

고체산화물 연료전지 기술개발 현황

오승모 · 남석우*

서울대학교 공업화학과

*한국과학기술연구원 전지·연료전지연구센터

1. 서 언

연료전지는 전기화학반응을 이용한 발전 장치로서 기존 장치에 비하여 발전 효율이 높아 화석연료를 사용하면서 현재 당면 과제인 CO₂ 배출량 절감이 가능하고, 환경 보전성 또한 우수하여 미래의 전원으로 선진국에서 많은 연구 개발이 진행되고 있다. 제3세대 연료전지라 불리는 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 전해질로 이온전도성 고체산화물을 사용하는 연료전지이며, 1899년 Nernst에 의하여 고체산화물 전해질이 발견되고, 1937년 Bauer와 Preis에 의해 처음으로 고체산화물 연료전지가 작동된 이래 지금까지 연구 개발이 계속되고 있다¹⁾.

고체산화물 연료전지는 용융탄산염 연료전지와 마찬가지로 고온연료전지에 속하여 700~1,000 °C의 고온에서 작동되기 때문에 인산 연료전지와는 달리 비싼 백금 촉매를 사용하지 않고도 반응을 가속화시킬 수 있으며, 고온에서 연료극 측에서의 내부 반응이 가능하여 수소 이외에 천연 가스 및 석탄가스 등의 다양한 연료를 사용할 수 있다는 장점이 있다. 또한 배출되는 양질의 폐열을 이용한 배열회

수 및 복합발전이 가능하여 전체 발전 시스템의 효율을 향상시킬 수 있다. 특히 고체산화물 연료전지는 용융탄산염 연료전지와는 달리 액체전해질을 사용하지 않으므로 재료의 부식 문제 및 전해질 손실, 보충 문제가 없다는 장점도 있다. 그러나 용융탄산염 연료전지 보다는 고온에서 작동되므로 사용 가능한 재료에 제한이 있으며, 현재 열팽창 특성이 비슷한 고성능 재료를 사용하여, 안정한 구조로 대형 스택을 제작하는 것이 개발의 관건이라 할 수 있다.

액체전해질을 사용하는 연료전지와는 달리 고체산화물 연료전지는 전지구성요소가 모두 고체이므로 다양한 형태로 제작이 가능하다. 현재까지 개발된 고체산화물 연료전지의 형태는 원통형 및 평판형으로 크게 나눌 수 있으며, 가장 발전된 원통형 고체산화물 연료전지의 경우에는 100 kW 시스템을 구성하고 실증 시험을 수행하는 단계에 이르러 있다. 전세계적으로 볼 때 고체산화물 연료전지는 인산 연료전지 및 용융탄산염 연료전지보다 뒤늦게 개발이 시작되었으나, 최근 급속한 재료 기술의 발달로 인산 연료전지 및 용융탄산염 연료전지에 이어 21세기 초에 실용화에 이를 전망이며, 이를 위하여 미국, 일본, 유럽 등에서는 기초 연구 및 대형화 기술 개발에 많은 노력을 기울이고 있다. 고체산화물 연료전지 개발에 대한 상세한 사항은 문헌 (1)-(3)을 참고하기 바라며, 여기서는 고체산화물 연료전지의 개발 현황과 상용화를 위해 해결해야 할 기술적 문제들에 대하여 간단히 알아본다.

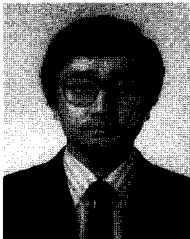
오승모

- 1976 서울대 공업화학과(학사)
- 1978 한국과학기술원 화학과(석사)
- 1978-81 한국과학기술연구소 연구원
- 1986 Univ. of Illinois, Urbana-Champaign 화학과(박사)
- 1993-94 독일 튜빙엔대학, 훔볼트재단 방문 연구교수
- 1995-96 한국공업화학회 편집이사
- 1998-현재 한국전기화학회 총무이사
- 1998-현재 서울대 공업화학과/응용화학부 조교수, 부교수 및 교수



남석우

- 1982.84 서울대 화공과(학,석사)
- 1989 Caltech 화공과(박사)
- 1989-90 Caltech 화공과 연구원
- 1990-현재 KIST 화공연구부 전지·연료전지연구센터 책임연구원



2. 기본 원리

2-1. 구성

고체산화물 연료전지의 기본 단위인 단위전지는 일반적으로 그림 1과 같이 산소 이온을 잘 통과시키는 고체산화물을 전해질로 하여 양면에 공기극(cathode) 및 연료극(anode)을 제작하고, 공기와 연료를 각 전극에 공급함으로써 작동된다. 공기극에서 산소의 환원 반응($1/2O_2 + 2e = O^{2-}$)에 의하여 생성된 산소 이온은 전해질을 통과하여 연료극으로 공급되는 수소와 반응함으로써($H_2 + O^{2-} = H_2O + 2e^-$) 전기와 열 및 물을 생성한다.

고체산화물 연료전지의 전해질로는 수소 이온을 잘 통

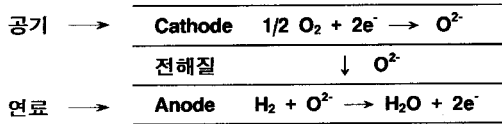


그림 1. 고체산화물 연료전지 작동 원리.

과시키는 고체산화물도 사용 가능하며 이때에는 수증기가 공기극에서 생성된다. 그러나 현재 대부분의 연구 개발은 산소 이온 전도성 전해질을 사용하는 고체산화물 연료전지에 치중되어 있다.

고체산화물 연료전지 스택은 출력 전압을 증가시키기 위하여 단위전지를 여러 단 직렬 연결하여 쌓아 놓은 것으로서 단위 전지간의 전기적 연결을 위해 연결재(interconnect)를 사용하는데, 평판형 고체산화물 연료전지의 경우에는 연결재가 곧 각 단위전지로의 반응 가스 공급 기능까지 하는 분리판(separator)에 해당한다. 저온 연료전지와 마찬가지로 고체산화물 연료전지에서도 연료전지내에서 공기 및 연료의 혼합을 방지하기 위하여 밀봉재(sealant)를 사용한다.

2-2. 작동 조건

2-2-1. 온도

고체산화물 연료전지는 모든 구성 요소가 금속산화물로 이루어져 있다. 대부분의 금속산화물들이 그러하듯이 이들은 낮은 온도에서 연료전지의 재료로 사용될 만큼 충분한 전기전도도를 가지고 있지 않다. 그러나 이들은 온도가 높아질수록 전기전도도가 급격히 증가하는 성질을 가지고 있기 때문에 이들을 전지의 구성재료로 사용하기 위해서 전지의 작동온도는 각 구성재료가 충분한 전기전도도를 보일 수 있는 고온이어야 한다. 이런 이유로 고체산화물 연료전지의 작동온도는 현재 알려진 연료전지 중 가장 높은 온도인 700~1,000 °C로 설정되어 있다.

작동온도가 고온이므로 연료로 수소뿐만 아니라 메탄, 석탄 가스 또는 액체 연료 등이 사용 가능함에 특히 메탄은 전지 내부에서 수증기 개질반응이 가능하여 연료 처리 과정을 단순화시킬 수 있으며, 석탄이나 액체 연료는 처리 과정에서 발생하는 일산화탄소도 전극 성능을 변화시키지 않으면서 전환 반응(CO+H₂O=CO₂+H₂)에 의하여 수증기를 수소로 전환하여 연료로 사용 가능하게 하므로 일산화탄소를 별도의 처리 과정없이 그대로 사용할 수 있다.

2-2-2. 전압 및 전류 밀도

고체산화물 연료전지에서 일어나는 전체 반응(H₂+O₂=H₂O)에 대하여 열역학적 효율(ΔG/ΔH)을 계산해 보면 온도가 증가할수록 ΔG가 감소하여 효율이 낮아짐을 알 수 있다. 그러나 실제 효율은 작동 온도가 증가할수록 다소 증가하는데 그 이유는 온도가 증가할수록 전기화학반응이 가속화되고, 구성 요소의 저항이 감소하여 비가역적 손실이 감소하기 때문이다. 고체산화물 연료전지에서 일어나

는 반응에 대한 Nernst 식은 아래와 같이 표시된다. 여기서 E⁰는 표준 전위이고, E는 평형 전위이다.

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}}$$

고체산화물 연료전지 운전에서 실제로 얻어지는 전압 V는 비가역적 전압 손실에 의하여 평형 전위 E보다 작게 나타나며 다음과 같이 표현 가능하다.

$$V = E - \eta_c - \eta_a - i(R_{el} + R_c + R_a + R_{ec})$$

여기서 η_c, η_a는 각각 공기극과 연료극에서 발생하는 전압 손실, 그리고 i(R_{el}+R_c+R_a+R_{ec})는 전해질, 공기극, 연료극, 그리고 기타 다른 전지 구성요소에서의 저항에 의한 전압 손실을 나타낸다. 일반적인 고체산화물 연료전지에서 전압 손실 비율은 표 1과 같이 전극 반응 및 전해질 저항에 의한 전압 손실이 매우 큰 비중을 차지하고 있음을 알 수 있다⁹⁾.

일반적으로 고체산화물 연료전지에서 얻어지는 출력은 다른 연료전지와 마찬가지로 전류밀도에 따라 증가하다가 최대점을 지나 다시 감소하는 경향을 나타낸다. 현재까지 알려진 최대 출력밀도는 전류밀도 1 A/cm² 이상에서 1~2 W/cm² 정도이다. 그러나 고체산화물 연료전지 스택의 장시간 운전은 단위전지가 최대 전력을 나타내는 전류 밀도에서는 불가능하며, 안정성을 고려하여 주로 200~400 mA/cm²에서 수행되고 있다. 이 조건에서 수소이용률이 0.5정도이고 1,000 °C 일 때 단위전지 평균 0.8~0.9 V의 전압을 나타내는 것이 현재 최고 성능으로 나타나 있으며, 따라서 연속 발전에 있어서는 0.2~0.4 W/cm²의 출력밀도를 유지할 수 있다.

2-2-3. 압력

고체산화물 연료전지의 작동 압력이 증가하면 평형 전위가 증가할 뿐 아니라 전극 반응에서 발생하는 전압 손실이 감소하여 전체적으로 연료전지 성능이 증가한다. 고체산화물 연료전지 발전 시스템의 전체 효율을 증가시키기 위해서는 가스 터빈과 연계하여 복합 발전 시스템을 구성하거나 석탄 가스화와 연계한 대형 발전 시스템을 구성할 수 있는데 이 경우에는 연료전지 스택의 가압 운전이 필수적이다. 현재 원통형 고체산화물 연료전지의 경우에는 15기압까지 성능 평가가 수행된 바 있으나 상대적으로 밀봉기는

표 1. 고체산화물 연료전지 부분별 전압 손실

Factors	Loss(%)
Polarization loss at anode and cathode	39
Electrolyte resistance	26
Cathode resistance	16
Interconnect resistance	10
Anode resistance	3
Open circuit deviation from theoretical	6

이 취약한 평판형 고체산화물 연료전지는 대부분 상업에서 운전되고 있다.

3. 발전 시스템 개요

3-1. 기본 구성

다른 형태의 연료전지 발전 시스템과 마찬가지로 고체산화물 연료전지 발전 시스템은 크게 1) 반응가스 처리 장치, 2) 연료전지 스택, 3) 직교류 변환 장치, 4) 폐열 회수 및 이용 장치로 구성된다. 반응가스 처리 장치는 연료전지에 사용되는 반응가스를 공급하는 장치로서 석탄, 천연가스 또는 액체 연료 등을 연료전지에서 사용 가능한 연료의 형태로 전환시키는 연료 처리 장치와 공기 공급 장치, 가스 정화 장치 및 예열 장치 등으로 구성된다. 반응가스 처리 장치로부터 공급된 연료와 공기를 사용하여 연료전지 스택에서는 전력과 열을 생성하며, 직교류 변환 장치는 연료전지에서 생성되는 직류 전기를 실제 사용 가능한 교류로 변환시키는 역할을 한다. 폐열 회수 및 이용 장치는 고체산화물 연료전지에서 배출되는 고온, 양질의 폐열을 활용하여 공정용 스팀을 생산하거나 터빈을 구동시켜 교류 전력을 추가로 얻을 수 있다.

3-2. 응용 분야

고체산화물 연료전지는 다른 형태의 연료전지와 비교할 때 효율이 높고, 보다 고온의 폐열을 활용할 수 있으므로 열병합을 목적으로 하는 현장설치형 발전(kW~MW급), 천연가스나 액체 연료를 사용하는 분산배치형 발전(5~50 MW) 및 석탄을 사용하는 중앙집중형 발전(250~500 MW)에 이르기까지 다양하게 적용될 수 있다. 천연가스를 연료로 사용하는 상업 200 kW급 고체산화물 연료전지 열병합 시스템에 대하여 성능을 예측한 결과³⁾에 의하면 전력 효율은 연료의 HHV 기준으로 약 42%이며, 유용하게 사용되는 전력 및 열로의 전체 변환 효율은 약 78%에 이른다고 보고되었다. 또한 석탄 가스화와 연계된 가압 250 MW 발전 플랜트의 성능은 전력 효율이 약 45%이며 전체 효율은 70% 정도로 예측되었다.

4. 개발 현황

앞에서 언급한 고체산화물 연료전지 발전 시스템이 장래에 유효하게 사용된다면 성능이 높고 장시간 안정성이 있는 고체산화물 연료전지 스택이 경제적인 방법으로 제작되어야 한다. 여기서는 고체산화물 연료전지 연구 개발 현황 및 문제점을 구성 요소 개발 현황과 스택 개발 현황으로 나누어 알아본다.

4-1. 구성 요소 개발 현황

표 2. 전형적인 고체산화물 연료전지의 구성 재료

구성 요소	구성 재료
공기극	La _{1-x} Sr _x MnO ₃ (LSM)
연료극	Ni/YSZ cermet
전해질	Ytria-stabilized zirconia(YSZ)
연결재	La _{1-x} Ca _x CrO ₃

표 2에는 현재 고체산화물 연료전지의 구성 재료로 널리 사용되는 물질이 정리되어 있다. 고체산화물 연료전지는 고온의 작동 온도로 인하여 전기 구성 재료의 선택에 제약이 있는 단점이 있으며, 각 구성 물질간의 반응에 의해서 장시간 운전시 성능이 저하될 수 있다. 그러나 YSZ를 전해질로 사용하는 단위전지에 대하여 장시간 성능을 측정할 결과 Westinghouse의 원통형 고체산화물 연료전지는 약 70,000시간의 운전 기간 동안 성능 감소가 0.5%/1,000 h 이하로 낮아 현재 일반적으로 사용되는 고체산화물 연료전지 구성 재료에 대한 안정성은 어느 정도 확인되었다. 현재 전기 구성 요소에 대한 연구 개발은 고체산화물 연료전지의 성능 및 수명 향상, 작동 온도의 저온화, 열 사이클(thermal cycle)에 대한 안정성 향상 등을 목표로 추진되고 있다. 여기서는 고체산화물 연료전지 구성 요소 개발 현황을 자세히 알아본다.

4-1-1. 공기극

고체산화물 연료전지 구성 요소 중 성능 향상이 가장 필요한 부분이 공기극이다. 이를 위해서는 다음의 기준에 가장 잘 부합하는 공기극 재료를 찾아내는 일이 필요하다.

(1) 화학적 안정성

고체산화물 연료전지의 작동온도인 1,000 °C 정도의 고온에서 전해질과의 반응이 없어야 한다. La_{1-x}Sr_xCoO₃이 산소환원반응에 큰 활성을 보임에도 불구하고 고체산화물 연료전지 공기극 재료로 사용할 수 없는 가장 큰 이유는 전해질/전극의 접합 과정뿐만 아니라 고체산화물 연료전지의 작동온도에서도 전해질인 YSZ와 계면반응을 활발하게 일으켜 매우 낮은 산소이온전도도를 갖는 La₂Zr₂O₇ 또는 SrZrO₃와 같은 화합물을 형성하기 때문이다⁹⁾. 전기전도도가 낮은 물질을 전극/전해질의 계면에 형성시키는 계면반응은 산소환원반응의 반응면적을 감소시키고 저항의 증가를 초래하여 고체산화물 연료전지 작동성능을 지속적으로 저하시키므로 장시간 안정성에 치명적인 영향을 준다.

(2) 전기전도도

물질내에서 전달되는 전하나르개(charge carrier)의 종류에 따라서 전기전도는 전자중(전자 또는 전공)에 의한 전자전도와 이온에 의한 이온전도로 구분될 수 있다. 대부분의 금속의 경우는 전자전도도는 매우 큰 값을 보이지만 이온전도도는 상대적으로 매우 작다. 반면에 ZrO₂와 같은 금속산화물은 Y₂O₃ 등 다른 원자가를 가진 원소의 치환에 의

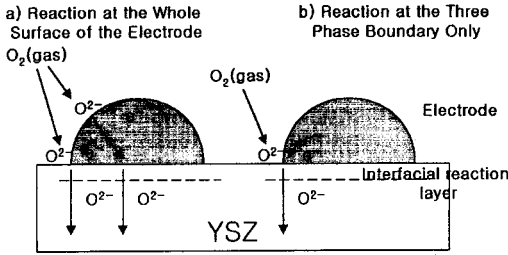


그림 2. 공기극에서 일어나는 산소 환원 반응 모델.

(a) 혼합 전도성 전극, (b) 전자 전도성만을 가지는 전극

해서 생성되는 산소이온 격자 결함(oxide ion vacancy)에 의해서 산소이온을 운반할 수 있는 전하나르개의 농도는 큰 값을 보이지만 전자는 격자에 고정되어 있기 때문에 전도에 참여할 수 있는 전자종의 농도는 산소이온 격자결함에 비해서 매우 작다. 이러한 성질을 이용하여 일반적으로 전자는 전극으로, 후자는 전해질로 사용하게 된다. 금속전극의 경우, 전자 전도성은 뛰어나지만 이온 전도성이 없기 때문에 전극반응이 일어날 수 있는 자리는 전극/전해질/산소가 동시에 만나는 곳으로 한정될 수밖에 없다. 하지만 전극 물질이 전자 전도성과 이온 전도성을 모두 갖는다면 전극반응이 일어날 수 있는 자리는 전극 전체표면으로 확대될 것으로 생각할 수 있으며 이와 같이 두 가지 전도기구를 모두 갖는 물질을 혼합 전도체(mixed conductor)라고 한다. 혼합전도체와 전자전도체인 전극에서의 전기화학적 산소환원반응의 반응기구를 그림 2에 비교하여 나타내었다. 고체산화물 연료전지의 출력 밀도를 향상시키기 위해서는 전극 반응의 활성 면적이 극대화되어야 한다는 측면에서 전극 물질이 혼합 전도성을 갖는다는 것은 매우 바람직한 일이라 할 수 있다.

(3) 열팽창계수

고체산화물 연료전지를 구성하는 단위전지는 전해질, 전극 그리고 연결재의 결합체로 구성되기 때문에 서로간의 접합과정 또는 고온의 운전조건에 도달하는 과정에서 서로 유사한 열팽창계수를 가지고 있어야 한다. 서로의 열팽창계수의 차이가 클 경우에는 열처리 과정동안 구성요소간에 장력(tension) 또는 전단응력(shear stress)이 형성되어 단위전지가 부서지거나 구성요소간의 결합이 이루어지지 않는 등의 문제가 발생할 수 있다⁷⁾. 따라서 고체산화물 연료전지 각 구성요소사이에 열팽창계수의 일치하는 형태 안정성(dimensional stability)의 측면에서 필수적인 조건이다. 구성요소간에 열팽창계수 차이가 클 경우에는 고체산화물 연료전지를 제작하는 동안 또는 구동하는 동안에 구성요소간의 접합이 떨어지는 현상(delamination)이나 갈라짐(cracking)현상을 피할 수가 없다. 전해질로 사용되는 8 mol% YSZ의 열팽창계수는 100~1,000 °C의 온도범위에서 $10.8 \times 10^{-6} \text{ cm/cm} \cdot \text{K}$

로 보고되어 있다⁸⁾. 따라서 YSZ를 전해질로 사용한다면 바람직한 공기극 재료는 이와 동일하거나 매우 유사한 열팽창계수를 가져야 한다. 전극반응의 활성이 가장 뛰어나다고 알려져 있는 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ 의 경우는 상온~700 °C의 범위에서 $17.7 \times 10^{-6} \text{ cm/cm} \cdot \text{K}$ 의 열팽창계수를 가지기 때문에 YSZ의 값과 많은 차이를 보여 공기극 재료로서 치명적인 단점이 되고 있고⁹⁾ 현재까지 공기극 재료로 가장 널리 사용되고 있는 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 의 열팽창계수는 $12.0 \times 10^{-6} \text{ cm/cm} \cdot \text{K}$ 로 상대적으로 YSZ와 유사한 값을 가진다¹⁰⁾.

(4) 산소환원반응에 대한 과전압

고체산화물 연료전지가 운전조건에서 좋은 성능을 보이기 위해서는 산소환원반응에 대한 과전압이 낮아야 한다. 고체산화물 연료전지에서는 연료극에 비해 공기극에서의 과전압이 상대적으로 크다고 알려져 있으며, 작동 온도가 감소할수록 성능이 크게 감소하므로 앞에서 언급한 혼합 전도성 재료를 사용하고 미세 구조를 최적화하여 전극 반응 면적을 확대시켜야 한다.

(5) 넓은 온도 범위에서의 상(phase) 안정성

일반적으로 물질에서 상의 변화는 체적의 변화 등을 유발하여 열팽창계수가 다른 경우와 동일한 효과를 나타낸다¹¹⁾. 따라서 상온과 고체산화물 연료전지의 작동온도 범위에서 한 가지 상을 유지할 수 있어야 한다. 또한 산화분위기에서 단일한 상이 안정하게 유지되어야 하는데, 그렇지 않을 경우에는 원래의 물성을 얻기가 불가능하다.

(6) 기타의 조건

고체산화물 연료전지 공기극은 산소환원반응의 활성 면적을 극대화하기 위해서 다공성의 막의 형태로 제작된다. 그러므로 고온의 접합 과정을 거치거나 오랜 시간의 작동에서도 치음의 미세구조가 적절히 유지될 수 있을 정도의 열적 안정성이 요구된다.

고체산화물 연료전지의 작동온도가 고온이기 때문에 선택할 수 있는 재료는 금속과 금속산화물의 범주로 한정될 수밖에 없다. 지금까지 보고된 물질들의 특성들을 살펴보면 다음과 같다.

(1) 금속

금속은 뛰어난 전자전도성 때문에 전극재료로 일단 가능성이 높은 재료이다. 그러나 고체산화물 연료전지의 제작 및 구동조건인 고온의 산화분위기에서 산소와 반응하여 산화물로 변질되는 일이 없도록 상안정성이 뛰어난 물질이어야 하는 제한이 있다. 이러한 요인으로 인해서 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 금(Au), 그리고 은(Ag) 등 귀금속류가 전극물질에 적합한 재료로 연구되었다. 이러한 금속들은 은을 제외하고는 산소이온에 대한 용해도 및 확산계수가 매우 작기 때문에 산소이온전도도가 0에 가깝다¹²⁾. 이는 금속의 경우에 고체산화물 연료전지의 공기극 반응인 산소

환원반응이 전해질/전극/산소가 동시에 접촉하는 삼상경계면에서만 일어날 수 있음을 의미하는 것이므로 반드시 공기극은 다공성 막으로 제작해야만 높은 효율을 기대할 수 있다. 그러나 금이나 은은 용융점이 매우 낮아서 구성재료간의 접합을 위한 고온 열처리과정에서 액상소결에 의한 다공성 미세구조의 파괴나 높은 증기압에 의한 전극물질의 손실 등의 문제 때문에 단시간의 성능에서는 만족할 만한 결과를 보였으나 장시간 안정성의 측면에서 응용가능성이 없다고 결론이 나있는 상태이다. 백금, 팔라듐은 산소환원반응에의 높은 활성과 높은 용융점 때문에 가능성은 매우 크지만 재료의 가격이 매우 높다는 이유에서 문제가 될 뿐만 아니라 백금의 경우는 박막의 형태로 제작되었을 때 고체산화물 연료전지의 작동온도에서 휘발성이 있어서 장시간 사용에 문제가 있는 것으로 보고되고 있다¹⁵⁾. 따라서 이러한 귀금속은 산소환원반응의 활성이나 박막으로의 가공성 측면에서는 우수한 물성을 보이지만 경제적인 측면에서 매우 비싸다는 공통적인 단점 이외에도 고체산화물 연료전지의 공기극 재료로는 적용하기 적합치 않은 치명적인 단점들을 가지고 있는 것으로 결론지을 수 있다.

(2) 금속산화물

금속산화물은 높은 용융점 때문에 고온에서의 손실이나 미세구조의 파괴 등의 문제가 금속보다 덜하고 경제적인 측면에서도 귀금속류보다 가격이 싸서 유리하다는 장점이 있다. 그러나 금속산화물은 산소분압과 온도에 따라서 여러 가지 상이 존재하는 경우가 많아서 열처리과정 중에 상전이가 발생하여 전극에 갈라짐이 일어나는 문제가 있을 수 있다. 또한 단일물질로서의 금속산화물은 대부분 상온에서 뿐만 아니라 고온에서도 전기전도도가 매우 낮고 산소환원반응의 활성을 보이는 경우가 드물기 때문에 통상 다른 원소를 부분적으로 치환(doping)하거나 두 종류의 산화물을 고온에서 혼합하여 고용체(solid solutions) 형태로 사용함으로써 전기전도도 및 산소환원반응의 활성을 높이는 방법을 사용해 왔다.

지금까지 연구 보고된 물질들은 Li-doped NiO, Sn-doped In₂O₃, doped ZnO, doped SnO₂이나 PrCoO₃, La_{0.9}Sr_{0.1}CoO₃ 등과 같은 페롭스카이트형 산화물로 정리할 수 있다¹⁶⁾. Li-doped NiO는 작동온도에서 LiOH의 높은 증기압(vapor pressure) 때문에 Li의 휘발로 인한 손실로 전기전도도의 급격한 감소가 일어나므로 장시간사용에 부적합하다고 보고되었다¹⁵⁾. 또한 Zr 또는 Al을 소량 첨가한 ZnO₂는 작동온도에서 전해질과 심하게 반응하고 시간에 따라 확산에 의한 반응의 진행으로 인해서 작동성능의 감소가 일어나기 때문에 전극으로는 적당하지 않다고 알려져 있다. 이후부터 최근까지도 페롭스카이트 구조를 갖는 다양한 조성의 금속산화물들이 고체산화물 연료전지 공기극으로서의 적용가능성을 시험받았다. PrCoO₃는 높은 산소환원반응의 활성을 보이는 등 전극으로써 뛰어난 물성을 보임에도 불구하고 전

해질과의 열팽창계수 불일치로 인한 문제가 있으며¹⁶⁾ La_{0.9}Sr_{0.1}CoO₃도 산소환원반응에 활성이 뛰어나고 전극을 통한 산소이온의 이온전도도가 매우 커서 전극표면에서도 반응이 일어날 수 있는 좋은 물성을 가지고 있으나 전해질과의 계면에서 반응이 매우 심하고 또한 열팽창계수의 차이가 크기 때문에 전극으로써 적용하는데 문제가 있는 것으로 지적되고 있다¹⁷⁾.

현재 연구자들에 의해서 공통적으로 우수한 공기극 재료로 평가받고 있는 물질은 La_{1-x}Sr_xMnO₃이다¹⁸⁾. 높은 전기전도도, 산소환원반응에의 활성, 상안정성, 고산화분위기에서의 화학적 안정성과 전해질과 유사한 열팽창계수 등 전극재료의 선정기준에 대부분 부합되지만 전해질과의 계면에서 반응을 일으켜 전도도가 낮은 물질을 형성함으로써 고체산화물 연료전지의 장시간 안정성의 측면에서 단점을 가지고 있다고 알려져 있다. 또한 La_{1-x}Sr_xMnO₃는 산소이온전도도가 매우 낮은 것으로 조사되어 일반적인 금속과 유사하게 산소환원반응이 대부분 삼상경계면에서만 일어나는 제한 때문에 활성면적의 증대로 인한 성능 향상을 기대하기가 힘들다. 따라서 La_{1-x}Sr_xMnO₃에 전해질 물질인 YSZ를 혼합하여 활성면적을 증가시켜 성능을 향상시키기도 한다. 최근에는 La_{1-x}Sr_xMnO₃의 장점을 가지면서 단점을 최소화할 수 있는 물질로 La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_{2y}O₃ 또는 Y_{1-x}Ca_xCo_{1-y}Fe_{2y}O₃와 같은 물질이 제안되었으나 La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_{2y}O₃는 열팽창계수가 YSZ와 많은 차이를 보이는 점이 문제점으로 지적되고 있다. Y_{1-x}Ca_xCo_{1-y}Fe_{2y}O₃는 높은 산소이온 전도성을 가지고 있으며 계면생성물의 성장이 없다는 등의 장점을 지니고 있지만 전기전도도가 낮은 문제점을 가지고 있다.

4-1-2. 연료극

고체산화물 연료전지의 연료극 물질은 연료의 산화반응에 대한 활성이 높아야 하고, 다양한 연료를 사용할 수 있도록 내부 개질 반응에 대한 촉매로 작용해야 하며, 고온, 환원분위기의 연료극 환경에서 상안정성과 미세구조를 유지할 수 있어야 한다.

이러한 요구조건들에 의해 가능한 재료들은 니켈, 코발트, 그리고 귀금속류로 제한되며 경제적 요인에 의해 니켈이 흔히 사용된다. 그러나 전해질과의 열팽창 특성 차이를 고려하여 현재 Ni-YSZ cermet이 가장 널리 사용된다. 연료극으로 금속만을 사용할 경우에는 연료의 산화반응이 전해질과 전극의 계면에서만 일어날 수 있다. 그러나 그림 3에서와 같이 cermet 형태의 전극에서는 전해질과 동일한 물질(YSZ)이 금속과 혼합되어 있는 상태이기 때문에 금속은 전지이동을 담당하고 YSZ는 산소이온의 이동을 담당하여 반응이 일어날 수 있는 삼상경계면이 전극/전해질 계면 이외에 cermet 내부로 확장될 수 있어 전극 성능이 더욱 향상될 수 있다.

현재 연료극 재료에 있어서 해결해야할 문제로 주목받

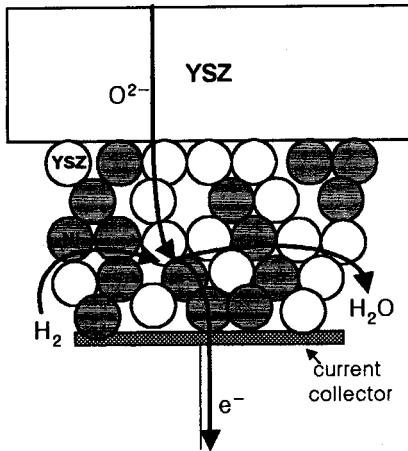


그림 3. Ni-YSZ cermet 연료극에서의 수소 산화 반응.

는 것은 다음의 두 가지로 대표할 수 있다.

(1) 미세구조의 최적화

고체산화물 연료전지 연료극으로 많이 사용되는 Ni-YSZ의 성능과 안정성은 입자크기, 조성비 등으로 결정되는 미세구조에 크게 영향을 받는다. 전극내의 Ni 양이 적은 경우에는 Ni 입자들 사이의 접촉이 용이하지 않기 때문에 전자가 이동할 수 있는 통로가 폐쇄되어 전자전도도뿐만 아니라 산화반응에 이용될 수 있는 반응활성점의 수가 줄어든다. 반면 Ni의 양이 과다할 경우에, 전자전도의 통로는 잘 연결되지만 YSZ의 접촉으로 형성되는 산소이온의 이동경로의 연결이 어려워 부분적으로 고립되는 YSZ가 발생하여 반응활성점이 감소하게 되며 근접한 Ni 입자의 수가 증가하기 때문에 고체산화물 연료전지 운전조건에서 Ni 입자들간의 소결에 의한 미세구조의 파괴현상도 두드러진다고 알려져 있다. 현재까지의 연구 결과에서 최고 성능을 보이는 조성은 Ni이 45 vol% 정도인 것으로 보고되어 있다¹⁹⁾.

또한 Ni과 YSZ의 입자크기도 Ni-YSZ cermet의 미세구조를 결정하는 중요한 요인이 된다. 입자의 표면에 따라 Ni과 YSZ의 접촉점에서 형성되는 반응활성점의 양이 결정되며, 연료극 성능저하의 원인인 Ni 소결에도 영향을 미친다²⁰⁾. 따라서 연료극의 최적화를 위해서는 Ni-YSZ cermet의 조성, 입자 크기에 따른 미세 구조의 변화와 전극 성능의 영향을 관찰하여 최적의 제작 조건을 확립하여야 한다.

(2) 내부개질

연료극에서의 내부개질반응은 외부에서 별도의 개질반응이 필요없이 직접 메탄 등의 탄화수소를 연료로 주입하여 사용할 수 있기 때문에 고체산화물 연료전지 발전 시스템을 단순화 할 수 있다는 측면과 개질반응에 필요한 에너

지를 연료 전지의 구동에 의해 발생하는 열에너지로부터 공급할 수 있기 때문에 에너지 효율의 증대라는 측면에서 중요하다. 내부개질의 방법은 직접내부개질(direct internal reforming)과 간접내부개질(indirect internal reforming)로 구분할 수 있는데 전자는 연료극이 개질과 전기화학반응을 동시에 수행하는 경우이고 후자는 연료극 옆에 개질 촉매층을 부착하여 운전하는 경우이다. 직접내부개질 방법이 구조의 단순화 등 여러 면에서 유리하다.

Ni-YSZ cermet은 1,000 °C에서 내부개질반응에 대해서 충분한 촉매 활성이 있는 것으로 관찰되었으며 대부분의 촉매 반응과 마찬가지로 Ni-YSZ cermet 연료극에서의 개질반응의 활성은 Ni의 표면적이 증가할수록 향상되는 것이 관찰되지만 입자가 작을수록 소결에 의한 활성면적의 감소가 크게 일어나게 된다. 따라서 작은 크기의 Ni입자들의 소결을 억제하는 방법에 대한 연구가 필요하다.

앞서의 개질반응은 낮은 압력, 높은 온도 그리고 높은 증기비(steam ratio)에서 우세하게 일어나지만, 반응환경에서 steam의 비율이 낮은 경우에는 탄소가 생성되어 연료극을 덮어버리는 현상이 일어난다²¹⁾ 이는 산화 반응에 대한 활성면적의 감소를 초래하여 고체산화물 연료전지의 성능을 감소시킨다. 개질반응에 대해서 고려해야 할 다른 사항은 탄화수소내에 포함되어 있는 소량의 불순물, 특히 황화합물(대표적으로 H₂S)의 피독에 의한 연료극의 성능저하이다. 황에 의한 오염이 크지 않은 경우에는 순수한 연료를 흘려줌으로써 고체산화물 연료전지의 성능이 원래 대로 회복되지만 약 100 ppm이상의 황화합물이 포함되어 있는 연료로 작동되었을 경우에는 이러한 회복이 부분적일 뿐이며 심각한 성능 저하를 초래한다고 알려져 있다²²⁾.

이러한 문제들을 해결하기 위해 내부개질에 적합한 연료극 재료를 선정하고자 하는 노력이 이루어지고 있다. 최근의 연구에 따르면 Ni-Sm-doped CeO₂ cermet을 연료극으로 한 경우에는 극단적인 조건이 아닌 경우에는 심각한 탄소덩힘현상이 작동할 수 있을 뿐만 아니라 황에 대한 저항성이 크게 증가된다는 사실이 관찰되기도 하였다²³⁾. 그러나 아직까지도 고체산화물 연료전지 연료극의 황화합물에 대한 저항력의 한계는 정확하게 알려진 바가 없다.

4-1-3. 전해질

전해질에 요구되는 물성으로는 운전 조건에서 높은 산소이온전도도와 낮은 전자전도도, 산화·환원분위기 모두에서 신뢰할 수 있는 상안정성, 다른 전지 구성 요소와의 낮은 화학적 반응성, 그리고 박막으로서의 가공 용이성 등을 생각할 수 있다. 현재까지 형석(fluorite) 구조를 갖는 ZrO₂계 물질이 고체산화물 연료전지의 전해질로 우수한 물성을 보이는 것으로 평가되고 있으며, 그 중에서도 Y₂O₃가 소량 치환되어 있는 YSZ가 가장 많이 사용된다. YSZ는 다른 화합물에 비해 높은 산소이온전도도와 낮은 전자전도도를 갖고 있으며 운전되는 산소 분압 조건에서 사용 가능한 상안정

성을 보이고 있다²⁹⁾.

그러나 YSZ가 보이는 산소이온전도도는 만족스러운 정도가 아니며 이로 인한 전압 손실이 상대적으로 크므로 현재 치밀한 박막 전해질층을 제작하여 연료전지의 성능을 향상시키고, 작동 온도를 감소시키기 위한 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있다.

또다른 방안으로는 YSZ를 대체할 수 있는 전해질에 대한 개발 연구가 전세계적으로 수행되고 있다. 현재까지 연구 결과 CeO₂계 전해질은 YSZ에 비해 월등히 높은 산소이온전도도를 보인다고 보고되었다. 8 mol% YSZ는 공기 중에서의 산소이온전도도가 1,000 °C에서 약 10 Scm⁻¹인데 비해 CeO₂-Sm₂O₃, CeO₂-Gd₂O₃과 같은 물질은 800 °C에서 같은 정도의 산소이온전도도를 나타낸다²⁹⁾. 그러나 환원분위기에서는 Ce 이온의 환원(Ce⁴⁺ → Ce³⁺)에 의해 전자전도도가 발생하는 것이 단점으로 나타나 있다. 즉, CeO₂계 전해질은 800 °C에서 약 10⁻¹² atm 이상의 산소 분압에서만 전자전도도 인한 전력의 누수를 최소한으로 억제하여 사용 가능한데²⁹⁾, 수소를 연료로 하는 경우 연료극 쪽의 산소분압은 10⁻¹⁸~10⁻²² atm으로 Ce 이온의 환원으로 인한 구조 변화가 치명적인 약점으로 작용한다. 현재 CeO₂계 전해질의 표면에 상대적으로 이온전도도가 높은 YSZ 등의 물질을 코팅함으로써 Ce의 환원을 억제하려는 연구가 수행되고 있다. 한편 최근의 보고에 의하면 앞서의 fluorite 구조를 갖는 산화물 외에도 pyrochlore 구조를 갖는 Gd₂(Zr,Ti_{1-x})₂O₇, Y₂(Zr,Ti_{1-x})₂O₇가 전해질로 사용 가능하다는 보고가 있고^{27,28)} 페로프스카이트(perovskite) 구조를 갖는 산화물인 La_{1-x}Sr_xGa_{1-x}Mg_xO₃를 기본으로 하는 물질이 YSZ보다는 우수한 전해질 특성을 보인다는 보고가 있다²⁹⁾.

산소이온전도성 전해질 이외에 수소이온전도체(proton conductor)를 사용하는 가능성도 검토되고 있다. 대표적인 물질로 doped-BaCeO₃³⁰⁾, doped-SrCeO₃³¹⁾가 보고되었다. 수소이온전도성의 전해질은 수소이온(H⁺)이 전해질을 통해서 이동하기 때문에 산소이온전도성의 전해질과는 이온의 흐름이 반대방향이다³²⁾. 현재까지는 소규모로 성능조사가 이루어진 상태이므로 실용화를 위해서는 보다 큰 규모에서 성능 조사가 이루어져야 할 것이다.

4-1-4. 연결재(분리판)

현재 연결재 또는 분리판으로 사용되는 대표적인 물질은 LaCrO₃³³⁾, YCrO₃³⁴⁾ 등의 페로프스카이트형 산화물인 세라믹 물질과 ferrite 합금, Inconel³⁵⁾, Cr-Fe 계열의 합금인 Cr₃Fe₂Y₂O₃³⁶⁾(Cr과 5 wt% Fe, 1 wt% Y₂O₃의 합금) 등의 금속 물질로 대별된다. 세라믹 분리판은 고온에서의 안정성은 높으나 소결 밀도가 높은 대면적 분리판을 제작하는 것이 힘들며, 양면에 산화·환원 분위기를 접할 때 구조적 안정성이 떨어지는 단점이 있다. 이에 비하여 금속 분리판은 가공 및 취급이 용이하나 고온에서 장시간 안정성이 낮고 전지 구성 요소와의 열팽창 특성 차이가 크다는 단점이

있다. 또한 Cr 합금의 경우에는 공기극 분위기에서 Cr이 증발하여 공기극/전해질 계면에 다시 침적되고 이로 인하여 전극 성능이 감소되는 것이 관찰되었다.

따라서 현재 고체산화물 연료전지 스택의 연속 운전에 있어서 성능의 안정성을 확보하기 위하여 1) 세라믹 분리판을 사용하되 산화/환원분위기에서 구조적 안정성을 향상시키는 연구, 2) 금속 분리판을 사용할 경우 전지 성능 감소의 원인이 되는 Cr 증발 현상을 방지하기 위하여 보호막을 사용하는 연구, 3) 고체산화물 연료전지의 작동 온도를 800 °C 이하로 낮추어 스테인리스 스틸 등 값싼 금속 분리판을 사용하려는 연구가 추진되고 있다.

이 중 고체산화물 연료전지의 작동 온도를 낮추는 방법을 사용하면 분리판 선택의 폭이 넓어지는 것 이외에도 공기극/전해질간의 계면 반응이 현저히 감소하기 때문에 연료전지의 장시간 안정성이 크게 증가할 것으로 기대하고 있으며, 연료극에서 발생하는 미세구조의 변화 및 금속 입자간의 소결에 의한 반응 면적의 감소 문제도 동시에 해결할 수 있을 것으로 기대를 모으고 있다. 저온형 고체산화물 연료전지는 기존의 YSZ 전해질을 박막화하거나 YSZ보다 이온전도도가 높은 대체전해질을 사용하여 전해질 저항에 의한 전압 손실을 감소시킴으로써 제작이 가능하다. 이와 아울러 낮은 운전 온도에서도 충분한 반응 활성을 보이는 공기극 및 연료극을 개발하고 새로운 전해질/전극의 접합 방법을 개발하여 작동 온도 저하에 따른 전극 성능의 감소를 최소화하려는 노력이 진행 중이다.

4-2. 스택 개발 현황

현재까지 개발된 고체산화물 연료전지의 형태는 단위전지의 형태에 따라 원통형 및 평판형으로 크게 나눌 수 있으나, 단위전지 제작 방법과 스택 구성 방법은 개발 기관에 따라 서로 다르다. 표 3에는 1997년을 기준으로 고체산화물 연료전지 스택 개발 현황이 요약되어 있다. 가장 오랜 기간 개발이 이루어진 Westinghouse의 원통형 고체산화물 연료전지의 경우 현재 25~100 kW 발전 시스템의 실증 시험이 수행되고 있으며, 제조 원가를 절감하여 실용화를 앞당길 수 있도록 기술 개발을 추진하고 있다. 평판형 고체산화물 연료전지의 경우에는 원통형에 비해 출력 밀도가 높고 제조 원가가 낮은 장점이 있어 유럽 및 일본을 중심으로 활발한 연구 개발이 이루어지고 있으며, 현재 기술 수준은 25 kW 스택을 시험하는 단계에 와 있다. 대부분의 개발 기관에서는 대형화와 아울러 스택의 성능 및 신뢰성 향상에 역점을 두어 연구 개발이 추진되고 있으며, 실용화에 장애가 되는 문제점을 해결하기 위하여 연구 개발을 집중하고 있다. 고체산화물 연료전지의 형태별 개발 동향은 다음과 같다.

4-2-1. 원통형 고체산화물 연료전지 개발 현황

원통형 고체산화물 연료전지는 그 형태에 따라 Westing-

표 3. SOFC 스택 개발 현황(1997년 기준)

스택 제작 회사	국가	스택 구조		작동 온도	개발 현황
		단위전지 형태	연결(분리판) 재료		
Westinghouse	미국	원통형(공기극 지지형)	LaCrO ₃ , Ni felt	1,000 °C	25~100 kW system
Siemens	독일	평판형(multiple cell array)	CrFeY ₂ O ₃	850~950 °C	20 kW system
AlliedSignal	미국	평판형(연료극 지지형)	금속	600~800 °C	1.03 kW/kg, 0.9 kW/l
Mitsubishi 중공업	일본	원통형(band cell 연결형)	NiAl/Al ₂ O ₃	900 °C	가압 10 kW module
Ztek	미국	평판형	-	900~1,000 °C	가압 25 kW module
Chubu 전력	일본	평판형	LaSrCoO ₃	1,000 °C	5 kW module
Mitsubishi 중공업		(Mono block layer built type)			
Tonen	일본	평판형	LaSrCoO ₃	1,000 °C	5 kW system
Donier	독일	평판형	LaCrO ₃	1,000 °C	2 kW module
Sanyo	일본	평판형	Inconel	1,000 °C	2 kW module
Tokyo Gas	일본	평판형	Al ₂ O ₃ , LaCrO ₃	1,000 °C	1.5 kW stack
Medicoat	독일	평판형	금속	950~1,000 °C	1 kW급 system
Sulzer Innotec		(원반형 집전판 지지형)			
TOTO,	일본	원통형	LaCrO ₃	1,000 °C	1 kW stack
Kyushu 전력		(공기극 지지형)			
Riso	덴마크	평판형	La(Sr)Cr(V)O ₃	1,000 °C	0.5 kW stack
SOFCo	미국	평판형	LaCrO ₃	800~1,000 °C	천연가스 및 액체연료 사용 kW급 stack
Julich 연구소	독일	평판형(연료극 지지형)	CrFeY ₂ O ₃	750~950 °C	10-cell(10×10 cm ²) stack
Murata	일본	평판형 (동시소결형, multiple cell array)	LaCrO ₃ or Ni-Cr alloy	1,000 °C	5-cell(10×10×4 cm ²) stack
Murata, Osaka Gas	일본	평판형	(LaSr)CrO ₃ , Ni felt	950~1,000 °C	10-cell(10×12 cm ²) stack
NTT	일본	평판형(연료극 지지형)	LaCaCrO ₃	1,000 °C	2-cell(6 cm ²) stack
쌍용	한국	평판형(동시소결형)	Inconel, CrFeY ₂ O ₃	1,000 °C	10-cell(10×10 cm ²) stack
Ceramic Fuel Cell	호주	평판형	CrFeY ₂ O ₃	900~1,000 °C	50-cell(10×10 cm ²) stack
Fuji 전기	일본	평판형(연료극 집전판 지지형)	Ni-Cr, LaSrMnO ₃	950 °C	528~900 cm ² 전지 안정성 측정

house형(sealess tubular SOFC) 및 밴드셀 연결형(band-cell-in-series SOFC)으로 나뉜다. Westinghouse형 고체산화물 연료전지는 그림 4a와 같이 길이 1~2 m의 튜브형 공기극이 지지체로 사용되며, 현재 이같은 형태의 연료전지는 Westinghouse, Kyushu 전력 및 TOTO, Fujikura 등의 회사에서 개발을 수행하고 있다. Westinghouse에서는 전기화학 증착(electrochemical vapor deposition, EVD)법에 의해 치밀한 YSZ 전해질을 공기극 지지체 위에 형성시킨 다음 연료극을 슬러리 코팅법으로 전해질 위에 제작하여 단위전지를 완성한다. YSZ 전해질을 형성하기 전에는 내부에 있는 공기극을 외부와 전기적으로 연결하기 위한 연결재를 축방향으로 길게 EVD법을 이용하여 제작한다.

Westinghouse형 고체산화물 연료전지의 가장 큰 특징은 연료전지 내부에서 연료 및 공기의 혼합을 방지하기 위한 밀봉 기능이 필요 없다는 것이다. 이는 끝이 막힌 튜브형 단위전지를 사용함으로써 가능한데 그림 4b와 같이 단위전지 내부로 세라믹 튜브를 통하여 공급된 공기는 반응후 미반응 수소와 단위전지 공기 도입부에서 반응하여 공기

를 예열하는 역할을 한다. 따라서 고온 밀봉재가 필요 없다는 장점이 있다. 또한 스택 구성시 원통형 단위전지의 외부가 환원분위기이므로 Ni felt 등을 사용하여 단위전지를 직렬 및 병렬로 연결할 수 있으며 이에 따라 열충격 및 열 싸이클에도 비교적 안정한 스택 제작이 가능하다.

Westinghouse에서는 현재 100 kW 시스템의 제작 및 시험이 진행되고 있으며, 연료전지 제조 단계의 절감을 통하여 실용화를 앞당기기 위해 연구 개발을 집중시키고 있다. 즉, 전해질, 연결재의 제작 및 연료극 접합에 사용되는 EVD 공정은 비경제적이므로 보다 저가의 공정으로 대체를 시도하고 있으며, 연결재는 현재 저가의 플라즈마 용사법으로 대체되었고 전해질 제작 및 연료극 접합도 액상법 등으로 대체하기 위해 노력하고 있다. 또한 구성 재료도 보다 저가의 재료를 사용하려는 연구를 수행하고 있는데 공기극 재료로 사용되는 고순도 란타넘계 물질들이 고가이므로 보다 저가의 란타나이드 물질의 사용을 검토하고 있다. Westinghouse에서는 25~100 kW 발전 시스템의 실증 시험을 계속하고 있으며 250 kW 열병합 발전 시스템

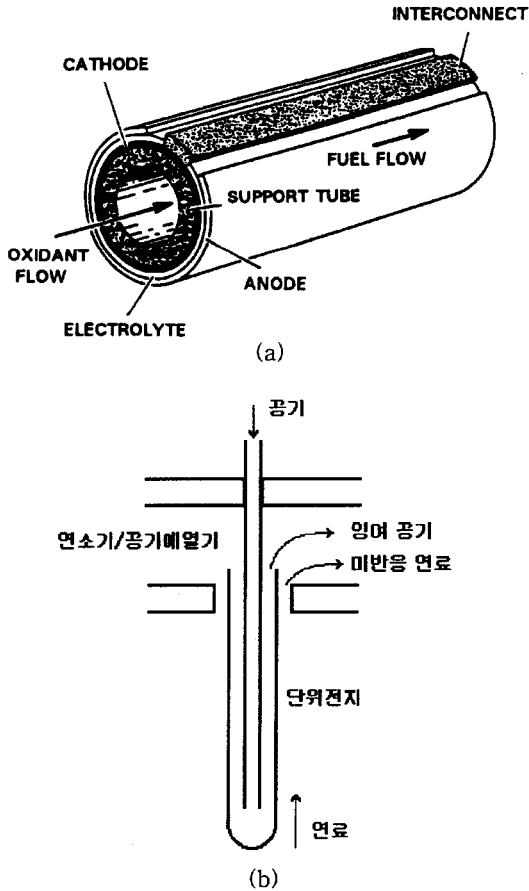


그림 4. Westinghouse형 고체산화물 연료전지.
(a) 단위전지 구조, (b) 가스 공급 및 처리 방식

을 상용화시킬 계획이다.

한편 Kyushu 전력 및 TOTO에서는 전해질 및 연결재 제작에 EVD에 비해 저가의 슬러리 코팅법을 도입하였으며, 용량 증가를 위하여 집적식 지지체(integrated support) 튜브의 제작을 시도하고 있다. 대형 스택의 개발과 제조 원가의 절감 연구 이외에도 실용화를 위하여 열싸이클에 대한 안정성 검토가 이루어졌으며 Westinghouse에서는 100회, Kyushu 전력 및 TOTO에서는 20회 정도 열싸이클에 안정하였다고 보고하였다. 열싸이클 이외에도 실제 시스템 연계에 요구되는 가압 시험이 15기압까지 수행되었다.

밴드셀 연결형 고체산화물 연료전지는 그림 5와 같으며 다공성 지지체 위에 밴드 모양의 단위전지가 직렬로 연결되어 있는 형태로서 Westinghouse형 고체산화물 연료전지와는 달리 단위전지의 연결시 연료 및 공기가 혼합되지 않도록 반드시 밀봉이 완벽해야 한다. 현재 밴드셀 연결형 고체산화물 연료전지는 Mitsubishi 중공업에서 개발되고 있으며, 안정화 지르코니아로 제작된 튜브형 지지체에 플라즈

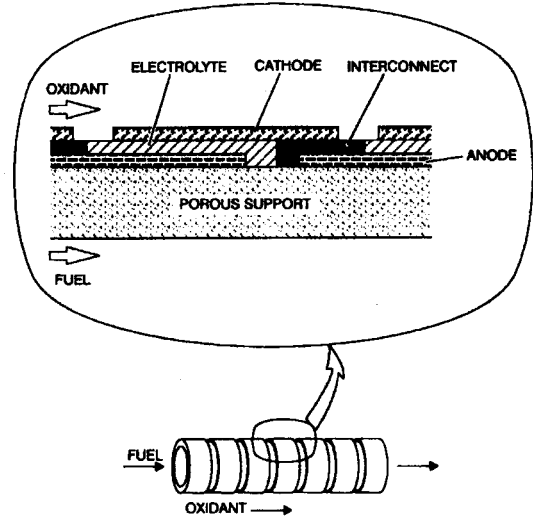


그림 5. 밴드셀 연결형 고체산화물 연료전지.

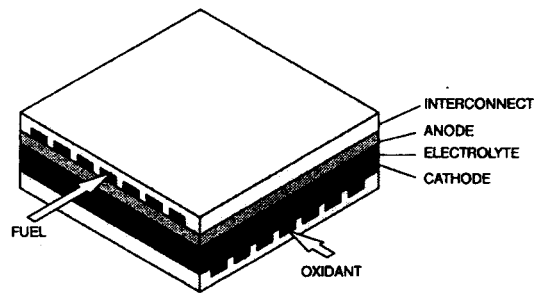


그림 6. 평판형 고체산화물 연료전지.

마 용사법에 의해 밴드형의 셀을 직렬로 연결하여 수십 W 급의 원통형 전지를 구성하고, 이를 다발로 묶어 대형 스택을 구성하였다. Mitsubishi 중공업에서는 10 kW 스택을 장시간 시험한 바 있으며, 현재 실용화를 위하여 가압 모듈을 개발하고 있다.

4-2-2. 평판형 고체산화물 연료전지 개발 현황

평판형 고체산화물 연료전지는 그림 6과 같이 일반적인 연료전지의 형태와 같으며, 원통형 고체산화물 연료전지에 비하여 출력 밀도를 향상시킬 수 있고 대량 생산이 가능하여 제조 원가를 절감할 수 있다는 장점이 있는 반면 단위전지 주위로 반드시 가스 혼합을 방지하는 밀봉재를 사용하여야 한다는 단점도 있다. 평판형 고체산화물 연료전지는 단위전지의 제작 방법에 따라 전해질 지지형, 전극 또는 집전체 지지형, 동시 소결형 등 여러 형태로 나눌 수 있으며, 각 형태별 개발 기관을 분류하면 표 4와 같다. 전해질 지지형 고체산화물 연료전지는 100~200 μm의 전해질 판의 양면에 전극을 코팅하여 제작되며 일반적으로 900~1,000 °C에서 작동된다. 반면 전극 또는 집전체 지지형 고

표 4. 평판형 고체산화물 연료전지의 형태 및 개발 회사

평판형 SOFC 형태 제작 회사	
전해질 지지형	Siemens, Ztek, Tonen, Sanyo, SOFCo, Tokyo Gas, Osaka Gas, Riso, Donier Ceramic Fuel Cell
전극 또는 집전체 지지형	Julich, Sulzer, Fuji, NTT
동시소결형	AlliedSignal(reduced temperature SOFC) MHI, Murata, 쌍용

체산화물 연료전지는 지지체에 얇은 전해질 막을 코팅하여 제작되므로 전해질의 저항에 의한 전압 손실이 감소되어 같은 온도에서는 전해질 지지형에 비해 출력이 높고, 온도를 800 °C 정도로 낮추어도 작동이 가능하다. 동시소결형 고체산화물 연료전지는 전극 및 전해질로 이루어진 셀을 한 번의 소성 공정에 의해 제작하므로 제작 공정이 보다 경제적이라는 이점이 있다.

평판형 고체산화물 연료전지 제작에는 테입캐스팅, 테입캘린더링 등의 대량생산에 유리한 박막제작 방법과 아울러 스크린 프린팅, 스프레이 코팅 등의 다양한 코팅 방법이 사용된다. 현재 연료전지 스택에 사용되는 단위전지의 크기는 전해질 지지형의 경우 100~400 cm² 크기가 보통 많이 사용되나, 전극 또는 집전체 지지형의 경우에는 보다 큰 면적의 셀 제작이 가능하여 현재 500~900 cm² 크기의 셀이 제작되고 있다. 동시소결의 경우도 일반적으로 100 cm² 크기가 제작되어 스택 구성에 사용된다.

평판형 고체산화물 연료전지에서의 대형화는 다른 연료전지와 같이 개별 셀의 전극 면적을 0.5~1 m²의 크기로 제조하여 고전류를 얻는 것이 세라믹 요소의 제작 특성상 불가능하므로 현재 1) 한 분리판에 여러 셀을 나열하여 고전류를 얻고 이를 여러 단 적층하여 고전압을 얻는 방법과 2) 개별 셀을 수십 단 적층한 소형 스택을 여러 개 연결하여 대형 모듈을 구성하는 두 가지 방법이 사용되고 있다. Siemens에서는 5 cm×5 cm 크기의 셀을 한 분리판에 16개(4×4 배열) 나열하고 이를 80단 적층하여 950 °C에서 산소 사용시 10 kW 출력을 나타내는 스택을 개발한 바 있으며, Sanyo 및 Murata에서도 4개의 셀을 나열하는 방법으로 500 W~2 kW 스택을 개발하였다. 한편 소형 스택을 여러 개 연결함으로써 대형화를 추구하는 방법은 Mitsubishi 중공업, Donier 등에서 사용하는 방법이며, 20 cm×20 cm 또는 10 cm×10 cm 크기의 셀을 40단 적층한 소형 스택을 기본으로 하여 kW급 스택을 개발하고 있다.

표 4에 언급한 회사 중 10개 회사는 반응 기체 분배 방법으로 내부 분배 방식을 사용하고 있으며 나머지는 외부 분배 방식을 사용하고 있다. 이때 내부 분배구 또는 외부 분배기와 단위전지 및 분리판 주위의 가스 밀봉은 글래스 또는 글래스 세라믹으로 제작된 밀봉재가 사용되고 있으나 밀봉재의 안정성 및 열싸이클에 대한 신뢰성은 아직 확보되지

않은 상태이며 평판형 고체산화물 연료전지의 상용화를 위해서는 밀봉재의 개발이 가장 시급한 문제라 할 수 있다.

평판형 고체산화물 연료전지에서는 연결재를 사용하는 원통형 고체산화물 연료전지와는 달리 평판형의 분리판이 사용되는데 분리판 재료로 세라믹을 사용하는 회사가 표 4에서 10개 회사이며 나머지는 금속 분리판을 사용하고 있다. 세라믹 분리판은 주로 도핑된 LaCrO₃로 제작되며 고온 운전에서는 금속 분리판에 비해 유리하다고 알려져 있다. 그러나 세라믹 분리판은 양면에 공기와 연료 가스를 접할 때 형태 변화(dimensional instability)가 나타나므로 이를 해결하는 연구가 진행 중이며, 출발 재료로 lanthanide를 사용하여 제조 원가를 줄이는 연구가 수행되고 있다. 한편 금속 분리판 재료로는 Cr₃Fe₂Y₂O₈, Ni-Cr alloy, ferrite alloy, Inconel 등이 사용되고 있으며, 세라믹 분리판에 비해 가공 및 취급이 용이하여 900 °C 이하의 온도에서 사용하려는 시도가 많다. 이중 셀과 열팽창 특성이 가장 근접한 Cr₃Fe₂Y₂O₈의 경우에는 Cr 증발에 의한 공기극 성능 감소를 방지하기 위하여 보호막에 관한 연구가 진행되고 있다.

5. 결 언

이상에서 알아본 바와 같이 현재 미국, 일본 및 유럽에서는 다양한 형태 및 제작 방법으로 고체산화물 연료전지 개발이 추진되고 있으며, 원통형은 100 kW, 평판형은 수십 kW 정도의 시스템까지 성능 평가를 수행하고 있다. 현재 내용량으로 개발되는 고체산화물 연료전지는 YSZ 전해질, La_{1-x}Sr_xMnO₃ 공기극, Ni/YSZ 연료극을 기본형으로 하고 있으며, 박막 전해질을 사용하거나 doped-CeO₂, La_{1-x}Sr_xGa_{1-x}Mg_xO₃과 같은 새로운 전해질을 사용하여 작동 온도를 낮추려는 연구도 추진되고 있다. 대부분의 연구 개발은 실용화에 장애가 되는 문제점을 해결하기 위하여 셀 및 스택의 신뢰성을 향상시키고, 재료 및 제작 공정의 개선을 통하여 제조 원가 절감하는데 중점을 두고 있으며, 실제 발전 시스템과 연계한 가압 시험도 수행하고 있다. 국내에서는 그동안 대체 에너지 개발 사업의 일환 고체산화물 연료전지의 연구 개발이 추진되어 왔으며 현재 100 W 스택을 구성하고 시험하는 수준에 이르렀으나 향후 실용화 기술을 보다 체계적으로 개발하여 국제 경쟁력을 제고해야 하겠다.

참고문헌

1. Minh, N. Q.: "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", Elsevier, Amsterdam, p.10(1995).
2. Murugesamoorthi, K. A., Srinivasan, S. and Appleby, A. J.: in Fuel Cell Systems, Blomen, L. J. M. J. and Mugerwa, M. N., Editors, Plenum Press, New York, p. 465(1993).

3. Hirschenhofer, J. H., Stauffer, D. B. and Engleman, R. R.: "Fuel Cells A Handbook", DOE/METC-94/1006(1994).
4. Hammou, A.: in Proceedings of the International Seminar on Solid State Ionic Devices, Chowdary, B. V. R. and Radhakrishan, S., Editors, Singapore, p.243(1988).
5. reference 1, pp.332-337.
6. Yokokawa, H., Sakai, N., Kawada, T. and Dokiya, M.: *Denki Kagaku*, **57**, 821(1989).
7. Kawakubo, T. and Yamamoto, N.: in Advanced Technical Ceramics, Somiya, S., Editor, Academic Press, Inc., New York, p.145(1989).
8. Majumdar, S., Claar, T. and Fandermeyer, B.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 628(1986).
9. Ohno, Y., Nagata, S. and Sato, H.: *Solid State Ionics*, **9-10**, 1001(1983).
10. Anderson, H. U.: *Solid State Ionics*, **52**, 33(1992).
11. Fahmy, A. A. and Ragai, A. N.: *J. Appl. Phys.*, **41**, 5108(1970).
12. Mogham, F. K. and Stevenson, D. A.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1329(1986).
13. Kinoshita, K.: in Electrochemical Oxygen Technology, John Wiley & Sons, Inc., New York, p.232(1992).
14. Tedmon, Jr., C. S., Spacil, H. S. and Mitoff, S. P.: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1170(1969).
15. van Houten, S.: *J. Phys. Chem. Solids*, **17**, 7(1960).
16. Spacil, H. S. and Tedmon, Jr., C. S.: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1627(1969).
17. Ivers-Tiffée, E., Schiebl, M., Oel, H. J. and Wersing, W.: in Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Sighal, S. C. and Iwahara, H., Editors, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, p.613(1993).
18. Yamamoto, O., Takeda, Y., Kanno, R. and Noda, M.: *Solid State Ionics*, **22**, 241(1987).
19. Lee, C., Lee, C., Lee, H. and Oh, S. M.: *Solid State Ionics*, **98**, 39(1997).
20. Elangovan, S. and Khandkar, A.: in Proceedings of the First International Symposium on Ionic and Mixed Conducting Ceramics, Ramanarayanan, T. A. and Tuller, H. L., Editors, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, p.122(1991).
21. Hsiao, Y. C. and Selman, J. R.: in Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Sighal, S. C. and Iwahara, H., Editors, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, p.895(1993).
22. Dees, D. W., Balachandran, U., Dorris, S. E., Heiberger, J. J., McPheeters, C. C. and Picciolo, J. J.: in Proceedings of the Symposium on Fuel Cells, White, R. E. and Appleby, A. J., Editors, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, p.130(1989).
23. Steele, B. C. H., Middleton, P. H. and Rudkin, R. A.: *Solid State Ionics*, **40/41**, 388(1990).
24. Etsell, T. H. and Flengas, S. N.: *Chem. Rev.*, **70**, 339(1970).
25. Yahiro, H., Eguchi, E. and Arai, H.: *Solid State Ionics*, **5**, 547(1981).
26. Steele, B. C. H.: in High Conductivity Solid Ionic Conductors, Recent Trends and Applications, Takahashi, T., Editor, World Scientific, Singapore, p.402(1989).
27. Goodenough, J. B., Manthiram, A., Paranthaman, H. and Zhen, Y. S.: *Solid State Ionics*, **52**, 105(1992).
28. Tuller, H. L. and Noon, P. K.: *Mater. Sci. Eng.*, **B1**, 171(1988).
29. Ishihara, T., Matsuda, H. and Takita, Y.: *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3801(1994).
30. Slade, R. C. T., Flint, S. D. and Singh, N.: in Proceedings of the 14th Risø International Symposium on Materials Science, High Temperature Electrochemical Behaviour of Fast Ion and Mixed Conductors, Poulsen, F. W., Bentzen, J. J., Jacobsen, T., Skou, E. and Østergård, M. J. L., Editors, Roskilde, Denmark, p.417(1993).
31. Iwahara, H., Ksaka, T., Uchida, H. and Maeda, N.: *Solid State Ionics*, **3/4**, 359(1981).
32. Minh, N. Q.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563(1993).
33. Sujatha Devi, P. and Subba Rao, M.: *J. Solid State Chem.*, **98**, 237(1992).
34. Weber, W. J., Griffin, C. W. and Bates, J. L.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 265(1987).
35. Kadowaki, T., Shiomitsu, T., Matsuda, E., Nakagawa, H., Tsuneizumi, H. and Maruyama, T.: *Solid State Ionics*, **67**, 65(1993).
36. Akiyama, Y., Taniguchi, S., Yasuo, T., Kadowaki, M. and Saitoh, T.: *J. Power Sources*, **50**, 361(1994).