

특 집

휴대용 Fuel Cell의 재료 개발 및 상용화 전망

장 혁

삼성종합기술원

요 약

이동 전자기기 혹은 이동 전원에 적용 가능한 휴대용 Fuel Cell에 필요한 재료는 높은 전력을 요구하는 주택용이나 무공해 자동차용 및 대형발전 장비용 Fuel Cell과는 다르게 이해되어야 한다. 휴대용 Fuel Cell은 상온, 상압에서 작동되어야 하고 Fuel Cell의 효율을 높이기 위한 여러가지 주변 장치들이 제거 혹은 소형화 되어야 하므로, 이러한 열악한 조건에 적합한 재료의 개발이 필수적이다. 본 논문에서는 휴대용 Fuel Cell이 요구하는 촉매층, 확산전극, 수소이온 전도막 재료 및 Stack 혹은 Cell Pack의 개념에 대해 설명하고자 하며, 본 연구소에서 개발한 소형 PEMFC(MEA: 400mW/cm²-무가습 수소/공기, 1 Bar, 30°C; Membrane: 0.1S/cm; Stack: 40W)와 소형 DMFC(MEA: 50mW/cm²-5M 메탄올 Passive, 상온; MEA: 100mW/cm² 2M 메탄올-Active, 1 Bar, 상온; Membrane: Hybrid; Cell Pack: 2W)와 관련한 기술내용 및 상용화 전망에 대하여 언급하였다.

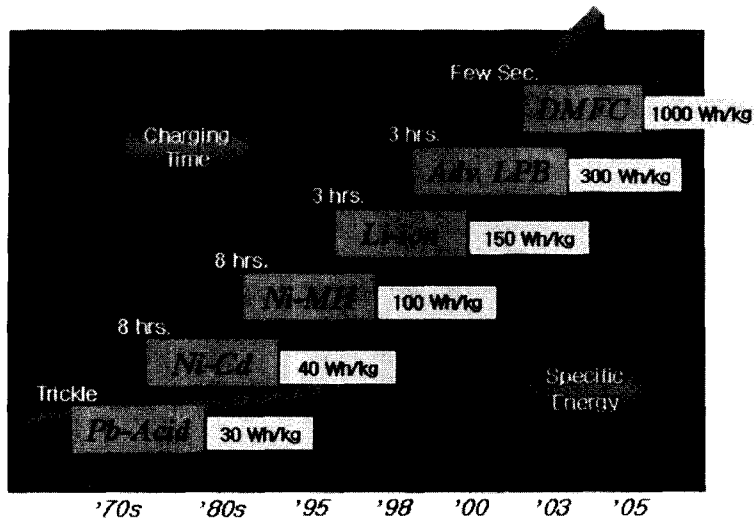
I. Introduction

Fuel Cell은 전지가 아니다. 이를 연료전지라 일컫는 것은 한자어로 번역함에서 온 오류로 판단된다. 전지(Battery)는 제조시 부터 전기화학

반응이 가능한 화학물질을 보관(일차 전지)하거나, 외부(발전소)에서 생산된 전기를 전기화학적 반응(충전)에 의하여 화학에너지로 보관(이차 전지)하고 있다가 필요시 역반응(방전)에 의해 전기에너지로 전환하여 사용하는 한자어 뜻대로 電池(전기를 보관 있음)인 반면, Fuel Cell은 이와는 다른 개념으로써 발전기의 한 종류이다. 즉, 연료(주로 수소 혹은 Hydro Carbon)와 공기 중의 산소를 공급 받아 전기화학반응에 의해 in-situ로 전기를 발생시키는 장치이다.

한편, 전기화학 기술에 의한 에너지 저장의 실용화에 관한 연구개발은 지난 1세기 동안 전기화학자의 많은 도전으로 이미 여러 종류의 일차, 이차 전지 및 캐파시터등의 제품으로써 시장에서 인정을 받아 산업발전에 기여한 바가 크며, 특히 이동 정보통신 사회를 이끌어낸 주역이라 할 수 있다. 또한, 최근의 기술발전을 예측할 경우 차세대 이동전자기기 및 특수 이동 전원등의 제품의 필요성이 강조되면서 더 많은 에너지의 저장 및 편리성등이 요구되고 있으며, 자동차 및 분산 발전용으로 개발중인 연료전지가 이러한 사회적 요구를 구현할 수 있는 기술중의 하나로 분석되고 있다. 그리고, 휴대용 전원으로서의 적용도 기술적 포텐셜이 높은 것으로 분석되어 최근 많은 연구가 진행되고 있다.

특히, 멀티미디어 시대의 전자, 이동정보통신 기술의 발전은 경박단소화 및 고기능화 하는 단말기의 발전속도에 맞추어 고에너지밀도는 물론 사용이 간편한 전원 장치로써 이차전지의 한계를 극복하는 신개념의 Power Source 기술을 요구하고 있다. 즉, 휴대형 정보통신기기의 발달은 단

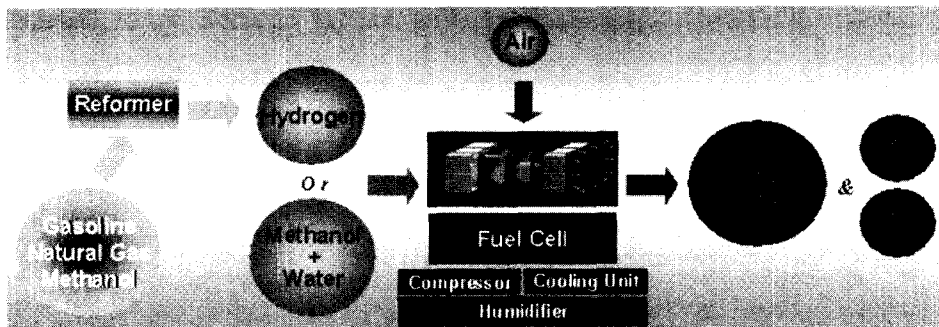


〈그림 1〉 Energy Storage Device의 Technology Roadmap

순한 통화기능에서 동영상, 인터넷, 칼라 디스플레이 등의 여러 기능이 추가되고 있으며, 크기 또한 소형화 되는 추세이다. 예를 들어, IMT 2000, PDA 등의 차세대 정보통신기기는 동영상 전달, 화상 통화 등의 편리함을 제공하지만 고기능화에 따른 출력증대로 인하여 기존의 이차전지로는 소비자의 욕구에 맞는 수준의 사용시간을 제공할 수 없는 형편이다. 이로 인해 휴대형 정보통신 단말기의 전원으로 충전 없이 장시간 사용할 수 있는 새로운 형태의 전원인 휴대형 Fuel Cell, 즉, PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cell)와 DMFC(Direct Methanol

Fuel Cell)의 개발 필요성이 강조되고 있으며, 2005년경 이후부터는 기존의 이차전지 시장 및 새로이 출시되는 고성능 단말기의 전원 시장중의 일부를 차지할 것으로 예상된다.〈그림 1〉

이러한 휴대용 Fuel Cell의 실용화를 위해서는 이차전지와 비교할 때 에너지효율, 에너지 밀도, 출력밀도는 물론 가격과 관련하여 경쟁력이 있어야 한다. 이러한 요구특성은 대량의 전력을 발전하는 주택용 혹은 자동차용 Fuel Cell처럼 효율을 높여주기 위한 주변장치 (Fuel 발생장치, Compressor, Pump, Humidifier 등)를 적용 〈그림 2〉하는 것과는 다른 개념이다. 즉, Fuel



〈그림 2〉 주변장치를 포함한 PEMFC의 구성도(휴대용 Fuel Cell의 경우 제거되거나 초소형화 되어야 할 주변장치: Reformer, Compressor, Cooling Unit, Humidifier)

Cell을 휴대용으로 실용화하려면, 앞에서 언급한 주변장치가 제거되거나 초소형화 되어야 하며 이를 위해서는 휴대용 Fuel Cell에 적용하는 전극 재료가 주변장치의 역할을 대신해 주어야 한다는 결론에 이르게 되며, 이러한 이유 때문에 고기능의 재료와 관련한 많은 연구 개발이 필요하다.

II. Technical Issues

고출력밀도의 MEA (Membrane and Electrode Assembly: Fuel Cell의 Single Cell Unit)를 위해서 고효율의 촉매전극이 요구된다. 공급되는 연료가 수소인 PEMFC의 경우에는 전극자체의 수분함량 조절이 자체적으로 가능한 전극(Water Management Electrode)가 필요하며 이는 주변 장치중 하나인 Humidifier를 제거할 수 있는 요소 기술이다. 확산전극의 재료 및 Layer형태의 전극구조가 이를 가능케 할 수 있다. DMFC의 경우에는 Anode 촉매에 의한 메탄을 산화 반응중 부산물의 형태로 일산화탄소가 촉매표면에 흡착됨으로써 전기화학 반응이 느려지는 현상을 제거해야 하는데, 촉매의 Bifunctional 효과를 가능케 하는 촉매를 합금의 형태로 적용함으로써 흡착된 CO를 CO₂로 산화시킴으로써 해결한다. Cathode의 경우 일반적인 Pt 촉매에 의해 산소의 환원반응이 효율적으로 진행될 수 있으나, Anode에서 반응에 참여하지 못한 메탄올이 전해질(Membrane)을 타고 Cross-over될 경우 Cathode에서 환원반응이 진행되어 혼합전위를 형성함으로써 Cell 전체의 전압이 떨어지는 현상이 발생한다. 즉, 이를 억제하기 위해서 Cathode 역시 Methanol과 반응하지 않는 산소 환원 촉매가 필요하다.

기계적, 화학적 안정성을 가지면서 높은 수소 이온전도도를 갖는 전도막이 필수적인데, DMFC의 경우에는 특히 고농도의 메탄올 이동을 방지할 수 있는 재료가 필수적이다. 메탄올의

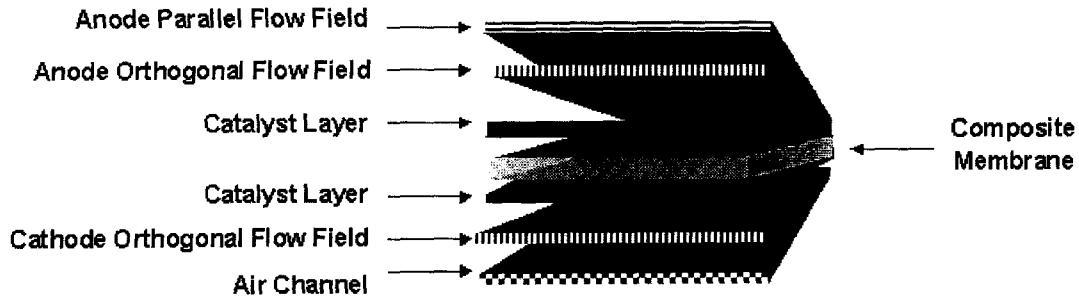
Cross-over가 발생할 경우 Fuel Cell 전체의 연료 효율이 감소될 뿐 아니라, 위에서 설명한 혼합전위의 생성에 의하여 출력밀도의 감소가 발생한다. 이러한 현상을 방지하기 위해 기존의 수소 이온 전도막이 갖는 Swelling 현상이 최대로 억제되는 Rigid Membrane 혹은 Hybrid Membrane 등의 개발이 필수적이다. 이외에도 Fuel의 확산을 용이하게 해주는 확산전극의 재료 및 구조 개발, 발생 전기를 모아주면서 Fuel의 공급을 원활하게 해줄 수 있는 Bipolar Plate 재료 및 구조 개발, 그리고 이러한 재료 및 부품을 모아 Stack 혹은 Cell Pack의 형태로 구성하고 System의 형태로 구현할 수 있는 회로 설계 기술들이 필요하다.

III. Technical Status(삼성종합기술원의 기술개발 내용을 중심으로...)

1. PEMFC

탄소 입자에 담지된 Pt 촉매를 기공도가 좋은 탄소 종이 위에 코팅함으로써 촉매전극을 구성한다. Humidifier 없이 수소이온 전도막의 습도를 유지하기 위하여 미세기공의 탄소층과 준미세 기공의 탄소층을 혼합한 Layer 구조의 기체 확산층을 촉매층 밑에 형성해 주었다. 촉매 사용량은 0.2~0.4 mg/cm²의 수준으로 하여 MEA(그림 3)를 완성한다. 상용화된 수소이온 전도막 Perfluorosulfonated Ionomer 계열의 Nafion을 대신하여 Partially Fluorinated 막을 제조하였으며, 이는 trifluorostyren(TFS) 모노머를 제조하여 중합후 술폰화를 시켜줌으로써 Sulfonated Poly TFS(s-PTFS)의 구조로 완성되었다. 이러한 이오노머 용액은 기공성 좋은 고분자 막과 함께 Casting하여 Composite Membrane 형태로 제조하였다. 이상이 재료로부터 40W Stack을 제작하여 무가습, 상온, 상압 조건에서 성능을 평가하였다.

위에서 설명한 Water management 전극에



〈그림 3〉 MEA with Water Management Electrode

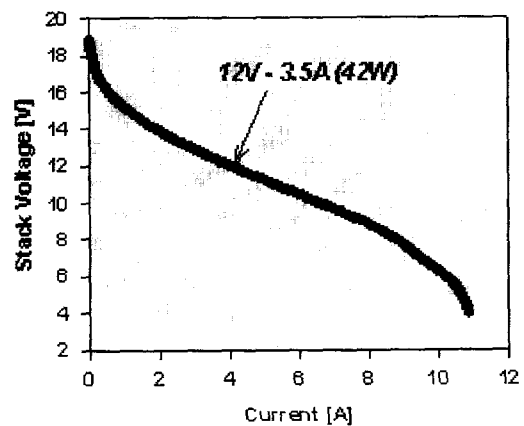
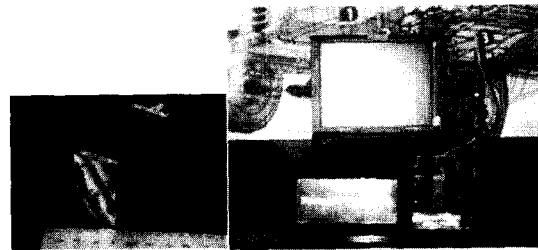
의하여 저전류, 저온 영역에서 비교적 높은 출력 밀도 특성을 나타내었으며, 이는 전극의 전기화학 및 저항 분극 범위에서 분극현상을 억제하는 성능이 있음을 보여준다. Fuel Cell 반응중 물이 발생할 경우, 이는 확산 분극현상이 진행되며 특히 저온 작동의 경우 가속화 되는 특성이 있는데, 휴대용 Fuel Cell의 경우에 반드시 억제 해야 할 부분이다. Layered 구조로 완성한 Water Management 전극은 최적화된 기공크기, 구조 및 표면특성에 의하여 가습하지 않은 Dry 수소 기체로도 효율적인 촉매전극에서의 전기화학 반응 및 수소이온 전도를 가능케 하였으며, 이는 Cathode 반응에서 발생하여 Membrane으로 흡수된 습기가 Anode에서 공급된 Dry 수소에 의하여 건조되지 않도록 설계된 것에 기인한다. 이러한 전극기술에 의하여 휴대용 PEMFC에 있어서 Compressor와 Humidifier의 제거를 가능케 하였다. 이상에서 기술한 MEA의 출력밀도는 무가습, 상온, 상압조건에서 0.4 W/cm²에 이른다.

s-PTFS 형태의 수소이온전도막은 상온, 100% 가습조건에서 10⁻¹S/cm의 수소이온전도도를 나타내었으며, 이는 상용막인 Nafion과 동등한 수준이다. Solution Casting 방법으로 Membrane을 제조할 경우 50~200 um 이내에서 두께의 조절이 가능하며, Fluorine의 양이 비교적 적기 때문에 Nafion에 비하여 낮은 재료비를 가능케 해주었다.〈표 1〉

주변장치 없이 작동 가능한 40W급 PEMFC Stack과 출력특성을 〈그림 4〉에 나타내었다. 그

〈표 1〉 Co-PTFS Membrane의 제반 특성

Protonic Conductivity at 75 °C	1.39×10 ⁻¹ S/cm
Price	Less than 0.05 \$/cm ²
Volume Change in 2M Methanol	20 %
E.W	600~800 g/H+
Thickness	50~200 um



〈그림 4〉 PEMFC 40W stack 및 출력 특성

림에서 알 수 있듯이 12V급 휴대전자기기에 외장형으로 탑재되어 수소저장합금으로부터 공급받은 수소와 공기중의 산소를 이용하여 작동된다.

Stack의 크기는 90cc, 무게는 90g으로써 40W의 출력을 낼 수 있는 세계 최소형 Stack으로써 수소저장합금의 무게를 포함할 경우 140Wh/kg의 에너지 밀도를 보인다. MEA 성능 평가와 마찬가지로 무기습 수소 및 공기의 상온, 상압 조건에서 작동되며, 300cc 규모의 수소저장합금 실린더에 흡장된 70L의 수소기체로부터 수소의 재충전 없이 6시간 동안 Note PC를 작동하였다. Fuel Cell Stack 자체의 무게와 부피는 소형화를 이루었다 할 수 있으나, 현재까지는 수소기체를 안전하고 편리하게 소형의 용기에 저장, 방출시키는 기술이 완성되지 않았기 때문에 Micro Reofrer, Chemical Hydride, 고밀도의 수소저장합금 및 수소저장용 Carbon Nanotube등의 연구개발이 진행중이며, PEMFC 형태로의 휴대용 전자기기 적용은 이러한 수소저장 기술이 개발될 경우 급속하게 이루어 질 것으로 여겨지면, 우선적으로는 군사용, 레저용등의 수백 W급 이동전원으로 상용화가 이루어 질 것으로 예측된다.

2. DMFC

앞에서 설명한 바와 같이 PEMFC의 경우는 수소저장 문제를 제외하고는 기술적으로 완성도가 높다고 하겠으나, DMFC의 경우는 아직 재료적 측면에서 해결 못한 부분이 많으며 본 논문에서는 현재까지 적용된 기술에 대해 언급하고자 한다. 담지체를 적용하지 않은 PtRu를 기본으로 하는 CO Tolerant 3~4원계 합금촉매 및 Pt를 기본으로 한 2원계 Methanol Tolerant 합금촉매를 각각 Anode와 Cathode에 적용하였다. 촉매의 이용률을 높이기 위하여 비표면적이 높고

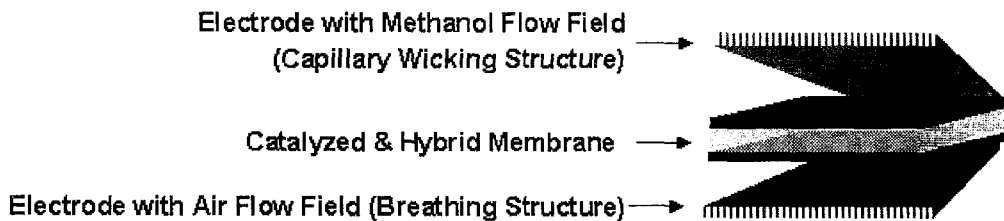
전기전도도가 높은 신재료의 적용도 시도하였다. PEMFC와는 다르게 액체 연료를 사용함으로써 발생하는 전기화학반응 속도의 감소 때문에 비교적 많은 량의 촉매가 필요하여, 3~8mg/cm²의 합금촉매가 코팅된 멤브레인과 메탄올 용액의 흡수 및 공기 호흡형의 전극구조를 위하여 짧고, 표면에너지가 높은 구조의 기공을 가진 전극을 적용하여 MEA<그림 5>를 구성하였다.

DMFC의 실용화를 위해 가장 중요한 기술중 하나인 Methanol Cross-over 억제 Membrane은 기존의 Nafion 혹은 Co-PTFS등의 수소이온전도막에 이온전도성 무기물 입자를 합성하여 Hybrid형태의 Membrane을 제조하여 적용하였다. 이러한 재료를 12 Cell의 Monopolar Cell Pack 및 100W Stack에 도입하여 DMFC System의 성능을 확인하였다.

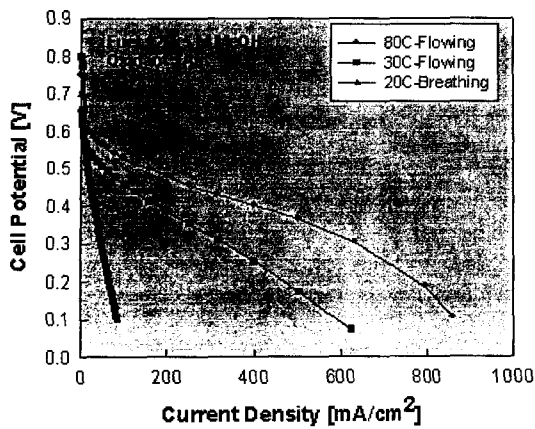
위에서 설명한 MEA의 경우 실제작동 조건인 Passive(Methanol Wicking, Air Breating)에서 50mW/cm²의 출력밀도 성능을 나타내었으며 Active 조건(Methanol, Air Pump 적용)시 상온에서 100mW/cm², 80C에서 150mW/cm²의 출력이 가능하였다.<그림 6>

무기 이온전도입자와 유기 이온전도재료를 복합화하여 제조한 Hybrid Membrane <그림 7>의 성능은 메탄올의 투과를 억제하는 분산입자가 수소이온전도막의 수분이 함유되는 Channel에 존재함으로써 이온전도도는 10⁻¹S/cm로 유지하면서 1~5M의 메탄올 농도에서 용액의 투과를 상용 Membrane의 30%~10% 수준으로 억제할 수 있었다.

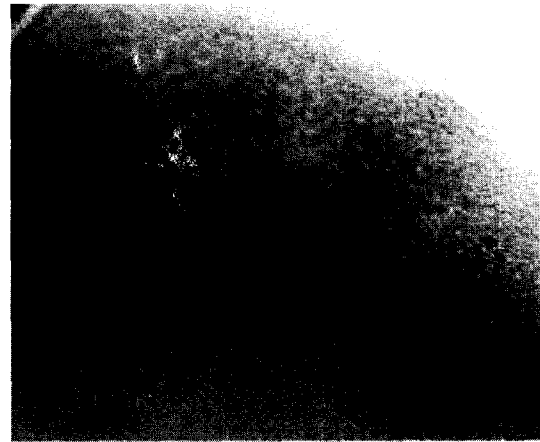
이상에서 언급한 재료를 활용하여 12Cell이



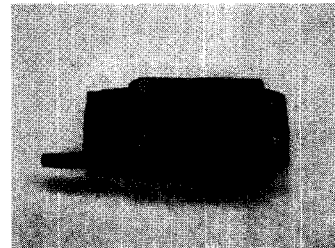
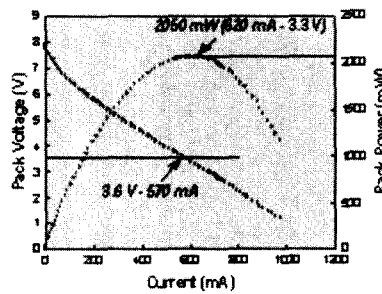
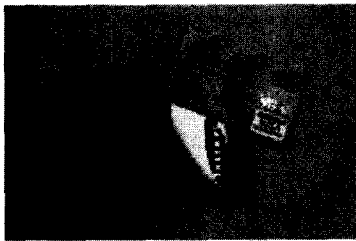
<그림 5> MEA with Passive Fuel Delivery Electrode



〈그림 6〉 DMFC MEA의 분극 곡선(측정조건은 아래부터 20C Passive, 30C Active, 80C Active)



〈그림 7〉 이온전도성 무기물이 합성된 수소이온전도막의 전자현미경 사진



〈그림 8〉 2W DMFC Cell Pack, 출력특성 및 휴대폰 적용

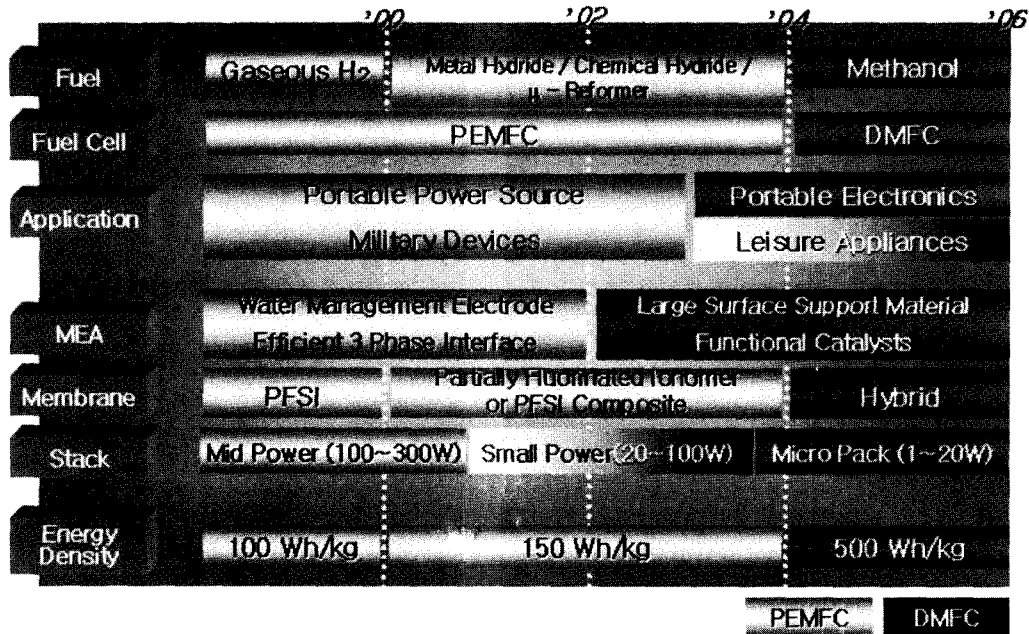
직렬로 연결된 Monopolar 구조의 Cell Pack 을 제조하여 Fuel Cell의 효율면에서 볼 때 가장 가혹한 조건인 메탄을 자연확산, 공기호흡, 상온, 상압에서 성능을 시험하고 휴대폰에 연결하여 통화를 시도하였다.〈그림 8〉

전극은 각각 4.5cm²이고 Pack은 발생하는 이산화 탄소와 습기가 제거될 수 있도록 설계하였으며, 20cc의 메탄을 용액을 보관할 수 있는 Fuel Storage를 포함하고 있다. 정격출력은 3.6V에서 2W이며, 이는 휴대폰의 실제 통화를 가능케 하였다. 하지만, 그림에서 확인할 수 있듯이, 이러한 기술을 실용화 하기 위해서는 출력밀도의 개선을 통하여 Cell Pack의 부피를 현재수준의 50% 수준으로 감소시켜야 하고, 재료 가격 및 제조 공정 등을 개선해야만 한다.

V. Conclusions

이상에서 설명한 기술들이 기존의 이차전지의 한계를 뛰어넘는 새로운 전원으로 인정받아 차세대 고기능의 휴대단말기, 군사 혹은 레저용 이동전원으로 실용화 〈그림 9〉되기 위해서는 아직 기술적 문제점들이 산재하여 있다.

전기화학적 측면에서 볼 때, 신규 촉매재료의 적용 및 사용량의 감소, 반응속도의 증대 및 분극현상 및 Cross-over에 의한 전압강하 방지를 위한 기술이 필요하다. 더욱 효율적인 Fuel 확산 전극과 공기공급의 효율적 방법이 강구되어야 하고, 수소이온 전도막과 관련해서는 수소이온전도성, 화학적, 기계적 안정성을 유지하면서 메탄을



〈그림 9〉 휴대용 Fuel Cell의 Technology Roadmap

투과를 방지하는 기술의 개발이 필수적이다. 또한 회로설계 및 Packaging 기술과의 접목을 통하여 효율적인 Fuel의 저장, 혼합 및 공급 기술 개발이 이루어져야 하며, 이러한 Fuel Cell System과 다른 전원과의 Hybrid System 개발도 고려되어야 한다.

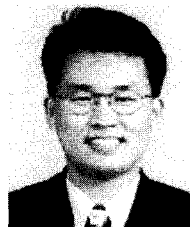
그러므로, 휴대용 Fuel Cell의 상용화는 우선적으로 주변장치의 제거 혹은 초소형화와 직접적인 관련이 적은 군사, 레저용의 보급이 이루어지고, 추가적인 재료개발 및 가격절감을 통하여 휴대 단말기에 적용될 것으로 예측된다.

참 고 문 헌

[1] H. Chang, J. Kim, H.K. Kim and K. H. Choi, Solid State Ionics, 148, 3-4, 601, (2002).
 [2] K.H Choi, J. Kim, H. Kim, J.H. Cho and H. Chang, 2002 Fuel Cell Seminar, Palm Spring, USA(2002)

[3] S. Cleghorn, M. Wilson and S. Gottesfeld, Int. J. Hydrogen Energy, 22, 1137 (1997).
 [4] C. Witham, W. Chun and S. Narayanan, Electrochem. and Solid State Letters, 3, 497 (2000).

저 자 소 개



장 혁

1985년 2월 인하대학교 금속공학과 졸업, 1986년 12월 University of Utah, 금속공학과 석사 졸업, 1990년 6월 University of Utah, 금속공학과 박사 졸업, 1990년 6월~1992년 3월: Research Associate, University of Illinois at Urbana-Champaign, 1992년 4월~현재: 전문연구원(SAIT Master), 삼성종합기술원, <주관심 분야: 전기화학재료, Nanophase 재료, Fuel Cell>