

고체전해질 연료전지의 개발현황

이희영 · 오승모

서울대학교 공과대학 공업화학과
(1992년 11월 21일 접수)

Present Status for SOFC Development

H. Y. Lee and S. M. Oh

Department of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea
(Received November 21, 1992)

1. 서 론

1.1. 고체전해질 연료전지의 원리와 장단점

Fig. 1은 고체전해질 연료전지의 작동원리를 보여주 고 있다. 산소는 양극과 전해질의 계면에서 oxide 이온으로 환원되고 oxide 이온은 전해질을 통하여 음극과 전해질의 경계면으로 이동된다. 음극/전해질 계면에서는 수소 또는 일산화탄소가 산화되면서 oxide 이온과 반응하여 H₂O나 CO₂로 전환된다. 연료의 전기

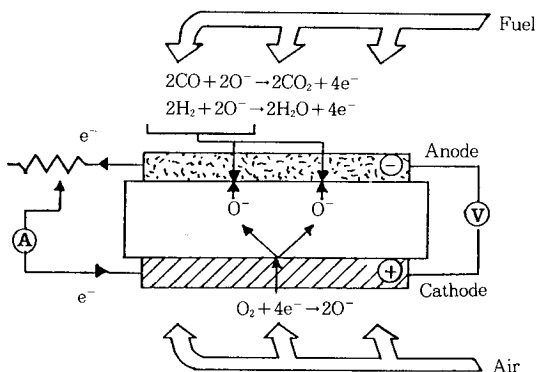


Fig. 1. Schematic diagram of solid oxide fuel cell indicating how oxidation of the fuel generates electric current to the external load.

화학적 산화반응을 통하여 발생된 전자는 전위차에 의해 음극으로부터 양극으로 전달되면서 외부에 전기적 일을 수행하게 된다.

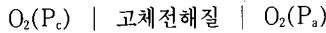
다른 형태의 연료전지와 비교하여 볼 때 SOFC의 특징은 전지를 구성하고 있는 전해질, 전극 및 연결재료가 모두 고체이며, 이들 요소(component)에 충분한 전자 또는 이온전도도를 부여하기 위하여 비교적 고온(1,000°C정도)에서 작동된다는 점이다[1]. 따라서 액체상태 전해질이 필요없으므로 재료의 부식 문제가 없고, 고온에서 작동되므로 전극반응의 활성화 과전압이 낮아 전극에 고가의 귀금속 전기촉매가 첨가되지 않는 장점이 있다[2]. 또한 연료중 황화합물과 같은 불순물에 의한 음극의 피독현상이 적으므로 천연가스, 납사, 석탄가스화로 얻어지는 수소, 일산화탄소 등 연료 선택의 폭이 넓다. 기대하기로는 고온에서 연료의 내부개질(internal reforming)이 가능하므로 저온형 연료전지에서처럼 연료의 개질장치 따르 요구되지 않으며 양질의 폐열을 이용한 cogeneration이나 bottoming cycles, 기타 냉·난방 등이 가능하다. 그러나 작동온도가 높으므로 전지구성재료를 선정함에 있어 많은 문제점을 야기시키게 된다. 전극, 전해질 및 연결재료의 산소 또는 연료분위기에 화학적 안정성, 전해질/전극 계면에서의 상안정성, 각 요소간 열팽창률이 유사해야 한다는 점 등이

SOFC 구성재료의 요구되는 물성이다.

1.2. 열역학 및 kinetic 고찰

-전극 전위

도식적으로 볼 때, SOFC는 고체전해질, 산소전극(양극)과 연료전극(음극)으로 구성되며, 단위전지의 적층을 위하여 연결재료가 필요하다. SOFC는 다음과 같은 산소농도전지로서 생각할 수 있다[3].



여기서 P_c 는 양극에서의 산소분압이고 P_a 는 음극에서의 산소분압이다. 이 전지의 열역학적 전압 E_{th} 은 다음과 같이 Nernst's law에 의해 주어지는데

$$E_{th} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_c}{P_a}$$

여기서 R , T 와 F 는 기체상수, 온도와 페레데이 상수를 의미한다. 무전류전위(open circuit voltage) $E_{i=0}$ 는 다음의 같은 관계식에 의해 E_{th} 와 연결된다.

$$E_{i=0} = (1-t_e)E_{th}$$

여기서 t_e 는 고체전해질의 전자평균전달계수(electronic transference number)이다. $E_{i=0}$ 는 다음과 관계식에 의해 계산될 수 있다.

$$E_{i=0} = \frac{1}{4F} \int \frac{\mu_{O_2(c)}}{\mu_{O_2(a)}} (1-t_e) d\mu_{O_2}$$

여기서 $\mu_{O_2(a)}$ 와 $\mu_{O_2(c)}$ 는 각각 음극과 양극에서 산소의 화학적 전위이다. 전류 I 가 외부 load를 통해 전달될 때 실제로 얻어지는 운전전압은 $E_{i=0}$ 보다 낮아서 다음과 같다.

$$V_i = E_{i=0} - (R_e + R_a + R_c)I - \eta_a - |\eta_c|$$

여기서 R_e , R_a , R_c 는 전해질, 음극, 양극의 저항을 각각 나타내고 η_a 와 η_c 는 음극과 양극에서의 과전압을 나타낸다. 위의 식으로부터 전지의 작동시 power ($I \cdot V$)를 크게 하기 위해서는 $E_{i=0}$ 가 우선 커야 한다. 이를 위해 전해질은 개스의 물리적 투과가 없도록 큰 밀도를 가져야 하고 전자에 의한 전도가 무시할 만큼 적어야 한다. 또한 IR drop를 줄이기 위해 각 요소의 저항이 작아야 하며 전극에서의 과전압 또한 적도록 전극재료가 선정되어야 한다. 전극반응에서 과전압현상은 개스의 조성과 성질, 전극의 미세구

조와 전극재료의 전도형태, 전극과 전해질사이의 접촉면적등과 같은 여러 매개변수(parameter)에 의해 변화하므로 이를 잘 조절함으로써 과전압현상이 적은 전극을 제작할 수 있다.

-환산율

전지의 운전온도 T 에서 산소 1몰에 대한 연소반응을 생각해 보면 열역학적 환산율은 다음과 같이 정리된다.

$$f_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{4FE_{th}}{\Delta H}$$

여기서 ΔG , ΔH 는 반응의 free energy, enthalpy를 각각 나타낸다. T 와 실온 T_0 사이에서 Carnot's cycle을 고려할 때, 이론적으로 이용할 수 있는 에너지와 연관된 환산율 g_{th} 는 다음과 같이 주어진다.

$$g_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H \left[\frac{T}{T+T_0} \right]} = f_{th} \frac{T}{T-T_0}$$

-power밀도와 전류밀도와의 관계

power밀도는 단위무게당 또는 단위체적당 얻어지는 power로 정의된다. 이는 전류밀도에 따라 달라지고 특정한 전류밀도에서 최대에 도달한다. Fig. 2는 power밀도와 전류밀도사이의 관계를 나타내는 전형적인 곡선을 보여준다. 이상적인 power밀도와 운전전압에 대한 곡선도 그림에 나타나있다. 최대 power는 연료전지의 매우 중요한 특성이다.

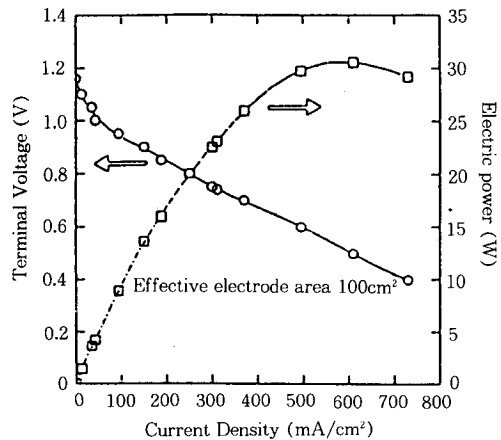


Fig. 2. Typical performance characteristics of SOFC.

2. SOFC의 구성재료

2.1. 전해질

전해질의 전기전도도는 산화제(O_2) 또는 연료(수소, 일산화탄소, 탄화수소)와 관계되는 이온을 나르 개로하는 이온전도도라야 한다. 그러므로 선택은 O^{2-} 또는 H^+ 에 의해 전도되는 고체전해질로 국한된다. 이와같은 전기화학적 제한과 고온에서의 운전조건을 고려하여 볼 때 전해질이 갖추어야 할 요구조건은 다음과 같다.

- 높은 이온전도도
- 낮은 전자전달계수($t_e < 0.01$)
- 상온에서 $1,000^\circ C$ 에 이르는 상안정성
- 다른 전지구성재료와 유사한 열팽창특성
- 전극, 연결재료 그리고 산소, 연료와의 화학적 안정성
- 개스투과방지
- 물리적 강도
- 적당한 가격

이러한 제한 때문에 대부분의 연구와 개발의 방향은 산화물을 기초로한 세라믹을 중심으로 진행되고 있다. 이들 중 fluorite oxide type 고용체($MO_2-M'O$ 또는 $MO_2-M'_2O_3$, 여기서 MO_2 는 basic oxide이고 $M'O$ 와 M'_2O_3 는 dopant oxide이고 $M=Zr, Ce, M'=Ca, Mg, M=Sc, Y, rare\ earth$)가 가장 우수한 성질을 갖는 것으로 판명되었는데[4] dopant oxide의 첨가는 이 물질의 이온전도도에 관계되는 산소결자결함(oxygen vacancy)의 형성을 유발한다[5]. 대부분의 SOFC에 대한 연구에서는 전해질로서 doped zirconia를 사용하고 있다. 12 mol% Y_2O_3 안정화 ZrO_2 의 경우를 보면 oxide 이온의 이온 전달계수는 1에 가깝고 연료나 공기분위기 하에서 상안정성이 우수하다. 또한 이론밀도의 92~93%이상의 값을 갖는 소결체가 제작가능하여 수소의 투과도(permeability)가 $10^{-8} cm^2/sec$ 로서 매우 낮다[4]. ZrO_2 에 Y_2O_3 를 치환함으로써 $1,000^\circ C$ 에서도 fluorite 구조를 유지할 수 있으며 Y_2O_3 의 doping양에 비례하여 산소결자결함이 생성되므로 큰 oxide 이온의 전도성을 갖는다($1,000^\circ C$ 에서 약 $1/2 \Omega \cdot cm$). 그러나 온도가 낮으면 전도도가 급격히 떨어지므로 연료전지의 작동온도를 $1,000^\circ C$ 정도로 유지해야 한다.

작동온도가 높으므로 야기되는 재료선정의 문제점을 서론에서 지적하였는데, 전지의 작동온도를 중

간온도(약 $600^\circ C$)로 낮춘다고 할 때 개스반응의 과전압이 적은 전극반응특성이나 내부개질의 장점을 그대로 살릴 수 있으나 전해질저항에 의한 IR drop은 문제점으로 남게된다. 따라서 중간온도형 SOFC의 개발연구는 $600^\circ C$ 정도에서 충분한 이온전도도를 가질 수 있는 새로운 전해질을 개발하거나[6, 7] 전해질의 두께를 얇게하려는 이른바 박막형 SOFC의 개발로 방향이 설정되고 있다. 최근들어 $600^\circ C$ 에서도 우수한 전해질 특성을 갖는 페로브스카이트형 전해질에 대한 보고가 있었고[7], CVD 또는 sputtering에 의한 박막형 SOFC의 제조공정 및 전지특성에 관한 보고도 많이 발표되었다[8-10]. Bi_2O_3 나 CeO_2 는 안정화 지르코니아보다 큰 oxide 이온전도성을 가지나 연료분위기에서 쉽게 환원되어 전자에 의한 전도도가 증가되는 문제점이 있다[11, 12].

2.2. 양극재료

양극재료 선정의 기준은 재료의 물리화학적 성질과 미세구조로 국한시킬 수 있는데 정리하면 다음과 같다. 높은 전자 및 이온전도도, 산소환원반응의 낮은 과전압, 전해질 및 연결재료와의 화학적 접합성 그리고 상온부터 $1,000^\circ C$ 에 이르는 영역에서, 또 운전하는 개스조성에서의 상안정성, 다른 전지구성재료와 유사한 열팽창특성, 전해질 표면에서의 좋은 접합성, 충분한 다공성을 갖는 막제조 용이성 등을 들 수 있다.

현재까지 양극분위기의 산화특성때문에 귀금속류(Pt, Au, Ag)와 혼합전도성 금속산화물만이 고려되어 왔다. 전자는 고온에서의 휘발성때문에 야기되는 장기안정성과 가격으로 인한 경제적인 불리함의 문제가 있기 때문에 고려되지 않고 있다. 금속산화물 중에서도 가장 유망한 재료는 페로브스카이트 구조를 갖는 ABO_3 산화물이다[13, 14]. 여기서 A, B는 각각 rare earth와 전이금속이다. 특히 전도도를 높이기 위해 A자리에 alkaline earth ion(주로 Sr^{2+})으로 부분치환한 $PrCoO_3$, $LaFeO_3$, $LaNiO_3$, $LaMnO_3$ 와 $LaCoO_3$ 등이 SOFC의 양극재료로서 활발하게 연구되고 있다. 최근 저자는 yttria로 안정화된 zirconia에 silk-printing에 의해 접합된 $La_{1-x}Sr_xMO_3$ ($M=Mn, Fe, Co, Ni$)에 대해 공기중, $800^\circ C$ 의 조건에서 산화환원반응의 과전압특성을 측정하였다[15](Fig. 3). $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ 가 가장 낮은 양극과전압을 보였다. 그러나 $800^\circ C$ 에서는 낮은 과전압을 갖는데 반해 $1,000^\circ C$ 또

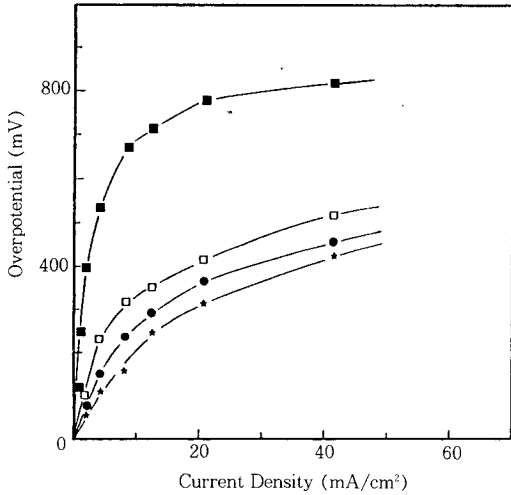


Fig. 3. Cathodic polarization curves at 800°C for $La_{1-x}Sr_xMO_3$ electrodes in air[15].
 (■) : $La_{0.9}Sr_{0.1}NiO_3$ (□) : $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$
 (●) : $La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$ (★) : $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$

는 그 이상의 온도에서 annealing 시간이 증가함에 따라, 실험한 모든 페로브스카이트 산화물의 양극과 전압이 증가하였다. 이 전극성능의 감소는 고온에서 YSZ와 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 사이에서 화학반응이 일어나 새로운 화합물이 생성되기 때문으로 생각된다. 저자는 시험된 산화물중에서 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 가 가장 적당한 전극재료라고 생각한다. 왜냐하면 전해질과의 계면에서 화학적 안정성, 높은 전기전도도, 산화환원반응에 대해 강한 촉매적 특성, YSZ와 열팽창성이 유사한 점 때문이다. $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ 는 산소환원반응의 전극반응특성은 우수하나 YSZ와의 계면안정성과 열팽창율의 차이가 크기 때문에 양극재료로서 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 만 못한 것으로 판명되었다[15].

Table 1. Oxide Ion and Electronic Conductivities of Various Perovskite Oxides[16]

Oxides	Temperature (°C)	Oxide ion conductivity ($ohm^{-1} cm^{-1}$)	Electron conductivity ($ohm^{-1} cm^{-1}$)
$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\alpha}$	750	8×10^{-2}	1.1×10^3
$SrFe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\alpha}$	800	7×10^{-2}	2.5×10^2
$SrFe_{0.7}Al_{0.3}O_{3-\alpha}$	800	2×10^{-2}	2×10^0
$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\alpha}$	800	3×10^{-2}	2.3×10^2
$(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$	800	1.5×10^{-2}	$< 10^{-5}$

* measured in air. From ref. 16.

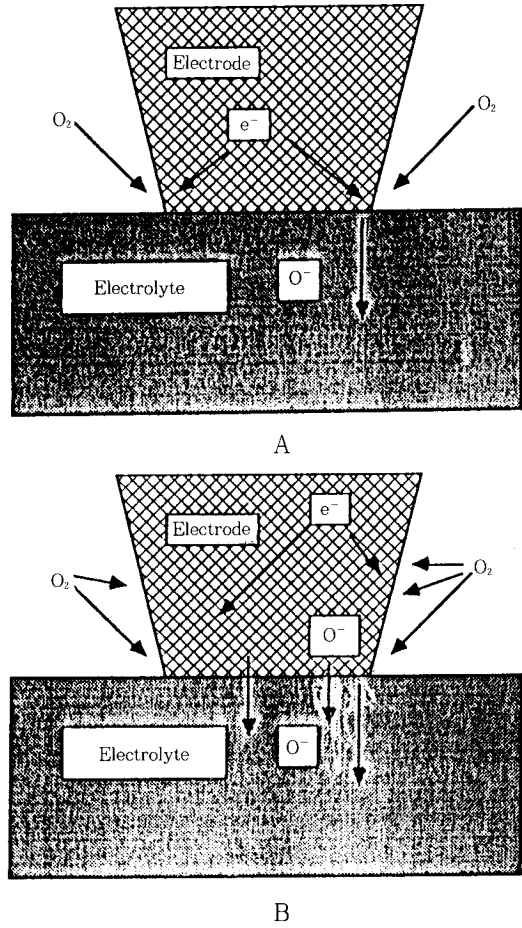


Fig. 4. Electrode reaction mechanisms during oxygen reduction at different electrode materials (A : Pt, B : perovskite oxides) on zirconia-based electrolytes(schematically). For simplification, details of anodic reactions at the counter electrode are not shown.

Table 1은 여러가지 페로브스카이트의 산소이온전도도 및 전자전도도와 관련하여 Takahashi와 Iwahara에 의해 얻어진 결과를 정리하였다[16]. YSZ의 이온전도도도 비교하기 위해 나타내었다. 특기할 점은 YSZ와 페로브스카이트형 산화물의 이온전도도는 정량적으로 같은 정도라는 것이다. 페로브스카이트형 산화물이 양극재료로서 많은 연구의 대상이 되고 있는 이유는 이 산화물이 정공에 의한 전자전도성을 가짐과 동시에 oxide이온의 전도도를 가질 수 있기 때문으로 생각되어 왔다[13, 14, 17]. 즉, 전극이 혼합

전도성을 가지므로 산소의 전기화학적 환원반응은 전극의 전 표면에서 가능하게 되어 전류밀도를 크게 증가시킬 수 있게 된다. 이는 귀금속을 전극으로 사용할 때 산소환원반응이 전극, 전해질, 개스가 접촉하는 이른바 삼상경계면에서만 가능한 점을 비교하여 볼 때 매우 큰 장점이라고 할 수 있다(Fig. 4). LaMnO_3 에 Sr을 doping함에 따라 산소반응의 전극특성이 크게 향상됨이 보고 되었는데[18, 19] 이는 Sr doping에 따라 산소격자결함의 증가하여 oxide 이온의 전도도가 증가되는 사실(즉, 산소의 환원반응이 전극의 전 표면에서 가능하다는 사실)을 시사해 주고 있다. 그러나, 이와같은 가능성에 반대되는 결과[20, 21]도 보여주고 있어 이에 대한 기본적인 연구가 요구되고 있다.

2.3. 음극재료

음극재료는 연료의 환원분위기에서의 화학적 안정성, 연료의 산화반응에 낮은 과전압, 높은 전자 및 이온전도도, 열팽창율의 유사성, 연료의 내부개질에 우수한 촉매특성, 황과 같은 피독물질에 대한 저항도 등이 고려되어야 한다. 이러한 요구조건을 만족시킬 수 있는 재료로서 금속이 음극재료로 사용될 수 있다. 낮은 휘발성, 적당한 가격, 박막가공의 용이성, 열팽창율과 같은 성질을 고려할 때, Ni과 Co가 최적의 재료로 생각되어 왔다. 그러나, 이들 금속은 YSZ와 열팽창율의 차이가 커서 thermal cycling동안 전해질 표면에서 떨어져나갈 수 있다. 이러한 문제는 전해질 표면에 미세분말의 cobalt-zirconia 또는 nickel-zirconia cermet을 소결시킴으로써 해소될 수 있다. 전해질을 거칠게하는 것도 접합성을 향상시키는 하나의 방법이 된다.

Ni-cermet에서 YSZ는 Ni촉매의 다공성지지체 역할을 함과 동시에 Ni의 소결(sintering)을 억제시키고 YSZ가 oxide 이온전도도를 가지므로 oxide 이온을 전극의 전 표면으로 전달하여 연료의 산화반응이 전극 전 표면에서 가능하도록 하는 기능을 가지고 있다. 이때 음극의 작동특성은 전극내 Ni과 YSZ의 상대적인 양, 입자의 크기, 표면적, 기공도 등과 같은 미세구조에 크게 영향을 받는다. Ni의 함량에 따라 전극의 저항이 크게 의존하게 되는데, Ni의 함량이 30 vol%가 될 때까지 Ni 입자간의 접촉이 증대되므로 전극저항을 감소시킬 수 있으나 Ni의 열팽창율이 YSZ에 비해 크므로 Ni의 함량을 더 증가시킬 수는

없다. 대략 35-50 vol%의 Ni을 포함하는 경우가 전도도와 열팽창율의 관점에서 최적의 조건임이 알려져 있다[22].

2.4. 연결재료

연결재료는 단위전지의 음극과 다른 단위전지의 양극을 연결하여 적층을 형성하고자 할 때 필요하다. 높은 전자전도성, 1,000°C까지 공기와 연료분위기에서의 화학적-물리적 안정성, 다른 전지구성재료와 유사한 열팽창계수, 낮은 휘발성, 기체투과방지성, 박막가공의 용이성, 전해질 및 전극재료와의 좋은 접합성 및 혼용성, 적당한 가격 등이 갖추어야 할 물성이다. 이러한 기준을 고려할 때 LaCrO_3 를 기본으로 한 페로브스카이트형 고용체가 가장 적합한 재료로 보여지는데, LaCrO_3 의 전자전도도는 La 대신 2가의 Mg, Sr 등을 치환함으로써 부수되는 정공이 Cr^{3+} 에 고정화(localized)되어 hopping mechanism에 의해 정공에 의한 전자전도성을 가지게 된다. 그러나, 기체투과성이 낮도록 밀도가 큰 소결체를 얻기 위해서는 1625°C 이상의 온도와 산소압력이 $10^{-10} \sim 10^{-12}$ 기압인 환원분위기가 요구된다[23]. 이 조건에서 산소전극은 쉽게 환원되므로 다층접합체를 제작할 때 전체 cell을 동시에 소결하는 방법을 채택할 수 없다. 이러한 문제점때문에 각 요소를 단계별로 제작하게 되는데 Westinghouse에서는 EVD(Electrochemical Vapor Deposition)법에 의해 연결재료를 제작하는 방법을 채택하였다. Sr이 doping된 LaCrO_3 에 Al이 첨가됨으로써 소결특성이 우수해지고 따라서 밀도가 큰 연결재료의 제작이 가능하다고 보고되었는데 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cr}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_3$ 는 위의 특성이외에 전도도가 크며 열팽창율도 전해질과 유사하다고 알려졌다[24]. 그러나 장기안정도에 대한 연구결과는 아직 미흡한 단계이다.

2.5. sealing재료

전지의 구성요소가 모두 고체산화물이므로 개스의 누출을 억제할 수 있는 적당한 밀폐(sealing)재료를 선정함에 있어 많은 문제점이 있다. 금속 또는 산화물을 밀폐재료로 사용했던 연구결과가 발표된 바 있다[25].

3. 요소제작 및 적층기술

세 종류의 SOFC design 방법이 개발되고 있다. 이

들은 원통형, 일체형, 평판형으로 원통형이 현재 가장 앞선 기술수준을 보이고 있고 나머지 두 형태는 초보적인 단계에 있다.

3. 1. 원통형 design

원통형 전지의 개념은 Westinghouse에서 제일 먼저 소개되었고 그 이후로도 많은 연구개발이 이루어져 왔다. Fig. 5에 적층형태와 단위전지의 단면을 보여주고 있고 Table 2에는 각 요소의 재료, 두께, 제작방법을 열거하였다. 단위전지는 한쪽 끝이 막힌 원통형의 지지체에 공기극, 연결재료, 전해질, 연료극을 차례로 접합시켜 제작된다. 지지체는 1.5cm의 직경과 1.2mm의 두께, 50%의 기공도, 30~60cm의 길이를 갖는 CaO-안정화 ZrO₂인데 이는 압출(extrusion), 소결의 과정을 거쳐서 제작된다. 여기서 La₁, Sr_xMnO₃ slurry를 여과하는 방법으로 부착시키고 1.4mm 정도의 두께가 되도록 소결하여 산소전극을 제작한다. 다음 연결부분만을 남기고 은페(masking)한 후 전기화학증착법(EVD)에 의해 연결재료를 접합시킨다. 다

Table 2. Tubular SOFC-Summary of components, Thicknesses, Materials, and Fabrication Processes

Component	Thickness	Material	Fabrication Process
Support Tube	1.2	Calcia-Stabilized Zirconia	Extrusion, Sintering
Air Electrode	1.4	Modified Lanthanum Manganite	Slurry Coating/ Sintering
Electrolyte	0.04	Ytria-Stabilized Zirconia	Electrochemical Vapor Deposition
Interconnection	0.04	Modified Lanthanum Chromite	Electrochemical Vapor Deposition
Fuel Electrode	0.1	Nickel-Zirconia Cermet	Slurry Coating/ Electrochemical Vapor Deposition

음 YSZ층을 약 40μm정도 되도록 EVD법에 의해 접합시키고 0.1mm 정도의 다공성 Ni-cermet을 slurry coating한 후 소결하여 접합시킨다. 이렇게 제작된 단위전지는 Nickel판을 통하여 다발형태의 적층으로 조합된다.

원통형 design의 장점은 지지체를 사용함으로써 요소를 박막형태로 제작가능하여 요소의 IR drop을 크게 감소시킬 수 있다. 그러나, 지지체재료의 소모량이 커서 가격이 비싸고(전체 재료의 50% 정도) 지지체의 부피가 크므로 power 밀도가 낮다는 단점이 있다. Fig. 6에는 SOFC의 module을 보여주고 있다 [26]. 그림에서 보듯이 module은 단위전지를 bundle 형태로 직렬 또는 병렬로 연결되어 구성되는데, 공기

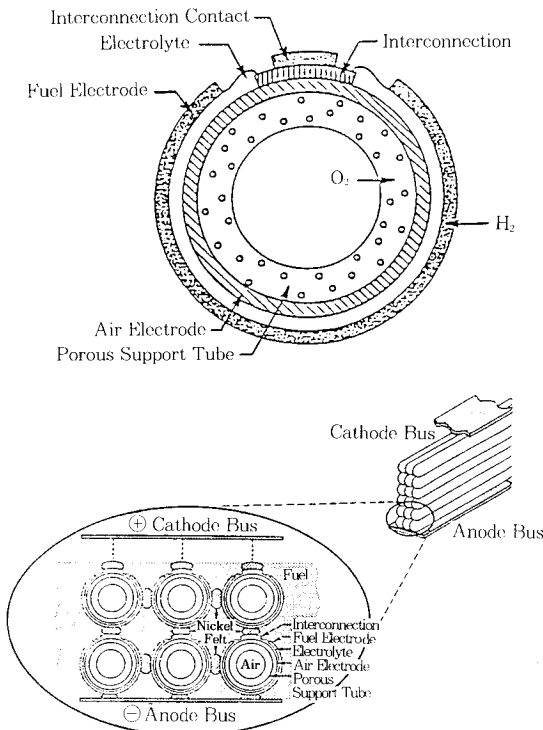


Fig. 5. Tubular bundle configuration of SOFC's and the cross section.

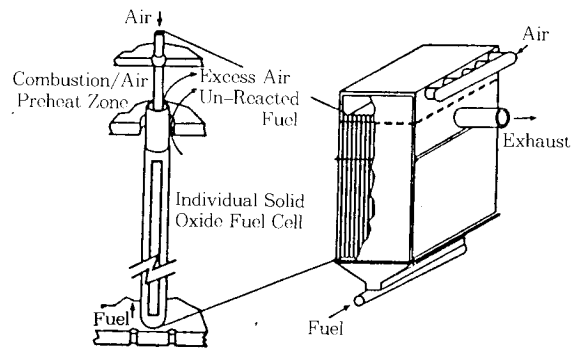


Fig. 6. Tubular SOFC module [26].

는 air injection tube를 통해 전지의 적층내로 공급되며 연료는 전지의 외부로부터 공급된다. 약 85%의 연료(천연가스)가 발전에 이용되고 나머지는 공기에 의해 연소되고 이때 발생하는 열은 공기를 예열하거나 수침개질장치로 공급된다.

현재 Westinghouse에서 제작된 25kW급의 전지가 일본 Osaka Gas와 Tokyo Gas에서 시운전되고 있는데 1992~1994년에 100~200kW, 1994~1996년에 1~2MW, 1997년 이후에 10~50MW급 발전설비를 제작하여 시운전할 계획을 갖고 있는 것으로 알려져 있다[27].

3.2. 일체형 design

원통형 전지의 경우 지지체의 부피가 크므로 부피당 활성면적비는 약 $1\text{cm}^2/\text{cm}^3$ 정도 밖에 안된다. 이 값을 증가시킬 수 있다면 부피당 power밀도(W/cm^3)와 단위면적당 power밀도(W/cm^2) 모두를 증가시킬 수 있다. 이 때문에 고상전기화학반응기의 새로운 형태가 제안되어왔는데, 결국 전지의 구성요소가 단일 몸체로 만들어지는 일체(monolithic)형 연료전지의 개념으로 발전해 왔다. 일체형 연료전지에서 기대되는 부피당 power밀도는 $4 \times 10^3 \text{kW}/\text{m}^3$ 로서 원통형의 $140\text{kW}/\text{m}^3$ 에 비해 매우 큼을 알 수 있다.

Fig. 7에서 보여지듯이 이런 형의 연료전지는 monolith를 통해 서로 직각으로 이루어진 엇갈리는 그리고 서로 교차하지 않는 두 개의 몸체로 구성되어있다. 이러한 모양의 일체형 전지는 1983년 Argonne National Lab.(USA)에서 제안 및 개발되어 높은 효율(~50%)을 갖는 운전특성을 보였다[28]. 일체형 전기

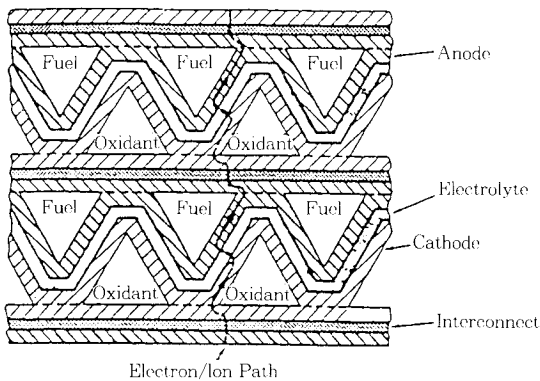


Fig. 7. Cross-section of the co-flow type Monolithic SOFC.

화학반응기에서 보여지는 십자흐름(cross-flow) 형태의 디자인은 Michaels등이 제작하여 시험하였다[29].

이들의 제작방법은 i) 전극, 전해질, 연결재료의 분말로부터 각각의 slurry제조, ii) 얇은 green body를 tape-casting 또는 tape-calendering하여 제작, iii) 이 층을 laminated, corrugated 및 적층, iv) 소결하여 일체형으로 제작된다.

이 형태의 전지는 높은 power밀도를 갖는 장점이 있으나 제작공정상의 어려움이 많아 아직도 많은 연구 개발이 진행되지 못한 상태에 있다.

3.3. 평판형 design

일체형이 전지 구성요소를 하나의 몸체로 제작하는데 비하여 평판형은 각 요소를 평판형으로 접합하여 제작하는 방법이다. 이는 원통형에 비하여 높은 power밀도를 갖고 제작이 비교적 간단하며 제작비용이 싸다는 장점이 있다. 또한 일체형에 비해 제작이 쉬운 면도 있어 원통형과 일체형의 중간 형태로 간주될 수 있다. 평판형은 대규모 on-site형 발전(10~100MW급)에 적합한 것으로 평가되고 있는데 이는 제작 공정상 재료의 소모량이 적고 쌍극(bipolar)형태로 제작이 가능하여 요소의 IR drop을 줄일 수 있는 장점이 있기 때문이다.

현재 이들의 제작방법은 전해질층을 100~200 μm 정도의 두께로 tape-casting한 후 소결하여 제작하고 여기에 전극층을 screen-printing하는 법이 주류를 이룬다[31, 32]. 각 요소의 제작방법과 재료 등을 Table 3에 열거하였다[22]. 단위전지를 적층하는 방법은 자체지지체형(self-support)과 substrate 구조형으로 나눌 수 있다(Fig. 8). 자체지지체형에서는 연결재료의 양면에 연료와 공기의 통로를 가지고 있고

Table 3. Materials and Fabrication Techniques for Planar SOFC Components[22]

Elements	Materials	Fabrication Techniques
Electrolyte	Yttria-stabilized Zirconia(YSZ)	Tape casting for plates CVD/EVD for thin film
Fuel Electrode	Ni/YSZ cermet	Screen-printing
Air Electrode	Sr-doped lanthanum manganite	Screen printing
Separator	Ca- or Sr-doped lanthanum chromite	Pressing and sintering Tape casting

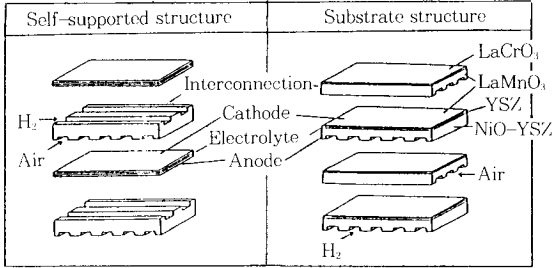


Fig. 8. Planar SOFC components, showing self-supported and substrate structure[32].

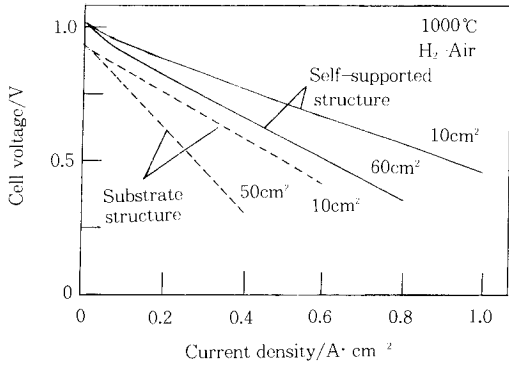


Fig. 9. Current density versus cell voltage of single planar cells[32].

이를 지지체로 하여 양극, 전해질, 음극의 접합체를 적층하는 방법이다. Substrate 구조형에서는 공기극과 연료전극이 각각 개스통로를 가지고 있으며 평판형의 연결재료와 전해질층이 연료전극과 산소전극 사이에 삽입되도록 설계되어 있다. Fig. 9에는 두 가지 형태 단위전지의 I-V 특성을 보여주고 있는데 자체지지체 형이 IR drop이 적으므로 더 좋은 특성을 가짐을 알 수 있다. 자체지지형의 경우 수소와 공기를 반응물로 하였을 때 0.6A/cm²의 전류밀도하에서 0.48W/cm²(전극면적 10cm²)의 최고 power밀도를 갖는 것으로 보고되었다[32].

4. System 기술

4. 1. 연료의 선정

SOFC는 건조하거나 습기를 포함한 수소 또는 CO를 연료로 사용할 수 있고 전기작동상 CO₂가 미치는 영향은 없다. 또한 천연가스-수증기 또는 MeOH-수

증기 혼합물로부터 내부개질이 가능하며, 연료의 열분해(cracking)나 carbon의 석출(deposition)을 억제할 수 있을 만큼 충분한 수증기 대 carbon의 비가 유지된다면 기타 탄화수소의 내부개질도 가능하다. 그러나, 수증기와 carbon의 비가 충분히 커야하므로 순수한 탄화수소만을 연료로 사용할 수는 없다. 그러나, 현재까지 내부개질의 개념이 도입되지는 못하고 있다.

고온 작동의 특성으로 연료에 포함되어 있는 황화합물에 의한 Ni촉매의 피독현상이 적다. 예를 들어, 50ppm의 H₂S가 포함된 연료를 사용하더라도 작동전압이 약 5% 정도 적어지는 효과 밖에 없다. 이와 같이 황화합물에 대한 내성(tolerance)이 다른 형태의 연료전지에 비해 10~100배 정도 커서 연료선정에 유리한 장점이 있다. 따라서 천연가스, 납사, 석탄가스로 생성되는 수소와 일산화탄소등이 연료로서 고려되고 있다.

4. 2. System화 기술

새 종류의 SOFC design 중 원통형만이 system화 단계에 와 있으므로 이에 대한 내용만을 기술하기로 한다.

현재까지 원통형 발전시스템은 3kW급의 시운전을 거쳐 25kW급의 시운전 단계에 와 있다. 일본 Tokyo Gas와 Osaka Gas에서 시운전되고 있는 25kW급 발전시스템은 cogeneration시스템으로 천연가스와 공기를 반응물로 하고 외부의 에너지원이 없이 자체내에서 연료의 개질, 발전, DC-AC 전환설비, 스팀 발생장치 등을 갖추고 전력과 스팀을 생산하도록 설계되어 있다[26, 27]. 이 발전 시스템(Fig. 10)은 2개의

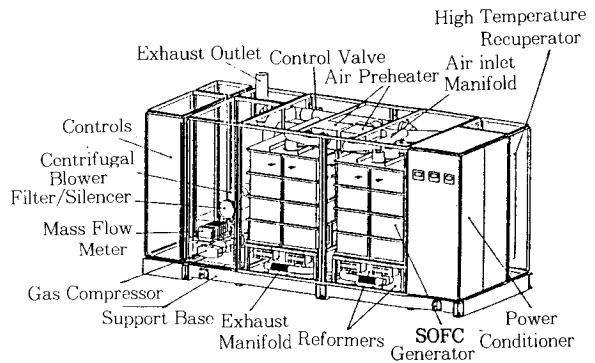


Fig. 10. Physical arrangement of 25kW system components[27].

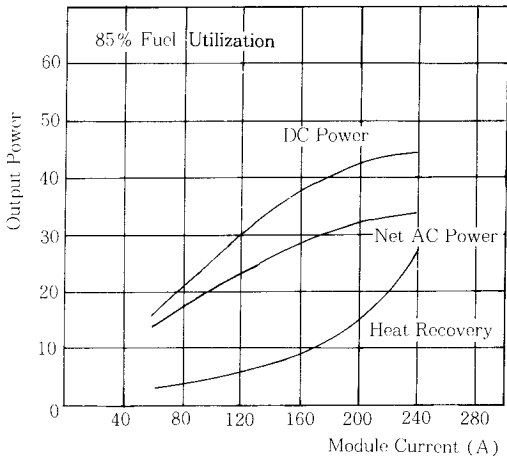


Fig. 11. System output characteristics[27].

SOFC발전설비, DC-AC power conditioner, 열회수장치(recuperator), 스팀발생장치, 공기의 예열장치 등으로 구성되어 있다. 하나의 SOFC module은 generator, 연료의 수침개질장치, 잉여 연료의 연소장치 등으로 구성되고 하나의 module에 576개의 50cm길이 단위전지가 포함되어 있다. 75%의 천연가스가 발전기내로 주입되기 전에 수침개질되는데, 개질에 필요한 스팀은 전지의 작동시 발생하는 수증기를 이용하고 필요한 열량은 잉여연료의 연소로부터 공급된다. 열교환 스팀발생 장치는 고온 및 저온 열회수장치 사이에 삽입되어 작동된다. Fig. 11은 이 시스템의 output특성을 보여주고 있는데 33kW의 net AC power와 27kW의 열회수 속도(8 kg/cm² 압력의 스팀)를 얻을 수 있음을 볼 수 있다[27].

5. 국외 연구동향

미국, 일본, 유럽의 여러 국가에서는 SOFC의 상업화를 위한 연구에 매우 활발하다. 미국은 DOE는 Electric Power Research Institute(EPRI), Gas Research Institute(GRI)등과 SOFC 개발을 위한 많은 연구지원을 수행하고 있다. 기타 대표적인 연구기관으로 Westinghouse Electric Corp., Allied-Signal Aerospace Corp., Argonne National Lab., Brookhaven National Lab., Asea-Brown Boveri(ABB) Corporate Research 등을 들 수 있다. 이들 중 Westinghouse Electric Corp.은 약 30년간 원통형 SOFC 개발에 몰두해 왔으며 1990년대 후반에는 10

Table 4. Overview of Expenditure for Fuel Cell R & D in Europe[33]

Countries	Start programm	Duration (year)	Budget (MFCU)	Fuel Cell Type
CEC	1989	3	25	SOFC PAFC
Netherlands	1986		30	MCFC SPFC
Italy	1986	5	50	PAFC MCFC
Germany			+/-25	SOFC AFC
MECU/year				
Spain	1988	5	15	MCFC
Denmark	1990	3	3	SOFC MCFC
Norway	1988	5	3.5	SOFC
Switzerland	1988	3	4.5	SOFC
ESA	1988	2	18	AFC

~50MW급 원통형 전지 제작을 목표로 하고 있다. Allied-Signal Aerospace Co.와 Argonne National Lab.은 주로 일체형 연료전지 개발에, Ceramatec Inc.과 Ztek Corp. 등은 평판형 SOFC의 개발에 주력하고 있다.

일본의 경우는 Moonlight Project아래 1989년부터 Electrotechnical Lab.과 National Chemical Lab. for Industry가 주축이 되어 SOFC의 개발 연구를 진행해 오고 있으며 여기에 Mitsubishi Heavy Industries, Fuji Electric, Sanyo, Tokyo Gas, Osaka Gas등도 활발한 개발연구에 참여하고 있다.

유럽의 여러나라에서도 SOFC에 많은 비중을 두고 연구를 수행중에 있다. Table 4에는 유럽에서의 연료전지 개발 형태를 보여주고 있는데 많은 국가에서 SOFC의 개발에 주력하고 있음을 볼 수 있다[33].

6. 개발전망 및 경제성

SOFC의 기대되는 응용분야는 대규모 발전용, 대규모 산업용 cogeneration 시스템, 소규모 상업용 및 산업용으로 구분할 수 있다. 폐열의 이용 관점에서 볼 때 대규모 발전형에서는 폐열을 이용하여 steam turbine을 작동시켜 추가의 전력을 생산하는 시스템(bottoming cycles)을 취하게 되고 cogeneration 시스템에서는 스팀을 생산한다[27]. 이와같이 양질의 폐열을 이용한 수 있으므로 다른 형태의 연료전지에 비해 효율이 큰 장점이 있다. 또한 위에 기술한 바와 같이 연료의 순도면에서 유리하므로 연료로서 천연가스, 납사, 석탄가스화 생성물을 복잡한 정제장치없이

사용이 가능하다.

이론적으로 SOFC와 석탄가스화와 접합될 때 65% 이상의 발전효율을 가질 수 있는 것으로 예상되고 있다[34]. 미래의 발전설비로서 경쟁의 대상이 되는 것은 응용탄산염 연료전지(MCFC)인데 이 형태도 고온에서 작동되므로 연료선정의 유연성이 크다. MCFC와 석탄가스화와 연결할 때 45% 정도의 효율로서 SOFC보다 낮은 값을 가지나 설비투자에서 유리한 점이 있다. 따라서 SOFC와 MCFC의 경제성 및 개발전망은 설비투자비용, 내구성, 연료의 가격 등에 의해 결정될 것으로 판단된다[34].

7. 결 론

다른 형태의 연료전지에 비해 SOFC는 여러가지 장점을 지니며 또한 상업화 가능성도 매우 크다. 그러나 아직도 SOFC의 개발에 있어 해결해야할 문제점들이 남아 있다. 이는 i) 저가의 요소 제작방법, ii) 연결재료, sealing재료, 중간온도(600°C~700°C)에서 이온전도도가 큰 새로운 전해질 등의 개발, iii) 소모재료의 양을 줄이고 IR drop을 줄일 수 있는 일체형 또는 평판형과 같은 design의 개선, iv) 적층의 안정도를 증가시킬 수 있는 방법, v) 연료의 개질장치, 폐열의 이용방법, 운전의 자동화 등 부대시설을 효과적으로 집약시키는 system화 기술의 개발등이 요구된다. 따라서 i) 재료의 선정과 물성측정, ii) 요소의 값싼 제작공정, iii) 적층기술과 발전설비로 확대하기 위한 system화 연구 등에 많은 투자와 노력이 요구되고 있다.

참고 문헌

1. A. J. Appleby and F. R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
2. H. S. Isaacs, in "Science and Technolgy of Zirconia", *Advances in Ceramics*, **3**, 406(1981).
3. J. Weissbart and R. Ruka, "Fuel Cell", Reinhold Pub. Corp., New York, 2, 38(1963).
4. D. K. Hohnke, in "Fast Ion Transport in Solids", P. Vashista, J. N. Mundy, and G. K. Shenoy Eds., D. Reidel Pub. Co., 367(1976).
5. P. Kofstad, "Nonstoichiometry, Diffusion, and

Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides", Wiley-Interscience, New York(1972).

6. T. Kodo and H. Kobayashi, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 415(1976).
7. A. F. Sammells, Proc. Intern. Fuel Cell Conference, Makuhari, Japan (1992), pp. 277-280.
8. L. S. Wang and S. A. Barnett, Extended Abstracts for Electrochem. Soc. Meeting, St. Louis, USA (1992), p. 12.
9. A. R. Nicoll, G. Barbezat, and A. Salito, Proc. Intern. Fuel Cell Conference, Makuhari, Japan (1992), pp. 285-288.
10. M. Ippommatsu, H. Sasaki, A. Hirano, and S. Otoshi, *ibid.*, pp. 349-352.
11. T. Takahashi and H. Iwahara, *Mater. Res. Bull.*, **13**, 1447(1978).
12. H. L. Tuller and A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 255(1975).
13. A. Hammouche, E. Siebert, M. Kleitz, and A. Hammou, Proc. Intern. Symp. on SOFC, S. C. Singhal Ed., Electrochem. Soc., Inc., **89**, 265 (1989).
14. J. Lambert, W. J. Weber, and C. W. Griffin, *ibid.*, **89**, 141(1989).
15. 이희영, 오승모, unpublished result.
16. T. Takahashi and H. Iwahara, in "Research on effective use of energy", Japan, **3**, 727(1982).
17. W. Göpel and H. D. Wiemhöfer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 981(1990).
18. A. Hammouche, E. Siebert, and A. Hammou, *Mater. Res. Bull.*, **24**, 367(1989).
19. A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou, and M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1212(1991).
20. J. Mizusaki and H. Tagawa, Proc. Intern. Symp. on SOFC, Nagoya(1989).
21. J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi, and A. Sawata, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1867(1991).
22. I. Yasuda, T. Kawashima, T. Koyama, Y. Matsuzaki, and T. Hikita, Proc. Intern. Fuel Cell Conference, Makuhari, Japan (1992), pp. 357-360.
23. J. W. Halloran and H. U. Anderson, *J. Amer. Cer. Soc.*, **57**, 150(1974).

24. L. A. Chick, J. L. Pederson, and H. E. Kissinger, Proc. Intern. Symp. on SOFC, S. C. Singhal Ed., Electrochem. Soc. Inc., **89**, 170 (1989).
25. H. Tsunozumi *et al.*, Proc. Intern. Fuel Cell Conference, Makuhari, Japan (1992), pp. 293-296.
26. W. J. Dollard, *ibid.*, pp. 313-316.
27. K. Shinozaki, *ibid.*, pp. 317-320.
28. D. C. Fee *et al.*, Abstracts 1983 Fuel Cell Seminar, 74(1983).
29. J. N. Michaels, C. G. Vayenas, and L. L. Hege-dus, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 522(1986).
30. J. P. P. Huijsmans, F. H. Van Heuveln, J. P. de Jong, and D. Bos, Proc. Intern. Fuel Cell Conference, Makuhari, Japan (1992), pp. 353-356.
31. E. Erdle, W. Dönitz, H. G. Müller, and R. Schimidberger, *ibid.*, pp. 361-364.
32. K. Koseki *et al.*, Abstracts 1990 Fuel Cell Seminar, 107(1990).
33. P. Zegers, Proc. Intern. Fuel Cell Conference, Makuhari, Japan (1992), pp. 3-8.
34. K. A. Murugesamoorthi, S. Srinivasan, and A. J. Appleby, 연료전지세미나, 한국가스공사 (1992).