

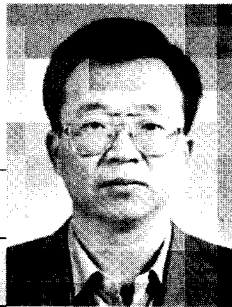
연료전지 기술과 재료 개발



송 락 현

(한국에너지기술연구소)

- '84 부산대학교 금속재료공학과(학사)
- '86 한국과학기술원 재료공학과(석사)
- '89 한국과학기술원 재료공학과(박사)
- '89 - 현재 한국에너지기술연구소 선임연구원



전 재 호

(KIMM 재료기술연구부)

- '84 부산대학교 금속재료공학과(학사)
- '94 한국과학기술원 재료공학과(박사)
- '95 - 현재 한국기계연구원 선임연구원

1. 서 론

연료전지는 연료기체가 소유하고 있는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 고효율 저공해 에너지 변환 장치이다. 연료전지는 작동온도와 전해질의 종류에 따라 인산형, 용융탄산염형, 고체산화물형으로 나누어진다. 인산형 연료전지는 200°C 부근에서 작동되는 저온형으로서 실용화 기술이 가장 앞서 있으며, 이 연료 전지에 사용되는 대부분의 소재는 탄소 재료이다. 소재의 문제가 비교적 많이 발생하고 있는 연료전지는 600°C 부근에서 작동되는 용융탄산염형 연료전지와 1000°C 부근에서 사용되는 고체산화물 연료전지이다. 연료전지의 작동온도가 고온일수록 고온 세라믹 소재, 내열성 금속재 등과 관련된 문제가 주류를 이루고 있다. 특히 용융탄산염형 연료전지의 경우 고온 액상의 용융염에 의한 소재의 퇴화 현상이 커다란 문제점으로 대두되고 있으며, 고체산화물 연료전지의 경우 재료간의 반응 문제 및 신소재 개발 등이 주요 과제들이다. 본 고에서는 이러한 관점에서 연료전지의 재료 기술을 분석하고 앞으로 해결해야 할 문제점들을 검토해 보고자 한다.

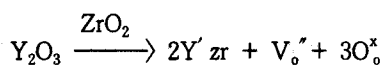
2. 고체산화물 연료전지 기술과 재료

고체산화물 연료전지는 주로 1000°C의 고온에서 사용되기 때문에 사용되는 소재의 대부분이 세라믹 또는 초내열성 금속소재이다.^[1] 기본적으로 고체산화물 연료전지는 연료극, 전해질, 공기극, 연결재, 및 밀봉재로 구성되어 있기 때문에

각각의 특성을 고려하여 재료가 설계되고 제작되어야 한다.^[2] 다음에 각 구성 요소에 사용되는 소재의 관점에서 특성과 문제점을 기술하였다.

2.1 전해질

전해질 소재의 대부분은 안정화 지르코니아를 사용하고 있다. 지르코니아의 안정화를 위해 가장 일반적으로 사용되는 첨가제(dopant)는 CaO, MgO, Y₂O₃, Sc₂O₃ 등의 희토류 금속산화물이다. 이러한 산화물들은 ZrO₂에 비교적 높은 용해도를 가지며, 넓은 조성 및 온도 범위에서 안정한 형식 구조를 갖는다. ZrO₂의 안정화는 Zr⁴⁺의 격자 양이온(cation)에 적절한 크기의 2 내지 3가 저가 양이온들(Ca²⁺, Y³⁺)이 직접 치환됨으로써 이루어진다. 이렇게 치환된 이온들은 입방 형식 구조(cubic fluorite structure)를 안정화시킬 뿐만 아니라 전기적 중성조건을 유지시키기 위해 아래의 식에 따라서 재료 내에 많은 양의 산소 공공이 형성된다.



산소 공공 농도가 높으면 산소이온의 이동도(mobility)가 증가하게 된다. 안정화 지르코니아에서 산소 이온 전도는 공공을 통해 이루어지므로 산소 공공 농도의 증가는 지르코니아의 이온 전기전도도를 증가시킨다. 폭넓은 온도 범위에서 안정화 지르코니아의 이온전도도가 산소 분압에 의존하지 않고 높게 유지되는 것은 산소 공공 농도가 전기적 중성 조건에 의해 형성되기 때문이다. 이러한 상태에서 재료의 이온 이동 계수는(ionic transport number)는 거의 1에 해당되며 전자전도도는 무시된다. 안정화 지르코니아의 전기 전도도가 최대가 되는 점은 지르코니아를 완전히 안정화(fully stabilized)시킬 수 있는 최소 첨가제의 농도에서 나타나며, 첨가제의 농도가 이보다 더 증가하면 전기 전도도는 감소하고 이

은 전도의 활성화 에너지도 증가하게 된다. 첨가제의 농도 증가에 따른 전기 전도도의 감소는 격자 규칙도(defect ordering) 증가, 공공밀집(vacancy clustering), 정전기적 상호 작용(electrostatic interaction) 등에 기인하는 것으로 알려져 있다.

고체 산화물 연료 전지(SOFC)에서 YSZ는 다결정 박막 형태로 사용되고 있다. 다결정 세라믹의 이온 전도도는 재료의 미세구조, 특히 입자 크기에 의존한다. 전도도에 미치는 입계의 효과는 주로 원료(raw material)나 제조 공정에서도 입된 불순물 또는 제2상의 존재에 기인한다. 불순물들은 세라믹 제조와 열처리 과정에서 입계나 외부 표면에 편석하게 된다. 일반적으로 안정화 ZrO₂의 전도도에 대한 입계의 영향은 700°C 이하의 중저온에서 가장 심각하며, 고온에서는 그 영향이 감소한다. 따라서 1000°C에서 YSZ를 전해질로 사용하는 SOFC에 있어서는 전도도의 시효 현상(conductivity aging)과 입계 효과(grain-size effect)와 같은 입계에 의해 일어나는 효과들은 무시된다.

일반적으로 재료의 소결 밀도는 입자의 반응성, 순도, 형상과 같은 재료 자체의 특성과 온도, 시간, 분위기 등의 제조 공정 및 입자 패키징(green density)에 의존하게 된다. 이상적으로는, 길쭉한 크기 분포를 가지고 표면적이 큰 미세한 구형 입자가 YSZ 분말에 적합하다. 왜냐하면 이러한 입자들은 반응성이 좋고 패키징 밀도가 높아 저온에서도 소결 밀도를 높일 수 있기 때문이다. 여러 가지 제조 및 운전 등의 과정에 SOFC에 형성된 균열 등으로 인해 SOFC 재료들은 쉽게 파괴된다. 전해질의 파괴는 반응 가스의 cross-over를 초래해 전지의 성능을 급속히 감소시킬 수 있다. 그러므로 기계적으로 인성이 큰 전해질을 개발하는 것이 바람직하다. YSZ에 인성을 증가시키는 방안은 m-ZrO₂를 첨가하는 것이다. 그러나 m-ZrO₂가 YSZ에 첨가될 경우 인성은 증가하나 전기전도도가 급격히 저하하기 때문에

사용에 제약이 따른다. 다른 첨가제로는 부분 안정화 지르코니아 (PSZ)나 미세한 Al_2O_3 입자들로서 이들을 첨가할 경우 재료의 전기전도도는 크게 변화되지 않으면서 기계적인 인성은 증가된다. 또한 MgO가 첨가제로서 사용될 수 있으나, 지금까지 YSZ의 인성 증가와 관련된 보고는 많지 않다.

전해질의 인성과 강도적인 측면에서 t-ZrO₂가 주목된다. YSZ의 인성이 2~3 MPa m^{1/2}인데 비해 t-ZrO₂는 약 6.5MPa·m^{1/2}이다. 또한 500°C 이하에서는 t-ZrO₂의 입내 전기 전도도는 YSZ보다 더 크다. 이것은 t-ZrO₂가 저온 영역에서 SOFC의 전해질로 사용될 수 있음을 의미한다. 그러나 ZrO₂는 2 가지 커다란 단점을 갖고 있다. 즉 ZrO₂가 전해질로 사용될 경우 연료 전지 운전 시간이 경과함에 따라 정방정상(metastable tetragonal phase)의 성장과 계속적인 변태로 인해 기계적인 퇴화(mechanical degradation)를 겪는다. 또한 t-ZrO₂는 전기 전도도의 시효 현상(conductivity aging)을 일으키며, 시효 거동은 주로 입계에 불순물이 계속해서 편석되기 때문에 일어나는 것으로 알려져 있다.

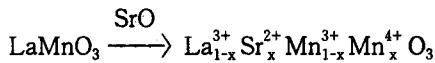
YSZ 이외에 안정화 Bi₂O₃가 연구되고 있으며, 약 700°C에서 YSZ의 0.1S/cm를 초과하는 전기 전도도를 갖는다. 그러나 안정화된 Bi₂O₃는 산소 분압 범위가 좁아 낮은 산소 압력에서는 쉽게 환원되고 10⁻¹³atm 이하에서 금속으로 환원되므로 SOFC 전해질로 사용하는 것은 어렵다. 안정화된 CeO₂의 경우 전기 전도도가 높고 10⁻¹⁶atm의 산소 분압에서도 안정화가 가능하나, 연료전지 작동 분압 조건인 10⁻¹⁸atm까지 CeO₂를 안정화시키는 것이 중요한 문제이다. 한가지 방법은 특수한 첨가제를 사용하여 CeO₂를 안정화시키는 것이며 10⁻²¹atm까지 개선 가능성이 보고되고 있다. 또 다른 방법은 수소 극쪽에 다른 합금, YSZ와 같은 것을 코팅하는 것으로서 이때 고려되어야 할 사항은 YSZ/CeO₂ 계면에서 산소 분압이다.

2.2 공기극 (cathode)

공기극은 고온의 산화 분위기에서 화학적으로 안정하고 높은 전자 전도성을 갖는 재료이어야 한다. 1000°C의 고온이기 때문에 귀금속이나 전자 전도성을 가진 페로브스카이트형 산화물인 La(Sr)MnO₃, La(Ca)MnO₃, La(Mg)MnO₃, La(Sr)CaO₃ 등이 사용될 수 있다. Pt, Pd, Ag와 같은 귀금속은 값이 비싸고 장기 운전 시 금속의 증발, 금속 입자의 소결 등으로 인한 불안정성 때문에 실제적인 면에서 이용 가치가 떨어진다. 현재 가장 일반적으로 사용되고 있는 공기극 재료는 도핑된 LaMnO₃의 P형 산화물이며, LaMnO₃의 페로브스카이트 구조는 orthorhombic 또는 rhombohedral unit cell로 격자 변화가 일어날 수 있다. 도핑되지 않은 LaMnO₃는 상온에서 orthorhombic 구조이나 약 387°C에서 orthorhombic-rhombohedral로 결정 구조의 천이 일어나며, 고온에서는 그 재료의 화학 양론성은 산소 분압에 의존하며 산소 과잉, 화학양론적, 또는 산소 부족의 특성을 갖게 된다. 예를 들어 1200°C에서 LaMnO₃의 산소 화학 양론비는 산소분압 1~10^{-11.6}atm에서 3.079~2.947의 값을 갖는다. 산화분위기에서 LaMnO₃는 산소 과잉을 겪게 되고 과잉 산소의 양은 온도에 의존한다. 극도의 환원적인 분위기에서 LaMnO₃는 La₂O₃, MnO₂로 분해되나 그 반응은 가역적이다. LaMnO₃가 분해되는 산소 압력은 온도에 의존하고 온도가 높을수록 분해 산소 압력은 증가한다. 예를 들면 1100°C에서 도핑되지 않은 LaMnO₃의 분해 산소 압력은 약 10⁻¹⁴~10⁻¹⁵atm이다. LaMnO₃의 분해는 크기 변화를 초래하기 때문에 SOFC에 응용되기 위해서는 특히 제조 공정에서 LaMnO₃의 산소 양론성의 변화가 최소화되어야 한다.

산소의 비화학적 양론성 외에 LaMnO₃는 La 과잉 또는 부족 현상을 낳을 수 있다. La가 과잉으로 존재할 경우 La₂O₃가 제2상으로 존재하게 되고 이것은 다시 La(OH)₃로 쉽게 변화된다. 수

화물인 $\text{La}(\text{OH})_3$ 는 소결된 LaMnO_3 구조를 분해시키기 때문에 바람직하지 않다. 더우기 화학적 양론성을 가진 재료를 만들기란 쉽지 않기 때문에 La가 부족한 LaMnO_3 가 SOFC 재료로서 권장된다. LaMnO_3 는 양이온 공공의 형성에 의해 자체적으로 P형 전도도를 갖기 때문에 전도도를 향상시키기 위해서는 A 또는 B 원자 위치에 저가 이온을 치환해야 한다. Sr, Ca, Ba, Ni, Mg 등의 저가 이온들이 LaMnO_3 에 첨가될 수 있으나, 현재까지는 산화분위기에서 높은 전기 전도도를 가진 Sr 도핑 LaMnO_3 가 SOFC의 공기극으로서 유용하게 사용되고 있다. LaSrMnO_3 의 전기 전도도 기구를 보면, Sr 도핑은 다음 반응식과 같이 La^{3+} 를 Sr^{2+} 로 치환함으로써 Mn^{4+} 양을 증가시켜 LaMnO_3 의 전자전도도를 증가시킨다.



Sr 도핑 LaMnO_3 의 전자 전도도는 polaron 전도 기구에 의해 일어난다. 산소의 활동도와 양이온 부족이 도핑된 LaMnO_3 의 전기적 거동에 크게 영향을 미친다. 1000°C 에서 Sr 도핑 LaMnO_3 의 전도도는 높은 산소 분압 범위에서는 산소 분압에 거의 의존하지 않으며 온도가 증가함에 따라 독립적인 전기 전도도 영역은 감소하게 된다. 또한 어떤 임계 산소 압력에서는 산소 분압이 감소함에 따라 전기 전도도는 산소 분압의 $P^{1/4}$ 의 함수로 감소하게 된다. 임계 산소 분압 이하에서의 전기 전도도의 급격한 감소는 LaMnO_3 상의 분해에 기인하며, 이때 산소 압력은 온도가 높을수록, Sr 이온이 많을수록 증가하게 된다.

도핑되지 않은 LaMnO_3 의 열팽창 계수는 약 $11.2 \times 10^{-6} \text{cm}/(\text{cm} \cdot \text{k})$ 이나, Sr로 도핑된 LaMnO_3 (LSM)는 열팽창 계수가 증가하고 Sr 양이 많아지면 더욱 커지게 된다. 그러므로 Sr 도핑된 LaMnO_3 는 YSZ 전해질의 열팽창계수보다 더 크다. 그러나 LSM의 공기극이 열팽창 계수(Thermal Expansion Coefficient : TEC)에 문제가 있다고

보고되고 있지 않다. 아마도 그 이유는 연료전극에 사용되는 Ni-cermet에 비해 기계적 강도가 작고 다공성의 구조를 가지며 또한 실제 사용되는 공기극의 두께가 얇아 LSM의 공기극이 열팽창으로 인해 전해질이나 연료극에 주는 영향이 작기 때문인 것으로 생각된다. 첨가적으로 Ca 같은 작은 양이온을 La로 치환할 경우에는 LaMnO_3 의 TEC를 낮출 수 있다.

특히 SOFC의 제조와 작동시 관심사로 대두되고 있는 것은 YSZ와 LSM 사이의 계면 반응이다. Mn은 고온에서 쉽게 이동할 수 있는 원소이기 때문에 전해질로 쉽게 확산되어 공기극과 전해질의 전기적 특성과 구조를 변화시킨다. 일반적으로 Mn의 이동을 최소화하기 위해 LSM의 제조 온도를 1400°C 이하로 제한하고 있다. 1000°C 에서 Mn 이동은 무시할 수 있으나 장시간 예를 들면 10,000까지의 SOFC 운전시 발생할 수 있는 Mn의 이동에 대한 효과는 아직 연구되지 않고 있다. SOFC의 운전 온도 및 제조 시 소결 온도에서 YSZ와 LaMnO_3 의 반응에 대해 많은 연구가 진행되었으며, 1200°C 이하에서는 LaMnO_3 는 ZrO_2 와 반응하여 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 을 생성시킨다. Sr 도핑량이 많을 경우($x=0.3$) 또 다른 반응생성물인 SrZrO_3 가 형성될 수 있다. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 전도도는 YSZ의 1/2-1/5 이하로 작기 때문에 SOFC에 있어 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 형성은 전지의 성능에 크게 감소시킨다. YSZ와 LaMnO_3 와의 반응을 최소화하기 위해서는 LaMnO_3 내에 치환되는 La가 부족한 상태가 바람직하다.

YSZ와의 반응 외에 LaMnO_3 는 연결재(interconnector)인 LaCrO_3 와 반응할 수 있으며, LaCrO_3 에 도핑된 Sr와 Ca 첨가제는 LaMnO_3 와 LaCrO_3 의 계면으로 이동하여 $(\text{Sr},\text{La})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 과 $(\text{Ca},\text{La})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 을 형성시킨다. 이러한 문제점들을 해결하고 더 좋은 공기극을 만들기 위해 도핑 LaMnO_3 와 다른 산화물과의 혼합물 및 고용체의 제조 등이 제안되고 있다. LaCrO_3 - LaMnO_3 고용체가 환원분위기에 대한 전극의 저항을 증가시키

고 구조적 안정을 더 좋게 하고 LaCrO_3 와 LaMnO_3 혼합은 공기극의 TEC 를 적절하게 조절시킬 수 있다. YSZ- LaMnO_3 혼합물로 만든 공기극은 소결성이 우수하며, LaMnO_3 에 Pt 금속의 첨가는 공기극의 전기 전도도를 증가시키고 공기극과 전류 집전체 사이의 접촉 저항을 감소시켜 전체적으로 전지의 성능을 증가시킨다.

2.3 연료극 (anode)

연료 가스의 환원성 분위기로 인해 금속이 SOFC 연료극으로 사용되며, 연료 전지 운전 동안 연료 입구와 출구에서 금속은 산화되지 않아야 한다. 지금까지 연료극 재료로 사용되고 있는 것은, Ni, Co 등의 금속류와 Ni-YSZ, Co-YSZ 서멧 등이다. 순수한 금속의 경우 연료 전지 운전 온도인 1000°C 에서 소결이 심하게 일어나서 3상 계면 면적이 감소하는 등 열화 현상이 발생하기 때문에 금속 자체로만 연료극으로 사용하는 것은 바람직하지 않다. 그래서 소결 방지를 목적으로 금속을 YSZ 등에 삽입한 서멧을 사용하고 있다. 일반적으로 많이 사용되고 있는 것은 Co, Pt, Pd 등과 다른 금속에 비해 값이 싼 Ni 이다. Ni은 1000°C 에서 장시간 안정한 다공성 구조 촉매 특성을 유지키 위해 YSZ 지지체 위에 균일하게 분산된다. YSZ 지지체는 분말이나 섬유상으로 연료극에 첨가되며, YSZ 지지체는 Ni 입자를 지지하는 역할과 연료 전지 운전 동안 금속 입자의 소결로 인한 조대화를 방지하고, 다른 구성요소 특히 전해질과 비슷한 TEC, 연료극과 전해질의 접합력 증대 등의 기능을 갖는다.

Ni/YSZ 서멧의 전기 전도도는 Ni 양에 의존하며 Ni 함량이 증가함에 따라 S 자형으로 증가하게 된다. 대략 30 vol% Ni 이상에서는 연료극이 금속 전도도를 나타내기 때문에 가능한 이 조성 범위에서 연료극을 제조하는 것이 유리하다. 또한 서멧의 전기 전도도는 지지체의 표면적 등 재료의 미세 구조에 의존한다. 즉 동일한 Ni 양에

대한 표면적이 더 작은 지지체를 갖는 전극이 Ni 입자 사이의 전기적 접촉을 좋기 때문에 서멧의 전기 전도도는 증가하게 된다. YSZ 보다 Ni 이 더 높은 열팽창계수를 가지기 때문에 전해질과 연료극 사이의 열팽창 계수의 차이가 문제점으로 대두되고 있다. 연료전지 구성 요소들 간에 열팽창 계수의 차이가 크면, 계면 부위에 커다란 응력이 발생하게 되어 연료전지 제조 과정 또는 운전 중에 균열 또는 박리(delamination)를 일으킨다. Ni-YSZ 서멧의 열팽창 계수는 Ni 양이 증가함에 따라 선형적으로 증가하며, 전기 전도도가 우수한 30vol%Ni 이상일 때 서멧의 열팽창에 대한 저항력을 높이는 여러 가지 방법이 제안되고 있다. 열팽창 계수 차로 인해 발생하는 응력에 적응하기 위해 전해질의 인성(fracture toughness)을 증가시키거나, 제조 공정에서 전해질 내 균열의 생성 및 존재를 제어하는 방법이 있다. 그리고 전해질의 열팽창 계수에 근접하도록 Ni-YSZ 서멧에 열팽창 계수가 낮은 다른 물질을 첨가시키는 방법이 있다.

일반적으로 SOFC 연료극은 YSZ 와 NiO 분말로 제조되고 NiO은 연료전지 내 연료에 노출되었을 때 Ni 금속으로 환원된다. 환원된 Ni 금속 전극은 NiO로부터 산소의 손실로 더욱 다공성을 갖게 되며, 약 $100\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 NiO/YSZ 전극이 1000°C 에서 Ni 금속으로 환원되는데 단지 몇 분밖에 소요되지 않는다. 환원되는 동안 연료극의 전기 전도도는 매우 빠르게 최대점에 도달된 후 다시 감소하다가 정상 상태를 유지하게 된다. 전기 전도도의 최대는 NiO가 Ni 금속망을 형성하게 될 때 발생하고 이어 NiO의 환원이 더욱 진행하게 되면 입자들의 수축에 의해 Ni 금속 입자의 접촉 면적이 감소하게 되어 전기 전도도는 감소하게 된다.

연료극의 Ni 금속에 있어 최대 관심사는 1000°C 에서 연료전지를 운전하는 동안 발생하는 Ni 입자의 소결이다. Ni의 소결은 전극의 반응 면적을 감소시키고 연료극의 전기 전도도를 감소시

켜 결국 전지의 성능을 퇴화시킨다. 연료극 내 Ni 입자는 표면적이 넓기 때문에 표면적을 작게 하여 자유에너지를 감소시키려는 열역학적 구동력을 항상 갖고 있다. 그래서 Ni/YSZ의 소결 거동은 YSZ 상에 Ni 입자의 형성 및 분포에 크게 의존하게 된다. 즉 입자 분포가 넓고 연료극 내 Ni 양이 많을수록 소결 속도는 증가한다. Ni/YSZ의 다른 연료극 재료로 연구되고 있는 것은 Co/YSZ 서멧이다. Co는 연료환경에 저항성을 가지며, S의 독성에 Ni보다 유리한 장점을 갖고 있다. 그러나 Ni에 비해 값이 비싸고 Co의 산화 전위(oxidation potential)가 Ni에 비해 높기 때문에 연료의 산화가 불완전하다는 단점을 갖고 있다.

2.4 고체산화물 연료전지 개발 현황

2.4.1 개발 현황

현재 개발중인 고온형 고체산화물 연료전지는 원통형, 평판형 및 일체형 3종류이나 일체형의 경우 제조 공정이 매우 어렵기 때문에 주로 원통형 및 평판형 연료전지가 연구 개발되고 있으며^[3], 개발된 기술을 근거로 하여 각 연료전지의 장단점을 구조별로 살펴보면 <표 1>과 같다.

각 구조별 주요특징을 살펴보면 원통형은 구조적으로 전력밀도가 낮으나 평판형에 비해 제조가 용이하고 고온 열사이클 저항성이 우수하다는 장점을 갖고 있어 현재 기술 개발이 가장 앞서 있는 상태이다. 평판형 구조는 제조가 쉽지 않은 반면에 전력 밀도가 높기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 미국에서는 에너지성(DOE)과 전력연구소(EPRI)를 중심으로 연구개발 프로그램이 진행되고 있으며, DOE의 경우 원통형 고체산화물 연료전지를 집중적으로 지원하고 있다. 웨스팅하우스사는 25kW, 100kW의 성공적인 개발에 힘입어 2002년까지 2억달러를 투자하여 고체산화물 연료전지/가스터빈 복합발전 시스템인 가압형 250kW, 1MW, 2MW 발전 시스템을 개발하는 프로그램을 1997년부터 진행중이다. 또한 상용화를 위해 100MW 생산비를 확충하고 고체산화물 연료전지의 경제성 확보를 위해 발전시스템의 가격을 kW(ac)당 1300 달러로 감소시키는 것을 목표로 하고 있다. <그림 1>은 웨스팅하우스사에서 개발된 원통형 구조로 기술 수준이 가장 앞서 있는 형태이며, 상용화를 추진 중에 있다.

또한 DOE는 대학과 연구소에 연구비를 지원하여 원통형 구조의 기본 기술 개발을 진행하고 있다. EPRI는 주로 평판형 연료전지 개발을

표 1. 고체산화물 연료전지의 구조별 특성

종류	장 점	단 점
원통형	가) 반응기체 밀봉제 불필요 나) 기하학적인 요인에 의해 재료간의 열팽창계수 차이 및 열충격에 저항성이 큼	가) 전류흐름 경로가 길다 나) 전력밀도가 낮다 다) 지지판이 필요-가스이동 제한 라) 전해질, 인터커넥터, 제조공정인 EVD 공정의 비경제적, 도핑원소의 제한
평판형	가) 전지성능 우수, 전력밀도 큼 나) 간단한 구조 다) 반응기체 흐름 방식의 다양화 라) 경제적인 제조공정	가) 반응기체 밀봉제가 요구됨 나) 재료간 열팽창 계수 차이 및 열충격에 민감함 다) 대면적 제조의 어려움
일체형	가) 전력밀도가 매우 높음 나) 전지크기를 소형화 할 수 있음 다) 경제적인 제조공정	가) 모노리식 구조의 어려운 제조 공정 나) 일단계 공소결 공정의 어려움 다) 열팽창 계수차이에 민감 라) 구조가 복잡함

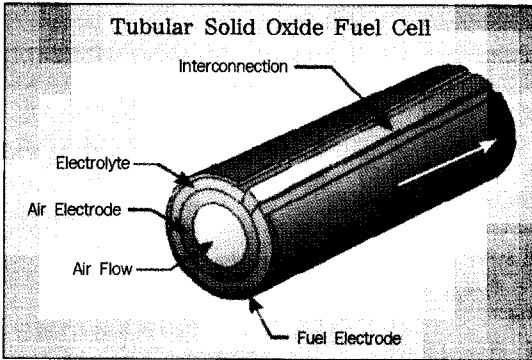


그림 1. 원통형 고체산화물 연료전지 구성도

지원하고 있으며, Ceramatec, Ztek 및 기업들의 컨소시엄으로 만든 고체산화물 연료전지 전문회사인 SOFCo사 등 기업체와 연구소 등에 연구비를 지원하여 수 kW의 스택을 개발하였다. 가스 연구소(GRI)도 고체산화물 연료전지의 연구 개발에 투자하고 있으며, DOD, NASA, NIST 등에서도 각자의 목적에 따라서 일정액의 연구 개발비를 투자하여 고체산화물 연료전지 기술 개발을 추진하고 있는 상황이다.

일본의 고체산화물 연료전지 연구는 NEDO의 지원하에 뉴선사인 프로그램으로 진행되고 있다. 지금까지 주로 평판형 고체산화물 연료전지를 많이 연구 개발하여 왔으나, 기술적인 문제점과 개발 속도 등을 감안하여 원통형 구조도 함께 개발하고 있는 상황이다. 일본은 미국 기술의 도입과 자체 기술의 개발을 병행으로 추진하고 있다. 자체 기술 개발로는 다전지식 원통형 연료전지 개발로서 1995년에 미츠비시중공업이 10kW를 성공적으로 개발하였다. 현재 이 시스템은 제조 단가가 비싸기 때문에 공정 개선이 큰 문제점으로 대두되고 있다. 평판형 연료 전지의 연구는 국립 연구소, 전력 회사, 가스 회사, 세라믹 회사 등 많은 기업들이 추진하고 있는 상황이다. 현재 5kW의 평판형 연료전지 개발이 이루어졌으며 10kW의 개발을 진행하고 있다.

유럽은 독일을 중심으로 영국, 네덜란드, 덴마크, 스위스 등에서 연구 개발이 진행되고 있다.

독일은 현재 10kW, 20kW의 평판형 고체산화물 연료전지를 제작하여 운전하였으며, 2000년초까지 100kW의 발전 시스템 개발을 추진하고 있는 상황이다. 이와 아울러 독일은 연료극 지지체식 평판형 구조 개발을 진행하고 있다. 또한 유럽 연합의 프로그램으로 고체산화물 연료전지 연구 개발이 진행되고 있으며, 각 구성 요소의 개발과 신형 구조 개발 등이 여러 나라에서 추진되고 있다. 최근에 호주에서는 정부, 가스 회사, 에너지 회사, 전력 회사 등을 중심으로 고체산화물 연료전지 전문 회사인 CFCL을 설립하였으며, 이 회사는 3-5kW의 스택을 개발하였다고 보고하였다.

국내에서의 고체산화물 연료전지 기술은 1994년에 대체 에너지 기술 개발 프로그램으로 진행되어 왔으며, 각 연구소, 대학, 기업 등에서 기초 기술 개발, 요소 기술 개발, 단전지 기술, 스택 기술 개발 연구가 진행되고 있다. 연구 개발은 주로 평판형 기술 개발 연구가 진행되고 있고 개발된 요소 기술의 크기는 100cm²이다. 스택 제조 기술은 100W 미만이나 단전지 제조 기술 및 전극 기술 등은 확보되어 있는 상황이다. 또한 국내에서 개발된 단전지의 성능은 0.77V, 300mA/cm²로 선진국과 비교해서 손색이 없을 정도로 높은 값이다. 이 기술을 바탕으로 2000 연대 초까지 kW급 기술을 개발하고 이어 수십 kW급의 실용화 기술을 개발하는 연구 개발 프로그램이 구성되어 있다.

2.3.2 개발 과제

고체산화물 연료전지 개발의 문제점은 주로 재료의 제조 공정과 관계된다. 원통형의 경우 비경제적인 EVD 제조 공정의 개선, 평판형의 경우 적절한 소재의 개발이 주요한 연구 테마가 되고 있으며, 각 구조별 개발 과제를 <표 2>에 요약해 놓았다. 평판형 고체산화물 연료전지는 원통형에 비해 기술적인 난이도가 높음에도 불구하고 최근의 소재 산업 발달로 연구 개발이

표 2. 고체산화물 연료전지의 개발 과제

종 류	고성능화	장수명화	대 형 화
원 동 형	a) 농도와전압 감소 b) 저항과 전압 감소 c) 지지체를 공기극으로 만들 d) 전극 미세구조 최적화	a) YSZ-LSM 반응 방지 b) LSM 소결 방지 c) 연료극 Ni 응집 및 소결 방지 d) 균열방지 및 층간 박리 억제	a) 전지관의 길이확장 : 1 → 2 m b) 모듈의 집적화 및 집적방법 개발
평 판 형	a) 전극 구조 최적화 b) 분리판 개발 : 고강도, 고밀도, 고전도성, 화학적 안정 c) 기체밀봉재 및 밀봉기술 개발 d) 적층방법 개발 : 층간 접촉저항감소 e) 매니폴드 구조개선 f) 온도분포 개선 g) 기체 흐름방식 고안	a) 층간 계면반응에 의한 열화 방지 : 전극 - 전해질, 전극 - 분리판, 밀봉재 b) 전극 소결에 의한 3상 계면, 기체 확산 경로 감소방지 c) 전해질의 고강도화 : PSZ 등	a) 단전지 확대 : 10 → 30 cm b) 적층방법개선 : 바둑판식 배열, 층간 접착 및 접촉성, 집전 방법 c) 저온전해질 개발 : 세리아 d) 금속분리판 적용
일 체 형	a) 일체공소결법 확립 : 수축율, 열팽창율, 소결온도 등 b) 소결시 재료간 확산 및 계면 반응제어 c) 소결시 미세구조 제어 d) 매니폴드 구조 개선	평판형과 동일	a) 단전지 확대 : 5 → 10 cm b) 적층수 증가

매우 활발히 진행되고 있으며, 국내에서도 평판형구조의 연구가 한국 에너지기술 연구소를 중심으로 각 연구 기관에서 적극적으로 수행되고 있다. 국내에서 주요 관심사로 대두되고 있는 평판형 구조의 최근 연구 방향, 문제점 및 접근 방법들을 요약하면 다음과 같다.

- ① 전해질, 전극 관련 신소재 개발, 전해질 대면적화의 적정선
- ② 스택 구조 설계 및 제조 방법 개발
- ③ seal 방법 : 용융법, 기계적, 일체화 밀봉에 있어 반응성의 문제점
- ④ 적절한 열팽창 계수를 갖는 연결재 개발
- ⑤ 스택 제조 관련 연구
 - 내부매니폴드 구조 및 외부매니폴드 구조 개발
 - 적층시 세라믹 단위전지간의 외부응력 및 열응력 완화를 위한 응력완충재(Ni felt 등) 사용의 필요성
 - 바둑판식 스택 제조시 단위전지간의 기체

- 밀봉을 위해 새로운 밀봉재 개발
- 기체 밀봉에 있어 금속 응력완충재의 필요성 검토
 - ⑥ 스택 설계 : 열충격 해소, 기체공급 방안 연구
 - ⑦ 세라믹 분리판 및 금속분리판 : 산소 투과 문제, 대규모, 전기저항, 산화문제 등.

3. 용융탄산염형 연료전지 기술과 재료

용융탄산염형 연료전지(molten carbonate fuel cell)는 통상적으로 600-700°C 범위에서 작동하는 제2세대 연료전지로서 인산형 연료전지에 이어서 상용화될 것으로 예측되고 있다. 인산형 연료전지에 비해 고온에서 작동되고 귀금속 촉매를 사용하지 않기 때문에 석탄 가스 등 사용 연료의 폭이 넓다. 반면에 용융염이 전해질로 사용되기 때문에 부식등 여러 가지 문제가 발생할 수 있다.^[4,5] 용융탄산염 연료전지에서는 탄산염 이온(carbonate anion)이 이온 전도체가 되며,

〈그림 2〉에 나타낸 바와 같이 공기극에서는 탄산가스와 공기가 반응하여 탄산염이온을 형성하고 전해질을 통해 이온들은 이동하여 연료극에서 수소와 반응하여 물과 이산화탄소를 만든다. 따라서 용융탄산염형 연료전지는 다른 연료전지와는 달리 반응에 참여하는 이산화탄소의 순환이 필요하게 된다. 주요 구성요소는 바이폴라판, 공기극, 연료극, 전해질, 매트릭스 등이다. 다음에는 이러한 구성요소들의 기술을 분석하고 문제점을 기술하였다.

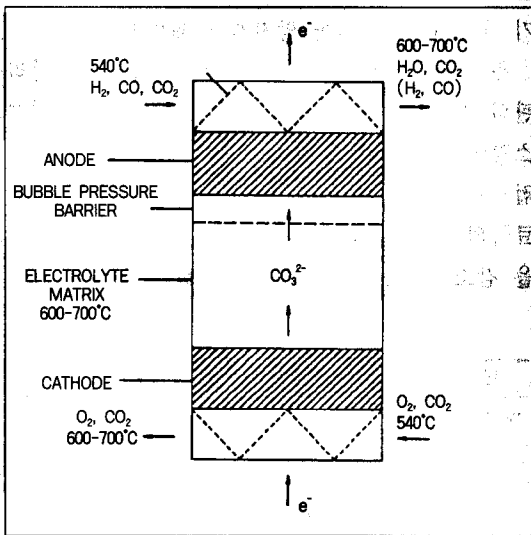


그림 2. 용융탄산염형 연료전지 구조 및 작동 원리

- 연료극 반응 : $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$
- 공기극반응 : $\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
- 전체반응 : $H_2 + \frac{1}{2} O_2 + CO_2 (cathode) \rightarrow H_2O + CO_2 (anode)$

3.1 소재 기술 분석

용융탄산염형 연료전지가 처음 연구되기 시작한 1960년대 중반에는 대부분의 전극소재는 귀금속이었다. 1970년대에는 연료극에 Ni 합금과 공기극에는 산화물을 사용하는 것으로 발전하였다. 이로 인해 20년동안에 단전지의 성능이

10mW/cm²에서 150mW/cm²로 향상되었으며, 현재 여러 회사에서 1m²에 이르는 스택을 제조할 수 있는 기술을 보유하고 있다. 1980년까지 전해질 구조를 제조하는데 사용된 전통적 방법은 탄산염의 녹는점 아래에서 LiAlO₂와 알카리 탄산염의 혼합물을 대략 5,000 psi로 hot pressing을 하는 것이다. 이러한 전해질구조는 1~2mm 정도로 비교적 두껍고 큰 장비와 압축기가 필요하기 때문에 대면적으로 제조하기 어려울 뿐만 아니라 hot pressing에 의해 제조된 전해질은 미세구조가 불균일하고 기계적 강도가 약하며, IR drop이 매우 높은 문제점을 갖고 있었다.

이러한 단점들을 극복하기 위해, 얇은 전해질 구조를 제조하기 위한 tape casting 법과 전기영동을 이용한 석출법과 같은 새로운 공정이 개발되었다. 용융탄산염 연료전지 소재 제조의 가장 큰 성과는 세라믹 산업에서 개발된 tape casting 기술을 전해질의 제조에 효과적으로 이용한 것이다. 이 공정은 결합제, 가소제, 첨가제, 용매의 혼합물에 세라믹 분말을 분산시켜 슬러리를 만든 후 doctor blade 장치를 이용하여 이 슬러리를 얇은 판상을 만든다. 제조된 전극과 전해질은 건조 후 스택 제작에 사용된다. 현재 사용되고 있는 tape casting 방법은 대면적 제조가 용이하고 0.25~0.5mm 정도로 얇게 전해질을 제조할 수 있는 이점이 있다.

용융탄산염형 연료전지의 경우 전해질의 두께에 따라 전지 성능이 크게 변하기 때문에 가능한 얇은 두께의 전해질층을 만들어야 한다. 또한 전해질의 소재는 운전 동안에 화학적으로 안정해야 하고 높은 이온 전도도를 가져야 한다. 전해질로 사용되고 있는 Na₂CO₃와 K₂CO₃의 전도도를 비교해 보면, Li₂CO₃가 더 크기 때문에 전해질에 가능한 Li를 많이 함유시켜야 한다. Ni 연료극과 NiO 공기극의 주된 문제점은 구조적 불안정성과 NiO의 용해에 있다. 가중되는 부하 아래에서 다공질의 Ni 연료극의 소결과 기계적인 변형은 용융탄산염형 연료전지 스택에 전해

질의 재분배를 야기시켜 심각한 부식을 유발한다. 용융탄산염 전해질에서 공기극 NiO의 용해는 전해질 두께가 얇을수록 심각하게 나타난다. 탄산염 전해질에서 NiO의 낮은 용해도에도 불구하고 Ni 이온들은 전해질 내에서 연료극으로 확산하며 금속의 Ni 이온은 환원성 조건에서 전극의 반응 계면에서 석출한다. Ni이 석출됨에 따라 공기극으로부터 Ni의 용해와 확산이 증가하게 된다. NiO의 용해는 용융탄산염의 산/염기 특성에 의존하게 된다.

용융탄산염 연료전지는 40,000 시간의 수명을 가져야 하며, 대기압 조건에서 이 목표의 달성은 가능하나 10기압의 고압에서는 공기극의 용해가 가속되기 때문에 단지 5,000-10,000 시간 정도까지 안정되게 운전할 수 있다. 용융탄산염 내에 있는 NiO의 용해도는 탄산염조성, H₂O 분압, CO₂ 분압, 온도 등과 같은 여러 인자에 의존하게 된다. 예를 들면, 전해질 내의 Li₂CO₃ 농도가

낮을수록 NiO의 용해도가 낮아진다. 그러나 Li₂CO₃ 농도가 낮은 경우 온도가 높아질수록 용해도는 증가하는 반면, Li₂CO₃ 농도가 높은 전해질의 경우 온도가 상승함에 따라 용해도는 감소한다. 40,000 시간의 운전 동안에 발생된 공기극 내 Ni의 전체 손실은 대략 전체 공기극 두께의 10%에 상당하는 것으로 알려져 있으며 어떤 경우에는 30~40%의 손실이 발생한다고 보고되고 있다. 공기극 내 NiO의 손실은 전지의 전기적인 흐름을 단락시킬 수 있기 때문에 심각한 문제가 될 수 있으며, 공기극의 두께를 감소시키기 때문에 이에 대한 방지책을 세워야 한다.

용융탄산염형 연료전지에 사용되는 바이폴라판의 소재로는 Incoloy 825, 310S, 316L 스테인레스강이 사용되고 있으며, 이 합금의 연료극 쪽에 접하는 면은 Ni층으로 코팅되어 있다. Ni층은 연료극의 환원성 분위기에서 안정하며 접촉 저항을 감소시킨다. 부식 문제는 연료극 쪽의 바이폴라

표 3. 용융탄산염형 연료전지의 소재 기술 추이

종 류	1965년경	1975년경	현대 기술수준
연료극 (Anode)	• Pt, Pd, or Ni	• Ni-10 wt% Cr	• Ni-10 wt% Cr • 3-6 μ m 기공크기 • 50~70% 초기기공율 • 0.5~1.5mm 두께 • 0.1~1m ² /g
공기극 (Cathode)	• Ag ₂ O lithiated NiO	• lithiated NiO	• lithiated NiO • 7-15 μ m 기공크기 • 70~80% 초기기공율 • 60~65%, lithiation과 산화후 • 0.5~0.75mm 두께 • 0.5m ² /g
메트릭스 (Electrolyte matrix)	• MgO	• mixt. of α -, β - and γ -LiAlO ₂ • 10-20m ² /g	• γ -LiAlO ₂ • 0.1~12m ² /g • 0.5mm 두께
전해질 (Electrolyte*)	• 52 Li-48 Na • 43.5 Li-3 Na-25 K • Pasting	• 62 Li-38 K • ~60-50 wt% • hot press • 1.8mm 두께	• 62 Li-38 K • 50 Li-50 Na • 50 Li-50 K • ~50 wt% • tape cast • 0.5mm 두께

* 단위 mol%

라판에서 국부적으로 나타나며, 이것은 전지 안쪽의 환원성 분위기와 바깥쪽에 존재하는 산화성 분위기로 인해 큰 전위차가 발생하기 때문이다. 연료극 쪽의 wet-seal 부분에 나타나는 이러한 국부적인 부식 현상은 Al 금속을 코팅함으로써 크게 개선된다. Al 금속의 방식 기구는 전해질에 존재하는 Li_2CO_3 와 반응하여 wet-seal부위에서 보호피막인 LiAlO_2 를 형성시키기 때문이다.

3.2 구성 요소

3.2.1 연료극(anode)

연료극은 <표 3>에 기술한 바와 같이 Ni/10% Cr합금으로 만들어지며, Cr은 연료극 입자들의 소결을 방지하기 위해 첨가된다. Ni/Cr 합금은 정상적인 연료전지 작동 온도에서 스택의 조립 시 가해진 압력에 의해 크립 현상을 일으킨다. Cr은 전해질의 Li와 반응하여 탄산염을 소비한다. Cr에 의한 전해질의 손실을 막기 위해 Cr 함량을 감소시키기 위한 시도를 하였으나 Cr 감소는 크립 현상을 오히려 증가시키기 때문에 대체 전극 소재의 개발이 요구된다. 새로운 전극 소재로 Ni/Al 합금이 개발되었으며, 이 합금의 낮은 크립 거동은 LiAlO_2 가 형성되어 Ni 금속 내 분산되어 있기 때문이다. 금속 Ni은 값이 비싸기 때문에 Cu로 대체하려는 시도가 있어 왔으며, Cu-50% Ni-5%Al 합금의 개발이 그 예이다.

용융탄산염 시스템에서 석탄 가스의 활용은 경제적으로 매우 커다란 이점을 가진다. 그러나 석탄 가스는 황 성분을 함유하고 있기 때문에 연료극의 독성 가스에 대한 허용치를 개선할 필요가 있다. 즉 허용치가 커질 경우 탈황 설비가 격을 그만큼 감소시킬 수 있기 때문이다. 황의 허용치를 개선시키기 위한 연구로 세라믹 연료극 개발이 시도되고 있으며, 그 예로 Mn과 Nb가 첨가된 LiFeO_2 와 첨가되지 않은 LiFeO_2 의 연구가 시험중이다.

3.2.2 공기극(cathode)

공기극 소재의 요구 조건은 적당한 전기 전도도, 기계적 강도, 금속의 석출이 발생하지 않도록 용융알카리 탄산염에서 용해도가 작아야 한다는 것이다. 현재의 공기극은 주로 lithiated NiO로 만들어진다. 공기극의 커다란 문제점은 금속 Ni의 용해와 석출이다. 이것은 전지의 성능을 퇴화시킬 뿐만 아니라 수지상으로 성장하는 석출물로 인해 전기 회로가 단락되어 연료전지 자체를 파괴시키기도 한다. 이것을 방지하기 위한 노력으로 대체 재료 개발, 매트릭스의 두께 증가, 전해질의 염기도 증가, 전해질 내 Li의 분포 증가 등에 관한 연구가 수행되어져 왔다. 전극 소재에 관한 연구로 LiFeO_2 이 연구되어 왔으며, 이 재료로 만들어진 전극은 산화성 분위기에서 화학적으로 매우 안정하고 어떠한 용해도 발생하지 않았으나, 느린 반응 속도로 인해 전극 성능이 매우 나쁜 단점을 가진다. 전극의 성능을 개선하기 위해 Co등의 도핑 효과, 압력 효과 등이 연구되고 있다. 용융탄산염형 연료전지의 수명은 공기극 내 Ni의 용해 및 석출 거동과 밀접한 관계를 가진다. 전지의 수명은 전해질 매트릭스의 두께가 증가할수록 증가한다. 이것은 Ni 이온의 확산 경로를 증가시킬 뿐 아니라 Ni의 석출장소를 넓혀 수지상 성장(dendrite growth)을 억제시키기 때문이다. 통상 0.5mm에서 1.0mm로 전해질 두께를 증가시킬 경우, 전지 수명은 1,000시간에서 10,000시간으로 수명을 증가시킬 수 있다. 또한 이산화탄소의 분압이 0.3에서 1.0으로 증가할 경우 Ni의 용해속도는 $\frac{1}{3}$ 로 감소된다. 그러나 전해질의 두께 증가는 전지의 성능을 감소시키기 때문에 이상적인 해결책은 못된다. 공기극 용해 문제의 다른 해결 방안으로 전해질의 염기도를 증가시키기 위해 전해질에 첨가제를 사용하는 것이다. 소량의 첨가제는 전지 성능에 전혀 영향을 미치지 않으나 다량의 첨가제가 사용될 경우 성능을 감소시킨다. 전해질의 조성을 바꾸기 위한 시도로 Li의 양을 증가시키거나

Li/K분위기에서 Li/Na로 전해질을 바꾸는 것이 효과적인 방안이 될 수 있다.

3.2.3 전해질 구조(electrolyte structure)

용융탄산염형 연료전지의 ohm loss는 운전 초기에는 대략 60 mV이나 40,000 시간 후에는 145 mV로 크게 증가한다. 전압 강하는 대부분 전해질과 공기극에 기인하며, 전해질의 기여도가 약 70% 정도이다. 전해질의 저항을 감소시키기 위해 두 가지 방법이 연구되어져 왔으며, 하나는 전해질층의 기공율을 증가시키는 것으로, 기공율을 5%정도 증가시키면 전해질층의 저항을 15% 정도 감소시킬 수 있다. 다른 한가지 방법은 전해질의 조성을 Li/K에서 Li/Na로 바꾸는 것으로, 이 경우 40%까지 전해질 층의 저항을 감소시킬 수 있다. 전해질 구조 개선에 대한 또 다른 관심사는 gas cross-over 방안이다. 매트릭스의 제조 공정을 개선함으로써 gas bubble pressure를 개선시킬 수 있다.

3.2.4 전해질 이동(electrolyte migration)

전지 작동 시 전해질의 손실이 발생하여 전지 성능을 감소시킨다. 이것은 전해질이 스택의 정극 쪽에서 부극 쪽으로 이동하려는 성질 때문에 발생한다. 스택 내 전해질의 손실은 외부 메니폴드 부착 시 사용된 가스켓을 통해 발생하며, 기공율이 높은 가스켓일수록 전해질 이동은 더 쉽게 일어나기 때문에 낮은 기공율의 가스켓 개발이 요구된다. 내부 메니폴드를 가진 스택은 가스켓이 필요없기 때문에 이러한 문제는 발생하지 않는다.

4. 인산형 연료전지 기술과 재료

인산형 연료전지는 1세대 연료전지 기술로 실용화 기술이 가장 많이 개발되어 있으며, 시장 진입 초기 단계에 있는 기술이다. 인산형 연료전지의 구조는 앞서 나타낸 용융탄산염형 연료전

지와 구조상으로는 동일하나 다만 작동 원리와 구성 소재가 다르다. 인산형 연료전지는 기본적으로 인산이 함침된 다공성의 SiC 매트릭스를 중심으로 양쪽에 백금이 담지된 탄소 전극으로 구성되며, 반응 가스를 공급하기 위해 채널을 가진 흑연판이 양쪽 전극위에 놓이며, 이것이 인산형 연료전지의 단전지에 해당된다. 연료전지 본체인 스택은 단전지를 여러개 적층하여 만든다. 전극 반응은 천연 가스, 메탄올 등의 개질 장치로부터 생산된 수소를 연료극 쪽에 흘러주면 수소가 산화 반응을 일으켜 수소 이온을 만들고 이 이온이 인산을 통해 공기극 쪽으로 이동하고 공기극에서 산소 이온과 만나 물과 전기를 생산하게 된다. 인산형 연료전지는 이미 상용화 단계에 있기 때문에 소재 관련 기술은 대부분 개발되어 있으며, 현재 성능 개선, 신뢰성 향상, 수명 향상, 가격 감소 등의 관점에서 연구가 진행되고 있다.

4.1 소재 기술 현황

인산형 연료전지의 구성 요소 기술 개발 추이를 <표 4>에 나타내었다. 1960년대 중반 경에는 PTFE (Polytetrafluoroethylene)에 의해 결합된 Pt black이 다공성 전극으로 사용되었으며, 백금 함량은 약 9mg/cm²이다. 탄소 입자에 백금 입자가 담지된 다공성 전극의 개발로 Pt black 전극이 대체되었으며, 백금 함량도 크게 감소하였다. 또한 인산형 연료전지의 성능을 증가시키기 위해 작동 온도의 증가와 인산농도의 증가가 동시에 이루어졌으며, 현재 200°C 온도와 100% H₃PO₄의 산농도가 많이 사용되고 있다. 게다가 전지의 작동 압력도 11MW의 발전 시스템에서 8atm 정도로 증가시키는 것이 가능하게 되었다.^[5,6] 1960년대 후반에 이룩된 인산형 연료전지의 기술에 있어서 획기적인 진전중의 하나는 전극 지지체 소재인 carbon black과 전지의 구조재로 쓰이는 흑연의 개발이었다. 이로 인해 그 당시에 사용되

고 있던 금코팅된 tantalum 구조재를 흑연으로 대체하게 되었고 carbon black은 전극의 비표면적을 획기적으로 개선시킬 수 있게 하였다. 탄소 소재의 장점은 우수한 전자 전도성, 우수한 내식성, 낮은 밀도, 높은 비표면적, 저가격, 우수한 가공성 등이며, 저온형 연료전지에서는 필수적인 소재가 되고 있다. 문제는 전지 전압이 0.8V 이상일 때 탄소 부식과 백금의 용해가 일어나기 때문에 연료전지 작동시 개회로 전압 상태와 저전류 상태의 운전은 피해야 한다.

현재 사용되고 있는 전극들은 통상 30-50 wt%의 테프론 입자와 전극 촉매 분말로 혼합된 다공성 전극 구조이며, 전극 지지체인 탄소 종이 위에 코팅되어 사용된다. 탄소 종이는 촉매층의 지지체 뿐만 아니라 전류 집전체로 사용된다. 전형적인 탄소 종이 (carbon paper)는 90%정도의 초기 기공율을 가지고 있고 40wt% PTFE로 방수 처리할 경우 기공율은 60% 정도로 감소된다. 방수 처리된 탄소 종이는 가스의 투과를 위해 3-5 μ m의 거대 기공 (평균 기공 12.5 μ m)과 34Å 정도의 미소 기공을 포함한다. 바이폴라판은 수소와 산소의 반응 가스를 분리시키는 역할과 전기적으로 단전지를 연결시켜주는 역할을 한다. 또한 바이폴라판은 가스 공급을 원활히 하고 생성물을 쉽게 제거하기 위해 가스 채널을 가지고

있다. 바이폴라판으로 사용되는 흑연판은 인산형 연료전지 제조에 상당한 비용을 차지하고 있다. 통상 흑연은 고온에서 열처리해야 하며, 900°C 이하의 저온 열처리로 만든 흑연-레진 혼합물은 바이폴라판으로 사용하기에는 적절치 않으며, 흑연은 2700°C의 고온열처리로 부식안정성이 100배 이상 크게 증가하게 된다. 흑연 자체는 인산 분위기에서 40,000 시간의 연료전지 작동 시간 동안에 충분한 내식성을 가지고 있지만 여전히 생산단가가 비싸다.

4.2 전지성능 특성 현황

인산연료전지의 구성 요소 기술은 상용화 단계 수준에 접근해 있으며, 규모면에서 대량으로 생산되고 있는 상황이다. 그러나 다른 에너지 기술들과의 경쟁성을 갖게 하기 위해서는 전지의 전력 밀도 개선, 수명의 개선, 제조 단가 저감 등에 대한 지속적인 연구가 필요하다. 현재 인산형 연료전지 부분에서 최고의 기술을 보유하고 있는 IFC사 (ONSI사)는 1992년에 상용화 기술 개발을 위해 가압형 기술 개발, 비용 개선, 냉각 시스템 개선 연구를 성공적으로 수행하였으며, 이 연구를 토대로 200 kW급 발전 시스템의 실용화 기술을 획득하였다. <표 5>는 지금까지 개

표 4. 인산형 연료전지의 구성요소 기술 개발 추이

구성요소	1965년경	1975년경	현 재
연료극(Anode)	<ul style="list-style-type: none"> • PTFE-bonded Pt black • 9mg/cm² 	<ul style="list-style-type: none"> • PTFE-bonded Pt/C • Vulcan XC-72 • 0.25mg Pt/cm² 	<ul style="list-style-type: none"> • PTFE-bonded Pt/C • Vulcan XC-72 • 0.1mg Pt/cm²
공기극(Cathode)	<ul style="list-style-type: none"> • PTFE-bonded Pt black • 9mg/cm² 	<ul style="list-style-type: none"> • PTFE-bonded Pt/C • Vulcan XC-72 • 0.5mg Pt/cm² 	<ul style="list-style-type: none"> • PTFE-bonded Pt/C • Vulcan XC-72 • 0.5mg Pt/cm²
전극지지체 (Electrode Support)	<ul style="list-style-type: none"> • Ta mesh screen 	<ul style="list-style-type: none"> • carbon paper 	<ul style="list-style-type: none"> • carbon paper
매트릭스 (Electrolyte Support)	<ul style="list-style-type: none"> • glass fiber paper 	<ul style="list-style-type: none"> • PTFE-bonded SiC 	<ul style="list-style-type: none"> • PTFE-bonded SiC
전해질(Electrolyte)	<ul style="list-style-type: none"> • 85% H₃PO₄ 	<ul style="list-style-type: none"> • 95% H₃PO₄ 	<ul style="list-style-type: none"> • 100% H₃PO₄

표 5. 인산형 연료전지 성능 현황

구 분	평균 전지전압, V	전류밀도 mA/Cm ²	전력밀도 W/Cm ²
IFC Pressurized			
Project Goal			0.188
Single Cells	0.75	431	0.323
	to 0.66	645	
Full Size Short Stack	0.71	431	0.307
11 MW Reference	0.75	190	0.142
IFC Atmospheric			
Single Cells	0.75	242	0.182
Full Size Short Stack	0.65	215	0.139
Mitsubishi Electric Atmospheric			
Single Cells	0.65	300	0.195

발된 전지의 성능을 요약하였다. 단전지들은 8.2atm, 207°C의 운전 조건에서 431mA/cm², 0.75V의 초기 성능으로 개선되었으며, 동경 전력에서 가동된 11MW급 설비의 경우 190mA/cm²의 전류 밀도를 나타내었다. 대기압 조건에서는 단전지 성능은 0.75V, 242mA/cm²로 개선되었고, 발전 시스템의 경우 215mA/cm², 0.65V의 우수한 성능을 갖는 스택이 개발되었다.

수명을 증가시키기 위해서 촉매층의 기공 분포를 제어하는 기술과 공기극의 탄소 지지체의 내식성 개선 연구가 진행되고 있다. 이러한 연구의 성과로 일환으로 2mV/1,000hours의 수명 개선 결과를 얻었다. 인산형 연료전지의 기술 개선 노력은 새로운 고성능 촉매 개발, 고성능 전극 제조 기술 개발, 내식성 개선 연구가 수행되고 있다. 촉매에 관한 연구로 Pt/Ni 합금 촉매가 개발되었으며, 기존의 Pt 촉매에 비해 40mV 정도의 성능 개선을 나타내었다. 전극 제조 기술의 연구로 전해질의 범람을 방지하기 위해 공기극의 테프론 함량을 증가시키는 것이 유리하다는 결과를 얻었다. 그러나 전극 내 테프론 함량의 증가는 전지 수명을 증가시키지만 전지의 성능은 감소시킨다. 그래서 대안으로 공기극의 테프

론 함량을 증가시키고 반면에 연료극의 테프론 함량을 감소시키는 방안이 제안되었으며, 실제로 좋은 특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

- [1] 송락현 외, 고체 전해질 금속계 분리판 제조 기술 개발, 연구 보고서, 통상 산업부, KIER-965321, 1997.
- [2] Fuel Cell Seminar, The Electrochemical Society Inc., Florida, 1996.
- [3] N. Q. Minh and T. Takahashi, Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, Elsevier, 1995.
- [4] L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa, Fuel Cell Systems, Plenum Press, 1993.
- [5] K. Kordesch and G. Simader, Fuel Cells and Their Applications, VCH VerlagsgesellschaftmbH, 1996.
- [6] 송락현 외, 인산형 연료 전지용 단위 전지 요소 기술 개발, 연구 보고서, 통상 산업부, 1993-N-FC01-S-01, 1998.