개미산 연료전지 기술 개요 및 현황

최 미 화
한전 전력연구원 책임연구원

1 개황

인류는 전 지구적 에너지 및 환경 문제의 해결을 위해 신규 저탄소에너지 개발 및 화석연료 사용으로 배출되는 온실가스 저감을 위해 노력하고 있다. 수소를 기반으로 하는 수소경제는 화석연료 기반의 탄소경제를 대체할 수 있는 대안으로 부상하고 있다. 수소경제는 다양한 신재생에너지원에 의한 수소제조와 더불어 수소저장 및 이송을 비롯해 이송된 수소를 연료전지를 이용하여 전기를 생산하는 수소이용을 포함한다.

수소저장기술로는 고압압축 및 저온액화기술과 더불어 재료 기반의 수소흡착 기술 및 화학적 수소저장기술 등이 있는데, 화학적 수소저장물질 후보들 중 다양한 자원에서 생산이 가능하다. 특히 그동안 낮은 독성을 가지는 개미산이 대용량 에너지 저장 등의 응용에 전도유망한 매개체로서 많은 관심을 받아왔다. 이에 따

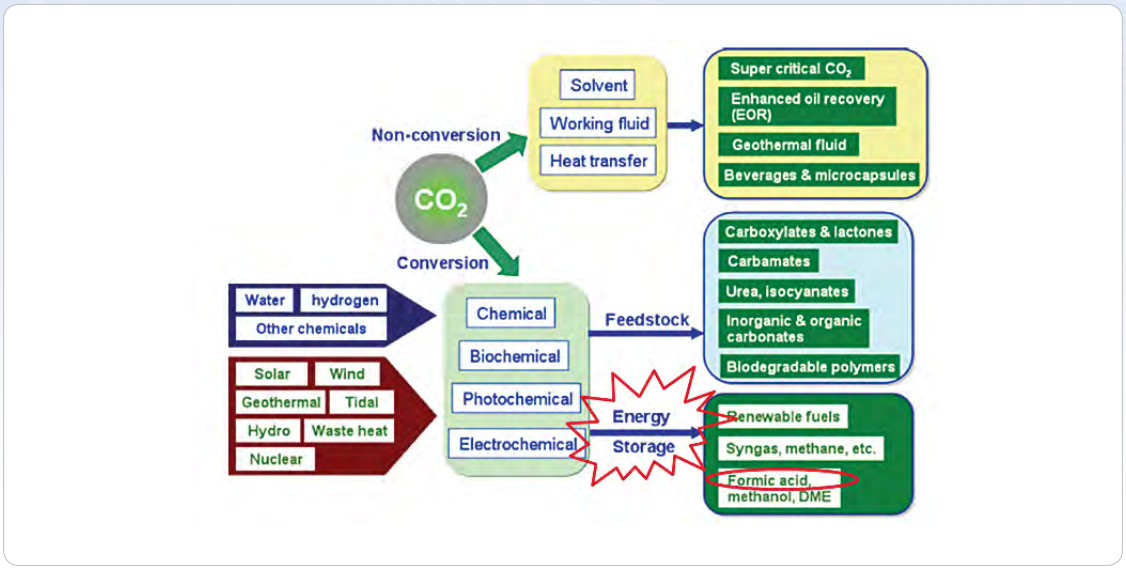

그림 1 다양한 경로의 CO_2 재활용 방법
(Source : Carbon Dioxide Utilization, DNV Report 2011)

라 최근에는 온실가스인 CO_2를 개미산으로 전환하여 재활용하는 기술이 개발되고 있다.

개미산은 초기에는 개미(ant)를 증류하여 얻었고, 개미산(Formic acid)의 명칭은 개미의 라틴어인 formica에서 유래한다. 개미산의 화학식은 HCO_2H이고, 분자량은 46g/L로써 간단한 분자구조와 적은 분자량을 갖는다. 개미산은 액체이며 상온에서 53g/L의 우수한 부피대비 수소저장밀도를 가지는데, 이는 기존 350 기압의 압축수소가스가 함유하고 있는 14.7g/L의 수소저장밀도보다 월등한 수소저장용량이다.

이러한 부피대비 고밀도 에너지 저장 소재인 액상 개미산을 직접 개미산 연료전지 (Direct Formic Acid Fuel Cell, DFAFC) 혹은 고분자 전해질 연료전지 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)의 연료로 사용할 경우, 원하는 지역까지 이송이 편리할 뿐만 아니라 가스배관 등의 설비 구축이 용이하지 않은 소규모 도서지역의 전원장치로 활용이 가능하다. 따라서 한국전력에서는 남부발전(주)의 지원으로 한국과학기술연구원(KIST), 충남대와 공동으로 수행하는 연구과제 『개미산을 이용한 연료전지 기술의 개발』에 착수하였다.

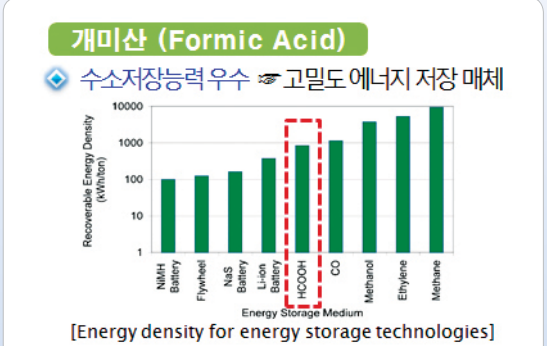

그림 2 에너지 저장기술에 대한 에너지 밀도
(Source : Carbon Dioxide Utilization, DNV Report 2011)

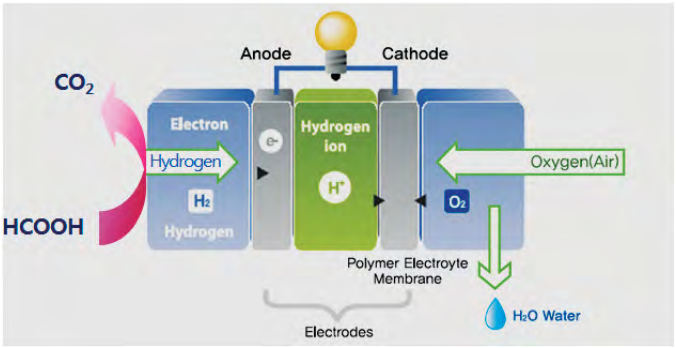

그림 3 직접 개미산 연료전지의 작동 원리 및 개념도
(Source : 한국기업평가 Issue Report 2011)

2 현 황

가. 기술의 개요

직접 개미산 연료전지의 단위전지는 크게 산화극, 전해질, 환원극으로 구성되며, 직접 주입된 개미산 연료가 연료극(산화극)의 촉매에 의해 수소이온과 전자로 분해된다. 생성된 수소이온과 전자는 각각 전해질 막과 도선을 따라서 이동하여, 공기극(환원극)에 주입되는 산소와 반응하여 물을 생성시키게 된다. 한편, 연료극에서 생성된 전자는 외부 회로를 통해 이동하면서 화학반응을 통해 얻어진 자유에너지의 변화량을 전기에너지로 전환시키게 된다.

전체 반응식은 아래 식(1)과 같이 개미산과 산소가 반응하여 물과 이산화탄소를 생성하며, 반응결과 1.45V의 전위차를 발생시키게 된다. 이와 같이 직접 개미산 연료전지의 평형전위는 직접 메탄올 연료전지의 1.18V에 비해 높다.

Anode (연료극) : $HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$
Cathode (공기극) : $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ …… (1)
전체반응 : $HCOOH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$

나. 국내 · 외 기술 현황

직접개미산연료전지에 관한 국내 연구는 비교적 최근에 시작되어 많은 연구결과가 발표되지는 않았으며, 한국과학기술연구원(KIST)에서 노트북 컴퓨터 충전용 30W급 직접개미산연료전지 시스템을 2005년과 2007년에 시연 발표하였다. 이는 현재까지 세계 최고 수준이다. 이외에도 포항공대, 광주과학기술원 등에서 작은 규모의 직접 개미산 연료전지용 연료극 촉매 개발을 위하여 활성 및 내구성을 높이는 연구결과를 발표한 바 있다. 개미산으로부터의 수소 생산에 관한 연구개발은 연구개발 초기에 있어 발표된 결과는 많지 않으나 한국과학기술연구원(KIST)이 Pd/C_3N_4 및 Au-Pd/C 촉매를 이용하여 개미산을 분해하여 수소를 생산하는데 성공한 바 있다.

현재, 한전 전력연구원에서는 개미산 연료전지의 상용화를 위한 원천핵심 기술 개발을 위하여 개미산 산화촉매 및 막-전극 접합체(MEA) 제조 최적화 그리고 개미산 수소화촉매 및 반응기를 개발하고 있으며, 2106년 2월에 200W급 개미산 이용 연료전지 시스템

을 실증할 계획이다. 한편, 남부발전 및 (재)한국이산화탄소 포집 및 처리 연구개발센터에서 이산화탄소의 전기화학적 환원에 의한 개미산 제조에 관한 연구개발을 진행 중이다.

국외의 경우, 1996년 미국의 Case Western Reserve University에서 PBI(phosphoric acid doped polybenzimidazole) 전해질 막과 Pt 촉매를 사용하여 직접 개미산 연료전지를 제작하여 발표하였다. 이후 미국 국방부 산하 DARPA(Defense Advanced Research Projects Agency) 프로젝트의 일환으로 일리노이 대학교에서 본격적으로 개발이 시작되었으며, Nafion 전해질 및 나노 Pt 위에 Pd을 전기화학적으로 침작시킨 Pt/Pd 촉매를 사용한 직접 개미산 연료전지가 상온에서 약 119mW/cm^2, 60℃에서 320mW/cm^{2}의 우수한 성능을 보였다고 발표하였다.

일리노이대학의 결과를 바탕으로 Tekion이라는 벤처회사를 창업하여 본격적으로 휴대용 직접 개미산 연료전지 및 개미산으로부터 수소화 기술을 개발하고 있다. 특히, Formira Power Pack으로 알려진 모바일 제품에 적합한 "personal power source"를 개발하고 있으며, 이를 위하여 2005년 미국의 Motorola Ventures사에서는 Tekion에 전략적으로 투자하였다. 2006년, 독일의 세계 최대 개미산 생산 기업인 BASF에서는 개미산을 연료로 사용하는 개미산연료전지 개발을 위해 Tekion과 협력을 체결하였다. 2012년 8월 Tekion은 CO_2로부터 개미산을 전환 생산하는 벤처기업인 Canada의 Mantra Venture Group Ltd의 자회사, Mantra Energy Alternatives Ltd와 협력하여 ERC (Electro reduction of Carbon Dioxide) process에 대한 최종 전극물질 선정 및 전극성능 향상에 대한 기술을 개발하기로 하였다.

개미산 수소화 촉매의 경우, 일본 (AIST) 및 미국 (BNL) 연구팀은 이리듐 촉매를 이용한 수소 방출을 보고한 바 있으며 (Nature Chemistry, 2012, 4, 383–388), 영국의 연구팀은 은–팔라듐 기반 불균일계 촉매를 이용한 수소 방출을 연구하였다 (Nature Nanotechnology, 2011, 6, 302). 이밖에 미국 브라운 대학 연구팀은 AgPd alloy 촉매를 이용해 상온 개미산의 분해 반응이 가능함을 보고한 바 있다 (Angew. Chem. Int. Ed. 2013). 상기 예 이외에 최근 다수의 연구논문이 발표되었으나, 개미산의 수소화 개질기술은 아직 기초연구 수준에 머무르고 있다.

3 향후 계획

현재 남부발전에서는 화력발전소에서 발생되는 CO_2로부터 개미산(포름산)을 생산하는 기술을 활발히 진행함으로써, 2013년 말 0.5 kg/일의 개미산 전환 기술

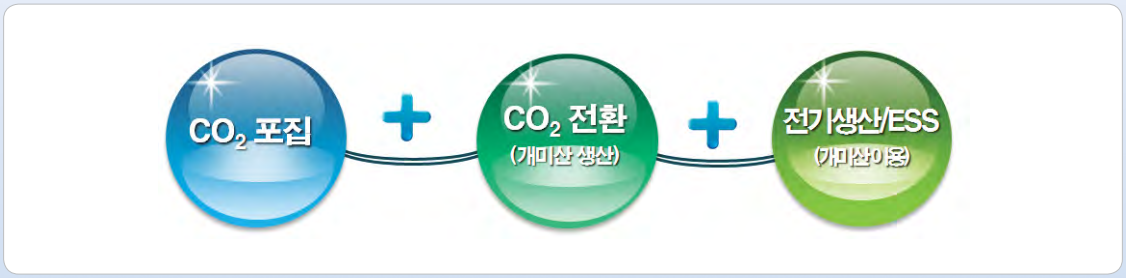

그림 3 CO_2 포집 – CO_2 전환 – 전기생산/ESS이 기술가치 고리의 완성

개발을 성공적으로 완료하였다. 이어 10kg/일 개미산 전환 및 농축기술을 개발하는 2단계 연구과제에 착수하였고, 2단계 과제가 완료되면 0.5톤/일의 상용화급 개미산 전환설비를 구축할 계획에 있다.

지금까지 개미산은 주로 가축사료의 방부제와 항생제 및 제혁산업에 사용되고 있으며 수요가 한정적(연간 72만톤)이어서 CO_2 전환에 의해 개미산이 대량으로 생산될 경우 가격이 하락하는 구조적인 문제점을 안고 있다. 그런데, 개미산은 분해와 합성 등이 용이하여 전기화학반응 또는 화학반응을 통해 프로톤(H+) 또는 수소(H2)로 전환되기 쉽기 때문에 연료전지의 연료로 사용하는 기술이 개발될 경우, 대량 생산된 개미산의 수요처가 확보될 것으로 예상된다.

이에 따라, 한전 전력연구원은 개미산 연료전지의 상용화를 위한 원천핵심 기술 개발을 위한 개미산 산화촉매 및 막-전극 접합체(MEA) 제조 최적화 그리고 개미산 수소화촉매 및 반응기를 공동개발하고 있으며, 더 나아가 1 kW급 개미산 연료전지 시스템 개발을 계획하고 있다.

이를 통해 CO_2로부터 생산된 친환경 개미산을 적용하는 직접 개미산 연료전지 및 수소화 기술을 개발함으로써 이산화탄소 포집 – 이산화탄소 전환(개미산) – 전기생산/에너지저장(ESS)의 기술가치 고리를 완성할 예정이다. 이에 따른 이산화탄소 포집(CCS), 이산화탄소 재활용(CCR), 에너지저장(ESS)의 관련기술 사업에 시너지 효과가 창출될 전망이다.