

SOFC 원통형 스택모듈

가. 원통형 SOFC 스택 모듈의 정의 및 특성

현재 일반적으로 원통형 전지는 마이크로 튜브 셀(<5mm)과 원통형 셀(>15mm) 두 가지로 구분한다. 최근의 원통형 디자인은, 실린더 튜브에 셀 구성품들을 박막 코팅한 형태로 지멘스-웨스팅하우스사(Siemens Westinghouse Power Corp.)가 주도하고 있다. 초기의 디자인은 CaSZ(calcia-stabilized zirconia)로 만든 튜브로, 이 다공성 지지체 튜브(PST)에 활성전지 구성 성분 등이 조립되고, 다공성지지체 튜브는 전지가 작동하는 동안 공기극의 공기통로 역할을 하였다. 다공성지지체 튜브는 압출 공정으로 제조하고 높은 온도에서 소결시켰다. 다공성지지체 튜브는 충분히 다공성일지라도 공기극(Cathode)으로 향하는 공기흐름에 대해 고유 임피던스가 나타나게 된다. 공기흐름에 따른 임피던스를 줄이기 위해, 다공성 지지체 튜브두께를 2mm(thick-wall PST)에서 1.2mm(thin-wall PST)로 줄였다. 하지만 이 CaSZ 다공성 지지체 튜브는 배제되고, 고용된 LaMnO₃ 전극(air electrode-supported cell)으로 대체되었다. 이 형태는 셀 구성품을 공기극에 증착시킨 형태이다. [그림. 1]은 세 가지 종류의 튜브 셀의 전압-전류특성을 비교한 것이다.

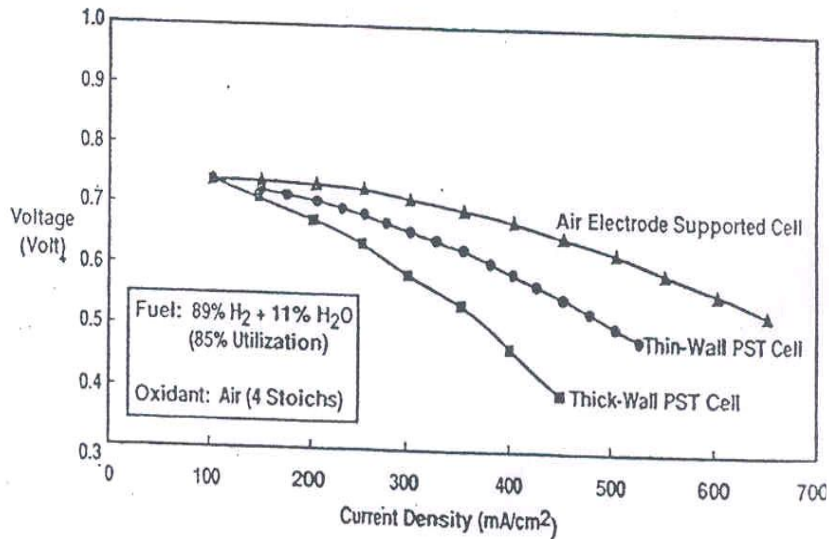


그림. 1. 1000°C에서 세 종류의 튜브 셀 전압-전류특성 비교

셀의 활성길이(Active length)는 단위전지 당 출력전압을 증가시키기 위해서 지속적으로 증가시켰다. 즉, 단위전지의 전력이 증가할수록 전력에 대하여 필요로 하는 셀 수는 감소하며, 이는 전력 설비의 경제성을 향상시킨다. 공기극 지지체 셀의 활성길이는 1986년도의 30cm(thick-wall PST 셀)부터 오늘날 상업용 시제품형태의 150cm까지 증가하였다. 추가로 튜브의 직경은 길어진 길이에 대한 압력강하를 조정하기 위해 1.6mm에서 2.2cm로 늘어났다. [그림. 2]은 지멘스-웨스팅하우스 튜브형 셀의 모식도이며 [그림. 3]는 실제 셀의 사진이다.

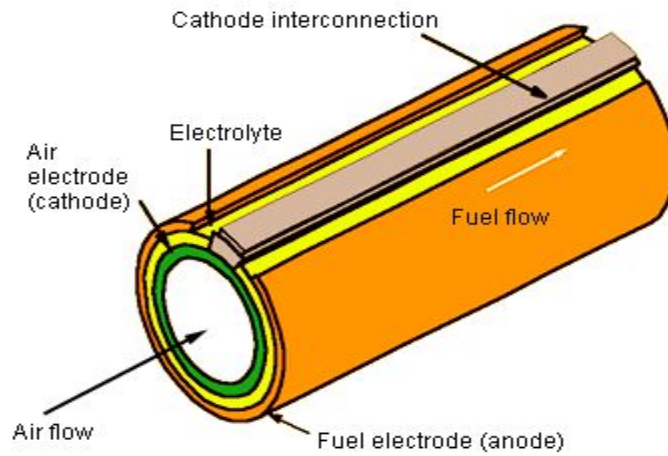
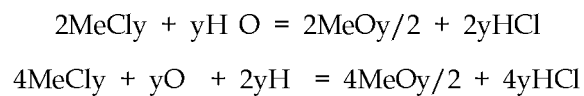


그림. 2. 지멘스-웨스팅하우스 튜브 형 셀의 모식도



그림. 3. 원통형 SOFC의 실제 사진(지멘스-웨스팅하우스사)

지멘스-웨스팅하우스사의 LaMn기반의 공기 전극 튜브(직경 2.2cm, 관두께 2.2mm, 길이 약 180cm)는 압출공정으로 제조하였으며 소결 후 30~35%의 다공성을 갖는다. 전해질로 10mol% YSZ를 사용하여 전기화학 증착법(EVD)으로 약 40 μ m두께로 증착하였다. 이 증착공정에서 지르코니아나 이트리아염화물의 휘발은 계산량에 따라 휘발되고, 수소와 아르곤은 다공성 공기극 튜브의 외부 표면을 따라 이동하며, 가습된 산소는 공기극 튜브 내부로 흐른다. 반응의 첫 번째 단계에서, 산소, 수분, 금속 연화물, 그리고 산소는 다공성 공기극을 통해 안쪽으로 확산하고, 안정화 된 지르코니아가 함께 있는 공기극의 기공을 채우면서 다음과 같이 반응한다.



여기서 Me는 양이온(Zr, Y)종이며, y는 양이온에 관계된 결합가이다. 온도, 압력 그리고 다른

가스흐름에 대한 비는 선택되었으며 위 식은 열역학적, 속도론적으로 입증되었다. 반응의 두 번째 단계에서 공기극의 기공이 채워지며, 전기적 중성을 유지하기위해서 산화물이온의 전기화학적 전달은 기공 안에 이미 증착된 YSZ의 높은 산소분압(oxygen/steam)에서 낮은 산소분압(chlorides)쪽으로 일어난다.

전해질 막의 성장은 시간에 따라 포물선 형태를 가지며, 산화물이온의 확산은 산소/수분 면으로부터 염화물이 YSZ를 통과하여 발생한다. 이 공정에서 율속단계는 전해질 막을 통과하는 전자의 전달(전자 확산)이다. EVD는 기공의 자유형성, 가스 치밀도, 다공성 공기 전극위에 균일한 전해질 층 두께를 얻을 수 있다. 전해질을 증착시키기 위한 EVD기술은 복잡하고, 비용이 많이 들며, 진공 장비가 요구된다.

일본의 토토(ToTo Co.)사 역시 원통형 셀을 개발하고 있으며, 습식슬러리 코팅 및 소결방법을 이용하여 공기극 튜브에 각각의 셀 구성품을 제조하여 셀 제조단가를 줄였다. 하지만, 시간에 따른 성능과 성능 안정성 등 아직 개선이 필요하다. 다전지식(Segmented-cell-in-series design) 원통형 구조는, 일본의 미쓰비시 중공업(Mitsubishi Heavy Ind. Co.)이 추구했던 방법으로 유럽의 경우, ABB와 Rolls-Royce 연료전지가 20년 전부터 이 시스템을 개발해 왔다. 마디로 구성된 셀은 다공성 지지체 튜브(일반적으로 알루미늄나튜브)에 박막 띠를 가진 구조로 배열되어 있다. 셀의 연료극 부분과 다음의 공기극 부분이 전기적 접촉이 되어 연결되어 있으며 연료는 하나의 셀에서 셀의 튜브 스택내부로 흐르며 산화제는 바깥쪽으로 흐른다. 셀 구성품의 제조는 용사 분무법(plasma spraying)을 사용하여 증착시킨다. 마디형태의 다전지식(segmented-cell-in-series design) 셀을 사용하여 10kW급 크기의 스택까지 대기분위기와 가압조건에서 조립되고 시험운전 되었다. 평판형 셀에 비해 원통형 셀의 가장 우수한 점의 하나는 고온에서 연료로부터 산화제를 분리시키기 위한 밀봉이 필요치 않다는 것이다. 하지만, 단위면적 당 전력밀도는 튜브형(0.2W/cm²) 평판형(2W/cm²)에 비해 매우 낮다. 적어도 스택적용을 위해서는 0.5W/cm²가 필요하다. 또한, 제조단가가 상대적으로 평판형 셀에 비해 높고, 부피당 전력밀도 역시 평판형에 비해 낮다. 이러한 이유로, 큰 직경의 튜브형 SOFC가 주로 정지형 발전(station power generator)에 적합하며, 군수용이나 수송용으로 그다지 매력적이지 못하다. 현재, 전력밀도를 올리고 외형적 크기를 줄이며, 단가를 줄이기 위해서 교차구조 형태의 셀도 개발 중이다.

나. 마이크로 튜브 SOFC 설계

지멘스-웨스팅하우스 디자인처럼, 원통형 스택을 정사각형으로 배열했을 때, 전력밀도는 셀의 직경(D)과 셀 사이 거리 g에 의존하여 $\pi Dp/(D+g)^2$ 로 지멘스-웨스팅하우스 튜브는 직경 2cm, 셀과의 거리가 0.5cm인 경우 0.5kW/l이다. 하지만 마이크로 튜브 디자인은 [그림. 4.]처럼 셀과의 거리가 0.1cm이고 직경이 0.15cm인 전해질 튜브에서 8배나 더 높은 전력밀도를 얻을 수 있다. 모든 수치는 부피단열과 보조부문을 배제한 것이다.

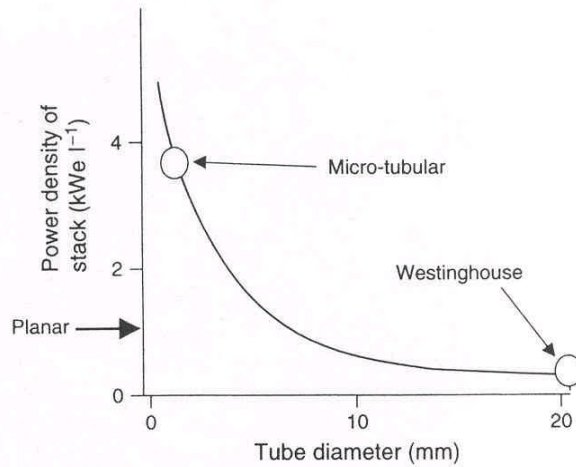


그림. 4. 튜브직경 증가에 따른 원통형 스택의 전력밀도 변화

다. 마이크로 튜브 SOFC 개발

1990년 초, K. Kendall과 Michaela가 처음으로 마이크로 튜브셀에 관한 연구를 발표하였다. 직경 1~5mm의 얇은 두께를 갖는 YSZ 튜브를 압출로 제조 할 수 있으며, 튜브를 따라 Lanthanum chromite 연결재도 함께 압출 할 수 있다. 제조된 마이크로 튜브는 전기화학적 테스트를 충분히 거쳤다. 마이크로 튜브 셀의 응용에 관련된 가장 중요한 요인은 세라믹 압출공정의 YSZ 튜브의 품질을 개선시키는 것이다. 1993년 이후 많은 급속기동 시범이 행해졌다. 첫 번째 단전지 테스트에서 마이크로튜브는 높은 온도 구배를 견딜 수 있음을 보여 주었다. 가스누출이 없기 때문 항상 정확한 개회로 전압(OCV)을 얻을 수 있는 급속기동 설비는 수분 내에 단전지를 테스트하는 학생에게 매우 유용하다. 이전의 지르코니아 펠렛(pellet)으로 만든 평판형 셀 테스트 경우 느린 승온 속도와 가스누출 문제로 어려움을 겪었다.

20개 셀로 이루어진 변들은 연료주입, 가스점화, 공기 주입과 스택 온도조절의 제어 시스템으로 구성되었으며, 니켈연료극의 우발적인 산화를 예방하고자 공기 차단 시스템을 도입되었다. 같은 제어시스템으로 1997년 Brite Euram 프로젝트에 의해 1000개의 튜브셀이 적용되었다. [그림. 5.]는 1000개의 셀로 이루어진 스택디자인의 단면을 나타낸 것이다. YSZ 튜브는 고온 구간 바깥 면에 위치한 가스주입 매니폴드에 일렬로 배열되었다. 각각의 YSZ 튜브는 실리콘고무로 가스 주입파이프에 밀봉되었다. YSZ 튜브는 연료극과 공기극의 길이는 30mm 이상 코팅되었으며, 고온 구간내의 단열을 통과하게 확장되어있다. 가스가 주입된 후, 스파크나 백열플러그로 점화되고 불꽃은 열교환기를 통하여 주입되는 공기를 가열한다. 이 뜨거운 공기는 800℃에서 YSZ 튜브를 가열하고 셀은 전력을 생산하며 금속전선으로 수집한다. 초기에 전지는 촉매산화반응이 발생하기 때문에 화염이 사라지고 붉게 달궈진다. 방출되는 열은 튜브 열교환기를 통해 수집된다. 1000개 튜브셀이 2분 내에 작동 할 수 있다. 이 1000개의 튜브셀로 만들어진 스택은 천연가스를 사용할 수 있도록 20kW 급으로 설계되었다. base-load 전력을 제공하도록 가정용으로 설계된 500W급 스택에서 가스는 연료극의 coking을 막기 위해 공기와 미리 혼합되어 원통형 셀 에 주입된다.

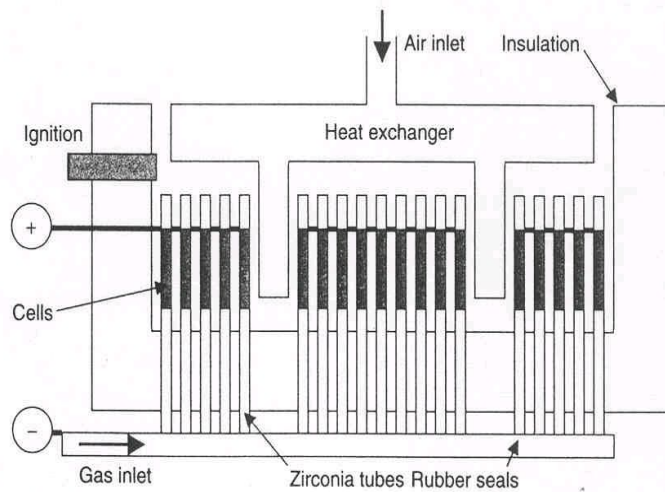


그림. 5. 1000개의 튜브단의 단면도

1996년에는 Shell mileage marathon에서 400개 셀이 포함된 소형 원통형 스택이 소형 학생용 이동차에 적용되었으며, 이 스택은 경유로 운전되었다. 세라믹 섬유지지체에 백금을 사용하여 prereforming을 하였으며, 스택과 개질기의 예열에 수소가 공급되어야 되기 때문에, 기동에 따른 시간이 30분정도 소요되는 단점을 가졌다. 스택은 100W로 30km/h로 전기자동차를 움직일 수 있다. 2000년에는, Acumentrics Corp.에서 Orlando에 1000셀 스택을 건설하였으며, 연료전지로부터 자동화시스템에 의한 전력수급을 실행하였다.

라. 원통형 SOFC 스택디자인

SOFC스택의 기본 구성은 [그림. 6.]와 같이 먼저 셀을 묶어 번들(bundle)을 만든 후, 번들을 조립하여 스택을 제조한다. 번들은 셀의 배열을 나타낸 것으로 그림과 같다.

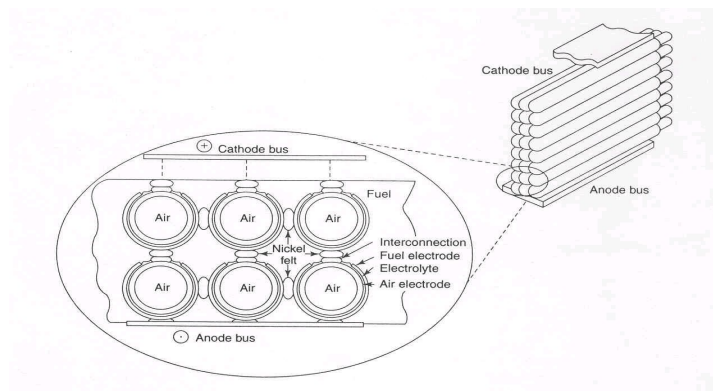


그림. 6. 셀 번들의 배열

개개의 셀들은 셀 번들과 전기적으로 연속적으로 연결되며, 니켈금속섬유를 서로 집합시켜 소결시킨 형태의 Ni felt는 반강체(semi-rigid)로 유연성을 가지며, 기계적으로 응력을 완화시키고, 셀을

연결 시 낮은 전기저항 제공한다. 연이어 상호 연결시키기 위해 연료극과 니켈금속판은 니켈입자들 간의 소결로 접합된다. 평행한 연결을 위해 두 개의 인접한 셀의 연료극과 병렬로 연결된다. [그림. 7.]은 8개의 병렬로 이루어지며 3단으로 형성된 번들이다. 번들은 전력생산을 위해 각각 연속적으로 배열되어 발전기 모듈을 형성한다.

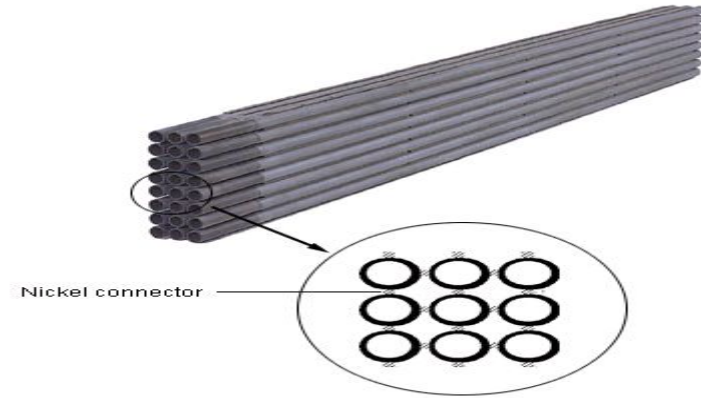


그림. 7. 8개의 병렬로 이루어진 3층으로 형성된 셀 묶음

[그림. 8.]은 100W급 전력시스템의 스택 모식도이다. 각 번들은 24개의 셀로 이루어 졌으며 48개의 번들로 구성된 형태로, 12열로 배열되어있다. 같은 방향으로 3개를 연결하여 8층으로 쌓아올려 배열한다. 연성이 있는 니켈 펠트를 사용하여 전기적으로 연결한다. 셀의 가늘고 긴 연결재 부분이 한 방향으로 같도록 정렬하며 이와 같은 배열에 따라 번들의 전압은 직렬로 연결되기 때문에, 셀 전압의 각각의 셀 전압의 8배가 되고, 번들의 DC 전류는 3개의 셀이 병렬로 연결되어 각 셀 전류의 3배가 된다. 상온에서, 번들은 반강체 구조로 조립 시 쉽게 다룰 수 있다. 작동온도에서 니켈펠트는 부드럽고 유연하기 때문에 셀들과의 열팽창 계수차이에 잘 맞으며, 연료극(fuel electrode)의 환원분위기에서 니켈펠트 및 다른 니켈부품이 산화되거나 부식되는 문제없이 작동온도에서 화학적으로 안정하다. 연료분위기에서 전기적 연결은 serpentine fashion으로 셀의 열이 연결되어 있다. 각 셀 열 사이에 스택 내부 개질기가 있다.

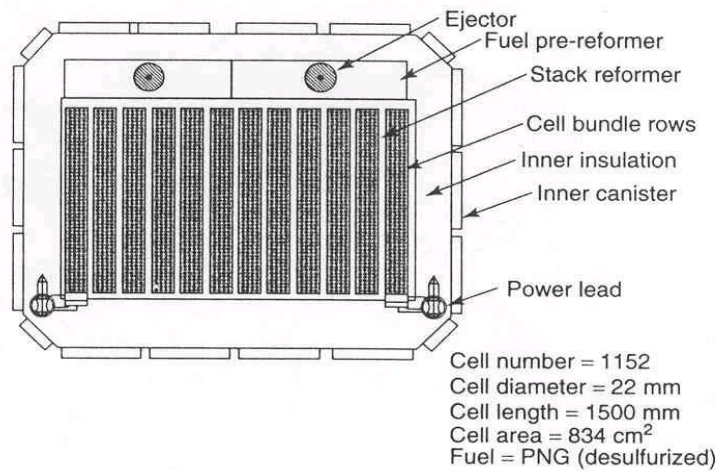


그림. 8. 100kW급 셀 스택의 모식도



그림. 9. 48개의 번들로 구성된 100W급 전력시스템의 스택사진(지멘스-웨스팅하우스사)

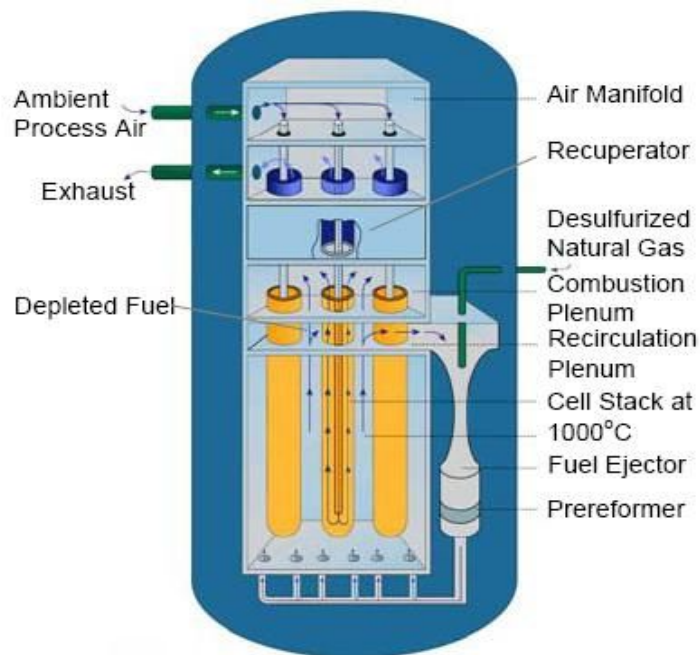


그림. 10. 원통형 seal-less SOFC 발전기 모식도

[그림. 10.]는 Siemens Westinghouse사에서 개발한 원통형 seal-less SOFC 발전기 모식도를 설명한 것이다. 이와 같은 형태는 원통형 SOFC에서 매우 효과적으로 사용 될 수 있다. 공기는 공기 충전부(plenum)을 통해서 발전기 윗부분으로 들어가며, 그 곳에서 각각의 셀로 공기를 공급한다. 튜브 끝의 한쪽이 막힌 단자는 구형 끝부분에 위치한 공기 충전부에 고정된다. 공기주입부와 공기

배출구의 압력차로 공기가 배출된다. 이러한 압력차로 밀봉이 유지된다. 즉, 완벽하게 밀봉할 필요성이 없기 때문에 작은 가스누출은 허용한다. 각각 연료전지 셀의 끝단은 밀폐되어있기 때문에 공기 충전부로부터 각각의 공기 주입튜브의 공기는 셀 내부의 공기주입 튜브를 따라 이동하여 튜브 안 쪽 면을 따라 다시 셀의 열린 부분인 연소구간으로 이동한다.

스택 개질기를 이용하는 최근의 발전기 디자인은 셀 스택 내부에서 분배하는 방법이다. 우선 스택개질기로 들어가고 셀 스택 가장자리에 있는 prereformer를 통해서 연료가 흐른다. Ni-based 촉매를 함유한 prereformer는 700°C에서 작동하며, 탄화수소의 개질효과가 증가되는 디자인이다. 혼합연료 주입으로 prereformer에서 배출되는 가스는 주로 CH₄, H₂, CO로 구성되며, 스택의 개질기 표면에서 탄소의 침적은 배제된다. 더 높은 탄화수소의 개질효과를 위해서 열은 재순환되는 소모연료와 주입되는 연료를 섞어 셀 스택으로부터 방출되는 열회수기를 통해 공급된다. 재순환된 소모연료는 주입되는 탄화수소연료의 개질을 위한 수증기를 포함하고 있다. prereformer로부터 나오는 혼합연료는 셀 스택의 아래쪽에 위치한 발전기 부분을 지나 측면으로 분배된다. 개질공정에 필요한 열은 셀로부터 개질기로 방출되는 열을 사용하며, 일반적으로 대략 최고 1000°C에서 작동한다. 개질된 연료는 셀의 연료극(closed end)으로 곧바로 주입되며, 그곳에서 전기화학반응이 시작된다. 이 디자인은 셀 스택의 열처리에서 만족스러운 접근방법으로, 세라믹 섬유판을 사용하여 폐연료 충전부로부터 셀의 전기화학적 활성부분을 둘러싼 연료공간을 분리하고, 두 번째 세라믹 섬유판은 연소구간과 폐연료 충전부를 분리한다. 공기는 전지의 전기화학반응으로부터 발생된 열과 연소구간에서 폐연료의 연소로 열의 기여는 15% 정도이다. 공기주입튜브는 연소구간을 통과하여 위치하며, 셀 스택으로 향해 주입되는 공기는 연소구간에서 배출되는 상대적으로 뜨거운 배출가스로부터 열을 얻어 예열된다. 배출가스는 대체로 800°C에서 연소구간을 빠져나간다.

가압된 천연가스는 주입기를 통해 발전기모듈로 흘러들어가며, 이로 셀 스택에서 나오는 폐연료와 혼합되어 대략 65% 이상의 재순환 효과를 준다. 재순환된 흐름에서 주목할 만한 것은 새 연료의 수증기개질을 위해 필요로 하는 수분이 제공된다는 것이다. 내부 스택개질을 갖는 밀봉이 필요치 않는 SOFC 발전기는 개질을 위해 외부에서 수증기를 필요치 않으며 개질기의 가열을 목적으로 모든 연료는 소비된다.