

고체산화물 연료전지 기술 및 전망

기술해설

The Solid Oxide Fuel Cells Technologies and their Prospects as a Clean Energy

김선재, 황종선
(Sun-Jae Kim, Jong-Sun Whang)

Key Words(중요용어) : SOFC(고체산화물 연료전지), Direct energy conversion(직접 에너지 변환), Power generation system(동력발전 시스템), Clean energy(청정 에너지), Alternative energy(대체 에너지)

1. 연료전지를 이용한 발전

화석에너지가 고갈되고 지구온난화가 계속되고 있는 상황에서 환경오염을 피할 수 있는 깨끗한 에너지 발생장치가 요구됨에 따라 태양광, 조력, 풍력, 지열발전 등이 등장하였으나 실제의 발전시스템으로서의 사용에는 많은 제약이 있어 실용화하기에는 아직도 연구해야 할 분야가 많이 남아 있다. 그러나, 연료전지에 의한 발전은 환경오염을 포함한 모든 문제를 해결할 수 있는 발전방식으로 최근에 각광을 받고 있다. 연료전지는 1839년에 영국의 William Grove에 의해 소개되었지만 이 전지의 개념은 Humphry Davy에 의해 1802년부터 이미 알려져 있었다¹. 그 후 15년 뒤에 Werner von Siemens가 발견한 "Dynamoprinzips (동적 원리)"의 확립 때문에 연료전지에서의 "차가운 연소"의 원리가 계속 관찰될 수 없었다고 몇몇 과학기술 역사가들은 생각하여왔다. 하지만 최근에는 과거에는 없었던 새로운 재료가 속속 개발되고 있기 때문에 연료전지의 개발이 점차로 가속화 되고 있다. 이 "차가운 연소"가 다시 과학자들과 에너지 생산 관련회사들의 관심을 끄는 것은 환경보호라는 측면에서 그 중요성이 증가하고 있기 때문이다. 즉, 연료전지를 사용하면 수소나 메탄 같은 기체에 내재된 화학에너지를 기계적, 열적 변환과정을 거치지 않고 직접 전기적 에너지로 변환하는 것이 가능한데, 이때 변환효율은 매우 높으며 먼지, 이산화황, 질소산화물과 같은 유해 물질의 방출 및 소음이 매우 적기 때문이다 (그림 1과 2 참조). 또한, 연료전지는 기존의 대형발전소와 다르게 규모변용에 유용성이 있어서 손으로 들고 다닐 수 있는 소형에서 대형발전소까지 그 크기를 쉽게 변용할 수 있다는 장점이 있다.

이와 같은 환경문제를 겪한 에너지 문제 뿐만 아니라 원자력발전소와 같이 대형 전력생산 시스템이 공통으로 겪고 있는 심야잉여전력 및 부하중량발전문제를 연료전지를 써서 해결할 수 있다. 즉, 심야의 잉여전력으로 물을 분해하여 수소를 만들어 놓았다가 낮 시간대에 연료전지를 써서 발전을

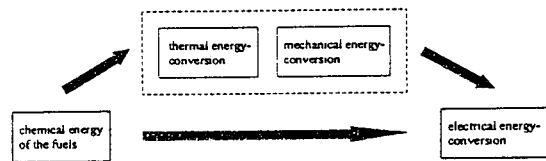


그림 1. 간접변환방법에 의한 전통적인 발전과 직접변환방법에 의한 연료전지 발전

Fig. 1. Direct energy conversion with fuel cells in comparison to conventional indirect technology

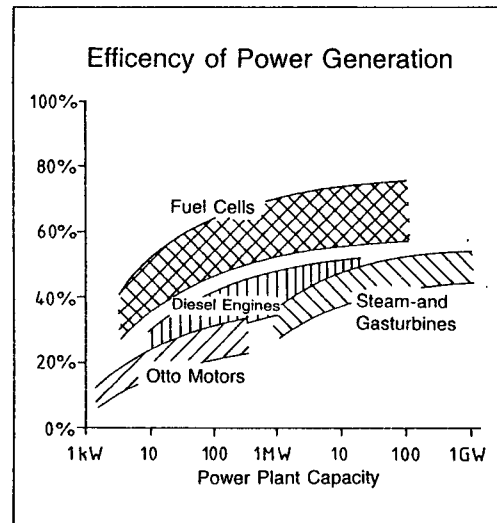


그림 2. 발전 규모에 따른 변환 효율 비교

Fig. 2. Efficiencies of different technologies as a function of scale

함으로써 심야잉여전력 저장에 의한 에너지 활용 뿐만아니라 원자력발전소의 최적 일정조건 안전을 유지할 수 있으며 이에 따라 안전운전과 수명연장을 기대할 수 있게 된다. 따라서, 미래에 인류가 겪게될 에너지 고갈 및 환경오염 문제를 해결할

수 있는 하나의 수단으로서 연료전지의 개발은 필요할 것 이다.

2. 연료전지의 작동원리

연료전지에서의 전류 발생에 대한 물리화학적 기본 원리는 그림 3에 도식적으로 보인 것처럼 기체의 산화, 즉 '연소'에 의해 설명되어 진다². 수소는 산소와 결합하여 물로 태워지고, 일산화탄소는 이산화탄소로, 메탄올은 물과 이산화탄소로 연소 된다. 하지만 여기서는 보통의 노출된 상태의 연소에서처럼 열이 발생하는 대신, 비록 여기서도 열이 어떤 역할을 하기는 하지만, 전기가 발생하므로 차가운 연소라고 한다. 이러한 형태의 연소는 세 층으로 구성된 시스템에 의해 실현되는데 이계의 한쪽 면으로부터는 연소 되어질 기체가 그리고 다른 면으로부터는 산소가 흐르게 된다. 이러한 3층계에서는 두개의 전극이 관계하는데 이것들은 서로 전해질에 의해 분리되어 있다. 양극에서는 수소와 같은 기체가 산화되어 여기서 전자가 자유롭게 되며 이 자유전자들이 외부 도선을 통해 음극으로 전류로서 흐르게 된다. 음극에서 2원자로 존재하던 산소 기체들이 단원자로 쪼개지면서 동시에 환원되거나 전해질을 통해 이동하는 동안 산소는 환원되어 양극으로 이동한다. 양극에서 수소와 산소이온이 결합하여 에너지를 방출하려는 기체들의 강력한 친화력이 상기한 과정의 구동력이 된다. 이때, 두 전극들은 기체 투과성이 좋고 전자 전도가 용이해야 하며 반면에 이들을 격리하는 전해질은 그와 반대로 기체 기밀성이 있어야 하고 전자 전도가 억제되면서 이온 전도도는 매우 높아야 한다. 이러한 조건이 충족되면 약 1V의 직류전류가 흐르는데 이러한 특성을 갖는 많은 수의 단위전지를 앞뒤로 포개어 놓으면 더 높은 전압을 얻을 수 있다.

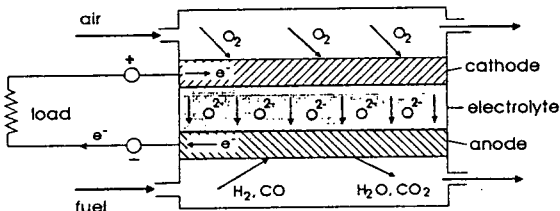


그림 3. 고체산화물 단위전지의 전체 전극 반응 특징

Fig. 3. The schematic shows the essential features of the overall electrode reactions of an SOFC unit

3. 고체산화물 연료전지의 개발전망

지난 수십 년간 완전히 상이한 방식의 연료전지들이 개발되어 왔는데 이것들은 투입되는 기체와 전해질의 종류에 따라서 결정된다. 즉, 전해질로서는 산성 및 염기성 수용액이 될 수도 있고 고분자 박막이나 용융염 또는 세라믹으로 만들어 질 수 있다. 실제 응용과 관련하여 연료전지는 작동 온도에 따라 세분화될 수도 있다. 저온 연료전지는 작동 온도가 섭씨 80-200°C 사이에 이르고, 고온 연료전지는 보통 600-1000°C 사이에 이른다. 연료전지의 작동온도, 효율, 전해질, 그리고 응용분야별로 자세히 정리하여 표 1에 나타내었다. 연료의 개질이 필요하고, 반응을 촉진시키기 위해 촉매에 의존하는 저온 연료전지가 우선적으로 우주선이나 일반 수송차량에의 적용에 흥미가 있는 반면에 고온 연료전지는 발전이나 열 발생 장치와 같은 대형 기술에 적용되어지고 있음을 알 수 있다.

표 1. H₂/O₂ 연료전지의 응용

Table 1. Applications for technical H₂/O₂-fuel cell systems

Fuel Cell System	Temperature Range	Efficiency (Cell)	Electrolyte	Application Area
Alkaline Fuel cell (AFC)	60-90 °C	50-60%	35-50% KOH	Space Applications/ Traction Applications
Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC)	50-80 °C	50-60%	Polymer Membrane (Nafion/Dow)	Traction Applications/ Space Applications
Phosphoric Acid Fuel cell (PAFC)	160-220 °C	55%	Concentrated Phosphoric Acid	Predominantly Dispersed Power Applications (50-500 kW, 1 MW, 5 MW, 11 MW)
Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)	620-660 °C	60-65%	Molten Carbonate Melts (Li ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃)	Power Generation
Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)	800-1000 °C	55-65%	Yttrium-stabilized Zirkondioxide (ZrO ₂ /Y ₂ O ₃)	Power Generation

현재로서는 예측하기 쉽지 않은 여러 가능한 방식의 형태 가운데 세계 여러나라 연구팀들의 중점 연구대상은 고체산화물 연료전지라고 하는 SOFC (solid oxide fuel cells)형의 고온 연료전지이다. 그림 3에 보인 것처럼 고체산화물 연료전지의 기본적인 구조에서 두 전극과 이들을 분리하는 전해질은 지르코니아라고 하는 고체 산화물 요업체로 이루어 진다. 이 전지는 변환효율이 55% 이상으로 연료전지를 제외한 모든 발전 방식 중에서 가장 높으며, 또한 구조가 간단하다는 장점이 있다. SOFC에서는 주로 수소와 일산화탄소의 혼합기체로 된 연료가 사용되는데 이는 약 1000°C에서 부가적인 개질장치를 사용하지 않고 직접 내부에서 변환되어 사용될 수 있다. 따라서, 이 혼합가스는 천연가스나 석탄으로부터 얻어질 수 있기 때문에 SOFC는 광범한 원료 공급원을 가지고 있다.

전류 외에 부수적으로 발생하는 열은 여러 가지

로 이용될 수 있다. 만약 연료전지가 하나의 작은 발전기로서 전기 생산을 위해서만 이용되어지는 경우 그림 4에 보여진 것처럼 나중에 접속되는 부하 감소 터빈이나 기체 또는 증기터빈 장치에 의해 효율이 급격히 증가될 수 있으므로 전체 시스템의 효율은 어떠한 형태의 연료전지보다도 높을 수 있다.

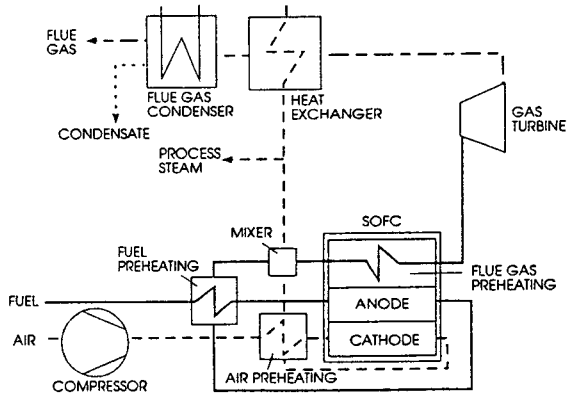


그림 4. 고체산화물 연료전지를 이용한 병합발전 시스템 개략도

Fig. 4. Proposal for SOFC cogeneration power plants

앞으로의 SOFC의 일차적인 개발 목표는 다변화해야 할 에너지 수급에 적합한 소규모 발전소와 출력 100KW 내지 100MW 정도의 집단 난방 발전소이지만 그전에 연료전지의 제조와 제작이라는 전제하에 재료 최적화가 우선적 대상이 되고 있다. 고체산화물 연료전지의 후보재로서 현재 연구되어지고 있는 것들의 기본적인 물성을 표 2에 정리하였다. 고체산화물 연료전지의 대표적인 부품으로서 다공성 양극 재료는 cermet 즉, 금속과 세라믹으로 이루어진 재료인 지르코니아와 니켈이다. 여기에서, 반응을 촉진시키는 역할로서 니켈이 사용되고 지르코니아는 전해질과의 결합을 확실하게 보장해 주기 위한 열팽창계수를 조절하는 역할을 한다. 란타늄-스트론튬-망간 페로브스카이트로 이루어진 음극 역시 기체 투과성이 좋아야 하는 반면에 이 트립으로 안정화된 지르코니아로 이루어진 전해질은 산소이온전도성이 우수하면서도 기체 기밀성이어야 한다³. 이렇게 요구되는 조건이 많은 재료들은 박막 상태에서 품질의 변동이 없이 안정해야 하고 고온에서도 각각의 박막들이 신뢰할 수 있을 정도로 양호하게 접합되어 있어야 한다. 각 부품들의 접합방법에 따른 SOFC 디자인들을 그림 5에 보였다. 각 디자인들에 따라 장단점이 있으나 현재로서는 가장 앞선 단계로 연구가 진행되고 있는 것은 미국의 Westinghouse 사에 의해 주도되고 있는 튜브형이지만 평판형과 일체 (monolithic)형

표 2. 고체산화물 연료전지 구성재료의 물성
Table 2. Properties of SOFC materials

	Electrolyte		Anode		Cathode		Interconnect	
	YSZ, Y ₂ O ₃ , CeO ₂ (8 mol%)	Gd ₂ O ₃ , (11 mol%)	Ni/ZrO ₂	LSM	LSC	LaCrO ₃	FeCr alloy	
Spec. Gravity (g/cm ³)	5.97	7.24			6.8-6.9	6.74	7.22	
Porosity	< 5	< 5	30			< 5	0	
El. conductivity Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹ at 950 °C	0.1	0.12	3000	100	950	30	7690	
at 700 °C	0.03	0.04	3000	98	1080	30		
Ionic transference number at 950 °C	1	0.7	-	-	-	-	-	
at 700 °C	1	0.85	-	-	-	-	-	
Thermal expansion (cm/cm K × 10 ⁻³)	10.5	12.2	12-14	12	18-22	9.5-10.7	12.5	
Thermal conductivity at high temperature	3.8	-	-	-	-	-	23	
Bend strength (MPa) at RT	368	250	42	26	-	-	tensile strength 520-720	
Bend strength (MPa) at high temperature	230	150-200	-	-	-	-	-	
Fracture toughness [MPa √m] at RT	3	3	-	-	-	-	-	

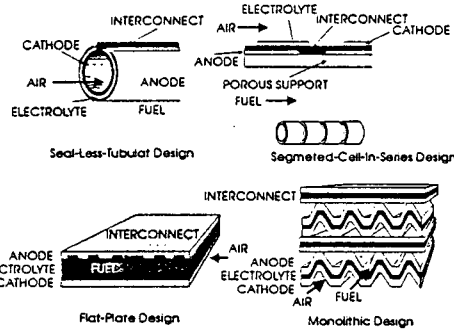


그림 5. 고체산화물 연료전지의 여러 가지 형태들
Fig. 5. SOFC designs

또한 단위면적당 전력생산량이 튜브형보다 더 크기 때문에 이 형태에 대한 연구도 많이 되고 있다^{4,5,6}.

SOFC의 각 부품들이 양호하게 접합된 다음에는 전력을 생산하기 위한 반응이 연속적으로 또는 효과적으로 진행되도록 계가 최적화 되어야 하며 부가하여 고온에서는 기밀성과 단일성 향상 그리고 궁극적으로는 장치의 대형화를 위한 부품 개발이 필요할 것이다.

4. 세계 각국의 연구동향

환경오염 문제 해결을 위한 열 발생 장치와 자동차에의 적용을 위한 저온 연료전지가 현재 전계적으로 많이 연구되고 있다. 여기서 연료로는 메탄올이 사용되는데 수소가 많이 포함된 혼합기체로 개질을 통해 변환된다. 현재 여러 형태의 연료전지에 대해 연구를 하고 있는데, 예를 들면 모두 100°C이하에서 작동하는 알칼리 전지와 고분자 박막 전해질을 이용하는 전지가 있고, 이밖에 200°C이하에서 사용되는 인산 전지가 있다. 비록 현재

고분자 전해질 연료전지가 매우 유망한 것으로 보이지만 고분자 전해질 전지나 인산전지 모두 장수명 작동을 위해서는 연료에서의 CO 가스함량이 10ppm 이하로 개질된 상태로 사용되어야 한다. 이 연료의 개질공정은 매우 높은 제조단가를 요구하기 때문에 이 분야에서 심각한 단점이 되고 있다⁷. 그러나, SOFC와 같은 세라믹을 이용하는 연료전지는 외부에서의 가스의 개질이 되지 않아도 직접 메탄올과 같은 연료가 사용될 수 있다. 또한, 저온에서 작동할 수 있는 저온형 전해질⁸이 사용된다면 대용량 발전소 외에도 내부연소형 엔진으로 되어 있는 버스, 트럭, 승용차 등을 연료전지 시스템으로 대체하여 높은 효율과 낮은 가격의 동적장치가 개발될 수 있다.

아직까지 엄청난 연구가 필요한 연료전지 제조 공정기술에 얼마나 희망이 걸려 있는 가는 전세계에 설치된 일련의 시범 장치들을 통하여 알 수 있다. 세계 각국이 연료전지에 많은 투자와 노력을 하고 있는데 미국, 일본, 독일이 그 선두에 서 있다⁹. 미국에서는 일찍부터 웨스팅하우스사, 알콘 국립연구소 등과 여러회사에서 연구개발이 이루어지고 있고, 미국보다 늦게 개발을 시작한 일본은 미국과 긴밀한 협력체제를 유지하면서 기업주도 연구소와 대학의 지원을 받아 그들 나름의 독자기술을 개발하고 있다. 독일은 원자력관련 연구가 축소되면서 이의 타개책으로 연료전지의 개발을 추진하고 있는데 지멘스, 도르니어, KFA 등이 중심적으로 참여하고 있다. 한국에서는 원자력연구소, 한전, 쌍용, 서울대학교 등에서 소규모로 연구가 진행되고 있으나 기초연구 수준에 머물러 있는 관계로 대기업들의 투자가 소규모이고 정부의 한정된 연구재원으로 인하여 그 연구열기가 점차로 시들어 가고 있는 상황이다.

현재로는 최대 규모인 11MW의 연료전지 시범 장치를 가지고 있는 미국과 일본에서의 차가운 연소와 관련하여 지금까지의 경험으로 미루어 볼 때 연료전지 장치가 수 년안에 에너지 생산자들에게 일상적인 일이 될 수 있다는 결론이 이르게 된다. 왜냐하면 연료전지는 기존의 발전소보다 높은 효율을 가지고 있고 나아가 유해 가스 방출이 적어 이산화탄소 규제문제를 피할 수 있는 방법이 되기 때문이다. 지금까지의 초반 경험에 의하면 머지않은 장래에 연료전지 장치가 경제성에 있어서도 경쟁력이 있을 수 있다는 기대를 가지게 될 것이다. 따라서, 미래의 에너지원과 환경오염 방지를 위하여, 선진국의 기술종속을 피하기 위해서는 현재 세계적으로 개발 초기단계에 있는 고체전해질 연료전지에 본격적으로 참여해야 될 것이다.

5. 맺는 말

지난 30년동안의 전세계적으로 이루어진 기초연구를 통하여 SOFCs가 전통적인 발전방식 또는 다

른 형태의 연료전지에 비해 매우 잇점이 크고 잠재력이 크다는 것이 증명되었다. 여기에서 잇점들은 기본적으로 높은 작동온도와 사용되는 부품들이 고체상태라는 것과 관련이 있다. 또한, SOFCs는 고품질의 수소를 생산할 수 있는 물분해장치로서 사용될 수 있을 뿐만아니라 이 SOFC 시스템을 위해 개발된 기술들이 고효율의 열병합발전에도 적용될 수 있다.

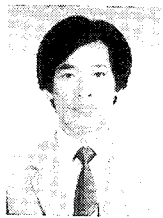
SOFC가 기본적으로 모두 세라믹스로 이루어진 구조인 것을 고려하면, 세라믹 분야에서의 최근 기술발전동향으로부터 SOFC를 이용한 발전을 매우 낙관적이라 할 수 있다. 예를 들어, 반도체의 제조공정에서 개발된 박막, 박판, 그리고 다층구조의 증착기술 등이 SOFC의 개발에도 적용될 수 있다. 또한, 구조세라믹스의 개발, 최근의 고온 산화물반도체의 발견 등은 산화물 세라믹스를 제조하는데 있어서 빠른 진보를 거둘 수 있을 것이다. 한편, 미래의 에너지를 확보하고, 환경오염 방지를 위하여, 선진국의 기술종속을 피하기 위해서는 자원이 빈약한 우리나라도 현재 세계적으로 개발 초기 단계에 있는 고체전해질 연료전지에 본격적으로 참여해야 하고 많은 투자가 이루어져야 될 것이다.

참 고 문 헌

1. S.W. Angrist, Direct Energy Conversion, Allyn and Bacon, Inc., Boston, pp 330-385 (1982).
2. A. Hammou, "Solid Oxide Fuel Cells" in Advances in Electrochemical Science and Engineering, H. Gerischer and C.W. Tobias (ed.), VCH, Weinheim, pp. 87-139 (1992).
3. W.L. Worell, Ch.6 "Oxide Solid Electrolyte" in Topics in Applied Physics, S. Geller (ed.), Springer Verlag, Heidelberg, pp.143-168 (1977).
4. J.T. Brown, IEEE Trans. On Energy Conv. 2, 193-197 (1988) ,
5. N.Q. Minh, C.R. Horne, F. Lin, P.R. Staszak, in: Proceedings of the First International Symp. On Solid Oxide Fuel Cells, S.C. Singhal (ed.) The Electrochemical Society, Inc., Pennington, New Jersey, vol. 89-11, pp 307-316 (1989), .
6. P.D. Lilley, E. Erdle, F. Gross, EUR Report (12249), Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg (1988).
7. K. Kordes and G. Simader, "Fuel Cells and Their Applications", VCH, Weiheim, pp. 51-110, (1996).

8. B.C.H. Steele, "State-of-Art SOFC Ceramic Materials" in First European Solid Oxide Fuel Cell Forum, U. Bossel (ed.), Goettingen, vol.1 pp. 375-398 (1994)
9. S.C. Singhal and H. Iwahara (ed.), Proceedings of the Third International Symp. On Solid Oxide Fuel Cells, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, vol. 93-4, pp 3-27

저자소개



황종선
 1953년 12월 13일생. 1977년 2월 한양대학교 전기공학과 졸업. 1979년 8월 한양대학교 산업공학과 졸업(석사). 1995년 2월 전북대학교 전기공학과 졸업(공학박사). 1978년 87년 현대건설 해외전기과장. 1996년-현재 당학회 평의원. 1987년 현재 한국원자력연구소 책임연구원. 고에너지 방사선 입자 측정기 연구 과제 책임자.



김선재
 1963년 1월 7일생. 1986년 2월 서울대학교 금속공학과 졸업. 1988년 2월 한국과학기술원 재료공학과(석사). 1992년 2월 한국과학기술원 재료공학과(박사). 1992년 현재 한국원자력연구소 선임연구원. 경수로용 신행핵연료 개발팀

▶ 1997년도 7월호의 기술해설 제목과 저자는 다음과 같으니 많은 참고 바랍니다. ◀

題 目	著 者 및 所 屬
고온초전도체 전자소자 응용기술	홍진표, 김종민(삼성종합기술원), 지성길(홍대 전자공학과)
Field Emission Display 기술현황과 전망	김종민, 홍진표(삼성종합기술원)