

신재생에너지 산업 III - 연료전지 산업(1)

한국과학기술연구원 연료전지 연구센터 남석우

연료전지는 환경친화적 차세대 발전장치로서 전세계적으로 많은 연구개발과 실증시험이 진행되고 있다. 여기서는 먼저 연료전지의 특징과 종류, 그리고 발전시스템에 대해 알아보고 다음 편에 연료전지 산업 동향 및 전망을 알아본다.

1. 연료전지 특징

연료전지는 연료와 산화제를 직접 전기에너지로 변환시키는 발전장치이다. 연료전지 내부에서는 여러 단계의 에너지 변환 과정을 거치지 않고 바로 전기에너지로의 변환이 일어나므로 기존 발전 방식에 비해 높은 전력 효율을 기대할 수 있다. 연료전지 자체만을 볼 때 공급된 연료의 화학에너지 중 50% 이상이 전기에너지로 변환 가능하며, 나머지는 열로 배출된다. 기존의 화력발전 방식과 비교해 보면 화력발전에서는 먼저 연료의 연소반응으로 연료의 화학에너지가 모두 열로 변환된 다음, 이 열을 이용하여 제조된 고온 고압의 연소가스 또는 스팀을 터빈에 공급하여 발전기를 가동시킴으로써 전력이 발생된다. 일단 연료의 화학에너지가 모두 열로 변환되면, 이후 다른 형태의 에너지 변환에는 열역학 법칙에 따라 변환 효율에 한계가 있을 수밖에 없으므로, 연료전지 발전 방식에 비해 화력발전 방식이 전력 효율면에서 불리하다. 다시 정리하면 연료전지 내에서는 연료의 화학에너지가 바로 전기에너지로 변환됨으로써 기존 열기관이 갖는 열역학적 제한을 받지 않아 고효율 발전이 가능하며, 따라서 같은 화석연료를 연료로 사용하더라도 기존 화력발전 방식에 비해 CO₂의 배출량을 현저히 줄일 수 있다.

한편 연료전지는 연료에 sulfur 등의 불순물이 있을 경우 성능 및 내구성에 불리하므로 연료전지에 연료를 공급하기 전 미리 불순물을 제거해야 한다. 따라서 연료전지로부터의 배출 가스에서는 SO_x 등의 대기오염물이 거의 없다. 또한 연료전지의 작동온도는 기존 열기관보다 현저히 낮아 연료의 연소에 의한 NO_x 발생도 기존 발전장치에 비해 저감된다. 이와 같이 연료전지는 고효율 환경친화적 발전장치로서 기존의 내연기관이나 화력발전을 대체할 목적으로 많은 연구개발이 진행되고 있으며, 일부 연료전지는 상용화 전단계에 이르러 많은 실증시험이 수행되고 있다.

2. 화학반응기로서의 연료전지

연료전지는 전기화학반응기의 일종으로 내부에서 연료와 산화제의 전기화학반응이 일어나 전력이 발생된다. 그런데 연료전지의 연료 중 전기화학반응 속도가 가장 빠른 연료가 수소이므로 수소가 연료전지의 연료로서 가장 많이 사용된다. 연료전지의 산화제로는 거의 대부분의 경우 산소가 사용되며, 순수한 산소를 공급하는 대신 공기를 공급하는 것이 일반적이다. 수소와 공기를 연료와 산화제로 각각 사용할 경우 연료전지로부터는 물밖에 배출되지 않으므로 연료전지 자체만을 볼 때 무공해전원이라 할 수 있다.

연료전지는 특정이온을 선택적으로 투과시키는 막(membrane)의 양면에서 전기화학반응이 일어나, 한쪽 표면에서 특정이온을 생성하는 반응이, 다른쪽 표면에서는 특정이온을 소모하는 반응이 일어나는 일종의 막반응기(membrane reactor)이다. 수소이온을 잘 투과시키는 막을 사용하는 연료전지를 예로 들면, 그림 1에 도시된바와 같이 막의 한쪽 면에서는 수소가 공급되어 수소이온으로 전환되면서 전자를 생성하는 반응이 일어나며, 생성된 수소이온은 막을 통하여 다른쪽 면으로 이동되고, 생성된 전자는 외부회로를 통하여 이동되어, 막의 반

대면에서 공급되는 산소와 반응하여 물을 생성한다. 즉, 수소의 산화반응과 산소의 환원반응이 막의 양면에서 각각 일어나, 전체적으로는 수소와 산소가 결합하여 물이 생성되는 반응($H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$)이 일어난다. 물론 막의 양면을 외부회로로 연결해야 전자와 이온의 흐름에 의한 전력이 발생된다. 연료전지에는 이온전도성 막(전해질)의 양면에 전기화학반응을 가속화시킬 수 있도록 별도의 촉매층이 존재하며, 연료가 공급되어 산화반응에 의해 전자를 발생시키는 촉매층을 연료극(anode), 산소가 공급되어 환원반응에 의해 전자를 소모하는 촉매층을 공기극(cathode)라 부른다.

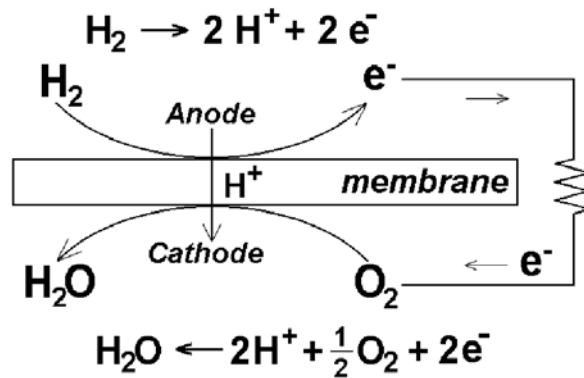


그림 1. 연료전지 작동 원리.

이와 같은 원리로 연료전지 내에서는 연료와 공기가 연소에 의하지 않고 전기화학반응에 의하여 결합이 일어나면서, 연료가 가지고 있는 에너지의 약 50% 정도가 전력으로 변환될 수 있고, 나머지는 열로 변환된다.

3. 연료전지 구성요소

연료전지는 전해질과 전극으로 구성된 단위전지가 여러 장 연결되어 구성된다. 연료전지의 구성요소를 보다 자세히 알아보면 다음과 같다.

전해질 (electrolyte)

연료전지에 사용되는 전해질은 특정이온에 대하여 전도성이 높은 물질을 사용하며, 전해질 내에서 이온의 이동 속도는 전해질막 양면의 전기화학적 포텐셜의 차이에 의하여 결정된다. 현재 사용되는 연료전지 전해질로는 수소이온(H^+) 전도성 고분자전해질막, 인산용액, 산소이온(O^{2-}) 전도성 고체산화물(세라믹)막, 그리고 탄산이온(CO_3^{2-})을 투과시키는 용융탄산염, 그리고 OH^- 전도성 알칼리 수용액이 있다. 여기서 고체산화물 및 고분자 전해질은 고체전해질이며, 인산, 용융탄산염 및 알칼리 수용액은 액체전해질이다. 세라믹 또는 고분자와 같은 고체전해질은 이온전도도를 높이기 위하여 얇은 필름의 형태로 사용되며, 액체전해질은 다공성 매트릭스의 기공 안에 담지된 액막(supported liquid membrane)의 형태로 사용된다. 연료전지의 작동온도는 전해질 내에서 이온의 전도도와 관계있는데, 용융탄산염 및 세라믹 전해질을 사용하는 연료전지는 고온에서만 충분한 이온전도도가 확보되므로 $500^\circ C$ 이상의 고온에서 작동되는 반면, 고분자전해질과 인산 및 알칼리 수용액의 경우에는 $200^\circ C$ 이하의

온도에서 작동되어도 충분한 이온전도도를 확보할 수 있다.

다공성 전극 (porous electrodes)

연료전지 전극은 전극/전해질 계면의 반응면적을 넓히고, 반응 및 생성가스의 통로를 제공하기 위하여 다공성으로 제작된다. 전극 반응은 전해질, 전극 및 반응물이 만나는 삼상계면(triple phase boundary)에서 일어나는데, 연료전지의 성능을 향상시키기 위해서는 삼상계면의 면적을 증가시켜야 하며, 이를 위해서 전극층에 전해질 물질이 일부 혼합된 형태로 사용된다. 액체전해질의 경우에는 전해질을 지지하는 매트릭스의 기공은 모두 전해질로 채우고 전극의 미세기공 일부에만 액체전해질이 채워진 상태로 사용된다. 그러나 전해질 양이 너무 많아 기공의 대부분이 전해질로 채워지면 반응물의 통로를 막아 전극성능이 낮아지므로, 전해질의 분포 조절이 필요하다. 전극물질은 전기화학반응을 잘 일어나게 하는 촉매이면서 전자전도성이 있는 물질을 사용한다. 전극의 촉매적 성질은 고온에서 작동되는 연료전지보다는 저온 연료전지에서 더욱 중요한데, 저온 연료전지에는 백금계 전극이 주로 사용된다.

다공성 전극에서의 반응 단계를 살펴보면, 먼저 반응물이 전극의 기공을 통하여 전극/전해질 계면으로 이동되고, 여기서 이온, 전자 및 반응물간의 전기화학반응이 일어난 후, 이온은 전해질, 전자는 전극을 통하여 이동되고, 생성물은 다시 전극 기공을 통하여 배출되는 일련의 단계를 거치게 된다. 여기서 전체반응속도는 반응물, 전자, 이온의 물질전달 속도 및 표면반응속도에 의해 결정된다. 표면반응에 대해서는 알칼리 전해질의 경우를 제외하고는 산소의 환원반응(공기극 반응)이 수소의 산화반응(연료극 반응)에 비해 일반적으로 느리다.

분리판 (separator plate)

연료전지는 전극 및 전해질로 구성된 단위전지가 여러 장 서로 연결되어 구성된다. 분리판은 평판형 단위전지에 연료와 산화제를 각각 균일하게 공급하면서 단위전지를 전기적으로 연결하는 역할을 한다. 따라서 전기전도성이 뛰어난 재료를 이용해야 하며, 저온에서 작동되는 연료전지는 흑연, 고온 작동 연료전지에서는 금속 또는 전도성 세라믹 재질을 사용한다. 고체전해질을 사용할 경우에는 평판형 이외에도 원통형 단위전지의 구성이 가능하며, 이 때 단위전지를 연결하는 부분은 연결재(interconnect)로 부르기도 한다.

표 1. 연료전지 종류.

연료전지 분류 기준		
작동온도	전해질	수소이외의 연료 직접 공급
저온형 연료전지	알칼리 연료전지 Alkaline Fuel Cell, AFC	
	고분자전해질 연료전지 Proton Exchange Membrane 혹은 Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC	직접 메탄올 연료전지 Direct Methanol Fuel Cell, DMFC
	인산 연료전지 Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC	
고온형 연료전지	용융탄산염 연료전지 Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC	직접 연료 전지 Direct Fuel Cell
	고체산화물 연료전지 Solid Oxide Fuel Cell, SOFC	내부개질형 (Internal Reforming) 연료전지

4. 연료전지 종류

연료전지는 표 1과 같이 작동온도, 전해질 종류, 연료 공급방식에 따라 다양한 분류가 가능하며, 일반적으로는 전해질의 종류에 따라 구분한다. 연료전지 종류별 특징을 살펴보면 아래와 같다.

알칼리 연료전지 (AFC)

AFC는 석면 매트릭스에 담지된 KOH 수용액을 전해질로 사용하며, 작동온도는 실온에서 250°C까지이다. 알칼리 전해질 상에서는 공기극 반응이 비교적 빠르며, 이에 따라 Ni, Ag, 금속산화물, 귀금속 등 다양한 전극촉매물질이 적용되었다. AFC의 가장 큰 단점은 알칼리 전해질이 CO₂와 반응한다는 것이며, 따라서 현재 AFC의 용도는 고순도 수소와 산소를 사용하는 우주선용 및 수송수단용으로 제한되어 있다.

고분자전해질 연료전지 (PEMFC)

PEMFC는 수소이온 전도성 고분자전해질을 사용하며, 작동온도는 80°C 정도이다. 연료전지 내에서 액체는 생성되는 물뿐이므로 액체전해질의 경우와는 달리 큰 부식문제가 없다. 그러나 고분자막이 적절한 수소이온 전도성을 가지려면 수화되어야 하므로 반드시 물을 일정농도이상 포화시켜 공급해야 한다. 그리고 전극으로 사용되는 백금은 CO에 피독되어 성능저하가 일어나므로, 연료에서 CO 농도는 10ppm 이하로 낮추어 공급해야 한다. PEMFC는 현재 자동차용, 휴대용으로 개발이 진행되고 있다.

인산 연료전지 (PAFC)

PAFC는 silicon carbide 매트릭스에 담지된 인산을 전해질로 사용하며, 작동온도는 160~220°C 정도이다. 백금전극이 사용되며, 현재 50~200kW 모듈이 상용화되어 있다.

용융탄산염 연료전지 (MCFC)

MCFC는 Li/K 또는 Li/Na의 용융탄산염을 전해질로 사용하며, 0.1μm 기공크기를 가지는 lithium aluminate를 매트릭스 물질로 사용한다. MCFC의 작동온도는 600~700°C 정도이며, 3-10μm 기공크기를 가지는 다공성 Ni 및 NiO를 연료극 및 공기극으로 각각 사용한다. 저온작동 연료전지에서는 전극 내 액체전해질의 분포를 소수성 PTFE(polytetrafluoroethylene)를 이용하여 조절할 수 있지만, 용융탄산염 연료전지는 작동온도가 높아 PTFE를 사용할 수 없으므로 전해질 및 전극의 기공크기를 조절하여 모세관힘(capillary force)에 의해 전해질 분포를 제어한다. 현재까지 MW급 발전시스템의 실증시험이 진행되고 있다.

고체산화물 연료전지 (SOFC)

SOFC는 O²⁻ 이온을 잘 통과시키는 지르코니아계, 세리아계 및 LaGaO₃계 세라믹 전해질을 사용하며, 작동온도는 500~1000°C 정도이다. 전형적인 연료극은 Ni-YSZ cermet, 공기극은 Sr-doped LaMnO₃이며, 평판형 이외에 원통형 등 다양한 형태로 제작이 가능하다. 가장 오랜 기간 개발이 진행된 원통형 SOFC의 경우 5~100kW급 발전시스템이 상용화 전단계에 이르렀으며, 1~10kW급 평판형 연료전지도 소형발전용으로 개발이 진행되고 있다.

직접메탄올 연료전지 (DMFC)

DMFC는 고분자전해질 연료전지에 연료로 수소대신 메탄올 수용액을 공급하는 형태로서, 수소에 비해 에너지 저장밀도가 높은 메탄올을 직접 사용할 수 있어 최근 배터리 대체용으로 많은 연구개발이 수행되고 있다. 전극은 PEMFC와 마찬가지로 백금계 촉매를 사용하나, 연료극에는 CO에 대한 내성을 증가시키기 위하여 Pt-Ru 촉매를 사용한다.

내부개질형 연료전지

연료전지의 주된 연료는 수소이다. 따라서 연료전지에 화석연료를 사용할 경우에는 먼저 연료개질기를 사용하여 화석연료를 수소로 변환해야 한다. 그러나 MCFC 및 SOFC는 고온에서 작동되기 때문에 연료극 내부에서 연료의 개질반응이 일어날 수 있어 발전시스템을 보다 간단하게 구성할 수 있다. MCFC의 경우 메탄올은 직접공급이 가능하며, 메탄은 연료극 부분에 별도의 촉매층을 제작하여 수소로 변환시킬 수 있다. SOFC는 보다 작동온도가 높아 별도의 촉매층 없이 연료극 내부개질반응이 가능하다. 내부개질 방식은 대용량 연료전지를 구성할 때 연료전지에서 발생하는 열을 흡열반응인 스팀개질반응(steam reforming)에 의하여 효과적으로 제거할 수 있기 때문에 중요하다.

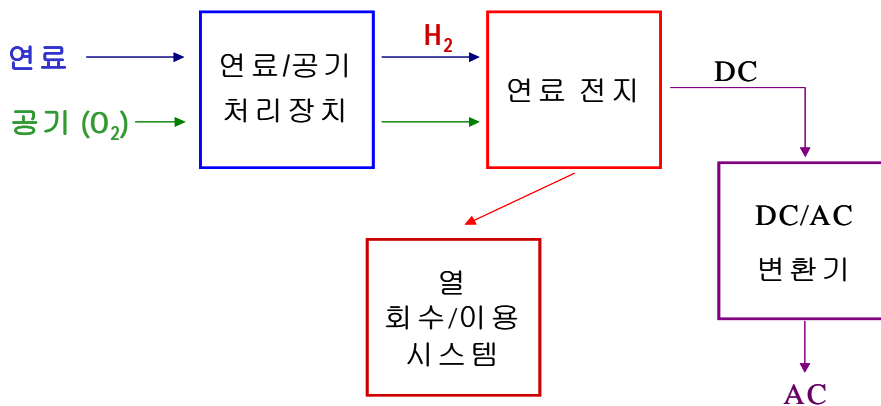


그림 2. 연료전지 발전 시스템

5. 연료전지 발전 시스템

연료전지 발전 시스템은 그림 2와 같이 연료전지 본체 이외에 반응가스 공급 장치와 전력 변환 장치, 그리고 폐열 회수 및 이용 장치로 구성된다. 수소가 에너지 매체로서 사용될 미래의 수소경제 시대에는 태양광 등을 이용해 수소를 제조해서 연료전지에 공급하겠지만, 앞으로 당분간은 석유, 석탄 등의 화석연료로부터 수소를 제조해서 연료전지에 공급하는 것이 필요하다. 이에 따라 화석연료로부터 수소를 제조하는 별도의 반응기(연료개질기)가 포함된 연료처리 시스템이 필요하며, 공기 공급 장치도 필요하다. 또한 연료전지로부터는 전기에너지 이외에 열도 생산되므로 전체 시스템의 열효율 향상을 위해서 폐열회수 시스템이 필요하다. 한편 연료전지에서 생산되는 전력은 직류이므로 사용목적에 알맞게 전력을 변환시키는 전력변환기가 필요하다. 이러한 연료전지 발전 시스템을 구성하는 장치들은 독립적으로 운전되는 것이 아니라 전체 시스템의 열효율 제고를 위하여 열적·물질적으로 상호 연결되어 운전된다. 따라서 각 시스템의 hardware 및 운전 software는 연료전지 스택과 연동 가능하도록 제작된다. 스택을 제외한 나머지 구성요소들을 통상 BOP (balance of plant)라 부르며, 이 BOP 건설단가는 전체 건설단가의 70%를 차지한다. 따라서 연료전지 본체의 개발과 아울러 연료전지의 기술적 요구조건을 만족시키면서 동시에 안정성 및 경제성도 갖는 BOP의 개발은 매우 중요하다.