고체산화물 연료전지 기술 현황

State of Solid oxide fuel cell

송 락 현
Rak hyun Song

Abstract

고체산화물 연료전지는 무공해 고효율의 에너지 발전 장치이다. 연료전지는 형태는 1세대 알카리형 연료전지부터 인산형, 고분자전해질형, 직접메탄올형, 용융탄산염형 그리고 3세대인 고체산화물형 연료전지들이 있다. 고체산화물 연료전지는 음극 및 양극 그리고 고온에서 작동되기 때문에 전해질 및 내부연결재 등이 많이 연구 개발되고 있다. 고체산화물 연료전지는 이동형으로부터 소형발전 시스템 및 대형 복합발전시스템에 걸쳐 많이 개발이 이루어지고 있다.

Key Words : anode, cathode, electrolyte, interconnect

1. 서 론[1)]

연료전지는 도심지에서의 대기 공해를 환상적으로 줄일 수 있다. 연료전지는 동력원의 시스템 효율이 50% 이상이고(기존 내연기관의 효율은 25% 이하이다), NOx, SOx 등의 유해 가스의 배출이 1% 이하인 청정 고효율 발전 시스템이다.

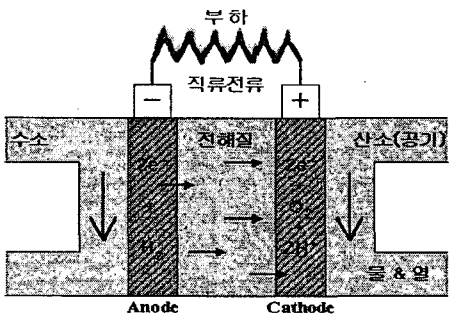
70년대의 오일쇼크 이래로 선진 각국에서 꾸준히 대체에너지원의 개발에 노력을 경주하여 왔는데, 연료전지는 석유에너지 이외에 메탄올, 에탄올, 천연가스 등의 대체에너지를 이용하여 발전할 수 있다. 따라서 절대적인 자원이 부족한 우리나라의 현실에서 볼 때, 연료전지는 차세대 동력원으로 주목받고있다. 연료전지는 금속, 전기, 전자, 기계 및 제어 산업과 부수적인 장치를 공급하는 새로운 시장이 창조될 수 있다. 이것은 역시 수십만의 전문직 직업을 창조해 낼 수 있으며, 무역 수지에 엉청난 기여를 할 것이다.

2. 연료전지의 원리 및 종류

한국에너지기술연구원 신연료전지연구팀
(대전광역시 유성구 장동 71-2)
Fax: 042-860-3739
E-mail : rhsong@kier.re.kr

2.1 원 리

연료전지는 연료(수소)의 화학에너지가 전기에너지로 직접 변환되어 직류 전류를 생산하는 능력을 갖는 전지(Cell)로 정의되며, 종래의 전지와는 다르게 외부에서 연료와 공기를 공급하여 연속적으로 전기를 생산한다.



[그림 1] 연료전지의 작동원리

위의 그림에서 보는 바와 같이 공급된 수소는 Anode에서 이온화되며 전자를 내어놓고 산소는 Cathode에서 anode로부터 흘러온 전자를 받아 전해질을 통과해온 수소이온과 반응하여 물로서 환

원을 한다. 이러한 형태의 반응을 통해 전류를 발생한다. 종합적으로 다음과 같은 반응에 따라 전기와 열 및 물이 생성된다.

Anode : $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$

Cathode : $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

Overall : $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ + 전류 + 열

2.2 종류 및 특성

연료전지의 종류는 일반적으로 전해질의 형태에 따라 구분이 된다.

인산형 연료전지

인산형 연료전지는 전해질로서 인산을 사용하고 전극으로 촉매로써 백금이나 백금 혼합물을 코팅한 탄소 지지체를 사용한다. 운전 온도는 약 200℃이며 현재까지 순수한 발전 효율은 40~50% 정도로 보다 높은 효율을 갖기 위해서는 전지와 스택 구성품의 지속적인 개발에 의한 종합시스템 제어에 의존하여야 한다. 인산형 연료전지 응용은 휴대용,자동차용 및 고정용 전원을 포함한다.

알칼리형 연료전지

알칼리 연료전지는 전해질로써 수산화칼륨과 같은 알칼리를 사용한다. 운전 온도는 60~120℃이다. anode의 촉매는 니켈망에 은을 입힌 것 위에 백금-납을 사용하고, cathode는 니켈망에 금을 입힌 것 위에 금-백금을 쓴다. 알칼리 연료전지의 고효율화의 기본적인 목적은 자동차 산업의 전원 급

일반적으로 이온교환막인 Nafion막을 사용한다. 전극은 백금촉매를 포함한 carbon 지지체를 사용한다. 인산형에 비해 저온에서 동작되며, 출력 밀도가 크므로 소형화가 가능하여, 이동전원 및 자동차전원에 사용할 수 있다.

용융탄산염형 연료전지

용융탄산염형 연료전지의 전해질은 낮은 용융점을 가지는 탄화리튬과 탄화포타슘의 혼합물이다. 전극은 다공성 니켈을 사용한다. 일산화탄소, 이산화탄소 및 수소에 대하여 내성이 있는 장점을 가지고 있다. 이것은 일산화탄소와 이산화탄소를 분리하는 시스템 설계가 매우 단순해지는 결과를 가져온다. 용융탄산염형 연료전지의 운전 온도는 약 650℃로 내부개질이 가능하다. 높은 운전온도는 운전 시 전해질의 결핍과 증발로 인한 장기운전 안정성의 문제점을 가진다.

고체산화물형 연료전지

고체산화물형 연료전지는 세라믹인 YSZ(Y_2O_3-Stabilized-ZrO_3)를 전해질로서 사용한다. cathode는 주로 LSM($LaSrMnO_3$)를 사용하며, anode로 Ni-YSZ 복합체를 사용한다. 고체산화물형 연료전지의 운전 온도는 약 600~1000℃로써 연료전지 가운데 가장 고효율이며 가스터빈이나 증기터빈과 복합발전이 가능하고 석탄가스, 천연가스, 메탄올, 나프타 등 다양한 연료를 사용할 수 있다. 셀 단위 면적 당 전력 밀도가 높고 개질기가 불필요하므로 발전 시스템이 간단하며 소형화가 가능하다. 또한

Table 1. 연료전지의 종류 및 특성

종류 / 특성	알카리형 (AFC)	인산형 (PAFC)	용융탄산염형 (MCFC)	고분자형 (PEMFC)	고체산화물형 (SOFC)
전해질	KOH	H_3PO_4	Li_2CO_3-K_2CO_3, Li_2CO_3-Na_2CO_3	이온교환막 (Nafion)	Y_2O_3-Stabilized-Zr O_2 (YSZ)
반응이온	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	H^+	O^{2-}
촉매	니켈, 은, 백금	백금	니켈	백금	-
작동온도(℃)	60 - 80	180 - 210	600 - 700	50 - 80	800 - 1000
연 료	순수소	천연가스, 납사,메탄올	천연가스, 납사, 메탄올, 석탄가스	천연가스, 메탄올	천연가스, 납사, 메탄올, 석탄가스
폐열이용	나쁨	양호	좋음	나쁨	좋음
용 량	~100 kW	수십 kW ~ MW	~ 수백 MW	~ 250 kW	~ 수백 MW
발전효율	45 - 60	40 - 45	50 - 60	50	55 - 65
이 용	우주, 해양, 군사용	현지설치형, 분산형	전력사업용	자동차용, 이동전원용	전력사업용

직접메탄올연료전지

DMFC는 메탄올을 직접, 전기화학 반응시켜 발전하는 시스템이다. 전해질은 이온 교환막에 황산을 담지시킨 것이다. 작동 온도는 150℃로 비교적 저온이다. PEFC와 비교하여 개질기를 제거할 수 있으며, 시스템의 간소화와 부하 응답성의 향상이 도모될 수 있는 장점을 갖고 있다. 그러나 반응 속도가 낮은 것이 의한 저출력 밀도, 다량의 백금 촉매의 사용과 메탄올과 산화제의 Cross Over(고체 고분자 막을 통과하는 것) 등의 단점도 있다.

3. 고체산화물연료전지의 기술

고체산화물 연료전지는 중앙에 치밀한 전해질(electrolyte)이 있고 양쪽에 다공성 공기극(cathode)연료극(anode)이 부착되어있는 단위구성요소와 그 구성요소를 직렬 연결할 때 연료기체와 산화제의 혼합을 막고 전기적으로 연결해주기 위한 연결재(interconnect)로 단위전지(single cell)가 구성된다. 단위전지 하나에서 얻어지는 전위차는 약 1 V정도이기 때문에 각각의 전지는 전극 활성에너지 손실과 전기적 저항 손실, 그리고 이것의 발전량을 더욱 낮은 전압으로 감소시키려는 이온 이동 저항 손실에 영향을 받는다. 따라서 연료전지 발전용으로 사용하기 위해서 여러개의 단위전지를 직렬 및 병렬로 연결한 스택(stack)을 중심으로 기본 연료전지 시스템이 구성된다. 스택 구조에서 기체의 흐름을 조절하기 위해서는 특별한 디자인이 요구되는데 특히 SOFC는 모든 구성요소가 고체이기 때문에 다양한 형태의 디자인이 연구되었다. [그림 2]에 여러 가지 형태에 따른 단위전지 디자인을 나타내었다.

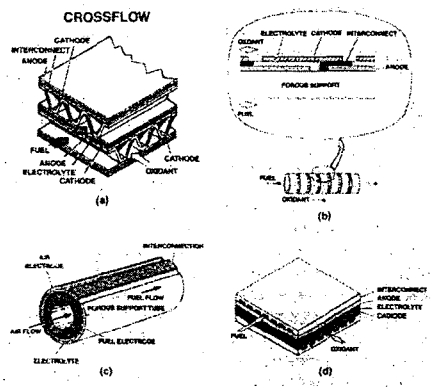
3.1 구성요소

전해질(Electrolyte)

전해질의 주요기능은 공기극과 연료극 사이의 산소 이온 전도와 산화제와 연료의 분리기능이다. 산화 및 환원 분위기에서 안정하여야 하며 전자전도성이 없는 이온전도체 이어야 한다. 작동온도에서 다른 구성요소와의 열팽창계수가 적당하여야 하며 가스투과가 없는 치밀한 상태를 유지할 수 있어야 한다.

공기극(cathode)

공기극의 주요기능은 음극으로부터 온 전자를 산소에 전달하는 기능을 하며, 높은 전자전도도, 이온 및 전자전도도를 동시에 가지고 있어야 한다. 그리고 기체상태의 산소분자를 쉽게 이온화시킬 수 있어야 한다. 가장 널리 사용되는 공기극 재료로 Sr-doped $LaMnO_3$(LSM)은 산화분위기에서 높은 전도도를 가져서 현재 가장 보편적인 양극재료이다.



[그림 2] 고체산화물 연료전지의 종류
(a) 일체형 (b) 다전지식 원통형
(c) 단전지식 원통형 (d) 평판형

연료극(anode)

연료극의 주요기능은 전해질을 통해 확산되어 오는 산소이온을 연료가스인 수소와 반응시켜 물을 생성하고 반응에 의한 전자를 외부 도선으로 연결하여 주는 것이다. 높은 전자전도성과 가스확산이 용이한 다공성 구조를 가져야 한다. 현재 Ni/YSZ cermet은 가장 우수한 연료극 재료로서 사용된다. 음극의 전기전도도는 Ni의 함량에 의해 결정되며 40 %정도의 함량에서 우수한 성능을 나타낸다.

연결재(interconnector)

단전지에서 나오는 전류를 이송하고 스택을 구성하기 위한 분리판(seperator) 또는 바이폴라판(bipolar plate)을 연결재라고 한다. 연결재의 요건으로는 우선 연료와 공기에 대한 화학적 안정성이 우수하여야 하고, 높은 전자 전도도와 낮은 이온전도도 그리고 높은 열전도도 기계적 강도 등을 갖추어야 한다. 연결재로 가장 널리 사용되는 것은 $LaCrO_3$이다. $LaCrO_3$는 9×10^{-6}/K의 열팽창 계수를 가진다.

밀봉재(sealant)

평판형 SOFC 스택에서 공기와 연료가스와의 차단뿐만 아니라 외부와의 차단을 위해 필요하다. 밀봉재의 요구조건은 밀봉은 강하게 되어 기계적으로 안정한 반면 제조와 작동 도중 발생하는 기계적 응력을 완화시킬 수 있어야 한다. 또한 산화와 환원 분위기에서의 기밀성과 화학적 안정성, 전해질 및 연결재와의 화학적 안정성, 전해질과의 열팽창 계수 차이가 적어야 한다.

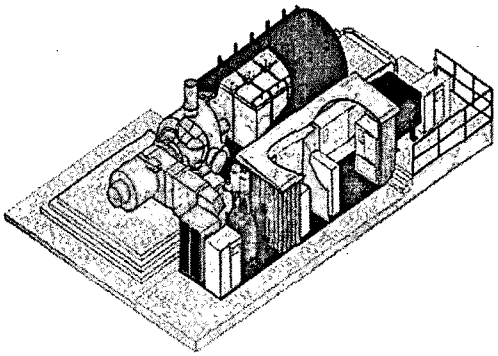
4. 고체산화물연료전지의 개발현황 및 전망

4.1 정지형 발전시스템

대표적인 것은 Siemens-Westinghouse사의 220 kW급(SOFC 200 kW, micro-gas turbine 20 kW) 복합발전시스템이다. 일본의 미츠비씨사, TOTO사, 호주의 CFCL 등이 선두그룹에 속한다. 주로 수백 kW의 중형에서부터 수 MW이상의 대형 시스템을 목표로 개발을 진행하고 있다. 이 시스템의 공통적인 것은 고체산화물 연료전지-가스터빈-증기 터빈을 결합한 복합 발전시스템으로 발전시스템 효율을 극대화시키는 전략을 구사하고 있는 것이다. 이 경우 최대 전기효율은 70 % 이상까지 가능하기 때문에 외국에서는 중공업 회사, 가스회사, 전력회사 등이 주축으로 기술 개발을 추진하고 있는 실정이다. [그림 3]은 Siemens-Westinghouse사에서 개발된 1 MW급 SOFC/gas turbin 복합 발전시스템의 개략적인 구성도를 나타내고 있다. 이 시스템의 출력은 총 1 MW로 고압형 고체산화물 연료전지출력은 1.8 MW이고 가스터빈출력은 1.2 MW이다. 시스템의 전기효율은 63 % 로 높은 값이고,고체산화물 연료전지와 가스터빈의 압력비는 6 : 1로 설계되었다. 이 발전시스템은 터빈펌프를 이용하여 압축된 공기와 압축 천연가스를 스택으로 공급한다. 압축된 천연가스는 prereformer를 통해 75 % 정도 1차 개질된 후 스택에 공급되며, 반응 후 배출된 고압 가스는 가스터빈에 공급된다. 이 발전시스템의 가격은 kW당 1300 달러 정도로 예측되고 있으며, 이 가격이면 기존 발전시스템과 충분한 경쟁성을 갖게 된다.

4.2 가정용 소형 발전시스템

가정용 고체산화물 연료전지 기술의 선두는 스위스 Sulxer Hexis사가 개발한 1 kW급 고체산화물 연료전지 열병합 발전 시스템이다. 현재 약 10기가 성공적으로 운전되었으며, 가정에 가스 보일러 대용으로 난방겸 전원을 공급하게 된다. Sulzer Hexis사가 개발한 제품으로 연료는 천연가스이며, prereformer를 통해 공급된 연료는 연료전지 본체에서 전기를 생산하고 배출되며, 배출가스는 연소되어 난방수 가열, prereformer 예열 등으로 사용된다.



[그림 3] 1 MW급 SOFC/gas turbine 복합발전 시스템, Siemens-Westinghouse

4.3 이동형 발전시스템

주로 자동차의 전원으로 개발되고 있는 저온형 연료전지는 개질기에 의해 시스템의 크기가 커지는 문제가 가진다. 따라서 개질기가 필요없는 고체산화물 연료전지의 개발이 자동차용, 이동용, 군사용 등의 목적으로 개발되고 있다. 또한 다양한 연료를 사용할 수 있기 때문에 자동차용, 이동용 전원으로 매우 적합하다. 현재 이러한 목적으로 개발되어 있는 연료전지 발전시스템은 최고 25 kW급

인 것으로 알려져 있고 NASA는 비행기용 전원으로 고체고분자 연료전지와 고체산화물 연료전지의 두 종류를 후보로 개발을 추진하고 있다.

[참고문헌]

[1] J. H. Hirschenhofer, D. B. Stauffer, R. R. Engleman, and M. G. Klett, *Fuel Cell Hand Book(DOE/FETC-99/1076)*, National Technical Information Service(1998).

[2] N. Q. Minh and Takehiko, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cell*, Elsevier Science(1995).