

# 휴대용 연료전지 기술 개발

문고영, 김혁, 유황찬, 김민석, 노태근

LG화학 기술연구원 서울 분원 CRD 연구소 연료전지팀

## 요 약

메탄올을 직접 연료로 하는 직접 메탄올 연료전지 (DMFC)는 연료의 높은 에너지 밀도로 인하여 휴대용 전자 기기의 차세대 에너지원으로 주목 받고 있다. 전자 기기에 적용하기 위해서는 고성능 소재 부품의 개발, 시스템 통합 등의 고난도 기술이 필요하다. 본고에서는 귀금속 담지량이 절대적으로 감소한 신규 cathode 촉매, 하이브리드 신규 막, 고성능 스택, 시스템 통합의 개발 경과대해 기술하고 있다.

## 1. 서 론

소형 IT기기의 전원용으로 기존에는 Li 이온 이차전지가 주류를 이루었으나 휴대 전자기기의 기능이 다양해지고, wireless 환경에서의 작동이 필수화되면서 기기의 소비전력이 증가하였다. 따라서 기존의 이차전지 보다 사용 시간이 긴 새로운 연료전지에 대한 관심이 증가하고 있다. 특히 IT 기기중에서 노트북과 휴대폰에 대한 신 개념 전지 수요가 높는데 이는 가장 대중화된 휴대 전자 기기일 뿐만 아니라 이동성이 뛰어나기 때문에 지속적인 전기의 공급에 대한 소비자의 요구도 크기 때문이다.

직접메탄올 연료전지는 메탄올 연료와 공기 중의 산소가 반응하여 발전하는 연료전지 형태이다. 기존 연료전지와 다르게 연료 개질기가 필요 없으며, 수송 운반에 용이하고 값이 싸며 액체인 메탄올 연료를 사용한다. 또한 80°C 이하의 조건에서 운전되므로 다른 연료전지보다 사용상 위험 요소가 적다. 그러므로 직접 메탄올 연료전지는 소형 IT기기의 발전용으로 많은 관심을 끌고 있다. 본고에서는 노트북용에 적용하기 위한 50W급 직접메탄올 연료전지 (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) 개발 경과를 다룬다. 고성능 휴대 연료전지의 개발을 위해서는 많은 단위 소재, 부품의 개발이 수반되어야 하는데, 특히 고성능 촉매, 고성능 저가 막, 고성능 스택, 시스템 통합 및 운전등이 중요한 요소라고 하겠다.

## 2. 본 론

### 가. 전극촉매

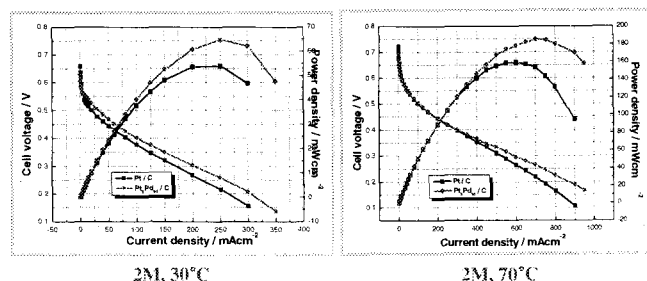
DMFC의 촉매기술 관련연구는 크게 촉매의 제조방법, 지지체, 물질 및 조성, 그리고 내구성 실험 등으로 나눌 수 있다. 현재의 촉매관련 연구개발 결과를 크게 촉매 담지 방법과 지지체 개발, cathode용 촉매개발, 그리고 촉매의 열화 특성 연구로 나누어 서술하였다.

#### 1) 촉매 담지 방법 및 지지체 개발

2~3nm size의 DMFC 촉매제조를 위해 균일 촉매합성이 가능한 반면 기술의 난이도가 높은 Collidal 방법에 의한 제조 공정을 개발 중에 있다. DMFC용으로 적용 가능한 카본 담체의 경우 Vulcan과 CNT, CNF 등이 있으며, 이러한 카본들을 사용한 예비 실험 결과(특히 CNT나 CNF의 경우) 제조 과정에서 사용되는 철 촉매들의 제거가 요구되며 이를 위한 제거 공정을 개발 중에 있다.

#### 2) Cathode용 촉매개발

Cathode에서는 메탄올 투과(crossover)에 강한 내성을 갖는 촉매의 개발을 통해 DMFC 단위전지의 성능을 향상하고 안정성이 확보되어야 한다. Pd, Rh, Ni, Co를 이용하여 백금계 합금촉매를 합성하고 기본적인 촉매활성평가 및 구조분석을 수행한 결과, PtPd가 높은 산소환원반응성과 낮은 메탄올산화반응성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. [그림 1]은 2몰 메탄올 및 산소 공급 조건에서 Pt와 소량의 백금을 포함하는 PtPd 카본담지 촉매의 단위전지 비교 실험 결과이다. PtPd 촉매가 Pt 대비 약 18 %의 성능향상을 보임을 알 수 있다. 또한 장기성능 실험(100시간)에서도 약 14%의 성능 향상을 보여 저가 cathode 촉매로의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

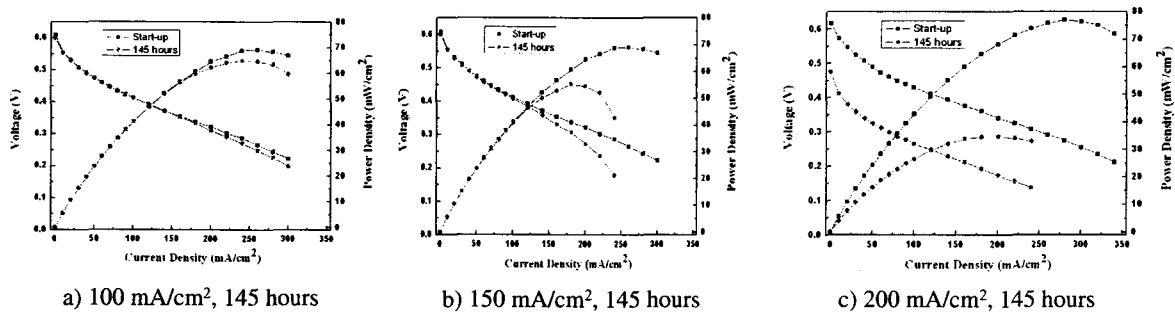


Condition: Anode- PtRu black(Johnson Matthey), 5mg/cm<sup>2</sup>, 1cc/min MeOH flow rate  
Cathode- 2.8mg/cm<sup>2</sup>, dry O<sub>2</sub>(500cc/min.). No back pressure

[그림 1 : Pt 및 PtPd 지지체 촉매의 DMFC 단위전지 실험 그래프]

### 3) 촉매열화 연구

촉매의 조업 시간에 따른 열화를 측정하기 위하여 PtRu, Pt 촉매로 구성된 단위 전지를 제조하였다. 먼저 12 wt% nafion ionomer가 포함된 MEA의 조업 시간에 따른 성능 변화를 측정한 결과, power density가 조업 시작 초기에 급격히 감소한 뒤 시간이 갈수록 그 감소폭이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 5 wt%의 nafion ionomer를 사용하였을 경우 12 wt%의 nafion ionomer를 사용한 경우 보다 성능이 크게 향상되며, 장시간 조업에 따른 성능 저하도 많이 감소한 것을 확인할 수 있었다. [그림 2]에 작동 전류밀도에 따른 일정 조업후의 단위전지의 성능감소 경향을 보인다. [그림 2]로부터 작동 전류밀도가 증가함에 따라 성능 저하 속도가 빨라지는 것을 확인할 수 있으며, 전극구조 및 작동조건이 열화의 중요한 변수임을 알 수 있었다.



[그림 2 : 작동 전류밀도에 따른 일정 조업후의 단위전지의 성능감소 경향  
55도, 연료극 : 1M MeOH 1ml/min, 공기극 : 산소, 100cc/min]

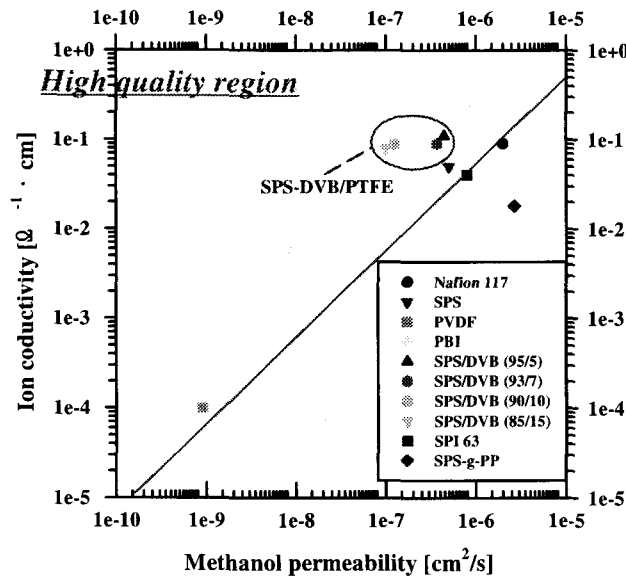
### 나. 이온전도성 막

이온전도성막은 크게 불소계 막과 비불소계(hydrocarbon계) 막으로 나눌 수 있다. 현재 개발 중인 막은 설폰화된 가교 polystyrene(PS)/PTFE 복합막, 불소계 polybenzimidazole(PBI) 막, 비불소계 SPPEK 계열막, 그리고 Sulfonated poly(arylene ether)계 고분자막 등이 있다.

#### 1) 설폰화된 가교 polystyrene(PS)/PTFE 복합막의 제조

복합막은 박막화에 따른 불소계 전해질막의 가격을 낮출 수 있고, 탄화수소계 막의 단점인 내산화환원성, 열적/기계적 성질, 그리고 지나친 친수성 이온기의 부가로 인한 과도한 팽윤도에 따른 메탄올 투과 등을 개선할 수 있는 장점이 있다. 이러한 복합막의 우수한 특성들을 살려 탄화수소계의 스티렌(styrene)과 디비닐벤젠(divinylbenzene) 단량체 용액을 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 지지체에 함

침하여 공중합시킨 후 유기용매와 혼합한 클로로설포닉 애시드(chlorosulfonic acid)와 황산을 설포화 용매로 사용하여 설포화 반응을 시켜 강산기인 설포기를 도입하여 복합막을 제조하였다. 기존의 복합막과 개발 복합막의 이온전도도와 메탄올 투과도의 비교를 [그림 3]에 보인다. [그림 3]으로부터 개발된 복합막의 특성이 상대적으로 낮은 메탄올 투과도 및 높은 이온전도도를 동시에 가짐을 알 수 있었다.



[그림 3 : 기존의 복합막과 개발 복합막의 이온전도도와 메탄올 투과도의 비교]

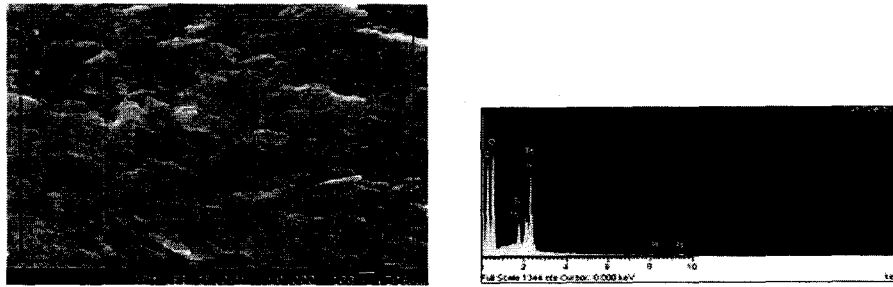
## 2) 불소계 polybenzimidazole(PBI) 제조

기존 PBI의 너무 높은 유리전이 온도와 낮은 용해도의 문제점을 해결하기 위하여 PBI의 반복단위 내에 내화화성이 뛰어나고 유연한 불소그룹인 perfluorocyclobutane(PFCB)기를 도입하였다. 현재 합성된 PBI계 고분자막을 제조하고 인산으로 도핑한 후 연료전지막으로서 특성평가를 진행하고 있다.

## 3) SPPEsk계막 제조 및 특성

우수한 물리적 강도, 열적안정성, 액체 및 기체에 대한 우수한 투과선택능을 지니며, 술포화도 제어가 용이한 상용 고분자 PPESK의 pre-sulfonation으로 SPPEsk를 얻었다. 이를 바탕으로 기본막인 SPPEsk막과 보다 물성을 향상시키기 위하여 TEOS 도입을 통한 다공성실리카 성장을 이용한 SPPEsk-silica hybrid막과 hydrophilic fumed silica 도입하여 SPPEsk-silica nano-composite막 ([그림 4] 참

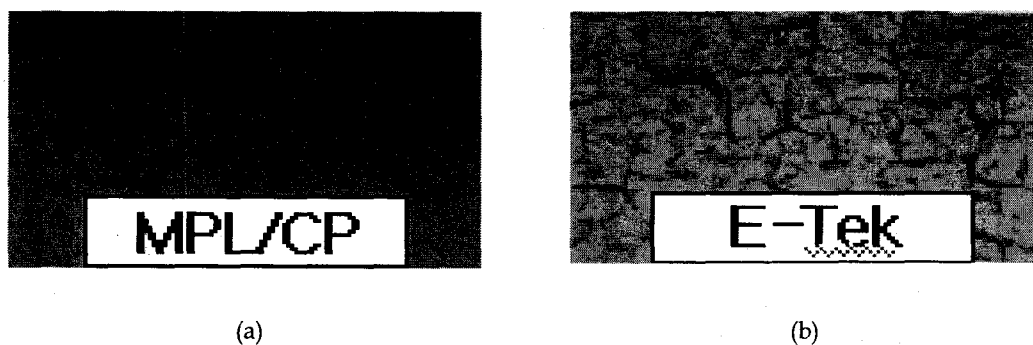
조)을 각각 제조하였다. 제조된 막의 분석결과 수소이온전도도와 메탄올 투과성 모두 SPPEsk-silica nano-composite막이 우수한 결과를 보였다. 특히 라디칼 산화 안정성면에서 SPPEsk의 100배, SPPEsk-silica hybrid의 20배 정도의 향상된 결과를 보였다. 앞으로 제조 전해질막의 MEA 접합조건 확립 등을 통하여 단위전지 실험을 수행할 예정이다.



[그림 4 : SPPEsk-silica nanocomposite막의 SEM 사진(좌), EDX 측정(우)]

#### 다. MEA 및 스택(stack)

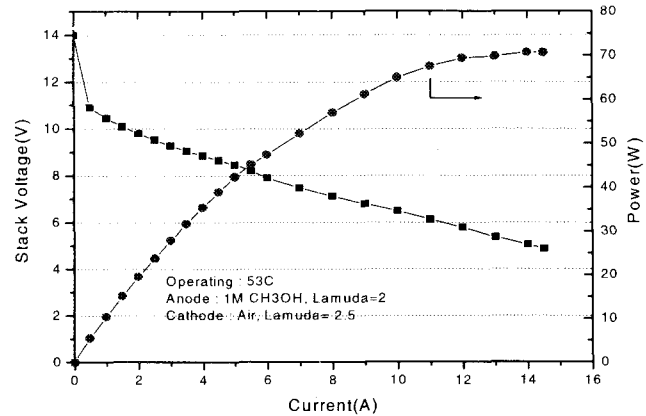
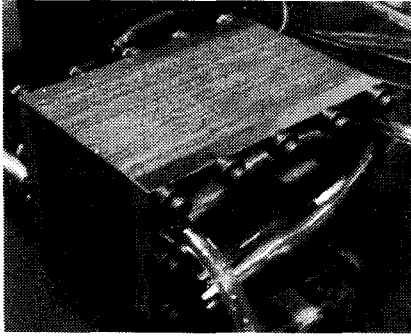
DMFC MEA 성능 향상을 위해 사용되는 GDL의 micro-layer를 최적화하였다. 일반적으로 사용되는 1 layer가 아닌 친수성과 소수성, 그리고 porosity를 변화시킨 multi-layer를 사용한 결과, 상용 GDL을 사용하였을 경우보다 향상된 성능을 얻었다. 또한 코팅된 면이 [그림 5]에 나타나 있는 것처럼, crack이 전혀 없는 균일한 표면을 얻을 수 있었다. 이러한 GDL을 적용한 MEA의 성능을 평가한 결과 기존의 MEA 성능에 비해 월등히 향상되었음을 확인할 수 있었다.



[그림 5 : 코팅된 micro-layer; (a)In-house GDL, (b) Commercial GDL]

개발된 GDL을 적용한 MEA, 연료전지 유로 시뮬레이션을 통해 도출된 최적의 유로, 그리고 스택에 공급되는 연료와 공기의 유량 최적화를 통해 고성능 50W 스

택을 개발하였다. [그림 6]에 나타난 것처럼 7.5V에서 50W 성능을 보이며 peak power는 70W까지 가능하다. 현재 부피는 약 760ml 정도이며 소형화 연구를 통해 260ml까지 감소시킬 예정이다.



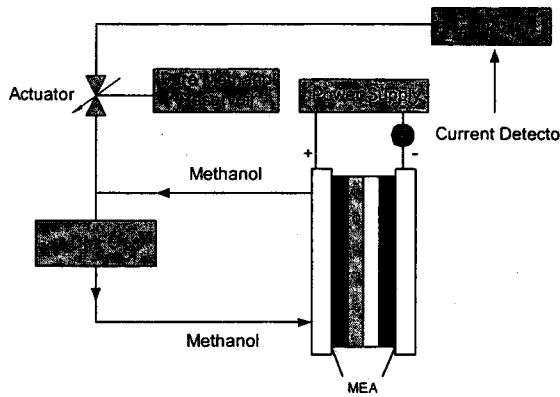
[그림 6(a) : The image of 50W stack, (b)the performance of stack]

## 라. 메탄올 센서 및 고농도 메탄올 연료 공급 공정 개발

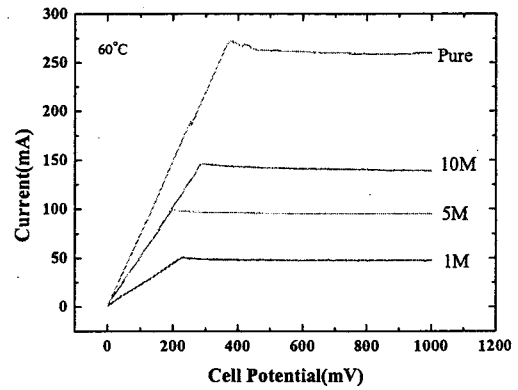
### 1) 메탄올 센서

메탄올 농도 센서는 용액의 물리적, 광학적 성질, 그리고 분광학적 분석에 이용되는 양자 준위간의 전이도 분석에 따라 다양한 형태로 제작 될 수 있다. 그러나 소형화, 정확도, 빠른 응답 등의 조건을 다 만족시키는 센서의 제작은 그리 용이하지 않다. 여러 원리 중 특히 메탄올의 전기화학 반응에 수반되는 전기화학적 값들의 모니터링에 근거한 센서가 비교적 위의 조건들을 만족시키기 때문에 주목받고 있다.

전기화학 센서도 여러 원리에 의하여 제작될 수 있다. DMFC 작동시 그 자체의 다양한 전기화학적 값들을 진단하거나 혹은 독립적인 센서를 부착시킬 수도 있는데 자체적 진단은 소형 DMFC의 경우는 쉽지가 않다. 독립적인 센서의 경우 현존 기술은 응답시간의 지연성, 센서 작동을 위한 과다한 전력 소모, 센서 측정값과 연료 농도 상관관계의 비선형성 등의 단점을 갖고 있다. 본 연구에서는 기존 전기화학 센서에 사용된 Nafion 고체 전해질 대신에 Nafion ionomer 용액이 함침된 다공성 초박막 Poly ethylene terephthalate (PETE)를 센서의 전해질로 사용하였다 [그림 7(a)]. 초박막 전해질의 사용으로 응답의 신속성, 측정 전기화학 값들의 농도에 대한 선형의존성, 전력 소모의 절감, 상온 작동 가능성 등 여러 면에서 장점을 갖게 되었다. 특히 Pd coated Nafion-impregnated PETE를 이용하여 3M이상, 100%까지의 메탄올 농도 측정에 성공하였다 [그림 7(b)].



(a)

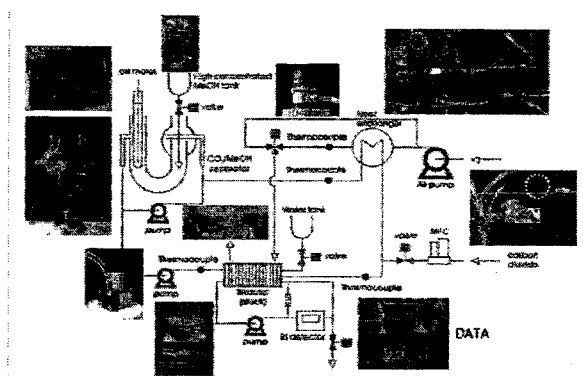


(b)

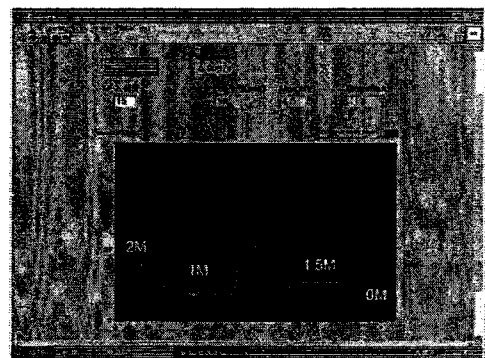
[그림 7 (a) : Schematic of DMFC Fuel Monitoring System, (b) 농도에 따른 current-voltage 그래프]

## 2) 고농도 메탄올 연료 공급 공정 개발 (BOP operation logic 개발)

본 연구에서는 고농도 메탄올 연료 공급 공정 개발 연구를 위하여 고농도 메탄올을 tank, mixer, stack을 대신해 메탄올 농도 변화를 보여주는 reactor, air pump, liquid pump, solenoid valve heat exchanger CO<sub>2</sub>/MeOH 분리기 pH-meter, RI detector 등으로 실제 DMFC 시스템에 들어갈 BOP를 모두 구성하여 시스템을 구성하였다 [그림 8(a)]. 특히 외부에서 순수한 물을 주입하여 메탄올 용액과 혼합해 줌으로써 농도가 떨어지는 스택을 묘사한 가상의 반응기를 사용하였고, 시스템의 메탄올 소비량, 음극에서 생성된 물의 성분, 불순물 제거 등을 분석하고 온도, 압력, 메탄올 용액/공기/CO<sub>2</sub>의 유량 제어를 위해 각 BOP장치들을 DAQ시스템을 통해 컴퓨터와 연동시켰다.



(a)



(b)

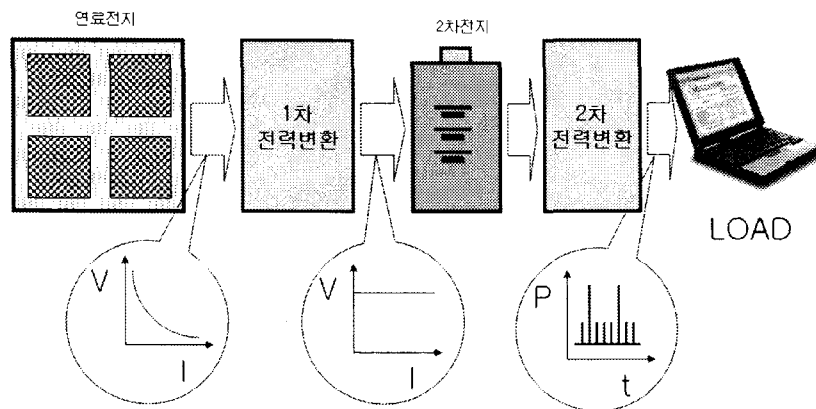
[그림 8(a) : DMFC 시스템 적용 BOP, (b) DAQ시스템을 통한 메탄올 농도 측정]

또한, Lab-view를 통한 BOP의 system power efficiency 분석 시스템을 구성하고, 각 BOP의 소모 전력을 분석하였다. 그리고 메탄올 용액의 온도, 농도 등을 DAQ시스템을 통해 얻을 수 있었다 [그림 8(b)].

#### 마. 시스템 통합(system integration)

##### 1) DC-DC 전력변환기

본 연구를 통해 개발된 스택은 연료가 공급되는 한 연속적으로 전기를 생산할 수 있지만 전기를 생산하기까지 화학적, 물리적 반응시간이 필요하며 비교적 전류 밀도가 낮기 때문에 기존의 전지에 비해 전원으로서의 안정성 및 반응 속도 등에 단점이 있다. 따라서 이러한 단점을 보완하고 연료전지 시스템을 일반 전자기기의 전력원(power source)으로서 사용하기 위해 [그림 9]와 같이 DC-DC 전력변환기 및 백업용 2차전지가 포함된 전력변환 과정이 요구된다.



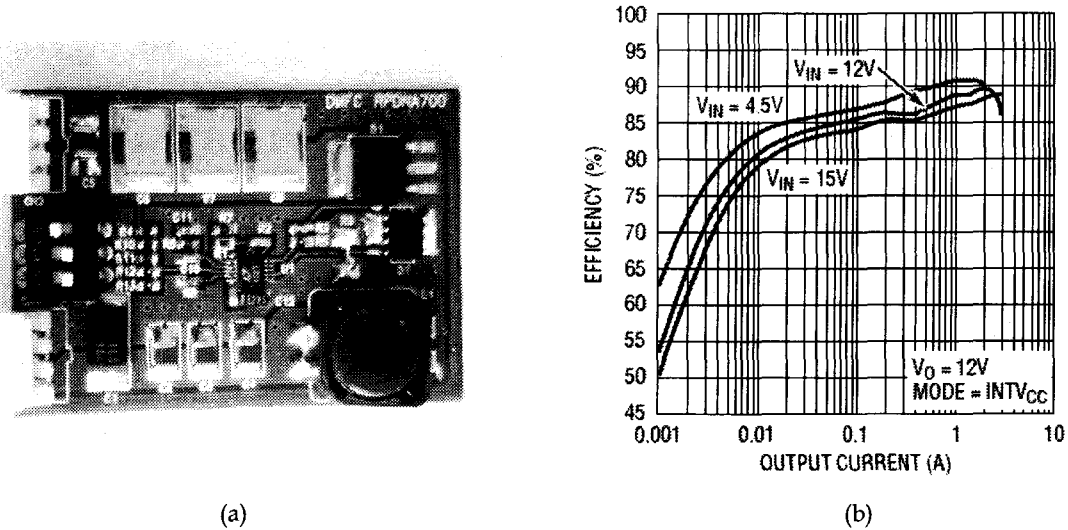
[그림 9 : 연료전지 시스템에서의 전력변환 과정]

기존의 DC-DC 전력변환기는 주로 2차전지 및 1차전지의 출력 특성에 맞도록 설계되어있기 때문에 연료전지에 그대로 사용할 경우 전력변환효율이 현저히 떨어진다. 따라서 연료전지의 출력 특성에서 최고의 효율로 변환할 수 있는 변환기의 소재를 연구하고 최적의 제어 알고리즘을 구현이 요구된다. 이를 위해 전력변환 손실저감 기술 및 대기모드 자기소비전류 최소화 제어로직 개발, 백업용 2차전지 출력 특성분석 및 신뢰성 확보 방안 연구, 그리고 저전압(1.8V) 고효율 DC-DC 전력변환기 제어로직 연구를 통하여 이론적 변환효율 94%의 전력변환기를 설계하였으며, [그림 10]과 같이 1차 DC-DC 전력변환기 시작품을 제작하여 출력 변환 효율 90%를 달성하였다. 향후 전력변환기 부품의 최적화를 통해 출력 효율을 추가로 향상시킬 수 있을 것이다.

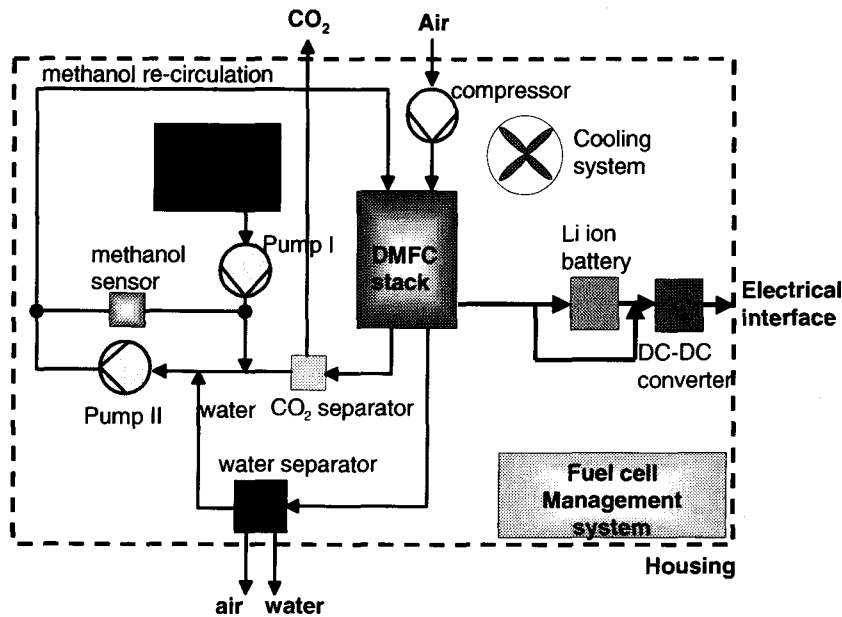


2) 시스템 설계 및 구성

연료전지 스택과 연료 공급부, 공기 공급부, 시스템 제어부 및 보조 축전지를 포함한 전력 변환부로 구성되어진 DMFC 시스템은 [그림 11]과 같다.



[그림 10 : 개발된 전력변환기; (a)printed circuit board , (b) 성능평가결과]



[그림 11 : 개발된 DMFC 시스템의 구성도]

연료 공급부에서 연료는 보통 1M (3.5wt%)이하의 메탄올을 사용하지만, 연료 공급부의 부피를 줄이기 위해 생성수로 100% 메탄올을 희석하는 방식을 적용하였다. 또한 연료전지 스택이 최적의 성능을 발휘할 수 있도록 하기 위하여 센서 및 유량계 등의 각종 정보를 얻고 이를 활용하여 효율적인 운전을 할 수 있도록

PID 제어기를 적용하였으며, 백업용 2차전지의 충전 및 방전 상황도 BMS(Battery Management System)에 의하여 제어되도록 설계하였다. 또한 다양한 전력의 요구에 응답할 수 있는 시스템을 구현하기 위하여 연료의 유량, 압력, 농도, 작동온도, 생성수 순환량 등을 전력의 발전상황에 맞추어 연동시키는 지능적인 연료전지 제어 시스템을 개발하고 있다.

### 3. 결 론

노트북용 DMFC의 기술적인 측면에서는 출력, 크기, 사용시간 등이 상용화를 위하여 개선되어야 할 부분이다. 현재 발표되고 있는 출력은 일본 모델의 경우 10-15W 수준으로 현재 출시되고 있는 유비쿼터스 대응용 노트북을 구동하기에는 모자란 상황이다. 일정크기를 유지하면서 안정된 고출력 연료전지를 구현하기 위해서는 시스템의 성능 향상 및 대체 소재의 개발만이 해결할 수 있다. 본론에 언급된 것처럼 고성능 촉매, 막, MEA 등의 소재와 스택킹, 시스템 통합 및 운전 기술 등의 확보를 위한 지속적인 연구개발을 통하여 1-2년 내의 열릴 것으로 예상되는 상업화 시기를 준비해야 할 것이다.