

고효율 연료전지발전

김 영 택

(한전기술연구원 발전연구실장)

1. 머릿말

현재 발전방식으로 넓게 사용되고 있는 화력발전과 원자력발전은 化石에너지와 核에너지를 熱에너지로 변환시켜 電氣에너지로 만드는 방식이나 연료전지발전은 연료중의 화학에너지를 직접 電氣에너지로 변환시키는 방식으로 에너지변환율이 높다.

연료전지가 일반전지와 다른점은 건전지와 축전지에서는 起電反應을 일으키는 活物質을 전지에 內藏해 두는데 비해 연료전지는 起電反應을 일으키는 活物質을 외부에서 연속공급하는 점으로 일반전지와 같은 充電容量의 제한을 받지 않는다. 또한, 大氣汚染이나 騒音等の 公害가 적어 需要地부근에 설치할수 있으므로 送電設備費 및 送電損失을 줄일수 있고, 排熱利用이 容易하므로 에너지利用效率를 더욱 높힐수 있다. 그외, 설비전체를 모듈(Module)화 할수 있어 現場에서의 設置工事が 쉽고, 容量의 増設도 容易하므로 電力需要增加에 유연하게 對處할 수 있을 뿐 아니라 數秒內에 出力増減이 가능하므로 負荷의 급격한 변화에도 적용할수 있는 등의 長點이 많아 현재 미국, 일본을 비롯한 선진외국에서의 技術開發이 활발하다.

本文에서는 연료전지발전시스템中 發電部分인 電池本體에 관한 反應 및 變換效率等の 基礎理論을 解説하고자 한다.

2. 燃料電池 發電의 原理

그림 1은 수소와 산소(공기)를 反應物로 하고 酸水溶液을 전해질로 하는 연료전지의 발전원리를 나타낸 것으로 전극에서의 화학반응은 다음과 같다.

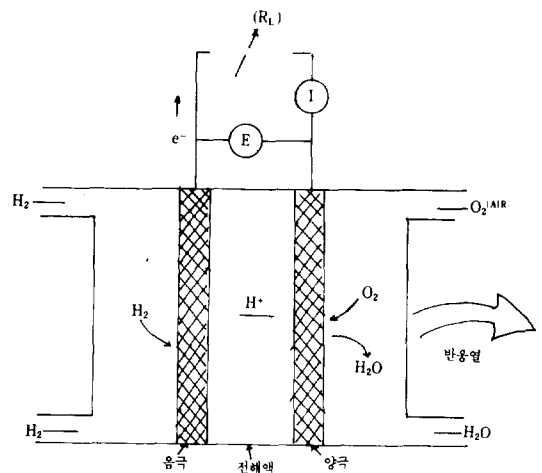
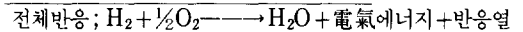
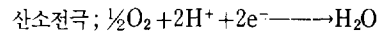
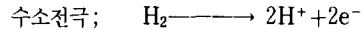


그림 1 연료전지발전 원리도

3. 燃料電池發電의 種類 및 開發現況

연료전지발전은 사용하는 전해질의 종류에 따라 表1과 같이 분류할수 있다.

알카리형은 미국에서 유인우주선의 전원 및 식수원으로 개발되었으며, 군사용 잠수정등의 특수용으로 사용되고 있다.인

표 1. 燃料電池發電의 種類

種類 區分	磷酸型	알카리형	溶融炭鹽型	고체電解質型
電解質材料	磷酸(H ₃ PO ₄) 용액	수산화리튬 (KOH) 용액	용해상태의 알카 리 탄산염(탄산리 튬 Li ₂ CO ₃)	질코니아(Zr O ₂), 세리아 (CeO ₂) 등
作動溫度	120~220°C	常溫~100°C	650°C~750°C	800~1000°C
燃 料 (反應物質)	水素(탄산가 스 함유)	純水素(탄산가 스 함유不可)	水素, 一酸化炭 素	水素, 一酸化 炭素
燃料의 原料	천연가스, 메타 납사까지의 輕 質油	電解工業副生 水素水의 分 解(熱化學法)	石油, 天然가스, 石炭	
效 率	40%	60%	45%(50%)	50%(60%)
비 고	石炭 가스도 使 用可能	燃料電池本體 의 效率	메타납도 사용가 능(廢利用터보 一壓縮機使用 경우 50%까지 效率上昇)	메타납도 사용 가능(廢熱利 用터보一壓縮 機使用 경우 60%까지 效 率上昇)

산형은 현재 대규모 상용화를 위해 개발이 활발하여 1990년
대 실용화가 예상되고 있으며 응용탄산염형과 고체전해질형
은 초기개발단계로서 고온재질의 내구성이 실용화의 문제점
으로 되고 있다.

表2. 는 연료전지발전의 개발현황을 나타낸 것이다.

표 2. 燃料電池 發電開發 現況

研究開發主体	目 的	規 模	場 所	試 驗 期 間
美國 GE社 美國 UT社	宇宙開發計劃(제미니, 아폴로)의 宇宙船用	小規模	宇宙船에 搭載	1965~1972
美國 UT社	實用規模의 開發	1000kW	UT社 工場內	1977~1978
美國 UT社	가스利用 擴大	12.5kW	31地點 65機試驗	1971~1976
日本 가스會社		40kW	31個社 49機供給	1977~現在
美國 UT社 Con.Edison社 日本 東京電力	分散型 電源用	4800kW	뉴욕 發電所內	1982~1984
			五井 發電所內	1982~1985
日本 NEDO	分散型 및 火力 發電代替用	1000kW	中部電力 및 關西 電力 發電所內	1984~1988
日本 東京電力	需要地密着型開發	200kW	빌딩熱併合 發電用	1986~1989
日本 關西電力 日本 大阪 가스	需要地密着型開發	200kW	빌딩의 熱併合 發電用	1986~1990

4. 燃料電池發電效率

가. 物質이 가진 에너지

성질이 다른 두물질이 反應하게 되면 에너지가 발생하여
系外로 방출하게 된다. 다음과 같은 反應을 생각해 보자.

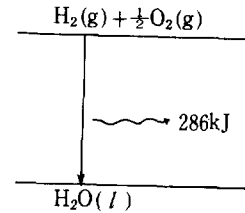
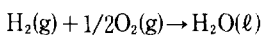


그림 2. 수소와 산소의 反應으로 물이 생성하는 에너지
변화

上記 反應은 수소가 연소하여 물이 생성하는 反應으로
일반적인 조건에서는 좌에서 우측으로 진행되며 반대로는 진
행되지 않는다. 上記 反應이 25°C에서 일어난다고 하면 생
成하는 물 1mol당 286KJ의 에너지가 反應系外로 放出하
게 된다. (그림2. 참조) 이는 수소가스와 산소가스가 각각
존재하는 狀態보다 물의 狀態가 에너지레벨(Level)이 낮
기 때문이며 이 에너지의 差를 엔탈피변화(ΔH)라고 하며
反應各成分이 標準狀態(壓力 1氣壓에서 물질이 안정한
상태)에 있는 경우에는 標準엔탈피변화(ΔH°)라고 하며
反應系로 부터 에너지가 방출될 경우에는 一部分을 붙여 Δ
H° = -286KJ/mol이 된다. 이 엔탈피변화가 모두 熱에너
지로 변환한다면 물 1mol당 286KJ의 熱을 얻을수 있으며,
이 熱로써 증기를 發生시켜 발전하는 熱機關의 에너지변환
效率은 열역학제2법칙에 의해 carnot效率 εc를 구할 수
있다. T_h를 熱機關의 최고온도, T_c를 최저온도라고 하면

$$carnot\ 效率\ \epsilon_c\ 是\ \epsilon_c = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

T_h = 773K(500°C), T_c = 298K(25°C)의 경우 carnot
效率은 61%가 되어 발생한 熱에너지의 약40%가 이론적
인 손실이 됨을 알수 있다.

엔탈피의 변화를 모두 熱에너지가 아닌, 일로 변환시킬 수
있다. 上記 수소와 산소의 反應이 可逆過程(反應이 平
衡狀態에서 서서히 진행되는 理想過程)으로 진행 된다면
ΔH° = -286KJ/mol중 237KJ/mol은 有効일이 되며 나
머지 49KJ/mol은 可逆過程에서의 熱發生으로 변환다.
(그림3. 참조) 즉, 수소의 연소반응으로 49KJ/mol 만큼의
熱發生은 피할수 없으나 電氣等과 같은 일에 最大한 237
KJ/mol의 에너지가 변환될수 있다. 이경우의 效率은 83%
(=237KJ/mol / 286KJ/mol)가 되며 前者의 熱에너지를
이용한 변환효율 61%와 비교하여 큰값임을 알수 있다.

可逆過程에서의 최대일을 자유에너지(ΔG)라고 하며, 可
逆過程에서 發生하는 熱을 온도(T)로 나눈 값을 엔트로
피변화(ΔS)라고 한다. 수소, 산소反應에서의 ΔG, ΔS

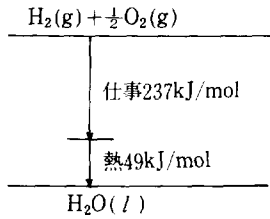


그림 3 수소·산소 반응으로 물이 생성할 때의 일과 열은 표준상태, 25°C에서 $\Delta G^\circ = -237\text{KJ/mol}$, $\Delta S^\circ = -163\text{J/mol}\cdot\text{K}$ 가 된다.

以上을 종합하면 다음식과 같이 된다.

物質의 에너지변화 = 일 + 熱

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S$$

표준상태에서는

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T \Delta S^\circ$$

여기서 자유에너지변화 ΔG° , 즉 최대일을 이론적으로 100%전력으로 변환시킬수 있는 방식이 電氣化學시스템, 즉 電池이다. 表3. 은 각종 연료의 산화반응시 ΔH° , ΔS° , ΔG° 및 연료 1g당 최대일 $\Delta G^\circ/M$ (M은 분자량)을 나타낸 것이다. 表3. 에서 수소는 1mol 당으로 비교하면 다른 연료에 비해 큰利點이 없으나 연료 1g당으로 비교하면 다른 연료에 비해 최대의 일 즉 전기에너지를 가장 많이 얻을 수 있음을 알수있다. 수소의 이러한 장점이외에, 反應의 容易性때문에 연료전지발전용 연료로 수소를 사용하고 있다.

表4은 常溫에서 1500°K까지의 反應온도에 따라 ΔH° , ΔS° , ΔG° 의 값을 나타낸 것으로 ΔH° , ΔG° 는 온도에 따른 변화가 심하지 않으나 ΔG° 는 高溫일수록 절대값이 적게 된다. 연료전지의 경우 ΔG° 의 절대값이 클수록 좋으므로 이론적으로 연료전지는 저온에서 운전하는 것이 좋다.

나. 理論效率

수소를 연료로 하여 電氣를 발생하는 경우, 熱機關의 效率과 연료전지의 效率을 비교해 보면

熱機關에서의 이론효율(ϵ_c)은 최고온도를 T(절대온도), 외기온도를 298K(25°C)로 하면 다음식으로 나타낼수 있다.

$$\epsilon_c = \frac{T - 298}{T}$$

또한 연료전지에서의 최대일은 연료전지 운전온도에서의 자유에너지변화량의 절대값, $|\Delta G^\circ(T)|$ 가 되므로 25°C의 수소가 가진 에너지(수소에서 물을 생성하는 반응의 엔탈피변화 $\Delta H(298\text{K})$)를 고려하면 연료전지 효율(ϵ_F)은 다음식과 같이 된다.

표 3 各種燃料의 酸化反應에서의 熱化學值 (25°C 기준)

燃 料 反 應	H°	ΔS°	ΔG°	ΔG°·M	
	KJ/mol	KJ/K·mol	KJ/mol	KJ/g	
水 表	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286	-163	-37	-118
메 탄	$\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-890	-243	-818	-51.0
一酸化炭素	$\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$	-283	-86	-257	-9.2
炭 素	$\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$	-394	2.9	-394	-32.8
Graphite					
메 탄 율	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-727	-81		-702
하이드라진	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-622	5.1	-24	-19.5
암모니아	$\text{NH}_3(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-383	-146	-339	-19.9
亜 鉛	$\text{Zn}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{ZnO}(\text{s})$	-348	-101	-318	-4.9

표 4. 水素酸化反應의 熱化學值²⁾

$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$			
T	ΔH°	ΔS°	ΔG°
K	KJ/mol	J/K·mol	KJ/mol
298.15	-285.83	-13.18	-237.18
300.00	-285.77	-162.99	-236.88
373.00	-285.44	-156.03	-225.24
$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$			
T	ΔH°	ΔS°	ΔG°
K	KJ/mol	J/K·mol	KJ/mol
298.15	-241.82	-4.37	-228.59
300.00	-241.84	-44.44	-228.51
400.00	-242.82	-47.27	-223.91
500.00	-243.78	-49.41	-192.70
600.00	-244.70	-51.09	-214.05
700.00	-245.57	-52.44	-208.87
800.00	-24.38	-53.52	-203.57
900.00	-247.13	-54.40	-198.17
1000.00	-247.80	-55.11	-199.20
1100.00	-248.41	-55.69	-187.15
12.0.00	-248.96	-56.17	-181.5
1300.00	-249.45	-56.56	-175.92
1400.00	-249.88	-56.88	-170.25
1500.00	-250.26	-57.14	-164.55

$$\epsilon_F = \frac{\Delta G^\circ(T)}{\Delta H^\circ(298\text{K})}$$

그림4는 熱化學值를 사용하여 계산한 ϵ_c , ϵ_F 의 온도에 따른 변화를 나타낸것으로 carnot의 효율은 운전온도의 상승에 따라 증가하나 연료전지의 효율은 감소하여, 1000°C 이상의 고온에서는 연료전지의 效率利點이 없음을 알수 있다.

연료전지에서 발생하는 熱에너지를 이용하여 熱機關을 作動시키는 연료전지複合發電시스템의 효율을 생각해 본다(그림5참조)

熱에너지량은 온도(T)에서 $T \cdot \Delta S^\circ(T)$ 이므로 燃料, 酸

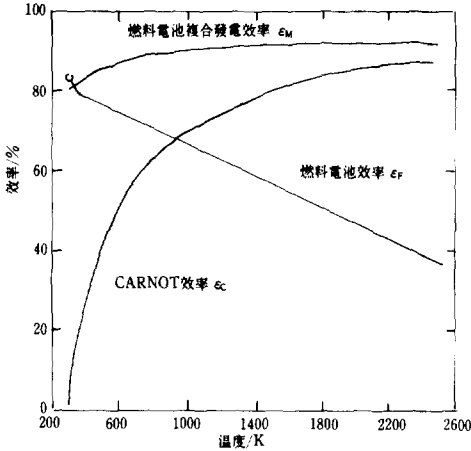


그림 4. 열기관과 연료전지의 이론효율

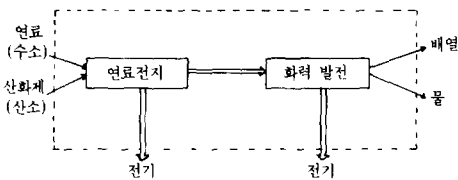


그림 5 연료전지 복합발전시스템

화제 및 생성물의 온도변화를 고려하고 열기관의 효율을 ϵ_c 라고 하면 복합발전효율 ϵ_M 은 다음과 같이 표시 할수 있다.

$$\epsilon_M = \frac{1}{\Delta H^\circ(298K)} \left\{ T \left| \frac{\Delta S^\circ(T)}{\Delta G^\circ(T)} \right| \times \epsilon_c + \right.$$

부호를 고려하면

$$\begin{aligned} \epsilon_M &= \frac{1}{-\Delta H^\circ(298K)} \left\{ -\Delta S^\circ(T) \times T \times \frac{T-298}{T} - \right. \\ &\quad \left. -\Delta G^\circ(T) \right\} \\ &= \frac{1}{-\Delta H^\circ(298K)} \left\{ -\Delta G^\circ(T) - T\Delta^\circ S(T) + \right. \\ &\quad \left. 298 \times \Delta^\circ S(T) \right\} \\ &= \frac{1}{-\Delta H^\circ(298K)} \left\{ -\Delta H^\circ(T) + 298 \times \Delta^\circ S(T) \right\} \end{aligned}$$

上記式에서 ΔH° , ΔS° 는 온도변화에 거의 변동이 없으므로 복합발전시스템의 종합효율(ϵ_M)은 온도에 의해 그렇게 큰변화가 없음을 알수 있다.

또한 燃料, 酸化劑의 加熱에 필요한 에너지와 生成物

이 常溫(298K)까지 냉각될 때 얻을수 있는 에너지도 고려해 보자. 298K의 연료와 산화제를 시스템에 공급하여 연료전지를 作動시키고 연료전지에서 발생한 熱로 燃料과 酸化劑의 加熱에 사용한다. 시스템에서는 排熱과 298K의 물이 나오는 것으로, 운전온도의 증가가 가진 顯熱과 潛熱을 모두 이용하는 것으로 한다. (그림 5 참조)

이 시스템에서 일로 변환되는 것, 즉 전기에너지는 연료전지와 熱機關에서 얻을 수 있는 電氣에너지의 합이다. 熱機關에서 이용할수 있는 에너지는 전기반응으로 발생되는 熱과 生成物의 顯熱및 潛熱에서, 연료 및 산화제의 加熱에 필요한 에너지를 뺀 값이 된다.

$$\text{즉, (연료전지의 발열량)} = T\Delta S^\circ(T)$$

(생성물의 잠열, 현열)

$$= -\left\{ \sum_i H^\circ(T, \text{생성물 } i) - \sum_j H^\circ(298K, \text{생성물 } j) \right\}$$

(연료, 산화제의 가열에너지)

$$= \sum_j H^\circ(T, \text{연료} \cdot \text{산화제 } j) - \sum_j H^\circ(298K, \text{연료} \cdot \text{산화제 } j)$$

上記에서 엔탈피는 표준상태로 한다.

(이용할수 있는 열에너지)

$$\begin{aligned} &= T\Delta S^\circ(T) - \left\{ \sum_i H^\circ(T, \text{생성물 } i) - \sum_j H^\circ(T, \text{연료} \cdot \right. \\ &\quad \left. \text{산화제 } j) \right\} \\ &\quad + \left\{ \sum_i H^\circ(298K, \text{생성물 } i) - \sum_j H^\circ(298K, \text{연료} \cdot \text{산화제 } j) \right\} \end{aligned}$$

여기서 { }내의 차를 연료전지반응의 ΔH 로 대치할수 있으므로

$$\Delta H^\circ(T) = \sum_i H^\circ(T, \text{생성물 } i) - \sum_j H^\circ(T, \text{연료} \cdot \text{산화제 } j)$$

$$\Delta H^\circ(298K) = \sum_i H^\circ(298K, \text{생성물 } i) - \sum_j H^\circ(298K, \text{연료} \cdot \text{산화제 } j)$$

그러므로, 이용가능 熱에너지는 다음식으로 된다.

(이용가능 熱에너지)

$$\begin{aligned} &= T \cdot \Delta S^\circ(T) - \Delta H^\circ(T) + \Delta H^\circ(298K) \\ &= -\Delta G^\circ(T) + \Delta H^\circ(298K) \end{aligned}$$

上記式에 carnot효율을 적용하면 이론電氣에너지를 얻을수 있으므로 복합시스템전체에서 얻을수 있는 電氣 에너지 w_e 는 다음式과 같이 된다.

$$\begin{aligned} w_e &= \Delta G^\circ(T) + \left\{ \Delta H^\circ(298K) - \Delta G^\circ(T) \right\} \left(1 - \frac{298}{T} \right) \\ &= \Delta H^\circ(298K) \left(1 - \frac{298}{T} \right) + \frac{298}{T} \cdot \Delta G^\circ(T) \end{aligned}$$

그러므로 電氣에너지 종합효율 ϵ_M 은 다음식으로 된다.

$$\begin{aligned} \epsilon_M &= \frac{W_e}{\Delta H^\circ(298K)} \\ &= \left(1 - \frac{298}{T}\right) + \frac{298}{T} \cdot \frac{\Delta G^\circ(T)}{\Delta H^\circ(298K)} \end{aligned}$$

연료전지반응에서의 $\Delta G^\circ(T)$, $\Delta H^\circ(298K)$ 는 부호가 모두 負이므로 이시스템의 종합효율은 항상 carnot의 효율보다 좋다는 것을上記式에서 표시하고 있다. 그림 4는 산소·수소연료전지효율(ϵ_M)의 온도에 따른 변화를 나타낸 것으로 반응생성물은 수증기의 경우이며 ⊙표시는 298K에서 반응생성물이 액체임을 나타낸다.

5. 燃料電池發電實驗機의 効率

그림 6은 미국 U.T社에서 개발한 PC-18형(40kW 인산형) 연료전지발전시스템을 나타낸 것으로 발전과정에서 발생하는 熱을 회수할 수 있는 설비이다. 연료인 수소는 천연가스를 改質(Reforming)하여 사용하고, 산소는 공기중의 산소를 이용한다. 발전공정에 필요한 냉각수는 전지반응에서 生成되는 물을 사용하며, 전지반응열을 회수하여 100°C 정도 熱水(高温排熱)를, 천연가스改質裝置의 排氣에서 約70°C의 溫水(低温排熱)를 얻을 수 있다. 전체효율 80% 중 電氣效率이 40% 정도로 소용량으로 높은 電氣效率을 가지고 있다. (그림 7 참조)

그림 8은 석탄으로 부터 만들어진 석탄가스를 연료로 사용하는 용융탄산염형연료전지의 Heat Balance를 나타낸 것으로 연료전지발전외에 가스터빈과 스팀터빈발전 효율을 승하여 50% 정도의 效率을 낼 수 있다.

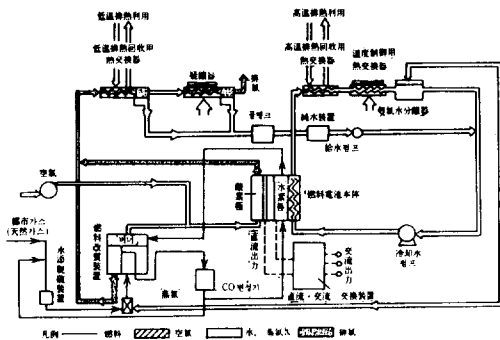


그림 6 P-18연료전지 발전시스템

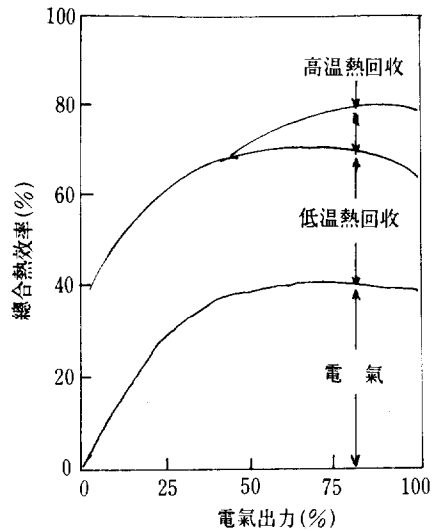


그림 7 PC-18의 效率 特性

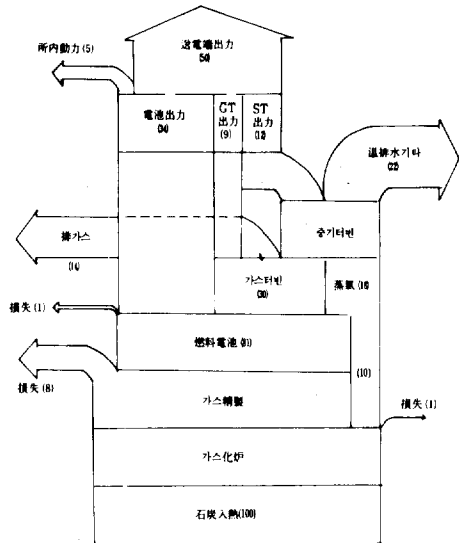


그림 8 용융탄산염형 연료전지의 Heat Balance

6. 맺음말

현재 국외에서의 연료전지발전 기술개발 추세를 보아 가까운 장래에 연료전지발전의 실용화가 예상되므로 이에 대비하여 국내에서도 기술개발연구사업을 추진하고 있다. 관련 국가기관의 주관으로 연구소, 학계, 산업계의 협력체제를 구성하여 연료전지발전의 국산화개발에 힘쓰고 있으며, 한전 기술연구원에서도 인산형 5KW급 설비를 설치하여 실험중 에 있다.

연료전지발전의 국산화개발에 해결해야 할 과제는 전지본체의 효율향상과 수명 연장이라 생각된다. 현재까지 국외에서 개발된 실험기의 실적으로는 발전효율 40%를 달성하였고, 수명은 4만시간에 미치지 못하고 있다. 국내 각분야에서도 더욱 관심을 가져 연료전지발전의 국산화 및 실용화에 힘써야 할 것이다.

참 고 문 헌

- 1) 燃料電池の技術と 經濟性, 吉澤四郎 1985. 2.
- 2) 燃料電池設計技術, 笛木和雄외 3人 1986. 9
- 3) HANDBOOK of BATTERIES AND FUEL CELLS, DAVID LINDEN 1984
- 4) 燃料電池とえの応用, 小澤大夫・野崎健 1981. 5
- 5) IAE International Symposium on Fuel cell and Advanced Battery 1986. 1. 21~1. 22
- 6) HANDBOOK of FUEL CELL PERFORMAN CE DOE 1980. 5