

소형 전자기기를 위한 마이크로 연료전지 개발 현황

정두환*, 백동현, 이봉도
한국에너지기술연구원

Status of micro fuel cell for small electronic devices

Doo-Hwan Jung, Dong-Hyun Peck, Bong-Do Lee
Korea Institute of Energy Research

Abstract

연료전지는 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시키는 전력 변환 장치로써, 수명이 길고 에너지 밀도가 높아 기존의 축전지 대체 에너지원으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 최근 소형 휴대용 전자기기용 전원으로 개발되고 있는 마이크로 직접메탄올 연료전지는 연료의 취급이 용이하고, 운전온도가 낮기 때문에 초소형화가 가능하다. 이러한 여러 가지 장점을 가진 직접메탄올 연료전지를 기반으로 하는 마이크로 연료전지(Micro fuel cell)의 구성과 개발 현황 및 응용에 대하여 기술하였다.

Key Words : fuel cell, DMFC, methanol, micro, electronic device

1. 서 론

최근 전자 공업의 급성장과 함께 소형 휴대용 전자기기의 개발이 활발하게 이루어지고 있으며, 이에 필요한 새로운 대체 전원 시스템의 개발에 많은 노력을 하고 있다¹⁾. 이들 대체용 전원들 중에서 연료전지(Fuel cell)는 전기화학 장치의 하나로 주로 화력발전 대체, 수송용 및 현지 설치형 전원으로 사용하기 위하여 약 30년 전부터 연구가 시작되어, 최근에는 휴대폰, 노트북 같은 휴대용 전자 제품의 전원으로 사용될 수 있는 수명이 길고 에너지 밀도가 높은 소형 전원에 대한 연구도 이루어지고 있다.

연료전지는 수소 등의 기체를 사용하는 것과 메탄올 등의 액체를 연료로 사용하는 것으로 크게 구별된다. 이 중에서 직접메탄올 연료전지(Direct methanol fuel cell, DMFC)는 물과 혼합된 메탄올 등의 액체를 연료로 사용하며, 연료의 취급이 용이하고 운전온도가 낮기 때문에 초소형화가 가능하다. DMFC는 이와 같은 장점으로 인하여 1차 및 2차 축전지를 대체하기 위한 최적동력원으로 주목을 받고 있다. 연료전지를 개인 휴대용 컴퓨터 전

원으로 개발하면 1회 연료 충전시 수명이 현재 Li-ion 전지의 수배가 되고 반영구적이며, 충전도 연료를 교체하는 정도의 빠른 시간에 가능하기 때문에 선진 외국에서는 국가 핵심 전략과제로 선정하여 앞을 다투어 개발을 시작하고 있다²⁾.

본 고에서는 상술한 여러 가지 장점들로 인하여 최근에 각광을 받으면서 활발한 연구 개발이 이루어지고 있는 DMFC를 기반으로 하는 마이크로 연료전지(micro fuel cell)의 개발과 이들의 응용에 대한 현황을 기술하고자 한다.

2. 발전 개요

2.1 마이크로 연료전지

마이크로 연료전지는 5W 미만의 용량으로 높은 에너지밀도와 함께 휴대폰 등에 사용되는 휴대용 전자기기의 축전지 대체용 연료전지를 일컫는 말이다³⁾. 최근에는 0.5-20W 규모의 연료전지를 개발하여 Bell사 등에서는 미니에츄라이즈드 연료전지(miniaturized fuel cell)이라는 새로운 용어도 사용되고 있다⁴⁾. 표 1은 마이크로 연료전지와 기존 축전지의 에너지 밀도를 비교한 것이다. 표 1에서와

제5회 일렉트렛 및 응용기술 연구회

같이 연료전지는 축전지에 비해 이론적인 용량이 10배에서 100배 이상 높다. 따라서 소량의 연료로도 장시간 운전이 가능하고 수명이 길기 때문에 축전지 대체 전원 또는 휴대용 전원으로의 개발 전망이 매우 높다.

표 1. 연료전지와 축전지의 이론적 에너지 밀도 비교⁵⁾

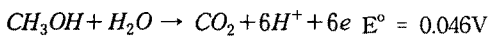
구분	종 류	이론 에너지 밀도(Wh)	
		Wh/kg	부피 (Wh/ℓ)
연료전지	Decalin(C ₁₀ H ₁₈)	2,400	2,100
	Liquid hydrogen	33,000	2,500
	Lithium borohydride (LiBH ₄ and 4H ₂ O)	2,800	2,500
	Solid metal hydride (LaNi ₅ H ₆)	370	3,300
	Methanol	6,200	4,900
	Hydrogen in graphite nanofiber	~16,000	~32,000
축전지	Lead acid	30	80
	Nickel-cadmium	40	130
	Nickel-metal hydride	60	200
	Lithium-ion	130	300

2.2 발전 원리

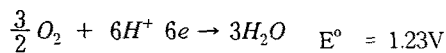
메탄올과 물이 전기 화학적으로 반응하여 연료극에서 이산화탄소, 수소이온 및 전자를 생성한다. 연료극에서 생성된 수소이온은 전해질인 고분자막을 통하여 공기극으로 이동하게 된다.

연료극에서 생성된 전자들은 외부회로로 이동하고 공기극에서는 전해질을 통해서 이동한 수소이온, 산소 및 외부회로에서 공급된 전자가 전기화학 반응을 통하여 물을 형성하게 된다. 전체적으로는 아래 식과 같이 메탄올과 산소가 반응하여 물과 이산화탄소를 생성한다.

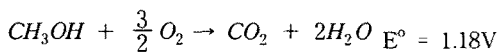
Anode :



Cathode :



Net :



이러한 반응들은 실제 시스템에서 메탄올의 산화 반응을 유도하기 위해서 백금, 백금/루테늄 등의 활성이 높은 촉매를 사용한다.

반응 원리상 메탄올은 연료극 전위가 0.046V(vs. RHE) 이상에서는 자발적으로 산화반응이 일어나며, 산소는 공기극 전위가 1.23V이하인 경우에 자발적으로 환원반응이 일어난다. 전체반응의 산화반응 속도, v 는 다음과 같은 식으로 정의할 수 있다.

$$v = k [CH_3OH]_{ads} [O_2]_{ads}$$

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

A : pre-exponential factor

E_a : activation energy

여기에서, k는 반응속도상수이며, [CH₃OH]_{ads} 와 [O₂]_{ads} 는 각각 촉매 위에 흡착된 메탄올과 산소의 농도이다.

3. 마이크로 연료전지의 구성

마이크로 연료전지의 개념은 마이크로 크기의 기공이 존재하는 플라스틱 등을 연료전지 제조에 사용하여 전지가 얇고 작으며 고용량의 연료전지를 제조하는 아이디어에서 출발하였다.

마이크로 연료전지는 제한된 전지 부피 내에 고밀도의 화학에너지를 저장한 후 이를 전기 화학적으로 변환시켜야 한다. 또한 수송 및 이동의 안정성이 우수하여야 하고 외부 충격에도 강하여야 하기 때문에 수소 등의 기체연료를 마이크로 연료전지의 연료로 사용하기에는 문제점이 많다. 다만 메탄올을 연료로 사용할 경우에는 상온에서 쉽게 메탄올 산화 반응이 높은 전기 화학적 성능이 얻어 져야 하기 때문에 우수한 메탄올 산화 촉매의 개발이 필요하다. 또한 연료인 메탄올이 고분자 전해질 막을 투과하여 전지의 성능을 저하시키는 메탄올의 crossover 현상을 줄이는 등 선결해야 하는 문제점은 많이 남아 있다.

3.1 박막형 분리막

마이크로 연료전지를 구성하는 데는 박막형 분리막의 역할이 매우 중요하다. 이는 이 분리막을 중심으로 하여 연료극과 공기극이 접합하고 연료극에서 생성되는 수소 이온이 공기극으로 이동되어 가는 이온 전도체의 역할도 겸한다. 마이크로 연료

전지를 구성하는 박막형 분리막은 중심 기공 크기가 15nm-20µm정도의 직경을 가지는 플라스틱 계열의 고분자물질인 Nuclepore filter 등과 H⁺ 이온을 선택적으로 투과시키는 고분자 분리막을 사용하기도 한다. 미세 기공으로 형성되어있는 플라스틱 등을 분리막으로 사용할 경우에는 기공 속으로 프로톤 전도성이 우수한 Nafion 용액 등을 함침시켜 Nafion이 함침 되어 있는 기공 통로를 따라 H⁺ 이온이 선택적으로 전달되게 한다. 최근에는 메탄올의 crossover를 줄이고 전지의 성능을 향상시키기 위한 새로운 분리막의 개발에 많은 노력을 하고 있다.

3.2 Monopolar 스택

일반적으로 연료전지의 단위전지를 연결하는데는 그림 1에 나타내고 있는바와 같이 bipolar 형태와 monopolar 형태의 2 가지 유형이 있다. bipolar 형태는 + 극과 - 극이 계속적으로 상하 또는 좌우로 적층되는 형태이고, monopolar는 한쪽 면은 다수의 + 극을 또 다른 한쪽 면에는 다수의 - 극을 대치시켜 전기 회로를 구성하여 + 극과 - 극을 연결한다. 마이크로 연료전지가 monopolar plate를 채택하면 i) monopolar 배열에 의한 전지전압의 상승, ii)전극의 대량생산 용이(반도체 생산 기술 접목 가능), iii) 분리판의 제거에 의한 전지의 경량/박막화 가능, iv) 다양한 형태의 전지 제조 가능성 등의 장점이 있다. 반면에 monopolar 형은 i) 전지 배열의 복잡성, ii) 전지 저항 상승에 의한 전지 효율 감소, iii) 인접 셀 간의 전기적인 단락이 bipolar 형에 비하여 쉽게 일어날 수 있다는 등의 단점이 있기 때문에 전지의 설계 및 제조 시에 세심한 주의가 필요하다.

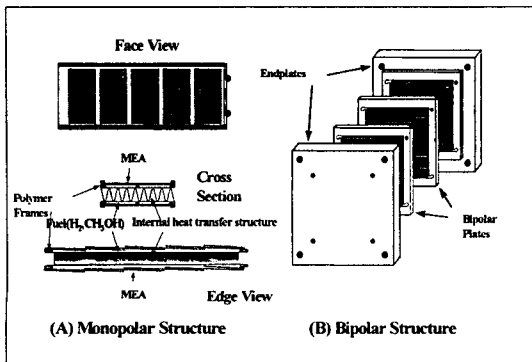


그림 1. 연료전지의 적층 형태

4. 축전지와 비교

마이크로 연료전지의 시장성은 현재 사용되고 있는 2차 전지의 성능 및 가격과 경쟁하여 결정 될 것이다. 그림 2는 2차 전지와 메탄올 연료전지의 에너지밀도를 비교한 그림이다. DMFC를 사용한 경우에는 현재 기술의 정격출력에서 NiH 축전지의 10배, Zn/Air 축전지의 2배, Li 및 Li-ion 축전지의 3배 정도 중량 전력 밀도가 높다. 또한 마이크로 연료전지의 효율이 50%가 된다면 고출력의 NiH, 및 Li-ion전지에 비하여 30 배 및 5배 높은 출력 밀도를 얻을 수 있다. 현재 전 세계 이동 전화기의 시장은 \$550 million 인 것을 감안한다면 성능이 우수한 마이크로 연료전지가 축전지와 대체 될 수 있다면 그 수요는 폭발적으로 증가 될 것이다²⁾.

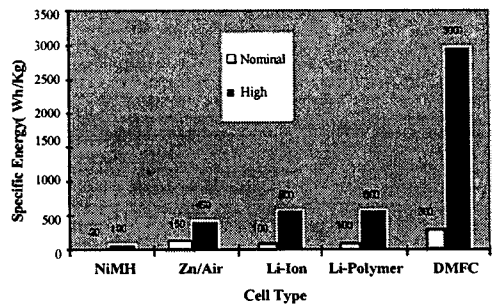


그림 2. 이차전지와 DMFC와의 에너지밀도 비교

표 2. 마이크로 연료전지와 Li-ion 전지의 성능 비교²⁾

전원	전류 (mAh)	대기시간 (hr)		동화시간 (hr)		성능비/900 mAh	전지중량 (g)	중량비에너지 (Wh/g)	부피비에너지 (Wh/l)
		아나로그	디지털	아나로그	디지털				
Li-ion	900	24	270	2	5	1.0	48	0.067	70
1:1 대체	3237	86.3	972	7.2	18	3.60	29.7	0.393	253
1:1 hybride	4137	110	1242	9.2	23.0	4.6	77.7	0.192	166
71%대체	4832	129	1451	10.7	26.9	5.37	36.3	0.479	378
71% hybride	5732	153	1721	12.7	31.8	6.37	84.3	0.245	224
실제상한값*	30,200	805 (33.5 일)	9060 (377 일)	67.2	168	33.6	48	2.26	1746

* 100% 메탄올, 50%효율,100% 연료가 충전되었을 경우 무게

제5회 일렉트릭 및 응용기술 연구회

표 2에서 Li-ion 전지는 900mAh의 용량(전체 부피 46ml, 내부 부피 35ml)이고 소비되는 전력은 디지털 대기상태는 12mW, 아날로그 대기상태는 135mW, 아날로그 통화 시는 0.65W, 디지털 통화 시는 1.62W 동력이 소비되는 경우이다. 이때 1:1 대체는 휴대폰에서 축전지가 차지하는 내부 용적 14.4 ml를 마이크로 연료전지의 연료량으로 한 것이고, 1:1 hybride 는 900mAh의 Li-ion전지와 1:1 대체 연료전지를 함께 연결한 경우이다. 또한 연료전지는 용적의 71%를 연료로 채울 수가 있으므로 (축전지는 41% 정도 이용 가능) 1:1 연료전지 대체보다 30% 정도 연료량이 많은 71%의 연료를 연료전지의 연료로 사용하는 71% 연료대체 연료전지인 경우와, 71% 연료대체 연료전지와 900mAh Li-ion 전지를 함께 묶은 경우도 동시에 비교하였다. 이때 물과 메탄올의 비율은 1:1로 하고 연료전지의 효율은 25%로 하였다.

5. 연구개발 동향

5.1 외국의 개발 현황

메탄올을 연료로 직접 사용하는 DMFC는 미국의 Allis Chalmer 사에 의하여 1961년에 액체메탄올과 과산화수소를 이용하여 645cm²의 전극면적을 갖는 출력 600W규모의 DMFC를 개발한 것이 시초이다. 본격적인 연구개발은 1990년도 초부터 주로 군사용 축전지 대체 전원을 목적으로 미국 ARPA (Advanced Research Projects Agency)가 DMFC를 이동전원 및 국방장비에 사용되는 일차 및 이차전지 대체용으로 개발을 시작하여 현재에 이르고 있다. ARPA 연구계획에 참여하는 대표적인 연구기관으로는 JPL (Jet Propulsion Lab.), Giner Inc., LANL (Los Alamos National Lab.) 및 IFC (International Fuel Cell company) 등이다. 특히 JPL 및 Giner 사 등에서는 DMFC의 경량화 및 신뢰성이 있는 장기운전을 위하여 i) 메탄올 농도 센서 개발, ii) 공기극의 생성수를 효율적으로 제거하는 새로운 개념의 스택 설계 및 고성능의 MEA 개발, iii) 메탄올 crossover를 최소화시키는 새로운 분리막 개발, iv) 생성수의 회수를 최소화시키고 낮은 공기유속에서 운전 가능한 스택 개발 등에 주력하고 있다. 실질적으로 Giner사에서 1994년도부터 50W급 DMFC를 연속 운전시켜 현재 약 4000시간 이상의 운전 실적을 보유하고 있다. 특히

1990년대 중반에 접어들어서는 핸드폰, 노트북 및 다양한 전자 제품의 전원으로 이용하기 위한 마이크로 연료전지의 개발 연구가 활발히 진행되고 있다. 표 3에는 휴대폰용 및 축전지 대체 전원으로 개발하는 마이크로 DMFC의 개발 현황을 정리하여 나타내었다.

그림 3은 Manhattan Scientific Inc.사에서 휴대폰용 마이크로 DMFC의 성능향상 향상을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 연료는 앰플(ample)을 이용하여 교체하는 식으로 2000년도 말에는 100mW 출력 규모의 전지를 개발하여 시판할 계획이다.

표 3. 직접 메탄올 연료전지 개발 현황⁶⁾

국명	개발회사	용도
미국	Manhattan Scientific Inc.	휴대용 전화
미국	Motorola	휴대용 전화
이스라엘	Medis EI Ltd	휴대용 전화, 컴퓨터 전원
영국	Newcastle 대학	휴대용 전화
미국	Ballard Power Systems	휴대용 전원
미국	Erission	휴대용 전원
캐나다	Energy Venture Inc.	소형 축전지 대체
독일	ZSW	소형 축전지 대체
일본	일본전자	소형 축전지 대체

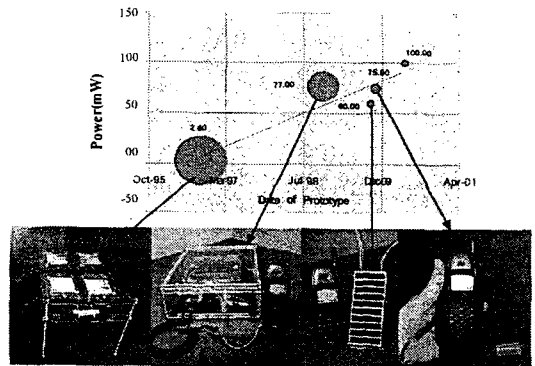


그림 3. 휴대폰 용 마이크로 DMFC의 성능 진보

유럽에서는 유럽공동체(EU)가 주도하는 Joule 프로그램의 하나로 10년 동안 DMFC 개발연구를 수행하고 있으며, 대표적인 연구기관들은 Siemens (독일)와 Newcastle Univ.(영국)이다. 최근에는

Johnson Matthey사가 DMFC 연료전지 스택 개발을 위해 Joule III 프로그램의 하나를 Siemens와 Innovision(덴마크)이 공동으로 연구를 수행하고 있다. 이들 연구 프로그램은 상압 액체연료 공급방식으로 운전되는 고효율의 DMFC 스택 개발에 목표를 두고 있다.

일본에서의 DMFC 개발은 1965년 Sanyo사가 알칼리 전해액을 사용하여 30W급 메탄올 공기 연료전지를 개발하였다. 이후 미국 또는 유럽에서와 같이 전해질의 문제점에 봉착하여 한동안 개발을 중단하였으나, 1980년대 Hitachi사가 DMFC-축전지 hybride 시스템을 이용하여 골프카트를 제작 시험 운전한바 있다. 일본에서의 DMFC 개발은 1990년대 중반부터 활발하게 이루어지기 시작하여 고성능화를 위한 요소 기술 연구에 치중하고 있으며, 일본전자, Nissan 등에서 휴대용 전원 및 자동차용 축전지 보조 전원으로 이용하기 위한 연구 개발을 진행하고 있다.

5.2 국내의 개발 현황

국내에서 DMFC 개발은 한국에너지기술연구원이 1994년 중반부터 자체연구를 시작한 것이 효시이다. 한국에너지기술연구원은 DMFC용 고성능 MEA제조 기술, 시스템설계기술, 스택제조기술, 밀봉기술 등을 확보하고 있다. 최근에는 삼성종합기술원, SK기술연구원, LG화학연구소 등 기업 연구소에서 차세대 휴대용 축전지 대체전원 또는 마이크로 연료전지-축전지 hybride 전원용으로 연구 개발을 시작하고 있다. 한국에너지기술연구원은 2000년도부터 산자부의 지원으로 소형 DMFC를 독립전원 및 휴대용 전원 활용하기 위하여, 콤팩트한 셀 설계기술 및 전지성능 향상 연구를 계속적으로 수행하고 있다.

6. 결론 및 전망

연료전지는 화학 에너지 직접 전기 에너지로 변환시키는 전기화학 장치로서 고효율 무공해 발전 기술이므로 차세대 발전기술로 각광을 받을 전망이다. 이들 연료전지 중에서 물과 혼합된 메탄올 등의 액체 연료를 발전용 연료로 사용하는 DMFC는 개질에 필요한 외부 열원의 공급이 필요 없고, 전체적인 시스템의 제어가 간단하기 때문에 다른 연료전지에 비하여 초소형화가 가능하다. 이와 같

은 장점으로 인하여 1차 및 2차 전지를 대체하기 위한 최적동력원으로 DMFC가 주목을 받고 있다.

이것은 1960년도부터 축전지를 대체할 수 있는 특수 전원용으로 연구 개발을 시도하여 고분자 분리막을 전해질 및 분리막으로 사용하여 성능향상에 성공하면서부터 축전지를 대체할 수 있는 전원으로 기술의 실용성이 인정되었으며, 이의 개발 및 실용화 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 미국의 JPL, IFC, LANL등 연구 기관에서는 국방용으로 Li-이온 전지를 대체하기 위한 연구가 진행 중에 있다. DMFC 발전은 디젤 발전 등 기존의 군사용 이동 발전 전원에 비하여 극히 소형이고, 개인 휴대 및 차량 이동이 가능하기 때문에 축전지 대체 전원으로서 매우 큰 장점이 있다. 또한 레저용품, 컴퓨터 백업 및 비상 및 휴대용 전원으로 활용이 가능하기 때문에 21세기 이동용 소형전원으로서 크게 이용될 전망이다.

참고 문헌

- [1] 松田好晴, 竹原善一郎, 電池便覽, 丸善, 1990
- [2] R. Hockaday, C. Novas,, Fuel Cell Bulletin, No, 10, page 9, 1999
- [3] S. R. Narayanan, Small Fuel Cells 2000, Neworleans, LA, April 26, 2000
- [4] H. L. Mayland, J. P. Meyers, "Small Fuel Cells 2000, Neworleans, LA, April 26, 2000
- [5] C. K. Dyer, Science American, 88, July, 1999
- [6] 정 두환, "직접메탄올 연료전지의 기술 분석 및 전망", 대체에너지 기술 세미나, 안산, 한양대학교, 2000, 4, 21, 3-103,