

고체 전해질형 연료전지의 기술현황및 전망

김 귀 열*

(*한국전기연구소 전기재료연구부 선임연구원)

1. 머릿말

산업의 발달과 국민경제 수준의 향상으로 전력의 수요는 폭발적으로 증가하고 있으며, 지난 석유 위기와 걸프전쟁을 통해서도 느낀바와 같이 에너지의 해외 의존성으로 부터 탈피는 국가적으로 중요한 문제이다.

최근 리오 환경회의를 거치면서 깨끗한 에너지(clean energy)에 대한 관심과 사회의 고도화, 정보화의 진전에 수반하여 전력 공급면에서 전원의 다양화, 효율, 경제성의 향상및 운용의 최적화가 계속되고 있다.

연료전지는 공급된 연료가 갖는 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환하는 화학 발전장치이며, 반응 물질을 전지내에 축적하여 전기를 만드는 1차전지(건전지등)나 2차전지(축전지등)와는 달리 반응 물질의 공급이 계속되는 한 전기를 발생한다.

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 사용할 수 있는 특징이 있다.

한편, 연료전지의 종류는 전해질에 따라 인산형 연료전지(PAFC), 용융탄산염형 연료전지(MCF-C), 고체전해질형 연료전지(SOFC)및 알카리형연료전지(AFC)로 구분된다.

고체전해질형 연료전지는 단위체적당 출력밀도가 높기 때문에 분산형 전원으로서 사용하면 높은 작동온도로 부터 얻어지는 열을 냉, 난방에도 직접 이용할 수 있고, 다양한 연료를 사용할 수 있는 특징이 있다.

이처럼 우수한 특징을 갖는 SOFC가 아직까지 실용화 하지 못하는 것은 기대만큼의 성능을 나타내는 전지본체가 개발되지 못하고 있다.

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

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

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

2. 작동원리 및 특징

2.1 작동원리

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

그림 1은 고체전해질형 연료전지의 작동원리를

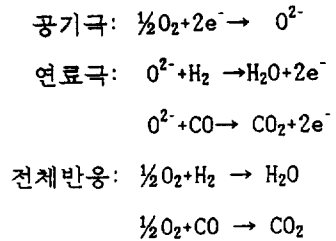
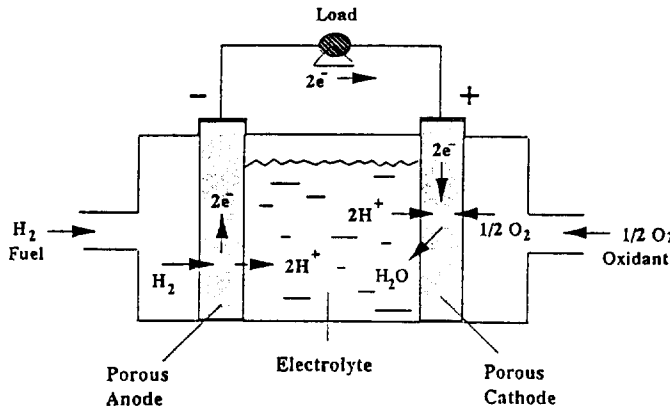


그림 1. 고체전해질형 연료전지의 작동원리

나타내었으며, 그림 1에서 보는 바와 같이 전해질막의 양측에 다공질인 전자도전성을 갖는 공기극과 연료극을 설치해서, 공기극에서는 공기 또는 산소, 연료극에서는 수소 또는 일산화탄소를 연속적으로 공급한다.

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

그래서 산소(O₂)는 공기극에서 전자를 받아서 산소이온(O²⁻)으로 되며, 전해질막을 투과하여 연료극측으로 이동하여, 연료(H₂, CO)와 반응하여 전자를 방출하고, 산화물(H₂O, CO₂)을 생성한다.

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

2.2 특 징

2.2.1 연료의 다양성

SOFC에서 연료가스중의 유황분은 100ppm 정도 까지 허용되어, 저온형 연료전지에서는 사용곤란한 석탄가스화 가스도 사용가능하다.

2.2.2 높은 발전효율

SOFC에서 발전효율은 40~50%이며, 더욱 가스 터빈, 증기터빈 등과 조합시킴으로서 60%이상의 고발전효율을 얻을수 있다.

2.2.3 내구성

SOFC는 구성요소가 모두 고체이기 때문에 전해질이 증발, 유출하지 않게 전해액보급기구가 불필

요하며, 또 전해액에 의한 주변재료의 부식, 전극의 용출 등에 의한 성능저하가 없다.

3. 연구 개발 현황

표 1과 표 2는 세계 각국의 고체 전해질형 연료전지의 개발현황을 나타내고 있다.

3.1 미 국

1958년 부터 Westinghouse사는 연구개발에 착

표 1. SOFC 개발현황(미국, 유럽)

개발기관	형식	개발현황
미국 에너지성		2000년에 상용 plant의 도입을 목표
Allied-signal Aerospace (미국)	일체형	9cm ² 의 단위전지를 2개적층, 0.05A/cm ² , 0.05V 700시간이상의 연속운전 10cm ² 의 단위전지에서 2.2A/cm ² , 0.6V 800시간이상의 연속운전
Westinghouse (미국)	원통형	110cm ² , 0.33A/cm ² , 0.6V 25kw급 SOFC
Ztek. Ceramatec (미국)	평판형	79cm ² , 10매, 25W(0.30A/cm ² , 0.7V)을 달성 10전지에서 1000시간작동, 100℃/분의열충격 시험은 양호.
Siemens, Dornier(독일)	평판형 원통형	64cm ² 의 단위전지 개발, 25cm ² 단위전지의 1,500시간 시험 금속마이풀라판, component전극의 개발. 1kw급 평판형 SOFC를 제작
ABB Corporate Research (스위스)	원통형 평판형	44mm×44mm. 저온(800℃)형을 개발중
과학아카데미 전기화학연구소 (CIS)	원통형	63cm ² , 16셀, 6스택, 1Kw달성

표 2. 일본의 SOFC 개발현황

개발기관	형식	개발상황
전력중앙연구소 (CRIEPI)	평판형 원통형	110cm ² 단위전지에서 40W, 재료개발
전자기술종합연구소(ETL)	원통형 (용사)	500W급 (최대 1.2kw) module
Mitsubishi 중공업	원통형 평판형	1kw, 10kw급 module 개발 동경전력, 전원개발, 중부전력과 공동연구 16cm ² ×10셀, 2,000시간운전
화학기술연구소(NCLI)	평판형 (공소결)	재료기술이 중심 단위전지에서 수 W급 정도
Fuji전지 (NEDO)	평판형 지지막방식 (ceramic separator)	전극면적 50cm ² ×4셀 40W (H ₂ /Air) 전극면적 200cm ² ×1셀 20W (H ₂ /Air)
Sanyo전기 (NEDO)	평판형 (component)	전극면적 70cm ² ×10셀 72W (H ₂ /O ₂)
동경연료	평판형	세계 최초로 평판형 1kw급 스택 성공 전극면적 100cm ² ×10셀 194W (H ₂ /O ₂)
일본강관 (NEDO)	평판형 (금속 separator)	전극면적 49cm ² ×3셀 26W (H ₂ /O ₂)
Fujikura 전선 (NEDO)	원통형(다원통)용사기술	길이 10cm
관서전력	원통형	WH사의 25kw급 module의 시험 동경가스, 대파가스 공동연구

수하여, 세계적으로 가장 앞서고 있으며 평판형, 황호 원통형 등을 거쳐 독자적으로 개발한 전기화학 증착법으로서 제조한 황호 원통형을 고안했다.

시험적 제조 공정에서 양사된 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 light 계획에 의해 본격적으로 시작되었다.

전자기술 종합연구소는 용사 기술을 사용하여 황호 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 Kw급 stack의 실현을 목표로 요소기술의 개

발과 발전시스템의 연구를, 1992년 부터 수 10Kw 급 module의 개발을 시작하였다.

또한 동경연료(주)는 세계 최초로 평판형 1Kw 급 stack의 발전에 성공한바 있다.

3.3 유럽

유럽에서 본격적인 연구개발은 1986년 이탈리아 VOLTA계획의 개시를 계기로, 유럽공동체가 1987년 부터 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 국 내

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

한편 한국전력공사와 한국전기연구소는 공동으로 SOFC의 기본 기술 개발연구를 수행하고 있다.

4. 고체전해질형 연료전지의 종류 및 특징

4.1 원통형 SOFC

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

4.1.1 황호 원통형 SOFC

그림 2에서 보는 바와같이 이 형태는 다공질의 기체관 표면에 공기극, 전해질, 연료극을 형성하고, 관축방향으로 interconnector를 설치해서 전류를 관외측으로 꺼내는 것이다.

제조방법으로는 전해질과 interconnector는 EVD법, 공기극과 연료극은 소결법을 사용한다.

이 형태의 특징은 고가가 되기 쉽고, 양산화가 어렵다.

4.1.2 황호 원통형 SOFC

그림 3에서 보는 바와같이 이 형태는 기체관상에서 축대칭으로 연료극, 전해질, 공기극을 형성하고 interconnector로서 많은 cell을 직렬 접속한 것이다.

제조법으로서는 전해질 interconnector 등은 저

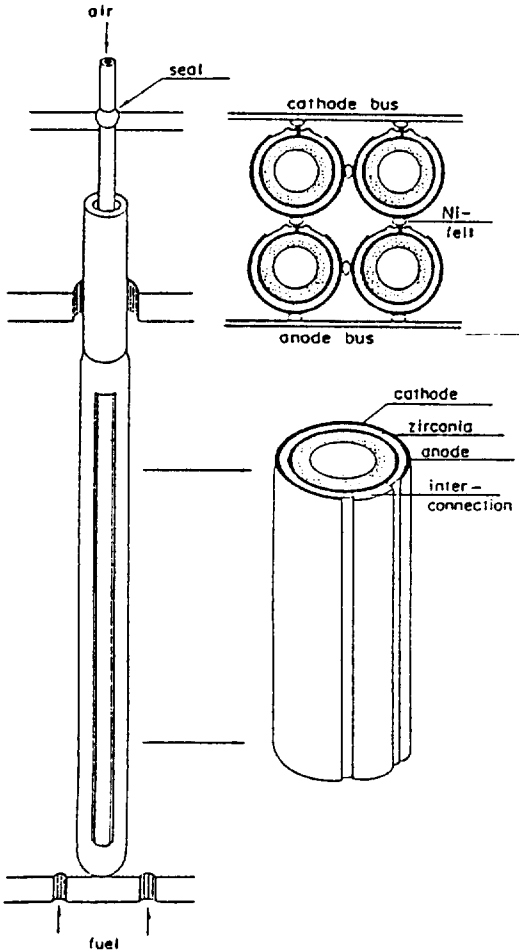


그림 2. 종호 원통형 SOFC

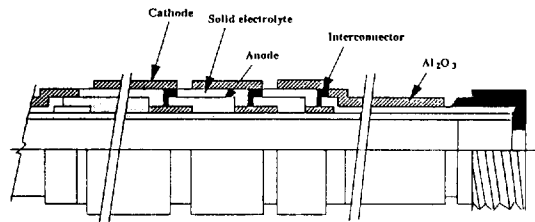


그림 3. 횡호 원통형 SOFC

압 프라즈마 용사법을 사용하며, 연료극과 공기극은 gas 용사법을 이용하여 다공질인 막을 제조한다.

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

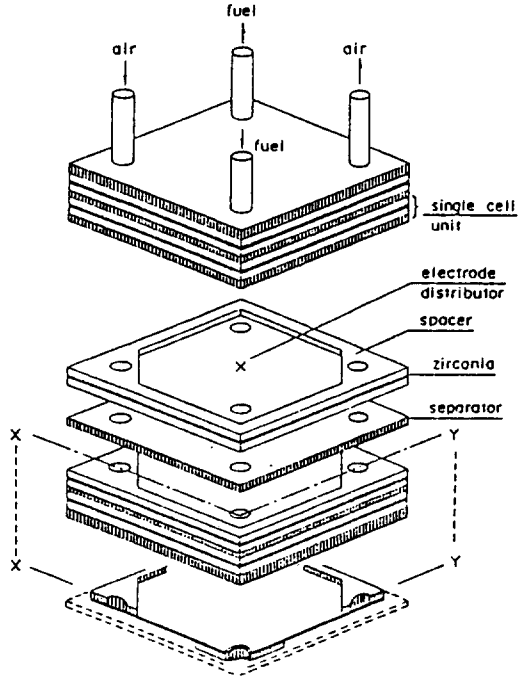


그림 4. 평판형 SOFC

4.2 평판형 SOFC

그림 4와 같이 평판형 SOFC의 기본구조는 박판의 전극사이에 interconnector를 끼워서 적층한 것이다.

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

더욱 습식 제조법이 가능하여 양산화가 용이하며 cost면에서 유리하다. 그러나 gas seal, 박막제조, interconnector재질의 선정등 기술적인 과제가 많다.

4.3 일체적층형 SOFC

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

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

한편 그림 5에 일체적층형 SOFC의 구조를 나타낸다.

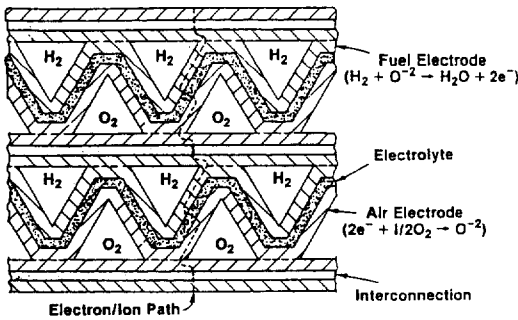


그림 5. 일체적층형 SOFC

5. 고체전해질형 연료전지의 구성재료

고체전해질형 연료전지는 약 1,000°C의 고온에서 작동하기 때문에 재료면에서 많은 제약이 있다.

가령 첫째, 세라믹을 사용한 전극과 전해질은 연료전지의 기능(이온도전성, 전자도전성, 가스투과성등)을 만족시키기 위하여 대단히 얇게 제조하여야하며, 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, 주변기기 등에서는 금속의 사용이 유리하지만, 고온에서 사용가능한 재료에 제약이 따른다.

한편 표 3에 고체전해질형 연료전지의 구성부품에 대한 제조회사별 사용재료를 소개한다.

5.1 연료극

연료극은 다공질인 Ni-ZrO₂ cermet가 사용되며, 전극반응에서는 Ni만으로도 충분하지만, 고온 작동에서는 소결이 진행하기 때문에 ZrO₂를 첨가하여 강화시킨다.

또한 ZrO₂를 첨가하므로써, 열팽창계수는 ZrO₂-8mol% Y₂O₃에 접근가능하며, 전자도전성도 중요하다. 전해질과 열팽창의 차를 최소로 하고, 충분한 도전율을 얻기위하여 Ni용량 30~40%가 사용된다.

5.2 전해질

전해질은 ZrO₂를 사용하며, 큰 체적변화를 수반하는 형태가 있기 때문에, 제조중이나 사용중의 열사이클에서 파손된다.

표 3. 고체전해질형 연료전지의 제조회사별 구성재료

제조회사(형식)	부품명	연료극	전해질	공기극	지지판	Interconnector (separator)
W. H. 사 (원통형, 종호형)		Ni-ZrO ₂	YSZ	La(Sr)MnO ₃	CSZ	La(Mg)CrO ₃
B. B. C (원통형, 종호형)		Ni-ZrO ₂ , Co-ZrO ₂	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ - Yb ₂ O ₃	La(Sr)MnO ₃ La(Bi)MnO ₃	Al ₂ O ₃ , CSZ	La(Sr)MnO ₃ LaCrO ₃ (Sr,Ni)
E. T. L (원통형, 횡호형)		NiO/NiO- YSZ	8YSZ	LaCoO ₃	Al ₂ O ₃	NiAl-CSZ/ LaCrO ₃ /LaCoO ₃
동경전력/전원개발 미쓰비시중공업 (원호형, 횡호형)		NiO(-YSZ)	YSZ	LaCoO ₃	Al ₂ O ₃ , CSZ	NiAl-Al ₂ O ₃
Ztek (평판형)		NiO-YSZ (Ni40wt%)	YSZ	La _{0.85} Sr _{0.15} MnO ₃	.	금속계
Ceramtec (평판형)		Ni-YSZ	92ZrO ₂ - 4Y ₂ O ₃ -4Yb ₂ O ₃	La(Sr)MnO ₃	.	La _{0.9} Sr _{0.1} CrO ₃
Siemens (평판형)		NiO-8YSZ	8YSZ	La(Sr)MnO ₃ La(Sr)CoO ₃	.	금속계
Allied-Signal/ANL(일체형)		Ni-YSZ	8YSZ, 3YSZ 8YZ-3YSZ	La(Sr)MnO ₃	.	La(Sr, Mg)CrO ₃
NCLI (평판형)		Ni-YSZ	8YSZ, 3YSZ	(La, Ca)MnO ₃	.	(La, Ca)CrO ₃
CRIEPI (평판형)		Ni-YSZ Ni=40vol%	8YSZ	(La _{0.8} Sr _{0.2}) 0.96MnO ₃	.	La _{0.7} Ca _{0.3} Cr _{0.98} O ₃

*YSZ: Yttria Stabilized Zirconia

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 $0.1s/cm$ 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, Sr 등으로 치환한 것을 이용한 것이 많다.

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

5.4 Interconnector(Separator)

전지본체는 여러개의 단위전지를 접속하게 되는 데, 이때 사용한 접속체가 Interconnector이다.

재료로는 $LaCrO_3$ 계 산화물이 사용되며, 소결성, 도전성의 개선을 위하여 La 또는 Cr의 일부를 Sr, Mg, Ca 등으로 치환한 것을 이용하는 경우가 많다.

또한 Interconnector용으로서 공기극에 산화방지처리를 실시한 내열 금속을 사용한 경우도 있다.

6. 맺는 말

오늘날 에너지수요의 증대와 자원 제약으로 인한 에너지의 안정 공급 확보는 그 필요성이 긴급히 요구되며, 환경에 우수한 발전시스템의 개발이 요망된다.

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

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

한편 고체전해질형 연료전지의 연구분야는 재료의(相) 관계와 열역학적 성질, 기계적 성질, 전기적 성질, 성형법과 다결정본체의 성질과 관계, 이종재

표 4. 고체전해질형 연료전지의 개발과제

과제	내용
전지의 고성능화	· 단위셀의 대형화, 적응화, 고출력화, 장수명화
전지구조의 최적화	· 공급가스의 배관구조, seal방법 · stack, module로 부터 출력 추출 구조
전지의 운전화법	· 공급가스 출입구 온도의 제어방법 · stack, module의 온도제어방법
시스템 주변 기술의 개발	· 고온 열 교환기 · 미반용 연료용 연소기 · 시스템 기술

료간의 접합, 전극반응기구의 해명등 과제를 해결하여야 한다.

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

SOFC는 그 기술수준이 타 연료전지에 비해 아직까지 요소 기술 개발 단계이며, 실용화를 위해서는 재료개발과 표 4의 개발과제를 해결하여야 한다.

따라서 국내에서도 전기화학, 열역학, 전기공학, 요업공학 등 각 분야의 전문가들이 많은 노력을 기울인다면, 세계적으로 초기 연구개발 수준인 선진국 기술에 접근하리라 생각된다.

참고 문헌

- [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. Sighal, "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 Semi-

nal(Tucson), 1992

- [8] NEDO, "The International Fuel Cell Conference", Makuhari(Japan) 1992
- [9] K. Kinoshita, et. al., "Fuel Cells A Handbook", pp. 87, 1988
- [10] M. Dokiya, et. al., DENKI KAGAKU, pp. 829, 1989
- [11] M. Dokiya, et. al., Proceedings of the First International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, pp. 325, 1989
- [12] M. Mori, et. al., CRIEPI REPORT, 1990



김귀열(金貴烈)

1959년 4월 20일생. 1982년 조선대 공대 전기공학과 졸업. 1985년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1989년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학). 현재 한국전기연구소 전기재료연구부 선임연구원. 관심분야 : 고온형 연료전지(MCFC, SOFC)의 연구 개발