Special Thema

IT 기술의 발전과 휴대용 연료전지의 미래 : 직접알코올 연료전지

박세준 연구원 (한국에너지기술연구원 청정화석연료연구센터 가스화연구그룹)

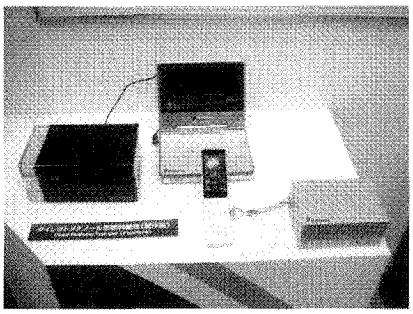
1. 서 론

고도의 정보화시대 속에서 노트북컴퓨터, 휴대용 전화, 개인 정보 단말기 (PDA), 휴대용 DVD 플레이어, 휴대용 게임기와 같은 휴대 가능 제품의 전력원으로 전지가 사용되고 있다. 현재 가장 많이 사용되는 2차 전지는 리튬이온전지나 리튬고분자 전지 등이지만 현재의 기술수준에서 이론적인 에너지 밀도 제한에 근접해 있어, 위에서 언급한 휴대용 전자기기들의 기능이나 작동시간의 고도화를 제한하고 있다. 따라서 휴대기기 제조업 분야에서는 기존 2차전지의 에너지 밀도와 출력의 한계에 의해 소자 설계에 제한을 받게 된다. 카메라, 동영상, 음악재생, 디지털 멀티미디어 방송, 블루투스 등 휴대기기들의 기능 통합 추세와 새로운 기능의 요구는 더욱 높은 에너지밀도와 출력밀도를 가진 새로운 이동전원을 필요로 하고 있다 [1].

현재 2차 전지를 대체하기 위한 연구 개발이 활발히 진행 중에 있는 가운데 연료전지는 이러한 추세를 가장 만족시킬 수 있는 차세대 에너지원으로써 주목받고 있다. 연료전지는 전기화학 반응에 의해 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 장치로, 낮은 환경오염, 높은 효율, 연료의 다양성 (천연가스, LPG, 알코올, 나프탈렌 등), 모듈화의 용이성 등의 많은 장점을 가지고 있다. 태양광 및 풍력 등으로 대표되는 신재생에너지자원은 일사량, 온도, 바람의 밀도 등의 시간적, 지형적 제약이 존재하는 반면, 연료전지는 연료가 공급되는 한 계속적으로 전기를 생산해 낼 수 있어 독립적인 발전이 가능하고, 출력의 변동이 적어 고품질의 휴대전원으로 미래에너지자원의 한 축이 되리라 여겨진다.

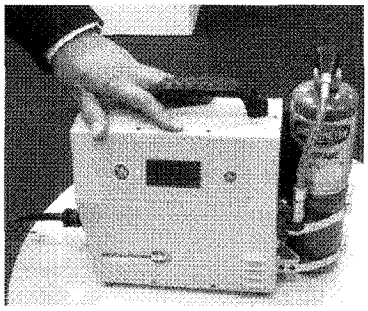
휴대용 전원으로 적용될 수 있는 연료전지는 고분자 전해질형 연료전지 (PEMFC)와 직접알코올 연료전지 (DAFC ; Direct Alcohol Fuel Cell) 등이 있다. 하지만 고분자 전해질형 연료전지는 별도의 개질장치 (화석연료 등에서 수소를 생산하는 장치)나 수소를 저장할 수 있는 압축 용기를 필요로 하기 때문에 이로써 야기되는 안전성과 휴대성 측면에서 적합하지 않다고 사료된다. 반면 DAFC는 연료전지에 알코올을 직접 공급하여 전력을 생산하는 시스템으로 연료를 개질할 필요가 없어 전체시스템이 간단하고, 취급이 용이하며, 다른 연료전지와 비교하여 비교적 안전하기 때문에 휴대용 기기의 전원으로 아주 매력적인 연료전지라 할 수 있다.

DAFC는 사용되는 연료의 종류에 따라 직접메탄올 연료전지 (DMFC ; Direct Methanol Fuel Cell)와 직접에탄올 연료전지 (DEFC ; Direct Ethanol Fuel Cell)로 나뉘는데, DMFC의 경우 연료로 사용되는 메탄올의 유해성 때문에 휴대용으로 사용하기에는 치명적인 위험성이 잠재하므로 그 사용에 있어서 각별한 주의가 요구된다. 한편, DEFC의 연료로 쓰이는 에탄올은 메탄올에 비해 낮은 반응온도, 취급의 용이성, 무독성, 그리고 높은 에너지밀도를 가지고 있으며, 당분을 가지고 있는 생물질의 발효에 의해 손쉽고 저렴하게 생산할 수 있는 장점을 가지고 있다.

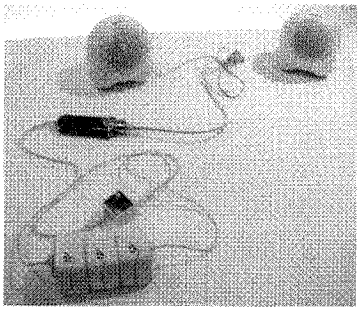


(a)

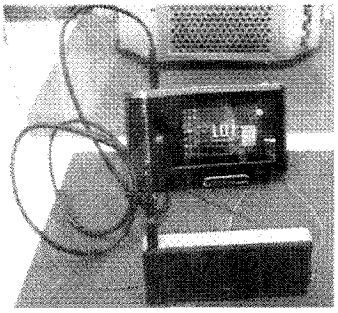
(b)



(c)

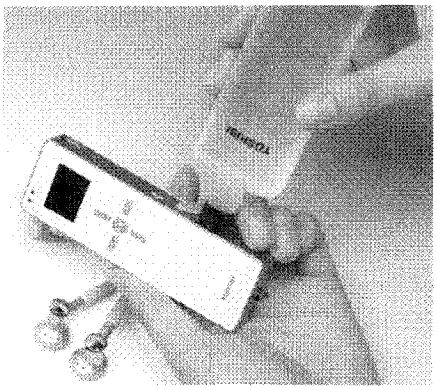


(d)



(e)

그림 1. FCEXPO2009 (도쿄, 일본)에 전시된 일본의 휴대용 연료전지시스템.



(a)

(b)

그림 2. DAFC가 적용된 휴대용 기기.

때문에 에탄올을 직접 이용할 수 있는 연료전지를 개발하여 수송용 및 휴대용 기기에 에너지를 공급함으로써 화석에너지의 이용을 감소시키고 CO_2의 발생량도 줄일 수 있을 것이다.

현재 IT 기술의 발전으로 인해 보급된 많은 휴대용 단말기는 리튬이온 2차 전지, 리튬폴리머 2차 전지, 니켈소화물 전지 등 2차 전지에 전적으로 의존하고 있으므로, 향후 휴대용 연료전지가 실용화되면 2차 전지를 대체하거나 2차 전지 충전용 전원으로 성장할 것으로 예상된다. 따라서 본 기고문에서는 미래에 적용 가능한 휴대용 연료전지 후보 가운데 수소를 대신하여 메탄올이나 에탄올 등 알코올을 직접적으로 사용하는 DAFC에 대하여 조사하여 정리하였고, 그 발전 원리와 연료 특성 비교, 국외의 연구동향 및 상용화를 위한 연구 방향 등에 대하여 기술하였다. 특히 DMFC 분야는 국내외에서 활발히 진행되어 왔고 이미 실용화 단계에 있으므로 DEFC에 대하여 집중적으로 기술하였음을 밝힌다.

2. DEFC의 원리 및 연료 특성 비교

2.1 기본 원리

DEFC는 고분자 전해질 (PEM ; Polymer Electrolyte)형 연료전지와 같은 구조를 가지고 있어 DE-PEMFC이라고도 하며, 그 구조와 에탄올의 전

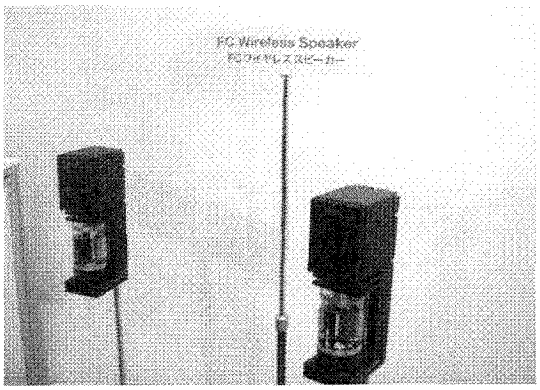


그림 3. DAFC를 이용한 무선 스피커 (SONY, 일본).

이 개념도를 그림 3과 그림 5에 나타내었다. 애노드에서 에탄올과 물의 전기화학적 반응에 의해 에탄올이 산화되어 이산화탄소, 수소이온, 그리고 전자가 생성되며, 애노드에서 생성된 수소 이온은 고분자 전해질 막을 통해 캐소드로 이동하며, 캐소드에서는 산소와 수소이온 그리고 전자가 반응하여 물을 생성시키게 된다. 한편, 애노드에서 생성된 전자는 외부 회로를 통해 이동하면서 전기 에너지로 사용된다. 전체 반응은 표 3과 같이 에탄올과 산소가 반응하여 물과 이산화탄소를 생성시키게 되며, 평형상태에서 1.145 V의 전위차를 발생시킨다 [2].

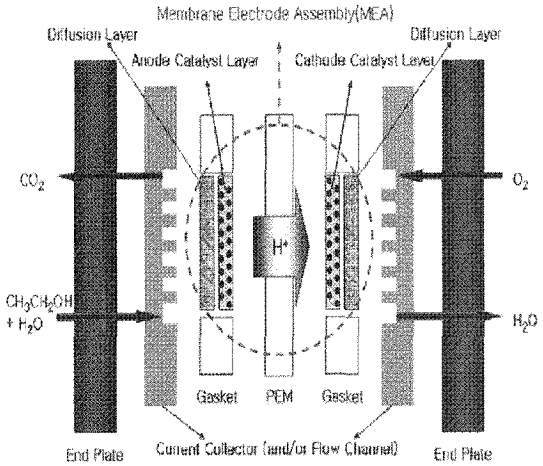


그림 4. DEFC의 구조.

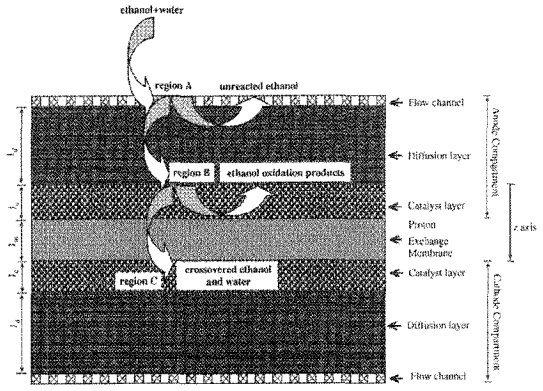


그림 5. 애노드 분리층과 분리막을 통한 에탄올 전이 개념도.

2.2 연료 특성 비교

(1) DMFC

메탄올의 순수 에너지 밀도는 표 1에 나타낸 바와 같이 연료의 저장방법 중에서 가장 높은 특성을 가지고 있으며, 두 가지 수소저장 방법보다 월등히 높다. 이러한 특성이 DMFC의 가장 주요한 장점이라 할 수 있다. 또한 DMFC를 구동시키기 위한 시스템이 아주 단순하고 재충전이 빠르다는 장점도 가지고 있다. 하지만 DMFC를 이용하여 전력을 발생시키고자 할 때 직면하게 되는 한계점은 연료극의 반응이 수소를 연료로 사용하는 연료전지에 비해 아주 느리게 진행된다는 점이다. 수소의 산화는 쉽게 일어나는 반면에 메탄올의 산화는 상당히 복잡한 반응이고 매우 느리게 진행되기 때문이다 [3-5]. 이는 휴대용으로써 연료전지를 사용할 때 빠르게 피크전력을 뽑지 못하기 때문에 효율적 및 경제적인 면에서 부정적인 요인으로 작용하게 된다. 메탄올은 AFC와 PEMFC 둘 다 사용할 수 있지만, 휴대용 전원에 목적을 하고 있어 PEMFC에 이용하였을 경우 DMFC의 전체적인 화학반응식을 표 2에 나타내었다.

표 1. 메탄올과 수소저장에 관한 에너지 밀도의 비교.

저장방법	연료의 에너지 밀도(/kg)	효율 [%]	순수 에너지 밀도(/kg)
300 기압에서 복합재료 탱크에 저장한 수소	119.9 MJ	0.6	0.72 MJ
	33.3 kWh		0.20 kWh
금속흡장합금 탱크에 저장한 수소	119.9 MJ	0.65	0.78 MJ
	33.3 kWh		0.22 kWh
메탄올에서 수소 - 간접 메탄올	119.9 MJ	6.9	8.27 MJ
	33.3 kWh		2.3 kWh
복합재료 탱크에 저장한 메탄올을 연료로써 직접 이용	19.9 MJ	95	18.9 MJ
	5.54 kWh		5.26 kWh

표 2. 수용액을 연료를 이용한 DMFC의 화학적 반응.

구 분	DMFC의 화학반응	전위차
Anode	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$E_0 = 0.046$ V
Cathode	$3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$E_0 = 1.23$ V
Overall	$CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$	$E_0 = 1.18$ V

(2) DEFC

메탄올과 비슷한 물질로써 에탄올 (Ethanol : C_2H_5OH)이 비교대상이 될 수 있다. 메탄올에 비해서 C-H결합이 하나 더 붙어있는 유기화합물로써 메탄올 (6,100 Wh/kg)에 비해 에탄올 (8,030 Wh/kg)은 더 큰 에너지 밀도를 가지고 있으며 [5] 휴대용 전원의 연료로 사용하기에는 에탄올이 더 안전하다고 알려져 있다. 즉 휴대용 전원의 연료로 사용하기에는 에너지밀도나 안전성 측면에서 에탄올이 메탄올보다 더욱 효율적이라 할 수 있다. 에탄올을 직접 사용하는 DEFC의 경우 표 3과 같이 화학반응이 일어난다.

표 3과 같이 에탄올의 수용액 상태에서의 산화반응은 12개의 수소이온을 생성한다. 표 2와 3을 비교해보면, 메탄올과 물의 혼합/반응 비율이 1M : 1M인데 비해 에탄올과 물의 혼합/반응 비율은 1M : 3M이기 때문에 상대적으로 낮은 농도에서 운전될 것이고, 결과적으로 이론적인 결과를 비교함으로써 메탄올 보다는 에탄올을 사용하는 것이 효율적이라는 결론을 얻을 수 있다.

이와 같이 에탄올은 메탄올보다 큰 에너지 밀도를 가지고 있음에도 불구하고 DEFC는 낮은 동작특성을 보이는데, 낮은 온도에서 에탄올의 전기화학적 산화를 위한 큰 과전압 때문이다. 일반적인 DEFC는 PtRu 애노드, Pt 캐소드, 나피온 117 전해질막, 1.0 M 수성 용해제를 사용한다. 에탄올이 메탄올보다 연료 교차현상이 적기 때문에 개방전이 높음에도 불구하고 DEFC의 최대 출력밀도는 상온에서 DMFC와 비교하여 약 1/7 수준이다. 주된 이유는 에탄올이 메탄올과 비교하여 낮은 온도에서 백금 촉매상의 활성이 늦기 때문이다. 에탄올 산화를 위한 큰 과전압, 즉 CO_2로 전환되는 전체적인 산화를 위한 C-C결합의

표 3. 수용액을 연료를 이용한 DEFC의 화학적 반응 [6-7].

구 분	DMFC의 화학반응	전위차
Anode	$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$	$E_0 = 0.085$ V
Cathode	$3O_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow 6H_2O$	$E_0 = 1.13$ V
Overall	$C_2H_5OH + 3H_2O + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 6H_2O$	$E_0 = 1.145$ V

분해 또한 중요한 문제로 작용한다. 아세트알데히드 혹은 아세트산에 대한 부분 산화는 에탄올의 에너지 밀도를 낮게 만든다.

이러한 문제를 극복하기 위해 에탄올 산화에 대하여 높은 활성을 갖는 2원 PtRu/PtSn 촉매, 3원 PtRu/PtSn 촉매 등과 같은 새로운 촉매가 개발되어 왔다. Pt촉매에 Ru나 Sn과 같은 금속을 첨가함으로써 CO의 피독현상을 줄일 수 있고 두 기능을 갖는 메커니즘에 의한 촉매작용의 활성을 가능케 할 수 있다. 또 다른 해결책은 산성의 매개체 대신 알카라인 안에서 촉매작용의 활성을 높이는 방법이 있는데, DOFC (Direct Oxidation Fuel Cell)는 MEA를 대신 AEM (Anion exchange membrane)을 사용한다는 것이다. 메탄올, 에탄올, 에틸렌글리콜, 히드라진을 사용하는 직접 연료전지가 그 대표적인 예라 할 수 있으며, 이러한 선행 연구들은 알카라인을 이용한 연료 산화 반응이 더욱 높다는 것을 보여준다. 또한, Pt를 사용하지 않는 연료전지는 AEM을 사용함으로써 이전의 산성 멤브레인 성공적으로 대체할 수 있다.

DEFC의 연료인 에탄올과 물의 혼합물로 이루어진 반응 용액에 의하여 Nafion™ 분리막의 팽윤 정도가 보다 높게 일어나기 때문에 전극과 전해질 사이에서의 뒤틀림 차이가 보다 크게 일어나게 되면서 분리막의 촉매층이 손상을 입게 되어 결과적으로 연료전지의 수명을 단축시키게 된다. 따라서 이러한 단점을 보완하기 위해서는 전극의 구조나 전극을 제조하는 방법에 있어서 최적화된 구조와 제조 방법을 개발하는 것이 매우 중요하다 [5, 8-14].

3. 국외 연구동향

상업화를 목적으로 한 휴대용 연료전지의 개발은 DMFC 분야가 가장 활발히 진행 중에 있다. 또한 마이크로 개질기 및 화학적 수소화물 ($NaBH_4$) 등을 이용한 수소형 PEMFC가 개발되고 있으며, 주로 휴대전화, 충전기, 노트북 컴퓨터 등의 전원으로 개발 중에 있다.

DEFC는 연료전지의 새로운 분야이며 연료의 Crossover 현상 및 유해성을 갖는 DMFC를 대체하고자 2000년대에 들어 미국과 중국을 비롯한 그리스, 프랑스, 일본, 브라질, 독일 등에서 연구되고 있다. 에탄올은 분자의 구조가 크기 때문에 메탄올에 비해 Crossover가 낮은 편이지만, Membrane swelling, Distortion이 심각한 문제로 지적되고 있어서, MEA의 내구성과 긴 수명을 위해 기존의 고분자 재질의 프로톤 교환막 (NafionTM)을 대체하는 Silicon Carbide 등의 Ceramic membrane을 도입하는 연구들이 진행되고 있다.

(1) 미국 : 다공성 SiC (Silicon Carbide) Membrane 확산, 연료 Crossover 현상 억제 연구

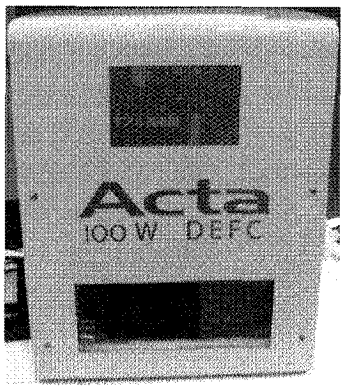


그림 6. 100 W DEFC시스템 (Acta, 이탈리아).

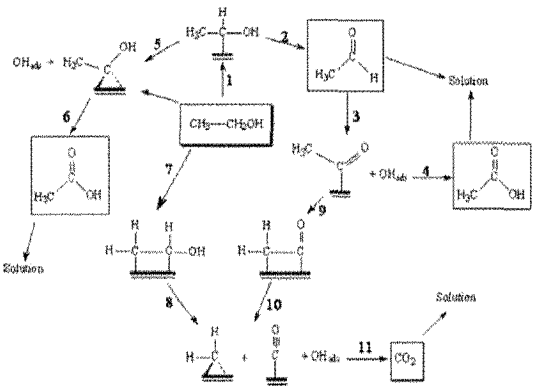


그림 7. Pt-Sn 전극촉매에서 에탄올 산화의 반응 모식도.

(2) 중국 : 에탄올 Crossover 현상 억제, DEFC의 성능 및 효율을 높이기 위한 Pt-Sn-P/C 촉매와 Double- layered 애노드 촉매에 대한 연구
(3) 그리스 : DEFC Anode측의 유체흐름 시뮬레이션 연구
(4) 일본 : 아세트알데히드를 이용한 DEFC에 대한 연구, 음이온 교환막 (AEM ; Anion Exchange Membrane)을 이용한 연료전지 연구
(5) 이탈리아 : 최근 이탈리아의 Acta社는 촉매로 Pt를 사용하지 않고 Ni 및 Co 등의 화합물을 이용한 100 W 이동식 DEFC 시스템 개발

4. 결 론

연료전지 기술이 차세대 성장 동력 산업으로 선정되면서 휴대용 연료전지에 대한 우호적 분위기가 조성되고 있으며, 따라서 정부와 기업의 적극적인 연구개발 투자에 힘입어 휴대용 연료전지의 상품화가 앞당겨질 것으로 예상된다. 휴대폰과 소형 전자기기 등 IT 관련 제품의 수요증대에 따라 휴대용 전원에 대한 수요가 증가하고 있기 때문에 고성능 휴대전원의 잠재시장은 매우 크며, 여러 기업들이 연료전지 사업 참여를 모색 중에 있다. 국내에서는 삼성종합기술원, LG화학, 삼성SDI, SKC 등 대기업에서 상품화를 위해 활발한 기술개발이 진행 중에 있

표 4. 세계 휴대전가기기용 연료전지 세계수요 예측.
(단위 : 천개)

기기 종류	2007년	2008년	2009년	2010년	2015년	2016년
노트북 컴퓨터	237	586	968	1,410	3,570	7,208
PDA	114	347	736	1,311	4,135	12,100
휴대전화	610	2,177	5,578	8,640	15,750	30,800
캠코더	13	72	143	305	698	1,466
디지털카메라	9	90	237	530	1,565	3,524
MP3 플레이어	4	8	21	46	103	422
업무용 단말기	34	79	97	151	359	739
합 계	**1,021**	**3,359**	**7,780**	**12,393**	**26,180**	**56,259**

*출처 : 신 • 재생에너지 RD & D 전략 2030

으며, 중소기업에서도 연료전지 부품개발을 위한 연구에 박차를 가하는 등, 2008년부터 휴대용 연료전지 제품의 상용화를 목표로 현재 기술개발, 인력확보 및 해외 기술제휴 등을 통한 개발 투자 중에 있다.

현재까지는 DMFC가 액체를 연료로 사용하는 연료전지의 대표적인 예로 각광받아왔지만 메탄올은 독성을 가지고 있다는 치명적인 단점을 가지고 있다. 따라서 휴대용 전원으로 적용하기 위해 메탄올이 아닌 다른 연료의 사용에 대한 많은 시도들이 이루어지고 있다. 그 중에서 인체에 무해하며 폐기농산물부산물 등에서 쉽게 생산될 수 있는 에탄올을 이용한 DEFC가 DMFC의 대안으로 떠오르고 있다. 특히 DEFC는 연료전지 분야의 새로운 아이템으로 급부상 하고 있으며, 연료전지의 촉매, 전해질막, 전해질용액, 연료확산층용 Carbon aper 및 Carbon felt, MEA, 분리판 등의 기본 구성요소는 일부 자체제작 또는 가공을 하는 경우도 있지만, 시제품용 연료전지 시스템 제작에 이용하는 경우 실질적으로 대부분 수입한 소재 및 부품을 사용하고 있고 비교적 연료전지분야의 인프라가 부족한 우리나라에서는 DEFC의 세계적 기술 선점에 가능성이 있다고 사료된다. 이를 위해서는 DEFC를 상용화하기까지 순수한 백금보다 훨씬 더 높은 활성을 가지는 산화극 촉매재료의 개발은 아주 중요다고 할 수 있으며, MEA (Membrane electrode assembly)를 구성하는 전극촉매 및 멤브레인에 에탄올을 적용할 때의 발생하는 팽윤 및 뒤틀림, 그리고 연료 Crossover 현상 등의 문제점들을 해결하는 것이 절실히 요구되고 있다.

가까운 미래에는 시중에서 판매하는 소주와 같이 에탄올을 함유한 제품을 이용하여 휴대폰과 PDA와 같은 휴대용 단말기를 응급상황에서 임시적으로 충전할 수 있지 않을까?

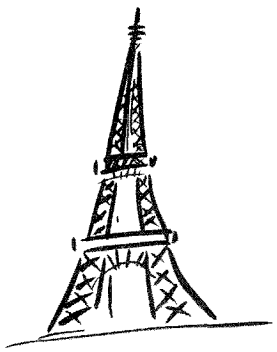
참고 문헌

[1] 박세준, 최용성, 이경섭, "휴대전원용 직접알코올 연료전지의 OCV특성 연구", 전기학회논문지, Vol. 58P, No. 4, pp. 592-596 (2009).
[2] 김영목, "직접에탄올 연료전지용 MEA제조 및 특성

분석", 홍익대 석사학위논문, (2006).
[3] James Larminie et al., Fuel Cell Systems Explained, WILEY, pp. 183-184 (2003).
[4] H. Dohle et al., "Process engineering of the direct methanol fuel cell", Journal of Power Sources, Vol. 86, No. 1-2, pp. 469-477 (2000).
[5] Naoko Fujiwara et al., "Direct ethanol fuel cells using an anion exchange membrane", Journal of Power Sources, Vol. 185, No. 2, pp. 621-626 (2008).
[6] H. Hitmi et al., "A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium", Electrochimica Acta, Vol. 39, No. 3, pp. 407-415 (1994).
[7] J. M. L ′ eger et al., "How bimetallic electro-catalysts does work for reactions involved in fuel cells?: Example of ethanol oxidation and comparison to methanol", Electroc- himica Acta, Vol. 50, No. 25-26, pp. 5118-5125 (2005).
[8] T. Iwasita et al., "Progress in the study of electrocatalytic reactions of organic species", Electroc- himica Acta, Vol. 39, No. 11-12, pp. 1817-1823 (1994).
[9] Wasmus et al., "Electrooxidation and reduction of propylenecarbonate, ethylene carbonate and 1,2-propa- nediol in aqueous acid solution - A comparative study using on-line MS and isotope labelled electrolytes", Electrochimica Acta, Vol. 38, No. 4, pp. 541-552 (1993).
[10] E. Pastor et al., "Spectroscopic investigations of C3 primary alcohols on platinum electrodes in acid solutions.: Part I. n-propanol", Journal of Electroana- lytical Chemistry, Vol. 350, No. 1-2, pp. 97-116 (1993).
[11] Shukla A.K et al., "A liquid feed solid polymer electrolyte direct methanol fuel cell operating at near ambient conditions", journal of Power Source, Vol. 76, No. 1, pp. 54-59 (2002).
[12] Scott K et al., "Engineering aspects of the direct methanol fuel cell system", Journal of Power Source, Vol. 79, No. 1, pp. 43-59 (1999).
[13] Dohle H et al., "Development of a compact 500W class direct methanol fuel cell stack", journal of Power Source, Vol. 106, No. 1-2, pp. 313-322 (2002).
[14] J. Cruickshank et al., "The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell", Journal of Power Sources, Vol. 70, No. 1, pp. 40-47 (1998).

저|자|약|력|

성 명 : 박세준

◈ 학 력
· 2002년
동신대학교 공과대학 전기전자공학과 공학사
· 2004년
동신대학교 대학원 전기전자공학과 공학석사
· 2009년
동신대학교 대학원 전기전자공학과 공학박사

◈ 경 력
· 2009년 – 2010년 동신대학교 전기공학과 겸임교수
· 현재 한국에너지기술연구원 청정화석연료연구센터 가스화연구그룹 연구원