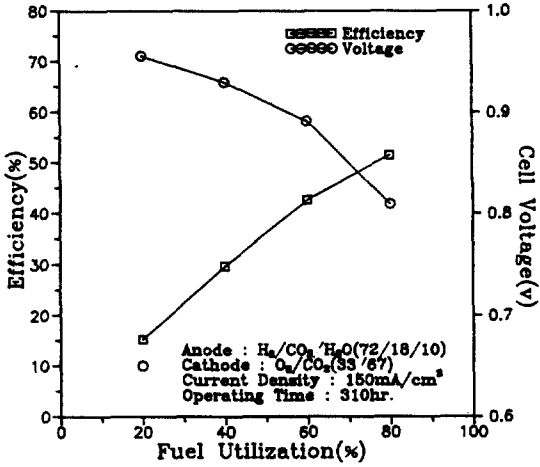


Fig. 6 Influence of Fuel utilization on MCFC Stack performance

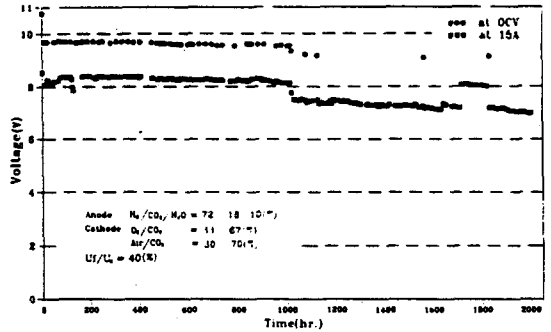


Fig. 8 Life characteristics of MCFC Stack

<Table 5> Voltage drop rate of 100W stack by 1840hrs operation Time

Cell No	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Ave	
Vol. drop rate											
$mV/1000hr$	O_2	26	41	105	42	9	3	-4	34	2	28.4
	Air	117	115	69	75	26	10	-1	25	20	53

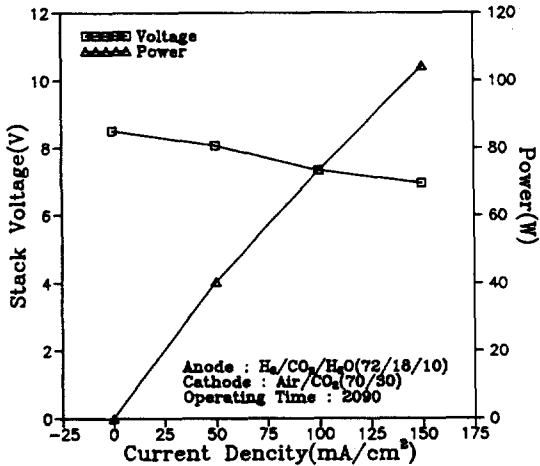


Fig. 7 Polarization and Power Curves of MCFC Stack at 2090hr

차이를 보이고 있고 운전시간의 경과에 따라 서로 각각의 단위전지의 성능의 변화가 있음을 보여주고 있어 장기간 운전시 이의 해결방법에 대한 고찰이 필요하다.

3-2-2 경시변화특성

스택의 장기 연속운전에 따른 성능의 변화를

관찰하기 위하여 초기에서부터 2090시간이 경과될 때까지의 스택의 전압강하율을 살펴 보았다. <Fig. 8>은 운전온도 $650^{\circ}C$, 가스이용은 40%로 고정하여 산화제가스로 1020시간까지는 산소를 그리고 다시 1000시간은 공기를 이용하여 운전한 시험결과이다. 스택의 성능은 초기에는 8.22V에서부터 시작하여 초기 운전시간 200시간이 될 때 약 8.41V로 증가하여 가장 좋은 성능을 보이다가 800시간 부터는 성능이 서서히 감소하여 1006시간이 경과한 때의 전압은 8.14V로서 초기 전압치에 비하여 0.2V가 저하되었고 공기이용 시에는 1030시간 운전시 7.51V에서 2091시간 경과 후 6.95V로서 0.56 V가 저하되었음을 알 수 있다. 공기이용시에도 1800시간이 경과될 때까지는 거의 같은 비율로 전압이 저하되었으나 이 이후로는 전압 강하율이 크게 나타나고 있다. <Table 5>는 비교적 안정적으로 운전된 1840시

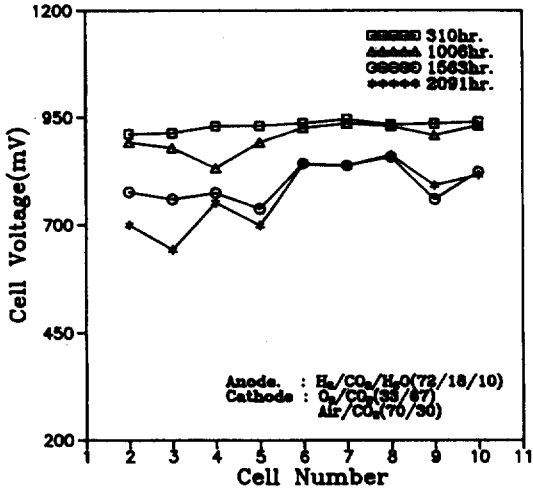


Fig. 9 Distribution of Cell Voltage in MCFC Stack by Elapsed times

<Table 6> Voltage loss of 100W MCFC stack for longterm operation

Oper. Hr	310 Hr	502 Hr	1066 Hr	1825 Hr	$\Delta mV/Ce_{II}$
OCV	9.72V (1.080V/ Cell)	9.59V (1.065V/ Cell)	9.51V (1.056V/ Cell)	9.15V (1.016V/ Cell)	64
Voltage at 15A	8.39V (0.932V/ Cell)	8.28V (0.920V/ Cell)	8.14V (0.904V/ Cell)	8.00V (0.889V/ Cell)	43
Total Voltage Loss	1.33V (0.417V/ Cell)	1.31V (0.146V/ Cell)	1.37V (0.152V/ Cell)	1.15V (0.128V/ Cell)	19
Ir Loss	0.68V (0.075V/ Cell)	0.78V (0.086V/ Cell)	0.840V (0.093V/ Cell)	0.942V (0.105V/ Cell)	30
Remarks	O ₂ condition Cathode : 67% Co ₂ 33% O ₂ U _t = 0.4				

간 운전까지의 산소 및 공기 이용시의 전압 저하율을 나타낸 표이다. 산소이용시의 전압 저하율은 1000시간당 28.4mV로서 이전 보다는 많이 향상된 값이나 실용화 목표인 10 mV에는 아직도 많은 격차를 보이고 있다. 반면에 공기이용시의

전압 저하율은 1000시간당 53mV로 나타나고 있어 공기이용시가 산소이용시보다 높은 전압 강하율을 보여주고 있음을 확인할 수 있었다. <Fig.9>는 시간의 경과에 따라 스택내 단위전지의 전압 분포변화를 보여주는 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 초기 운전시에는 스택내의 전압분포는 거의 일정하지만 운전시간의 경과에 따라 단위전지 전압분포에서 편차가 나타나고 있으며 이는 주로 상층부 Cell No.2에서 No.5까지의 단위전지의 전압 저하에서 기인하고 있는것으로 나타나고 있다.

3-2-3. 전압 강하의 요인 분석

<Table 6>은 1825시간이 경과될때까지의 개회로전압, 내부저항, 150mA/cm² 부하에서의 총전압의 손실을 보여주는 표이다. 개회로전압, 내부저항 그리고 정격부하시의 전압측정 결과로부터 스택의 성능 저하 요인을 분석할 수 있다. 스택내에서의 전압강하의 요인인 분극은 앞절에서 설명된 것과 같이 개회로전압에서 IR손실 및 정격부하에서의 전압을 빼서 구한 것이 되고 전극에서의 반응저항에 의한 손실과 Nernst loss와의 합이된다. 1825 시간 까지의 전압강하율을 분석한 결과를 살펴보면 전압강하는 스택내부저항의 증가, 그리고 150mA/cm² 부하시에 있어서 전극반응의 저하등에 기인하고 있으나, 전압저하의 대부분은 개회로전압의 저하에 기인 하는 것으로 나타나고 있다. 개회로 전압의 저하의 주요한 원인으로서는 전지내부의 가스 leak나 내부단락등이 생각되고 있지만 1000시간 운전이후 산화제가스로 공기 공급시 Anode 출구가스의 가스조성을 G.C를 통하여 살펴본 결과 N₂성분이 거의 무시할 정도로 검출되고 있어 가스 leak에 의한 것은 아닌것으로 판단된다. 내부단락에 의한 전압손실

은 Cathode의 전극용출에 의한 내부단락과 부식 산화물에 의한 분리판에서의 접촉에 의한 단락등이 원인이 될 수 있으나 이는 운전후 검사를 통하여 확인될 수 있다. 시간의 경과에 따라 내부 저항의 증가도 크게 나타나고 있고, 이는 시간의 경과에 따라 스택내 전극반응 저항도 서서히 증가하기 때문이며, 이 반응저항의 증가요인으로는 반응가스의 편류, 전극구조의 변화, 전극 전해질간의 전해질분포의 변화등에 기인하는 것으로 여겨진다.

4. 결 론

실용스택 개발을 위하여 전극유효면적 100cm²인 단위전지를 10단 적층하여 2,090시간을 운전한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 스택의 초기성능치는 표준운전조건하에서 스택의 전압 8.39V 출력 125W를 보여주었고 2090시간의 경과후에는 6.95V 104W의 출력을 나타내고 있다.

둘째, 비교적 안정적으로 운전된 1845시간까지 측정된 전압 강하율은 52.4mV/1000hr.로 나타나고 있고 산화제로 산소를 이용하는 경우 29mV/1000hr.로 공기이용시의 53mV/1000hr.보다 전압강하율이 낮게 나타나고 있다.

세째 전압강하의 요인 분석에 의하면 전압강하의 요인의 대부분은 개회로전압의 저하에 기인하는 것으로 이는 주로 내부단락에 의한 전압강

하로 판단된다.

네째, 장기운전 초기에는 스택내 단위전지 전압 분포의 편차는 10.5 mV로 크지 않았으나 2000시간이후의 편차는 100mV 이상으로 크게 나타나고 있어 이의 개선이 필요하다.

참고문헌

1. Hirschenhofer. J. H, Stauffer. D.B and Engleman, R.R : Fuel Cells A Handbook", us DOE/METC (1994).
2. 이창우, 임희천, 홍성안, 조광제의 "2kW급 인산형 연료전지 발전 시스템 개발", 통상산업부 (1995).
3. 남석우, 임태훈, 오인환, 이갑수, 윤성필, 홍성안, 임희천, 이창우, 성양국 "100W급 십자흐름형 스택의 운전특성" 화학공학 (1995 투고중).
4. 임태훈, 이갑수, 남석우, 오인환, 홍성안, 임희천, : 화학공학 32. 498. (1994).
5. Sato S : Development of Internal Manifolding stack, in proceeding of 2nd symposium on MCFC Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1990).
6. Y. Makikura, T. Watanabe, Y. Izaki, T. Abe : Endurance test of MCFC Study of endurance improvement for MCFC, W91043, CRIEPI (1992).