

연료전지 기술현황

이진홍, 선우현범
한국가스공사

The State of the Art of the Fuel Cells

Jin-Hong Lee, Hyun-Bum ShunWoo
Korea Gas Coporation

ABSTRACT

Fuel cells are electrochemical devices that convert the chemical reaction energy directly into the electrical energy. In a typical fuel cell, gaseous fuel is fed continuously to the anode(negative electrode) compartment and the oxidant(i.e. oxygen from air) is fed continuously to the cathode(positive electrode) compartment; the electrochemical reactions take place at the electrodes to produce an electric current.

Many of the operational characteristics of fuel cell systems are superior to those of conventional power generation system because of good efficiency, environmental protection, safety, modularity etc. From those reasons, the fuel cells are considered to be the solution to the future problem of energy conversion.

The objective of this paper is to introduce the technical status of fuel cell technologies and our national project for the development of the phosphoric acid fuel cell.

1. 서론

연료전지는 천연가스, 석탄가스 등의 연료가 가진 화학에너지를 전기화학반응에 의하여 연속적으로 직접 전기에너지로 변환시키는 장치이다. 따라서 열기관이 갖는 열역학적인 제한(Carnot 효율)을 받지 않기 때문에 기존의 장치보다 열효율이 높으며 회전부분이 없기 때문에 조업중 소음이 거의 없다. 또 일반전지와는 달리 연료의 연속적인 공급이 가능하며 단위면적당 단위부피당 고출력을 얻을 수 있는 등 기존의 에너지 전환방식에 비하여 많은 장점이 있으므로 에너지 수요 및 공급부분의 넓어진 선택폭과 다양성을 배경으로 연료전지의 중요성이 커질것으로 기대되고 있다. 또한 연료전

지는 발전규모를 소형으로부터 대형에 이르기 까지 용량에 맞게 용이하게 건설할 수 있기 때문에 우리나라와 같이 에너지 자원이 빈곤한 경우에 있어서는 용도에 맞게 발전소를 건립하여 에너지 절약을 할 수 있다는 점과 건설기간이 짧고 사회경제 변화에 즉각 대응할 수 있고 무인 자동운전이 가능하고 부하변동에 대하여 빠른 대응이 가능하다는 이점이 있다.

또한 화석연료의 사용으로 대기오염이 심각해진 현상황에서 연료전지 발전장치는 기존의 발전방식에 비하여 대기오염을 거의 일으키지 않는다는 장점으로 환경보호적인 측면에서도 큰 장점을 가지고 있다.

연료전지의 구분은 여러가지 인자로 인하여 분류할 수 있는데 연료와 산화제의 조합 방식으로 직접 또는 간접 연료전지로 분류하며 전해질 종류와 작동온도에 따라 분류할 수도 있다. 전해질에 따른 분류는 수용액, 용융염, 고체전해질로 대별되며 작동온도로는 300 °C 이하이면 저온연료전지, 300 - 600 °C 이면 중온연료전지, 600 °C 이상이면 고온연료전지로 구분하며 이들의 분류를 Table 1-1에 나타내었다. 각각의 연료전지는 장단점을 가지고 있으며 이들을 Table 1-2에 나타내었으며 각 연료전지의 특성에 따른 이용분야를 Table 1-3에 나타내었다.

본고에서는 연료전지의 기본이론을 소개하고 거의 상업화가 이루어진 인산형 연료전지의 기술현황과 전망을 중심으로 소개하고자 한다.

2. 연료전지의 기본원리

일반적으로 연료전지는 Fig.2-1에서 보는바와 같이 천연가스나 석탄등의 화석연료로부터 수소를 생산하는 개질기(Reformer)와 전기화학반응이 일어나는 전지 본체(Stack) 그리고 전지에서나온 직류전기를 교류로 변환하는 전력 변환기(Inverter) 세부분으로 나눌수 있다.

수소를 태우면 수소는 공기 중의 산소와 반응하

어 물로 되고 열에너지를 방출한다. 연료전지는 이 연소반응을 전기화학적으로 일으켜 전기에너지를 얻는 것으로 물의 전기분해의 역반응에 해당한다. 연료전지의 기본구성을 보면 Table2-1과 같이 나타낼 수 있다. 이때 전기에너지는 연료 또는 산화제가 이온화하여 전지 내를 이동하고 외부로 전자가 흘러 회로를 형성 산화 생성물을 생성하는 과정에서 직접 얻어진다. 여기서 연료로는 수소 탄화수소 암모니아 등의 여러가지 물질이 가능하다.

산화 생성물은 이온화가 일어나지 않는 쪽에서 발생되므로 연료로서 수소 산화제로서 산소를 사용한다면 전해질이 산성인 경우(Table2-1 a) 수소가 이온화(H⁺)되어 산화생성물인 물은 산소쪽에서 생긴다. 전해질이 알칼리성인 경우에는(Table2-1 b) 산소가 이온화되어 물은 수소쪽에서 생성된다. 수소-산소 연료전지의 기본구조와 발전원리를 Fig2-2에 개념적으로 나타내었다.

연료전지에서 여러가지 연료와 산화제로 부터 일어나는 전기화학 반응을 Table 2-2에 나타내었다. 저온 연료전지(PEFC, AFC, PAFC)는 음극과 양극에서 실용적인 반응속도를 달성하기 위하여는 전기화학 속도를 필요로 하며 수소만이 대규모 발전용으로 유용한 연료인 반면 고온연료전지(MCFC, SOFC)는 전기화학 속도의 사용이 필수적이지는 않고 연료로서 수소 이외의 것도 사용 가능하다. 그리고 일산화탄소는 저온연료전지에서는 음극 전기화학 속도의 독으로 작용하지만 고온연료전지에서는 수소의 대용으로 작용한다.

개개의 전극반응에 대한 전체 전기화학반응 식을 Table2-2에 또 각각의 반응을 Nernst 식의 형태로 Table 2-3에 나타내었다. Nernst 식은 전지반응의 표준 전위(E⁰)와 반응물과 생성물의 부분압력(활동도)과 여러온도에서의 평형전지 사이의 관계를 나타낸다. Nernst 식에 따르면 주어진 온도에서 평형전지 전위는 더 높은 반응압력에서 증가하며 실제로 이것은 연료전지 작동에서 높은 압력이 성능을 향상시킨다. 연료전지에서 수소와 산소의 전기화학적 반응은 물을 생성하며 음극에서 탄소를 포함한 연료가 사용되면 이산화탄소가 생성된다.

2-1. 이동과정

반응물과 생성물의 물질전달을 포함한 이동과정은 연료전지에서 전극의 작동에 중요한 역할을 하게 된다. 다공성전극을 통하여 반응물 및 생성물의 낮은 이동은 분극현상을 초래하여 전지 기전력 강하의 원인이 된다. 다공성 기체확산 전극에서의 전기화학 반응을 이르기 위한 전체 과정을 Table 2-4에 나타내었다. 과정 2와 12을 제외한 모든 과정이 전극반응에 효율성을 떨어뜨리는 분극에 기여하게 된다. 확산(diffusion), 대류(convection) 그리고 이동(migration)을 포함한 모

든 이동과정은 다공성전극에서 일어나며 이들 이동과정도 전극 분극현상에 기여하며 또 전해질 농도, 온도, 반응기계의 조성, 압력 등도 기여하게 된다. 전극표면에서 반응물의 전달속도가 최대한인 경우가 전기화학 반응물의 한계가되며 보통의 경우 확산이 유효단계가 된다.

2-2. 열역학

일반적인 에너지 전환기구(즉 열기관)는 화석연료의 산화로 부터 전기적인 에너지를 얻는데 이것은 Carnot cycle에 의하여 효율에 제한을 받는다. 즉 효율(ϵ_0)은 열원의 고온 T_h와 열 sink의 낮은 온도 T_c로 고정된다.

$$\epsilon_0 = \frac{T_h - T_c}{T_h} \quad (2-1)$$

그러므로 실제적인 열기관의 최대 효율은 40%를 넘지 못한다. 연료전지의 매력적인 면 중의 하나는 효율이 Carnot cycle의 제한을 받지 않는다는 점이다.

2-2-1. 가역 열역학

연료전지에 있어서 얻을 수 있는 최대 전기적인 일은 주어진 온도 압력에서 전기화학 반응의 Gibbs 자유에너지(ΔG)의 변화로 주어진다.

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \quad (2-2)$$

여기서 n은 반응에 참여한 전자 수이며 F는 Faraday상수 E는 전지의 가역 전위이다. 표준상태에서 모든 반응물과 생성물의 경우

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (2-3)$$

이며 Table 2-2에서 주어진 모든 반응은 전기에너지와 열을 생산하는데 이용 될 수 있다.

2-2-2. 비가역 열역학

실제 연료전지의 경우 비가역적인 손실이 발생하는데 이를 Fig.2-3에 나타내었다. 여기서 보면 다음의 세가지 손실이 발생하는데 (1) ohmic 분극 (2) 농도분극 (3) 활성화 분극이 연료전지의 가역전위 보다 낮은 전위를 갖게 한다.

(1) Ohmic 분극(polarization)

Ohmic 손실은 전해질에서 이온의 흐름에 대한 방해와 전극 물질을 통한 전자기동의 방해로 부터 일어난

다. 전해질을 통한 ohmic 손실은 전해질 층을 줄이고 전해질의 이온 전도도를 높이면 되므로 줄일 수 있다. 전해질과 연료전지의 전극 모두가 ohm의 법칙에 따르기 때문에 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$\eta_{ohm} = IR \quad (2-4)$$

여기서 I는 전지를 통해 흐르는 전류이며 R은 전자적 이온적 그리고 접촉의 저항의 총합이다.

(2) 농도 분극(concentration polarization)

전극표면에서 전기화학 반응에 의해 반응물이 빨리 소비 되기 때문에 농도 분포가 형성된다. 많은 과정이 농도 분극에 관여하는데 (1) 전극 기공에서 기체상의 확산 (2) 반응물과 생성물의 용해와 용출 (3) 전해질에서 반응물과 생성물의 확산 등이다. 실제 연료전지에 있어서 농도 분극의 주된 원인은 (3)의 과정에 의한 것이라고 알려져 있다. 전극 표면에서의 물질 전달은 Flick의 제1법칙으로부터 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$i = \frac{nFD(C_b - C_s)}{\delta} \quad (2-5)$$

여기서 D = diffusion coefficient of reactants
 C_b = bulk concentration
 C_s = surface concentration
 δ = thickness of diffusion layer

한계전류밀도 i_L은 반응물이 전극에 제공하는 최대양으로 C_s=0 일때 일어난다.

$$i_L = \frac{nFD C_b}{\delta} \quad (2-6)$$

(2-5)식과 (2-6)식으로부터

$$\frac{C_s}{C_b} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad (2-7)$$

평형상태에서 반응물에 대한 Nernst식 또는 전류가 흐르지 않는 경우

$$E|_{i=0} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_b \quad (2-8)$$

전류가 흐르는 경우 표면농도가 bulk농도 보다 작은 경우 Nernst식은

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_s \quad (2-9)$$

전극에서 농도 변화에 의한 전위차 ΔE를 농도분극이라 부른다.

$$\Delta E = \eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_b}{C_s} \quad (2-10)$$

(2-7)식을 (2-10)식에 대입하면

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (2-11)$$

이것이 활성화 분극을 무시 할 수 있는 경우 농도분극이다. 즉 활성화 과전압이 농도과전압 보다 대단히 작으면 전하전달 반응이 높은 교환전류밀도를 가진다.

(3) 활성화 분극(activation polarization)

전극표면에서 전기화학 반응물이 느리면 활성화 과전압이 존재하게 된다. 다시 말하면 활성화 과전압은 전기화학 반응물과 직접 관련이 있다. 전기화학 반응에서 활성화 과전압이 약 50-100 mV 이상이면 Tafel 식의 일반적인 형태로 생각 될 수 있다.

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (2-12)$$

여기서 α는 전달계수이고 i₀는 교환전류밀도이다. Tafel식의 일상적인 형태는 다음과 같다.

$$\eta_{act} = a + b \log i \quad (2-13)$$

여기서

$$a = \frac{-2.3RT}{\alpha nF} \log i_0 \quad (2-14)$$

$$b = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad (2-15)$$

b항을 Tafel 기울기라 부르며 과전압과 전류밀도의 그림으로부터 구할 수 있다. 전기화학 반응에 대한 Tafel 기울기는 상온에서 100 mV/decade 이면 전류량이 10배 늘어나면 활성화 과전압이 100 mV 증가하는 반면 기울기가 50 mV/decade이면 전류량을 10배 늘리는데 과전압이 50 mV 증가한다는 것을 의미한다. 그러므로 전기화학 반응에서 Tafel 기울기를 줄이기 위하여는 전기

화학 촉매의 사용을 요구하게 된다. 연료전지 전극반응에서 활성화 과전압에 영향을 주는 과정은 반응물의 흡착, 이종층을 통한 전자의 전달, 생성물의 탈착 그리고 전극표면 성질이 된다.

(4) 전극 분극(electrode polarization)

활성화 그리고 농도 분극은 연료전지에서 음극과 양극 모두에 존재하게 되는데 이들 전극의 총 분극은 두 분극의 합이 된다.

$$\eta_{anode} = \eta_{act,a} + \eta_{conc,a} \quad (2-16)$$

분극의 영향으로 전극의 전위(E_{electrode})에서 새로운 전위 값으로 이동하게 된다.

$$V_{electrode} = E_{electrode} + |\eta_{electrode}| \quad (2-17)$$

음극의 경우

$$V_{anode} = E_{anode} + |\eta_{anode}| \quad (2-18)$$

양극의 경우

$$V_{cathode} = E_{cathode} - |\eta_{cathode}| \quad (2-19)$$

연료전지에서 전류가 흐를 경우 음극의 전위는 증가 하고 양극의 전위는 감소하여 전지의 전위가 강하게 된다.

(5) 전지 전위

전지전위는 전극 분극에다 IR 강하까지 생기게 되는데 즉

$$V_{cell} = V_{cathode} - V_{anode} - IR \quad (2-20)$$

또는

$$V_{cell} = \Delta E - |\eta_{cathode}| - |\eta_{anode}| - IR \quad (2-21)$$

여기서 $\Delta E = E_{cathode} - E_{anode}$ 가 되면 (2-21) 식이 연료전지에서 전류가 흐를 경우 전극 및 ohmic 분극에 의한 손실 때문에 전지전위의 감소를 보여준다. 연료전지의 연구 목적은 V_{cell} 이 ΔE 에 접근하도록 하는 일이다. 이러한 비가역성으로 인하여 연료전지의 효율을 정의하게 되는데 여러가지 효율을 Table 2-5에 나타내었다.

3. 연료전지의 개발연혁 및 현황

최초의 연료전지는 19세기 전반에 영국의 그로브 경(W.R.Grove)이 발명하였으며 1965년 3월 미국의 아폴로 우주계획에서 제미니 3호의 전원으로 사용되어 최초로 실용화 되었다. 그 후 주로 변환 특성 때문에 군사용 목적이나 우주선과 같은 소규모 연료전지가 연구되어 왔으나 1970년대의 에너지 파동 이후 대체에너지의 효율적인 전환기술의 필요성이 대두됨에 따라 민간 동력원으로 사용하기 위한 연구도 활발히 진행되게 되었다.

일반 발전용 시스템으로서의 이용을 목표로 미국의 28개 가스기업체가 모여 1967년 부터 시작한 TARGET(Team to Advanced Research on Gas Energy Transformation)계획이며 이것은 현재 National Fuel Cell Program으로 진행중이며 이 중 PC-11 및 PC-18은 각각 파이롯트 플랜트 규모의 12.5KW 및 40KW급 연료전지로서 장시간 성능시험을 무사히 완료하였다. 그후 대용량 발전용으로 4.5MW급 인산형 연료전지 시스템을 UTC, DoE, EPRI공동으로 뉴욕에 설치 운전하였다.

일본의 경우 1974년 연료전지가 Sunshine Project의 일부로 시작되었으며 연료전지 program은 1981년에 Moonlight Project로 이전되어 수행되었다. 이것은 신에너지 종합기구(NEDO, New Energy Development Organization)가 중심이 되어 Mitsubishi와 Fuji전력회사는 저압형 분산배치용, Hitachi와 Toshiba는 고압형 집중배치용 연료전지를 개발하여 성능시험을 수행하였다(Table 3-1). 또한 Moonlight Project하에서 많은 부분의 인산형 연료전지의 개발이 민간 부분에서 수행되었는데 일본의 동경전력과 미국의 UTC와의 공동연구로 4.5MW급 인산형 연료전지의 실증시험을 행하였다. 또한 일본의 천연 가스업체들도 가스의 이용을 촉진하기 위하여 연료전지의 연구개발에 참여하고 있다.

4. 연료전지 본체(Stack)의 구조

연료전지 본체의 기본 요소는 전해질상과 양쪽에 음극과 양극으로 구성되어 있다. Fig.4-1에 인산형 연료전지(PAFC), 용융탄산염 연료전지(MCFC) 그리고 고체산화물 연료전지(SOFC)의 반응기체와 생성기체 그리고 이온 전도 흐름을 나타내었다. 연료와 산화제가 각각 양극과 음극의 외부에서 흐르게 되어 연료의 전기화학적, 산화와 환원에 의하여 전기에너지를 생성시킨다. 이때 다공성 전극/전해질/반응물 계면에 삼상대가 형성하게 되어, 이 계면에서 전기화학 반응이 일어나게 된다. 이와같은 연료전지에서 반응기체는 다공성 전극의 일정부분을 벗어난 얇은 전해질 막으로 확산되어 전극 표면에서 전기화학적으로 반응을 한다. 만약 다공성 전

극이 다량의 전해질을 갖고 있으면 이 전극을 총판(Flooded) 되었다고 하며 전해질상으로 기계적 전달을 방해하게 된다. 이와같이 다공성 전극에서 전해질, 반응기체, 전극 사이에 정확한 균형이 유지 되어야만 한다. 연료전지 기술의 발전에 많은 노력이 보다 좋고 안정된 전기화학반응이 일어나도록 전해질상과 전극 구조의 개선과 전극속도를 개발하는데 기울어져 왔다. 전극에서 용해된 반응기체를 전극 표면까지 전달하는 기능뿐만 아니라 이온전달 기능을 하는 전해질과 전극이 Fig.4-1에서 보는 바와 같이 전기적으로 회로를 구성하여 전지를 완성하게 된다.

저온 연료전지(PEFC, AFC, PAFC)에서 proton 또는 hydroxyl이온 등이 전해질에서 주된 전하 전달체인 반면 고온연료전지(MCFC, SOFC)는 carbonate 이온과 산소이온이 각각 전하전달체 역할을 한다. SOFC는 약 1000 °C에서 작동하는데 그 이유는 고체전해질에서 산소이온의 전달속도가 고온에서 빠르기 때문이다. 연료전지의 본체는 기계적 단위전지를 전기적으로 연결시킨 것을 말하며 대강의 개략도를 Fig.4-2에 나타내었다. Fig.4-2의 단위전지는 흡이 파진 양극 분리판(ribbed bipolar separator plate)으로 연결되어 있는데 이것은 두가지 주된 기능을 가지고 있다. 첫째는 전류집합체로서 각 단위전지 사이를 전기적으로 연결 시켜주며 둘째는 반응기체 분리 역할로서 산화제와 연료의 통로를 제공해 준다. 그러므로 양극 분리판은 전기전도체임과 동시에 기체가 통과하지 못하는 성질을 가져야한다. 흡이 파진 통로는 전극의 뒷면에 반응기체의 일정한 분포를 가지게 하며 다공성 전극을 기계적으로 지지 해주는 역할을 하게된다. Fig.4-2에 나타나 있듯이 연료와 산화제 흐름을 서로 직각이 되게 하였으며 전류흐름과 기체 흐름 방향도 직각이 되게 하였으며 다른 설계도 사용될 수 있다. 이들 각 요소(전극, 전해질, 분리판, 전기집전체 등)에 사용되는 재료의 물리화학적 그리고 열 기계적 성질은 연료전지의 작동온도와 수명에 크게 좌우된다. 상온에서 액체상의 전해질은 작동온도가 약 200 °C 또는 그 이하로 제한되는데 그 이유는 고온에서 높은 증기압과 분해 때문이다.

연료전지 본체는 이와같은 일련의 단위전지를 Fig.4-3과 같이 적층하여 원하는 출력을 얻도록 만든다.

5. 연료 개질 장치

연료전지에서 연료개질공정이란 천연가스, 메탄올, 납사와 같은 탄화수소를 수소로 변환시켜 연료전지 본체(fuel cell stack)에서 요구하는 수소를 공급하는 공정을 말한다.

탄화수소로부터 수소를 제조하는 방법에는 크게 수증기개질(steam reforming), 부분산화법(partial oxidation) 그리고 열분해법(pyrolysis)이 있는데 이중 경

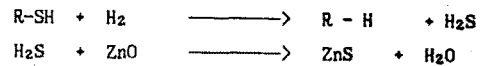
제적인 방법으로는 천연가스의 수증기개질법이 많이 사용되고있다. 여기서는 수증기개질에 의한 연료개질공정 전반에 관한 개요와 현재 개질기 개발과 관련된 기술 개발현황을 살펴 보고자 한다.

5-1. 연료 개질 공정

연료개질공정은 천연가스, 납사등과 같은 탄화수소로부터 불순물(주로 황성분)을 제거하는 전처리 공정(탈황반응), 탄화수소와 수증기를 반응시켜 수소와 일산화 탄소를 생산하는 수증기개질반응 그리고 일산화 탄소를 수소로 변환시키는 후처리 공정(변성반응)이 있다.

5-1-1. 전처리 공정

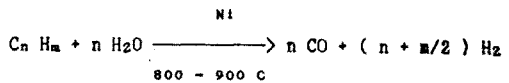
수증기 개질반응은 주로 니켈(Ni)을 주 활성성분으로 하는 촉매에의해 이루어 지는데, 이러한 Ni는 황에의해 활성이 저하되는 피독현상을 일으킨다. 따라서 수증기 개질반응을 수행하기전 연료(탄화수소)중에 함유되어 있는 황을 제거할 필요가 있는데 이탈황반응은 다음과 같은 수침반응에의해 이루어진다.



이 반응에의해 황화합물(R-SH)은 Co - Mo 계의 촉매에의해 H₂S로 변하고 ZnO촉매하에서 ZnS로 변하여 흡착 분리된다.

5-1-2. 수증기 개질반응

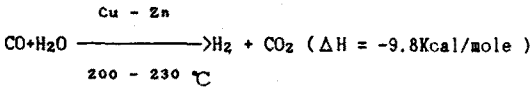
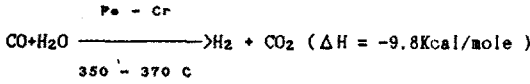
수증기 개질반응은 황성분이 제거된 원료를 약 800 - 900 °C 의 반응기에서 수증기와 반응을 시켜 CO와 H₂를 생성시키는 공정을 말한다.



이때 반응은 고온(800 - 900 °C)에서의 흡열반응(CH₄의 경우; ΔH = 49.2 Kcal/mole)이므로 외부에서 반응열을 공급하는데, 보통은 버너로 스택에서 미반응하여 재순환되는 수소를 태워 열을 공급한다. 생성된 CO 그리고 여분의 수증기는 약 800 - 900°C 이므로 열교환기를 거쳐 200 - 250°C 로되어 변성 반응기로 보낸다.

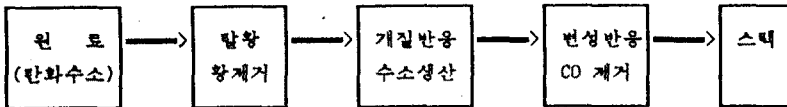
5-1-3. 후처리 공정

수증기 개질반응에서 생성된 CO는 연료전지 본체에서 사용하고 있는 백금촉매에 피독현상을 일으켜 백금촉매의 활성을 급격히 떨어 뜨리게 되므로 CO의 함량을 1 vol% 이하로 떨어뜨려야 한다. 이와같이 후처리 공정은 개질기에서 생성된 가스중 CO를 다음의 반응에 의해 수소와 CO₂로 전환시키는 변성 반응을 가리킨다.



전환 반응은 350 - 370°C 에서 반응을 시키는 고온 전환 반응과 200 - 250°C 에서 반응을 시키는 저온 전환 반응이 있는데 온도가 낮을수록 반응속도는 감소하는 반면 CO의 전환율은 높아진다. 전환 반응기를 거쳐 수소를 다량 함유하여 CO가 1%이하가 되면 이것을 스택의 anode로 보낸다.

이상에서 살펴본 연료처리공정을 간략하게 나타내면 다음과 같다.



5-2. 연료 개질 시스템의 개발 현황

연료 개질 시스템의 개발 경향은 크게 두가지로 구분되는데 각각을 간단히 알아보면 다음과 같다.

5-2-1. 수증기 개질 반응용 촉매 개발

최근의 수증기 개질 반응용 촉매의 개발은 현재의 단점을 극복하는 방향으로 진행하고 있다.

* Lanthanide계 촉매를 함유한 내황성 촉매의 개발

* Sintering 에 강한 내열성 촉매의 개발

* 담체의 안정화를 통한 carbon deposit 방지 촉매 개발

5-2-2. 수증기 반응 개질기 개발

1) 열전달 향상 및 균일한 온도 분포

- 병류와 향류의 혼합
- Finned Heat Pipe의 이용
- 원료 혼합물의 superheating

2) 부피를 축소 한 Compact 구조

- 이중관식 반응관을 반응기내에 환형으로 설치한 compact형 구조

3) 부하 응답성 향상

- 직접가열과 간접가열 방식의 혼용에 의한 기동시간(start up)의 단축

4) 안정성 향상

- 개질 시스템의 최적 제어물 개발하며, 고려해야 할 시스템의 interaction은 다음과 같다.

* 개질기에서 스택의 anode에 공급하는 수소의 양에 따라 cathode에 공급해야 할 공기 및 냉각매체의 양

* 스택에서 미반응한 수소를 개질기의 반응에 필요한 열원으로 이용할 경우 개질기의 온도에 따라 recycle되는 미반응 수소와 보조 연료 공급량 및 버니에 공급되는 공기의 양

* 개질기에서 필요로 하는 수증기의 양과 스택에서 얻어지는 열원으로 공급할 수 있는 수증기의 양, 그리고 이들의 차이에 해당하는 수증기를 공급해야 할 보일러의 공급량 등이다.

5-3. 향후 연구동향

반화수소로부터 수소를 얻어내는 개질기는 기존의 석유화학 공장에서 흔히 볼 수 있는 장치이나 연료전지용으로 유공기술연구소에서 국제과제로 천연가스 개질기의 연구개발을 담당하고 있으며 상당한 성과가 이루어져 곧 연료전지용 개질기의 국산화가 이루어질 것으로 기대된다.

6. 전력변환 장치

6-1. 연구동향

연료전지용 전력변환장치는 stack에서 나오는 직류전원을 교류전원으로 바꾸는 장치로서 지금까지 국내에서는 개발된 것이 없다. 따라서 국내의 산업용 전력변환장치 기술과 신기술의 접합이라 할 수 있다. 현재 국내 기업과 학계에서 연구개발 중이며 1993년에는 국내의 기술로 개발되어 시제품이 출현할 것으로 기대된다.

연료전지 발전시스템은 특성상 저전압, 대전류가 되므로 효율을 높이기 위하여 고전압 대전류화 되어야 한다. 지금까지 검토된 것을 보면

1) Chopper회로를 구성하여 DC - DC 승압한 후

교류로 변환하는 방법

- 2) Stack의 출력전압을 그대로 변환 후 변압기를 사용하여 최종출력 단계에서 승압하는 방법
- 3) 일반전원용으로 사용하기 위하여 전력계통선과 연계운전 방법도 동시 연구개발 중이다.

특히 연료전지용 전력변환장치는 적정 전력소자를 선택하여 전력손실을 최소로 한 고효율을 얻어야 함과 동시에 신뢰성과 경제성을 구비하여야 한다.

6-2. 연료전지용 전력 변환장치의 특징

연료전지용 전력변환 장치는 stack의 출력량대로 중속운전하는 직, 교류 변환기능과 개질기, stack과의 연계운전에 따른 보호기능 및 제어기능을 포함한다. 이러한 전력변환 장치는 연료전지 발전시스템의 최종효율에 직접적인 영향을 주며 시스템의 연계운전방법에 따라 stack의 성능 및 수명에 영향을 미친다. 그러므로 연료전지용 전력변환장치는 개질기와 stack의 운전특성과 발전특성을 고려하여 설계하여야 하는 점이 기존의 산업용 전력변환 장치와 다른점이다.

전력부하의 급증시 개질기에서는 부하에서 feedback된 신호에 따라 신속한 반응이 필요하다. 이때 신속한 반응이 어려운 경우 stack에 공급되는 연료가 부족하여 stack에 손상을 주게 된다. 그러므로 전력변환 장치 부분에서는 이러한 모든 사항을 고려하여 보호장치와 부하전류 제어장치를 포함하여 설계되어야 한다.

따라서 요구되는 성능 및 설계시 고려되어야 할 사항을 보면 다음과 같다.

- 1) 연료전지의 발전시스템의 효율을 높이기 위하여 90%이상의 효율을 가져야 한다.
- 2) 고조파 함유율은 전력계통선 연계시 기존의 전력계통선에 방해를 주지 않기위하여 3%이내로 한다.
- 3) 전압변동율은 10% 이내로 한다.
- 4) 정격 출력 주파수는 상용주파수인 60Hz로 한다.
- 5) 계속기능(전압, 전류, 전력)과 경보기능(과전류, 과전압, 과부하, 과열)이 있어야 한다.
- 6) 보호방식 및 제어장치 기능이 있어야 한다.
 - 과전류에 대한 전류제한 기능
 - 인버터 고장시 인버터 내부에서의 차단기능
 - D.S.P.에 의한 최적제어
- 7) 소음 및 E.M.I. noise 규제가 있어야 한다.

연료전지용 전력변환장치의 구성도 및 운전, 제어도를 Fig. 6-1에 나타내었다.

6-3. 향후 연구동향

연료전지용 전력변환장치는 대용량이므로 3상 인버터 시스템으로 설계 되어야 하며 용량의 증대 및 고장시를 대비 병렬운전 시스템으로 연구개발 되어야 한다.

전력변환장치의 3상 설계방법은 국내의 축적된 기술어건으로 충분할 것으로 생각하며 병렬운전 시스템의 경우 효율이 저하될 우려가 있으므로 병렬운전시에도 90%이상의 효율이 유지되도록 하여야 한다.

반도체 소자산업의 발달로 최적의 전력소자 선택의 기회가 많아졌으며 또한 전장 관련장치의 개발로 인하여 국내의 반도체 산업에도 활기를 줄 수 있을 것으로 생각된다.

지금까지 국내 산업용 인버터 제조기술과 제어이론을 활용 새로운 회로를 구성하면 연료전지 발전시스템용으로 적합한 전력변환 장치가 개발될 것으로 기대된다.

7. 연료전지 개발 국책연구과제

우리나라에서도 대체에너지 실용화를 위한 기초 연구를 마무리하고 세계적으로 실용화가 확립된 분야 중 경제성이 있는 기술의 상당부분을 국내기술로 실용화 시킴으로서 국내 총에너지 수요 중 대체에너지 공급 비중을 3%수준으로 제고하는 목적으로 대체에너지 기술 범국가적 연구사업으로 책정하여 동력자원부가 대체에너지 기술개발계획을 수립하고 에너지 관리공단이 추진주체가 되어 수행 중에 있다.

계획의 목표는 대체에너지 실용화를 위한 기초연구를 수행함과 동시에 경제성이 높은 대체에너지 기술의 실용화 추진이라는 취지로서 개발계획기간은 1988년부터 2001년까지로 되어 있으며 단계별 추진전략은 Table 7-1에 나타내었다. 이 계획 중 연료전지 개발이 과제로 선정되어 1989-1993년동안 40KW급 인산형 연료전지 개발에 총력을 기울이고 있다. 기술개발목표는 Table 7-2에 나타내었다.

40KW급 연료전지개발의 추진체계를 Fig. 7-1에 나타내었으며 범국가적 연구사업 추진주체는 에너지 관리공단이 맡고 호남정유는 stack부분을 (주)유공은 천연가스 개질기를 금성산전은 전력변환장치를 한국가스공사는 연구종합기관으로 연료전지 종합시스템 구성을 맡아 연구를 수행하고 있으며 1993년에 연구가 완결될 수 있도록 박차를 가하고 있다.

8. 결론

새로운 전력변환 장치인 연료전지는 미래의 대체에너지원으로 각광을 받을 것으로 기대되고 있다. 미국과 일본과 같은 선진국에서는 연료전지 연구개발에 많은 투자가 이루어져 인산형 연료전지의 경우 상용화 단계에 이르고 있다. 우리나라의 경우에도 뒤늦게 연료전

지가 국책과제로 선정되어 90년대 중반에 인산형 연료 전지의 개발 및 보급을 목표로 연구개발에 박차를 가하고 있는 것은 다양한 일이며 앞으로도 계속 산학연 협동으로 연료전지의 연구가 계속 진행되어 조속히 선진 국가의 기술격차를 줄여 나아가야 되겠다.

참고문헌

1. K.Kinoshita, F.R.Mclarnon and E.J.Cairns, "Fuel Cells A Handbook", Lawrence Berkeley Lab. Under Contract No. DE-AC03-76SF00098 (1988).
2. J.O'M. Bockris and S. Srinivasan, "Fuel Cell : Their Electrochemistry", McGraw-Hill, Inc. (1969).
3. A.J. Appleby and F.R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
4. A.Fickett. "Handbook of Batteries and Fuel Cells", McGraw-Hill Book Co., New York, NY (1984).
5. H.A. Liebhafsky and E.J. Cairns, "Fuel Cells and Fuel Batteries", John Wiley and Sons, Inc., New York, NY (1968).

Table 1-3. Application of fuel cells.

Application	Important Parameter	Typical Size
Utility * peaking * intermediate * baseload	Life-cycle cost	5-1000 MW
Cogeneration	Overall efficiency Quality of waste heat	1-50 MW
On-site	Reliability	40-400 KW
Propulsion	Weight, initial cost	15-60 KW
Portable	Weight, ruggedness	<2 KW
Space	Weight, volume	25-100 KW

Table 2-1. Process concept of fuel cell.

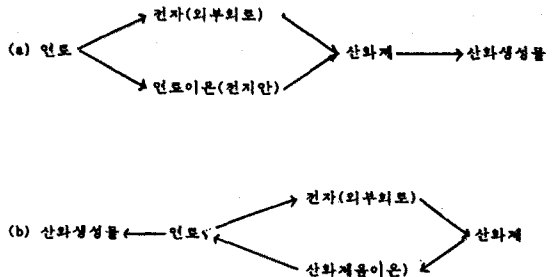


Table 2-2 Typical electrochemical reactions in fuel cells.

Fuel Cell	Anode Reaction	Cathode Reaction
Proton Exchange	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
Alkaline	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
Phosphoric Acid	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
Molten Carbonate	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$
Solid Oxide	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$

Table 1-1. Classification of fuel cells with temperature and electrolyte.

Electrolyte Temperature	Alkali	Phosphoric acid	Molten carbonate	Solid oxide
25-100°C	Hydrogen	Hydrogen	Hydrogen	about 1000°C
Fuel	Hydrogen	Hydrocarbon (e.g. NG, Methanol, Naphta)	Carbon monoxide, Hydrocarbon, Coal gas	Hydrogen, Carbon monoxide, Hydrocarbon, Coal gas
Oxidant	Oxidant	Air	Air	Air

Table 1-2. Advantages and disadvantages of various fuel cells.

Fuel Cell	Advantages	Disadvantages
PEFC	<ul style="list-style-type: none"> CO₂-rejecting electrolyte non-volatile polymer electrolyte corrosion and materials problems are minimal 	<ul style="list-style-type: none"> requires high Pt loading CO is an anode poison H₂O management is a problem requires high-cost ion-exchange membrane H₂ is only suitable fuel for direct oxidation
AFC	<ul style="list-style-type: none"> wide range of potential electrocatalysts Low-cost electrocatalysts than PAFC 	<ul style="list-style-type: none"> does not reject CO₂ carbonaceous fuels are not suitable
PAFC	<ul style="list-style-type: none"> CO₂-rejecting electrolyte high overall fuel efficiency in on-site cogeneration application 	<ul style="list-style-type: none"> H₂ is only suitable fuel for direct oxidation CO is an anode poison use high-cost electrocatalysts irreversible O₂ kinetics low-conductivity electrolyte
MCFC	<ul style="list-style-type: none"> electrode kinetics are fast high grade heat available CO is a usable fuel potential cost advantage over PAFC high efficiency direct reforming of fuel in cells is feasible 	<ul style="list-style-type: none"> material problems related to life and mechanical stability low sulfur tolerance CO₂ source required for cathode
SOFC	<ul style="list-style-type: none"> high-grade heat available CO is a usable fuel electrode kinetics are fast external reforming of fuel not required high system efficiency CO₂ recycling not required no electrolyte management problem electrolyte composition is invariant 	<ul style="list-style-type: none"> high-cost fabrication process high temperature presents severe constraints on cell materials relatively high electrolyte resistivity

Table 2-3. Fuel cell reactions and the corresponding Nernst equation.

Cell Reaction ^a	Nernst Equation
$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	$E = E^0 + (RT/2F) \ln [P_{H_2}/P_{H_2O}] + (RT/2F) \ln [P_{O_2}^{1/2}]$
$H_2 + 1/2O_2 + CO_2(c) \rightarrow H_2O + CO_2(a)$	$E = E^0 + (RT/2F) \ln [P_{H_2}/P_{H_2O}(P_{CO_2})] + (RT/2F) \ln [P_{O_2}^{1/2}(P_{CO_2})]$
$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$	$E = E^0 + (RT/2F) \ln [P_{CO}/P_{CO_2}] + (RT/2F) \ln [P_{O_2}^{1/2}]$
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$	$E = E^0 + (RT/8F) \ln [P_{CH_4}/P_{H_2O}^2 P_{CO_2}] + (RT/8F) \ln [P_{O_2}^2]$

a = anode, c = cathode

^a The cell reactions are obtained from the anode and cathode reactions listed in Table 2-2.

Table 2-4. Process involved in the overall electrochemical reaction in porous fuel cell electrodes.

step	process	type
1	Transport of reactant to gas/electrolyte interface	Physical
2	Dissolution of reactant in electrolyte	Physical
3	Transport of reactant through electrolyte to electrode surface(double layer)	Physical
4	Pre-electrochemical homogeneous or heterogeneous chemical reaction	Chemical
5	Adsorption of electroactive species onto electrode	Chemical
6	Surface migration of adsorbed species	Physical
7	Electrochemical reaction involving electrically charged species	Electrochemical
8	Post-electrochemical surface migration	Physical
9	Desorption of products	Chemical
10	Post-electrochemical reaction	Chemical
11	Transport of products away from electrode surface	Physical
12	Evolution of products from electrolyte	Physical
13	Transport of gaseous products from electrolyte/gas interface	Physical

Table 2-5. Fuel cell efficiency definitions.

Efficiency parameter	Symbol	Remarks
Thermal	$\epsilon_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$	Gibbs free energy change
	$\epsilon_v = \frac{V}{E}$	enthalpy change
Voltage	$\epsilon_v = \frac{V}{E}$	actual cell voltage
	$\epsilon_{th} = \frac{dQ}{\dot{m} \cdot \Delta H}$	thermodynamic cell voltage
Current	$\epsilon_i = \frac{I}{I_0}$	actual current
	$\epsilon_{ec} = \frac{dQ}{\dot{m} \cdot \Delta H}$	current equivalent of reactant molar flow rate
Electrochemical	$\epsilon_{ec} = \frac{dQ}{\dot{m} \cdot \Delta H}$	do energy produced
	$\epsilon_{ec} = \frac{dQ}{\dot{m} \cdot \Delta H}$	enthalpy change
Heating value	$\epsilon_{th} = \frac{\Delta H}{\Delta H_0}$	enthalpy change of cooxidizable species
	$\epsilon_{th} = \frac{\Delta H}{\Delta H_0}$	heat energy available by cooxidation of fuel
Fuel cell	$\epsilon_{fc} = \frac{dQ}{\dot{m} \cdot \Delta H}$	do energy produced
	$\epsilon_{fc} = \frac{dQ}{\dot{m} \cdot \Delta H}$	LHV of gaseous fuel to fuel cell
Fuel processor	$\epsilon_{fp} = \frac{LHV \text{ of gaseous fuel from fuel processor}}{LHV \text{ of raw fuel into fuel processor}}$	
	$\epsilon_{fp} = \frac{AC \text{ power out}}{DC \text{ power out}}$	
Power conditioner	$\epsilon_{pc} = \frac{AC \text{ power out}}{DC \text{ power out}}$	
	$\epsilon_{pc} = \frac{AC \text{ energy out}}{HVY \text{ of raw fuel into fuel processor}}$	
Fuel cell system	$\epsilon_s = \frac{AC \text{ energy out}}{HVY \text{ of raw fuel into fuel processor}}$	
	$\epsilon_s = \frac{total \text{ electrical energy} + cogeneration \text{ heat}}{HVY \text{ of raw fuel into fuel processor}}$	
Fuel cell system*	$\epsilon_{s/n}$	

* with waste heat utilization for additional electricity and cogeneration heat
 HVY = higher heating value
 LHV = lower heating value
 U = fuel utilization

Fig. 2-1. Fuel cell power generating system.

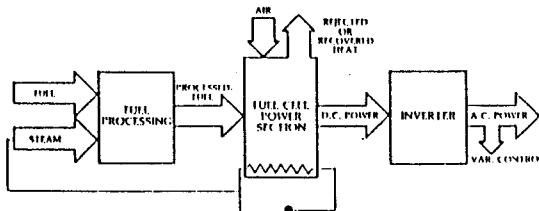


Table 3-1. Fuel cell goal Japanese Moonlight Project.

1 MW Phosphoric Acid Fuel Cell System		
	Dispersed Generation (low-pressure type)	Central generation (high pressure type)
Main contractors	Mitsubishi, Fuji	Mitsubishi, Toshiba
Fuel	natural gas	natural gas
AC electrical output	1000 KW	1000 KW
Overall efficiency(HHV) (with cogeneration)	40% (50-65%)	42%
Cooling method	water-cooled	water-cooled
Operational mode	unattended, automatic	one-man control
DC-AC inverter	self-commutated	self-commutated
Fuel processor:		
Type	catalytic cooxidation	pressurized cooxidation
Efficiency	85-90%	85-90%
Fuel cell stack:		
Operating pressure	4.87 ata	8.8-7.7 ata
Operating temperature	190°C	205°C
Y-I characteristics	200 mA/cm² at 0.7V	220 mA/cm² at 0.72V
Platinumloading	4g/KW	4g/KW
Contaminant levels:	NOx < 20 ppm < 0.12 g/KWh SOx < 0.1 ppm	NOx < 30 ppm < 0.12 g/KWh SOx < 0.1 ppm
Noise level at plant boundary	45 db at plant boundary	55db
Power response:		
Cold start to standby	< 4 h	< 4 h
Normal operating range	25-100% rate power	25-100% rated power
Min. to Max. power	< 1 min	< 1 min
Normal plant shut down	1 h	1 h
Emergency stop	< 1 min	< 1 min
Predicted module life	40,000 h	40,000 h

Table 7-1. 범국가적 연구사업의 단계별 추진 전략

제 1 단계('88-'91)	제 2 단계('92-'96)	제 3 단계('97-2001)
연구개발 기반구축	연구개발 능력강화 실용화 기반 구축	연구개발 사업 및 기초연구 마무리 실용화 확대 추진

Table 7-2. 40KW급 인산형 연료전지 기술개발 목표

기술사항	목표치
출력	40 KW
발전효율(HHV)	40% 수준
중합효율(일회수시)	80% 이상
백금사용량	6.5 mg/W 이하
시스템 예측수명	40,000시간
사용연료	도시가스(LNG)

Fig. 2-2. Principle of phosphoric acid fuel cell.

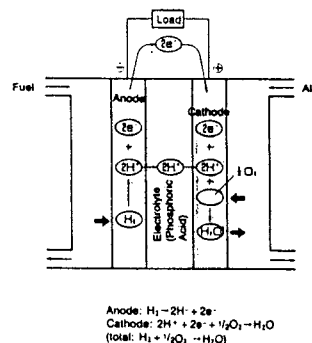


Fig. 4-1. Schematic representation of typical fuel cell showing the reactant/product gases and ion-conductive flow paths for PAFCs, MCFCs and SOFCs.

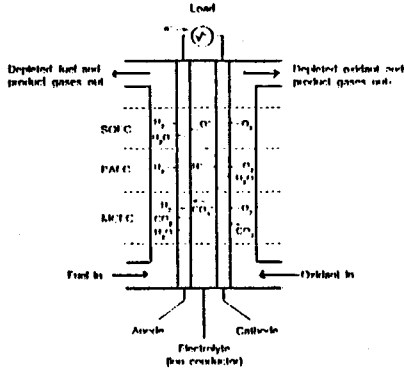


Fig. 2-3. Current-cell curve of various type overpotentials.

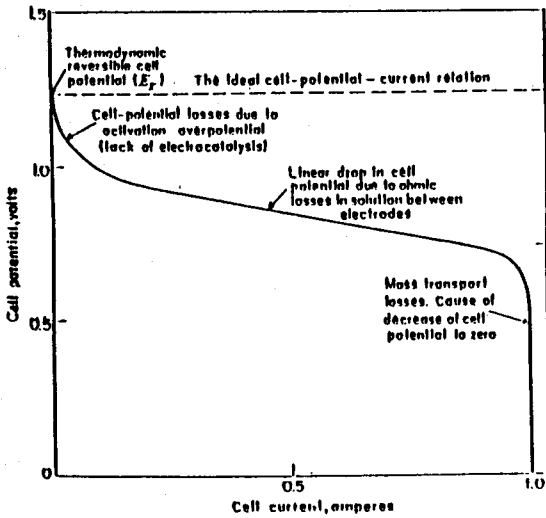


Fig. 4-3. Stack structure



Fig. 4-2. Unit cell structure

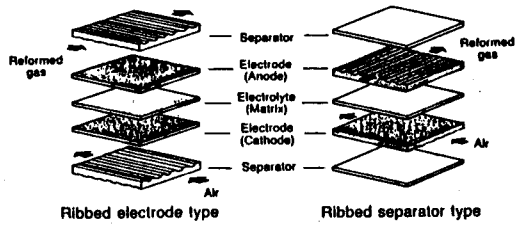


Fig. 6-1. Block diagram of Inverter for fuel cell

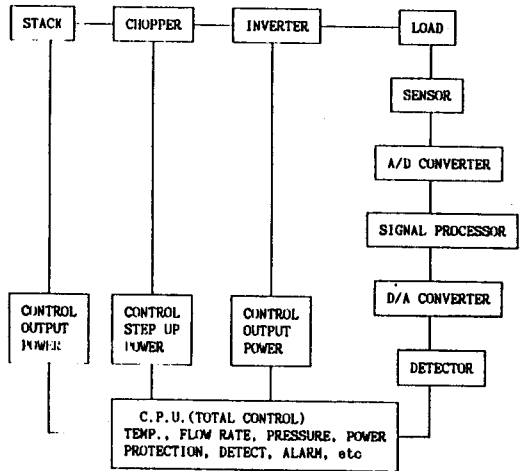
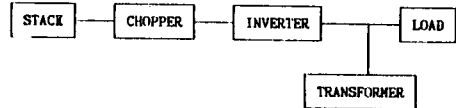


Fig. 7-1 40KW급 인산염 연료전지 기술개발 추진 계획

분야	기간	'90	'91	'92	'93	비고
연료전지						
개발비용기 회석 및 공성 최적화		→				유니스트
5KW급 NG 기립시스템 개발			→			
40KW급 NG 기립시스템 개발				→		
STACK 개발						
STACK 전체의 기본설계		→				한국정유공사 연구소
5MW급 전지 설계 및 STACK HEAT CONTROL, 연구			→			
40KW급 STACK 운전 조건의 최적화 연구				→		
전력변환 장치						
10KVA급 인버터 제품 제작		→				금성안전
40KVA급 인버터 제품 제작			→			
40KVA급 완제품 시위 운전				→		
종합완성 및 운전연구						
종합시스템 구성연구			→			한국정유공사
40KW급 완제품 도입 및 시험운전				→		
인산염전지 각부분 연결 시험운전					→	
시스템 종합 운전연구					→	