

용융탄산염 연료전지의 기술개발 현황 및 분석

홍성안·남석우

한국과학기술연구원, 에너지·반응공정연구실
(1992년 11월 17일 접수)

Development Status of the Molten Carbonate Fuel Cell Technology

Seong-Ahn Hong and Suk Woo Nam

Energy and Reaction Engineering Lab.,
Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea
(Received November 17, 1992)

Abstract: The molten carbonate fuel cell(MCFC) has been under intensive development for the last decade as a second generation fuel cell. The advantages of the MCFC over the phosphoric acid fuel cell are higher efficiency, its ability to accept CO and H₂ as a fuel, lower material costs, and high operating temperature making internal reforming possible. These features, along with low atmospheric emissions, will open up a significant market as an attractive means of developing highly efficient power plant. This article reviews a status of the MCFC research and development, a principle of the MCFC, and cell and stack technology including the status of electrodes, matrices and electrolytes. Several technical difficulties which must be resolved to be commercialized are mainly focused.

1. 서 론

차세대 연료전지라 불리는 용융탄산염 연료전지는 650°C의 고온에서 운전되기 때문에 인산연료전지와는 달리 비싼 백금 촉매를 사용하지 않고도 전기화학 반응을 가속화시킬 수 있고 고온의 폐열을 이용할 수 있는 장점이 있다. 또한 연료로는 수소외에 일산화탄소 등을 사용할 수 있어 연료의 전처리 공정이 보다 간편하고, 단위전지의 전압도 인산연료전지에 비해 높아 발전효율면에서도 우수하다. 그러나 고온에서 용융탄산염은 부식성이 높아 이 문제를 해결하는 내식성 재료의 개발면에서 인산연료전지보다 기술이 뒤져 있는 상황이고 이에 따라 본격적인 상업화는 21세기에 들어서야 가능하리라고 여겨진다. 미국, 일

본 등을 비롯한 선진외국에서 이 방면의 기초연구는 매우 활발하며 개발면에서도 최근 많은 진보가 이루어지고 있다. 특히 석탄가스화 공정과 용융탄산염 연료전지 시스템을 함께 묶는 고효율 복합 발전 시스템의 실용화에 거는 기대가 크다고 할 수 있다. 국내에서도 한국과학기술연구원, 한전기술원을 중심으로 용융탄산염 연료전지의 자체 기술을 확보하기 위한 개발 연구를 대체에너지 개발사업의 일환으로 착수하였고 현재 용융탄산염 연료전지 개발의 기본 기술 및 단위 전지 제작 기술은 확립된 단계이다. 본고에서는 이러한 용융탄산염 연료전지의 작동원리 및 특징, 현재의 개발상황 및 기술수준, 그리고 극복해야 할 문제 등을 정리 분석하여 국내 용융탄산염 연료전지 개발에 도움이 되고자 하였다.

2. MCFC 기술개발 Program현황

용융탄산염 연료전지에 대한 본격적인 연구는 미국과 일본에서 1970년대 말, 1980년대 초에 각각 시작되었다. 현재 대부분의 개발회사에서 100kW급 연료전지 stack이 시험 단계에 와 있으며 1990년대 중반에 MW급 연료전지 발전 시스템이 개발될 전망이다. MCFC기술 개발에 참여하고 있는 선진국의 대표적인 회사로는 미국의 Energy Research Corp.(ERC), International Fuel Cell Corp.(IFC), M-C Power (MCP), Institute of Gas Technology(IGT)와 일본의 Hitachi, IHI, Mitsubishi, Toshiba, Fuji 그리고 네덜란드의 Energy Research Foundations(ECN) 등이 있고, 이들의 MCFC stack개발 상황을 표 1에 나타내었다.

미국의 MCFC개발은 Department of Energy, Electric Power Research Institute와 Gas Research Institute 등의 연구비 지원아래 이루어지고 있다. ERC에서는 현재 내부개질형 연료전지 stack을 개발하고 있다. ERC에서 제작된 20kW 및 100kW급 내부개질형 MCFC stack은 Pacific Gas & Electric Company

에 설치하여 성능시험을 수행하고 있으며, California의 공해 규제법과 연관되어 무공해의 분산전원으로 이용하려는 시도가 있다. ERC에서는 95년 2MW MCFC plant를 실증시험할 계획이고, 97년 상용화를 목표로 기술개발을 진행하고 있다.

ERC 이외의 미국 회사들은 외부 개질형 MCFC stack을 개발하고 있다. 외부 개질형 연료전지는 연료전지 stack 외부에 천연가스 등을 수소로 변환시키는 연료 처리 장치가 따로 필요하다. IGT와 MCP는 내부 manifold형 연료전지를 개발하고 있으며 cell면적을 1m²로 확대하는 작업을 완료하였다. 또한 내부 manifold형 stack제작에 필요한 대형 separator를 고안하여(IHMEX™) 양산화를 위한 연구 개발중에 있다. IFC에서는 외부 manifold형의 MCFC stack을 개발하고 있다. 86년 25kW MCFC stack을 시험하였으며 최근 일본의 Toshiba와 공동연구로 외부 manifold형 연료전지를 개발중이다.

일본은 Moonlight 계획의 일부로 본격적인 연구를 시작하여 New Energy Development Organization (NEDO)의 주관 아래 여러 기관이 개발에 참여하고 있다. 87년 초 10kW급 연료전지 stack을 개발함으

표 1. 선진국 각 회사의 MCFC Stack 개발

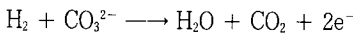
會社	STACK			Manifold	천연가스 개질형태
	용량	Cell 면적 × 적층수	개발년도 및 평가시간		
ERC	20kW	4ft ² × 60cell	1991	외부	간접/직접 내부개질
	100kW	6ft ² × 200cell			
IGT MCP	2.5kW	1ft ² × 22cell	1990	내부	외부개질
IFC	25kW		1986	외부	외부개질
Hitachi	25kW	1.21m ² × 22cell	1989 1612hr	내부 복합대용량형	외부개질
IHI	11kW	1m ² × 10cell	1989 2100hr	내부 변형대용량형	외부개질
	3.4kW	1.4m ² × 2cell			
	50kW	1.4m ²	1992		
Mitsubishi	3kW	5016cm ² × 5cell	1986	외부	직접/간접 내부개질
	10kW	5016cm ² × 20cell	1990 2053hr		
Toshiba	11kW	16090cm ² × 63cell	1986 500hr	외부	외부개질
	1.2kW	2500cm ² × 5cell	1000hr		
Fuji	7.1kW	2500cm ² × 24cell	1987 508hr	연료: 내부 공기: 외부	외부개질
	9.3kW	200cm ² × 40cell	1988		
ECN	1kW	1000cm ² × 10cell	1992	내부	외부개질
	10kW	4000cm ²			

로써 제 1기 계획을 마무리하고, 제 2기 계획에서는 전지의 수명연장, 고압용 전지개발, 가스 이용을 향상, stack 대형화 등을 목표로 92년까지 100kW급 stack개발, 96년경에 1MW발전 시스템 개발이 계획되어 있다. 현재 NEDO가 중심이 되어 개발중인 cell 면적 1m² 이상의 stack에는 Hitachi의 복합대용량형과 IHI의 변형대용량형이 있으며, 고효율의 내부개질형 연료전지 개발도 Mitsubishi에서 추진중이다. 또한 전지 본체 이외의 plant 구성기기를 중심으로 한 연구 개발은 14개 회사가 참여하는 MCFC 연구조합을 주축으로 진행되고 있다.

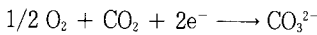
유럽에서 MCFC 연구는 Netherland의 ECN에서 추진되어 내부 manifold형 연료 전지를 개발하고 있으며, Italy, Germany, Spain에서도 개발이 진행되고 있다.

3. MCFC의 작동원리 및 성능

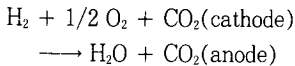
MCFC의 작동원리는 anode에서의



와 cathode에서의



반응을 이용하는 것으로 이때 전체 반응은



로 표시된다.

Anode에서 연료인 수소가 산화하여 CO₂와 H₂O를 생성하고 물은 응축시켜 제거한 다음 남은 CO₂는 cathode에서 공급된 공기와 반응시킴으로써 전체적으로 전기와 열을 발생하게 된다. 전자는 산화에 의하여 anode에서 만들어지고, 생성된 전자는 외부회로를 통하여 cathode로 전달되어 환원반응에 참여한다. Cathode에서 만들어진 CO₃²⁻는 matrix에 함침되어 있는 전해질을 통하여 anode쪽으로 확산, 전달된다. 용융탄산염 연료 전지에서는 수소외에 일산화탄소를 연료로 사용할 수 있는데 이는 anode 쪽에서 일어나는 water-gas shift 반응에 의해서 CO로부터 수소가 생성되기 때문이다.

MCFC에서 일어나는 전체 반응에 대한 Nernst식은

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2, \text{cathode}}}{P_{H_2O} P_{CO_2, \text{anode}}}$$

로 나타내지는데, 여기서 E^o는 표준포텐셜이고 E는 평형 포텐셜이다. MCFC에서 실제로 얻어지는 포텐셜을 위의 식에 의해서 계산되는 평형포텐셜 E보다 작는데 이는 분극 현상 등으로 인한 비가역성 때문이다[1]. 일반적으로 가스의 crossover가 없는 상태에서 MCFC의 개회로 전압(OCV)은 Nernst 식으로 부터의 평형 potential에 거의 접근한다고 알려져 있다. 과거 20년간 MCFC 단위 cell의 성능은 10mW/cm²에서 150mW/cm² 이상으로 향상되었으며, matrix의 제작방법 및 전해질 조성의 조절 등 cell 구성요소의 특성 향상과 고압 운전 등의 작동 조건 변화를 통하여 성능 및 수명이 향상되고 있다. MCFC는 전류 밀도 값으로 경제성, 안정성 등을 고려하여 150-160mA/m²를 기준으로 하는 것이 일반적이다. 이 전류 밀도 범위에서 40,000 시간 전지 수명이 지속되고 최종 전압이 0.7V정도 되는 것이 현재 대부분 개발 회사들의 목표이다.

4. MCFC 발전 시스템 기술 개요

MCFC 발전 시스템은 연료전지 본체를 중심으로 하여 반응 가스 처리 및 직교류 변환을 위한 기기들로 구성된다. 반응 가스 처리 장치는 연료 전지에 사용되는 반응 가스를 공급하는 장치로서 석탄, 천연가스 등을 MCFC에서 사용가능한 연료 가스로 전환시키는 연료 처리 장치와 공기 처리 장치 및 가스 정화 장치 등으로 구성된다. 연료 전지는 반응 가스 처리 장치에서 적절히 조절된 연료와 공기를 사용하여 직류 전력과 열을 발생시킨다. 연료 전지 본체는 적층된 수백 장의 cell들로 구성되어 있으며 연료와 공기 등의 반응 가스가 각 cell로 공급되도록 설계되어 있다. 기본적으로 각 cell은 전해질 matrix에 의하여 분리된 anode, cathode의 양 전극으로 구성되어 있다. 직교류 변환장치는 연료전지에서 발생하는 직류 전류를 실제 사용가능한 교류로 변환시키는 역할을 한다. MCFC는 고온에서 작동되므로 양질의 폐열을 이용한 열병합 발전이 가능하며, bottoming cycle에 의하여 교류 전력을 얻을 수 있다.

5. Cell 구성요소 및 제작기술

용융탄산염 연료전지는 그림 1에서와 같이 전극과 전해질, matrix 그리고 분리판(separator plate)으로 구성된 cell이 여러 장 적층되어 stack의 형태로 발전 시스템에 사용된다. 각 cell의 두께는 5mm 정도이며 면적은 현재 1m^2 정도까지 개발되어 있다. 발전 시스템에는 수백장의 cell로 구성된 MW급 stack이 연결되어 사용된다.

용융탄산염 연료전지의 구성요소는 cell 성능을 제대로 나타내기 위한 여러 요구조건을 장시간에 걸쳐 만족하여야 한다. 전극은 다공성 구조로 전해질 및 반응 가스와 3상 계면을 적절히 형성하여 전기 화학 반응이 잘 일어나도록 제조되어야 한다. 전해질은 이온 전도성이 높은 탄산염 혼합물을 사용하여야 하며, 다공성의 matrix는 작동온도에서 액체 상태인 전해질을 지지할 수 있는 적절한 기공 특성을 가져야 한다. 분리판은 한 cell의 cathode 부분과 인접 cell의 anode부분을 격리시키는 동시에 cell들을 전기적으로 연결할 수 있도록 전기 전도성이 높고 부식에 강한 물질로 제조되어야 한다.

MCFC는 고온에서 작동되고 부식성이 높은 탄산염 분위기를 접하고 있으므로 구성요소의 안정성이 전지 성능 및 수명에 가장 중요하며 이를 위한 재료 기술이 개발되어야 한다. 또한 MCFC발전 시스템이 실용화되려면 대형 전지 구성요소가 경제적인 가격으로 제조 가능하여야 되므로 대형 구성요소의 연속적인 제조공정이 개발되어야 한다.

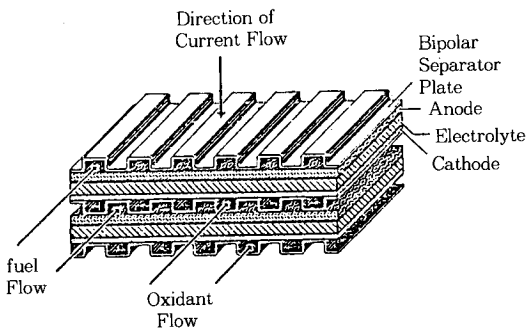


그림 1. 연료전지 단위전지 구성 및 stack.

5. 1. Cathode

70년대 이후로는 cathode로 다공성 nickel oxide (NiO)가 사용되어 왔다. NiO는 주로 다공성 nickel 판을 cell내에서 산화(in-situ oxidation)시켜 제조되는데 이때 전해질과 반응에 의하여 2-3%의 lithium이 축적되어(lithiation) 전기 전도성이 있는 세라믹인 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ($x: 0.022-0.04$)가 형성된다. NiO의 전기 전도성은 lithium의 함유량이 증가할수록 증가한다. 650°C 에서 이 물질이 저항은 $0.2\Omega\text{cm}$ 이며 전기 저항을 줄이고 cell 성능을 향상시키기 위하여 cathode의 두께는 보통 anode 두께보다 0.3mm 얇게 제조하여 사용한다.

Cathode는 기공율이 보통 55% 정도이고 평균 기공의 크기는 $10\mu\text{m}$ 정도이다. 기공의 분포는 보통 bimodal distribution으로 작은 기공은 전해질로 차 있어(flooding) 이온 전도성 및 전기화학 반응에 필요한 표면을 제공하고 큰 기공은 반응 가스의 확산 통로를 제공한다. Cell 내에서 Ni의 산화와 Lithiation이 동시에 일어나게 하여 Lithiated nickel oxide를 제조할 경우, 적지않은 부피의 팽창이 뒤따라며 이로 인하여 원래 Ni plaque의 미세구조에 변화가 온다 [2]. 따라서 이 방법으로 정확한 cathode의 미세구조 조절이 어렵다. 또한 cathode의 부피 변화로 인하여 wet seal 부분의 성능이 저하되는 경우도 있다. IGT, ERC 등의 회사에서는 전극 제조시 stainless steel screen을 사용하여 cathode 강도를 보강하기도 하였다.

현재 cathode의 가장 큰 문제점은 NiO가 전해질에 용해(dissolution)되는 것과 관련이 있다. NiO의 용해에 의하여 생성된 Ni 이온은 cell에서의 농도와 전압 구배에 의하여 anode에 가까운 전해질 matrix에서 anode의 수소에 의한 환원 분위기를 만나면 Ni로 환원되어 전해질 matrix내에 축적된다. 이렇게 생성된 Ni의 결정은 점점 커져 양 전극을 전기적으로 연결하는 short circuit을 초래한다. 이 문제는 tape casting 방법으로 제조된 얇은 전해질 matrix를 사용하여 MCFC를 고압에서 수천시간 작동시킬 때 더욱 심각한 결과를 가져온다. 650°C 의 탄산염에서 NiO의 용해는 12ppm 정도이다. NiO의 용해에 의하여 cathode의 구조가 변화하고 두께가 줄어드는 문제는 위에서 설명된 short circuit을 만드는 문제보다는 심각하지 않다. 40,000시간 작동 중 NiO의 용해로 인한 cathode 자체의 두께 변화는 10%를 넘지 않는다고

알려져 있다[3].

NiO의 용해 문제는 탄산염의 종류, CO₂ 및 H₂O의 분압과 온도, 그리고 전해질 matrix의 두께 등에 영향을 받는다. 이 중 가장 중요한 변수는 CO₂의 분압이며, CO₂분압이 높으면 NiO의 용해도가 증가하게 된다. CO₂ 분압은 전지의 작동 압력에 비례하므로 MCFC의 고압 운전시 이 문제는 심각해진다. 상압에서 운전되는 MCFC는 연료전지 개발 목표인 40,000시간 작동이 가능하리라 예측되나 석탄 가스를 사용할 경우 6-10 기압의 작동 압력이 적당하므로 NiO용해 문제를 고려하여야만 한다. 또한 cathode 가스의 습도를 증가시키면 NiO의 용해도가 습기가 없을 때보다 10배가 증가하는데, 이는 탄산염에 녹는 OH⁻ 농도가 증가하므로써 Ni²⁺의 평형 관계에 영향을 미치기 때문이다.

이러한 NiO 용해 문제를 해결하기 위하여 여러 연구가 진행되어 왔으며, 대체 물질을 개발하거나 연료전지 작동 조건을 변화시켜 NiO 용해의 영향을 감소시키는 방법 등이 연구되고 있다. NiO를 대신할 수 있는 전극 물질은 전기화학 반응을 적절히 진행시킬 수 있는 촉매 성능과 전기전도성을 가지고 탄산염 분위기에서도 안정한 물질로서 LiCoO₂ 등이 개발되고 있다(ECN). 이들 물질의 성능은 NiO와 비슷하고, 용해문제가 NiO 보다는 심각하지 않은 것으로 알려져 있다.

NiO 용해의 영향을 감소시키기 위한 방법으로는 전해질의 염기도를 첨가물로 조절하여 용해도를 감소시키는 연구와, 전해질에서의 Ni 이온 전달 경로를 cathode 근처에서 차단하는 연구가 진행되고 있다. Li₂CO₃의 물비를 낮추면 NiO의 용해도가 감소한다고 알려져 있으며, Mg첨가도 효과가 있다고 보고되었다. 또한 cathode 가스에서의 CO₂ 분압을 낮추고 환류(recycle)를 증가하는 방법과, 습도가 없는 cathode 가스를 사용하여 NiO 용해의 영향을 줄이려는 시도도 있었다.

5.2. Anode

MCFC의 anode로는 현재 대부분 다공성 nickel을 사용하고 있다. 전형적인 anode의 두께는 보통 0.5mm 정도이고 기공율은 50~60%, 평균 기공 크기는 5 μ m이며 현재 tape casting법으로 제작되고 있다. Anode에서의 반응 속도는 cathode에서보다 빠르기 때문에 전극의 유효 면적이 약간 작아져도 영향을

미치지 않는다. 따라서 전극이 전해질에 의하여 flooding되어도 전지 성능에 영향을 크게 미치지 않으므로 연료전지 내의 탄산염을 저장하는 방법으로 사용되기도 한다. 용융탄산염 연료전지에서는 인산형 연료전지에서와 같은 전해질 보충 장치가 현재 개발되어 있지 않다.

MCFC는 고온에서 작동되므로 전극의 sintering, 기공의 변형, 수축, 표면적의 감소 등의 문제가 발생하기 쉽다. 이를 방지하고 안정된 구조를 유지하기 위하여 여러 방법이 개발되고 있다. 현재 사용되는 MCFC는 2-10wt%의 Cr을 함유한 Ni로서 전극의 표면에서 생성되는 Cr₂O₃와 LiCrO₂는 sintering에 의한 표면적 감소를 막는데 도움이 된다고 알려져 있다[4]. 그러나 전극 표면에 LiCrO₂가 형성되면 전해질이 anode를 쉽게 적시게 되어 전극이 유효면적이 감소하고, 장기적으로 전극 내부로부터 표면적으로 Cr이온 확산을 초래하여 전극의 미세 구조가 변화하게 되는 단점이 있다. 현재 여러 첨가제를 사용하여 더욱 안정된 구조의 전극을 얻는 연구가 진행중에 있다.

IGT에서 EPRI의 지원으로 nickel대신 copper를 anode재료로 사용하는 연구를 진행하여 왔다[5]. Copper는 nickel보다 전기 및 열 전도도가 높고 다른 cell요소와 열팽창 특성이 비슷하며, 경제적이라는 장점이 있다. 또한 anode oxidation에 nickel 보다 강하여 더욱 높은 전류밀도를 사용할 수 있어야 전극으로 사용 가능하다.

MCFC stack을 운전할 때에는 구성 요소간의 접촉 저항을 줄이고, wet seal 부분의 성능을 향상시키기 위하여 적층된 cell들에 압력을 가하게 된다. 따라서 각 cell 구성요소들은 일정한 압력을 받게되며, 또한 적층되는 cell의 수가 증가할수록 stack하부의 cell들은 stack 자체의 무게로 인하여 더욱 큰 압력을 받게 된다. 이로 인하여 650 $^{\circ}$ C, 환원 분위기에 있는 anode의 두께가 줄어드는 creep 문제가 발생한다. Stack에서 cell 내부의 균일하지 않은 온도 분포에 의하여 anode의 creep이 불균일하게 일어나면, anode와 전해질 matrix 간에 틈이 벌어져 접촉저항이 증가하고 cell 성능이 저하된다.

순수한 nickel은 700 $^{\circ}$ C, 3.4atm에서 65시간에 25-50%의 creep이 일어난다. 그러나 80년대 초에 stack에서의 anode creep 문제가 발견된 이후 nickel에 LiAlO₂ 등의 산화물을 첨가하거나, Cr, Al, Mg,

La, Zr 등 산화물을 형성할 수 있는 첨가제를 사용하여 creep이 5% 이하로 감소하였다[6]. General Electric(GE)에서는 creep 방지책으로 SrTiO₃, LiAlO₂ 등의 산화물 표면에 nickel이나 copper를 electroless plating 방법으로 coating하여 anode를 제조하여 사용하였다[7]. Copper를 anode로 사용할 경우 nickel에 비하여 sintering과 creep이 심하게 일어나므로 세라믹 보강 방법(ceramic reinforcement)이 반드시 필요하다고 알려져 있다. 현재 선진국에서 개발되고 있는 Ni-Al alloy는 stack 작동조건에서 0.5%의 creep이 일어나며 이는 1m×1m크기의 cell에서 온도 분포가 50℃의 차이가 있어도 stack 성능에 지장이 없는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 물질의 creep 저항이 커지면 쉽게 취할 수 있는 구조로 제조하기 어려우므로 제조공정상의 문제를 해결하여야 한다.

5. 3. 전해질 Matrix

용융탄산염 연료전지의 matrix는 전해질인 용융탄산염을 지지하는 역할을 하며 cathode에서 생성된 CO₃²⁻ 이온이 anode로 이동될 때 통로를 제공한다. 또한 양 전극을 전기적으로 절연 시키고, 각 전극으로 유입되는 연료 및 공기등의 반응물이 전지내부에서 서로 혼합되지 않게 하며 wet seal 기능으로 전지 외부로의 가스 누출을 방지하는 역할도 한다. 다른 전기 화학 시스템과는 달리 용융탄산염 연료전지의 matrix는 실온에서는 고체이나 작동온도인 650℃에서는 paste 상태로 존재한다. Matrix의 성능은 주로 cell의 내부 저항, gas cross-over, wet-seal 기능에 의하여 결정되며, 적절한 기공분포와 안정한 구조를 유지하여야 좋은 성능을 나타낼 수 있다. 특히 전해질인 탄산염은 500℃ 부근에서 상변이가 일어나므로 열 cycle등의 온도 변화에도 전체 matrix의 구조에 변화가 일어나지 않도록 적절한 강도를 유지하여야 한다.

LiAlO₂, SrTiO₃ 등 여러 금속산화물이 matrix의 재료로 연구되었으나 현재 대부분의 개발 회사에서는 LiAlO₂를 사용하고 있다. LiAlO₂에는 결정 구조가 서로 다른 세가지 동소체(α , β , γ -LiAlO₂)가 있으나 상평형과 전지 작동 경험에 의하면 용융탄산염 연료전지의 운전조건에는 γ -LiAlO₂가 가장 안정하다고 알려져 있다.

γ -LiAlO₂는 현재 분체 크기와 표면적에 따라 여러

가지가 상용화되어 있다. 표면적이 20m²/g 이상의 γ -LiAlO₂를 사용하면 기공도가 높고 기공 크기가 작은 matrix를 얻을 수 있으나, 장시간 운전시 입자의 성장으로 본체의 형태가 변화하여 표면적이 10m²/g으로 감소한다고 알려져 있다. γ -LiAlO₂ 입자의 성장에 의한 표면적의 감소는 전해질 지지체에 부적합하여 현재는 표면적이 10m²/g 정도의 γ -LiAlO₂를 많이 사용하고 있다. 입자 성장에 의한 표면적의 감소 속도는 표면적이 20m²/g의 입자보다 표면적 10m²/g의 γ -LiAlO₂ 입자가 훨씬 느리다고 보고되어 있다. 이 γ -LiAlO₂로 제조된 matrix는 기공 분포가 좁은 0.2 μ m 이하의 기공으로 구성되어 전해질 지지체에 적합하다. 그러나 γ -LiAlO₂ 입자의 성장에 의한 표면적의 변화 속도는 연료의 습도에 따라서도 달라지므로 γ -LiAlO₂의 선택에는 연료의 습도도 고려되어야 한다. 습도가 높은 분위기에서는 표면적이 낮은 matrix가 전해질 지지체에 더 적합하다고 알려져 있다[8].

Matrix 재료로 고표면적의 γ -LiAlO₂를 사용할 경우 표면적 감소의 원인이 되는 입자 성장을 방지하기 위한 여러 연구가 수행되어 왔다. 서로 다른 표면적을 가진 여러 종류의 γ -LiAlO₂를 혼합하여 matrix를 제조하여도 입자의 안정성에는 큰 효과가 없으나, ZrO₂ 같은 첨가제는 표면적의 안정성을 가져온다고 보고 되었다. 또한 대체 물질로 SrTiO₃가 시험되었다[9]. SrTiO₃의 장점은 결정 구조가 한 가지란 점이나 화학적 안정성을 위하여서는 전해질에 SrCO₃를 반드시 첨가하여야 하는 단점이 있어 현재에는 많은 연구가 이루어지지 않고 있다.

열로 인한 matrix의 stress는 연료전지의 작동온도가 낮아져 액체상의 전해질인 용융 탄산염이 고체로 될 때 최대인데, 이는 전해질 상변이 때의 부피 변화와 cell 구성요소들 간의 서로 다른 열팽창 특성때문이며, 이러한 matrix의 stress로 인하여 crack이 발생한다. 이 문제를 해결하기 위하여 matrix 제조시에 큰 입자의 crack arrestor를 첨가하는 방법이 고안되었다[10]. 50 μ m 크기의 alumina 입자를 작은 γ -LiAlO₂ 입자와 혼합하여 제조된 matrix는 열 cycle에 효과가 있다고 알려져 있으며 첨가제로 B₂C를 사용하였을 경우에도 효과가 있다고 보고되었다[11]. Alumina fiber를 첨가함으로써 matrix의 강도를 향상시키는 시도가 있었으나 alumina fiber는 용융탄산염 속에서 불안정하므로 γ -LiAlO₂ fiber를 사용하여 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 fiber의 크기와 첨

가량이 잘 조절되었을 경우 matrix는 향상된 강도를 가진다고 알려져 있다.

전해질 matrix의 제조는 hot-pressing, tape casting, paper making, rolling등 여러가지 있다. 80년대 초반까지는 hot-pressing이 matrix의 제조에 사용되어 γ -LiAlO₂와 탄산염 혼합물을 5000psi 정도로 탄산염의 용점(62Li-38K 탄산염일 경우 490°C)보다 조금 낮은 온도에서 성형하였다. 전해질 tile이라 불리는 이 전해질 matrix의 구조는 비교적 두껍고(1-2mm) 대형으로 제조가 어려웠다. Hot pressing 방법으로는 matrix의 대량 생산이 쉽지 않으며, matrix의 크기가 커질수록 두께의 균일성을 유지하기가 힘들어 비교적 두꺼운 matrix를 만들 수 밖에 없다. 또한 좁은 입도 분포를 가지는 matrix의 제작이 어려우며, 기계적 강도가 낮고, IR 저항이 큰 단점도 있다. Hot pressing보다 낮은 온도에서 100atm 정도의 압력을 사용하는 "soft pressing" 방법도 사용되었으나 hot pressing의 여러 문제점들을 해결하지는 못하였다.

Tape casting법은 얇고 넓은 matrix의 제조에 경제적인 방법으로 현재 대부분의 개발 회사들이 사용하고 있다. Tape casting 과정은 γ -LiAlO₂를 binder, plasticizer, deflocculant 등의 첨가제로 용매에 분산시켜 균일한 slurry를 제조하는 과정과 tape casting 장치에서 slurry를 얇은 tape으로 성형하는 과정, 그리고 용매를 제거하는 matrix의 green sheet을 얻는 건조 과정으로 크게 구분할 수 있다.

Binder 등의 첨가제는 전해질의 용융점인 500°C 이하에서 소성하여 제거한다. 전해질은 cell을 조합하기 전이나 cell 안에서 γ -LiAlO₂로 이루어진 미세 구조에 스며들게 할 수 있다. 어떤 개발 회사들에서는 LiAlO₂와 전해질을 혼합하여 matrix tape을 제조하는데, 이 경우 높은 기공도를 가진 matrix의 제조가 가능하나 균일한 기공 특성을 얻도록 제조 공정을 최적화 하여야 한다. Tape casting 장치는 상용화되어 있으며 현재 0.7~1m 폭의 matrix가 제조되어 stack 시험중에 있다. Matrix 제작에 필요한 일반적인 slurry의 조성 과 tape casting 과정에서의 조건들은 잘 알려져 있으나, 보다 균일한 matrix의 미세구조를 얻기 위하여는 tape casting 공정상의 여러 변수들을 최적화할 필요가 있다.

5. 4. 전해질 조성

일반적으로 62mol% Li₂CO₃-38mol% K₂CO₃가 표준 전해질 조성으로 많이 사용되어 왔다. 그러나 cell의 성능과 수명 향상을 위하여는 다른 조성의 전해질 혼합물도 연구되었다. 전해질 조성에 영향을 받는 cell의 성능과 수명에 관계되는 변수들로는 전해질 손실, cell 재료의 부식 문제, cathode의 안정성, cell의 내부 저항, LiAlO₂의 안정성, 연료 전지의 kinetics 등이 있다.

전해질 손실의 대부분은 cell hardware의 부식과 부식에 의한 creep이 원인이며, 전해질 증발이 그 다음 요인이다. 부식 문제는 전해질과 접촉하고 있는 cell 재료의 안정성과 직접 관계있는 것으로 stack에 있는 모든 cell에 영향을 미친다. Cathode 부분의 cell 재료로 사용되는 310 stainless steel의 경우 여러 전해질 조성에서 부식 연구가 수행되었으며 부식 정도는 전해질 조성에 별 영향을 받지 않는 것이 보고되었다[12]. 또한 부식으로 인하여 축적되는 부식 생성물의 구조도 전해질 조성에 따라 큰 차이가 없다는 것이 밝혀 졌다. 따라서 부식과 관계되는 전해질의 손실은 전해질 조성과는 별 관계가 없는 듯이 보인다.

외부 manifold 형 stack에서의 전해질의 이동 현상은 저장된 전해질의 양 과 전해질 조성을 변화시킨다. 일반적으로 사용하는 62/38 몰 비의 Li/K 탄산염을 전해질로 사용하였을 경우 K⁺ 이온이 +극에서 -극으로 이동하는 것이 관찰되었다. 이 현상으로 stack의 양 끝 부분 cell내에서의 전해질 조성이 변화하여 성능이 불안정해지며, 이것을 방지하기 위하여 62 Li/38 K 탄산염 대신 72 Li/28 K 탄산염이 시도된 적도 있다.

전해질의 증발은 anode 쪽에서 MOH의 형태로 발생하며 K₂CO₃의 증발이 특히 문제가 되는데 이는 KOH의 증기압이 LiOH의 증기압 보다 매우 높기 때문이다. 열역학적으로 60 Li/40 Na 탄산염의 증기압(0.12 μ g/hr-cm²)이 62 Li/38 K 탄산염의 증기압(0.57 μ g/hr-cm²)보다 5배 정도 낮아 증발에 의해 전해질 손실을 줄일 수 있다.

또한 전해질 조성은 현재 많이 사용되는 Li/K 탄산염 보다 Li/Na 탄산염이 부식, NiO 용해, 이온전도도 등의 여러 문제 면에서 우수하여 cell 성능 시험이 계속되고 있고 여러 첨가제의 영향도 연구되고 있다.

5.5. 대형 component 제작 기술

MCFC stack 개발에는 균일한 두께와 기공 특성을 지니는 대형 구성 요소의 제조기술이 필요하다. 현재 MCFC 개발 회사의 대부분은 전극 및 전해질을 tape casting 법을 사용하여 제조하고 있으며, 소형 제조 기술에서 대형 제조 기술로의 scale-up 작업을 완료하였다. 분리판의 경우도 대형 및 대량 생산 장치를 설계 가능하고 있다. 대형 전극 및 전해질 green-sheet는 폭 1m 정도로 수십 m의 길이로 제조되고 있으며, IHI에서는 1.4m², MCP에서는 1m² 면적의 전극을 사용하여 stack을 구성중에 있다.

Cell 면적의 대형화에서는 면적이 커질수록 두께의 오차가 커지고, 건조 및 소성 과정에서 온도 분포가 균일하지 않아 불균일한 수축, 변형이 일어나는 문제를 해결하여야 한다. Cell 면적의 대형화와 관련하여 수행된 연구 과정은 분체의 최적화, 슬러리의 안정성 연구 및 공정의 최적화, 오차 0.01mm 이내의 연속적 casting 방법 개발, 대형 요소의 건조 및 sintering 연구, 대형 stainless steel 박판의 가공 및 용접 기술 개발 등이 있다.

5.6. 분리판(Separator Plate)

분리판은 MCFC stack에서 한 cell의 cathode 부분과 인접 cell의 anode 부분을 격리시키는 동시에 각 cell들을 전기적으로 연결하고 있다. 따라서 분리판은 전기 전도성이 높고 부식에 강한 물질로 제조되어야 한다. MCFC stack에서 분리판으로 사용되는 stainless steel은 용융탄산염으로 인한 부식에 비교적 강하다고 알려져 있다(IGT). 그러나 장시간 연료전지 운전시 부식 문제가 심각하여 여러 개선 방법이 고안되고 있다. 분리판은 연료전지 구성 요소 중 가장 비싼 것이므로 MCFC 제작 비용 절감을 위하여는 부식의 영향을 감소시켜야 한다. 분리판의 형태는 MCFC stack의 가스 공급 방식에 따라 달라진다. 내부 manifold형 stack의 경우에는 일반적으로 여러 장의 얇은 stainless steel판을 press성형 후 용접하여 사용한다.

MCFC의 분리판은 양면에 각각 anode 및 cathode 분위기를 접하고 있으며, wet seal 부분에 얇은 전해질 필름을 접하고 있다. 분리판과 접하는 cell의 분위기를 보면 anode의 입구에서는 강한 환원 분위기이고, 출구에서는 연료의 소비로 인하여 약한 환원 분위기이며, 반대쪽인 cathode에서는 산화분위기이다. SS 316, 310 등의 stainless steel 박판이 분리판으로

사용되어 왔으며 이들은 cathode 분위기에서는 안정하다고 알려져 있다. 그 이유는 전해질인 탄산염 분위기에서 cathode 부분에는 안정한 산화물의 보호피막이 형성되기 때문이다. Stainless steel의 가격은 다른 전지 구성요소보다 높아 MCFC의 상용화를 위하여는 되도록 얇은 것을 분리판으로 사용하여야 한다. 그러나 두께가 너무 얇은 분리판을 사용하면 반대쪽 anode 부분의 수소가 stainless steel을 통하여 cathode 부분으로 투과되기 쉬우며, 이로 인하여 cathode 부분의 산화물 보호 피막 형성이 어렵게 된다.

Stainless steel 분리판의 부식 문제는 anode 부분에서 심각하다. Anode 출구에서는 수증기의 분압이 높아 stainless steel은 아주 불안정하여 nickel이나 copper를 coating하여 사용한다. 그러나 연료의 이용률이 얼마 안되는 건조한 anode 분위기에는 SS 316, SS 310이 분리판으로 사용가능하다. Nickel과 copper는 일반적인 anode 분위기에서는 열역학적으로 부식에 안정하며, copper는 특히 과전압에 강한 특징이 있다. Nickel coating을 사용할 경우에는 분리판의 anode 부분에서 가스상의 탄소가 nickel로 쉽게 이동되어 stainless steel의 성능을 저하시키며 nickel 막이 떨어져 나갈 수도 있다.

일반적으로 25,000~40,000 시간의 cell 성능 측정 기간 중에는 cathode와 집전판(current collector) 그리고 분리판 사이에 Li를 함유하는 산화물의 막이 형성되어 접촉 저항을 증가시킨다. 최종적으로 안정한 cathode 부분에서의 부식 생성물은 LiFeO₂로 밝혀져, 분리판의 사용 전 cathode 부분에 coating하여 주로 사용하고, LiFeO₂를 미리 coating하지 않으면 보호 피막이 형성되는 동안에는 Li 이온이 전해질로부터 계속 공급되므로 전해질 조성이 변화하여 cell 성능에 영향을 미친다.

분리판과 전해질 matrix가 wet seal을 형성하는 분리판의 테두리 부분에도 부식 문제가 발생한다. Wet seal은 분리판 표면과 얇은 전해질 막으로 구성되며 전해질 matrix를 중심으로 양 쪽에 한 cell의 anode 부분과 다른 cell의 cathode 부분을 연결하고 있는데 전해질 막의 저항이 낮으면 부식 전류가 많이 흐를 수 있어 문제가 되고 있다. 이 문제를 해결하려면 이온 절연막을 분리판 표면과 전해질 막 사이에 넣는 것이 필요하며 aluminide나 aluminizing diffusion coating 등으로 wet seal 부분을 보호한다. 전형적으로 이러한 coating은 flame 또는 plasma spraying에

의하여 Al의 절연막을 형성한 후 annealing하여 완성된다.

6. Cell 및 Stack 구성 기술

용융탄산염 연료전지가 상용화되려면 발전 플랜트에 사용 가능하도록 대형 cell/stack으로의 제작과 성능이 입증되어야 한다. 연료전지 stack은 여러 장의 cell들이 적층되어 이루어진다. Cell 및 stack의 특성에는 발생 전력과 직접 관계가 있는 전류-전압 특성 이외에도 수명, 열 cycle에 관계되는 특성 등 여러가지가 있으며 전지 구성요소, 운전조건, cell면적, 적층 높이에 따라 달라진다.

선진국 여러 개발 회사들은 그림 2와 같이 cell 면적의 증가와 함께 적층 높이를 증가시킴으로써 발전 플랜트에 사용가능한 full-size stack으로의 대형화를 진행시키고 있으며, 여러 크기의 cell 및 stack을 시험함으로써 성능 향상을 추구하고 있다.

Stack의 구성시에는 각 cell로 가스가 균일하게 공급되고, cell 내에서의 온도 분포가 균일하게 되도록 하며, cell간의 접촉 저항을 최소화할 수 있도록 설계하여야 한다. MCFC stack은 연료와 공기의 공급 방식에 따라 크게 외부 및 내부 manifold 형으로 나뉘고 연료전지 본체에 연료 개질(reforming)부의 유무에 따라 내부 및 외부 개질형으로 나뉜다. 연료와 공기의 공급방법을 달리하여 연료는 내부 manifold, 공기는 외부 manifold를 사용하는 혼합(hybrid) 방식도 개발되어 있다. 외부 및 내부 manifolding 방법의 특성은 표 2와 같다.

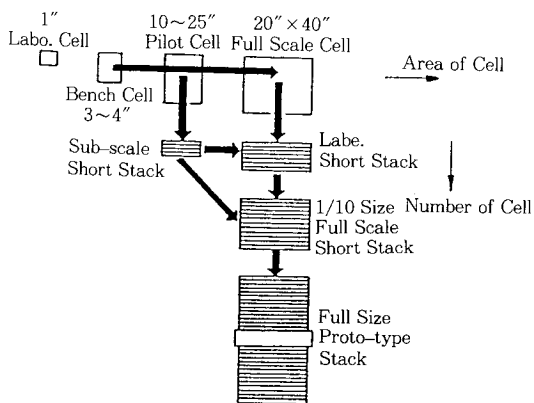


그림 2. Cell 및 stack의 대형화 단계.

표 2. 외부 및 내부 manifolding 방법의 특성[13]

	외부 manifolding	내부 manifolding
연료와 공기의 흐름	cross-flow	co-, counter-, cross-flow
가스의 균일한 공급	쉬움	manifold 설계에 따라 변함
cell 외부로의 가스 누출	gasket 물질의 특성과 stack 높이에 영향을 받음	전지 구성요소 제작상의 정밀도에 영향을 받음
전해질의 이동	gasket의 기공 특성에 영향을 받음	전해질의 이동 문제를 해결할 수 있다고 알려짐
제작상 가장 중요한 전지 구성요소	정밀한 두께의 전해질 matrix	정밀한 구조의 separator plate
대형 stack 구성	manifold의 부착에 어려움이 있음	쉬움

6. 1. 외부 manifold형 MCFC stack

외부 manifold형 stack에서는 가스의 공급을 그림 3과 같이 연료전지 본체의 외부에 있는 manifold로부터 공급하며, 가스의 누출을 방지하기 위하여 stack과 manifold 사이에 gasket(gas seal)을 사용하고 있다. 연료와 공기의 흐름은 cross-flow의 형태로 작동된다.

현재 외부 manifold형 MCFC stack을 개발하고 있는 회사로는 ERC, IFC, Toshiba등이 있다. 외부 manifold형 MCFC stack 개발의 문제점은 가스 seal로 사용되는 gasket과 관련있는 것으로 1)전해질의 이동 문제와 2)stack 표면과 manifold 사이에서의 누전 문제가 있다. Gasket의 역할은 가스 manifold와 전지 stack을 전기적으로 절연시키며, 온도 변화에 따른 stack의 열 팽창, 수축에도 가스가 누출되지

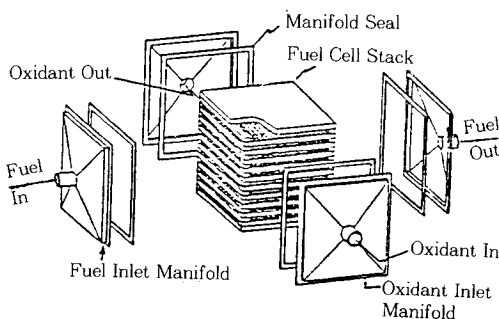


그림 3. 외부 Manifold형 MCFC stack.

않도록 하는 것이다. 현재 사용되는 세라믹 gasket은 가스 sealing면에서는 좋으나 전해질이 anode 방향으로 이동되는 통로를 제공하고 있다. Cell의 적층이 많아져 stack의 높이가 증가하면 발생하는 전압도 높아지게 되어 stack 표면과 manifold 사이에 누전 문제가 생긴다. 두 문제 모두 치밀한 구조를 가진 전기 절연 세라믹을 사용하여 어느정도 해결할 수 있으나 이들은 깨어지기 쉽고, manifold와 분리판으로 사용되는 금속보다 열 팽창 계수가 낮아 thermal cycle에도 안정한 세라믹의 coating 방법이 개발되고 있다. ERC에서는 열 spray 방법으로 이 문제를 어느정도 해결하고 있다.

Gasket 물질로는 전기 절연 목적으로 manifold 부분에 alumina를 coating한 후 그 위에 열 팽창 및 수축에 견디도록 전해질이 담지된 다공성 zirconia를 사용하는 2중 구조의 gasket이 초기에 이용되었으나, 전해질 이동 문제가 심각하게 제기된 80년대초부터는 ZrO₂에 다른 세라믹이 보강된 것을 사용하고 있다. 그러나 이 물질도 어느 정도의 기공이 있어 전해질 이동 문제는 완전히 해결되지 않았다.

6.2. 내부 manifold형 MCFC stack

내부 manifold형 stack에서는 가스를 연료전지 본체 내에 설계된 manifold를 사용하여 공급하고, 가스의 외부 누출은 분리판과 전해질 matrix로 구성된 wet seal에 의존한다. 분리판과 matrix에 가스 통로를 만들어야 하므로 복잡한 구조의 정밀한 제작 기술이 요구된다. 연료와 공기의 흐름은 co-, counter-, cross-flow 모두 가능하다. 내부 manifold형 stack에서는 외부 manifold형 stack의 문제점인 전해질의 이동을 억제할 수 있어 IGT, M-C Power, Hitachi, IHI, ECN 등 많은 회사들이 개발을 진행하고 있다.

외부 manifolding형에 비하여 내부 manifold형 stack의 장점은 운전시 stack 높이의 변화에 비교적 덜 민감하며 전해질 이동이 덜하다는 점이다. 또한 대형 stack으로 scale-up할 때 취급하기 어려운 대형 manifold를 외부에 부착할 필요가 없는 장점도 있다. 그러나 외부 manifold형 보다는 가스의 외부 누출 방지 기능을 가진 wet seal 부분의 길이가 길어 matrix 재료의 열 cycle 등에 의한 crack이 발생되면 가스 누출이 문제가 되며, 분리판이 설계와 제작면에서 더 복잡하다.

현재 개발된 내부 manifold형 stack은 분리판의

형태에 따라 세 종류가 있다. 그림 4에서 (A)는 IGT, M-C Power에서 개발된 것으로 사용화된 열 교환기와 구조가 같다. 현재 면적 1m²로 scale-up되었고 가스의 흐름은 도입부분은 cross-flow이며 중간 부분은 co-flow로 전체로는 octagonal-flow의 형태이다. (B)는 Hitachi에서 개발된 복합대용량형 stack의 분리판과 stack구조로 하나의 cell은 4부분의 단위 전지로 구성되어(55cm×55cm) 전체적으로 1.21m²의 cell면적을 이루며 연료와 공기의 흐름은 cross-flow의 형태이다. (C)형태는 IHI에서 개발된 변형대용량 stack의 분리판으로 직사각형의 cell에 연료와 공기가 co-flow의 형태로 흐르게 된다. IHI의 현재 cell면적은 1.4m²로 대형화 되었다. 대용량의 내부 manifold형 stack개발에는 wet seal 부분의 안정화 기술과 균일한 분리판 및 구성 요소의 제조 기술이 더 개발되어야 한다.

6.3. 가스의 공급기술

연료전지에서 연료와 공기는 co-, counter-, cross-flow의 형태로 공급될 수 있다. 외부 manifolding 방법으로는 cross-flow의 형태로 가스가 공급되나 내부 manifolding 방법으로는 설계에 따라 모든 형태의 가스 flow형태가 가능하다. 내부 manifolding 방법은 주로 parallel-flow 즉, co-flow나 counter-flow의 형태로 가스가 공급될 때 사용된다.

Parallel-flow로의 가스 공급 방식으로는 cross-flow 보다 stack의 온도 조절이 용이한데 이는 stack에서의 온도 분포가 비교적 간단한 형태이기 때문이다. Counter-flow의 경우는 연료 주입구 부근에서

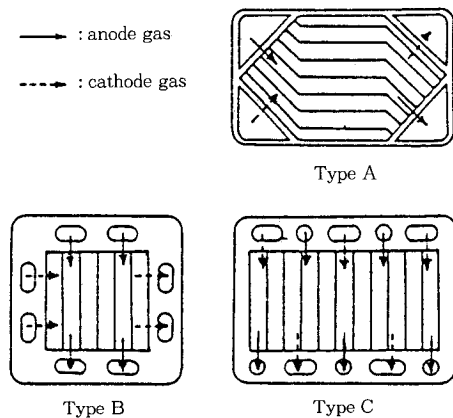


그림 4. 내부 manifolding에 사용되는 분리판의 형태.

온도가 최대이며 co-flow의 경우는 stack의 가스 배출부에서 온도가 최대이다. 일반적으로 co-flow에 의한 공급방식이 보다 균일한 가스 공급이 가능하다고 알려져 있으며 cross-flow의 경우는 parallel-flow의 경우보다 복잡한 온도와 전류 밀도 분포를 나타낸다. 열에 의한 응력(thermal stress)은 stack에서의 온도 분포와 작동 조건에 영향을 받는다. 열 응력이 작고 균일하게 분포되면 얇은 금속판으로 구성된 분리판의 수명이 향상된다.

내부 manifold형 stack의 경우 각 cell로의 가스 공급은 분리판의 설계에 따라 여러 가지가 가능하다. Stack에서의 가스 공급 및 배출 위치에 따라 각 cell에서의 압력 차이가 다르게 나타나므로 설계시 주의가 필요하다. 또한 각 분리판에서 전극으로 가스를 공급하고 배출시키는 가스 통로의 위치 선정도 중요하다. 가스 입구와 출구의 위치 선정에 따라 가스의 분포도 물론 달라진다.

6. 4. 내부개질 기술

내부 개질형 MCFC에는 개질 촉매가 stack 내부에 있어 천연가스 등의 연료를 개질하여 수소를 제조할 수 있다. 개질 반응은 흡열 반응으로 개질부에 열의 공급이 필요하고, 연료전지 반응은 발열반응으로 stack에서의 열 제거를 위한 냉각 장치가 필요하다. 외부 개질형 MCFC stack에서는 일반적으로 개질반응에 필요한 열을 anode gas를 연소시킨 후 열교환기를 통과시켜 얻는다. 내부 개질 방식은 stack 내부의 개질부에서 연료전지에서의 열 발생을 흡수하므로 stack의 온도 조절에 필요한 냉각 부하를 덜어주어 발전 효율이 높다. 내부 개질형 MCFC에서 냉각 부하는 외부 개질형의 반정도로 줄어들어 열교환기의 면적이 줄어들고 따라서 발전시스템이 간단해져 발전 단가를 낮출 수 있다는 이점이 있다.

내부 개질 방식은 촉매가 anode 부분에 있어 개질 반응이 anode 부분에서 일어나는 직접개질 방식과, cell들 사이에 개질부가 따로 있는 간접개질 방식이 있다. 직접개질 방식에서는 생성된 수소가 연료전지 반응에 바로 이용되고, 연료전지의 발생열이 바로 개질부에 전달되므로 개질 반응속도가 가속된다는 이점이 있다. 그러나 anode 바로 윗 부분에 개질 촉매가 있어 전해질 증기에 의하여 촉매 활성이 감소하게 되는 단점도 있다. 간접개질 방식에서는 연료전지의

cell과는 따로 떨어진 개질부에서 반응이 일어나므로 전해질의 증기에 의한 촉매 활성 변화는 없으나 직접 개질과 같이 빠른 속도로 개질반응이 진행되지 않아 천연가스의 반응도는 직접개질의 경우보다 낮다.

현재 내부 개질형 stack을 개발하고 있는 회사는 ERC와 Mitsubishi이다. 이들 회사에서는 직접 및 간접개질 방식을 같이 사용하는 hybrid 방식과 cascade형 IIR 방식을 사용하고 있다. ERC의 100kW stack은 간접내부개질 방식으로 6단의 cell마다 개질부가 있어 전지의 발생열을 흡수하고 또한 전류를 균일하게 분포시키는 역할을 한다. Mitsubishi에서는 3kW의 직접내부개질 형, 10kW의 간접 내부개질 형 stack을 제작하여 성능시험을 수행하였다.

내부개질형 stack 개발에서 기술적으로 문제가 되는 것은 전해질에 의한 개질 촉매의 성능 저하와 균일하지 않은 온도 분포 문제이다. 촉매의 활성 저하의 원인은 1) 촉매로 사용되는 Ni이 전해질 증기와 접촉하여 sintering되거나 2) 촉매 담체가 alkali 성분 에 의하여 표면적이 감소하기 때문으로 밝혀져 있다. 간접개질 방식에서는 이 문제가 심각하지 않으나 직접개질 방식을 사용하는 경우 전해질 흡수제 등을 사용하여 촉매층으로 전해질의 유입을 줄이거나, 전해질 증기에 강한 담체를 개발하는 등의 여러 연구가 진행 중이다. 온도 분포 문제는 가스 유량을 변화하거나, 촉매층의 분포를 조절하여 온도가 균일하게 유지되도록 하는 연구가 진행중이다.

7. 결 론

이상에서 MCFC는 높은 열효율, 낮은 환경오염 등의 연료전지 자체의 잇점과 곧 실용화될 PAFC의 단점들을 극복할 수 있다는 점에서 그 전망은 매우 밝다 하겠다. MCFC는 실용화 될 경우 그 부가가치가 높고, 제작기술은 선진개국에서도 개발 단계에 있어 조만간 선진국으로부터 기술이전은 기대하기 어려워 장단기적 선진기술의 추적 및 기초연구 확립을 통한 자체기술 보유전략이 필요하다 하겠다. 새로운 에너지원의 개발 및 에너지원의 다원화라는 측면에서 MCFC개발 분야에 꾸준한 투자가 이루어진다면 선진기술의 추적은 가능하다고 보며 이렇게 될 경우 국제경쟁력 강화도 예상된다.

참고문헌

1. K. Kinoshita, R. F. McLarnon, and E. J. Calins, Fuel Cells—A Handbook, U. S. DOE, DOE/METC-88/6096(1988).
2. A. Appley, and F. R. Foulkes, Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
3. R. D. Pierce, J. L. Smith, and R. B. Poeppel, "A Review of Cathode Development for MCFC", Proceedings of the Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology, Selman, J. R. and Claar, T. D.(Eds.), Electrochem. Soc., Pennington, NJ(1984).
4. C. D. Iacovangelo, "Sintering Studies on MCFC Anodes", *ibid*(1984).
5. E. T. Ong, "Copper-Based Anode", Fuel Cell Seminar Abstracts, 314-317(1990).
6. B. S. Baker, and H. C. Maru, "Carbonate Fuel Cell—Progress and Future Prospects", Proceedings of the 2nd Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology, J. R. Selman, and T. D. Claar, (Eds.), Electrochem. Soc., Pennington, NJ(1990).
7. General Electric Company, "Development of Molten Carbonate Fuel Cell Power Plant", Final Report under Contracts DOE-ET-17-019-20 and GE/FC-17019-85-2, Volume 1., Section 4(1985).
8. P. Singh, and M. Benedict, "Nickel Anode Electrode", U. S. Patent 4, 659, 379(1987).
9. H. C. Maru., M. Farooque, and A. Pigenaud, "Review of Carboate Fuel Cell Matrix and Electrolyte", Proceedings of the 2nd Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology, J. R. Selman, and T. D. Claar, (Eds.), Electrochem. Soc., Pennington, NJ(1990).
10. C. L. Bushnell, "Electrolyte Matrix for Molten Carbonate Fuel Cells", U. S. Patent 4,322,382, Mar. 30(1982).
11. H. Ozu, et al., "Electrolyte Tile for MCFC", Japanese Patent, 60,241,656(1985).
12. H. R. Kunz, "Binary Electrolyte for MCFC", U. S. Patent, 4,591,538(1986).
13. S. Sato, "Development of Internal Manifolding Stack", Proceedings of the 2nd Symposium on Molten Carbonate Fuel Cell Technology, J. R. Selman, and T. D. (Claar, Eds.), Electrochem. Soc., Pennington, NJ(1990).