

수중용 밀폐형 연료전지 개발  
 곽대연<sup>1\*</sup>, 김기열<sup>2</sup>, 조장현<sup>2</sup>, 신현길<sup>1</sup>  
 범한산업주식회사<sup>1</sup>, 국방과학연구소<sup>2</sup>

## Development of Closed Fuel Cell System for Underwater Application

Daeyon Kwak<sup>1\*</sup>, Kiyoul Kim<sup>2</sup>, Jang-Hyeon Cho<sup>2</sup>, Hyun Khil Shin<sup>1</sup>

**Abstract** : 연료전지는 수소를 연료로 사용하는 친환경 고효율 에너지원으로서 발전산업의 신재생에너지원 뿐 아니라, 미래 친환경 자동차 기술로도 각광을 받고 있다. 군 산업 분야에서도 저소음 및 적은 배기가스, 고밀도, 고효율 등의 특성으로 인해, 군용 에너지원 뿐 아니라, 잠수함이나 잠수정과 같은 추진체계 에너지원으로도 사용되고 있다. 본 논문에서는 연료전지의 타입별 특성에 대해 소개하고 추진체계 에너지원으로서 적절한 연료전지에 대하여 기술한다. 또한, 일반적인 연료전지 기술과 수중 연료전지 기술을 비교, 수중 연료전지를 위해 고려되어야 할 설계 사항들에 대하여 기술한다.

**Key Words** : Fuel Cell (연료전지), Hydrogen (수소), PEMFC(고분자전해질연료전지), UUV(무인잠수정), Submarine(잠수함), AIP(공기불요추진체계)

### 1. 개 요

연료전지는 연료와 산화제의 산화, 환원 반응을 통해 전기 에너지를 얻는 장치로, 2차전지가 저장된 에너지를 사용한다는 개념인 반면, 연료전지는 화학반응을 통해 전기를 발생시키는 발전의 개념이라는 면에서 큰 차이가 있다.

연료전지의 역사는 1838년까지 거슬러 올라가지만<sup>1)</sup> 본격적인 연구가 시작된 것은 1960년대 이후로 초기에는 주로 실험실 수준이나 우주항공 분야와 같은 특수한 분야를 위해 연구되었다가, 20~30년 전부터 발전용, 건물용, 자동차용 등 다양한 분야에서 상용화 수준에 다다르고 있다.

연료전지는 연료와 산화제의 화학반응을 위해 매질이 되는 전해질의 종류에 따라 구분되며, 각각의 작동 온도 또한 상이하다. 전해질의 종류에 따라 사용할 수 있는 연료도 수소로 국한되기도 하고, 천연가스, 메탄올, 석탄가스 등 화석연료까지 확대될 수 있다.

본 논문에서는 수소를 연료로 사용하는 연료전지를 중심으로 연료전지 타입에 따른 특성을 소개하고 수중용 밀폐 환경에서 요구되는 특성과 어떤 타입의 연료전지가 적합한지 살펴본다. 그리고, 수중 밀폐형 연료전지의 구현을 위해 고려되어야 할 사항으로 수소, 산소의 공급, 연료전지 설계, 반응물 처리 등에 대하여 기술한다.

### 2. 연료전지의 원리 및 종류

#### 2.1. 연료전지의 원리

연료전지의 작동원리는 흔히 물의 전기분해의 역반응이라 표현한다. 즉, 전기에너지를 가하여 물을 수소와 산소로 분해할 수 있듯이, 물과 수소를 화학적으로 반응시켜 전기에너지를 생산할 수 있다는 것이다. 후술할 다양한 종류의 연료전지들이 완전히 동일한 화학반응이 동반되는 것은 아니나, 일반적으로 Figure 1과 같은 원리 및 화학반응으로 연료전지의 작동을 설명할 수 있다.

연료전지는 수소와 산소의 반응 매개체라 할 수 있는 전해질을 사이에 두고 한쪽에 수소가 다른 한쪽에 산소가 공급되어 수소를 산화시키고 산화된 수소이온(H<sup>+</sup>)은 전해질을 통과하여 산소 측으로 이동하여 산소를 환원시킨다. 수소와 산소는 가스 확산층을 통해 반응면적에 골고루 확산될 수 있도록 하며, 촉매를 통해 산화 / 환원반응을 촉진시킨다.

산화과정에서 발생한 전자는 전해질 반대의 산소 측의 수소이온(양성자)과 기전력을 발생하게 되고 외부에 전선을 통해 부하장치(예를 들면 전구 등)와 연결할 경우 전기 에너지를 발생시키며 이동하여 수소이온 및 산소와 결합, 물을 생성하고 반응 과정에서 열도 발생시킨다.

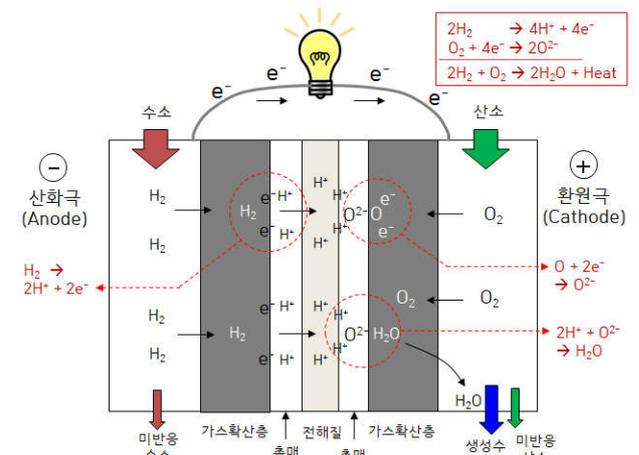


Fig. 1. Fuel Cell Mechanism

이때 발생한 열의 일부는 생성수와 함께 외부로 배출되고, 반응하지 않은 수소와 산소는 외부로 배출하거나 재활용하는 방법을 사용한다.

#### 2.1. 연료전지의 종류

연료전지는 사용하는 전해질의 종류에 따라 작동은

도 및 사용할 수 있는 연료의 종류가 달라진다. 엄밀히 말하면 이온을 이동시킬 수 있는 전해질 및 전달되는 이온을 발생시킬 수 있는 온도가 따로 정해져 있는 것이다. 현재 개발단계에 있는 연료전지는 제외하고 상용화 혹은 상용화에 근접한 개발이 이루어진 연료전지들만으로 간추려 표로 표현하면 Table 1과 같다.

Table 1. Comparison of Various Fuel Cells

종류	전해질	작동온도(°C)	연료	용도
DMFC	고분자막	90~120	메탄올	휴대용
PEMFC	고분자막	50~100	정제 수소	자동차, 건물, 소형선박
PAFC	인산(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	150~200	수소	대형선박, 발전용
MCFC	탄산염(MCO <sub>3</sub> )	600~650	메탄, 수소	발전용
SOFC	세라믹(YSZ)	500~1100	메탄, 석유, 수소	건물용, 발전용

Table 1을 통해 100도 이하에서 작동하는 연료전지가 있는가 하면 1000도 수준의 높은 온도에서 작동하는 연료전지도 있다. DMFC(Direct Methanol Fuel Cell)이나 PEMFC(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)와 같이 대체로 낮은 온도의 연료전지는 휴대용이나, 자동차, 건물 등 빠른 기동이 필요하고 비교적 용량이 작은 용도에 사용되고, MCFC(Molten Carbonate Fuel Cell)이나 SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)과 같이 높은 온도에서 작동하는 연료전지는 대체로 전기를 생산하는 발전의 용도로 사용한다. PAFC(Phosphoric Acid Fuel Cell)은 그 비교적 큰 선박이나 발전용으로 사용한다.

본 논문의 주제인 수중 밀폐형 연료전지는 빠른 기동이 필요하며, 외부로 배출하는 가스가 적어야 하는 특성을 요구하므로 기동온도가 높은 연료전지는 적절치 않고, 기체 방출물이 생성되는 연료전지도 적절치 않다. 따라서 작동 온도도 낮고 정제 수소를 사용하는 PEMFC를 사용하는 것이 적절하다고 할 수 있다.

### 3. 수중용 밀폐형 연료전지

#### 3.1. 수소, 산소 공급

PEMFC 연료전지를 육상에서 사용할 경우 정제된 수소와 공기 중의 산소를 사용하는 것이 일반적이다. 하지만 수중의 환경에서는 공기를 획득할 수도 없고 공기를 압축하여 사용한다 하더라도 공기 중의 21%인 산소만 사용될 뿐 78%의 질소는 불필요하게 공간만 차지하게 된다. 따라서, 수중 환경에서는 공기를 저장하지 않고 순수한 산소를 저장하는 것이 바람직하다.

산소의 저장 방식은 압축 저장방식과 액화 저장방식을 고려할 수 있다. 압축 저장방식은 수중 압력에 대한 고려는 불필요하나, 저장량이 적고 150bar 이상 고압으로 압축할 경우 위험성도 내포하고 있다. 액화 저장방식은 상용화된 기술로 압축 방식에 비해 안전하나 외부 용기가 외부 수압을 견딜 수 있도록 설계되어야 한다. 수소의 경우 상온 상압에서 밀도가 공기의 1/14수준이고, 물과 비교 시 1/100 수준으로 낮아 같은 질량대비 많은 부피를 차지하게 된다. 따라서, 밀도를 높이는 것이 매우 중요한데 이를 달성하는 방법으로 산소처럼 액화 시키거나, 고압으로 압축하거나, 금속 등을 사용하

여 수소화물로 저장하는 방법이 있다.

이중 액체수소저장 방법은 언급한 수중환경에서 외 용기의 내압 외에도 수소를 액화시키는데 많은 비용이 소요되며, 운송이나 사용 중 온도를 유지하는 것이 매우 어려운 단점이 있다. 수소화물 방식 중 가장 상용화된 수소저장합금 방식은 부피밀도(Volumetric content)가 높은 편이지만 중량밀도(Gravimetric content)가 낮은 단점이 있다. 마지막으로 수소압축 방식은 수소 연료전지 자동차에 상용화된 기술로 현재 700bar까지 압축하여 저장할 수 있고 안전하게 사용한다면 비교적 낮은 부피밀도와 액화 수소 수준의 높은 중량밀도를 얻을 수 있다. Fig. 2를 통해 기술한 수소 저장방식을 그림으로 비교할 수 있다.

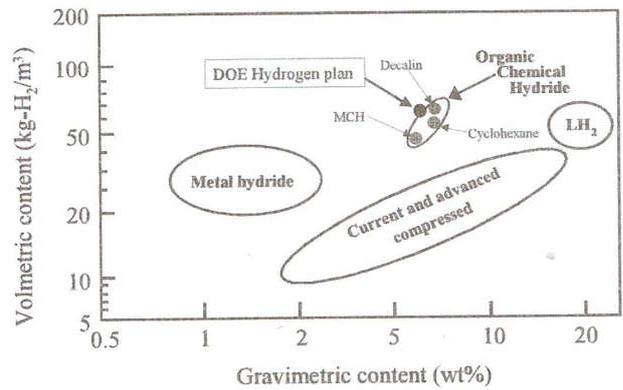


Fig. 2. Hydrogen Storing Methods<sup>(2)</sup>

#### 3.2. 연료전지의 설계

Fig. 1을 통해 설명한 연료전지는 단위 셀로, 1개의 단위 셀에서는 0.6~0.9V 정도의 전압만 얻을 수 있다. 따라서 이를 직렬로 쌓아 적절한 수준으로 전압을 높여 사용하여야 한다. 이를 스택이라 부르는데, 통상 연료전지라고 하면 이 스택을 지칭하기도 한다. 수중용 밀폐형 연료전지의 경우 공기 대신 산소를 산화제로 사용하기 때문에, 자동차나 건물에 사용되는 PEMFC 막을 그대로 사용할 수 없다. 또한 촉매의 경우도 탄소 담지체를 사용할 경우 탄소 부식으로 인한 성능 열화가 촉진될 수 있다. 따라서, 고 순도 산소에 사용가능 하도록 특수하게 설계된 막을 사용하여야 하고 탄소를 최대한 배제한 촉매를 적용하여야 한다. 분리판 또한 고 순도 산소로 인한 산화를 막을 수 있는 분리판 재료 선택 및 코팅이 필요하다.

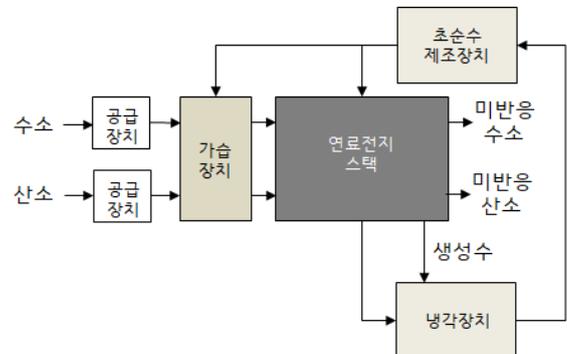


Fig. 3. PEMFC System Diagram

연료전지 시스템을 구성하기 위해서는 언급한 연료

전지 스택 외에도 다양한 구성품 들이 필요하다. 스택에서 전기발생을 위해 필요한 적정 유량의 수소와 산소를 공급하기 위한 감압계나 가스펌프가 필요하고, 수소와 산소의 반응이 더욱 원활하게 일어나도록 가스를 가습해 주는 가습장치가 필요하다.

연료전지 스택에서 전기를 생산할 때 부산물로 물과 열을 발생하는데 물은 수소 및 산소의 가습에 사용되고 남는 양은 외부로 버려진다. 발생한 열은 냉각시키지 않으면 전해질의 파손될 수 있으므로 이를 위한 냉각 펌프, 열교환기 등 냉각장치가 필요하다. 여기서, 스택을 직접 냉각시키는 냉각수와 기술한 가습장치에 공급되는 가습수는 이온이 제거된 전도도 1uS/cm 이하의 초순수(Deionized Water)가 공급되어야 하기 때문에 전도도를 기준치 이하로 낮추는 초순수 제조장치도 필요하다. 이를 도식적으로 표현하면 Fig. 3과 같다.

육상에서 운영되는 연료전지 시스템의 경우 수소는 재순환 등의 방법을 사용하여 가능한 재사용하는 방법을 사용하나 산소의 경우 공기 중의 산소를 사용하므로 과량으로 공급하고 미 반응된 산소는 방출시키는 것이 일반적이다. 하지만 수중 밀폐형 연료전지의 경우 연료의 효율적인 이용뿐 아니라, 수중에서 미 반응 가스를 외부로 방출하는 것이 용이치 않다는 문제로 인해 수소 및 산소의 재사용이 중요하다. 만약, 잠수함이나 잠수정과 같이 외부 노출 및 수중부력이 매우 중요한 사용처에 적용된다면, 미 반응 가스의 외부 방출은 매우 치명적이 될 것이다.

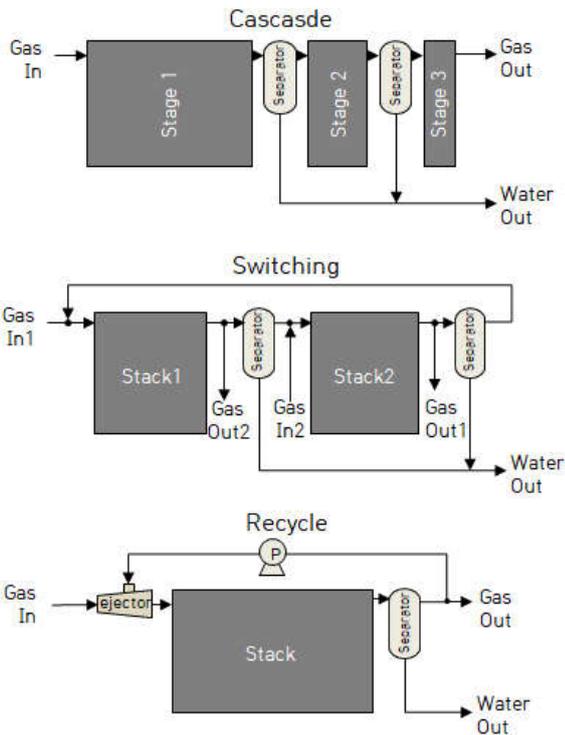


Fig. 4. Schemes for High Utilization

미 반응 가스의 재활용을 위해서, 재순환방법과 캐스케이드방법, 스위칭방법을 고려해 볼 수 있다. 스위칭 방법은 연료전지 스택을 반으로 쪼개어 양쪽으로 흐름이 만들어지도록 구성하는 방법으로 미쯔비시중공업에서 제안되어 연구되고 있으나<sup>3)</sup>, 아직 충분한 실증결과가 발표되지 않고 있다. 캐스케이드방법은 화학반응의 화학양론(Stoichiometry)에 따른 비율에 따라 스택이

연속적으로 구성되도록 설계하여 최종적으로 미 반응 가스의 양을 최소화 하는 방법으로 검증된 기술이나, 구조가 복잡하고 제작이 어려운 단점이 있다. 마지막으로 재순환 방법은 미 반응 가스를 입구 쪽으로 되먹임으로써 재활용하는 수소 연료전지 자동차에서 사용되는 검증된 방법이다.

### 3.3. 반응물 처리

연료전지의 반응 부산물은 크게 미 반응 잔여가스와 생성수로 구분한다. 생성수는 연료전지의 반응을 통해 필연적으로 생성되는 것이나 미 반응 잔여 가스는 사용하는 가스의 순도 및 상기 언급한 시스템적인 이용률 향상 설계에 따라 달라진다. 하지만 재사용 방법을 통해 이용률을 극대화 한다 해도 수소, 산소의 순도가 100%가 아닌 이상, 미 반응 잔여가스를 완전히 없앨 수는 없다.

통상적인 육상용 연료전지 경우 잔여가스와 생성수 처리를 위해 대기 중이나 하수구로 단순히 배출시키는 방법을 사용하기 때문에 그 처리는 매우 간단하다. 하지만, 수중 밀폐형 연료전지의 경우 반응물의 압력보다 수압이 높은 경우가 많아 육상용 연료전지처럼 단순 배출이 불가하므로 수중에서 배출하기 위해서는 수압보다 높은 압력으로 가압하는 장치가 필요하다.

반응 부산물 중 생성수의 경우 부력유지가 중요한 사용처(잠수함이나 잠수정 등)에서는 외부 배출이 불가능하고, 배출이 필요한 사용처인 경우, 압축이 비교적 용이하고 생성수의 부피가 작아 크게 문제가 되지 않는다. 하지만, 미 반응 잔여가스의 경우 압축에 많은 에너지가 필요하므로 미 반응 잔여가스의 생성을 최대한 줄이는 것이 중요하다. 통상 수소의 경우 99.999%의 고 순도 수소를 손쉽게 구할 수 있으나, 산소의 경우 액화산소 기준으로 99.5%~99.9% 수준의 순도를 보인다. 수소보다 산소의 미 반응 잔여가스가 질량기준 최대 4,000배(산소/수소 질량비 8배X순도비 500배) 많으며, 부피로 환산시 N2, Ar, 물 등 산소 불순물의 조성을 고려해도 수천배 수준이 된다. 따라서, 잔여가스 처리는 산소 계통에 우선적으로 적용 검토하는 것이 필요하다.

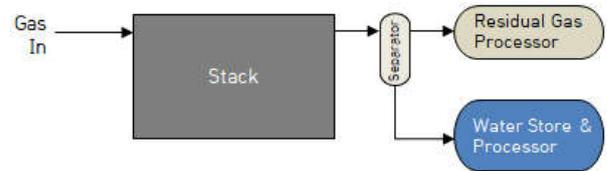


Fig. 5. Byproduct Processors

잔여가스 처리장치는 1차적으로 더미셀이나 촉매연소장치와 같은 미 반응 산소를 제거하기 위한 장치를 설치하고, 산소 이외의 불순물을 저장하는 장치를 구비하여야 한다. 불순물 중에 수분은 기액분리기를 사용하여 생성수 처리장치로 이송하고 기체만 별도로 저장하여 필요시 수중압력보다 높은 압력으로 압축 배출하는 장치를 구비하여야 한다. 생성수 처리장치는 수소 측과 산소 측에 각각 설치하여야 하는데, 통상 생성수는 산소 측에서 발생하지만 막을 통해 수소 측으로 확산될 수 있고, 가습으로 인해 일정량이 전달될 수도 있다. 가습의 정도 및 전해질막 두께에 따라 다를 수 있으나 수소 측 생성수 저장 공간은 산소 측 대비 1:5~1:10 수준으로 고려되어야 한다. 생성수 처리장치는 안전을

위해 반드시 수소 측과 산소 측이 서로 섞이지 않도록 설계 되어야 하며 필요시 저장된 생성수를 압축 배출할 수 있는 장비를 구비하여야 한다.

### 3. 결론

연료전지의 원리 및 종류에 대하여 간단히 소개하고 수중용 밀폐형 연료전지에 적합한 연료전지의 타입과 스택 및 시스템 제작을 위해 고려되어야 할 사항에 대하여 소개하였다. 수중용 밀폐형 연료전지를 위해서는 운전온도가 낮고 반응 부산물이 적은 PEMFC가 적합하며, 산화제로 공기 대신 고 순도 산소를 써야 한다. 장시간 운전을 통해 발생하는 부산물로 잔여가스와 생성수가 있으며 이중 잔여가스는 산소의 순도로 인해 다량 발생할 가능성이 있으므로 저장 혹은 배출을 위한 처리장치가 필요하다. 또한, 수소 산소 반응으로 발생하는 생성수는 부력유지가 중요한 사용처를 고려하여 저장하는 방식으로 설계하는 것이 바람직하다.

본 논문에서는 수중환경에서 연료전지 설계와 관련한 일반적인 사항을 중점적으로 다루었다. 수중 환경 사용처는 정치형 수중전원 공급 장치에서 잠수정이나 잠수함과 같이 이동형 수중 전원 공급 장치까지 다양하다. 따라서, 적용하고자 하는 사용처의 특성에 따라 내경사, 내수압, 냉각수 열교환 방식 등 연료전지 설계 시 추가적으로 고려되어야 할 사항들이 있을 수 있다.

### 후 기

본 논문은 국방과학연구소의 '17년 착수 산학연 주 관사업인 핵심기술과제 '무인잠수정용 수중 장기체류 에너지원 기술'의 개발 과정에서 얻어진 산물임을 밝히며, 이를 위해 지원을 해주신 국방과학연구소 및 연구원 분들께 감사의 뜻을 전합니다.

### 참고문헌

- 1) "Mr. W. R. Grove on a new Voltaic Combination". *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science*. 1838. Retrieved 2 October 2013.
- 2) Yoshimi Okada, et al., 2006 : Development of dehydrogenation catalyst for hydrogen storage and transportation system by the Organicchemicalhydride method, *Hydrogen Energy System*, 31(2), pp.8-12
- 3) Toshihiro Tani, Mitsuyoshi Iwata, Takuya Moriga, Hideki Ito, Keiichi Nagagawa, Koki Sugihara, Delvelopment of Compact & High Efficiency Polymer Electrolyte Fuel Cell Systemfor Enclosed Spaces, *Mitsubishi Heavy Industry Technical Review* Vol. 51 No. 1 March 2014, pp 40-46