

직접메탄올 연료전지 (Direct Methanol Fuel Cell; DMFC) 기술개발 현황

1. 서론

환경에 관한 관심이 증가하면서 에너지 효율이 높고 환경오염이 적은 연료전지를 개발하려는 노력이 전 세계적으로 활발히 이루어지고 있다. 연료전지의 가장 큰 장점은 연료를 직접 산화시켜서 전기를 발생시키기 때문에 에너지 변환 효율이 높고, 운전 과정에서 오염물을 발생시키지 않는 깨끗한 전기를 생산한다는 것이다.

직접 메탄올 연료전지 (direct methanol fuel cell, DMFC)는 수소를 사용하는 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)와 유사한 구조와 작동원리를 갖고 있으나, 연료로써 수소 대신 메탄올을 직접 애노드에 공급하여 사용한다. 따라서 연료공급 체계가 단순하고 전체 장치가 간단하여 소형화가 가능하다. 그러나 메탄올을 산화시켜야 하기 때문에 고가의 금속촉매 사용량이 증가하고, 전극의 활성이 낮아서 전력 생산밀도가 작아지는 문제점이 있다.

직접 메탄올 연료전지는 다양한 용도로 사용이 가능하며 특히, 1W 정도의 소형 배터리 대체용 전원이거나 500W 이하의 휴대용 전원으로서의 사용 가능성이 매우 높고, 상당한 성능 향상이 이루어진다면 자동차용 엔진으로도 사용이 가능할 것이다. 현재 소형 휴대폰용 배터리는 리튬이온 전지나 리튬-고분자 전지가 사용되고 있으나, 이들 전지는 전기용량이 작아서 사용 시간이 짧으며, 재충전을 하는데 상당한 시간이 필요하다. 또한, 배터리는 수명이 2년 이하이기 때문에 비용도 많이 소요된다. 특히, 갈수록 휴대폰의 기능이 증가되면서 전기 소모량이 커지게 되면 배터리의 크기가 커짐으로써 전체 부피가 커져야 하는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결할 수 있는 방안으로서 직접 메탄올 연료전지가 대안으로 떠오르고 있다. DMFC는 PEMFC와 동일한 구성요소로 이루어져 있으나, 연료로써 수소 대신 메탄올을 사용하기 때문에 전지의 소형화가 가능하다. 또한, 메탄올만 공급해주면 사용시간을 얼마든지 늘릴 수 있어서 배터리와 같은 용량의 제한이나 충전시간에 따른 불편함이 해소될 수 있다. 특히 휴대폰 인구의 폭발적인 증가에 따라 이러한 장점을 갖는 배터리 대체용 DMFC를 개발하려는 노력이 전 세계적으로 활발히 이루어지고 있다.

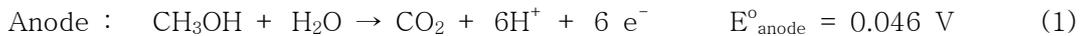
2. 직접 메탄올 연료전지의 개요

2-1. 기본원리

직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell: DMFC)의 기본구조는 그림 1과 같다. 애노드에서는 식(1)과 같이 메탄올과 물의 전기화학적 반응에 의해 메탄올이 산화되어 이산화탄소, 수소이온, 그리고 전자가 생성된다. 이산화탄소는 알칼리 전해질과 반응하면 불용성 카보네이트를 형성하기 때문에 DMFC에서는 반드시 산성 전해질 (acidic electrolyte)을 사용해야 한다. 애노드에서 생성된 수소 이온은 고분자 전해질 막을 통해 캐소드로 이동하며, 캐소드에서는 식(2)와 같이 산소와 수소이온 그리고 전자가 반응하여 물을 생성시키게 된다. 한편, 애노드에서 생성된 전자는 외부 회로를 통해 이동하면서 화학반응을 통해 얻어진 자유에너지의 변화량을 전기 에너지로 전환시키게 된다. 전체 반응식은 식(3)과 같이 메탄올과 산소가 반응하여 물과 이산화탄소를 생성시키게 되며, 반응결과 1.18 V의 전위차를 발생시키게 된다. 실제 시스템에서는 이러한 반응은 전극에 포함된 백금계 촉매에

의해 촉진된다.

이론적으로는 애노드 전위가 가역 수소 전극에 대해 (RHE: reversible hydrogen electrode) 0.046 V 이상이 되면 자발적으로 메탄올의 산화반응이 일어나며, 캐소드 전위가 1.23 V 이하가 되면 산소 환원반응이 자발적으로 일어나야 한다. 그러나 실제로는 전극의 반응활성이 낮기 때문에 이상적인 열역학적 값에서 벗어나게 된다. 또한, DMFC에서는 메탄올이 고분자 전해질 막을 통해 애노드 쪽에서 캐소드 쪽으로 이동되어 캐소드의 과전압(overpotential)을 높이는 크로스오버 현상이 나타나게 된다. 따라서 DMFC 전극에서 실제로 나타나는 값은 그림 2와 같다. 즉, 실제로 반응이 이루어지기 위해서는 애노드에서는 전위가 이론치보다 훨씬 더 커야 하며, 캐소드에서는 전위가 훨씬 더 작아져야 한다. 활성 손실(kinetic loss) 이외에도 전지의 내부 저항에 의한 손실 즉, ohmic loss가 생기게 되어, 결국 DMFC의 실제 성능은 이상적인 전위차인 1.18 V 보다 훨씬 더 작게 나타난다.



Overall reaction:

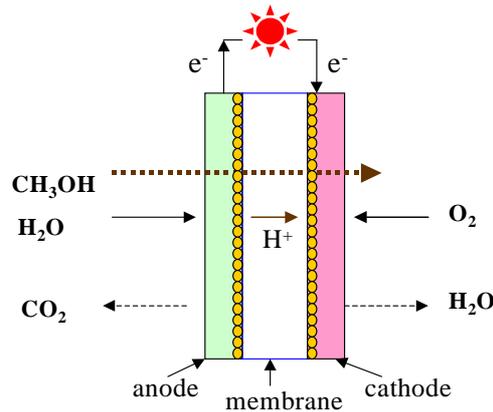


그림 1. 직접 메탄올 연료전지의 개념도

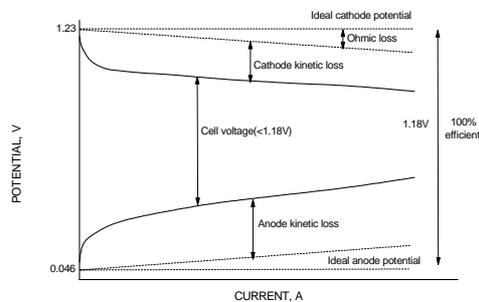


그림 2. Current/potential curves for the anode and cathode of a DMFC demonstrating the effects of the kinetic and ohmic losses which greatly reduce the

efficiency of the cell.

수소를 사용하는 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)에서는 애노드에서의 수소 산화반응은 빠르게 진행되는 반면에, 캐소드에서의 산소 환원반응은 매우 느리게 진행된다. 따라서 PEMFC에서는 캐소드의 반응속도를 높이기 위한 노력이 많이 이루어지며, 일반적으로는 캐소드의 촉매량을 증가시켜 이 문제를 해결한다. 이에 반해 DMFC에서는 애노드에서의 메탄올 산화반응 속도가 매우 느리고, 또한 반응 생성물인 일산화탄소에 의해 백금 촉매가 피독되는 현상이 나타나기 때문에 활성이 크고 내피독성이 좋은 촉매가 요구된다. 따라서 DMFC의 애노드에는 일산화탄소에 대한 내피독성이 좋은 Pt-Ru 계통의 이원 촉매 (bimetallic catalyst)나 여기에 Os, Ir 등과 같은 조촉매를 첨가하여 사용하기도 한다. 일반적으로 PEMFC에서의 전지 성능은 수소/공기 조건에서 0.6-0.7V에서 500-600 mW/cm²의 높은 값을 보이나, DMFC의 경우는 0.2W/cm² 이하의 낮은 성능을 나타낸다. 그러나 DMFC의 경우에는 수소 생산용 개질기가 필요 없기 때문에 메탄올/공기 조건에서 DMFC의 성능이 200-300mW/cm² @ 0.5 V 정도가 되면 PEMFC와 경쟁이 가능한 것으로 평가되고 있다.

2-2. 직접 메탄올 연료전지의 구조

직접 메탄올 연료전지의 주요 구성요소는 고분자 전해질 막과 전극 (anode, cathode), 그리고 스택을 구성하기 위한 분리판 (separator)으로 이루어져 있다. 특히 anode와 cathode의 두 전극을 고분자 전해질 막에 hot-pressing 방법으로 부착시킨 것을 막-전극 접합체 (membrane-electrode assembly, MEA)라고 하는데, 이러한 MEA의 조성 및 성능이 DMFC의 핵심이라 할 수 있다. 연료전지 스택은 전기화학반응이 이루어지는 단위전지 (single cell)를 수십, 수백 개씩 적층하여 구성하는데, 단위전지나 스택은 구성요소간의 접촉저항을 줄이기 위하여 양쪽 끝판 (end plate)을 tie rod나 공기압으로 압착하게 되어있다. 양쪽 끝판에는 반응기체의 출구 및 입구, 냉각수 순환구, electric power output을 위한 단자가 설치되어 있다. 그림 3은 DMFC의 단위전지의 구성도를 나타낸 것이다. 이러한 단위전지를 여러 장 적층하면 스택이 형성되며, 전지의 용량이 커지게 된다. 실제 시스템은 이러한 스택외에도 연료 공급 펌프, 공기 압축기, 열 및 물 처리기, 전력 변환기 등으로 이루어진다.

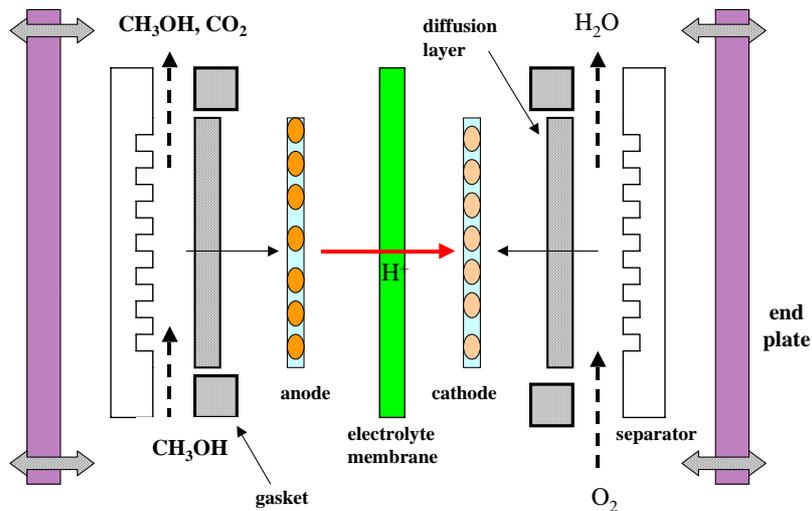


그림 3. Schematic diagram of the DMFC single cell

3. 기술 개발 동향

이동 통신용 전자기기의 급속한 발전과 폭발적인 수요 증가에 발맞추어 휴대용 소형 전원에 대한 연구개발이 활발히 이루어지고 있다. 마이크로 연료전지는 기존의 배터리에 비해 높은 에너지 밀도를 갖고 있기 때문에 상업화가 이루어진다면 매우 큰 시장을 형성할 수 있을 것으로 전망되고 있으며 따라서, 세계 유수의 대기업들과 수많은 벤처기업들이 마이크로 연료전지 개발의 대열에 속속 합류하고 있다. 휴대용 전원으로는 다양한 종류의 연료전지가 연구되고 있으나 그 중에서 직접메탄올 연료전지가 가장 가능성이 높은 것으로 평가되고 있다.

휴대용 연료전지 개발에 가장 먼저 뛰어든 업체는 미국의 Manhattan Scientifics, Inc.로서, 휴대전화의 충전기로 사용할 수 있는 Power Holster™ 시작품을 개발하였으며, 일본의 Mihama 사와 합작으로 1W급 휴대폰 충전기를 상업화하기 위한 협정을 체결하였다. 세계적인 휴대폰 제조회사인 Motorola는 일찍부터 로스알라모스 국립연구소와 공동으로 휴대용 DMFC 개발에 착수하였으며, DMFC 팩을 수 년 내에 상업화하기 위해 개발에 박차를 가하고 있다. 또한, 미국의 벤처회사 Polyfuel, Inc 는 고성능 DMFC 스택을 개발하여 휴대폰을 시연하는데 성공하였으며, 수백만불에 달하는 투자를 유치하여 상업화를 추진하고 있는 것으로 알려져 있다. 한편, 미국의 Mechanical Technologies, Inc. (MTI)에서는 로스알라모스 국립연구소의 DMFC 연구책임자와 주요 연구원들을 스카웃하고, 관련 특허를 매입하여 본격적으로 휴대용 연료전지 개발에 착수하였다. 또한, 고분자 전해질 막의 대표적인 상품인 나피온 전해질 막 제조회사인 듀퐁은 연료전지 전문회사인 H-Power와 공동으로 DMFC의 상업화를 추진하고 있다. 최근에는 Univ. of Southern Calif.와 칼텍공대 산하의 제트추진연구소(Jet Propulsion Lab.)가 합작하여 DMFCC (Direct Methanol Fuel Cell Corporation) 라는 회사를 설립하고 중소형의 DMFC 상용화에 착수하였다. 유럽에서도 많은 기업들이 휴대용 연료전지 개발에 참여하고 있다.

최근 들어 괄목할 만한 사실은 일본 업체들이 휴대용 연료전지 부분에서 상당한 수준의 개발 성과를 발표하고 있는 점이다. 일본 최대의 휴대전화 생산업체인 NEC는 카본나노튜브로 촉매를 제조하여 고출력의 연료전지를 개발하였다고 발표하였으며, 소니에서도 Fullerene (C60)이라는 물질을 전해질 (gas-permeable electrolyte)로 사용하여 수소로 작동하는 고성능 연료전지를 개발하였다고 발표하였다. 한편, 도시바 (Toshiba Mobile Communications Company)에서는 휴대용 DMFC로 작동되는 PDA 시연회를 가진 바 있다. 최고 8W, 평균 3~5W를 내는 이 연료전지에는 펌프가 달려 있어 물과 메탄올을 각각 공급하도록 되어 있다.

국내에서도 4~5년 전부터 휴대용 연료전지 특히, 직접메탄올 연료전지에 대한 관심이 증가되어 왔으며, 현재는 삼성종합기술원, 엘지화학, SK, 세티 등과 같은 기업들과 KIST (한국과학기술연구원)와 에너지기술연구원 등의 연구소, 그리고 여러 대학에서 DMFC 전극, 스택, 발전 시스템, 촉매, 전해질 막, 분리판 등에 관련한 연구를 수행하여, 현재는 선진기술과 경쟁할 수 있는 상당히 높은 수준의 연구 성과를 얻고 있다.

4. 결론

지금까지 살펴 본 바와 같이 직접메탄올 연료전지는 여러 가지 장점이 있기 때문에 실용화에 가장 적합한 연료전지로 인식되고 있으며, 실제로 전 세계의 많은 나라에서 DMFC를 상용화하기 위한 연구개발을 활발히 전개하고 있다. 또한, 현재 연료전지에 사용되고 있거나 또는 기존의 재료를 대체할 수 있는 가능성이 있는 물질을 생산하는 부품회사들도 매우 높은 관심을 가지고 있다. 하지만 연료전지를 완전히 상업화하기 위해서는 촉매, 전해질 막, MEA, 패키징 등에 관련된 기술이 많이 향상되어야 하며, 이를 위해서는 앞으로 수년간 많은 투자와 연구가 필요하다고 판단된다.