2002년도 일본 조사 보고서 요약

한국에너지기술연구원
이승재

2002년 일철기술정보센터에서는 신에너지 산업기술 종합개발기구 (NEDO)의 위탁을 받아 'Power MEMS 응용을 위한 마이크로 연료전지 관련 기술 동향 조사'를 수행하여, 2003년 3월 보고서를 제출하였다. 이 보고서에는 마이크로 연료전지의 기술 동향 뿐만 아니라 마이크로 연료 개질기에 대한 기술동향이 포함되어 있어 이에 대해 요약 정리해 보고자 한다. 보고서 내용이 일본어로 되어 있어, 일한 자동 번역 프로그램을 이용하여 번역하였으며, 원문은 KOSEN의 "마이크로 연료전지에의 파워 MENS 응용에 대한 기술동향 보고서"를 참고하기 바란다.

1. 연구 개발 기관·기업의 액체 연료 마이크로 개질기 개발 동향

1.1 카시오(casio) 계산기

독자 방식에 의한 휴대 기기에 이용 가능한「소형 고성능 연료전지」의 연구 개발에 성공한 것을 2002 년 3 월에 공표하고, 3 월말 개최의 화학공학회에서 기술 내용의 일부를 발표했다. 마이크로 연료전지 시스템은 PEFC와 메탄올의 수증기 개질기로 구성되고, 리튬이온 2차 전지의 1/2 중량으로 약 4 배의 전지 수명, 20 시간의 연속 동작이 가능하다. 그림 1과 2는 회사가 발표한 실용화 이미지와 초소형 개질기를 나타낸다.

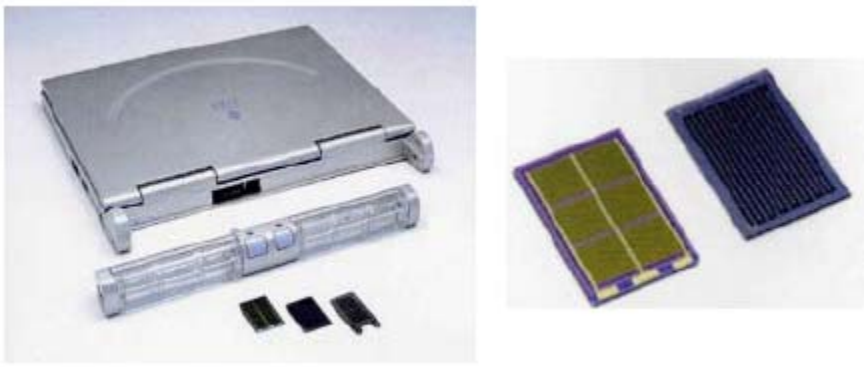

그림 1. 카시오 계산기의 마이크로 연료전지 실용화 이미지와 마이크로 반응기

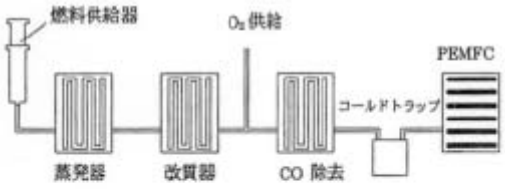

図1．発電評価装置概略

図2．マイクロリアクターと小型PEMFCの外観図

그림 2. 카시오 계산기의 마이크로 연료 개질기와 소형 연료전지

마이크로 연료 개질기는 실리콘 기판을 사용하고, 마이크로 반응기라고 이름을 짓고 있다. 공개 정보에 근거한 기술 내용을 정리하면 다음과 같다.

① 마이크로 반응기의 외형 치수는 17×25mm이고, 기재에는 0.6mm 두께의 Si 웨이퍼를 사용.
② 메탄올 수증기 개질기와 CO의 선택 산화 반응기로 구성.
③ 마이크로 반응기의 한쪽 면에 저항 가열 박막 히터와 급전 단자를 sputter 법으로 만들고, lithography법으로 패턴 형성.
④ 반대쪽 면에는 폭 600μm× 깊이 400μm× 길이 333mm의 채널을 sand blast 법으로 형성.
⑤ 채널 내벽에 졸겔 법으로 boehmite 촉매 지지체층을 형성한 후, 촉매를 dip-coating법으로 담지.
⑥ 두께 0.7mm의 pyrex 커버유리판을 양극 접합법으로 붙임.
⑦ Sand blast법으로 커버 유리에 기체 입출구를 형성.

메탄올의 수증기 개질 촉매는 CuZnO 계가 사용되었을 때, 280℃의 반응 온도에서 98% 이상의 전환율이 보고되었다. 일반적인 메탄올 개질 촉매보다 저온에서 촉매의 반응 활성이 높다. 부생 CO 의 선택 산화 촉매로는 백금이 사용되었으며, 반응 온도는 180℃이다. 연료전지에 공급된 수소의 농도, 습도 조정, CO 농도등 가스 조성의 상세한 것은 분명하지 않다. 최종적인 가스 조성은 수증기 개질 반응에 있어서 수증기 / 메탄올 비, CO 의 선택 산화 반응에 공급한 공기량 (과잉한 산소는 수소를 소비함) 에 의존하기 때문에, 반응 조건 최적화의 연구 개발도 행해졌다고 생각된다. 한편, 액체 연료로서 메탄올의 저장에 관계없이, 마이크로 반응기를 전지저항으로 가열함으로써, 메탄올 연소와 열교환

프로세스를 포함하는 등의 시스템 개선 과제를 남기고 있다.

<관련된 공개 특허>
연료전지에 관한 특허를 국내 출원 100 건 이상, 해외 출원 신청 20 건으로 되어 있다. MEMS 기술을 적용한 마이크로 (micro) 리액터 (reactor) 에 관한 주된 출원 특허는 이하이다.

- 특개 2003-48701 (2001.8.1) 증발 장치, 개질 장치 및 연료전지 시스템
- 특개 2003-45459 (출원일 2001.8.1) 가열 장치, 개질 장치 및 연료전지 시스템

1.2 Lehigh 대학
실리콘을 기반으로 마이크로 메탄올 개질기, water-gas shift 반응기, 팔라듐 막의 수소 분리기를 제작하기 위한 연구를 하고 있다. 개발된 시스템은 메탄올 / 물의 혼합 기, 증발기, Cu 촉매에 의한 개질기, Cu 촉매에 의한 water-gas shift 반응기, 발생 수소의 고순도화용 Pd 막으로 이루어진다. 그림 3 에 연료 프로세서의 전체 구성이 나타나있으며, 그림 4와 5에 각각 마이크로 개질기와 수소 정제기의 가공 순서가 나타나있다.

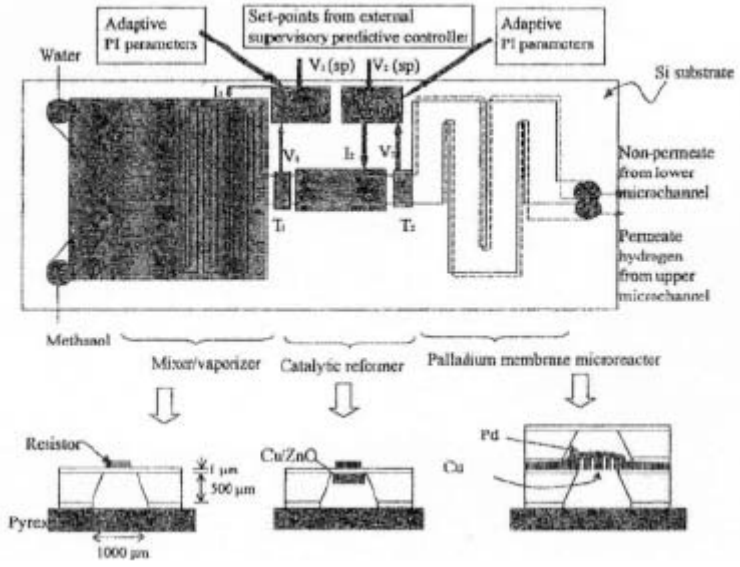

그림 3. 연료 프로세서의 전체 구성

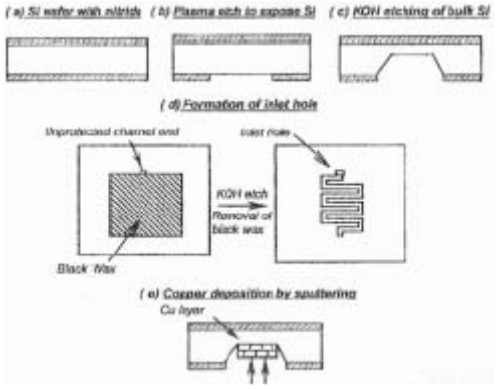

그림 4. 마이크로 개질기의 가공 순서

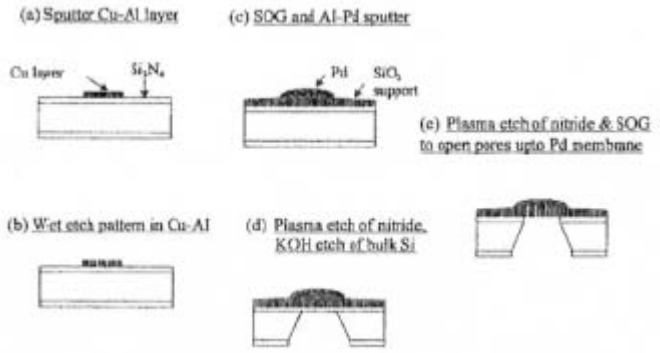

그림 5. 수소 정제기의 가공 순서

Lihigh 대학의 메탄올의 수증기 개질기는 250℃에서 동작한다. 저온 동작으로 생성된 CO를 water-gas shift 반응에서 수소로 전환하고, Pd 막으로 수소 정제·분리하는 것이 특징이다.

1.3 Massachusetts Institute of Technology (MIT)

마이크로 연료 개질기의 개발과 함께, 그 단열 구조를 위해 연구해오고 있다. 두께 2㎛의 질화 규소제 튜브의 고온 반응 영역은 공기중에 (장래에는 진공중에) 뜨게 하여, 주위의 구조체로부터 단열시킨다. 따라서, 반응 영역을 900℃로 가열해도, 주위의 구조체는 50℃이하로 유지가 가능하다. 이 기술을 이용하여, 부탄 또는 옥탄 등의 탄화수소를 수소원으로 하는 고온 마이크로 연료 프로세서를 비교적 저온의 water-gas shift 반응기나 연료전지 본체를 하나의 시스템로 집적화하는 것이 가능해진다.

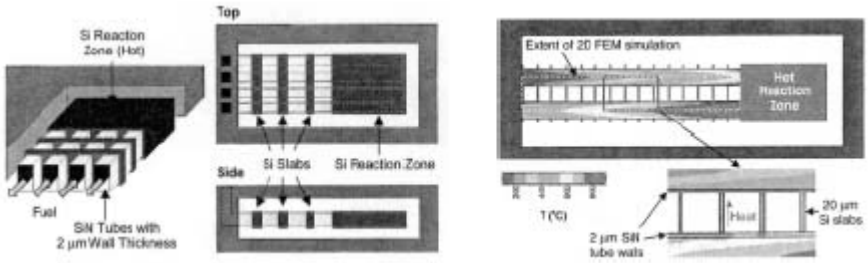

그림 6 연료 프로세서를 위한 단열 구조 모식도와 개념

1.4 Louisiana Tech 대학

MEMS 기술을 이용하여, cyclohexane으로부터 수소를 발생시키는 마이크로 반응기를 개발하고 있다. Cyclohexane이 벤젠과 수소로 분해하는 반응은 평형 반응이고, 백금 촉매가 사용된다.

$C_6H_{12} = C_6H_6 + 3H_2$

그림 7에 마이크로 반응기의 개념도가 나타나 있다. 생성된 수소는 울퉁불퉁한 형상으로 절첩된 수소 투과막 (Pd 막)에 의해 분리된다. 반응생성물이 반응 챔버로부터 제거되기 때문에, 평형 반응은 우측으로 진행된다. 마이크로 반응기를 전기 히터를 이용하여 200℃정도로 가열하였을 때, 18.4%의 전환율이 확인되고 있다. 마이크로 반응기의 크기는 길이 20mm, 폭 14mm, 높이 3 mm이다. 반응 챔버는 80개의 마이크로 채널로 이루어져 있으며, 각 채널의 크기는 폭 50μm, 깊이 400μm, 길이 8 mm로 이고, 20nm의 백금을 sputtering하여 4 μm 두께의 Pd막을 형성하였다.

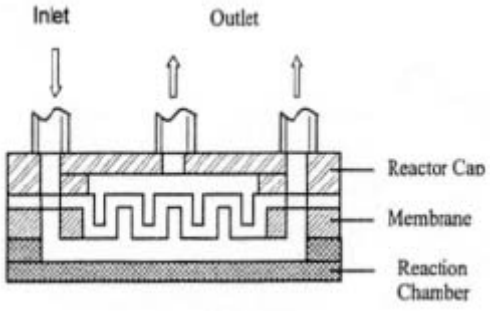

그림 7 Cyclohexane로부터 수소 발생을 위한 마이크로 반응기

1.5 松下電工 (마쓰시타 전공)

메탄올과 비교하여 높은 개질온도를 필요로 하지만, 독성이 적은 부탄을 연료로하는 수증기 개질, water-gas shift, 선택 산화를 조합시킨 원통식 휴대용 반응기를 소개하고 있다. MEMS 기술을 적용한 마이크로 반응기보다는 크지만, 수소 발생량이 300 l/min이고, 개질기, water-gas shift 반응기, 선택 산화기가 동심원상에 구성되고 있어, 열이동이 순조롭게 행해지는 이점이 있다 (그림 8 참조).

개질 반응 $C_4H_{10} + 4H_2O \rightarrow 9H_2 + 4CO$

온도 : 600~700℃ 촉매 : Ru 계

Water-gas shift 반응 $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

온도 : 200~300℃ 촉매 : Cu/Al/Zn 계

선택 산화 반응 $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$

온도 : 100~160℃

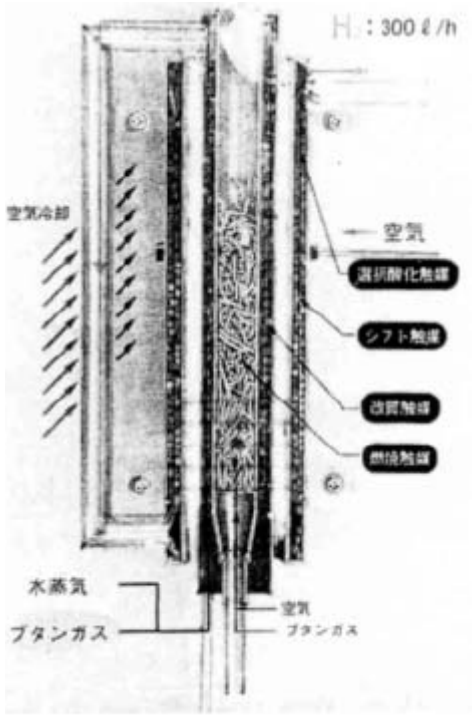

그림 8 원통형의 부탄 연료 프로세서

2. 연구 개발 기관, 기업의 수소 마이크로 정제기의 개발 동향

2.1 규슈대학 (諸岡 成治 (모로오카 시게하루))

Photo lithography와 전기 분해 가공을 이용하고 수소 정제용 팔라듐 박막을 제작하였다. 제작과정은 그림 9에 나타나있다. 99.9%의 구리 재질의 기판 (10mm×10mm, 두께 50μm)의 한면에 photoresist를 도포하고, 반대편에 Pd를 약 3μm의 두께로 전기적 증착시킨다. 다음 photoresist를 제거하고, 다시 spin coating하여 photoresist를 도포한다. 여기에 마스크 패턴을 형성한 후, 구리를 전기화학적으로 식각하여 photoresist를 제거한다.

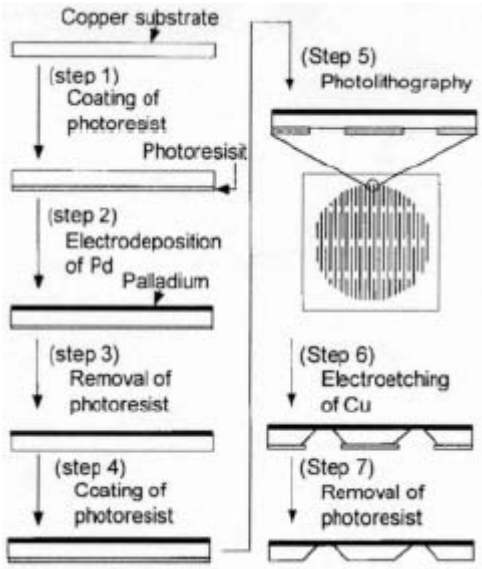

그림 9 수소 정제용 팔라듐 박막 제조 방법

2.2 Massachusetts Institute of Technology (MIT)

실리콘 기판에 MEMS 기술을 적용하여 형성된 유로 채널과 수소 투과막으로 구성되며, 수소 투과막은 실리콘 질화물, 실리콘 산화물 및 Pd 막으로 구성된다 (그림 10 참조). 그림 11는 Pd 마이크로 막의 가공 방법을 나타낸다.

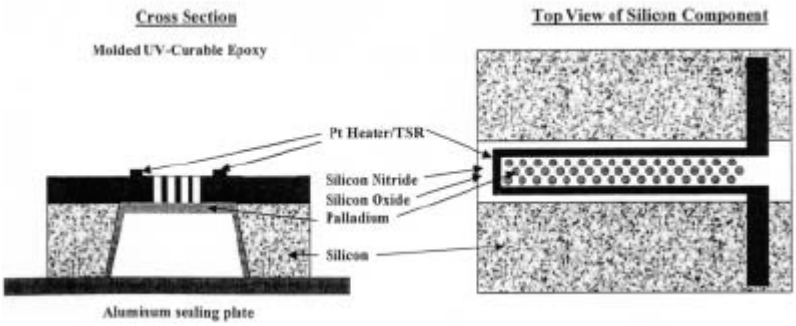

그림 10 집적화된 팔라듐 마이크로 막의 개념도

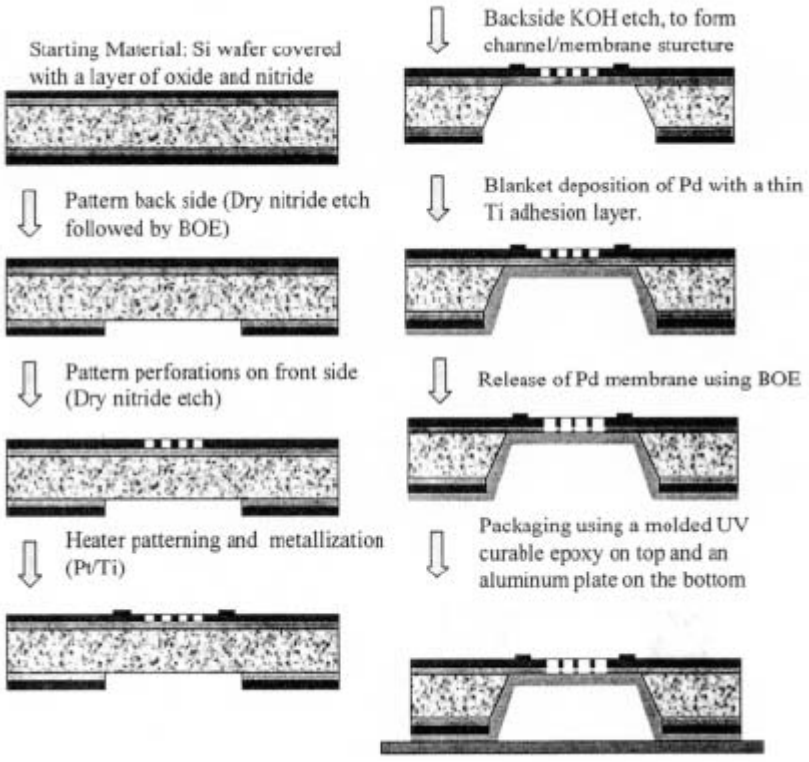

그림 11 팔라듐 마이크로 막의 가공 과정

<관련된 공개 특허>

- 특표2002-531246 (우선권주장일 1998.12.2) 수소 분리 및 수소화/탈수소 반응을 위한 집적된 팔라듐를 베이스로 하는 마이크로 막