

연료극 지지체형 SOFC를 이용한 중·저온용 스택 및 발전시스템 개발

이태희[†] · 최진혁* · 박태성* · 유영성* · 박진우**

Development of stacks and power generation systems based on anode-supported SOFCs for intermediate temperature operation

Taehee Lee, Jin Hyeok Choi, Tae-Sung Park, Young-Sung Yoo and Jin-Woo Park

Key Words: SOFC(고체산화물형 연료전지), Anode-supported cell(연료극 지지체형 셀), Stack (스택), Combined heat and power(열병합발전), balance of plant(시스템 주변장치)

Abstract

KEPRI has studied anode-supported planar SOFCs and kW class stacks operated at intermediate temperature for development of a combined heat and power unit. A single cell composed of Ni-YSZ/FL/ScSZ/LSCF showed the maximum power density of 0.55 W/cm² at 650°C and 1.8 W/cm² at 750°C. With 37 cells of 10×10cm² and stainless steel interconnects, a 1kW class SOFC stack was manufactured. When a 1kW class SOFC system was operated at 750°C with city gas, it showed the power output of 1.3 kWe at 50 A. It also recuperated heat of 0.57-1.2 kWth according to the loaded current through combustion of unreacted anode off-gas. Recently, KEPRI is developing a new kW class SOFC stack and system to increase efficiency and durability at intermediate temperature.

1. 서 론

연료전지는 연료의 전기화학적 산화반응을 통해 연료의 화학에너지를 전기에너지로 직접 전환시키는 에너지 변환장치로서, 전지와 달리 연료의 공급에 의해 연속적인 발전이 가능하며, 기존의 발전장치들과 비교할 때 이론적으로 높은 발전효율을 얻을 수 있다. 또한 모듈화가 용이하여 다양한 용량을 얻을 수 있으며, 수소를 연료로

사용할 경우 물 이외의 오염물질을 배출하지 않는 환경 친화적인 발전방식이다. 연료전지는 구성 소재에 따라 운전조건과 특성이 달라지는데, 특히 사용되는 전해질에 따라 알칼리형(AFC, alkaline fuel cell), 인산형(PAFC, phosphoric acid fuel cell), 고분자형(PEMFC, polymer electrolyte membrane fuel cell), 용융탄산염형(MCFC, molten carbonate fuel cell), 고체산화물형 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell) 등으로 나눌 수 있다.^{1,2)} 이 가운데 제 3세대 연료전지라 불리는 SOFC는 셀을 구성하는 기본요소인 전해질 및 전극이 모두 세라믹으로 구성되어 있으며, 작동온도(500-1000°C)가 높아 상대적으로 고효율의 특징과 배기가스의 배열을 이용할 수 있는 장점이 있다. 특히 고온 작동으로 인해 수소뿐만 아니라 일산화탄소, 메탄, 가솔린, 디젤 등 다양한 연료의 사용이 가능하며, 비귀금속계의 전극을 이용하므로

† 이태희, 전력연구원 전략기술연구소

E-mail : thlee@kepri.re.kr

TEL : (042)865-7557 FAX : (042)865-7569

* 전력연구원 전략기술연구소

** 대성산업 연구개발실

SOFC를 이용한 발전시스템이 기존의 발전소와 지역난방 시스템을 대체할 수 있을 것으로 전망되고 있다.^{3,4)}

현재 SOFC 개발의 주안점 중 하나는 운전온도를 낮추는 것이다. 이는 저렴한 금속 분리판의 사용과 BOP(balance of plant) 구성을 용이하게 함으로써 제품의 상용화를 앞당기고 적용분야의 다양화를 가능하게 해 준다. 연료극 지지체형 구조를 가지는 평판형 SOFC는 박막(20 μ m 이하)의 전해질을 연료극 지지체에 입힌 형태로써 종래의 전해질 지지체형 구조보다 낮은 온도(700-800 $^{\circ}$ C)에서 작동이 가능하며, 공기극 지지체형 구조보다 기계적 강도와 성능이 우수한 것으로 알려져 있다.^{5,6)} 한전 전력연구원에서는 중·저온(650-750 $^{\circ}$ C)에서 작동하는 고성능 SOFC를 개발하기 위하여 NiO-YSZ(yttria-stabilized zirconia) 연료극 소재를 지지체로 이용하여 연료극 미세구조, 전해질 및 공기극에 대한 다양한 연구를 수행하고 있다.

현재 한전 전력연구원에서는 SOFC를 이용하여 전력과 온수를 동시에 생산할 수 있는 가정 및 상업용 열병합 발전시스템 개발을 목표로 하고 있다. 이를 위해서는 전기를 생산하는 연료전지 스택(모듈) 외에도 연료를 스택에서 사용할 수 있도록 수소가 다량 함유된 가스로 변환시키는 연료개질기와 생산된 직류전기를 교류전기로 변환시키고 전압을 조절해 주는 전력변환장치, 반응물 공급을 위한 송풍기와 펌프, 열회수 시스템, 제어시스템 등의 BOP에 대한 연구도 함께 이루어져야 한다. 특히 kW급 이상의 출력을 얻기 위해서는 셀 면적을 증가시켜 인가 전류를 늘리고, 셀을 직렬로 연결한 스택을 제작하여 전압을 높여야 하며, 스택 성능 및 내구성을 향상시키기 위해서는 고성능 셀 개발뿐만 아니라 분리판, 밀봉재 등 스택 구성물질 및 스택 적층구조에 대한 연구도 함께 수행되어야 한다.

본 논문에서는 한전 전력연구원에서 중·저온 작동을 목표로 개발한 연료극 지지체형 SOFC와 스택 및 이를 이용한 1kW급 열병합 발전시스템의 성능과 운전특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1 연료극 지지체형 셀 제조

연료극(anode) 재료는 NiO(Alfa사, 99.9%)와

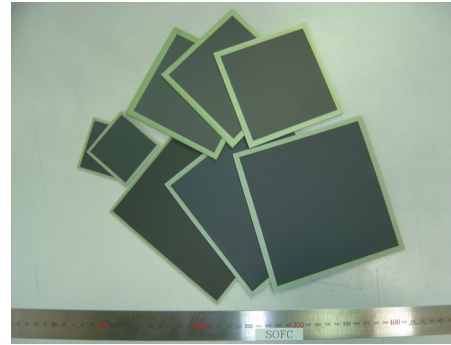


Fig. 1 Anode-supported cells

8mol% YSZ(Tosho사, TZ-8YSZ) 분말을 출발물질로 사용하였다. 연료극 제조를 위하여 전처리를 한 NiO와 8YSZ 분말을 6:4의 비율로 칭량한 후, 유기 binder와 ethyl alcohol 등과 혼합하여 24시간 습식 볼밀을 하였다. 이때, 소결체의 기공 형성을 위하여 graphite를 24 vol% 첨가하였다. 혼합된 slurry는 oven에서 건조한 후, 일축가압 방법으로 성형한 후 1400 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 열처리를 하여 지지체를 제조하였다. 가스결된 지지체 위에 FL(functional layer)을 제조하여 인쇄하고, YSZ 또는 ScSZ(scandia-stabilized zirconia)의 전해질을 슬러리 코팅방법으로 올린 후, 1550 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 최종 소결하였다. 마지막으로 공기극 물질인 LSM((La_{0.8}Sr_{0.2})MnO₃) 또는 LSCF((La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O₃)를 전해질이 코팅된 시편에 스크린 프린팅 한 후, 열처리를 하여 연료극 지지체형 셀을 제조하였다. Fig.1은 연료극 지지체형 셀들의 사진이다. 제조된 단전지는 평가 장치에 장착되어 연료극에는 50 sccm의 질소를, 공기극에는 100 sccm의 공기를 각각 흘려주며 650 $^{\circ}$ C까지 승온한 후, 연료극에 50 sccm의 수소를 30분 정도 흘려주고, 다시 연료극에는 수소 100 sccm, 공기극에는 250 sccm의 공기를 공급하며 1시간 정도 환원시킨 후 성능을 측정하였다.

2.2 SOFC 스택제작 및 운전

앞서 언급한 것과 같이 중·저온(650-750 $^{\circ}$ C)에서 작동하는 SOFC는 저렴한 금속재질의 분리판을 사용할 수 있다. 특히 ferritic alloy인 STS430의 경우 가격도 저렴할 뿐만 아니라 다른 구성요소와 열팽창계수도 유사하다. 따라서 본 연구에서는 STS430을 이용하여 분리판을 제작하였고, 연

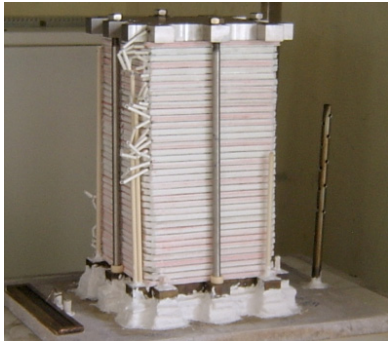


Fig. 2 1kW class SOFC stack

료극에는 Ni mesh를, 공기극에는 inconel mesh를 집전망으로 이용하였다. 하지만 공기극의 산화분위기에서는 ferritic 계의 분리판 표면에서 산화층을 형성시킬 뿐만 아니라 $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ 와 같은 물질이 공기극에 Cr 피독을 피독시켜 SOFC 스택의 성능 저하를 야기 시키는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 이러한 문제점 때문에 공기극의 분리판과 집전망에는 LSM과 silver paste를 코팅하여 스택을 구성하였다.

1kW급 스택은 10cm×10cm 크기의 셀(YSZ 전해질 사용)과 STS430 분리판 및 유리계의 밀봉 가스켓을 이용하여 제작되었다. 이때 분리판에는 내부 메니폴드 형태로 cross flow type의 유로가 가공되었으며, 1kW급 스택 출력을 위해서 37장의 셀을 적층하였다. Fig.2은 제작된 1kW급의 스택 사진이다.

2.3 시스템 제작 및 운전

1kW급 SOFC 발전시스템은 스택, 스택룸, 가열용 버너, 천연가스 자열개질기, 탈황기, 전력변환장치, 증기발생기, 촉매연소기, 열교환기, 반응물 공급을 위한 펌프 및 송풍기, 온수탱크, 제어 및 모니터링 시스템, 안전장치 등으로 구성되어 있다.

본 SOFC 발전시스템은 천연가스를 주 연료로 사용하기 위한 외부 개질기를 설치하였다. 개질기는 디스크형의 다공성 니켈-크롬 촉매판을 적층하여 제작되었으며, 천연가스를 수증기, 공기와 함께 반응시키는 자열개질(autothermal reforming) 방식으로 운전되었다. 자열개질기는 O_2/C 와 S/C 비율을 변화시킴에 따라 개질기 내부온도 및 SOFC 스택에서 연료로 사용 가능한 수소와 일산화탄소 농도의 변화를 모니터링 하면서 최적의 운전조건을 찾았다. 기동 시에는 연료와 공기만

을 주입하고 내부의 점화기를 이용하여 연소를 시켜 승온을 하게 되고, 일정 온도 이상이 되면 수증기를 함께 공급하면서 촉매반응을 통한 자열개질반응이 이루어진다. 이때, 수증기는 펌프를 통해 공급된 물을 스택룸 배기가스를 이용하여 제조하였다.

SOFC 발전시스템의 효율을 높이기 위해 스택에서 전기화학반응에 참가하지 않은 수소와 공기는 후단에 설치되어 있는 촉매연소기에서 연소를 시키게 되고, 이 때 발생하는 열을 이용하여 열교환기에서 온수를 제조하도록 설계하였다. 가열된 물은 탱크에 저장되었다가 난방과 가정에 필요한 온수를 공급하기 위해 사용된다.

스택 및 BOP들을 종합하여 1kW급 SOFC 발전시스템은 후드 내부에 설치되었고, 스택을 장착한 후 최초 기동 시 조건에 맞게 전처리를 하였다. 실험은 도시가스를 이용해 이루어 졌다. 도시가스는 6.64 slm 으로 공급되었고, 자열개질에 필요한 물은 순수수를 펌프를 이용하여 8.83 ml/min 으로 공급한 후 스택룸 배기가스를 이용하여 기화시킨 후 개질기에 이용되었으며, 공기는 송풍기를 이용하여 16.7 slm의 유량으로 공급되었다. 한편, 개질가스는 Agilent사의 GC 6890N으로 조성을 분석한 후 SOFC 스택 연료극으로 공급되었고, 공기극에는 송풍기를 이용해 65.4 slm 유량으로 공기가 공급되었다.

스택룸 내부에는 열전대를 장착하여 스택룸 내부의 온도 분포를 측정하였으며, DC-Loader로 스택에 인가되는 전류를 변화시키면서 스택전체 전압과 각 단전지의 전압을 측정하였다. 온수제조를 통해 회수되는 열량을 측정하기 위해 촉매연소기 후단의 열교환기 입구와 출구의 물 온도를 측정하였고, 단위 시간당 순환되는 물의 양도 함께 구하였다. 한편, 운전 시 펌프 및 송풍기 등 시스템 내부에서 소비되는 전력을 측정하기 위한 장치를 설치하여 운전조건에 따른 기생전력의 변화량을 관찰하였다. 이 외에도 필요한 곳에 압력계와 열전대를 설치하여 시스템 운전상황을 모니터링 할 수 있도록 하였다.

2.4 신형스택 개발 및 장기성능 시험

앞선 실험에서는 스택의 셀 층간 거리가 약 8.5mm 였다. 하지만 보다 높은 스택효율과 장기성능을 확보하기 위해 분리판 코팅과 유로, 집전

체 등을 개선하였고, 특히 셀 디자인을 변경시켰다. 개발된 신형 스택은 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 셀을 이용하였으며, 층간 거리가 약 6.5mm로 이전의 스택보다 단위 부피당 많은 셀을 적층할 수 있다

신형 6셀 스택을 제작하여 퍼니스 내에서 전처리를 한 후 $650\text{-}750^\circ\text{C}$ 에서 DC Loader를 이용하여 부하를 변화시키면서 성능을 측정하였다. 그리고 50°C , 30A에서 장기성능 시험을 수행하였다. 이때 셀당 수소 400 sccm, 질소 200 sccm을 연료극에, 공기극에는 1800 sccm의 공기를 각각 공급하였다.

3. 실험 결과

3.1 연료극 지지체형 셀 성능

Ni-YSZ 연료극 지지체 위에 YSZ 전해질과 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_3$ 공기극을 이용하여 제조된 셀은 650°C 에서 0.12 W/cm^2 , 750°C 에서 0.32 W/cm^2 의 최대출력밀도를 보였다(Fig.3 참조). 중·저온에서 보다 우수한 성능을 얻기 위하여 다공성의 연료극 지지체 위에 상대적으로 치밀한 Ni-YSZ의 FL 층을 $15 \mu\text{m}$ 두께로 삽입하였으며, LSM 공기극 대신 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ 공기극을 이용하였다. 그 결과 650°C 에서 0.36 W/cm^2 , 750°C 에서 1.2 W/cm^2 의 최대출력밀도를 얻을 수 있었다(Fig.3 참조). 이러한 결과는 FL 층이 연료극과 전해질 사이의 계면을 치밀하게 하여 TPB(triple phase boundary)의 밀도를 증가시켜 연료극의 분극 저항을 감소시켰으며, 다공성의 지지체보다 상대적으로 양호한 전자 전도성을 제공하기 때문인 것으로 생각되어 진다. 또한 LSCF의 경우 높은 이온 및 전자 전도성을 가지는 물질로서 우수한 특성의 공기극 물질로 알려져 있다.^{8,9)}

한편, 중·저온에서 고성능을 얻기 위해서는 공기극뿐만 아니라 높은 산소이온 전도성을 갖는 전해질의 개발이 필요하다. ScSZ는 Zr 이온과 Sc 이온의 유사한 반지름 크기로 인하여 YSZ와 비교할 때 높은 이온 전도성을 가진 물질로 알려져 있어 이를 새로운 전해질 물질로 이용하였다.^{10,11)} Ni-YSZ 지지체와 FL 구조를 갖는 연료극 위에 ScSZ 전해질과 LSCF 공기극으로 구성된 단전지의 경우 650°C 에서 0.55 W/cm^2 , 750°C 에서 1.7 W/cm^2 의 우수한 최대출력밀도를 얻을 수 있었다(Fig.3 참조).

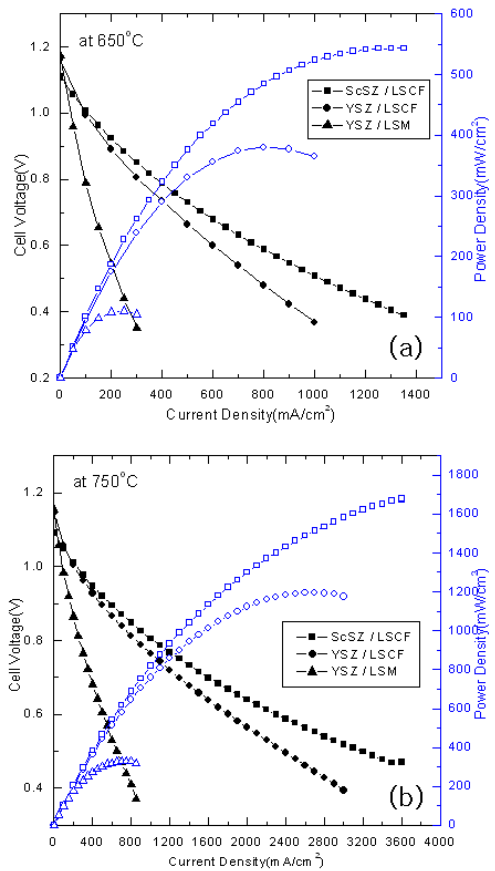


Fig. 3 Performance of Ni-YSZ/YSZ/LSM, Ni-YSZ/FL/YSZ/LSCF and Ni-YSZ/FL/ScSZ/LSCF at (a) 650°C and (b) 750°C

3.2 SOFC 시스템 운전결과

도시가스를 개질하여 스택에 공급할 때, DC-Loader를 이용하여 스택에 인가되는 전류를 변화시키기에 따라 스택의 전압을 측정하였고, 이때의 전력을 구해보았다. 40A일 때 스택 전압은 28.26V이고 1130We의 출력을 나타내고 있으며, 50A에서는 26V, 1300We의 출력을 보이고 있다.

앞서 언급한 것과 같이 SOFC 발전시스템의 효율을 높이기 위해 스택 미반응 가스를 촉매연소기에서 연소시켜 생성되는 열을 이용하여 온수를 제조하였다. 이 때, 스택은 750°C 에서 운전되었고, 물은 약 40.03 ml/min 의 유량으로 공급되어 고온의 배기가스와 열교환을 하였다. 열교환기의 입구와 출구온도를 측정하고 각 온도에서의 C_p 값을 계산하여 회수열량을 구하였다. 정확한 회수열량을 구하기 위해서는 온도에 따른 C_p 값을 이용해 적분을 해야 하지만, 입구와 출구의 온도

Table 1 Stack performance and recuperated heat

전류 (A)	스택전압 (V)	스택출력 (W _e)	회수열량 (W _{th})
30	28.81	864	1203.2
40	28.26	1130	685.9
50	26.00	1300	568.8

차가 크지 않으므로 중간 온도의 C_p 값을 이용하여 회수열량은 식(1) 과 같이 계산하였다.

$$\dot{Q} = C_{w,p,T} \cdot \dot{m}_w \cdot \Delta T \quad (1)$$

식 (1)에서 \dot{Q} 는 온수제조를 통해 회수된 열량 이고, C_{w,p,t}는 온도와 압력이 각각 T,P 에서의 물의 비열을, \dot{m}_w 는 공급되는 물의 유량을, ΔT는 열교환기 입구와 출구의 온도 차이를 나타낸다.

Table 1은 스택 출력 및 온수제조를 통해 회수된 열량을 인가된 전류에 따라 구한 값을 보여주고 있다.

3.3 신형스택 장기운전 결과

셀 디자인과 분리판 코팅 및 유로, 집전체 등이 개선된 신형스택을 이용하여 장기운전 시험을 수행하였다. 신형 6셀 스택은 750℃, 30A 운전 조건에서 초기 약 5.16V의 스택 전압을 나타내었으며, 현재 약 800 시간 동안 연속운전을 하였다. Fig. 4는 신형 6셀 스택의 장기운전 결과를 보여주고 있다.

4. 결론

본 논문에서는 중·저온 운전을 위해 Ni-YSZ 연료극을 지지체로 하는 SOFC 단전지와 이를 이용하여 제작된 1kW급 스택 및 발전시스템의 성능을 분석하였다. Ni-YSZ/FL/ScSZ/LSCF로 구성된 단전지는 650℃에서 0.55 W/cm², 750℃에서 1.8 W/cm²의 매우 우수한 최대출력밀도를 얻을 수 있었다. 또한 STS430 분리판과 10×10cm² 단전지 37장을 적층하여 1kW급 SOFC 스택을 제작하였으며, 천연가스 개질기와 기타 BOP 등을 종합하여 1kW급 발전시스템을 구성하여 운전하였다. 도시 가스를 이용하여 시스템을 운전한 결과 750℃,

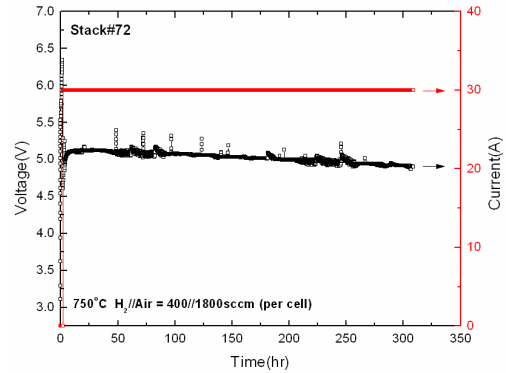


Fig. 4 Long-term test of the new compact stack composed of 6 cells

50A에서 최대 1300We의 출력을 얻을 수 있었다. 또한 스택 미반응 가스를 연소시켜 온수를 제조함으로써 0.57-1.2kWth의 열량을 회수할 수 있었다. 한편, 현재는 셀 디자인과 분리판 및 유로 등이 개선된 신형 스택이 제작되어 장기운전 중에 있다.

후 기

본 연구는 산업자원부 연료전지 핵심원천기술 개발 사업(2004-00486)과 에너지관리공단 신재생에너지 기술개발사업(2006-N-FC12-P-04)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella and Fritz B.Prinz, 2006, "FUEL CELL FUNDAMENTALS", John Wiley & Sons, New York, pp.3-19.
- [2] James Larminie and Andrew Dicks, 2003, "Fuel Cell Systems Explained" 2nd Edition, John Willey & Sons, UK, pp.3-24.
- [3] B.C.H.Steel and A.Heinzel, 2001, "Materials for Fuel Cell Technology", Nature, 414[15], pp.345-352.
- [4] O.Yamamoto, 2000, "Solid Oxide Fuel Cells : Fundamental Aspects and Prospects", Electrochemical Acta, 45, pp.2423-2435.
- [5] B.C.H. Steels, 1996, "Survey of materials selection for ceramic fuel cells II. Cathodes and

- anodes", *Solid State Ionics*, 86-88, pp.1223-1234.
- [6] T.Fukui, S.Ohara, M.Naito and K.Nogi, 2003, "Performance and Stability of SOFC Anode Fabricated from NiO/YSZ Porous Anode Material for Solid Oxide Fuel Cell(in Korean)", *J. Kor. Ceram. Soc.*, 40[3], pp.241-248.
- [7] P.F.van den Oosterkamp, 2006, "Critical issues in heat transfer for fuel cell systems", *Energy Conversion and Management*, 47, pp.3552-3561.
- [8] Young-Sung Yoo et al., 2006, "Development of a 1kW class Module and System for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (final report)", *Ministry of Commerce, Industry and Energy*, pp.20-60.
- [9] Joong-Myeon Bae, B.C.H.Steel, 1998, "Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes: I. Role of SiO_2 ", *Solid State Ionics*, 106(3-4), pp.247-253.
- [10] Young-Sung Yoo, Jae-Keun Park, Su-Yong Yang, Hee Chun Lim, Je-Myeong Oh and J.Bae, 2005, "Performance of single cells and short stacks for intermediate temperature solid oxide fuel cell using thin electrolyte of YSZ and ScSZ", *Proceeding of Solid Oxide Fuel Cells IX*, 1, pp.403-410.
- [11] Y.-S.Yoo, H.-K.Seo, K.-S.Ahn. J.-M.Oh, J.-M.Bae, 2004, "Performance of anode-supported SOFC single cells using thin electrolyte of YSZ and ScSZ at intermediate temperatures", *Proceeding of 2nd International Conference on Fuel Cell Science*, pp.39-43.