

암모니아 직접 활용을 위한 SOFC 연료극에의 촉매 함침 연구

이강용¹ · 정대한¹ · 배용균² · 배중면^{1*}

¹한국과학기술원 기계공학과, ²한국기계연구원 친환경에너지연구본부 무탄소발전연구실

Catalyst Infiltration on Anode of SOFC for Direct Utilization of Ammonia

KANGYONG LEE¹, DAEHAN CHUNG¹, YONGGYUN BAE², JOONGMYEON BAE^{1*}

¹Department of Mechanical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34141, Korea

²Department of Carbon-free Power Generation, Eco-friendly Energy & Environment Research Division, Korea Institute of Machinery & Materials, 156 Gajeongbuk-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34103, Korea

*Corresponding author :
Jmbae@kaist.ac.kr

Received 24 October, 2024
Revised 13 November, 2024
Accepted 22 November, 2024

Abstract >> In this study, to improve the performance of solid oxide fuel cells (SOFCs) under ammonia-fed conditions, a suitable catalyst was selected and impregnated into anode-supported SOFCs. Among various catalysts based on yttria stabilized zirconia (YSZ) supports, the Ru/YSZ catalyst showed a conversion rate of over 99% below 500°C, and a highly dispersed anode catalysts were implemented by infiltrating Ru into the anode support. Electrochemical analysis showed that the performance difference between hydrogen and ammonia fuel was improved by 3.2% in the infiltrated cell and the activation polarization of the anode was also significantly reduced.

Key words : SOFC(고체산화물 연료전지), Ammonia(암모니아), Catalyst(촉매), Infiltration(함침), Electrochemistry(전기화학)

1. 서론

세계적인 기후 위기에 대응하기 위하여 수소에너지 사회를 구현하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 이러한 노력의 일환으로 수소를 효과적인 저장매체에 담아 운반하고 다시 추출하여 사용하려는 연구가 수행되고 있는데 이를 위한 저장매체로 암모니아, 수소저장합금, 액화수소 등의 후보가 제시되고 있다. 이 중에서도 암모니아는 탄소 성분을 전혀 포함하지 않으며 액화가 쉽고 체적 및 질량당 에너지

밀도가 높기 때문에 여러 후보군 중에서도 가장 유망한 수소 저장매체로 주목받고 있다.

암모니아는 고온에서 작동하는 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)와 함께 활용할 경우 암모니아는 SOFC의 작동 온도인 600-800°C에서 비교적 쉽게 수소와 질소로 분해되기 때문에 간결한 시스템 구성이 가능하고 경우에 따라 암모니아의 추출 공정 및 SOFC의 운전을 동일한 핫박스 내에서 수행할 수도 있다는 장점이 있다¹⁾. 최근에는 별도의 추출 과정 없이 암모니아를 직접 SOFC의 연료로 주입

하여 사용하는 연구도 활발히 이루어지고 있다. 암모니아를 직접 SOFC에 주입할 경우 전체 시스템의 구성이 매우 단순해지고 결과적으로 시스템의 에너지 밀도가 증가하기 때문에 SOFC의 어플리케이션을 확장하는 데에 큰 역할을 할 수 있다²⁾.

그러나 SOFC의 연료극이 암모니아에 직접 노출되는 경우 수소 환경 대비 산화니켈의 빠른 환원과 니켈 입자 표면에 질화물 형성으로 인하여 연료극의 구조적인 붕괴가 발생할 수 있다³⁾. 또한 일반적인 NiO/Yttria stabilized Zirconia (YSZ) cermet으로는 충분히 암모니아가 분해되지 않아 수소 연료 대비 낮은 전기화학적 성능을 보인다⁴⁾.

이를 극복하기 위하여 본 연구에서는 YSZ 지지체 위에 다양한 활금속을 담지하여 암모니아 분해 성능을 평가하였다. 이 중 활성이 높은 Ru 촉매를 연료극 지지체형 SOFC에 함침하여 암모니아 연료 환경에서의 전기화학적 성능을 개선하고자 하였다. 연료극에 함침된 촉매는 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 및 에너지 분산 X선 분광법(energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX)을 통해 그 형태를 확인하였으며 함침된 셀의 수소 및 암모니아 환경에서의 전류-전압 곡선을 측정하고 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 통해 전기화학적 특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1 Me/YSZ 촉매 합성 및 분석

문헌조사를 통해 몇 가지 후보 물질(Pt, Ru, Fe, Ni)을 선정하였으며 incipient wetness impregnation 법을 통해 YSZ (TZ-8Y grade; Tosoh, Tokyo, Japan) 파우더에 담지하였다. 건조된 YSZ의 기공이 흡수할 수 있는 수분량을 측정하고 동량의 deionized (DI) water에 목표하는 양만큼의 촉매 전구체를 녹여 전구체 용액을 제조하여 촉매를 담지하였다. 촉매 담지에 사용된 전구체는 각각 tetraammineplatinum(II) nitrate, Ru(III) nitrosyl nitrate, iron(III) nitrate nonahydrate,

nickel(II) nitrate hexahydrate (Sigma-Aldrich, St. Louis, MA, USA)이다. 이후 건조된 파우더를 500°C에서 1시간 하소한 뒤 600°C에서 1시간 환원하였다. 촉매의 합성 여부를 확인하기 위하여 Smartlab (Rigaku, Akishima, Japan) 장비를 사용하여 X-ray diffraction (XRD) 분석을 수행하였다.

암모니아 분해 성능을 측정하기 위해 Fig. 1과 같은 측정 시스템을 구축하였다. 수소 환경에서 600°C, 1시간 동안 촉매를 환원시킨 뒤 50 sccm의 암모니아를 주입하면서 온도에 따른 암모니아 분해율을 측정하였다. 반응기 후단의 잔여 암모니아와 잔여 수분을 각각 묶은 황산 용액 및 CaSO₄ 흡습제를 통해 제거하였다. 이후 mass flow meter (Bronkhorst, Ruurlo, Netherlands)를 통해 수소 75%, 질소 25% 혼합가스의 유량을 측정하여 식 (1)을 통해 분해율을 계산하였다⁵⁾. 완성된 촉매는 250-500 μm 크기의 펠렛 형태로 압축하여 로딩하였다.

$$\text{분해율}(\%) = \frac{(\text{출구에서의 혼합가스유량})}{(\text{입구에서의 암모니아유량}) \times 2} \times 100 \quad (1)$$

2.2 연료극 지지체 셀 내 촉매 함침 및 전기화학적 변화 분석

촉매가 함침된 셀을 제작하기 위하여 DI water에 Ru 전구체를 녹여 1 M 농도의 전구체 수용액을 제조

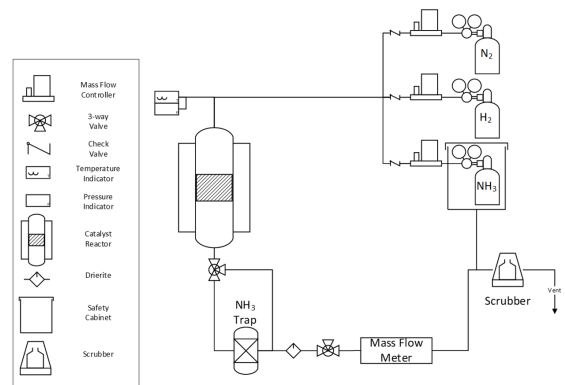


Fig. 1. Catalytic ammonia decomposition reactor

하여 연료극 지지체 셀의 연료극에 촉매를 함침하였다. Fig. 2와 같이 Ni/YSZ-YSZ (gadolinium-doped ceria [GDC]) $-La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ /GDC의 구조를 가지는 지름 30 mm의 상용 연료극 지지체 셀(Ningbo SOFCMAN Energy, Ningbo, China)을 사용하여 실험을 진행하였다.

Fig. 3과 같이 전구체 용액의 도포 및 건조를 반복하여 전체 셀 중량의 1 wt%의 활금속을 함침하였고 이후 500°C에서 1시간 동안 하소 과정을 거쳐 최종적으로 함침된 연료극 지지체 셀을 제작하였다. 촉매 입자가 연료극 내부에 잘 형성되었는지를 확인하기 위하여 SU8230 (Hitachi, Tokyo, Japan) SEM으로 셀의 단면을 관찰하였고 EDX를 통해 입자의 형성 및 촉매의 침투 정도를 확인하였다.

또한 Ru 촉매의 함침이 셀의 전기화학적 특성을 어떻게 변화시켰는지 확인하기 위해 촉매를 함침한 셀과 그렇지 않은 셀을 각각 수소 및 암모니아 연료 조건으로 구동하고 전류-전압 곡선 및 EIS 분석을 시행하였다. 전기화학적 평가에는 Solartron 1260A, 1287 (AMETEK, Berwyn, PA, USA)이 각각 potentiostat,

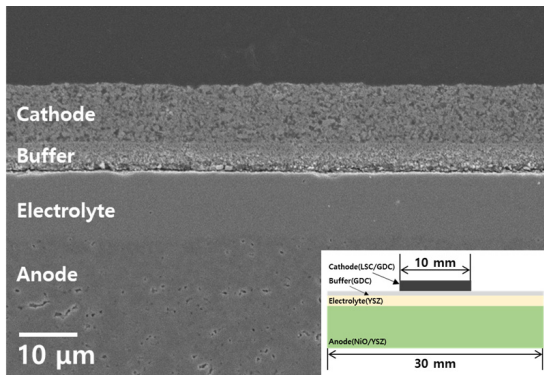


Fig. 2. Configuration of anode-supported SOFC

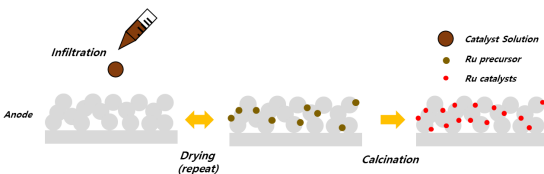


Fig. 3. Catalyst infiltration process

EIS analyzer로 사용되었으며, 평가 시스템은 Fig. 4와 같이 구성되었다. 600°C 수소 환경에서 1시간 이상 셀을 환원하였으며 600, 650°C 온도에서 연료 유량 30 sccm의 과급 조건에서 측정이 수행되었다. EIS 측정은 650°C, open circuit voltage (OCV)에서 10 mV amplitude로 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Me_e/YSZ 촉매 특성 분석 및 성능 평가

Fig. 5는 합성된 촉매의 환원된 상태에서의 XRD 결과이다. 각각의 촉매에서 활금속은 YSZ 지지체와 이차상을 형성하지 않았고 환원된 상태로 존재하였다. 이를 통해 본 연구의 촉매 합성에서의 하소 및 환

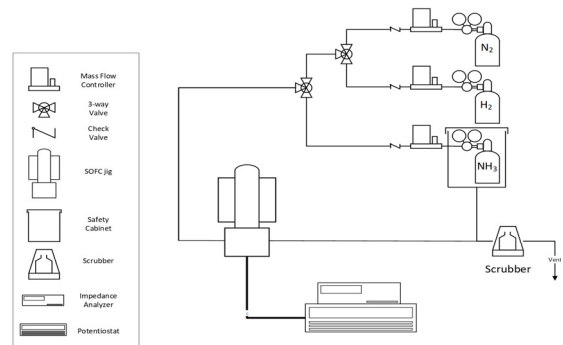


Fig. 4. Ammonia-fueled SOFC evaluation system

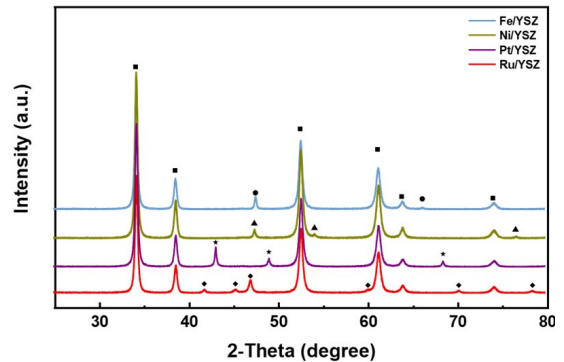


Fig. 5. XRD analysis of Me_e/YSZ catalysts after reduction process at 600°C for 1 hour

원 조건이 적절히 선정되었음을 확인하였다.

합성된 촉매를 활용하여 온도에 따른 암모니아 분해율을 평가하였다. Fig. 6에서 보면 Ru이 저온에서부터 높은 활성도를 보였으며 Ni, Fe 촉매는 비슷한 촉매 성능을 보였다. Pt는 상대적으로 매우 낮은 암모니아 분해율을 확인할 수 있었으며 이는 백금과 질소 원자 간의 높은 흡착에너지로 인하여 촉매 표면에서의 N₂ desorption이 일어나지 않기 때문이다^{6,7}). Ni, Fe 촉매 또한 650°C 이상의 온도에서 99% 이상의 분해율을 보였다. 셀이 암모니아 환경에 노출될 때 발생하는 질화 등의 문제는 600°C 이하의 온도에서 도드라지며 저온에서 암모니아가 잘 분해되지 않을 경우 연료극 내 니켈이 Ni ↔ Ni₃N의 상변화를 반복하여 Ni-YSZ 계면의 박리를 유발할 수 있다³). 따라서 본 연구에서는 낮은 온도에서도 높은 활성을 보이는 Ru 기반 촉매를 선정하였고 이를 통해 암모니아 환경에서 셀의 성능을 개선하고자 하였다.

3.2 함침된 촉매의 morphology 확인

셀의 연료극 내에 함침된 Ru 입자의 형상을 SEM 및 EDX를 통해 확인하였다. 그 결과 Fig. 7(a)와 같이 함침된 황금속은 YSZ 표면에 매우 작은 입자 형태를 형성하고 있는 것을 확인할 수 있다. EDX를 통해 해

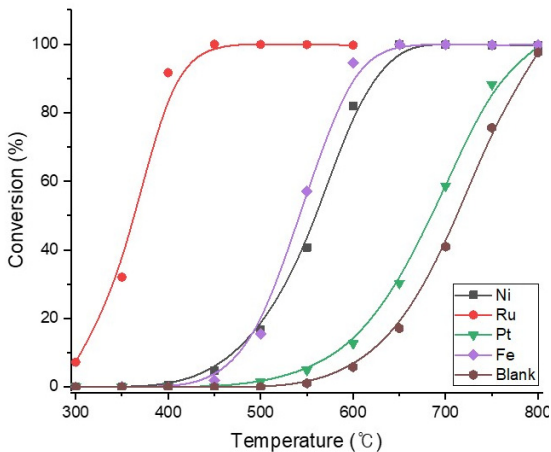


Fig. 6. Ammonia conversion on various catalysts

당 입자가 Ru임을 확인할 수 있었고 그 크기도 수십 nm 수준으로 고르게 분산되어 있었다. Fig. 7(b)에서는 EDX의 line scan 및 mapping 기능을 통해 Ru 입자가 함침된 깊이를 확인하였다. 표면 30 μm에서의 함량이 상대적으로 높으나 전반적으로 연료극 전체에 균일하게 도포되어 있음을 확인할 수 있었다.

3.3 Ru이 함침된 셀의 전기화학적 특성 평가

촉매 함침에 따른 전기화학적 특성의 변화를 확인하기 위하여 인가된 전압을 바꿔가며 전류-전압 곡선을 그렸다. Fig. 8은 각각 함침 전후의 셀을 암모니아 및 수소 연료 조건에서 측정한 결과로 Ru 촉매를 함침한 셀에서 수소-암모니아 간 성능 차이가 감소하는 것을 확인하였다. 600°C에서 함침한 셀의 암모

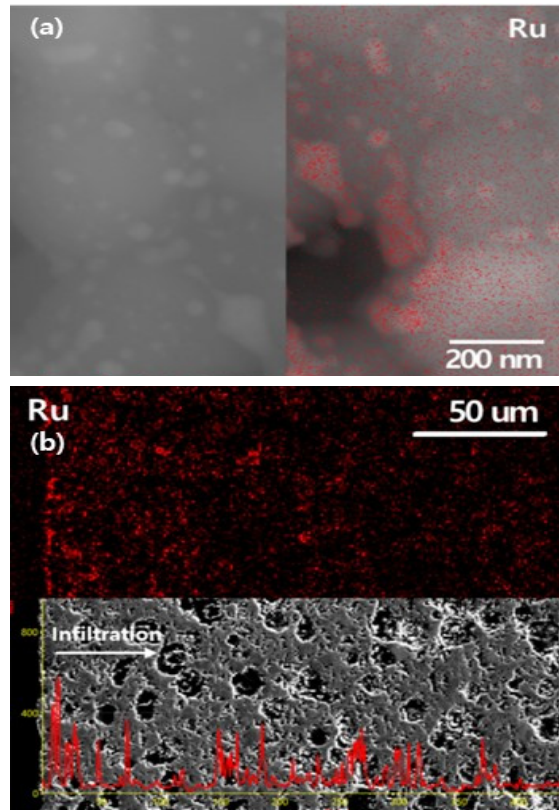


Fig. 7. (a) Ru nanoparticles on anode. (b) EDX line scan & mapping

니아 연료 조건에서의 성능은 수소 연료 대비 91.8%로 함침하지 않은 셀의 88.6%와 대비하여 3.2% 정도 개선된 결과이다. 이러한 변화는 EIS 분석에서 보다 명확하게 확인할 수 있다. Fig. 9는 650°C에서 EIS 측정 결과로 함침 전 대비 함침 후에 연료극 반원이 크게 감소한 것을 볼 수 있다. Fig. 10에서 연료극에 활성화 분극 저항에 해당하는 R_2 값의 차이가 $3.35 \Omega\text{cm}^2$ 에서 $0.33 \Omega\text{cm}^2$ 까지 감소하는 것을 확인하였다. SOFC에 암모니아를 주입하여 구동하는 경우 암모니아가 전기화학 반응에 직접 참여하는 것이 아니라 전극 표면에서 암모니아가 분해되며 발생하는 수소가 전기화학적으로 반응한다고 알려져 있다⁸⁾. 따라서 이러한 전기화학적 성능의 개선은 Ru 촉매의 NiO/YSZ 연료극 대비 높은 암모니아 분해 성능으로 인하여 전기화학 반응이 발생하는 삼상 계면에서 수소 분압이 증가하였기 때문으로 보인다.

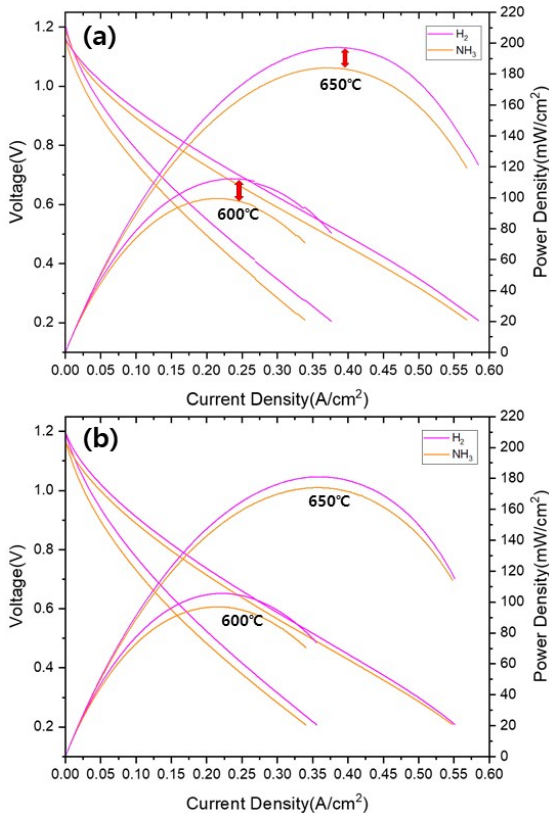


Fig. 8. I-V curves of (a) bare and (b) infiltrated cells

4. 결론

연료극 지지체형 SOFC의 암모니아 연료 조건에서의 성능을 개선하기 위하여 YSZ 지지체 상의 활 금속들의 촉매 성능을 비교하고 이 중 가장 넓은 범위에서 높은 암모니아 분해율을 보인 Ru 촉매를 SOFC의 연료극에 함침하여 성능을 개선하는 연구를 수행하였다.

촉매 스크리닝을 통해 Ru/YSZ 촉매가 다른 촉매 대비 낮은 온도에서도 높은 활성도를 보였으며 특히 450°C의 낮은 온도에서도 99% 이상의 높은 암모니아

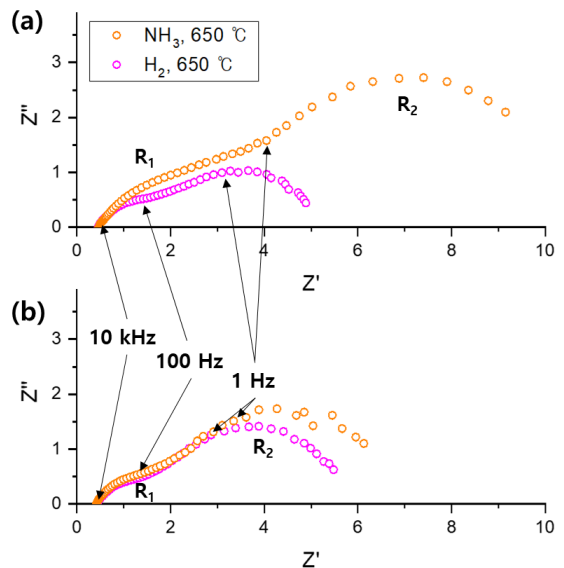
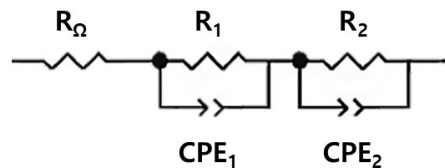


Fig. 9. Nyquist plot of (a) bare and (b) infiltrated cells



Cells	Fuels	R_{Ω} (Ωcm^2)	Semicircle 1			Semicircle 2		
			R_1 (Ωcm^2)	CPE_{1-T} (F)	CPE_{1-P}	R_2 (Ωcm^2)	CPE_{2-T} (F)	CPE_{2-P}
Bare	H ₂	0.360	2.39	0.036	0.503	2.32	0.213	0.807
	NH ₃		4.54	0.037	0.509	5.67	0.184	0.878
Infiltrated	H ₂	0.395	1.81	0.036	0.510	3.63	0.130	0.789
	NH ₃		2.42	0.036	0.508	3.98	0.116	0.832

Fig. 10. Equivalent circuit fitting data

분해율을 보이는 것을 확인하였다.

Ru 촉매를 연료극 지지체형 SOFC에 적용하기 위하여 상용 셀에 Ru 전구체 수용액을 이용한 함침 공정을 적용하였고 SEM 및 EDX 분석을 통해 촉매가 높은 분산도로 도포되었음을 확인하였다. 도포된 Ru 입자는 nm 수준의 크기를 가지고 있었으며 연료극 전반에 고루 분포되어 있었다.

촉매가 함침된 셀을 암모니아 환경에서 평가한 결과 수소와 암모니아 연료에서의 성능이 함침 전과 비교하여 3.2% 개선되었으며 EIS 분석 결과 연료극의 활성화 분극이 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 새로운 형태의 셀을 제작하는 것이 아니라 기존의 상용 연료극 지지체형 SOFC에 적절한 촉매를 함침하여 암모니아 연료 조건에서의 성능을 개선하고자 하였다. 기존 연료극으로 사용되는 Ni 촉매에 비해 Ru이 150°C 이상 낮은 온도에서 99% 이상의 암모니아 분해율을 보이며 이러한 높은 분해율이 전극-전해질 계면에서의 수소 분압을 증가시켜 실제로 셀의 성능이 개선됨을 확인하였다. 이러한 수소 분압의 증가는 연료극 내 Ni의 질화로 인해 발생할 수 있는 조대화의 가속 및 기계적 구조 붕괴 등을 완화할 수 있을 것으로 기대되며 이는 암모니아 연료 조건에서 SOFC의 안정성을 개선할 수 있을 것이다. 따라서 향후 이러한 촉매의 함침이 암모니아 환경에서 SOFC의 열화를 감소시키고 수명을 개선할 수 있는지에 대한 후속 연구가 수행될 필요가 있다.

후 기

본 연구는 한국기계연구원 기관 기본 사업(project ID: NK249F)의 지원을 받아 수행된 결과입니다.

References

1. J. E. Hong, S. B. Lee, D. W. Joh, H. S. Kim, T. H. Lim, S. J. Park, and R. H. Song, "Development of ammonia fueled solid oxide fuel cells", *Ceramist*, Vol. 24, No. 4, 2021, pp. 368-385, doi: <https://doi.org/10.31613/ceramist.2021.24.4.08>.
2. A. Fuerte, R. X. Valenzuela, M. J. Escudero, and L. Daza, "Ammonia as efficient fuel for SOFC", *Journal of Power Sources*, Vol. 192, No. 1, 2009, pp. 170-174, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.037>.
3. J. Yang, A. F. S. Molouk, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, and K. Eguchi, "A stability study of Ni/yttria-stabilized zirconia anode for direct ammonia solid oxide fuel cells", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 7, No. 51, 2015, pp. 28701-28707, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11122>.
4. T. Okanishi, K. Okura, A. Srifa, H. Muroyama, T. Matsui, M. Kishimoto, M. Saito, H. Iwai, H. Yoshida, M. Saito, T. Koide, H. Iwai, S. Suzuki, Y. Takahashi, T. Horiuchi, H. Yamasaki, S. Matsumoto, S. Yumoto, H. Kubo, J. Kawahara, A. Okabe, Y. Kikkawa, T. Isomura, and K. Eguchi, "Comparative study of ammonia-fueled solid oxide fuel cell systems", *Fuel Cells*, Vol. 17, No. 3, 2017, pp. 383-390, doi: <https://doi.org/10.1002/fuce.201600165>.
5. K. Okura, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, and K. Eguchi, "Ammonia decomposition over nickel catalysts supported on rare-earth oxides for the on-site generation of hydrogen", *ChemCatChem*, Vol. 8, No. 18, 2016, pp. 2988-2995, doi: <https://doi.org/10.1002/cctc.201600610>.
6. H. Fang, D. Liu, Y. Luo, Y. Zhou, S. Liang, X. Wang, B. Lin, and L. Jiang, "Challenges and opportunities of Ru-based catalysts toward the synthesis and utilization of ammonia", *ACS Catalysis*, Vol. 12, No. 7, 2022, pp. 3938-3954, doi: <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c00090>.
7. D. A. Hansgen, D. G. Vlachos, and J. G. Chen, "Using first principles to predict bimetallic catalysts for the ammonia decomposition reaction", *Nature Chemistry*, Vol. 2, 2010, pp. 484-489, doi: <https://doi.org/10.1038/nchem.626>.
8. M. Ni, M. K. H. Leung, and D. Y. C. Leung, "Ammonia-fed solid oxide fuel cells for power generation-a review", *International Journal of Energy Research*, Vol. 33, 2009, pp. 943-959, doi: <https://doi.org/10.1002/er.1588>.