

인산형 연료전지 발전 기술

고영태 · 이진홍

한국가스공사/연구개발원 부식 및 신에너지 연구실

Assessment of Phosphoric Acid Fuel Cell Technology

Young Tai Kho and Jin Hong Lee

Korea Gas Corporation/R&D Center Corrosion and New Energy System Lab.
277-1, 11-dong Ansan-city Gyunggi-do 425-150 Korea

요 약

연료전지 발전기술은 에너지 절약 및 환경보호 측면에서의 우수한 특성으로 인해 새로운 발전기술로서 평가되고 있다. 여러가지 연료전지 기술중 인산형 연료전지는 기술적으로 가장 성숙되어 있는 상태이며, 상용화를 눈앞에 두고 있다. 본 고에서는 인산형 연료전지에 대한 최근의 기술동향 및 상용화 노력을 소개하고자 한다. 미국과 일본의 개발노력 및 기술상태를 비교분석하였으며, 향후 기술 개발 방향 등에 대해서도 언급하고자 한다.

Abstract—Power generation technology utilizing fuel cell becomes an area of technological interest due to its superior characteristics such as energy saving and enviromental-friendliness. Major emphasis is put on phosphoric acid fuel cell technology in this paper. Current technological status and commercialization effort of phosphoric acid fuel cell are assessed along with the future developmental issues.

1. 서 론

연료전지는 화학적 에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환장치로서 기존 발전 방식의 발전 효율(원자력: 30~33%, 석탄: 33~38%, 석유: 34~40%, 천연가스: 30~40%)⁽¹⁾ 보다 우수한 변환효율(40~60%)을 갖는 새로운 발전 방식이다. 또한 연료로서 사용 가능한 것들이 한가지 형태의 화석 연료가 아니라 고상, 액상, 기상 등의 다양한 연료를 사용할 수 있는 융통성이 있으며 어떠한 경우에도 공해물질의 배출이 매우 적은 우수한 발전 방식이다⁽²⁾.

설비구성이라는 측면에서도 연료전지는 많은 장점을 가지고 있다. 기존의 발전방식에서의 발전설비는 대용량이 되어야만 경제성이 확보될 뿐 아니라, 소규모일 경우에는 발전 효율도 감소하여 설비규모 등에서 융통성을 제고 받기가 곤란하였다. 그러나 연료전지는 일정한 용량(500~800 kW)의 module 형태로 제작되며, module의 직·병렬 결합으로 사용목적에 알맞는 발전 설비를 구성할 수 있게 된다. 뿐만아니라 연료전지는

열병합 특성이 매우 좋으며, 설치장소에 대한 제한 요소가 거의 없으므로 전력수요 밀집지역에서의 현지 설치형 발전장치로 매우 적합한 특성을 갖추고 있다.

현재 활발하게 개발 노력이 추진되고 있는 연료전지는 인산형(PAFC), 용융탄산염형(MCFC) 및 고체산화물형(SOFC) 등이 있다. 이 중에서 인산형의 경우가 기술적으로 가장 성숙되어 있는 상태이며 상용화를 눈앞에 두고 있다. 본 고에서는 인산형 연료전지에 대한 최근의 기술상태 및 문제점을 기술하고 선진국에서의 상업화 노력을 소개하고자 한다.

2. 인산형 연료전지 기술 현황

2-1. 인산형 연료전지 기술 개발 역사

인산형 연료전지(PAFC)에 대한 개발 노력은 비교적 늦은 1960년대 후반부터 시작되었다. 1969년 AGA(America Gas Association) 등의 후원으로 시작된 9개년 계획인 TARGET(Team to Advanced Research on Gas Energy Transformation) 프로그램은 주거용 및 상업용

Table 1. Comparison of methanol and natural gas reforming fuel cells

	Methanol reforming PAFC		Natural gas reforming PAFC	
	Design	Measured	Design	Measured
Efficiency*				
100% load	>37%	37.7%	>30%	36.0%
75% load		40.6%		35.6%
50% load		36.7%		34.3%
20% load		22.9%		31.6%
Cold start up	<3 h	3 hr	<3 h	3 h
Load increase	in a moment		in a moment	
Harmonic voltage distortion	<3%	no change	<2%	0.6%
NOx emission	<20 ppm	2 ppm	<20 ppm	4 ppm

*Electrical efficiency only : efficiency as cogeneration is greater than 80%

인산형 PAFC 기술 개발을 목적으로 추진되었다. TARGET의 주계약자인 UTC(United Technologies Co.)는 1971년에 "Fuel Cell Generator Program"을 별개로 시작하여 12.5 kW의 PAFC 시제품 개발에 성공하였다. 이 시제품은 60여기가 제작되었으며, 미국, 일본, 캐나다 등의 35개 전기회사 및 가스회사에서 성능 시험되었다.

1973년 부터 시작된 석유 파동의 영향으로 연료전지 발전 기술에 대한 연구개발 노력은 배가 되었다. 이때 부터 ERDA(Energy Research and Development Administration : 지금의 DOE)와 EPRI(Electric Power Research Institute) 등이 PAFC 개발 노력을 시작하였으며, 1976년에 설립된 GRI(Gas Research Institute)는 TARGET 프로그램을 계승하였다. DOE와 EPRI의 개발 노력결과로 2기의 4.5 MW PAFC가 제작되었으며, 이 (PAFC)들은 1985년에 동경 전력회사로 이전되어 성능 시험 되었다.

기존의 발전 기술을 대체할 수 있는 대규모의 발전 설비용(utility) 연료전지로부터 현지설치형(on site)의 연료전지에로 개발 방향이 수정된 것은 1970년대 후반 이었다. 이러한 on-site형의 PAFC개발은 DOE와 GRI가 주도하였으며 그 결과 50여기의 열병합형 40 kW PAFC가 제작되었다. 이 시제품들은 미국과 일본에서 1986년도까지 성능 시험을 마쳤으며 최근에는 200 kW 용량의 상업화 제품이 제작되고 있다.

일본에서의 PAFC 개발은 1986년에 5개년 계획으로 시작된 Moonlight 계획으로부터 시작되었다. 이 계획은 2가지 형태의 PAFC 기술 개발을 목표로 하였는데 그 하나는 도서지방용(detached island) PAFC이며, 나머 지는 상업용 열병합 PAFC 개발이었다. 도서지방용의 경우 200 kW 용량의 메탄올 개질 PAFC가 1990년에 제작되어 오키나와에 설치되어 '92년 현재 8400시간

정도 운영되고 있다. 이 연료전지 기술은 DOE의 bus project에 응용되어 25 kW의 oil-cooling PAFC가 미국 으로 역수출되기도 하였다. 상업용 열병합 PAFC 개발의 경우 1990년대 200 kW의 천연가스 이용 PAFC가 오사 카의 호텔에 설치되어 운전 중에 있다. 이 두가지 형태의 연료전지 성능을 Table 1에 비교하여 요약하였다⁽³⁾.

2-2. 인산형 연료전지 스택 개념

연료전지는 단위전지로서 운용되는 경우는 없고, 단 위전지들이 직렬로 연결되어 있는 형태인 스택(stack)의 형태로 설계 제작된다. 좁은 의미의 stack이란 이러한 단위전지의 직렬결합(series connection)을 말하며, 넓은 의미의 stack은 전지의 결합 이외에도 연료와 산화제의 공급을 위한 manifold와 반응열을 제거하기 위한 냉각 체계 등을 포함한다. 이 밖에도, stack에는 전류 집합체 (current collector)와 전극간의 봉인(seal), 단열재 등이 포함될 수 있다.

Stack에서 발생하는 전압은 단위전지의 전위(cell voltage)와 직렬 결합된 단위전지의 수에 의해서 결정되 는데 단위전지의 전위는 0.5-1.0 Volt 정도이다. 한편 stack에서 발생하는 출력은 단위전지의 수 및 면적에 의해 결정되는데 전지의 면적이 넓을수록 많은 전류가 발생된다. 연료전지의 사용 목적에 따라 stack은 직렬, 병렬 혹은 직·병렬 형태로 결합될 수 있다. 현재 700 kW 정도의 단위 stack이 개발되어 있으며, 이러한 stack의 결합으로 MW정도의 모듈을 조립하고 있다.

인산형 연료전지의 stack 구성재료들을 Table 2에 나타내었다^(4,5). 전극에서의 귀금속함량은 '60년대의 9 mg/cm²로부터 약 20~40배 가량 줄어들었다. 이것은 carbon black이나 graphite와 같은 안정성이 매우 우수한 물질이 개발됨으로써 가능했으며, 최근에는 백금함금

Table 2. Evolution of component materials for phosphoric acid fuel cell

Component	ca 1965	ca 1975	Current Status
Anode	<ul style="list-style-type: none"> • PTFE bonded Pt block • Pt : 0.25 mg/cm² 	<ul style="list-style-type: none"> • PTFE bonded Pt/c • Vulcan XC 72 • Pt : 0.25 mg/cm² 	<ul style="list-style-type: none"> • PTFE bonded Pt/c • Vulcan XC 72 • Pt : 0.25 mg/cm²
Cathode	<ul style="list-style-type: none"> • PTFE bonded Pt block • Pt : 9 mg/cm² 	<ul style="list-style-type: none"> • PTFE bonded Pt/c • Vulcan XC 72 • Pt : 0.5 mg/cm² 	<ul style="list-style-type: none"> • PTFE bonded Pt/c • Pt : 0.5 mg/cm²
Electrode support	<ul style="list-style-type: none"> • Ta mesh 	<ul style="list-style-type: none"> • carbon paper (porosity : 90%) 	<ul style="list-style-type: none"> • carbon paper (porosity 60%)
Electrolyte support	<ul style="list-style-type: none"> • glass fiber paper 	<ul style="list-style-type: none"> • PTFE bonded SiC 	<ul style="list-style-type: none"> • PTFE bonded SiC
Electrolyte	<ul style="list-style-type: none"> • 85% H₃PO₄ 	<ul style="list-style-type: none"> • 95% H₃PO₄ 	<ul style="list-style-type: none"> • 100% H₃PO₄

(Pt-Ti, Fe-Cr)으로 대체하려는 노력이 진행되고 있다. 인산형 연료전지의 구성 재료로서 가장 중요한 것은 다공질의 graphite이며 실제 연료전지 stack의 90% 이상이 graphite이다. Graphite는 다음과 같은 세가지의 목적으로 쓰여지고 있다. : (i) 가스흐름을 위한 통기채널 구성 ; (ii) 전해질 저장(IFC design) ; (iii) 전류집합체.

인산형 연료전지의 stack개념은 stack의 냉각방법, stack 작동압력 및 전해질 처리 방법 등 세 가지 기술 사항에 의하여 결정된다. Stack의 냉각 방법에는 냉각수를 이용하는 방법과 냉각공기를 이용하는 방법이 있다. 두가지 방법 모두 냉각 매체의 공급을 위한 냉각관을 사용하게 되는데, 냉각공기를 이용하는 경우에는 현지 설치형일 때는 7개, 대규모 발전용일 때는 5개의 단위 전지마다 냉각관이 삽입된다.

Stack의 작동압력은 에너지 변환 효율에 직접적인 영향을 주는 매우 중요한 인자이다. 압력이 커질수록 변환 효율은 높아지게 되는데 이는 열역학적인 이유 이외에도 전기저항이 압력 상승과 함께 작아지기 때문이다. 일반적으로 현지 설치형의 경우에는 대기압 상태에서 운전되며, 발전용이나 산업용의 대규모 시스템에서는 4.8기압(air cooling) 혹은 8.2기압(water cooling) 등의 고압 시스템이 채용되고 있는 추세이다.

전해질 처리 방법으로서서는 주기적으로 인산을 보충해 주는 보충방법과, 연료전지 수명(40,000시간) 이내에 필요한 인산을 전지 제작시에 모두 공급해 주는 저장 방법의 두가지가 있다. 일반적으로 현지설치형의 경우는 저장 방법을 사용하고 발전용 대규모 용량에서는 보충 방법이 채용되고 있다.

2-3. 인산형 연료전지의 기술 현황 및 상용화 노력

인산형 연료전지 기술은 거의 개발이 완료되어 있는 상태이며, 현재 상용화를 위한 노력이 활발히 추진되고

있다. 연료전지 기술의 선진국인 미국의 경우 이미 상용화를 위한 3가지의 근간 디자인이 확정되어 양산을 위한 생산공정을 구성중에 있으며, 일본에서도 독자적인 형태의 연료전지 생산을 구상중에 있다. 가까운 시일 내에 상용화가 가능한 연료전지 디자인의 사양 및 성능 특성을 Table 3에 요약하였다.

IFC(International Fuel Cell)의 Configuration "A"-type의 연료전지는 수냉식의 가압 형태로서 현재 가장 출력밀도가 우수한 설계이다⁽⁶⁾. 이 연료전지는 단위출력이 700 kW인 18개의 stack이 조합되어 11 MW출력의 발전시스템이 구성되어 현재 일본의 Goi에 설치되어 '91년 3월부터 시운전되고 있다. '92년 중에 1 MW 시스템을 구성하게 되는데 이태리의 Milan에 설치될 예정이다.

IFC의 Configuration "B"-type의 연료전지는 수냉식의 상압 형태로서 현재 연속적인 생산체계 및 제어 체계에 의한 무인 운전이 가능한 유일한 연료전지이다⁽⁷⁾. IFC는 이 연료전지의 생산을 위하여 ONSI Corp.을 설립한 바 있으며, '92년 6월 현재 53기의 주문을 받아 생산중에 있고, 이 중 3기는 이미 생산완료되었다. 이 연료전지는 140 mW/cm²의 출력 밀도를 보이고 있으며 550시간 연속운전 이후 현재의 전력 효율은 40~42% 정도이다. IFC에서는 동일한 형태의 가압형(8.2기압) 연료전지 시제품을 개발하고 있다.

Westinghouse는 공냉식의 가압형 연료전지 생산을 준비하고 있다. 이 연료전지는 전력회사의 발전용으로 설계되어 있는데 2.5 kW, 32 kW, 100 kW용량의 stack을 제작하여 시운전을 완료하였다. 현재 4개의 375~400 kW 모듈을 제작중이며, 이것은 '93년 중에 Norway에 인도되어 시운전 될 예정이다.

이상에서 살펴보았듯이 인산형 연료전지의 상용화를 위한 기술은 충분히 성숙되어 있는 실정이다. 그러나 기존 발전 시스템과 경쟁하여 경제성있는 발전 방식으

Table 3. Design characteristics and performance status of phosphoric acid fuel cells near commercialization

Item	Developer	IFC config. A	IFC config. B	Westinghouse	Fuji
Application		utility	on-site	utility	utility
Manufacturing technology		semi-contin	continuous	semi-contin	pilot scale
System size		11 MW 469 cells	200 kW 320 cells	3-13 MW 1900 cell/mod.	5 MW 6 mod.
Cell Size(m ²)		0.93	0.5	0.12	0.8
Coolant		water	water	air	water
Current density(mA/cm ²)		431	215	267	300
Power density(mW/cm ²)		307	140	188	223
Operating pressure(atm.)		8.2	1	4.8	6
Electrical efficiency(%)**		45	40	43	41.2
Decay rate(%mV/1000 hr)		<1.2	<1.2	<1.2	*
Lifetime(hr) proven		>3,000	>10,000	>15,000	>12,600
goal		40,000	40,000	40,000	40,000

*no data available

**with respect to HHV(High Heating Value) of natural gas

Table 4. Comparison of installation and maintenance cost of various cogeneration methods

Tochnology	Electrical efficiency	Thermal efficiency	Installation cost*	Operation cost*
Diesel generators with heat recovery systems	36%	18%	\$ 1425/kW	0.93 cent/kWh
Gas turbines with heat recovery systems	26%	39%	\$ 1060/kW	0.69 cent/kWh
Fluidized bed boilers with steam turbines	33%	43%	\$ 1725/kW	1.14 cent/kWh
Phosphoric acid fuel cells	40%	43%	\$ 2850/kW	0.54 cent/kWh

*Costs other than fuel cell are in 1982 dollars

로서 상업화에 성공하기 위해서는 다음과 같은 문제점들이 해결되어야 할 것이다. 첫째로 연료전지 생산단가의 문제이다. 현재 판매되고 있는 IFC의 200 kW급 연료전지의 공급가격은 \$2850/kW 정도이다. 대량생산이 이루어질 경우에는 \$1500/kW 가능해 질 전망이며 가압형 연료전지의 경우에는 \$400/kW까지 낮출 수 있을 것으로 전망된다⁽⁸⁾. 다양한 열병합 발전 방식들의 설비원가 및 발전단가를 Table 4에 요약정리 하였다⁽⁹⁾.

연료전지 수명도 상업화를 위해 개선되어야 할 중요한 사항중 하나이다. Table 3에서 볼 수 있듯이 현재 40,000시간을 목표로 하고 있다. 연료전지의 특성중의 하나인 시간에 따른 출력전압 강하 현상이 40,000시간 이내에서는 1,000시간당 평균 1.2 mV 이하로 유지되어야 하는 문제가 있으나 아직 이같은 장시간의 성능 시험 결과가 없다. 현재 구성 재료의 부식 및 전압강하 문제개선을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

마지막으로 단위무게 혹은 전극면적당의 출력 특성도 개선되어야 할 사항으로 지적되고 있다. 이 문제는 특히 수송용 연료전지(transportation application)에서 문제가 되는 점으로서 미국의 에너지성에서 추진하고 있는 Bus Project에 사용될 연료전지의 power density는 0.04 kW/kg 정도이나⁽⁹⁾, 현재 0.5 A/cm², 0.75 V의 전지성능을 목표로한 연구개발 노력이 진행중이다.

3. 인산형 연료전지 향후 기술 개발 동향

이상에서 살펴보았듯이 인산형 연료전지는 가까운 시간내에 상용화가 가능할 만큼 관련기술이 개발되어 있는 상태이다. 그러나 현재에도 생산 원가 절감, 수명 특성 향상, 시간에 따른 전압 강하 특성 향상을 위한 연구가 꾸준히 계속되고 있는 상태이다. 본 장에서는 이러한 목적하에 이루어지고 있는 연구동향을 소개하

Table 5. slopes of linear region of potential vs. current

	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
dE/di ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0.05	0.10	0.20	0.40	0.40

고자 한다.

연료전지의 발전 효율이 50% 이상되기 위해서는, 단위 전지의 전압이 최소한 연료전지 반응($\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) 이론 전위인 1.48 Volt의 절반인 0.75 Volt 이상되어야 한다. 현재 연구되고 있는 여러가지 유형들의 open circuit potential은 대략 1.0 Volt 정도이고, 이러한 전위에서는 높은 전류밀도를 얻기 위해서는 단위 전지 전압인 0.75 V 근처에서의 전압-전류 특성상의 직선 부분에서의 기울기(dE/di)가 가능한한 작은 값($<0.1\Omega \text{cm}^2$)을 가질 수 있어야 한다. 참고로 연료전지 유형별 직선 부위에서의 기울기 특성을 Table 5에 나타내었다⁽¹⁰⁾. 표에서 볼 수 있듯이 알카리형 연료전지나 폴리머 연료전지는 매우 좋은 기울기 특성을 갖는 반면 고온형 연료전지인 MCFC 혹은 SOFC 등은 열악한 편이다. PAFC의 경우에는 전해질의 특성을 조금 개선할 경우 상당한 효율 향상을 기대할 수 있음을 알 수 있다.

이러한 노력의 일환으로 기존의 인산 전해질을 대체하거나, 변형한 전해질 개발에 대한 연구가 요구되고 있다. 그 한 예로서 인산 대신 fluorinated sulfonic acid (e.g. TFMSA: trifluoromethane sulfonic acid)와 같은 분자량이 매우 큰 물질에서의 산화 및 환원 특성이 연구되고 있으며 매우 좋은 결과가 예상되고 있다. 최근에 종료된 Texas A&M 대학에서의 연구에 따르면, 분자량이 10,00~30,000 정도인 ionene polymer를 기존의 인산에 첨가함으로써 획기적인 성능향상이 이루어질 수 있음이 보고되었다. 이러한 polymer는 자체의 main chain내에 강력한 Brönsted acid 그룹을 함유하고 있어서, 전기화학적 특성을 향상시킬 뿐 아니라, 한계전류밀도 특성도 개선시켜 줌이 확인되었다.

값비싼 귀금속(백금) 반응 촉매를 대체할 수 있는 촉매 개발도 활발히 진행되고 있다. 현재 사용 가능한 대체 촉매로서는 천이금속(Fe, Co)의 organic macrocycles이나 백금 합금체(Ti, Cr, V, Zr, Ta) 등이 고려되고 있다. 천이 금속 변형체의 경우 TMPP, PC, TAA, TPP 등의 변환체는 성공 가능성이 높은 것으로 평가되고 있다.

연료전지의 성능 열화 특성 및 수명 평가를 위한 연구는 앞으로도 계속되어야 할 것이다. 성능 열화나 수명에 영향을 미치는 재료의 부식, 촉매의 소결 및 피독 현상, 인산 결빙 현상 등이 체계적으로 연구되고 있으며, 대응 방안이 제시되고 있다. 현재 기준으로 설정되어 있는 전압강하 특성은, 초기 1,000시간 동안 12 mV, 다음

1,000시간동안(1,000~2,000시간) 4 mV, 그 이후는 매 1,000시간마다 4 mV 이하이다. 정전류시험에서 전압강하가 10%되는 시간을 연료전지의 수명으로 설정하고 있으며, 40,000시간 수명을 목표로 하고 있다.

4. 결 론

연료전지는 발전 효율이 매우 높고 공해요인의 배출이 극미할 뿐아니라, 열병합 발전이 용이하여 에너지 절약 및 환경 보호에 대한 관심이 갈수록 고조될 미래에 적합한 발전 기술이다. 인산형 연료전지는 현재 현지 설치형이 상용화에 성공하여 이의 보급을 위한 노력이 이루어지고 있으며, 대용량의 발전 설비용 연료전지도 가까운 시일 이내에 상용화가 이루어질 전망이다.

우리나라의 경우, 연료전지 연구는 1985년부터 시작되어 아직 연구의 초기 단계에 머무르고 있으나 최근 이 분야에 대한 관심과 개발 노력이 빠르게 확산되어 가고 있다. 인산형 연료전지에 대한 연구는 동력자원부 주도의 범국가적 연구사업(1989)와 G7 프로젝트(1992)에 의해 주도되고 있다. 이러한 연구사업의 목표는 50 kW급 미만의 연료전지에 대한 요소 기술 개발(G7 프로젝트)이나 시스템 기술(범국가적 연구사업)에 국한되어 있다. 그러나 이미 상용화에 근접하고 있는 인산형 연료전지에 대한 연구사업에서는 이상과 같은 기반기술 연구 이외에 기존 전력과의 연계기술, 이용기술, 에너지 관련기기와의 패키징화 기술 개발 및 적절한 보급 노력이 병행되어 지원되어야 할 것이다.

참고문헌

1. "An Energy Policy for Canada", Dept. of Energy, Mines and Resources(Canada), Vol. 2, Chap 1. (1973).
2. 고영태, 이진홍, 기계와 재료, Vol. 4, No. 3, 한국기계연구소(1992).
3. R. Anahara, J. Power Source, 37, 119(1992).
4. A.J. Appleby & F.R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook" Chap. 16, Van Nostrand Reinhold, New York(1989).
5. D.A. Berry & M.I. Mayfield Eds., "Fuel Cells: Technology Status Report", Morgantown Energy Technology Center, U.S. DOE, Report No. DOE-

- METC-89-0266(1988).
6. T.G. Schiller & W.H. Johnson, "1986 Fuel Cell Seminar Abstracts" P. 119, Courtesy Associates, Inc. Washington DC.(1986).
 7. "PC 25 on-site Fuel Cell Power Plant", ONSI Corp, south Windsor, CT(1990).
 8. D.T. Hooie, B.C. Harrington III, M.J. Mayfield & E.L. Parsons Eds., "Fuel Cells : Technology Center U.S. DOE, Report NO. DOE-METC-92-0276 (1992).
 9. B.S. Preble & A.S. Hirshberg, "Competative Analysis of Adanced Fuel Cells : Economic Aualysis and Market Projection Methodology", GRI Technical Report No. PB88-132733, (1983).
 10. S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., 136. 41C(1989)