

TM-93-04

## 고체 전해질형 연료전지의 연구개발동향

Research and Development Trend of Solid Oxide Fuel Cell

김 귀 열 \* 한국 전기 연구 소

엄 승 옥 한국 전기 연구 소

윤 문 수 한국 전기 연구 소

G. Y. Kim \* Korea Electrotechnology Research Institute

S. W. Eom Korea Electrotechnology Research Institute

M. S. Yun Korea Electrotechnology Research Institute

### ABSTRACT

Solid Oxide Fuel Cell is an excellent electric generator with regard to preservation of environment and the energysavings.

The objectives of this study are to investigate the status of Solid Oxide Fuel Cell technologies.

#### 1. 서 론

연료전지 발전 system은 발전효율이 높고, 더욱 배열을 이용하여 복합발전, 열병합등을 행하는 것에 의하여 총합효율을 한층 향상시킬수 있으며, 환경 영향물질의 배출이 극히 적을 뿐만 아니라, 또한 천연가스, 석유, 메탄올, 석탄가스등의 다양한 연료를 사용할수 있는 특징이 있다.

한편, 연료전지의 종류는 전해질에 따라 인산형 연료전지(PAFC), 용융탄산염형 연료전지(MCFC), 고체전해질형 연료전지(SOFC) 및 알카리형연료전지(AFC)로구분된다.

고체전해질형 연료전지는 단위체적당 출력밀도가 높기 때문에 분산형 전원으로서 사용하면 높은 작동 온도로부터 얻어지는 열을 냉, 난방에도 직접 이용할 수 있고, 다양한 연료를 사용 수 있는 특징이 있다. 이처럼 우수한 특징을 갖는 SOFC가 아직까지 실용화 하지 못하는 것은 기대만큼의 성능을 나타내는 전지 본체가 개발되지 못하고 있다.

이 원인으로서는 전지 제작중에 일어나는 반응이나 상호 확산에 의한 전지재료가 변질하고, 전지성능이 급격히 저하한다. 그러므로 이들의 해결은 전지구성 재료간의 반응을 한층 명확히 해야 한다.

한편 최근 세라믹 기술의 향상과 환경문제 제기에 의해 고체 전해질형 연료전지 개발은 급속히 진전되고 있으며, 금세기내에 실용화가 기대된다.

따라서 본 연구에서는 고체전해질형 연료전지의 원리, 특징, 개발현황 및 기술과제등을 중심으로 살펴보고자 한다.

#### 2. 작동원리및 특징

## 2-1. 작동원리

SOFC의 전해질은 안정화 지르코니아처럼 산소 이온 도전성을 갖는 세라믹이며, 가스나 전자를 투과시키지 않고, 산소 이온만을 통과시키는 특성을 갖는다.

전해질막의 양측에 다공질인 전자도전성을 갖는 공기극과 연료극을 설치해서, 공기극에서는 공기 또는 산소, 연료극에서는 수소 또는 일산화 탄소를 연속적으로 공급한다.

공급된 연료와 공기중의 산소는 화합하려고 하지만, 전해질막이 있어서 가스 그대로는 통과하지 못한다.

그래서 산소( $O_2$ )는 공기극에서 전자를 받아서 산소이온( $O^{2-}$ )으로 되며, 전해질막을 투과하여 연료극 측으로 이동하여, 연료( $H_2, CO$ )와 반응하여 전자를 방출하고, 산화물 ( $H_2O, CO_2$ )을 생성한다.

공기극과 연료극을 외부회로로 접속하면, 연료극에서 방출된 전자는 외부회로의 부하를 경유하여 흐르며, 그때 전기에너지를 발생한다.

## 2-2. 특징

SOFC에서 연료가스중의 유황분은 100ppm정도까지 허용되어, 저온형 연료전지에서는 사용곤란한 석탄가스화 가스도 사용가능하다.

또한, SOFC에서 발전효율은 40~50%이며, 더욱 가스터빈, 증기터빈등과 조합시키므로써 60%이상의 고 발전효율을 얻을수 있다.

그리고, SOFC는 구성요소가 모두 고체이기 때문에 전해질이 증발, 유출하지 않는 전해액보급기구가 불필요하며, 또 전해액에 의한 주변재료의 부식, 전극의 용출등에 의한 성능저하가 없다.

## 3. 연구 개발 현황

### 3-1. 미국

1958년부터 Westinghouse사는 연구개발에 착수하여, 세계적으로 가장 앞서고 있으며 평판형, 횡호 원

통형등을 거쳐 독자적으로 개발한 전기화학 증착법으로서 제조한 종호 원통형을 고안했다.

시험적 제조 공정에서 양산된 20kw급 module의 1,700시간 연속 운전이 세계적으로 가장 앞서고 있다.

또 Allied-signal Aerospace사는 공소결에 의한 스택 제조를, Ceramtec사와 Ztek사는 평판형 stack 개발을 진행하고 있다.

### 3-2. 일본

고체 전해질형 연료전지의 연구는 1981년 부터 Moon light계획에 의해 본격적으로 시작되었다.

전자기술 종합연구소는 용사 기술을 사용하여 횡호 원통형으로 정격 출력 500w module의 운전시험에 성공한 바 있다.

그리고 이 형태는 1990년에 미쯔비시 중공업, 동경전력, 전원개발(주) 연구팀이 1Kw급 운전에 성공하여, 현재 10Kw급 개발을 진행중이다.

한편 NEDO의 위탁 연구기관들은 1989년 부터 수백 w급 stack의 실현을 목표로 요소기술의 개발과 발전 시스템의 연구를, 1992년 부터 수 10Kw급 module의 개발을 시작하였다.

또한 동경연료(주)는 세계 최초로 평판형 1Kw급 stack의 발전에 성공한 바 있다.

### 3-3. 유럽

유럽에서 본격적인 연구개발은 1986년 이탈리아 VOLTA계획의 개시를 계기로, 유럽공동체가 1987년부터 계획을 세워 네덜란드의 ECN, 스위스의 ABB, 독일의 Siemens와 Dornier사 등을 중심으로 5개국, 9기관에서 연구가 재개 되었다.

목표는 1Kw급 스택을 개발하고 1997년에는 200Kw급을 개발하는 것으로 되어 있다.

### 3-4. 국내

국내의 고체 전해질형 연료전지 연구개발은 서울대, KAIST등에서 구성재료 물성연구에 관한 기초기술 개발과 또한 동서산업(주)에서는 단위전지 기술개발에 관한 연구를 수행한 바 있다.

#### 4. 고체전해질형 연료전지의 종류 및 특징

##### 4-1. 원통형 SOFC

원통형 SOFC는 발전부가 크게 되기 쉽고, 열용량을 완화하기 용이하며, gas seal이 간단할뿐만 아니라, 기계적 강도가 높은 특징을 가지고 있다.

##### 4-1-1. 중호 원통형 SOFC

이 형태는 다공질의 기체관 표면에 공기극, 전해질, 연료극을 형성하고, 관축방향으로 interconnector를 설치해서 전류를 관외측으로 꺼내는 것이다.

제조방법으로서는 전해질과 interconnector는 EVD법, 공기극과 연료극은 소결법을 사용한다.

이 형태의 특징은 고가가 되기 쉽고, 양산화가 어렵다.

##### 4-1-2. 횡호 원통형 SOFC

이 형태는 기체관상에서 축대칭으로 연료극, 전해질, 공기극을 형성하고, interconnector로서 많은 cell을 직렬 접속한 것이다.

제조법으로서는 전해질, interconnector등은 저압 플라즈마 용사법을 사용하며, 연료극과 공기극은 gas 용사법을 이용하여 다공질인 막을 제조한다.

따라서 비교적 양산화가 용이하며, 접속부가 많기 때문에 전기적 신뢰성이 약하다는 특징이 있다.

##### 4-2. 평판형 SOFC

평판형 SOFC의 기본구조는 박판의 전극사이에 interconnector를 끼워서 적층한 것이다.

원리적으로 원통형 보다도 내부저항이 적기 때문에 발전효율이 높고, 한층 얇은 전지를 적층하기 때문에 단위체적당의 출력밀도가 높다.

더욱 습식 제조법이 가능하여 양산화가 용이하며 cost면에서 유리하다.

그러나 gas seal, 박막제조, interconnector재질의 선정등 기술적인 과제가 많다.

#### 3. 일체적층형 SOFC

전극, 전해질등의 각 구성재료를 green seet 상태에서 조립하여, 동시에 소결하며 cell을 작성한 것이다.

대면적의 cell제작과 재료선택이 어렵지만, 소형에서 고출력 밀도의 것을 얻을수 있을 뿐만 아니라, gas seal에 대하여도 고성능을 얻을 수 있다.

#### 5. 고체전해질형 연료전지의 구성재료

고체전해질형 연료전지는 약 1,000℃의 고온에서 작동하기 때문에 재료면에서 많은 제약이 있다. 가령 첫째, 세라믹을 사용한 전극과 전해질은 연료전지의 기능 (이온도전성, 전자도전성, 가스투과성등)을 만족시키기 위하여 대단히 얇게 제조하여야 하며, 또한 기계적 강도의 저하와 대면적화의 어려움을 극복하여야 한다.

둘째, 수소가스와 공기를 분리하기 위한 seal이 용이하지 않으며, 각 구성재료들은 열팽창계수의 차이에 의해 진동이 일어나기 쉽다.

셋째, separator나 배관, 주변기기등에서는 금속의 사용이 유리하지만, 고온에서 사용가능한 재료에 제약이 따른다.

##### 5-1. 연료극

연료극은 다공질인 Ni-ZrO<sub>2</sub> cement가 사용되며, 전극반응에서는 Ni만으로도 충분하지만, 고온작동에서는 소결이 진행하기 때문에 ZrO<sub>2</sub>를 첨가하여 강화시킨다.

또한 ZrO<sub>2</sub>를 첨가하므로써, 열팽창계수는 ZrO<sub>2</sub>-8mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 접근가능하며, 전자도전성도 중요하다. 전해질과 열팽창의 차를 최소로 하고, 충분한 도전율을 얻기위하여 Ni용량 30~40%가 사용된다.

##### 5-2. 전해질

전해질은 ZrO<sub>2</sub>를 사용하며, 큰 체적변화를 수반하

는 형태가 있기때문에, 제조중이나 사용중의 열 사이클에서 파손된다.

그 때문에  $Y_2O_3$ 를 고용시켜 고온에서 실온까지 입방정계에서 안정화한  $ZrO_2-8mol\% Y_2O_3$ 가 많이 사용된다.

전해질로서 중요한 특성은 이온 도전율이며, 전지에 대하여는 적어도  $10^{-1} s/cm$  정도 필요하다.

### 5-3. 공기극

공기극은 고온 산화분위기에서 perovskite형 산화물인  $La(Sr)MnO_3$ 계나  $La(Sr)CoO_3$ 세라믹이 사용된다.

$LaMnO_3$ 는 도전성이  $LaCoO_3$ 에 비해 낮지만, 전해질과의 열팽창 정합성(整合性)이 우수하다.

도전성 개선을 위해 La의 일부를 Ca, Sr등으로 치환한 것을 이용한 것이 많다.

$LaCoO_3$ 는 높은 도전성을 유지하지만, 열팽창이 전해질과 차이가 있기때문에 성막방법이나 전극구조에 대한 연구가 필요하다.

### 5-4. Interconnector (Separator)

전지본체는 여러개의 단위전지를 접속하게 되는데, 이때 사용한 접속체가 Interconnector이다.

재료로는  $LaCrO_3$ 계 산화물이 사용되며, 소결성, 도전성의 개선을 위하여 La또는 Cr의 일부를 Sr, Mg, Ca등으로 치환한 것을 이용하는 경우가 많다.

또한 Interconnector-용으로서 공기극에 산화방지 처리를 실시한 내열 금속을 사용한 경우도 있다.

## 6. 결론

연료전지 발전기술은 타전원과 비교하여 기술적(신뢰성), 경제적(cost)면에서 불리하여 도입이 늦어지고 있다.

따라서 장수명화, 고성능화, 전지본체의 저cost화, 주변기기의 compact화, 대규모 장시간 운전등의 연구를 진전시켜야 한다.

한편 고체전해질형연료전지의 연구분야는 재료의(相)관계와 열역학적 성질, 기계적 성질, 전기적 성질, 성형법과 다결정본체의 성질과 관계, 이종재료간의 접합, 전극반응기구의 해명등 과제를 해결하여야 한다.

SOFC개발의 최종목표는 대규모용 발전장치이며, 평판형은 대규모 발전용, 원통형은 on site용, 일체소결형은 운수, 우주용으로 응용이 기대되고, 실용화 시기는 2,005년경을 전망하고 있다.

## 참고문헌

1. A.J.Appleby et al, "Fuel Cell Handbook" , pp.579, 1989
2. S.S.Penner , "Assessment of Research Needs for Advanced Fuel cell " , pp.209 , 1986
3. K.R.Williams, "An Introduction to Fuel Cell " , pp.183, 1966
4. S.C.Signal , " Solid Oxide Fuel Cells" , Proceedings of the first International symposium (Pennsylvania) , 1989
5. O.Yamamoto et al , " Solid Oxide Fuel Cell" , Proceedings of the International Symposium (Nagoya) , 1989
6. R.R.Woods, " Fuel Cell" , Fuel Cell seminal (Phoenix) , 1990
7. C.E.Pax , " Fuel Cell" , Fuel Cell seminal (Tucson) , 1992