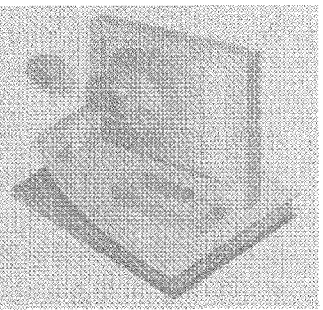


휴대용 직접메탄올연료전지의 기술 동향



김지현 석사과정, 박가영 석사과정, 박준영 교수 (세종대학교 신소재공학과)

휴대용 전자기기는 해를 거듭할수록 그 기능이 발달하고 있으며, 그 시장 또한 무궁무진하다. 현재 다기능화, 다양화로 발달하는 휴대용 전자기기를 강력하게 뒷받침 해줘야 할 전원 공급 장치는 주로 이차전지에 의존하고 있다. 반면 이차전지 기술은 에너지밀도에 있어서 이론적 한계에 거의 도달하고 있으므로, 이를 대체할 여러 가지 기술이 중요한 이슈로 대두되고 있다. 그 중에서도 휴대용 연료전지 기술은 기존의 이차전지의 단점을 극복할 차세대 에너지원 기술로 주목 받고 있다. 특히, 휴대용 연료전지 중 별다른 수소 인프라가 필요 없이 휴대용 전자기기에 적용 가능한 직접 메탄올 연료전지는 메탄올 연료의 높은 에너지 밀도로 인하여 최근 많은 연구가 이루어져왔으며, 현재 실용화에 대한 연구가 진행 중에 있다. 본 리뷰 논문에서는 직접 메탄올 연료전지에 대한 기본적인 특성과 작동원리를 살펴보고, 최근 연구 개발 이슈 및 시장동향에 대하여 체계적으로 정리하였다.

1. 서론

휴대용 전자기기의 발달은 1990년대부터 시작된 이후로 점점 더 가속화되고 있다. 휴대폰을 시작으로 해서, 노트북, PMP, 스마트폰 등의 다양한 기기가 개발되어 등장하고 있으며, 기능도 복잡해지고 있다. 앞으로는 복합적인 기능을 가진 모바일 기기가 더 보급화 되고, 이를 기반으로 머지않은 미래에는 산업분야는 물론이고, 가정, 회사, 국방 등 전 분야에

무선 정보 통신 제어가 보편화될 것이다. 이렇게 다가올 유비쿼터스시대에, 무선 통신의 제어를 위한 휴대용 기기는 기능의 다양성과 처리 성능 향상도 중요하지만, 무엇보다 장시간 사용을 가능하게 하는 전원 공급 장치가 필수적이다.

현재 휴대용 전자기기의 주 전원 공급원인 리튬 이차전지는 이론적인 성능에 거의 근접해 있어서 향후 더 많은 전력량을 요구하는 휴대용 기기의 적용에 어려움이 있다. 따라서 가까운 미래에 더욱 많은 에너지 수요가 예상되는 가운데 이차전지를 대체할 차세대 에너지 공급원 - 막막전지, 슈퍼 콘덴서, 연료전지 등이 활발하게 연구되고 있다. 그 중에서도 특히 휴대용 연료전지 시스템은 높은 에너지 밀도, 휴대의 편의성, 고효율 등의 장점으로 많은 주목을 받고 있다 [1-14]. 또한 수 W에서 수 kW까지 다양한 범위의 출력을 낼 수 있어서, 소형 모바일 기기부터 운행용 차량의 동력원으로까지 적용이 가능하므로 그 잠재적 수요 시장 또한 무궁무진 하다고 볼 수 있다. 본 리뷰 논문에서는 휴대용 연료전지 중에서도 상용화에 대한 연구가 활발히 진행 중인 직접메탄올연료전지 (Direct methanol fuel cell, DMFC)에 대한 특성 소개와 기술적 이슈 및 연구 동향 등에 대하여 기술하였다.

2. 직접메탄올연료전지의 특성

2.1 직접메탄올연료전지의 작동 원리

연료전지는 기존의 전지의 개념과는 전혀 다르

다. 보유한 에너지를 모두 방전하는 1차 전지와, 모두 방전하더라도 다시 충전해서 다시 사용이 가능한 2차 전지는 저장된 에너지를 방전하는 개념으로 전력 공급원의 역할을 한다. 하지만 연료전지는 이러한 저장 후 방출이 아닌, 공급되는 화학 에너지를 전기 에너지로 변환하는 발전기의 개념으로 생각해야 한다. 기본적인 직접메탄올연료전지(DMFC) 작동 원리는 그림 1에 설명되어 있다. DMFC 기본 구성은 크게 양극(Cathode)과 음극(Anode) 전해질(Membrane)로 나눌 수 있다. 음극(Anode)에서는 공급된 연료의 산화반응을 일으키고, 양극(Cathode)에는 공기를 공급하는데, 이는 산화된 연료 이온과 만나서 환원반응이 발생하고 그 결과로 물이 발생하게 된다. 양쪽 전극에서의 전기화학반응의 결과로서 단위전지의 각 전극에 연결 해놓은 외부 도선으로의 전자 이동이 발생하게 된다.

열역학적으로 계산된 DMFC의 이론 기전력은 1.2 V이며 이는 수소를 사용했을 때 이온화에 의한 연료 전지의 이론 기전력인 1.23 V와 거의 같다. 열역학에서 엔탈피(Enthalpy)와 깁스 자유에너지(Gibbs free energy), 열의 관계는 다음과 같이 나타낸다.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1)$$

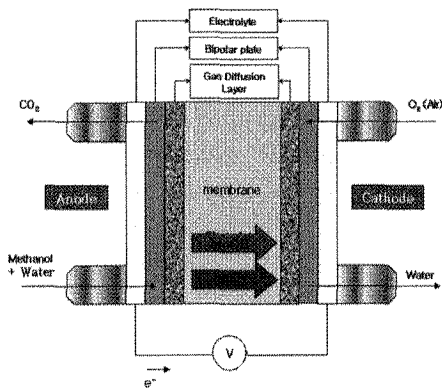


그림 1. 직접메탄올연료전지(DMFC)의 구성요소 및 작동원리.

위와 같이 엔탈피는 자유에너지와 열의 합으로 나타내며, 연료전지에서 자유에너지는 전기에너지로 외부에 나오기 때문에 효율을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{효율} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (2)$$

DMFC의 경우 $\Delta H = -726 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G = -702 \text{ kJ/mol}$ 로 이론적으로 97%나 되는 고 변환 효율이 가능하다 [1, 2].

2.2 직접메탄올연료전지의 구성요소

(1) 막전극접합체

그림 2는 연료전지의 핵심 구성요소인 막전극접합체(Membrane electrode assembly: MEA)에 대한 그림이다. MEA는 공기와 연료를 전기화학 반응을 일으키게 해서 전기를 생성시키는 역할을 하며, 전해질 막을 사이에 두고 양쪽에 연료극 촉매층과 공기극 촉매층이 위치하는 구조를 가진다. 이전 부분의 (2.1) 부분에서 설명된 것처럼, 공기극에는 산소가 수소 이온과 전기화학적 환원 반응을 하여 물이 발생하며, 연료극에는 환원반응으로 인해서 이산화탄소(CO₂)가 부산물로 발생하게 된다. 연료-공기극의 촉매층(Catalyst layer)은 기체의 전달성 및 분산성을 좋게 하기 위해 다공성의 확산층(Diffusion layer)

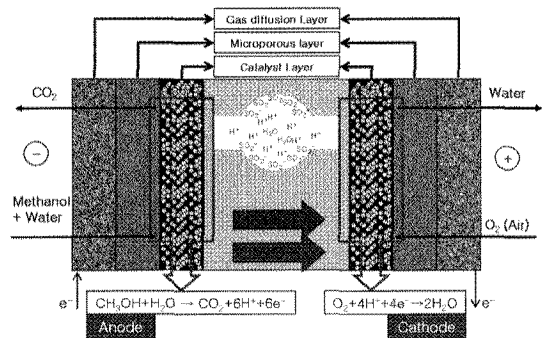
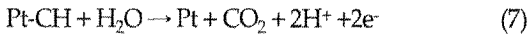
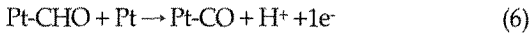
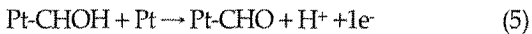
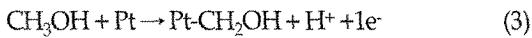


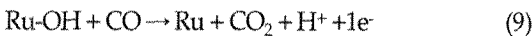
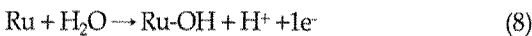
그림 2. 막전극접합체(MEA) 구조 및 전기화학적 반응.

과 접촉하고 있다. 주로 카본종이 (Carbon paper)나 카본 천 (Carbon cloth)으로 만들어지는데, 이들은 촉매층을 지지해주고, 반응기체가 전극에 골고루 분산되도록 하며, 발생된 전자를 모아서 외부의 전기 회로로 이동시키는 전기집전체 (Current collector)의 역할을 하게 된다.

DMFC는 100℃ 이하의 저온에서 작동하기 때문에, 촉매를 통한 전기화학 반응 촉진이 필수적이다. 즉 메탄올은 촉매를 통해서 수소 이온 (프로톤)을 생산하는데, 이때 사용되는 촉매는 화학적인 안정성, 촉매 활성적 면에서 우수한 백금 (Pt)이 사용된다. Pt 촉매에 의해 메탄올이 수소 이온을 내놓는 과정은 여러 중간 단계를 거쳐 이루어진다 [2].



그리고 Pt 촉매는 CO가스에 의한 피독에 쉽게 촉매 활성면적을 상실하므로 Ru의 첨가가 반드시 필요하다. Ru는 먼저 물을 해리하여 OH⁻ 종을 만들고 이는 CO를 CO₂로 산화시킨다.



한편 Pt, Ru 등은 희소가치가 높은 물질로 고가이며, 연료전지에서 차지하는 가격 비율도 가장 크다. 따라서 연료전지의 가격 저하를 위한 백금 촉매 사용량의 저감도 중요한 연구 이슈 중 하나이다. 최근 동일한 성능에서 백금 로딩량을 줄이기 위한 많은 연구가 진행 중에 있다. 자세한 내용은 (3.2) 부분에서 재논의 하고자 한다.

MEA의 핵심 요소 중의 하나는 수소 이온을 전달하는 고분자 전해질 막 (Polymer electrolyte membrane, PEM) 이다. 기존의 DMFC에서는 불소를 포함한 고분자 막을 일반적으로 사용되는데, Perfluorinated carboxylic acid가 화학적 안정성이 우수해서 주로 사용되고 있다. 전해질 막의 이온전도 원리는 불소원자의 소수성 성질 하에 슬폰산기의 친수성 길을 통해 수소 이온이 통과하는 것으로 이루어진다. 그리고 전해질 막에는 습도가 중요한데, 왜냐하면 통로 주변에 물이 부족하면 수소 이온 전도가 잘 이루어 지지 않게 되기 때문이다. 따라서 DMFC의 불소계 전해질 막은 가습이 필수적이다 [3-9]. 그런데 여기서 문제가 발생하는데, 이러한 가습이 메탄올 자체가 전해질 막을 투과하는 크로스오버를 일으키게 되는 것이다. 이후 (3.3) 부분에서 다시 자세히 설명되는 메탄올 크로스오버는 DMFC 성능 및 내구성에 매우 부정적인 영향을 미치는 현상으로, 현재 극복해야 하는 큰 기술적 과제 중의 하나이다 [2, 10-14].

(2) 스택

일반적으로 연료전지는 단위전지에서 내는 출력을 응용 분야에 맞게 여러 개로 적층 (Stacking) 시켜 사용한다. 스택 (Stack)은 DMFC의 전기화학 반응이 이루어지는 부품들의 집합체로 분리판, MEA, 전류 집전체 등으로 구성되어 있다. 그림 3에서 보는 것처럼 스택은 크게 Bipolar형과 Monopolar형의 두 가지로 나눌 수 있다. Bipolar형은 여러 장의 Cell plate를 직렬로 연결한 형태로, 부피가 크고 공기 및 연료를 강제로 불어넣는 Active 시스템에 적합하다. 반면 Monopolar형은 넓은 전해질 막 위에 같은 극의 Cell plate들이 평행하게 배치되어 있고, 각 연료극과 공기극이 도선으로 직렬로 연결 되어 있다. 이렇게 만들어진 연료전지는 평면형으로 제작이 가능하고, 소형기에 사용되는 Passive 시스템에 사용된다 [15]. 분리판은 전류를 집전하는 동시에 연료와 공기가 공급되는 통로 역할을 해 주어야 하기에, 연료와 공기가 막힘없이 MEA 각 부분에 전달 될 수 있도록, 유로 설계가 매우 중요한 요소 중의 하나이다.

3. DMFC의 기술적 이슈

3.1 연료전지 시스템 형태에 따른 기술적 이슈

메탄올을 그대로 연료로 사용하는 DMFC는 액체 연료를 직접 공급할 수 있어서, 특별한 개질 장치가 필요 없고 부피가 작으므로 휴대용 장치의 전원공급에 적합하다. DMFC 시스템은 연료인 메탄올과 공기를 공급하는 방식에 따라서 Active, Semi-passive, Passive 시스템으로 크게 나눌 수 있다 [16]. 휴대용 기기도 핸드폰 충전용부터, 노트북용 전지 충전용까지 다양한 출력 요구량이 있으므로, 그에 따라서 위의 세 가지 시스템이 적용되어서 적합한 곳에 쓰이게 된다. 5 W이하의 저 출력을 요구하는 기기엔 Passive 시스템, 20 W이상의 고출력은 Active 시스템이 주로 적용이 된다. 각각의 시스템 특성은 표 1에 정리되었다.

(1) Active DMFC 시스템

Active DMFC 시스템은 연료와 공기 공급을 위해 펌프를 사용하는 시스템이다. 따라서 연료와 공기의

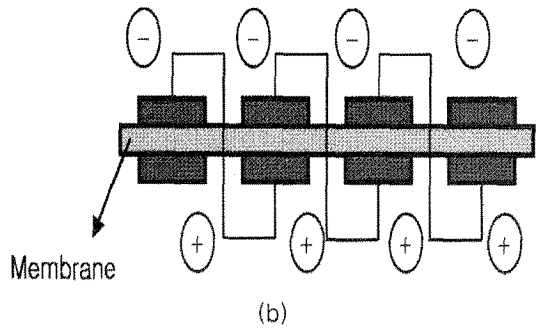
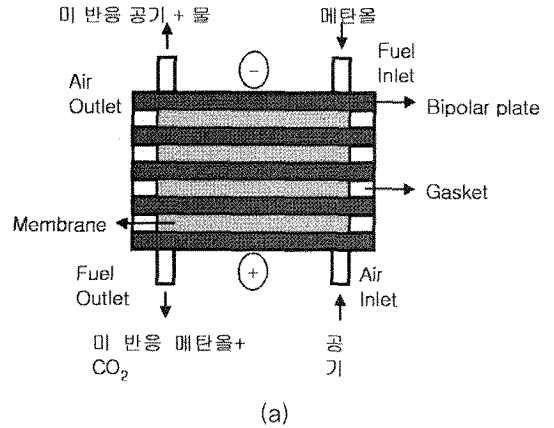


그림 3. 스택 디자인 중 bipolar 스택 구조 (a) 와 monopolar stack 구조 (b).

표 1. DMFC 시스템의 분류에 따른 특성.

	Active	Semi-passive	Passive
Stack 형상	Bipolar	Bipolar와 Planar 혼합사용	Planar (Monopolar)
Air 공급	Pump	Blower 또는 Air-breathing 형태	Air-breathing
Fuel 공급	Pump	Pump 또는 직접주입	직접주입 또는 메탄올 증기
장점	- 고출력, 고내구성 - 가장 단순한 MEA 구조 - 연료와 공기공급 및 제어가 용이	- 저소음 - Flat design 가능	- 저소음 - Flat design - 작은 BOP 소모 전력 - 소형 모바일 기기에 적합
단점	- 큰 소음 (사용자 불편) - 물 리사이클링 시스템 필요 - 높은 BOP 소모 전력 - 메탄올 센서 필요	- 낮은 출력으로 인한 스택 부피 증가 - 주위 환경에 영향을 받음 - 공기극에서 발생된 물 제거의 어려움	- 물/열관리의 어려움 - 어려운 메탄올 농도 제어 - 어려운 CO ₂ 제거 - 낮은 성능과 내구성

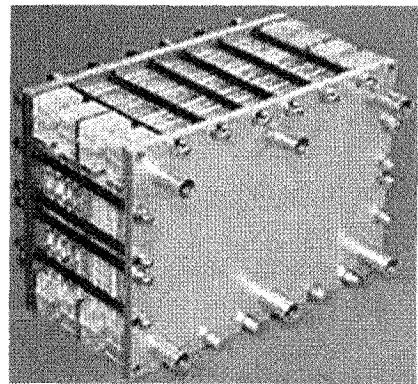


그림 4. 독일 JuLICH(올리히) 연구소의 Active-type stack

공급이 원활하고, 부산물인 물의 관리가 잘되므로 고출력을 발생한다. 고출력을 위해서 셀의 형태는 여러 장의 단위 셀이 겹쳐진 Stack을 채용하는데, 그로 인해서 막대한 양의 열이 발생하므로 별도의 열교환기(Heat exchanger)나 팬을 장착해서 해결해야 한다. 그림 4는 일반적인 Active 시스템 스택 디자인이다. 여러 장의 단위 셀에 연료와 공기를 공급하기 위해서, 별도의 펌프가 요구가 되며, 연료의 농도를 조절하기 위한 메탄올 센서도 필요하다.

Active DMFC 시스템은 고출력이 발생되기에, 작게는 노트북부터 크게는 차량이나 로봇 등과 같이 장시간의 운전을 요구하는 장비의 에너지 공급원으로 사용되는 것이 일반적이다. 그림 5는 최근 삼성 전자 종합기술원과 삼성 SDI가 공동 개발한 노트북용 Active 시스템이다. Active DMFC 시스템은 한번 사용된 연료를 재사용하는 것이 장시간 운전에 적합하다고 할 수 있다. 이를 위해서 연료 재사용을 위한 별도의 리사이클링 시스템이 필요하고, 사용된 연료와 메탄올 크로스오버로 인해 발생한 CO₂를 분리시켜주는 분리기 등이 요구된다. 즉 Active 시스템은 추가적인 주변기기(Balance-of-plant, BOP)를 탑재하여야 한다. 이는 소음과 시스템의 부피 증가, BOP의 전력 소모로 인한 효율 감소의 단점을 가지고 온다.

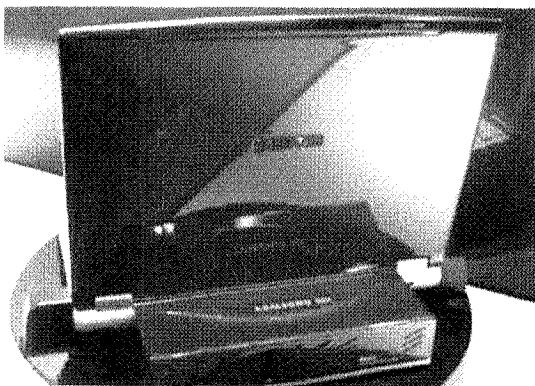


그림 5. 삼성전자 종합기술원과 삼성 SDI가 공동 개발한 프로토타입 20W 급 노트북용 DMFC active 시스템.

최근 연료의 리사이클링은 Active DMFC 시스템에서 필연적으로 요구되는 사항인데, 한번 사용된 연료는 오염물질과 불순물이 포함되어 있어서, DMFC의 부품에 악영향을 주게 되고, 이는 내구성을 약화 시키는 결과를 초래한다고 보고되고 있다 [17, 18]. 특히 불순물 중 특히 금속 양이온은 전해질막에 축적되어서 성능 감소를 유발하고, Carbon paper에서 발생하는 Cl 이온 또한 Ru 촉매를 부식시키는 등 불순물 이온은 심각한 성능 감소를 유발한다. 따라서 이에 대한 영향을 최소화 하는 연구가 향후 필요하다.

(2) Passive DMFC 시스템

Passive DMFC 시스템은 연료의 공급을 유체의 모세관 현상에 의한 자체 확산에만 의존하고, 공기는 특별한 펌프 없이 자연 대류의 공기로 공급하는 방식으로, 다른 BOP 장치가 요구되지 않는 것이 특징이다. 그러므로 소음이 적고, 시스템의 크기가 작아서 소형의 모바일 기기의 전력 공급용으로 적합하다. 반면에 이는 주변 환경에 영향을 많이 받을 수밖에 없는 단점을 가져오고, 그만큼 시스템의 제어가 어렵다. 또한 BOP 장치가 없으므로 연료, 공기의 공급 압력이 낮아서 출력이 Active 방식보다 훨씬 낮으며, 부산물인 물과 메탄올 크로스오버로 인한 CO₂의 제거가 원활하지 못해서 성능 저하가 더욱 심하게 된다. 그 외에도 출력 반응도 느린 편이고, 시동하는데 비교적 오랜 시간이 걸린다는 단점을 가지고 있다.

연료전지는 부산물인 열과 물의 관리가 중요한데, 특히 Passive DMFC 시스템은 이동형 소형 전원공급 장치로 사용되는 만큼 물의 배출이 극히 제한된다. 이와 관련하여 연료극 부분에서 메탄올 농도의 컨트롤은 Passive DMFC 시스템에 있어서 매우 중요한 기술이다. 메탄올의 농도는 순수한 메탄올, 고농도 메탄올, 희석된 메탄올로 나눌 수 있고, 세부적 특징은 표 2에 정리되어 있다. 이것은 연료극에서 공기극으로의 메탄올 크로스오버 문제와 중요한 관련이 있다. 메탄올 크로스오버란 연료극에 주입된 메탄올이 멤브레인을 통해 공기극으로 이동하고, 이동된 메탄올은 공기극에 주입된 산소와 반응하여 산화되어

CO₂로 변환되는 현상으로, 이는 메탄올의 손실에 의한 생성전류의 감소뿐만 아니라, 공기극의 산소를 고갈시켜 공기극 내 산소 환원반응을 저해하고, 공기극 전압을 낮추어 MEA의 출력저하를 야기한다.

이러한 크로스오버는 메탄올의 농도와 관련이 있다 [17]. 고농도 메탄올은 가장 높은 에너지 밀도를 가지고 있으나, 그대로 사용하면 크로스오버가 증가하여 성능저하가 야기되므로, 이를 방지하기 위해 희석된 메탄올을 사용하는 것이다. 희석된 메탄올은 순수한 메탄올보다 에너지 밀도가 떨어지므로, 메탄올 저장용기가 커지게 되고 이는 시스템의 부피가 증가하는 단점을 가지고 온다. 이 문제를 해결하기 위해 두 가지 방법이 제시되는데, 하나는 메탄올 크로스오버가 상대적으로 적은 탄화수소 (Hydrocarbon) 계의 멤브레인을 사용하는 것이다. 다만, 이 방법은 메탄올의 크로스 오버를 줄여주지만, 동시에 물의 크로스오버도 막기 때문에 성능 감소가 원인의 될 수 있다. 또 다른 방법은 조밀한 연료극 가스확산층 (Microporous layer, MPL)을 사용하는 것이다. 밀도가 높은 미세 다공질 층을 사용함으로써, 메탄올의 Mass transport를 제한하고, 크로스 오버를 줄여준다 [18-21]. 메탄올 크로스 오버는 전해질 막 기술 동향에서 더 자세히 언급 하도록 한다.

발생된 물에 대한 관리 방법 중 하나로, 공기극에

표 2. 메탄올의 농도에 따른 DMFC 시스템의 특징.

메탄올 농도	적용 기술	농도 (M)	특징
희석된 메탄올 용액	- 일반적인 MEA 구조 - 고성능, 고내구성 MEA 기술 개발	1~3	- 매우 낮은 에너지 밀도 - 일반적으로 가장 많이 사용되는 연료전지 시스템 형태
고농도 메탄올 용액	- 메탄올 크로스오버를 줄이는 연료극 구조 요구 - 물 크로스오버 조절 기술 (멤브레인, 연료극) 요구	~20	- 순수 메탄올에 비해 낮은 에너지 밀도 - 순환형 연료극에 actuator 필요 - 농도 조절에 민감함
순수 메탄올	- 중기 밀도 조절 요구 - 물 크로스오버 조절 요구	25	- 가장 높은 에너지 밀도 - CO ₂ 제거 필요 - 온도에 민감함 - 열악한 내구성

서 발생한 물을 다시 멤브레인을 통해서 순환 시키는 방법이 있다. 이 방법을 실현 시키려면, 공기극의 기체 확산층과 다공성촉매층의 구성을 조절 하고, 공기극의 개방율 (Porosity)을 조정해서 물의 범람 (Water flooding)을 막는 기술이 연구 되어야 한다.

(3) Semi-passive DMFC 시스템

Active와 Passive를 절충한 Semi-passive형 시스템은, 연료극은 Active 형처럼 펌프를 적용하되 공기극은 펌프가 아닌 Blower를 사용하는 방식과, 연료극은 펌프를 적용하되, 공기극은 펌프 없이 Air-breathing 형태로 공기극 공급받는 형태가 있다. 이때 스택은 펌프 사용 유무에 따라 Bipolar나 Monopolar 형을 사용한다. 따라서 Semi-passive 시스템은 BOP의 기용이 적을수록 출력은 점점 떨어지지만 소음과 부피가 작아지는 장점이 생긴다. 이러한 분류는 사용기에 따라 재료 및 부품, 출력 요구 사항이 달라질 수 있으므로, 거기에 적합한 시스템을 적용할 유연성을 제공한다. 공기극에 Blower를 사용할 경우 공기량의 제어와 공급이 어려워지기에 성능 감소와 더불어 물 배출이 어려워 질 수 있다. 따라서 스택에서 발생된 물을 제거할 수 있는 Duct나 Wick과 같은 부가장치가 필요 할 수 있다.

3.2 DMFC 전극 촉매 연구

앞서 말했듯이, DMFC는 비교적 저온에서 가동이 되므로 연료의 전기화학 반응을 촉진시키기 위한 촉매가 필수적으로 사용되어야만 한다. 현재 주로 사용되고 있는 촉매는 연료극은 Pt-Ru, 공기극은 Pt 촉매로서, 분산성 및 이용률 향상, 응집 방지를 위하여 높은 표면적을 갖는 카본 재료 위에 담지 하여 사용한다. 여기서 고성능 촉매의 기준은 좁은 입도 분포, 균일한 조성, 높은 합금화, 카본 담지체에 대한 고분산성 등이다. 연료전지의 촉매 연구는 크게 촉매 제조법, 물질 및 조성, 담지체에 대한 개발 등으로 나눌 수 있다.

촉매 분야에서 가장 핵심 적인 이슈는 연료전지의 성능은 그대로 유지한 채 Pt의 함량을 낮춤으로서, 제조 단가를 줄이는 것이다. 이를 위해서 Pd, Rh, Ni, Co 등 다양한 원소들을 이용하여 백금계 합금 촉



매를 합성하고, 그 성능을 평가하여 대체 가능성을 연구 중이다. 먼저 연료극 촉매에서는 성능은 유지하되 메탄올 크로스오버를 감소하기 위한 Ru에 대한 조성 연구가 중요하다. 최적의 조성은 상온에서는 Ru 함량이 ~10% 정도로 낮은 경우가 메탄올 산화가 더 빨리 일어나고, 중간온도 (60°C)에서는 Ru 함량이 좀 더 높은 (~33%) 합금이 더 반응을 촉진시키고, 고온 (90-130°C)에서의 최적의 함량은 50%인걸로 확인된 바 있다 [24]. 공기극 Pt 촉매의 경우 산소의 해리 및 이온화가 이루어지는데, 이런 반응에서 속도결정 단계는 산소 환원 반응 중 O-O 결합이 끊어지는 때이며, Pt 간의 거리가 가까울수록 좋다. 현재 귀금속인 Pt의 함량을 줄이기 위한 노력이 계속되고 있으며, Co나 Mo와 같은 전이금속을 첨가해서 대체하는 방법이 주목되고 있다 [25, 26]. 최근 Pd를 합성한 Pt-Pd가 공기극 촉매로 사용될 때 높은 산소 환원 반응성과 낮은 메탄올 산화 반응성을 가지는 것으로 보고되었다 [27].

촉매량을 감소하기 위해 또 다른 방법으로 카본 담지 촉매에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 촉매 담지체는 촉매를 고루 분산 시킨 후 이용성을 증대시켜 백금 사용량을 줄이며, 안정성을 향상하는 목적으로 이용된다. 주로 카본 재료가 많이 사용되는데, 화학적 안정성이 우수하고, 전기 전도도와 비표면적이 높기 때문이다. 카본 담지체는 제조 방법에 따라서 비표면적, 기공률, 전기 전도도, 기공 크기와 분포, 표면기 그룹 등의 특성이 변하게 되는데, 촉매의 활성 면적과 멤브레인과의 접촉에 따른 활성에 큰 영향을 미치므로 그에 맞는 최적화 연구가 중요하다. 최근에는 카본 블랙의 대체물로 나노 구조의 카본 재료를 촉매 담지체로 사용하려는 연구도 이루어지고 있다. 나노 구조 카본의 대표적인 물질인 CNT에 Pt를 담지 하는 형태로 연구가 되고 있는데, 기존의 카본 블랙에 비해서 적은 양의 Pt를 사용해도 전압 및 출력 밀도에 관련한 성능이 향상 된다고 보고되었다 [28]. 이는 CNT의 비표면적이 높고 메탄올의 산화로 인한 과전압이 낮기 때문이라고 분석되고 있다. 그러나 아직 CNT는 대량 생산이 용이하지 않고, 촉매 입자가 균일하게 분산되지 못해서 촉매 이용률이 떨어지므로 담지법에 대한 연구가 더

필요하다. 그 외에도 메조포러스 카본에 대한 연구도 진행 중이다. 카본 담지체에 기공의 크기는 너무 작으면 (2 nm 이하) 물질 이동이 어려워져서 촉매의 이용률이 감소하고, 너무 큰 기공이 많으면 (50 nm 이상) 표면적이 작아지고 전기적 저항이 증가한다. 메조포러스 카본은 기공 크기가 2~50 nm의 범위를 가지므로 촉매의 분산과 이용률 측면에서 매력적인 재료이다. 이는 촉매 담지량을 감소 시켜주고, 촉매의 이용률을 향상 시키는 효과를 가져다주므로 앞으로 DMFC의 촉매 제조 분야에 중요한 역할을 할 것이라 예상된다 [29].

대표적인 카본 담지 촉매 제조법은 함침법, 콜로이드법, 마이크로 에멀전 법이 있다 [30]. 함침법은 Pt나 Ru를 포함하는 화합물을 전구체로 이용하여 간단하게 촉매를 코팅하는 방법이다. 주로 H_2PtCl_6 , $RuCl_3$ 같은 염화물이 전구체로 쓰이고, 최근엔 기존 방법보다 촉매의 안정성이 향상되는 아황산 염 ($Na_6Pt(SO_3)_4$, $Na_6Ru(SO_3)_4$)을 전구체로 사용한다. 그 외에도 Pt, Ru 카보닐 복합체를 카본 담지체 위에 직접 열분해 시키는 방법, 환원성 수소분위기 하에서 금속 전구체를 사용하여 화학 양론적으로 조절 가능하고 분산성이 양호한 촉매코팅 방법 등이 있다.

마이크로 에멀전 법은 물과 기름 성분이 유화제를 통해 결합된 상태인 에멀전 상태를 이용한 방법이다. 합성 조건에 따라 입자 크기를 조절할 수 있다는 장점이 있으나, 대량생산에는 아직 불리한 점이 있다 [31]. 콜로이드 법은 Pt, Ru를 함유한 전구체를 콜로이드상으로 분산시키고, 이를 카본 담지체 위에도포하는 방법으로 촉매층을 제조한다. 환원제로 화학적 환원 공정을 거치며, 제조 공정에 따라서 안정화제가 쓰이기도 한다.

3.3 DMFC 전해질 막의 연구 동향

전해질 막에 요구되는 주요 특성은 고온에서 안정하게 작동될 것, 낮은 메탄올 크로스오버, 높은 이온전도도, 높은 화학적, 기계적 내구성, 공기극으로부터 낮은 Ru 크로스 오버, 원가 저감 등이 있다. 현재 가장 널리 사용되는 상업용 DMFC막은 Dufont社의 Nafion막이고, 이는 소수성이 높은 퍼플루오르

알킬 주 체인에 친수성인 파플루오르 알킬 에텔과 술폰산기를 결합시킨 사이드 체인을 도입한 구조를 가지고 있다. 파플루오르 골격은 화학적 안정성이 높아서, 화학적으로 가혹한 조건에 있는 DMFC의 전해질에 적합한 특성을 가지고 있다 [30]. 그러나 앞서 언급했듯이 이런 구조의 막은 메탄올 크로스오버 문제를 안고 있다. 이는 공기극 촉매의 피독, 연료 효율의 저하, 공기극에서 메탄올 산화에 의한 전극 전위 감소를 유발하고, 실제 운전조건에서 쿨롱 효율을 20%나 저하한다. 따라서 이를 극복하기 위한 연구가 시급하다.

메탄올 크로스오버를 개선하기 위한 방향으로 내부 식성이 강한 프로톤 전달막을 개발하는 것, 무기질 성분 첨가로 이온전도도에 영향을 주지 않고 크로스 오버를 줄여주는 방법 등이 연구가 되고 있다 [31, 32]. 이에 대해 플루오르가 포함되지 않은 Sulfonated PEEK (Polyetheretherketone)와 PES (Polyethersulfone)는 얇게 성형 되어도 (10~50 μm) 기계적 강도가 유지되고, 메탄올 크로스오버가 Nafion에 비해 작은 장점을 가지고 있으나, 이온 전도도는 다소 떨어지는 단점이 있기에 추가 연구가 필요한 실정이다. 그 외에 플루오르가 쓰이지 않은 탄화수소 (Hydrocarbon) 계열 고분자 막들이 개발되고 있는데, SPPZ (Sulfonated polyphosphazene) 막은 산 기반의 고분자 골격의 직접 변성으로 형성된 복합 재료 막으로 자외선 조사 가교로 제조되었다 [33]. 현재 DMFC 작동에서 최고의 열적 화학적 안정성을 보여주며, 요구 성능의 1/40로 대폭 낮은 메탄올 크로스오버를 보인다. SPTES (Sulfonated polyarylene thioethersulfone)도 기존의 과잉 물 흡수 문제를 해결하였고, 높은 화학적, 열적 안정성과 65°C에서 100 mScm^{-1} 의 높은 이온전도도와, 저렴한 가격으로 전망이 좋은 전해질 막으로 평가되고 있다 [33, 34]. 또한 PBI (Polybenzimidazole) 막은 고내열성의 염기성 고분자인 PBI에 인산 첨가로 이미 상업화 되었다. 높은 이온전도도를 보이고, 두께도 기존의 Nafion에 비해 얇지만 1/10 수준의 크로스오버를 보여주고, 가격도 비교적 저렴한 편이다 [33].

4. DMFC 시장의 동향

휴대용 DMFC의 시장은 배터리 충전기, PDA, 노트북 컴퓨터, 휴대폰, MP3 플레이어 등 모든 휴대용 IT기기를 잠재시장으로 볼 수 있다. 또한 적용될 제품의 발전 양상, 경쟁 기술인 이차전지 기술의 발전 수준, 규제 등 다양한 요인에 의해 시장 형성이 결정될 것이다. 특히 DMFC는 다른 연료전지에 비해서 기술이 무르익었고, 기존의 2차 전지로는 해결할 수 없는 고성능 휴대기기를 뒷받침할 성능을 보여주고 있다. 휴대용 기기의 제품수명주기와 소비자 제품 교환 주기가 2년 내외로 짧은 만큼 DMFC의 보급 속도도 빠를 것이라 기대된다.

휴대용 연료전지의 개발에 가장 적극적인 일본의 경우 DMFC의 시장 규모를 2015년경까지 60억 엔, 2020년엔 100억 엔 정도로 예측을 하였다 (표 3) [34]. 삼성, Toshiba, Sony, Fujitsu-NIT, MTL, Hitachi 등이 2007년에 시험적으로 프로토타입 제품을 출시하였으며 현재 휴대용 DMFC 시장은 연구/개발 단계를 지나서 상용화 단계로 진입하고 있다. 특히 독일의 Smart Fuel Cell社에서는 50 W급 DMFC를 레저용, 원격지 충전용 및 군용 전원으로 상품화 하여 판매 중으로, 이는 본격적인 시장 형성의 초기단계라고 할 수 있다 (그림 6).

DMFC의 경쟁상대는 기존의 휴대용 전자기기의 전원 공급용으로 사용되는 이차전지 시장이다. 2005년까지 소형 이차전지의 전 세계 시장은 63 억불 규모로 추산되었고, 경쟁이 심화됨으로 인해서 수익성이 악화되는 실정이다. 따라서 기존의 소형 이차전지 시장을 대체할 휴대용 연료전지의 잠재 시장은 매우 클 것으로 기대한다. 2015년까지 약 7천억 원 규모로 성장하고 그 이후로는 빠른 속도로 시장 확

표 3. 일본 후지경제에 의한 DMFC 시장 전망.

년도	2008년	2009년	2010년	2015년	2020년
수량 (대)	100	10,000	100,000	3,000,000	10,000,000
대당 가격 (천엔)	10	3	3	2	1
총 금액 (억엔)	0.01	0.3	3	60	100



대가 이루어 질 전망이다 [35].

5. 결론

DMFC는 기존의 이차전지를 대체하는 새로운 휴대용 기기의 전원 공급장치로서 가능성을 주목 받고 있다. 해가 거듭됨에 따라 기술이 향상되고 있고, 다른 발전용이나 차량용 같은 용도에 비해서 별다른 인프라가 없이 사용이 가능하므로, 휴대용 연료전지의 상업화에 대한 논의는 국·내외적으로 보다 구체화 되고 있다. 그러나 아직은 해결해야 할 기술적 과제들이 남아 있다. 특히 연료를 메탄올로 쓰기 때문에 공기극으로의 메탄올 크로스오버를 막는 전해질막의 개발이 주요 선결과제이다. 또한 높은 출력밀도의 스택, 메탄올 공급 및 생성물 제거 장치 등 보조 시스템의 소형화, 온도제어, 제작단가 절감, 촉매의 효율증가 및 피독방지 등이 주요 연구개발 과제이다. 현재 상업화를 위한 기술이 점점 무르익고 있으며, 앞으로 레드오션이 될 이차전지 시장을 대체할 새로운 전원 공급장치로서 역할이 기대된다.

참고 문헌

- [1] Takashi, 電子材料(次世代の新エネルギー-燃料電池の魅力) (2003) 18.
- [2] A. S Arico, S. Srinivasan, V. Antonucci, Fuel Cells 1 (2001) 133.
- [3] J. A. Drake, W. Wilson, and K. Killeen, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A413.
- [4] H. A. Every, M. A. Hickner, J. E. McGrath, and T. A. Zawodzinski Jr., J. Membr. Sci. 250 (2005) 183.
- [5] P. Choi, N. H. Jalani, and R. Datta, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A154.
- [6] P. Argyropoulos, K. Scott, A. K. Shukla, and C. Jackson, J. Power Sources 123 (2003) 190.
- [7] V. M. Barragan and A. Heinzl, J. Power Sources, 104 (2002) 66.
- [8] J. Divisek, J. Fuhrmann, K. Gartner, and R. Jung, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A811.
- [9] G. Murgia, L. Pisani, A. K. Shukla, and K. Scott, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A1231.

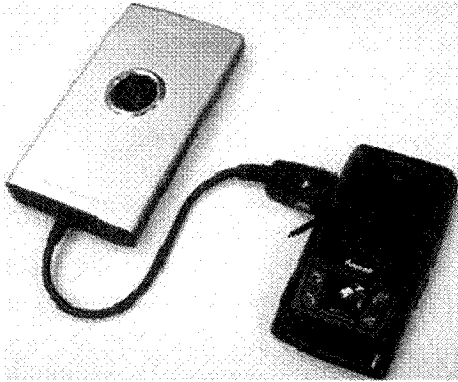
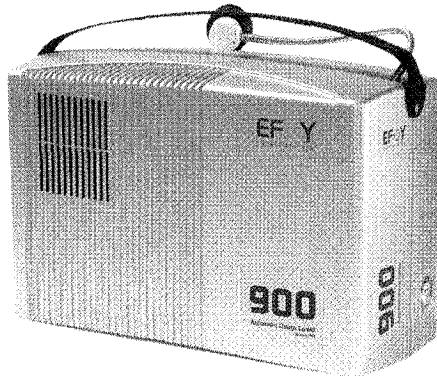


그림 6. 삼성전자 종합기술원이 개발한 프로토타입 휴대폰 충전용 2 W급 DMFC passive 시스템.



(a)



(b)

그림 7. 독일 Smart Fuel Cell사에서 판매되고 있는 휴대용 DMFC 제품

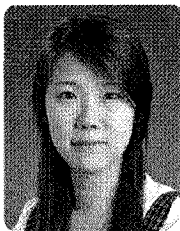
- [10] X. Ren, T. E. Springer, T. A. Zawodzinski Jr., and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 466.
- [11] G. J. M. Janssen and M. L. J. Overvelde, *J. Power Sources* 101 (2001) 117.
- [12] B. Smitha, D. Suhanva, S. Sridhar, and M. Ramakrishna, *J. Membr. Sci.* 241 (2002) 1.
- [13] C. A. Edmondson and J. J. Fontanella, *Solid State Ionics* 355 (2002) 152.
- [14] S. Y. Cha, N. Tran, A. T. Duong, G. Hou, M. Lefebvre, and A. Attia, *PBFC 1st International Conference of Polymer for Battery and Fuel Cell* (2003).
- [15] 김희탁, 조명 · 전기설비학회지 제 19권 2호 (2005) 27.
- [16] K.A. Mauritz, and R.B. Moore, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4535.
- [17] H. Kim, J. Cho, J. Yoon, and H. Chang, *ECS Conference* (2001)
- [18] J. Guo, G. Sun, O. Wang, G. Wang, Z. Zhou, S. Tang, L. Jiang, B. Zhou, and O. Xin, *Carbon* 44 (2006) 152.
- [19] K. Makino, K. Furukawa, K. Okajima, and M. Sudoh, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 961.
- [20] S. Baranton, C. Coutanceau, J. M. Leger, C. Roux, and P. Capron, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 517.
- [21] R. Dillon, S. Srinivasan, A. S. Arico, and V. Antonucci, *J. Power Sources* 127 (2004) 112.
- [22] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson, *J. Power Sources* 155 (2006) 95.
- [23] X. Zhang and K. Chan, *Chem. Mater.* 15 (2003) 451.
- [24] 문고영, 김혁, 유황찬, 김민석, 노태근, 2005 서울대 신재생에너지 워크샵-휴대용연료전지 기술개발 (2005) 131.
- [25] H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, Jr., and E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1795.
- [26] M. Gotz and H. Wendt, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 3637.
- [27] H. Kita, Y. Gao, T. Nakata, and H. Hattori, *J. Electroanal. Chem.* 373 (1994) 177.
- [28] H. Tang, J. H. Chen, Z. P. Huang, D. Z. Wang, Z. F. Ren, L. H. Nie, Y. F. Kuang, and S. Z. Yao, *Carbon* 42 (2004) 191.
- [29] Y. C. Liu, X. P. Qiu, Y. Q. Huang, and W. T. Zhu, *Carbon* 40 (2002) 2375.
- [30] V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Power Sources 169 (2007) 221.
- [31] H. B. Park and Y. M. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.* 13 (2002) 1.
- [32] A. Noshay and L. M. Robeson, *J. Appl. Polym. Sci.* 20 (1976) 1885.
- [33] 이창현, 홍영택, 이재홍, 박호범, 한동완, 이영무, *Polym. Sci. Techno.* 15 (2004) 578.
- [34] Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, S. McCartney, Y. T. Hong, W. Harrison, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, *J. Polym. Sci. B* 41 (2003) 2816.
- [35] 유황찬, 전자부품연구원 전자정보센터 휴대용 연료전지 산업동향 (2008) 9.

저자약력



성명 : 김지현

- ◆ 학력
- 2010년 세종대학교 공과대학 나노공학과 공학사
- 현재 세종대학교 대학원 나노신소재공학과 석사과정



성명 : 박가영

- ◆ 학력
- 2010년 세종대학교 공과대학 나노공학과 공학사
- 현재 세종대학교 대학원 나노신소재공학과 석사과정



성명 : 박준영

- ◆ 학력
- 1999년 성균관대학교 공과대학 금속공학과 공학사
- 2001년 플로리다대학 대학원 재료공학과 공학석사
- 2004년 플로리다대학 대학원 재료공학과 공학박사

- ◆ 경력
- 2005년 - 2009년 삼성 SDI 중앙연구소 에너지랩 책임연구원
- 2009년 - 현재 세종대학교 신소재공학과 교수