

수소산소 연료전지

김종필

한국건설기술연구원, 설비연구실장

1. 서론

연료전지는 천연가스, 메탄올 등 연료 중의 수소와 공기 중의 산소를 전기 화학적으로 반응시켜 전기를 생산하는 최첨단의 발전장치이다. 연료전지의 원리는 1839년 영국의 Sir William R. Grove에 의해 발명되어 연구가 계속 진행되었는데 미국에서 우주 왕복선이나 유인우주비행선에 전력이나 음료수를 공급해 주는 발전시스템으로 사용된 실적에 의해 연료전지가 민생용으로 실용화가 가능하다는 기대를 갖게 되었으며, 높은 에너지 변환효율, 무공해 등의 특징으로 다음 세대의 발전방식으로 주목을 받고 있다. 이러한 배경하에 본고에서는 수소산소 연료전지의 이론적 근거와 응용실패를 들어 이 분야 기술을 전망해 보고자 한다.

연료전지는 그림1과 같이 석탄 또는 석유 등과 같은 연료가 가지고 있는 화학에너지 즉, 연소에너지를 등온에서, 연속적으로, 직접, 전기에너지로 변환하는 장치라고 말할 수 있다.

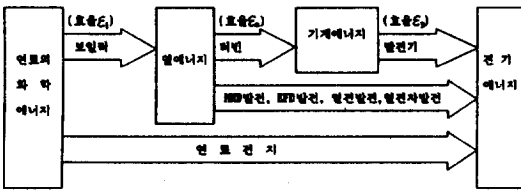


Fig. 1 발전 방식 비교

현재, 보통 행하고 있는 화력발전 장치도 연료의 연소에너지를 전기에너지로 변환하는 장치이지만, 이 경우는 그림1에 제시하는 3단계의 에너지 변환 과정을 필요로 한다. 이 경우의 전 에너지 변환효율 $\epsilon = \epsilon_1 \times \epsilon_2 \times \epsilon_3$ 로 주어진다.

이와같은 변환과정은 Steam Cycle, Gas-turbine

Cycle 및 내연기관 Cycle을 이용하는 화력 발전방식의 어느 경우에도 적용된다. Steam Cycle의 경우를 예로 든다면 ϵ_1 은 보일러의 효율로서 90% 이상이고, ϵ_3 는 발전기의 효율로서 99% 정도의 높은 효율이 얻어지지만 ϵ_2 는 Turbine효율로써 Carnot 효율 $\epsilon_2^0 = 1 - T_L/T_H$ 에 극한된다. 현재 선진국에서 추진중에 있는 고효율 가스터빈의 목표 효율도 50%를 넘지 못하고 있다.

이와 같은 낮은 효율을 높이기 위하여 기계에너지를 경유하지 않고 열에너지를 직접 전기에너지로 변환하는 직접 발전방식이 연구되고 있다. 예를 들어 그림2와 같이 재래식 Turbogenerator의 회전자(armature) 대신에 고온의 이온화된 가스(conducting fluid)의 흐름을 이용하는 MHD발전(Magneto-Hydro-Dynamic Generation), 그림3과 같이 열전기효과(thermoelectric effect)를 이용하여 연속된 접합점에 걸리는 온도차에 의하여 전위차가 생기고 외부 부하저항 R_L 에 전류의 흐름을 발생케하는 열전발전(Thermoelectric Generation), 그림4와 같이 금속으로 부터의 전자 사출원리를 이용하여 열을 직접 전기전류로 변환하는 열전자발전(Thermionic Generation), 등이 열에너지를 직접 전기에너지로 변환하는 직접 발전방식이라 말할 수 있지만, 이들

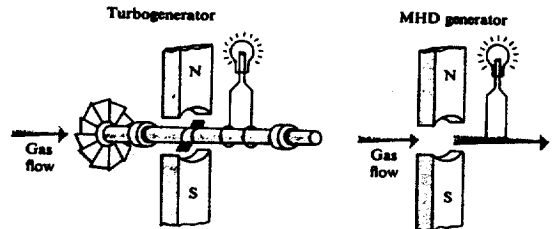


Fig. 2. Comparison between the conventional turbogenerator and the MHD generator.

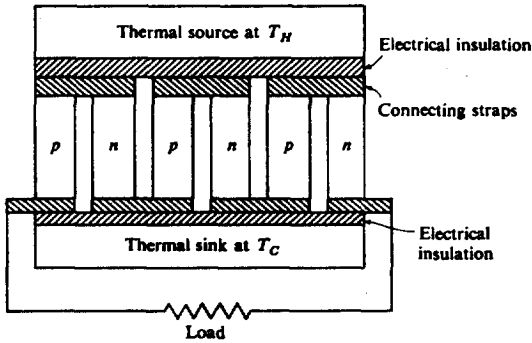


Fig. 3. Single-stage thermoelectric devices that been arranged to be thermally in parallel and electrically in series.

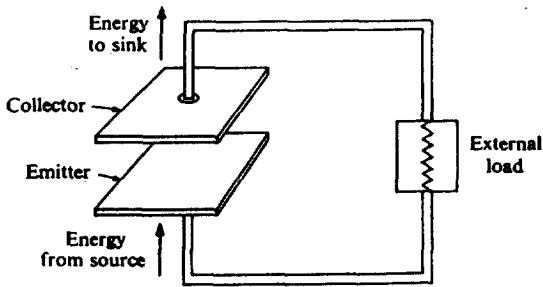


Fig. 4. Schematic of a thermionic converter as a heat engine.

의 발전방식은 당연히 Carnot 효율의 제한을 받아 현재 시점에서 그 효율은 10~20% 정도에 불과하다.

연료전지는 그림 1에서 볼 수 있는 바와 같이 열에너지를 직접 전기에너지로 변환하는 가장 직접적인 발전방식이라 말할 수 있다.

여기서 연료전지의 주된 특징을 열거하면 다음과 같다.

- 발전효율이 높다(그림5 참조), 소용량의 것에서도 발전효율이 높고 저 부하시에도 효율의 저하가 적다.
- 발전과 동시에 발생하는 열을 회수하여 이용함에 따라 총합 효율은 80%에 달한다.
- 전력부하의 변동에 대한 응답성이 좋다.
- Module화 하기 쉬워 건설공기를 단축할 수 있고 입지가 용이하다. 소형의 것은 공장생산에서

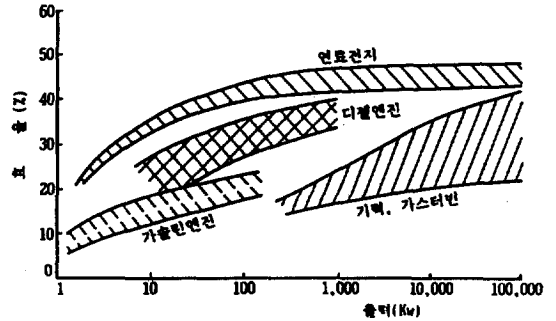


Fig. 5. 기종별 발전효율

Package형으로 조립할 수가 있다.

- 공해 문제가 없다. 즉, 통상의 연소 반응과는 달리 질소 산화물이 매우 적고 또 회전식 발전기와 같은 소음의 염려는 없다.

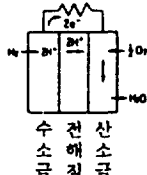
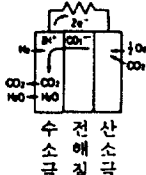
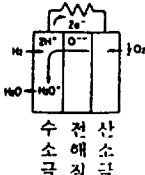
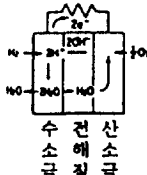
표1은 개발이 진행되고 있는 연료전지의 종류와 특징을 나타낸 것이다.

인산형연료전지는 온도 -200°C 전후, 압력-상압~8기압 정도로 비교적 저온 저압의 조건에서 반응이 되고 발전효율도 40% 이상이 되어 경제적이기 때문에 가장 빨리 실용화가 될 수 있을 것으로 판단하였다. 그러나, 발전효율면에서는 충분히 만족할 만한 데이터를 얻었지만, 가격면에서 다른 발전방식과 경쟁할 수 있는 수준까지 이르지 못하였고 연속 운전의 실적도 거의 없는 상황이었다.

초기에는 연료전지 시스템을 구성하는 각종 요소의 연구개발을 실시하고, 후반에 이들의 성과를 근거로 1,000KW급 발전설비를 제작하고 시험운전을 하였다. 기초연구의 내용은 연료전지의 본체와 연료전지에 적합한 연료 기질장치의 개발이며, 연료전지 본체의 개발목적은 성능향상과 수명연장에 있다.

제2세대의 용융탄산염형 연료전지는 (1) 전해질로 알카리 금속 탄산염을 사용한다. (2) 연료로 석탄가스도 사용가능하다. (3) 가동온도가 인산형이 200°C 전후인 것에 비하여 $600\sim 650^{\circ}\text{C}$ 로 높다. (4) 복합발전이 가능하다. (5) 45% 이상의 발전효율이 기대된다는 등의 장점이 있어 장래의 대용량 화력발전 대체용으로 기대되는 발전방식이다. 특히 반응온도가 높아 백금촉매를 필요로 하지 않고, 반응가스로 수소뿐만 아니고 일산화탄소를 쓸 수 있다. 또 열

Table 1. 연료전지(수소-산소계)의 종류와 특징

| | 제 1 세대 | 제 2 세대 | 제 3 세대 | - |
|----------------------|--|---|--|--|
| 명 칭 | 인 산 류 | 용 용 탄 산 염 형 | 고 체 전해 질 형 | Alkali형형 |
| 전 해 질 | 인 산 수 용 액 | 용 용 탄 산 염 | 고 체 전해 질 | Alkali수용액 |
| 전해질내의전하제 | H ⁺ | CO ₃ ⁻ | O ⁻ | OH ⁻ |
| 작 동 온 도 (℃) | 170 ~ 220 | 600~700 | ~1,000 | 常温~100 |
| 사용가능반응물 | H ₂ (소량의 CO를 함유) | H ₂ , CO | H ₂ , CO (탄화수소) | 순 수 소 |
| 사용가능화석연료 합 성 연 료 | 천 연 gas 경질유(naphtha) methanol | 석 유 천연 gas 석 탄 methanol | 석 유 천연 gas 석 탄 methanol | - |
| 작 동 원 리 |  수 소 극 산 소 극 |  수 소 극 산 소 극 |  수 소 극 산 소 극 |  수 소 극 산 소 극 |
| (수소극 반응) | H ₂ →2H ⁺ +2e ⁻ | H ₂ +CO ₃ ⁻ → H ₂ O+CO ₂ +2e ⁻ | H ₂ +O ⁻ → H ₂ O+2e ⁻ | H ₂ +2OH ⁻ → 2H ₂ O+2e ⁻ |
| (산소극 반응) | ½O ₂ +2H ⁺ +2e ⁻ →H ₂ O | ½O ₂ +CO ₂ + 2e ⁻ →CO ₃ ⁻ | ½O ₂ +2e ⁻ → O ⁻ | ½O ₂ +H ₂ O+ 2e ⁻ →2OH ⁻ |
| 주 전 지 재 료 | Carbon 계 | Nickel stainless | Ceramics | 합성수지 가능 |
| 특 징 | <ul style="list-style-type: none"> • CO의 함유율이 높으면 백금촉매를 파손시킨다. • 폐열이용이 가능 | <ul style="list-style-type: none"> • CO를 함유하고 있어도 지장이 없다. • CO₂는 반응상 필요하며 순환 사용된다. • nickel계 촉매 사용 가능 • 폐열이용이 가능 | <ul style="list-style-type: none"> • CO를 함유하고 있어도 지장이 없다. • 고온이기 때문에 특별히 촉매를 사용할 필요가 없다. • 폐열이용이 가능 | <ul style="list-style-type: none"> • 촉매로서 반드시 귀금속을 필요로 하지 않는다. • 부식성이 낮아서 재료선택의 폭이 넓다. |
| 내 부 개 선 | 불 가 | 가 | 가 | 불 가 |
| system 발전효율 | 35~40% | 45~60% | 50%이상 | ~60% |
| 실용과예측시기 | 1990년대전반 | 1995~2000년 | 20000년이후 | 수소에너지시대 |
| 화석연료를 사용할 때의 발전열효율 % | 약 40(천연 gas) ~45 (methanol) | 60{ 천연 gas 내부개질법 45(석탄 gas) | 50 (석탄) | - |

회수의 온도 레벨이 인산형에 비해 높아 열의 이용가치가 높아질 것이 예상된다. 단, 용융탄산염형은 재료 개발 등의 과제가 있어 인산형보다도 실용화는 다소 시간이 걸릴 것으로 보인다.

제3세대의 피체전해질형은 용융탄산염형과 마찬가지로 석탄가스의 사용이 가능하여 출력밀도가 높고, 가동온도가 1,000°C로 용융탄산염형과 동등 이상의 발전효율이 기대되는 방식으로 전지의 구성요소가 모두 고체이므로 구조가 간단하고 용융탄산염형과 같은 전해질의 비산에 따른 열화와 재료의 부식 등의 염려는 없다. 전해질은 안정된 Zirconia를 사용하며 그림6과 같이 cell형상은 고온조건을 고려하여 seal구조가 필요하지 않는 원통형을 기본으로 한 것이 많이 개발되어 있다. 그러나, 원통형은 평판형에 비하여 반응면적이 크지 않은 결점이 있기 때문에 대용량화를 위해서는 unit cell을 직렬 또는 병렬로 여러개 접속시키는 방법의 개발이 필요하다. 특히 용융탄산염형 및 고체전해질형 연료전지는 선진외국에서도 아직 개발단계에 있어 개발 여하에 따라 국제경쟁력 및 국위 선양에 기여할 수 있으리라 예상된다.

알카리형은 전해질에 알카리성 수용액(보통 30~40% 수산화칼륨 수용액)을 사용하지만 연료가스로는 순수소를 필요로 한다. 다른 방식에 비하여 변환효율은 60%로 높고 가동온도는 60~90°C로

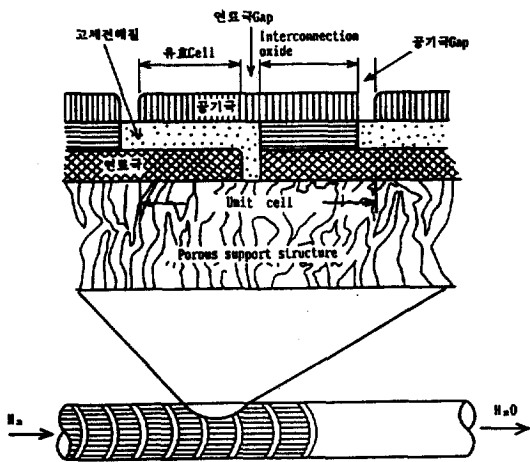


Fig. 6 고체전해질 연료전지 본체(Westinghouse 사)

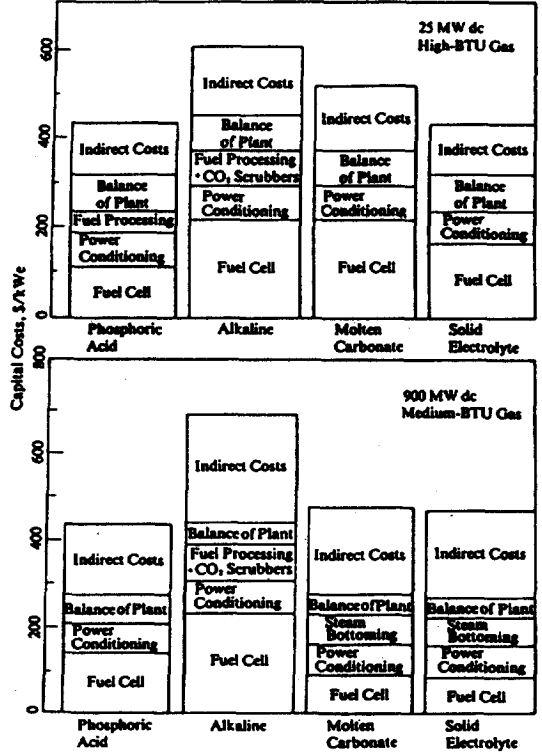


Fig. 7. Comparison of capital costs for four types of fuel cell power plants

낮기 때문에 심해 잠수함이나 우주선 등의 특수분야를 위한 용도로 개발이 수행되고 있으며, 1966년 Apollo 7호 이후 space shuttle에도 사용되고 있다.

이상 열거한 4가지 형태의 연료전지에 대한 경제성 비교가 그림7에 나타나 있다.

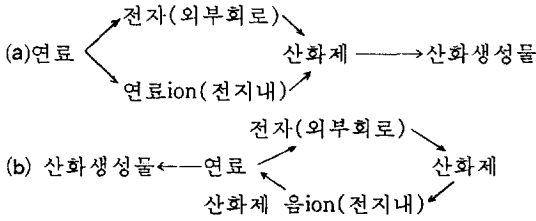
2. 열역학적 원리

2.1 연료전지의 구조

연료전지의 구성은 일반적으로 식(2.1)과 같이 표현할 수 있으며,

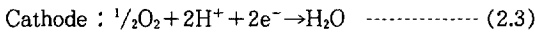
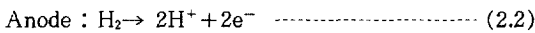
$$\ominus \text{ 연료 } | \text{ 전해질 } | \text{ 산화제 (일반적으로 산소) } \oplus \quad (2.1)$$

이 구성에 의해 전기에너지가 얻어지기 위해서는 다음 어느 쪽의 회로를 형성함으로써 그 목적이 달성된다.



즉 연료 혹은 산화제의 어느 쪽이 ion화해서 전지내를 흐르는 것이 필요하다. 이 때 산화생성물이 생기는 장소는 ion화가 일어나지 않는 측이다

연료로서 수소, 산화제로서 산소를 사용하는 경우를 예를 들면, 상기(a)는 전해액이 산성의 경우로써 그림8과 같이 수소가 ion화하며 산화생성물은 산소 측에서 생성한다.



(b)의 예는 전해액이 알칼리성의 경우로써 그림9와 같이 산소가 ion화해서 산화 생성물인 물은 수소측에서 생성한다.

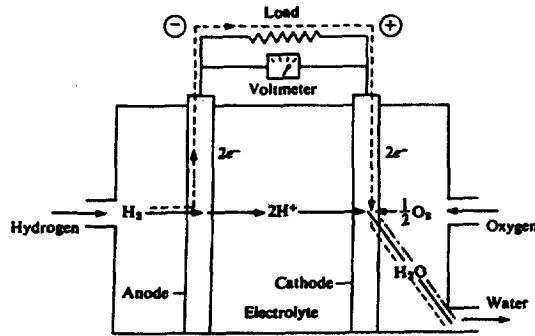
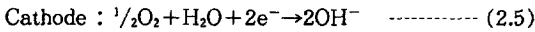
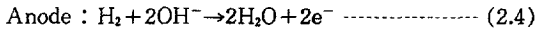
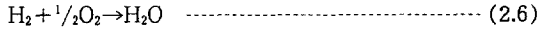


Fig. 8. Schematic of a hydrogen-oxygen fuel cell. At the anode-electrolyte interface, hydrogen dissociates into hydrogen ions and electrons. The hydrogen ions migrate through the electrolyte to the cathode interface where they combine with the electrons that have traversed the load.

연료전지의 총합반응은 단순히 식(2.2)와 (2.3) 또는 식(2.4)와 (2.5)의 합으로써 식(2.6)과 같이 표현된다.



식 (2.6)은 수소에 대한 연소반응을 나타내며 그 역반응은 물의 전기분해를 나타낸다.

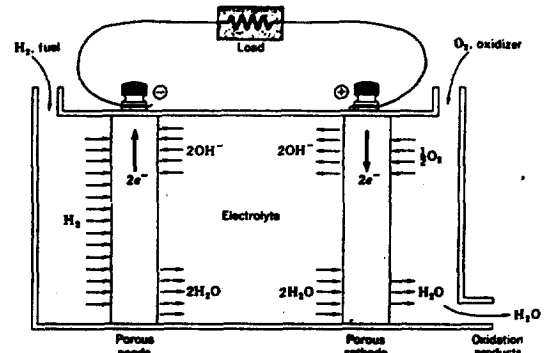


Fig. 9. Simple hydrogen-oxygen fuel cell

2. 2 시스템의 최대 일(The maximum work of a system)

연료전지 전체시스템을 고려한 에너지 균형이 그림10에 표시되어 있으며 연료전지에 수소와 산소가 공급되어 전기적인 일과 열 및 물이 cell에 의해 공급되는 과정을 보여준다.

이상적인 경우 이 연료전지는 등온, 등압조건에서 가역적으로 작동한다고 볼 수 있는데, 그러한 과정

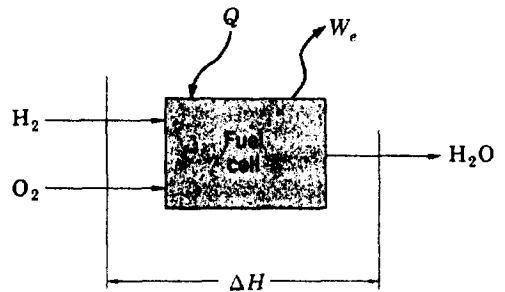


Fig. 10. Overall energy balance of simple hydrogen-oxygen fuel cell

에서 만약 시스템이 할 수 있는 유효일이 오직 전기적일에 국한한다면 최대 일 생산량은 식(2.7)과 같이 표현될 수 있다.

$$-W_{max}(el) = \Delta G[\text{Kcal/mole}] \dots\dots\dots (2.7)$$

여기서 ΔG = Gibbs' Free Energy Change

연료전지에 의해 행해진 전기적 일은 식(2.8)과 같이 표현될 수도 있다.

$$-W_{max}(el) = \Delta G = -nFV[\text{Kcal/mole}] \dots (2.8)$$

여기서 n = number of electrons transferred per molecule of the fuel oxidized

F = Faraday's constant

V = Voltage output of the reversible cell

그림10의 Steady-flow 에너지방정식으로 부터 식(2.9)와 같이 연료전지에 관한 전체 에너지균형 방정식이 유도된다 .

$$Q = \Delta H + W(el) \dots\dots\dots (2.9)$$

여기서 $Q = T\Delta S$ for reversible, isothermal heat transfer

ΔH = enthalpy change for the reaction

$$W(el) = -\Delta G$$

따라서 식(2.9)로부터

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots (2.10)$$

여기서 단순 연료전지의 이상적 효율은 식(2.11)과 같이 유도될 수 있다.

$$\eta_i = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \dots\dots\dots (2.11)$$

여기서 η_i = ideal efficiency of the fuel cell 전지의 가역 기전력의 향으로 표시하면

$$\eta_i = -nFV/\Delta H = -ItV/\Delta H \dots\dots\dots (2.12)$$

여기서 I = 전류

t = 전류가 흐르는 시간

2. 3 연료전지 성능을 제한하는 인자들

연료전지를 운전하여 전류를 꺼내면 소위 분극 현상(Polarization)때문에 연료전지의 작동전압 (V_{ac})은 이론 전압(V)보다도 과전압(ΔV)만큼 저하한다. 이 ΔV 는 활성화 과전압(ΔV_{chem} : activation or chemical polarization), 농도 과전압(ΔV_{conc} : concentration polarization) 및 저항 과전압(ΣIR : resistance polarization) 때문에 발생한다. ΔV_{chem} 은 전극에 있어 반응이 활성화 에너지를 필요로 하기 때문에, 이 활성화 에너지를 전압으로 보충하기 위해서 나타나며, ΔV_{conc} 은 전극에 있어 반응물질과 반응생성물의 보급 및 제거속도가 느리고 전극의 반응이 방해될 때 나타나고, ΣIR 은 전극, 전극과 전해액 사이의 접촉저항 및 전극사이의 전해액 기타의 전기저항(R)으로 인한 전압강하로써, ΣIR 을 작게하기 위해서는 도전율이 큰 전극 및 전해액을

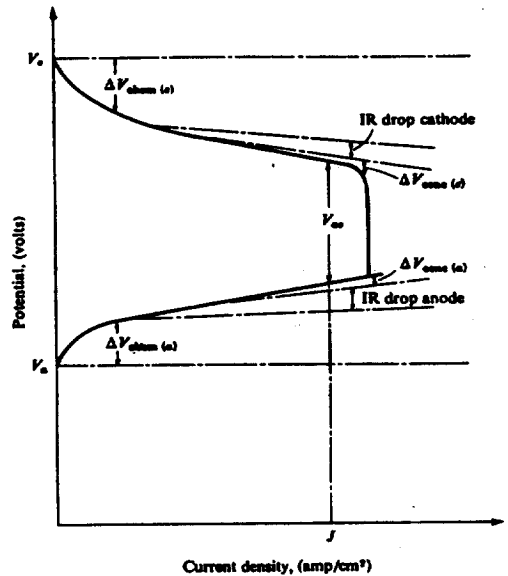


Fig. 11. Potential versus current density showing the various polarizations as a function of current density.

이용하고 전극사이의 거리를 가능한 한 적게 하는 것이 필요하다.

따라서 그림 11에 표시된 각 전극에 작용하는 손실로 인한 실제 연료전지 전압은 식(2.13)으로 표현된다.

$$V_{ac} = V - \Delta V_{conc(c)} - \Delta V_{chem(c)} - \Delta V_{conc(a)} - \Delta V_{chem(a)} - \sum IR \dots\dots\dots (2.13)$$

여기서 하첨자 c는 음극을, a는 양극을 표시한다.

3. 연료전지 응용 시스템

에너지수요에서 점하는 전력의 비율은 점점 높아지고 있어 전력수요는 앞으로도 매우 높게 증가할 것으로 예상된다.

이같은 상황에서 발전효율이 높고, 환경성능이 좋은 연료전지는 도시형분산전원으로 기대되며 현재 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 더욱 연료전지는 그 배열이 냉난방, 급탕에 이용하기 쉬운 온도이므로 그림12와 같은 열병합 발전 시스템에의 기대도 크다.

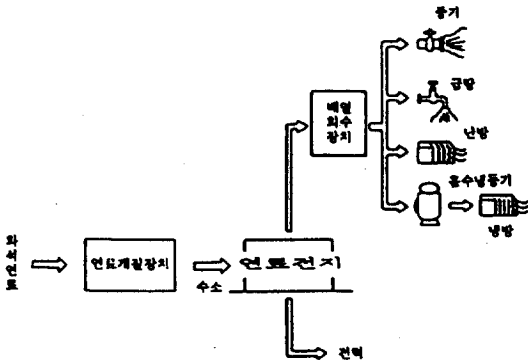


Fig. 12. 연료전지에 의한 열병합 발전시스템 (Cogeneration)

또한 연료전지는 모듈구조로 되어 있어 규모의 제약이 적으므로 수 kW에서 수십만kW 이상의 임의 용량으로 할 수 있다. 이 때문에 연료전지에 의한 열병합의 적용분야도 소규모의 개별빌딩공급용으로부터 지역공급용까지 폭 넓게 연구되고 있다. 여기서는 연료전지 응용시스템과 각각의 특징을 열

거해 본다.

(1) 온사이트용

사무소빌딩, 병원, 호텔, 집합주택 등의 수요가 내부에 설치하는 타입의 것이 있는데 경제성, 컴팩트성, 보수 용이성이 요구된다. 수요가에 따라 전력, 열의 수요패턴이 달라지지만 일반적으로 사무소빌딩은 전력, 열 모두 하루의 변동이 커서 부하율이 낮다. 또 병원, 호텔은 비교적 부하율이 높다.

가동율을 높이고 열병합에 따른 경제성을 높이기 위해서는 전력계통과 병렬시켜 일정운전에 가까운 운전을 함이 바람직하다.

(2) 분산배치형 전원용

전력회사가 송전선 로스의 경감, 그림13과 같은 전력저장에 의한 Load Levelling 개념 및 계통안정도의 확보 등을 위해 수요지부근에 분산배치하는 것으로 도시에 설치하므로 컴팩트하게 하여 높은 신뢰성, 높은 환경성능이 요구된다.

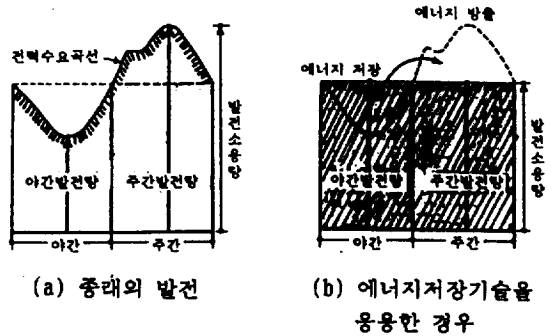


Fig. 13. 전력저장에 의한 Load Levelling 개념

어디까지나 발전이 주체가 되므로, 발전의 결과 발생한 분량만의 열을 공급, 유효이용하는 것을 생각할 수 있다. 발생한 열은 열공급배관을 통해 열공급회사 등에 공급한다.

아직은 가깝게 적당한 열수요가 있으면 직접 공급할 수가 있지만 이 경우도 공급을 받는 측이 각각의 수요에 따른 열 이용설비를 설치하는 것도 생각할 수 있다.

(3) 지역열공급용

지역열공급은 센터플랜트에서 냉열, 온열의 발생으로부터 공급까지를 집중관리하는 방식이다. 지역

열공급에서는 신뢰성, 편리성이 요구됨과 동시에 경제성이 성립되어야 한다. 이점 때문에 여러 용도의 건물에 공급하므로, 건물 개별로 공급하기보다는 열수요 패턴이 평준화되어 효율적인 설비형성, 운용이 가능하여 수요가 구성에 따라서는 경제성, 성능에너지성을 실현할 가능성이 크다고 생각된다.

(4) 산업용

산업용 플랜트는 업종에 따라 다르지만 열수요의 주체는 100°C 이상의 증기를 이용하는 수가 많다. 또 일반적으로 1일의 가동시간이 길고, 제조 프로세스에서 열이 사용되므로 계절적인 변동이 적다.

따라서 공정상 필요한 온도레벨의 확보가 가능하고 더욱 열병합측의 전기와 열출력의 비율이 수요가측의 비율과 잘 맞는 경우는 열병합발전에 따른 경제성의 효과는 크게 기대할 수 있다.

4. 결 론

연료전지의 개요, 이론적인 배경 및 그 응용시스템에 대해 개괄적으로 서술했다. 연료전지는 그 원리가 발견된 이래 150년이 경과했고, 또 제미니 및 아폴로 우주개발로 실용화 된 것만도 20년, 바야흐로 민수용에의 실용화를 향해 그 기술이 크게 개화되고 있다.

연료전지의 제특성에 대해서는 실험실 규모의

것에 관해 많은 데이터가 나오고는 있지만 일관된 플랜트로 운전해 본 실적은 적어 아직 충분히 확인되지 않은 부분이 많다. 이 때문에 최적 연료전지의 열병합발전 시스템의 설계에 필요한 데이터는 아직 적다.

한편, 각종 연료전지의 기술개발에 의한 고효율 발전과 아울러 석탄가스화 기술의 확립에 의해 얻어진 석탄가스를 이용하면 자원적으로도 유효한 석탄이용 발전에 큰 역할을 함과 동시에, 가스/증기 터빈의 복합발전으로 높은 효율을 달성할 수 있을 것이다.

연료전지가 경제성 및 환경성이 우수한 최적 열병합시스템으로 적용되도록 앞으로 연료전지의 실용화 연구가 활발히 추진되길 기대한다.

참고문헌

1. Stanley W. Angrist, "Direct Energy Conversion", Allyn and Bacon Series in Mechanical Engineering and Applied Mechanics, 1982.
2. J.P. Holman, "Thermodynamics", McGraw-Hill Book Company, 1982.
3. 鼓橋武彦, "燃料電池", 共立出版, 1984.
4. 한국동력자원연구소, "신. 재생 에너지 기술동향", 제 3권 11호 (통권 33호), 1989.