

고온형 연료전지(MCFC, SOFC)의 재료 기술

(Material Technique of High Temperature Fuel Cell(MCFC SOFC))

김귀열*, 엄승욱*, 윤문수*

(Gwi-Yeol Kim, Seung-Wook Eom, Moon-Soo Yoon)

* 한국전기연구소 전기재료연구부 절연재료연구실

1. 서론

연료전지는 공기중의 산소와 연료로부터 수소를 전기화학적으로 반응시켜, 직접 전기를 얻는 발전 system이며, 전기분해의 역반응이다. 여기에 사용되는 수소는 천연 gas, methanol 등의 원연료를 개질 하여 얻지만, 석탄 gas화 가스도 가능하다. 연료전지는 연료를 외부에서 공급하는 한 계속하여 발전 가능하므로 화력발전, 수력발전, 원자력발전에 이어 제4의 발전기술이다.

연료전지 발전 system 은 발전 효율이 높고, 더욱 배열을 이용하여 복합 발전, 열병합 등을 행하므로서 총합 효율을 한층 향상시킬수 있으며, 환경 영향 물질의 배출이 극히 적고, 연료의 다양성, 필요한 장소에 원하는 출력형태를 설치할수 있는 등 특징이 있다.

연료전지는 인산형 연료전지(PAFC), 용융탄산염형 연료전지(MCFC), 고체전해질형 연료전지(SOFC) 등으로 나누어지는데, 차세대 연료전지인 MCFC, SOFC를 고온형 연료전지라 불리며, PAFC는 이미 시장도입기에 들어 갔으며 연구 개발은 MCFC와 SOFC에 많은 노력이 기울어지고 있는 추세이다.

한편 일본은 1991년에 고발전 효율의 실현과 석탄 gas화 gas의 이용 등이 기대되는 고온형인 MCFC와 SOFC 개발 연구에 약 220 억원을 투자하고 있을 뿐만 아니라 통상 산업성은 2010년 분산형전원을 약 550만 KW을 계획하고 있으며, 그 중에서 240만 KW을 고

온형 연료전지 중심으로 발전 할 계획이다. 또한 미국에서도 고온형 연료전지 연구분야에 더 많은 투자를 하고 있다. 따라서 본 보고에서는 고온형 연료전지의 실용화를 위해서 필수적인 stack 개발에 관련되는 재료 기술을 중심으로 소개하고자 한다.

2. 연료전지의 종류 및 특징

표 1과 같이 연료전지는 전해질에 의하여 Alkaline형, 인산형, 용융탄산염형, 고체전해질형으로 구분되며, 표 2에 각종 연료전지의 개발 과제를 소개 한다.

첫째, 인산형은 반응이 저온이며 운전도 용이하고, LNG, 도시 gas, methanol 등의 연료가 사용되어, 민생용으로 현재 가장 연구가 활발하게 진행되고 있다.

둘째, 용융탄산염형은 650(°C)로 높고, gas turbine등과 조합하여 복합발전에 의하여 더욱 고효율 발전이 가능하며, 석탄 gas를 사용 가능한 특징이 있다.

셋째, 고체 전해질형은 system 구성이 simple 하고, 전기재료가 모두 고체이므로 성능의 열화가 적은 특성이 있으며 연구 노력에 따라 이상적인 연료전지가 될수있다.

고온형 연료전지(MCFC, SOFC)의 재료 기술

표 1. 연료전지의 종류 및 특징

명 시	Alkaline형 (AFC)	인산형 (PAFC)	용융탄산염형 (MCFC)	고체 전해질형 (SOFC)
전해질	알칼리수용액 (KOH)	인산 (H3PO4)	탄산염 (Li2CO3, K2CO3)	지르코니아 ZrO2(+Y2O3)
작동온도	상온~100[°C]	200[°C]	600~700[°C]	1000[°C]
발전효율	~60%	40~45%	45~60%	50~60%
전지재료	합성수지가용	carbon	Ni, stainless	ceramics
실용화 예측시기	수소에너지	1990년대전반	1995~2000년대	2000년 이후
특 징	·배열이 적은 ·순수소가 필요하므로 특수용도에 이용	·실용화에 접근 ·제1세대형	·고효율발전 ·공법위한연료 이용 ·내부개질가능 ·제2세대형	·고효율발전 ·공법위한연료 이용 ·내부개질가능 ·제3세대형
연 료	순수소	천연가스, 경질유 (naphtha, methanol)	석유, 석탄 천연가스 methanol	석유, 석탄 천연가스 methanol

표 2. 각종 연료전지의 개발과제

종류 항목	P A F C	M C F C	S O F C
고 효율화	전지본체의 개량을 중심으로 plant 효율의 향상	·고성능재료의 개발을 포함한 전지본체의 개량 ·plant system의 최적화 ·고출력 달성 (1.5KW/m²) ·고 적층화 (250 cell 이상)	·고성능재료의 개발을 포함해서 전지본체의 개량 ·system의 최적화 ·system화 기술의 향상
수 명 연 장	전지본체 수명의 실증적 확인과 더불어 더욱 개선	·separator, 전극재료의 용융염에 대한 화학적 안정성, 열적안정성 ·용융염의 관리기술	·전지구성재료 상호의 열적 안정성 ·열용력의 해소
고 신 피도화	제대 전환과 결합하기 위하여 이것에 준한 신뢰도 및 plant로서의 완성도	·내열 cycle성의 향상 ·신뢰도의 실증시험	·내열 cycle성 및 내구성성의 향상 ·신뢰도의 실증시험
cost 저 감		·저렴한 재료개발 ·대면적화 가능한 제조 기술의 개발 ·배열의 유효이용방법 확립 ·경합 system과의 우위성의 입증 ·석탄자원의 유효이용	·저렴한 재료, 제조법의 개발 ·대면적화 가능한 제조기술의 개발

3. MCFC와 SOFC의 원리와 구성

MCFC는 탄산염인 Li₂CO₃와 K₂CO₃를 62:38의 비율(mol비)로 혼합하면 그 용융점은 약 491(°C)로 되고 운전온도 650(°C)에서 물에 가까운 점성을 갖고 이온도전성을 표시하는 액체로 이루어져 있다. 이것을 전해질로 사용함으로써 용융탄산염형 이라 불린다. 이 전해질을 다공 ceramics 판에 합침한 것을 전해질판이라 부르지만 이것을 그림 1에서 보는 바와 같이 2개의 전극사이에 넣어 원활한 가스의 통로를 갖는 금속계 separator를 상하에 결합시켜 1쌍의 cell을 구성한다

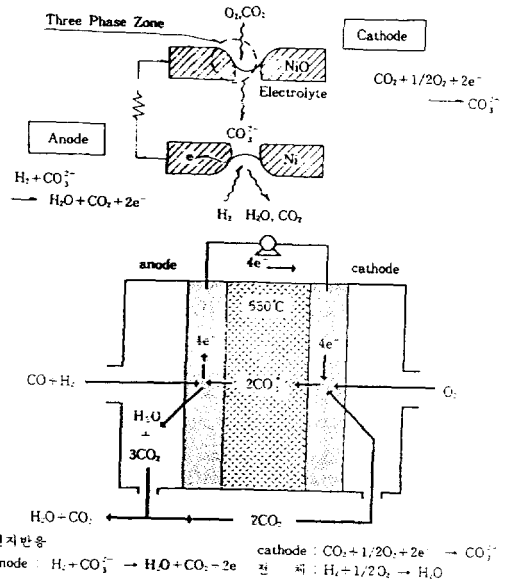
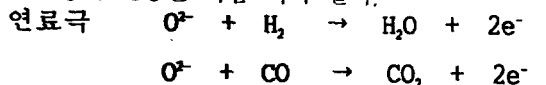


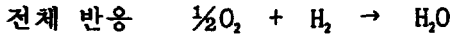
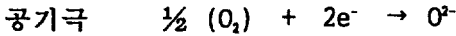
그림 1. 용융탄산염형 연료전지의 작동원리

그리고 단위 cell을 적층함으로써 전지 본체를 제작할 수 있다. 연료가스로서 수소를 포함하는 가스를 anode에 산소와 탄산가스를 cathode에 도입하여 연결하면 연속적으로 직류전류가 얻어지며 이 연료가스의 양으로써 전기 출력을 제어할 수가 있다. 한편 그림 1에 용융탄산염형 연료전지의 작동원리를 소개하고 있다.

고체 전해질 연료전지(SOFC)의 전해질은 안정화 Zirconia(Yttria Stabilized Zirconia)처럼 산소 이온 도전성의 ceramic이며, gas나 전자를 투과하지 않고, 산소이온만을 통과시키는 특성을 갖는다.

SOFC의 기본 구성은 전해질막의 양측면에 다공질인 전자도전성을 갖는 공기극과 연료극을 설치하여, 공기극에는 공기 또는 산소, 연료극에는 수소 또는 일산화 탄소를 연속적으로 공급한다. 공급된 연료와 공기중의 산소는 반응하면 전해질 막이 있으므로 gas 그대로는 통과하지 않는다. 그런데 산소는 공기극에서 전자를 받아서 산소 이온으로 되고 전해질막을 통과하여 연료극 측에 이동하고, 연료와 반응하여 전자를 방출한다. 이상의 반응은 다음 식과 같다.





4. 용융탄산염형 연료전지의 재료 기술

MCFC의 실용화를 위해서는 전지본체의 개발이 급선무이며, 이 본체를 구성하고 있는 요소별로 재질, 구조, 가공 기술에 대한 연구 개발이 계속되어야 한다. 전극은 Ni 분말을 소결하여 다공질의 Ni판, 전해질에서는 Li_2CO_3 와 K_2CO_3 의 혼합탄산염이, 이것을 지지하는 전해질판에서는 내식성이 우수한 다공질 ceramics가 사용되고 있다. 전극, 전해질판은 고온의 용융탄산염이 강한 부식성에 견디는 재료와 성형 기술의 확립이 중요하며, 전해질은 고온에서 흘러져 없어지거나 열충격에 의하여 깨어지는 방지 기술의 확립이 가장 중요한 과제이다. 한편 표 3에 용융탄산염형 연료전지에서 cell 구성기술의 진전 상황을 소개한다. 그리고 표 4에 MCFC의 재료 기술의 과제와 그 대책을 소개 한다.

1) anode에 요구되는 조건

- ① anode에 접하는 gas에 대하여 안정할것
- ② 전해질인 알칼리 탄산염에 대하여 내식성을 가질것
- ③ 전자 전도성이 클것
- ④ 비표면적이 커서, 넓은 반응의 장소를 확보할것
- ⑤ 장시간 운전에서도 sintering을 일으키지 않을것
- ⑥ 장시간 운전하여도 creep이 생기지 않을것
- ⑦ 대면적화가 가능할것
- ⑧ 저렴할것

2) cathode에 요구되는 조건

- ① 전자전도성 및 강도 향상
- ② 전해질로의 용출 방지법 및 대체 재료의 개발

3) 전해질판 구성재료

전해질판은 전해질, 유지재, 보강재로 구성되고 있다. 운전상태에서는 전해질은 대단히 부식성이 강한 액체이며, 주

로 ceramics의 미분말, 섬유로 부터 된 유지재, 보강재는 그 가운데에 침적, 분산하는 형태이다. 전해질은 이온전도성 반응 gas, 부식성, 증발, 점성, 융점의 측면에서 관찰하여야 하며 보통 전해질 조성은 $Li_2CO_3/K_2CO_3=62/38$ mol%가 사용된다. 그리고 유지재는 보통입자 크기 0.1- 0.5 μm (비표면적:5-20 m^2/g)의 ceramics 미분말이 사용되며, 부식성이 강한 용융탄산염형중에서 장시간에 걸쳐, 용해, 입자성장, 응집등의 형태변화가 생기지 않는 화학 안정성이 요구된다. 또 보강재의 첨가는 전해질판을 강화함과 더불어 내열 cycle성의 향상을 목적으로 하고 있다. 보강재로는 stainless, Al_2O_3 , ZrO_2 등이 검토되고 있으며 용융염에 대한 화학안정성이 특히 요구된다.

표 3. MCFC에서 cell 구성 기술의 진전

Component	ca. 1965	ca. 1975	Current Status
Anode	• Pt, Pd, or Ni	• Ni-10 wt% Cr	• Ni-10 wt% Cr • 3-6 μm pore size • 50-70% porosity • 0.5-1.5 mm thickness • 0.1-1 m^2/g
Cathode	• Ag_2O or lithiated NiO	• lithiated NiO	• lithiated NiO • 7-15 μm pore size • 70-80% porosity • 0.5-0.75 mm thickness • 0.5 m^2/g
Electrolyte Support	• MgO	• mixt. of α -, β - and γ - $LiAlO_2$ • 10-20 m^2/g	• γ - $LiAlO_2$ • 0.1-12 m^2/g
Electrolyte ¹	• 52 Li-48 Na • 43.5 Li-31.5 Na-25 K	• 62 Li-38 K • -60.65 wt%	• 62 Li-38 K • 50 Li-50 Na • 50 Li-50 K • -50 wt%
Fabrication Process	• "paste"	• hot-press "tile" • 1.8-mm thickness	• tape-cast • 0.5-mm thickness

5. 고체 전해질형 연료전지의 재료기술

고체 전해질형 연료전지는 작용온도가 1,000[$^{\circ}C$]정도로 높으므로 발전 효율이 높고, 또 구성요소가 모두 고

고온형 연료전지(MCFC, SOFC)의 재료 기술

체이므로 구조가 간단하여 전지 수명도 길게 되는 등 기대된다. 고온의 배열을 이용한 congenerat ion용이나 복합 발전을 조합한 전기사업용의 전원으로 유망시 된다. 이 연료전지는 원통형(Tubular), 평판형(Planar) 및 일체형(Monolithic)등 형태에 따라 3가지로 구분되며, 표 5에 대표적인 원통형 SOFC에서 cell구성 기술의 현재 상황을 나타낸다. 한편 SOFC의 연구과제는 다음과 같다.

1. Ceramic separator 기술(고전자 전도성을 갖는 separator의 개발)
2. 합금 separator 기술
3. 공소결기술(연료 gas의 seal 및 각 전지 구성재료의 전기적 접촉을 동시에 만족하는 공소성 기술의 개발)
4. 합성 전극기술(gas 반응에 최적인 구성을 갖는 고성능 고신뢰성이 있는 전극의 개발)
5. 용사법 등에 의한 가공기술(용사법 등에 의한 cell의 각구성요소의 용사피막 제조 기술의 개발)
6. 발전 system의 연구(여러가지 종류의 전지 형식에 대하여 연구 개발과제의 정리 system구성의 검토, 개념 설계등) 고체 전해질 연료전지의 구성재료는 전자, 이온의 도전성등 기능을 갖는 ceramic 재료가 사용되어, 박막제조를 위하여 다양한 제조 방법이 있다. 각 구성 재료에 요구되는 특성은 아래와 같다.

- 1) 고체 전해질 재료
 - ① 이온 도전율이 높을 것
 - ② 이온 수율(輸率)이 1에 근접할 것
 - ③ 고온 산화 환원 양분위기에서 화학적으로 안정하며, 어느 정도의 기계적 강도를 유지할 것
 - ④ gas를 투과하지 않을 것
 - ⑤ 자원적으로 풍부하며 가격이 안정할 것
- 2) 연료극 재료
 - ① 전자 도전율이 높을 것
 - ② 고온 환원 분위기에서 화학적으로 안정할 것
 - ③ 전해질과 반응하지 않는 물질일 것
 - ④ 전해질과 열팽창율이 거의 동등할 것

표 4. MCFC의 재료기술 과제와 대책

구 성	과 제	대 측
연료극 (anode) Ni	·sintering 방지 ·내 creep 특성 ·대형화	·소재개발 (Ni에 Cr, Co 및 ceramics 첨가) ·processing 기술 2층 구조, tape casting법 ·신규소재 Cu, 도전성 ceramics
공기극 (cathod) NiO	·강도 ·전자도전성 ·전해질로 용출 방지 ·대형화	·소재개발 NiO에 Li첨가 ·processing 기술 전해질화 처리 tape casting ·대체재료 LaCoO ₃ , LiFeO ₃ , LaNiO ₃ 등 ·전해질 조성의 변경
전해질판 (electrolyte) tile LiAlO ₂	·내열 cycle성 ·내차압성 ·수명연장 ·대형화 ·cost 저감	·전해질 조성의 변경 ·소재개발 (ceramics 혹은 금속선유에 의하여 복합) ·processing 기술 tape casting, paper-making method 등 ·신규소재
Separator Ni/sus 316	·내식성 ·가공성 ·대형화 ·cost 저감 ·전지구조	·소재개발 LaFeO ₃ /LaMnO ₃ 에 의한 표면처리 ·대체 재료 sus 310/sus 446 ·processing 기술

표 5. SOFC(원통형)에서 cell 구성기술의 진전

Component	ca 1965	ca 1975	Current Status
Anode	· porous Pt	· Ni-ZrO ₂ cermet	· Ni-ZrO ₂ cermet · deposit slurry · -150-µm thickness · 20-40% porosity
Cathode	· porous Pt	· stabilized ZrO ₂ impregnated with praesodymium oxide	· Sr-doped lanthanum manganite · deposit slurry, sinter · -1-mm thickness · 20-40% porosity
Electrolyte	· yttria-stabilized ZrO ₂ · 0.5-mm thickness	· yttria-stabilized ZrO ₂ · EVD	· yttria-stabilized ZrO ₂ · EVD · -40-µm thickness
Cell Inter-connect	· Pt	· Mn-doped cobalt chromite	· Mg-doped lanthanum chromite · EVD · -40-µm thickness
Support Tube	· yttria-stabilized ZrO ₂	· yttria-stabilized ZrO ₂	· calcia-stabilized ZrO ₂ · 34-35% porosity · 12.8-mm diameter · 1-2-mm wall thickness · 457-mm length

⑤ gas 투과성이 높은 막으로 제조 가능할 것

- ⑥ 연료 개질 촉매로서 작용할 것
- ⑦ 자원적으로 풍부하며 가격이 안정할 것

3) 공기극 재료

- ① 전자 도전율이 높을 것
- ② 고온 산화 분위기에서 화학적으로 안정할 것
- ③ 전해질과 반응하지 않는 물질일 것
- ④ 전해질과 열팽창율이 거의 동등 할 것
- ⑤ gas 투과성이 높은 막으로 제조 가능 할 것
- ⑥ 자원적으로 풍부하며 가격이 안정할 것

4) Interconnector 재료

- ① 전자 도전율이 높을 것
- ② 고온 산화, 환원 양분위기에서 화학적으로 안정하며, 어느 정도 기계적 강도를 유지할 것
- ③ gas 를 투과하지 않을 것
- ④ 자원적으로 풍부하며 가격이 안정할 것

6. 결론

미국의 ERC는 용융탄산염형 연료전지의 연구 개발을 연방 에너지성 (DOE)의 지원하에 100KW stack의 개발을 진행 시키고 있으며, Pacific gas & Electric com.는 100KW stack 운전시험에 성공하면 2MW의 실증 Plant 를 발주할 계획이다. 그리고 일본은 신 에너지 산업기술 총합 개발 기구 (NEDO)의 project인 1MW발전 system 개발을 목표로 100KW를 stack 개발, 1MW급 Plant 구성기기 기술 system 기술 개발 진행중에 있으며 '93년에 100KW급 stack의 중간평가 실시와 '93-'94년 1MW급 발전 system의 설계, 건설, 운전 시험을 계획중에 있다. 한편 고체 전해질형

연료전지는 국외에서 1.3KW급 발전에 성공 하였으며 10-20KW급 연구 개발이 진행중이다. 따라서 국내에서는 차세대 연료전지인 MCFC 와 SOFC에 대하여 많은 노력에 의해서 선진국 기술 수준에 접근하므로서 실용화가 가능하리라고 본다.

참 고 문 헌

1. T. G. Benjamin, "Handbook of fuel cell Performance", IGT, pp. 53, 1980
2. K. Kinoshita, "Fuel cells a handbook", DOE, pp. 57, 1988
3. GE, "Development of MCFC Power plant", DOF, 1985
4. A. J. Apleby, "Fuel Cell Handbook", VNR pp. 539, 1989
5. S. C. Singhal, "Solid Oxide Fuel Cells" The Electrochemical society, Proceedings Volume 89-11, 1989
6. Z. Takehara et al, "SOFC Materials an Basic Studies", IFCCProceedings, pp34~373, 1992
7. 일본 전기학회, "연료전지 발전 기술의 전망", 기술보고 141호, 1982
8. 김귀열, 윤문수, "고온형 연료전지의 실용화를 위한 재료기술" 한국 전기전자 재료 학회 추계 학술대회, pp. 52-55, 1991
9. J. R. Selman et al, "Molten Carbonate Fuel Cell Technology", Proceeding of the Symposium, 1984
10. 일본 전력 중앙연구소, "용융탄산염형 연료전지의 평가에 관한 연구", 조사 보고서, 1984