

# 용융탄산염형 연료전지의 개발현황 및 기술과제

김 귀열\*, 윤 문수

한국전기연구소 전기재료연구부 절연재료연구실

## Technical Issue and Development Status of Molten

## Carbonate Fuel Cell

Gwi-Yeol, Kim\* Mun-Soo, Yun

KERI, Division of Electrical Materials, Insulation

Materials Lab.

### ABSTRACT

Fuel cell generating technology is to produce electricity directly through electro-chemical process by combining oxygen from the air with the hydrogen obtained in processing fuels such as natural gas, methanol, coal and others.

The objectives of this study are to investigate the status of Molten Carbonate Fuel cell technologies.

### 1. 서론

연료전지는 수소등의 연료 gas와 산소를 전기 화학적으로 반응시켜 발전하는 장치이며, 반응 물질을 전지내에 축적시켜 전기를 만드는 1차전지나 2차전지와는 달리 반응물질을 연속적으로 공급시켜 전기를 발생 시킨다.

연료전지 발전 system은 발전효율이 높고 더욱 배열을 이용하여 복합발전 열병합 등을 행하는 것에 의하여 총합효율을 높일 수 있으며, 저공해, 연료의 다양성 필요한 장소에 설치가능하다는 장점이 있다.

한편 연료전지의 종류로는 인산형 연료전지

### 2. MCFC의 원리와 구성

탄산염인  $\text{Li}_2\text{CO}_3$   $\text{K}_2\text{CO}_3$ 를 62:38의 비율(mol비)로 혼합하면 그 용융점은 약  $491[^\circ\text{C}]$ 로 되고 운전온도  $650[^\circ\text{C}]$ 에서 물에 가까운 점성을 갖고 이온도전성을 표시하는 액체로 이루어져 있다. 이것을 전해질

로 사용함으로써 용융탄산염형이라 불린다. 이 전해질을 다공 ceramics 판에 함침한 것을 전해질 판이라 부르지만 이것을 2개의 전극사이에 넣어 천할한 가스의 통로를 갖는 금속계 separator를 상하에 결합시켜 1쌍의 cell을 구성한다.

그리고 단위 cell을 직렬함으로써 전지본체를 제작할 수 있다. 연료가스로서 수소를 포함하는 가스를 anode에 산소와 탄산가스를 cathode에 도입하여 연결하면 연속적으로 직류전류가 얻어지며 이 (PAFC) 용융탄산염형 연료전지(MCFC) 및 고체 전해질형 연료전지(SOFC)등 전해질의 종류에 따라 구분 된다.

용융탄산염형 연료전지는 인산형 연료전지에 이어 2세대 연료전지이며, 연료에 천연 gas나 석탄 gas화 가스도 사용가능하고 작동온도도 인산형 연료전지의  $200^\circ\text{C}$  전후에 대하여  $600\sim 650^\circ\text{C}$ 로 높고 고온의 배열을 이용한 복합발전이 가능하여 50%이상의 발전 효율이 기대되므로 유망한 신에너지 방식의 1가지로서 기대되고 있다. 따라서 본 연구에서는 대용량 복합발전방식으로 이용전망이며 장래의 대용량 화력 대체용으로 기대되는 MCFC의 국내외 개발현황 및 실용화를 위해서 필수적인 핵심기술 및 과제에 대하여 고찰하고자 한다.

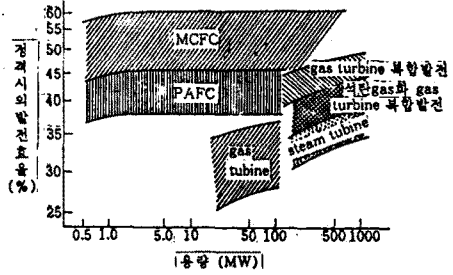
연료가스의 양으로서 전기출력을 제어할 수가 있다.

표 1에 MCFC 발전시스템의 특징을 각종 발전 시스템의 발전효율을 그림1에 표시하고 있다.

표 1 MCFC 발전시스템의 특징

No	특징	효과
1	고효율 발전 (45~60%)	성(省)에너지
2	석탄가스의 효과적 이용	석유 대체에너지
3	전지배열의 유효이용	열 병합, 성에너지
4	환경 조화성 양호	발전소입지 제약적용, 송전손실지감
5	복합용담성 부분부하발전 효율양호	성(省)에너지
6	귀금속 촉매 불필요	성(省) 자원

그림 1 각종 발전시스템의 용량과 발전효율



3. 연료전지의 종류

연료전지의 종류는 표 2와 같이 전해질의 종류에 따라 다음과 같이 분류된다.

표 2 연료전지의 종류

명칭	인산염형 (제 1 세대)	용융탄산염형 (제 2 세대)	고체전해질형 (제 3 세대)	Alkali 형
전해질	인산수용액 (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	용융탄산염 (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	고체전해질 (ZrO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Alkali 수용액
전해질내의전하	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>
작동온도 (°C)	170~220	600~700	~1000	상온~100
사용가능물질	H <sub>2</sub> (소량의 CO를 함유)	H <sub>2</sub> , CO	H <sub>2</sub> , CO	순수소
사용가능화석연료	천연가스, 경질유(naphtha methanol)	석유, 석탄, 천연가스, methanol	석유, 석탄, 천연가스, methanol	
발전효율 (%)	35~40	45~60	50이상	~60
주전지재료	Carbon계	Nickel stainless	Ceramics	합성수지가용
실용화예측시기	1990년대 전반	1995~2000년	2000년 이후	수소에너지시대
동작원리 (수소극반응)	H <sub>2</sub> →2H <sup>+</sup> +2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> +CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> →H <sub>2</sub> O+CO <sub>2</sub> +2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> +O <sup>2-</sup> →H <sub>2</sub> O+2e <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> +2OH <sup>-</sup> →2H <sub>2</sub> O+2e <sup>-</sup>
(산소극반응)	1/2O <sub>2</sub> +2H <sup>+</sup> +2e <sup>-</sup> →H <sub>2</sub> O	1/2O <sub>2</sub> +CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> +2e <sup>-</sup> →CO <sub>2</sub>	1/2O <sub>2</sub> +2e <sup>-</sup> →O <sup>2-</sup>	1/2O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O+2e <sup>-</sup> →2OH <sup>-</sup>
V-I 특성	0.67 V 200 mA/cm <sup>2</sup> 0.5 Ω·cm <sup>2</sup>	0.80 V 150 mA/cm <sup>2</sup> 1.9 Ω·cm <sup>2</sup>	0.68 V 160 mA/cm <sup>2</sup> 1.8 Ω·cm <sup>2</sup>	
용량	수십~수만KW (0.7 cell/KW)	수십~수십만KW (1 cell/KW)	수십~수만KW (50 cell/KW)	
시장	분산배치 열병합발전 유대용	화력대체 분산배치 열병합발전	분산배치 열병합발전	
특징	·CO의 함유율이 높으면 백금속 촉매를 파손시킨다. ·폐열이용이가능	·CO를 함유하고 있어도 지장이 없다. ·CO는 반응상 필요하며 순환 사용된다. ·nickel계 촉매 사용가능 ·폐열이용이가능	·CO를 함유하고 있어도 지장이 없다. ·고온이기 때문에 특별히 촉매를 사용하지 않아도 사용가능하다. ·폐열이용이가능	·촉매로서 만드는데 귀금속을 필요로 하지 않는다. ·부식성이 낮아서 재료선택의 폭이 넓다.

4. 연료전지의 개발과제

표 3과 같이 단전지는 니켈에 Cr이나 Co를 가한 anode와 산화니켈(NiO)을 리튬으로 처리한 cathode 사이에 알루미나-리튬(LiAlO<sub>2</sub>) 입자층 중에 함침시킨 탄산염 전해질을 넣어서 구성한다. 그리고 표4에 MCFC의 재료기술의 과제와 대책을 나타낸다.

표 3 용융탄산염형 연료전지의 cell 구성재료 사양

구성	재료	두께 (cm)	기공도	평균기공 크기 (μm)	표면적 (m <sup>2</sup> /g)
anode (연료극)	Ni-10% wt Cr	0.08%	0.70±0.05	5±1	>0.1
cathode (공기극)	NiO (1~2 atom % Li)	0.04	0.65±0.05 (산화전)	7±1	0.12~0.15
separator	SUS 316 Ni	0.1	-	-	-
전해질판	wt% mol% r-LiAlO <sub>2</sub> 40 Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 28 52 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 32 38	0.05 -0.18	-	0.5	20

표 4 용융탄산염형 연료전지의 재료기술의 과제와 대책

구 성	과 제	대 책
연료극 (anode) Ni	·sintering 방지 ·LII creep 특성 ·대형화	·소재개발 (Ni에 Cr, Co 및 ceramics 첨가) ·processing 기술 2층 구조, tape casting법 ·신규소재 Cu, 도전성 ceramics
공기극 (cathod) NiO	·강도 ·전자도전성 ·전해질로 용출 방지 ·대형화	·소재개발 NiO에 Li첨가 ·processing 기술 전해질화 처리 tape casting ·대체재료 LaCoO <sub>3</sub> , LiFeO <sub>3</sub> , LaNiO <sub>3</sub> 등 ·전해질 조성의 변경
전해질판 (electrolyte tile) LiAlO <sub>2</sub>	·내열 cycle성 ·내차압성 ·수명연장 ·대형화 ·cost 저감	·전해질 조성의 변경 ·소재개발 (ceramics 혹은 금속성유에 의하여 복합) ·processing 기술 tape casting, Paper-making method 등 ·신규소재
Separator Ni/sus 316	·내식성 ·가공성 ·대형화 ·cost 저감 ·진저구조	·소재개발 LaFeO <sub>3</sub> /LaMnO <sub>3</sub> 에 의한 표면처리 ·대체 재료 sus 310/sus 446 ·processing 기술

5. 연료전지의 개발현황 및 연구동향

민생용으로서 본격적인 연료전지 연구개발은 1967년 미국을 중심으로하는 28개 가스회사의

출자에 의한 가스사업용 연료전지의 Target 계획 (개발 대상은 인산형 연료전지)으로 시작하였고, 1976년부터 GRI 계획으로 계속되어 1986년까지 연구를 계속하였다. 이들이 현재의 on site형 연료전지 발전기술의 기반으로 되고 있다.

한편, 전기사업용으로서 미국전력회사는 1971년에 전력회사 9개사의 출자에 의해 FCG-1 계획 (대형출력 인산형 연료전지 발전 plant)를 개시 하였다.

미국의 MCFC 개발은 1987년 까지 소규모 (20 cell, 8ft<sup>2</sup> stack) demonstration, 1991년 까지 대규모 (2~5MW급) demonstration 실시를 계획하고 있으며, 에너지성의 1990년도 연료전지 예산은 PAFC가 840만\$, MCFC는 1,700만\$, SOFC 890만\$로서 MCFC의 개발이 가속적으로 촉진되고 있음을 알 수 있다.

IFC (International Fuel Cells Corp.)는 1986년 25kW급 MCFC stack의 운전을 하였으며, ERC (Energy Research Corp.)는 실용사이즈 개발에 성공하여 즉 전극면적 3,716 cm<sup>2</sup>, 60 cell의 stack을 개발하였다. 또 MCPower Corp.는 1993년 이후에 250kW plant의 건설을 목표로 stack 개발을 진행하고 있다.

한편 미국 공영 전력연합(APPA)은 100kW MCFC Stack System의 성공을 목표로, 1994년에 2MW MCFC Plant에 의한 실증 실험을 계획하고, 1996년경에는 상용화를 계획하고 있다.

일본의 연료전지 발전기술의 연구개발은 1981년부터 1995년까지 15년 계획으로 총 연구개발비는 약 570억엔을 지원하여 통상산업성 공업기술원의 Moonlight계획을 중심으로 진행되고 있으며, 전력. 가스회사 등 민간부문에서도 활발히 진행되고 있다.

일본의 개발개념은 정부 주도하에서의 자체기술 개발과 함께 미국 개발품의 도입은전에 의한 관련 기술 및 운전기술 축적을 병행하여 수행하고 있다.

용융탄산염형 연료전지는 1981년도 부터 요소 기술의 연구개발을 오오사카 공업기술 시험소에서 진행함과 더불어 1983년에는 1kW급 연료전지를,

1986년도에는 10kW급 연료전지를 각각 개발하고, 1987년 부터 100kW급 연료전지의 개발을 진행하고 있다. 또 1,000kW급 발전 plant 대응을 System 기술에 대하여도 연구개발을 진행하고 있다.

이 MCFC는 전기본체에 대하여 5개사가 10kW급의 발전시험을 이미 종료하고, 20kW, 100kW급과 다음 단계가 현실의 기술로부터 내다보는 상태이며, 이들 실증 data를 기본으로 1,000kW의 system 연구개발에 착수하고 있다.

유럽에 있어서 MCFC의 기술개발은 미국이나 일본 보다 늦어지고 있지만 유럽공동체 (CEC)가 1992년을 목표로 1kW 내부개질형 stack과 10kW 발전 system의 개발을 지원하는 계획을 진행시키고 있다.

네덜란드가 KTI Corp.를 중심으로 100kW 발전 Stack의 개발계획(1993년 운전계시 예정)을 진행하고 있으며, 이탈리아가 국가 project(볼타계획)의 일환으로서 ENEA를 중심으로 연구개발을 진행하고 있다.

용융탄산염 연료전지 기술은 미국, 일본 및 네덜란드에 의해 기술개발이 주도될 것으로 전망되며, 세계적으로 '90년대 초반에는 100kW Stack, 중반에는 500kW stack의 개발이 이루어지고 후반에는 실증시험용 발전설비가 개발될 것으로 전망된다.

한편, 국내의 연료전지 연구는 1985년 한국전력공사와 한국동력자원 연구소의 공동으로 인산형 연료전지에 관한 기초실험연구가 수행되었다.

한편 한양대, 경북대는 1986년 한국과학 재단의 목적기초연구 사업으로 전극제조, 부식복성 및 수소제조 기술에 대한 연구를 수행한 적이 있으며, 1989년부터 과학기술처 국책연구개발사업의 일환으로 한국동력자원 연구소가 주관이 되어 PAFC의 전기본체개발을 진행시키고 있다. 그리고 1989년부터 동력자원부의 대체에너지 기술개발사업으로서는 출연연구기관, 기업체 및 학계에서 부분적인 PAFC, MCFC에 대한 연구가 진행중이며, 한국전기연구소에서는 MCFC 본체 개발을 위한 기초연구 및 대체

에너지 전원의 계통연계 운전에 대한 연구가 계속 중이다.

## 5. 결론

연료전지 발전의 우수한 특성으로 인하여 각종 연료전지는 그 기술개발의 추진상황과 도입에 필요한 조건에 따라 다양한 분야에서 이용될 수 있는 것이고 도입규모도 확대될 것으로 예상되고 있다. 따라서 국내에서도 새로운 에너지원의 실용화하는 차원에서 보다 많은 관심과 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

## 참고문헌

1. 일본전기학회, "연료전지의 개발의 현상과 가능성", 38호, 일본전기학회
2. T. Tanaka et al "Development of molten carbonate fuel cells for power generation", proceedings of the 15th Intersociety Energy Conversion engineering conference pp870~874, 1980
3. A. Sasaki et al, "Dynamic characteristics of a molten carbonate fuel cell stack" Proceeding of the 27th conference pp.1044~1049, 1988
4. I. Degan, "Engineering development of molten carbonate fuel cell power plants", proceeding of the 1980 region 6 conference, pp.154~159, 1980
5. Randy J. petri et al, "Molten carbonate fuel cell component design requirements, "21st inter Soc. Energy conversion Engineering conference 1986