



연료전지의 연료 문제

이 글에서는 수소 공급을 위한 연료프로세서와 연료전지 자동차 내에서의 수소저장 방법, 그리고 수소 스테이션에 대해 간략히 알아본다.

글 · 남 석 우 / 한국과학기술연구원, 책임연구원
e-mail · swn@kist.re.kr

연료전지에서 반응에 참여하는 주된 연료는 수소이며, 따라서 연료전지 자동차에 사용되는 고분자 전해질 연료전지(PEMFC : Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)에도 연료로서 수소를 공급해야 한다. 1kW급 연료전지의 경우 한 시간에 약 1m³(25°C, 1기압)의 수소를 필요로 하므로, 수십kW 용량의 자동차용 연료전지에는 수십 m³/h의 빠른 속도로 수소를 공급할 수 있는 장치가 필요하다. 또한 이러한 수소 공급 속도를 유지하면서 1회 연료 충전으로 수백km를 자동차가 주행할 수 있도록 충분한 양의 연료가 자동차 내에 저장되어 있어야 편리할 것이다.

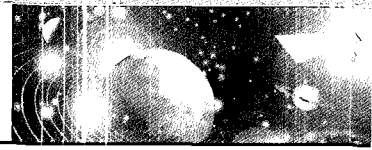
수소는 현재 기술 수준에서 화석연료로부터 제조하는 방법이 가장 경제적이다. 따라서 태양이나 풍력 등의 재생 가능한 에너지원으로부터 수소를 경제적으로 제조할 수 있는 시기가 오기까지는 화석연료 또는 이로부터 제조된 합성연료로부터 수소를 제조하여 연료전지 자동차에 공급해야 한다. 일반 연료를 수소로 변환시키는 장치가 연료 프로세서(fuel processor)인데, 가솔린, LPG, 디젤 등의 기존 자동차 연료뿐만 아니라 천연가스, 메탄올, 에탄올 등도 수소로 변환시키는 기능을 한다. 이러한 연료프로세서를 이용하여 연료로부터 수소를 제조한 후 수소를 저장하면, 연료전지 자동차에 수소를 충전해 주는 수소 스테이션을 만들 수 있다. 또한 매우 작은 부

피 및 무게를 가진 연료프로세서를 제작할 수 있다면 이를 연료전지 자동차에 직접 설치하여 자동차 내에서 연료로부터 수소를 제조하여 연료전지에 공급할 수 있을 것이다. 이렇게 연료전지 자동차에 연료를 공급하는 방법은 1) 수소 스테이션에서 수소를 제조한 후 연료전지 자동차에 설치된 수소저장용기에 수소를 충전하는 방법과, 2) 연료전지 자동차에 연료프로세서(on-board processor)를 설치하고 연료로부터 수소를 직접 자동차 내에서 제조하는 두 가지로 나눌 수 있으며, 여기서는 수소 공급을 위한 연료프로세서와 연료전지 자동차 내에서의 수소저장 방법, 그리고 수소 스테이션에 대해 간략히 알아본다.

연료프로세서

앞에서 언급한 바와 같이 연료프로세서는 일반 연료를 수소로 변환시켜 연료전지에 공급하는 장치이다. 연료전지 자동차에 수소를 공급하기 위한 연료 프로세서는 크게 연료개질기와 CO 정제장치로 구성되는데, 연료개질기는 연료를 수소가 풍부한 개질가스로 변환시키는 반응기이며, CO 정제장치는 연료전지 자동차에 사용되는 PEMFC에 나쁜 영향을 미치는 CO 성분을 개질가스로부터 제거하는 장치이다.

연료개질기 내에서는 연료가 수증기나 산소와 반응하여 수소가 풍부한 가스가 제조된다.



연료와 수증기가 반응하여 H_2 와 CO , CO_2 를 생성하는 반응을 수증기개질(SR : Steam Reforming) 반응이라 하며, 수증기개질반응은 흡열반응으로서 외부에서 개질반응기에 별도로 열을 공급해야 한다. 연료가 산소와 반응하여 H_2 와 CO , CO_2 를 생성하는 반응을 부분산화(POX : Partial Oxidation) 반응이라 부른다. 만약 연료에 과량의 산소를 공급하면 수증기와 CO_2 가 생성되는 완전산화반응이 일어날 것이다. 부분산화 반응에서는 산소의 양을 조절하여 수소와 CO 가 많이 발생되게 한다. 부분산화 반응은 발열반응으로 외부로부터 열 공급이 필요 없다. 연료와 수증기 그리고 산소를 동시에 반응시켜 발열이나 흡열이 없는 상태로 열출입이 없는 반응기를 운전할 때 자열개질(ATR : Auto-thermal Reforming) 반응이 일어난다고 한다.

수증기개질반응은 연료와 수증기로부터 개질가스를 제조하므로 개질가스 중 수소의 농도가 다른 개질방법을 사용할 때에 비하여 높다. 그러나 외부로부터 열이 별도로 공급되어야 하는 반응이므로 부하 변동에 따라 연료전지에 요구하는 수소 공급 속도를 빠르게 제어하기 힘들며, 반응이 비교적 느려 반응기의 크기를 소형으로 제작하기 어려운 단점이 있다. 따라서 수증기개질반응은 자동차 내에서 수소 제조를 위한 on-board processor에 적용하기에는 적합하지 않은 반면, 수소 스테이션용 연료 프로세서로는 사용할 수 있다.

연료의 부분산화반응은 발열 반응이며, 반응속도가 높아 반응기를 소형으로 제작할 수 있고, 부하 변동에도 대응이 매우 빠른 장점이 있다. 하지만 산소원으로 공기를 사용하면, 공기에 포함된 질소에 의해 연료가 희석되어 수소 농도가 낮아지는 단점이 있다. 자

표 1 메탄 개질반응으로부터의 생성물 조성

개질반응	개질가스 조성 (% dry)				
	H_2	CO_2	CO	CH_4	N_2
SR	75-78	10-12	8-10	2-5	-
ATR	28-32	8-10	9-11	2-4	48-52

열개질 반응은 반응기에서 전체적인 열 출입은 없고, 수증기 개질 방법을 사용할 경우에 비하여 낮은 농도의 수소를 얻지만, 부하 변동에 따른 반응기 제어는 빠르게 수행할 수 있다. 따라서 부분산화개질기나 자열개질기는 on-board 프로세서에 적용이 가능하다. 표 1에는 고온에서 메탄을 개질할 경우 수증기개질 및 부분산화 반응으로부터 생성되는 개질가스의 전형적인 조성이 나타나 있다.

개질반응 조건 및 사용되는 촉매는 연료에 따라서도 달라지는데 연료가 천연가스, LPG, 가솔린, 디젤일 경우 $500^\circ C$ 이상의 고온에서 Ni계 촉매 또는 귀금속 촉매를 사용하여 반응이 진행되는 반면, 메탄올을 연료로 사용할 경우에는 보다 낮은 온도인 $200\sim 300^\circ C$ 에서 Cu/ZnO계 촉매를 사용하여 반응이 수행된다. 개질반응이 일어날 때 촉매층에 탄소가 침적되면 촉매의 성능이 감소된다. 따라서 탄소의 침적반응이 일어나지 않도록 충분한 양의 수증기와 산소를 공급할 필요가 있다. 한편 메탄올, 에탄올 등의 합성연료를 제외한 일반연료에는 황성분이 포함되어 있고, 이러한 황성분은 고온 개질 촉매 및 연료전지 전극에 나쁜 영향을 미치므로 고온에서 ZnO와의 반응 또는 저온에서 흡착제를 사용하는 탈황 공정을 연료 프로세서 내에서 수행해야 한다.

연료개질기로부터 생산되는 개질가스 내에는 고온개질반응의 경우 표 1과 같이 CO 가 약 10% 정도 포함되어 있으며, 메탄올을 연료로 사용하는 저온개질반응의 경우에는 약

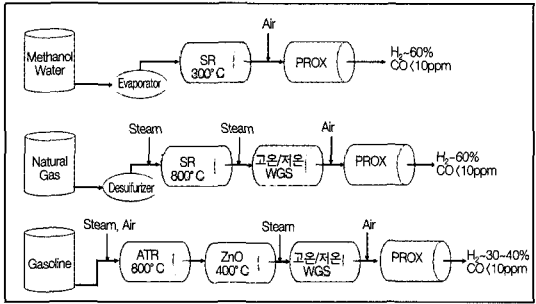


그림 1 각종 연료 프로세서의 구성

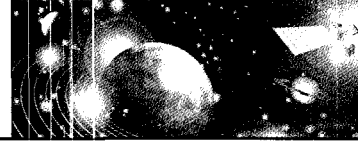
1% 정도 CO가 존재한다. 고분자전해질 연료 전지의 전극으로 사용되는 백금촉매는 CO에 의해 피독되어 전극성능이 감소되므로 개질 가스 내 CO를 10ppm 이하로 감소시켜 공급해야 한다. 최근 연료극을 Pt-Ru계 촉매로 교체하여 CO에 대한 내성이 100ppm까지는 증가하였지만 일반적인 경우는 10ppm 이하로 CO 농도를 반드시 감소시켜야 한다. 개질 가스로부터 CO를 제거하는 방법으로는 1) 수성가스전환(water-gas shift, WGS) 반응, 2) CO 선택 산화 반응(preferential CO oxidation, PROX), 3) 메탄화(methanation) 반응, 4) 수소 분리 정제 등이 있다.

수성가스전환반응($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)은 수증기를 첨가하여 CO를 수소 및 CO_2 로 변환하는 반응이며, 고온 개질가스 중 포함된 10% 이상의 CO 농도를 고온 WGS 반응 및 저온 WGS 반응의 두 단계를 거쳐 1% 이하로 감소시킨다. 즉, 고온 WGS 반응기는 500°C 부근에서 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 촉매를 이용하여 10% 이상의 CO 농도를 5% 이하로 저감시키며, 이어지는 저온 WGS 반응기에서는 200°C 부근에서 Cu/ZnO 촉매를 이용하여 CO 농도를 1% 이하로 감소시킨다. WGS 반응은 비교적 느린 반응으로, 연료 프

로세서 내에서 WGS 반응기는 부피 및 무게를 많이 차지한다. 최근에는 중온 WGS 촉매를 개발함으로써 1단계 WGS 반응으로도 CO 농도를 1% 이하로 감소시켜 반응기를 소형화하려는 연구가 진행되고 있다.

WGS 반응기로부터 배출되는 가스는 일반적으로 1~0.5% 정도의 CO를 함유하고 있으며, 선택적 CO 산화(PROX) 반응에 의해 CO를 10ppm 이하로 제거할 수 있다. PROX 반응기에서는 개질가스 중 과량으로 존재하는 수소는 산화시키지 않으면서 CO만을 선택적으로 산화시키는 촉매가 필요하며, Ru, Rh, Pt 등이 담지된 촉매가 많이 사용되고 있고, Au 담지 촉매도 연구되고 있다. PROX 반응은 발열 반응이므로 반응 중 촉매층의 온도가 증가할 수 있다. 반응 온도가 증가하면 수소의 산화 반응 및 역WGS 반응($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$)이 일어나 CO의 농도가 높아질 가능성이 있으므로 촉매층의 온도를 최적으로 제어하는 것이 매우 중요하다. 또한 반응기 내에서 산소 분포를 균일화하는 것이 필요하며, 2단 또는 3단의 공기 공급 시스템을 일반적으로 사용한다.

한편 메탄화 반응($\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$)은 산업적으로는 합성가스로부터 CO 및 CO_2 를 제거하기 위하여 사용되고 있으며, 촉매로는 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 이 사용된다. 메탄화 반응으로 CO를 제거할 경우에는 CO 1몰에 대하여 수소가 3몰이 소요되므로 PROX 반응에 비해 수소가 많이 소비되는 단점이 있다. 또한 메탄화 반응 온도인 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 에서는 개질가스 중 CO_2 의 메탄화 반응도 일어남에 따라 수소 소모가 더욱 심해진다. 따라서 메탄화 반응은 CO 농도가 비교적 낮을 때에만 사용 가능하며, 실제로 50~500ppm 정도의 CO를 10ppm 이하로 낮출 때에 사용된다.



수소 분리막을 사용하여 개질가스로부터 CO를 제거할 수도 있다. 이 경우 개질가스의 배출온도인 200~300°C 이상에서 안정한 선택적 수소투과성 무기막이 사용되는데, 현재까지 주로 Pd-Ag, Pd-Cu 등 Pd계 분리막이 사용되었으며, SiO₂, TiO₂ 등의 무기막과 비정질 금속막도 연구되고 있다.

이러한 여러 반응 공정들을 조합하여 수소를 제조하는 연료 프로세서가 구성되는데, 그림 1에는 메탄올, 천연가스 및 가솔린 프로세서의 구성요소가 도시되어 있다. 가장 간단한 구조의 메탄올 프로세서는 반응물 증발기, 수증기 개질기 및 PROX 반응기로 구성되어 있으며, 이것은 개질 온도가 비교적 낮고 개질가스 내 CO 농도가 1% 정도이기 때문에, 별도의 WGS 반응기를 추가할 필요 없이 PROX 반응기만으로도 CO 농도를 10ppm 이하로 감소시킬 수 있기 때문이다. 그러나 천연가스 개질기의 경우에는 개질가스 중 CO 농도가 10% 정도로 높기 때문에 고온 및 저온 WGS 반응기를 거쳐 CO 농도를 1% 정도로 낮춘 다음 PROX 반응기를 사용해야 한다. 천연가스의 경우에는 황성분이 비교적 적어 저온 흡착제를 사용하여 제거할 수 있으나, 가솔린의 경우에는 ATR 반응기에서 황성분이 H₂S로 변환된 후, H₂S를 ZnO층에서 반응시켜 황성분을 제거할 수 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 ATR의 경우 공기 내의 질소에 의해 수소가 희석되므로 수소농도는 일반적으로 30~40% 정도이다. 그림 1에서 알 수 있듯이 메탄올 프로세서는 다른 연료 프로세서와 비교하여 낮은 온도에서 작동되고, 구조가 간단하여 on-board 프로세서로서 연료전지 자동차의 실증시험에 많이 사용되었다.

그림 2에는 PEMFC 발전시스템의 개략도

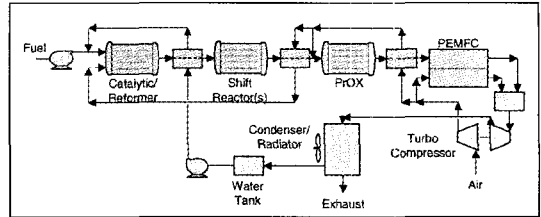


그림 2 PEMFC 발전 시스템

가 나타나 있으며, 연료전지 자동차에 연료 프로세서를 설치할 경우에도 같은 방식으로 발전 시스템이 구성된다. 이러한 on-board 연료 프로세서에서 가장 중요한 점은 자동차 내에 설치가 가능하도록 부피 및 무게가 충분히 작아야 하고, 시동이 빠른 시간 내에 이루어져야 한다는 것이다. 미국 DOE의 on-board 연료 프로세서에 대한 2004년 목표를 보면 부피 및 무게에 대한 에너지밀도는 0.75kW/L, 0.75kW/kg, 시동시간은 30초 이내로 설정되어 있다. 그러나 현실적으로는 이러한 목표를 달성하기 매우 힘들다고 알려져 있으며, 이것은 전체적으로 반응기 및 촉매의 무게가 크고, 특히 CO 제거를 위한 WGS 반응기의 부피가 크기 때문이다. 따라서 현재 10분 내외의 시동시간을 30초 이내로 감소시키는 것이 매우 어렵다고 알려져 있다. 따라서 현재 연료전지 자동차를 개발하는 회사들은 대부분 연료 프로세서를 자동차에 설치하는 대신 수소 스테이션에 설치하여 수소를 제조하는 방식을 택하고 있으며, 이에 따라 자동차 내에 충분한 양의 수소를 저장할 수 있는 수소저장 장치가 필요하게 되었다.

연료전지 자동차에서의 수소저장

연료전지 자동차에 수소저장 장치를 설치하고 수소스테이션에서 수소를 충전할 경우 무



엇보다도 중요한 것은 충분한 양의 수소가 저장되어 기존 자동차와 비슷한 주행거리를 확보할 수 있어야 한다는 점이다. 미국 DOE에서는 주행거리 300mile 이상을 목표로 수소 저장 시스템 개발을 추진하고 있으며, 수소 저장 효율 및 가격에 관한 구체적인 목표를 표 2와 같이 설정하였다.

표 2 On-board 수소저장에 대한 DOE 목표

Year	Gravimetric kWh/kg	Volumetric kWh/L	Cost \$/kWh
2005	1.5 (4.5 wt%)	1.2	6
2010	2 (6 wt%)	1.5	4
2015	3 (9 wt%)	2.7	2

현재 개발되는 수소저장 방법은 고압수소저장, 액체저장 및 저장재료에 의한 수소저장 방식으로 대별되며 각 방식에 대해 자세히 알아보면 다음과 같다.

고압수소저장 방식은 압력용기를 사용하여 고압으로 기체 또는 액체 수소를 저장하는 방법이다. 고압기체저장 용기는 알루미늄 또는 플라스틱 라이너를 탄소섬유 복합재로 강화시킨 경량 탱크의 형태로 제작되며, 압력용기 뿐만 아니라 밸브, 압력조절기 등도 개발되고 있다. 현재까지 350기압 및 700기압의 수소 충전이 가능한 압력용기가 제작되었으며, 이러한 압력용기는 차량탑재용으로서 설치공간 및 주행거리의 제약을 극복할 수 있으리라 여겨지고 있어 현재 대부분의 연료전지 자동차 개발 회사에서는 이러한 고압기체저장용기를 적용하고 있다. 한편 액체저장 방식은 단열이 잘되는 이중벽을 가지는 금속용기에 액체형태로 수소를 저장하는 방식으로, 연료전지 버스 실증시험에 이용되고 있다. 에너지밀도 면에서 액체수소는 기체수소에 비해 매우 높으나 용기를 포함하면 에너지밀도는 낮아져, 기

체 및 액체형태의 수소저장 효율은 현재 전체 저장시스템 기준으로 약 5wt% 정도로 알려져 있다.

수소저장이 가능한 재료에는 1) 금속수소화물, 2) 화학수소화물, 그리고 3) 탄소계 물질 및 금속산화물 등이 있다. 수소가 수소저장합금과 반응하면 금속수소화물이 되는데 이를 이용하여 수소를 저장하고, 금속수소화물을 가열함으로써 수소를 발생시킬 수 있다. 고용량 수소저장이 가능한 금속수소화물은 주로 높은 온도에서 수소를 방출하는 반면, 저온에서 수소를 방출하는 저온형 금속수소화물은 수소저장효율이 매우 낮다. 따라서 현재 3-5wt%의 수소가 저장 가능한 저온형 금속수소화물에 대하여 연구가 진행 중에 있다. 현재 on-board 수소저장재료로는 alanate (NaAlH_4 등)가 유망하다고 알려져 있어 많은 연구가 수행되고 있다.

화학수소화물로서는 NaBH_4 , LiBH_4 , LiH 등의 물질 알려져 있으며, 이러한 물질들은 물과 반응할 때 수소가 방출된다. 따라서 화학반응에 의해서 수소가 방출되면서 수소를 이용할 수 있으며, 수소가 방출된 후의 생성물은 따로 수거하여 재생공정을 거치는 방법으로 수소를 저장할 수 있다. 금속수소화물은 수소 저장 및 방출이 같은 장소에서 일어날 수 있는 반면, 화학수소화물의 경우 수소 방출이 일어난 후, 화학수소화물로의 재생은 별도의 반응기에서 실시하여야 하는 점이 다르다. NaBH_4 를 이용한 수소저장 시스템은 자동차에 적용하여 실증시험을 실시한 바 있다. 현재 화학수소화물의 수소저장효율은 5wt% 내외로 알려져 있다.

탄소계 수소흡착 물질로는 카본나노튜브 등이 알려져 있으며, 금속산화물로는 제올라이트, LiAlO_2 fiber 등이 알려져 있으나 현재

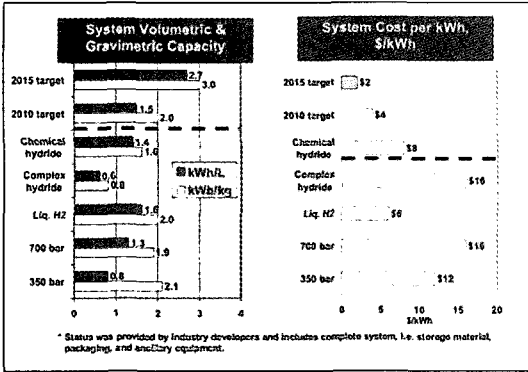


그림 3 수소저장효율 비교

저장 메커니즘 규명 및 흡탈착 속도 향상을 위한 기초연구가 진행되는 단계이며, 대용량 시험에는 아직 적용되지 않았다. 현재 수소저장 기술수준 및 미국 DOE의 목표를 나타내면 그림 3과 같으며, 2015년 목표를 달성하려면 기술개발에 큰 진전이 있어야 함을 알 수 있다.

수소 스테이션

연료전지 자동차에 수소를 공급하는 수소 스테이션은 미국, 일본 및 EU에서 다양한 방법으로 수소를 제조하여 실증시험을 실시하고 있다. 미국의 경우 캘리포니아 20여 곳에 수소 스테이션을 설치하여 시험하고 있는데, 대부분 물 전기분해에 의한 수소제조 및 저장 또는 액화수소저장 방식을 택하고 있으며 천연가스, 바이오매스 개질 등을 적용할 예정

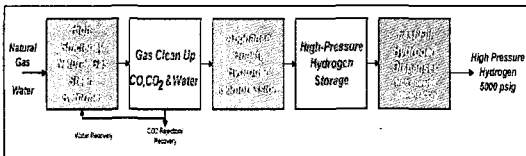


그림 4 천연가스를 연료로 하는 수소 스테이션 구성도

이다. 일본의 경우에도 10여 개 수소 스테이션을 구축하여 시험하고 있는데 나프타, 가솔린, LPG, 천연가스 등 다양한 연료의 개질을 통하여 수소를 제조하고 있으며, 유럽의 경우에는 10개 도시에서 물 전기분해 및 천연가스 개질에 의한 수소제조 방식과 일부 액화수소를 사용하는 방식을 선택하여 실증시험에 임하고 있다. 우리나라의 경우에도 과기부 고효율 수소에너지 제조·저장·이용기술 개발사업단과 산자부 수소·연료전지 사업단 주도로 천연가스, LPG, 및 액체연료를 사용하는 수소 스테이션 기술 개발이 진행되고 있다.

천연가스를 사용하는 수소 스테이션은 그림 4와 같이 수소제조를 위한 개질기, 가스정제기, 수소 압축기, 수소저장용기 및 고속 수소 주입장치(dispenser)로 구성된다. 만약 물 전기분해에 의해 수소가 제조되는 경우에는 그림 4에서 연료개질기와 가스정제기 대신 물 전기분해에 의한 수소 생산 장치가 설치된다. 수소 스테이션에는 고성능 구성요소가 설치되어야 할뿐만 아니라, 시스템의 안전에도 각별한 주의가 요구되며, 이를 위하여 현재 안전 및 표준화 작업이 진행되고 있다.

이상에서 알아본 바와 같이 연료전지 자동차에 사용되는 수소는 연료 프로세서를 통하여 제조 가능하며, 수소 스테이션이나 자동차에 연료 프로세서를 설치함으로써 얻을 수 있다. 수소를 충전할 경우에는 자동차에 고효율 수소저장장치가 필요한데 현재 다양한 수소저장 기술이 개발되고 있으나 보다 저장효율이 높은 수소저장 기술이 개발되어야 한다. 연료전지 자동차는 향후 수소 제조 및 저장 장치의 제작비용 절감, 수소 저장 및 압축 효율 향상, 그리고 수소공급망의 확대에 따라 실용화에 이를 것이다.