

휴대용 직접 메탄올 연료전지 시스템 개발

문고영, 김 혁, 유황찬, 노태근, 이원호*

Development of portable DMFC systems

Go Young Moon, Hyuk Kim, Hwangchan Yoo, Taegeun Noh, Wonho Lee

Abstract Direct Methanol Fuel Cell, DMFC is a potential power source for portable IT application. DMFC works at low temperature (<100°C) without fuel processing. Methanol has high energy density, fuel economy, and easiness to handle. This paper focuses high efficient catalyst to increase utilization in the electrode, new membrane reducing methanol crossover, new material parts, and optimization of system integration. Lightweight and small-sized DMFC based on new materials, efficient stack, and improved system control will be applied to the 50W prototype system for the notebook computer.

Key words Direct methanol fuel cell(직접 메탄올 연료전지), Cathode(공극극), Hydrocarbon membrane(탄화수소막), Membrane Electrode Assembly, MEA(전극막 접합체), Stack(스택), System Integration(시스템 통합)

* LG화학 기술연구원 CRD연구소

■E-mail : whlee@lgchem.com ■Tel : (042)866-2480 ■Fax : (042)866-7466

1. 서론

최근 들어 가전, 정보통신, 컴퓨터라는 전통적인 틀이 깨지고 그 틈으로 다양한 교집합을 시도하는 디지털 컨버전스(Digital Convergence) 제품 개발 및 출시가 IT업계에 보편화 되어 있다.

이런 고기능의 전자기기들의 필요 전력은 나날이 증가하고 있으며 실제 소비자 반응 조사에서도 배터리의 수명 연장이 가장 희망하는 기능으로 나타났다. 이처럼 소비자와 기업 모두가 필요로 하는 배터리 수명을 충족시킬 경우 다양한 기능 및 서비스 추가, 사용자의 사용 패턴의 변화가 예상된다.

그러나 현재의 리튬이차전지 기술 개발 속도로는 전자기기들이 필요로 하는 전력 요구 수준을 맞추기가 어렵다고 인식되고 있다. 따라서 몇 가지 해결해야 할 과제가 남아있기는 하지만 높은 에너지 밀도를 가지고 있는 연료전지가 휴대용 전원의

대체 전원으로 관심을 받고 있다. 휴대전화의 기능은 전통적인 단순 통화 기능에서 DMB 기능의 TV 시청, 메가 픽셀(mega pixel) 카메라 기능, WiBro 또는 WiMax로 대변되는 휴대 인터넷 기능, 고화소 칼라 액정 등의 부품과 기능이 추가되면서 소비전력이 급속히 증가하고 있다. 또한 노트북의 경우 휴대 인터넷, DMB와 같은 always-on 기능과 경박 단소화에 따른 휴대성이 증가하면서 배터리 사용시간 연장의 필요성을 증가시키고 있다.

직접메탄올 연료전지는 메탄올 연료와 공기 중의 산소가 반응하여 발전하는 연료전지 형태이다. 기존 연료전지와 다르게 연료 개질기가 필요 없으며, 수송 운반에 용이하고 연료인 메탄올의 값이 싸다. 또한 80°C 이하의 조건에서 운전되므로 다른 연료전지보다 사용상 위험 요소가 적다. 그러므로 직접 메탄올 연료전지는 소형 IT기기의 발전용으로 많은 관심을 끌고 있다. 본고에서는 노트북용에 적용하기 위한 50W급 직접메탄

을 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) 개발 경과를 다룬다. 고성능 휴대 연료전지의 개발을 위해서는 많은 단위 소재, 부품의 개발이 수반되어야 하는데, 특히 고성능 촉매, 고성능 저가 막, 고성능 스택, 효율적 시스템 통합 및 운전 등이 중요한 요소라고 하겠다.

2. 전극촉매

DMFC의 촉매기술 관련연구를 크게 촉매의 제조방법, 지지체, 물질 및 조성, 그리고 내구성 실험 등으로 나누었다.

2.1 촉매 담지 방법 및 지지체 개발

2~3nm size의 DMFC 촉매제조를 위해 균일 촉매합성이 가능한 반면 기술의 난이도가 높은 Colloidal 방법에 의한 제조 공

정을 개발 중에 있다. DMFC용으로 적용 가능한 카본 담체의 경우 Vulcan과 CNT, CNF 등이 있으며, 이러한 카본들을 사용한 예비 실험 결과(특히 CNT나 CNF의 경우) 제조 과정에서 사용되는 철 촉매들의 제거가 요구되며 이를 위한 제거 공정을 개발 중에 있다.

2.2 Cathode용 촉매개발

Cathode에서는 메탄올 투과(crossover)에 강한 내성을 갖는 촉매의 개발을 통해 DMFC 단위전지의 성능을 향상하고 안정성이 확보되어야 한다. Pd, Rh, Ni, Co를 이용하여 백금계 합금촉매를 합성하고 기본적인 촉매활성평가 및 구조분석을 수행한 결과, Fig. 1의 반쪽전지 실험에서와 같이 PtPd 촉매가 다른 합금촉매와 Pt 촉매에 비하여 높은 산소환원반응성과 낮은 메탄올산화반응성을 가지고 있음이 나타났다. 이로부터 PtPd 촉매를 이용한 대체 cathode 촉매로의 개발 가능성을 확인할 수 있었다.

2.3 촉매열화 연구

촉매의 조업 시간에 따른 열화를 측정하기 위하여 PtRu, Pt 촉매로 구성된 단위 전지를 제조하였다. 먼저 12wt% Nafion ionomer가 포함된 MEA의 작동 시간에 따른 성능 변화를 측정된 결과, power density가 작동 시작 초기에 급격히 감소한 뒤 시간이 갈수록 그 감소폭이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 5wt%의 Nafion ionomer를 사용하였을 경우, 12wt%의 Nafion ionomer를 사용한 경우 보다 성능이 크게 향상되며, 장시간 작동에 따른 성능 저하도 많이 감소한 것을 확인할 수 있었다. Fig. 2는 작동 전류밀도에 따른 일정 시간 운전 후의 단위전지의 성능감소 경향을 보여주고 있다. 즉 운전 조건이 100mA/cm²로부터 150, 200mA/cm²로 증가함에 따라 성능 저하 속도가 빨라지는 것을 확인할 수 있으며, 전극구조 및 작동조건이 촉매 열화의 중요한 변수임을 알 수 있었다. 시간에 따른 MEA의 성능 감소에는 촉매 열화, 카본 페이지의 발수성 저하, 전극 구조의 붕괴, 전극-막 계면의 박리등 다양한 원인이 있을 수 있으며 촉매 열화의 경우 신규 합금 촉매 개발 및 제조 방법 개선을 통한 내구성 향상이 필요하며 시스템 운전 조건의 최적화를 통한 촉매 열화의 최소화 등도 고려되고 있다.

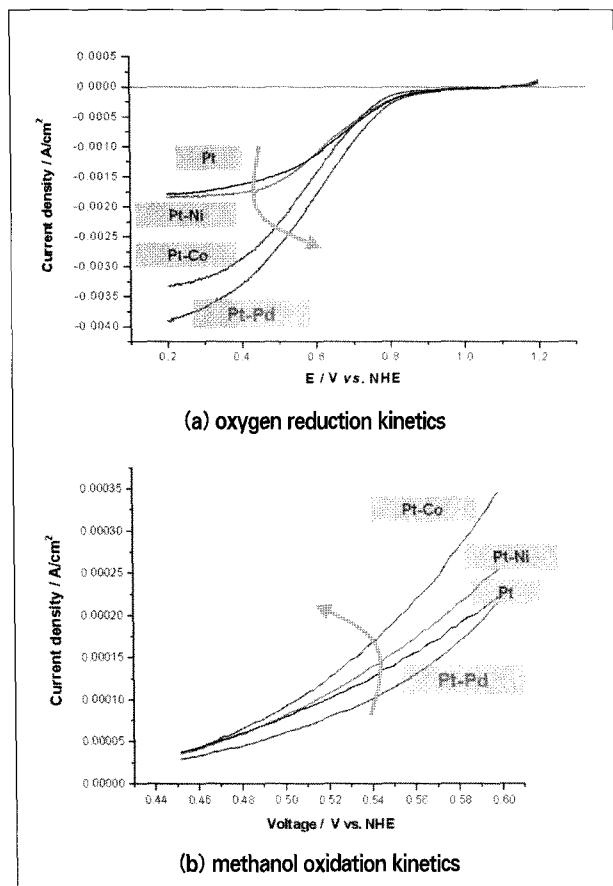


Fig. 1 Pt 및 PtPd 지지체 촉매의 DMFC 반쪽전지 실험 그래프

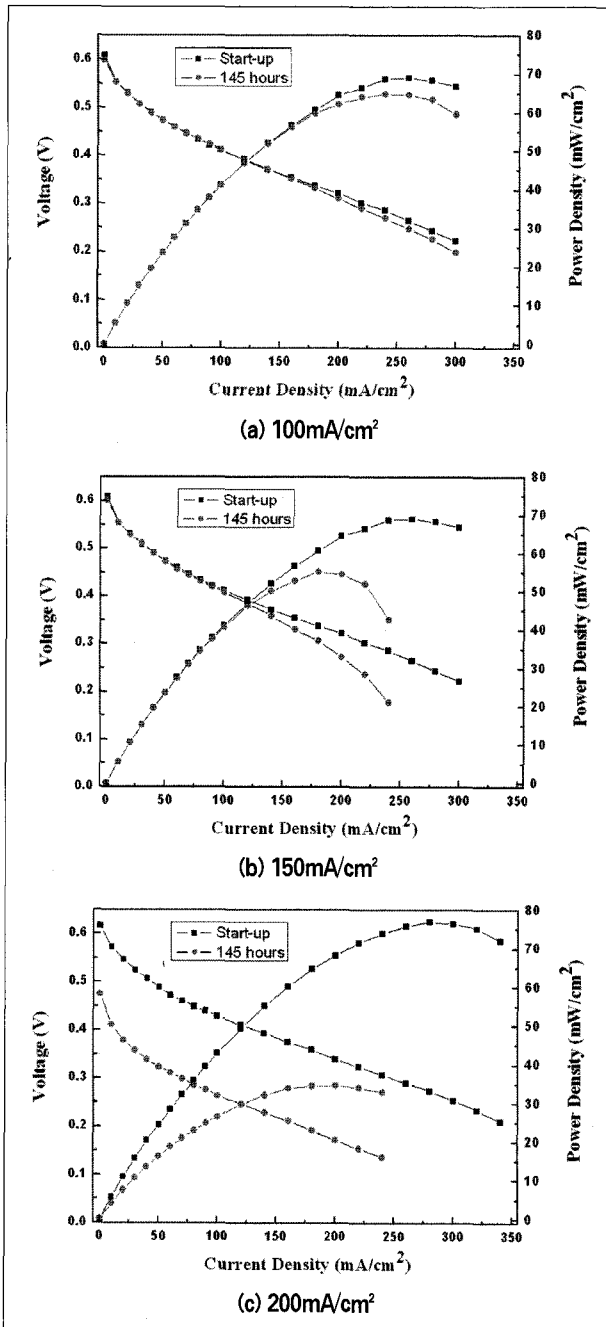


Fig. 2 작동 전류밀도에 따른 일정 조업후의 단위전지의 성능감소 경향
 55°C, 연료극 : 1M MeOH 1ml/min,
 공기극 : 산소, 100cc/min

3. 이온전도성 막

이온전도성막은 크게 불소계 막과 비불소계(hydrocarbon

계) 막으로 나눌 수 있다. 현재 개발 중인 막은 설폰화된 가교 polystyrene(PS)/PTFE 복합막, 불소계 polybenzimidazole (PBI) 막, 비불소계 SPPEsk 계열막, 그리고 Sulfonated poly(arylene ether)계 고분자막 등이 있다.

3.1 설폰화된 가교 polystyrene(PS)/PTFE 복합막의 제조

복합막은 박막화에 따른 불소계 전해질막의 가격을 낮출 수 있고, 탄화수소계 막의 단점인 내산화환원성, 열적/기계적 성질, 그리고 지나친 친수성 이온기의 부가로 인한 과도한 팽윤도에 따른 메탄올 투과 등을 개선할 수 있는 장점이 있다. 이러한 복합막의 우수한 특성들을 살려 탄화수소계의 스티렌(styrene)과 디비닐벤젠(divinylbenzene) 단량체 용액을 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 지지체에 함침하여 공중합시킨 후 유기용매와 혼합한 클로로설포닉 애시드(chlorosulfonic acid)와 황산을 설폰화 용매로 사용하여 설폰화 반응을 시켜 강산기인 설폰기를 도입하여 복합막을 제조하였다. 기존의 복합막과 개발 복합막의 이온전도도와 메탄올 투과도의 비교를 Fig. 3에 보이고 있다. 개발된 복합막의 특성이 상대적으로 낮은 메탄올 투과도 및 높은 이온전도도를 동시에 가짐을 알 수 있었다.

3.2 불소계 polybenzimidazole(PBI) 제조

기존 PBI의 너무 높은 유리전이 온도와 낮은 용해도의 문제점을 해결하기 위하여 PBI의 반복단위 내에 내화확성이 뛰어나고 유연한 불소그룹인 perfluorocyclobutane(PFCB)기를 도입하였다. 현재 합성된 PBI계 고분자막을 제조하고 인산으로 도핑한 후 연료전지막으로서 특성평가를 진행하고 있다.

3.3 SPPEsk계 막 제조 및 특성

우수한 물리적 강도, 열적안정성, 액체 및 기체에 대한 우수한 투과선택능을 지니며, 술폰화도 제어가 용이한 상용 고분자 PPESK의 pre-sulfonation으로 SPPEsk를 얻었다. 이를 바탕으로 기본막인 SPPEsk막과 보다 물성을 향상시키기 위하여 TEOS 도입을 통한 다공성실리카 성장을 이용한 SPPEsk-silica hybrid막과 hydrophilic fumed silica 도입하여

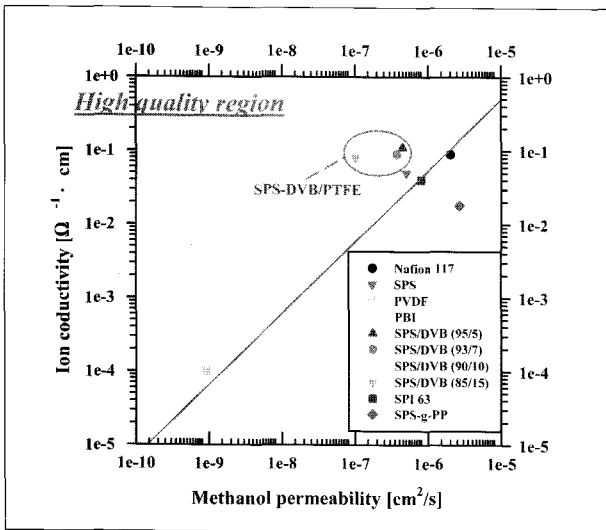


Fig. 3 기존의 복합막과 개발 복합막의 이온전도도와 메탄올 투과도의 비교

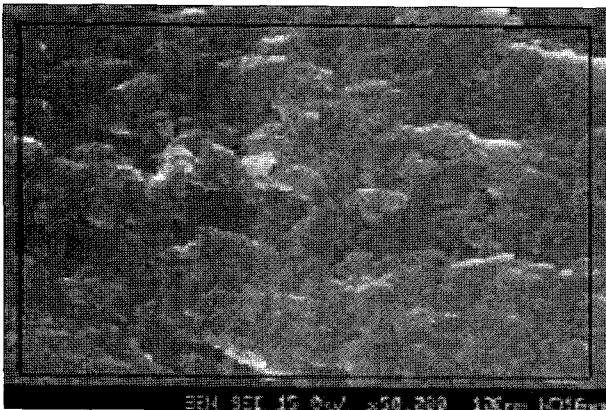


Fig. 4 SPPEsk-silica nanocomposite막의 SEM 사진

SPPEsk-silica nano-composite막(Fig. 4)을 각각 제조하였다. 제조된 막의 분석결과 수소이온전도도와 메탄올 투과성 모두 SPPEsk-silica nano-composite막이 우수한 결과를 보였다. 특히 라디칼 산화안정성면에서 SPPEsk의 100배, SPPEsk-silica hybrid의 20배 정도의 향상된 결과를 보였다. 앞으로 제조 전해질막의 MEA 접합조건 확립 등을 통하여 단위전지 실험을 수행할 예정이다.

4. MEA 및 스택

DMFC MEA 성능 향상을 위해 사용되는 Gas Diffusion Layer(GDL)의 micro-layer를 최적화하였다. 일반적으로 사

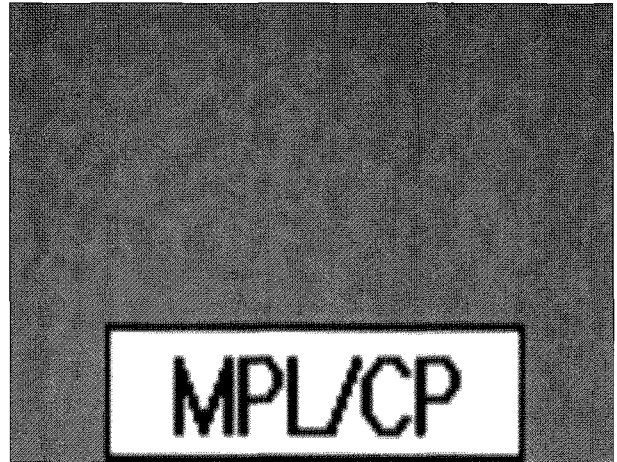


Fig. 5 코팅된 In-house GDL의 micro-layer

용되는 1 layer가 아닌 친수성과 소수성, 그리고 porosity를 변화시킨 multi-layer를 사용한 결과, 상용 GDL을 사용하였을 경우보다 향상된 성능을 얻었다. 또한 코팅된 면이 Fig. 5에 나타나 있는 것처럼, crack이 전혀 없는 균일한 표면을 얻을 수 있었다. 이러한 GDL을 적용한 MEA의 성능을 평가한 결과 기존의 MEA 성능에 비해 월등히 향상되었음을 확인할 수 있었다.

개발된 GDL을 적용한 MEA, 연료전지 유로 시뮬레이션을 통해 도출된 최적의 유로, 그리고 스택에 공급되는 연료와 공기의 유량 최적화를 통해 Fig. 6과 같이 고성능 50W 스택을 개발하였다. Fig. 7에 나타난 것처럼 7.5V에서 50W 성능을 보이며 peak power는 70W까지 가능하다. 현재 부피는 약 760ml 정도이며 소형화 연구를 통해 260ml까지 감소시킬 예정이다.

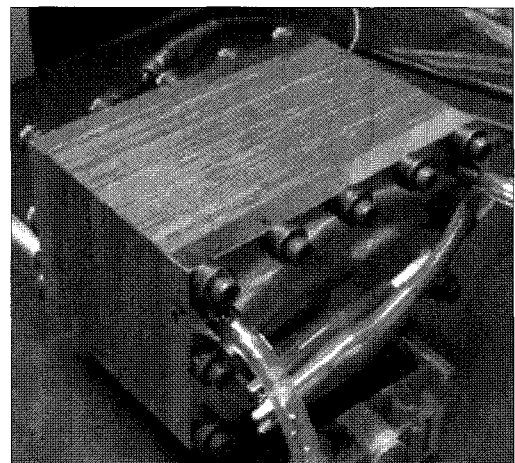


Fig. 6 50W급 DMFC stack

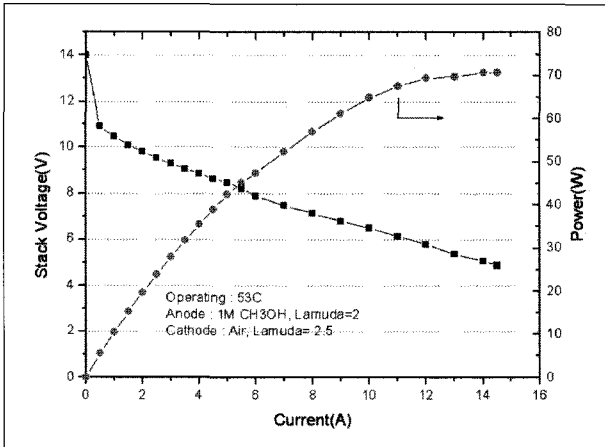


Fig. 7 The performance of stack

5. 메탄올 센서 및 고농도 메탄올 연료 공급 공정 개발

5.1 메탄올 센서

메탄올 농도 센서는 용액의 물리적, 광학적 성질, 그리고 분광학적 분석에 이용되는 양자 준위간의 전이도 분석에 따라 다양한 형태로 제작 될 수 있다. 그러나 소형화, 정확도, 빠른 응답 등의 조건을 다 만족시키는 센서의 제작은 그리 용이하지 않다. 여러 원리 중 특히 메탄올의 전기화학 반응에 수반되는 전기화학적 값들의 모니터링에 근거한 센서가 비교적 위의 조건들을 만족시키기 때문에 주목 받고 있다.

전기화학 센서도 여러 원리에 의하여 제작될 수 있다. DMFC 작동시 그 자체의 다양한 전기화학적 값들을 진단하거나 혹은 독립적인 센서를 부착시킬 수도 있는데 자체적 진단은 소형 DMFC의 경우는 쉽지가 않다. 독립적인 센서의 경우 현존 기술은 응답시간의 지연성, 센서 작동을 위한 과도한 전력 소모, 센서 측정값과 연료 농도 상관관계의 비선형성 등의 단점을 갖고 있다. 본 연구에서는 기존 전기화학 센서에 사용된 Nafion 고체 전해질 대신에 Nafion ionomer 용액이 함침된 다공성 초박막 Poly ethylene terephthalate (PETE)를 센서의 전해질로 사용하였다(Fig. 8). 초박막 전해질의 사용으로 응답의 신속성, 측정 전기화학 값들의 농도에 대한 선형의존성, 전력 소모의 절감, 상온 작동 가능성 등 여러 면에서 장점을 갖게 되었다. 특히 Pd coated Nafion-impregnated PETE를 이용

하여 3M 이상, 100%까지의 메탄올 농도 측정에 성공하였다(Fig. 9).

5.2 고농도 메탄올 연료 공급 공정 개발(BOP operation logic 개발)

본 연구에서는 고농도 메탄올 연료 공급 공정 개발 연구를 위하여 고농도 메탄올 tank, mixer, stack을 대신해 메탄올 농도 변화를 보여주는 reactor, air pump, liquid pump, solenoid valve, heat exchanger, CO₂/MeOH 분리기 pH-meter, RI detector 등으로 실제 DMFC 시스템에 들어갈 BOP를 모두 구성하여 시스템을 완성하였다(Fig. 10). 특히 외부에서 순수한 물을 주입하여 메탄올 용액과 혼합해줌으로써 농도가 떨어지는 스택을 묘사한 가상의 반응기를 사용하였고, 시스템의 메탄올 소비량, 음극에서 생성된 물의 성분, 불순물 제거 등을 분석하고 온도, 압력, 메탄올 용액/공기/CO₂의 유량 제어를 위해 각 BOP장치들을 DAQ시스템을 통해 컴퓨터와 연

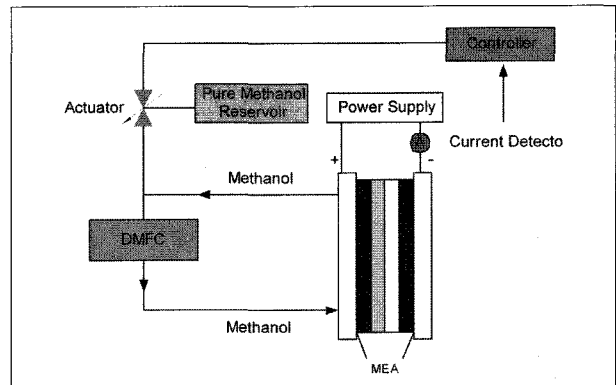


Fig. 8 Schematic of DMFC Fuel Monitoring System

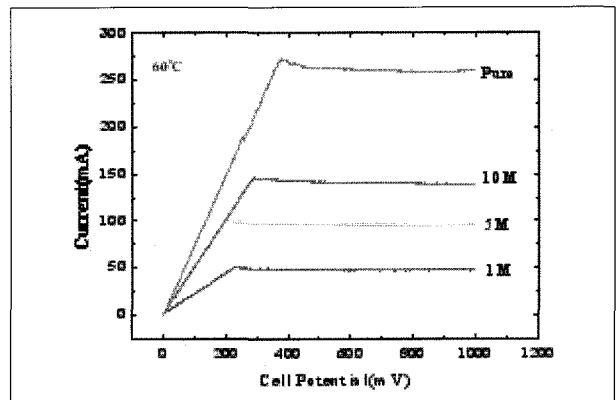


Fig. 9 농도에 따른 current-voltage 그래프

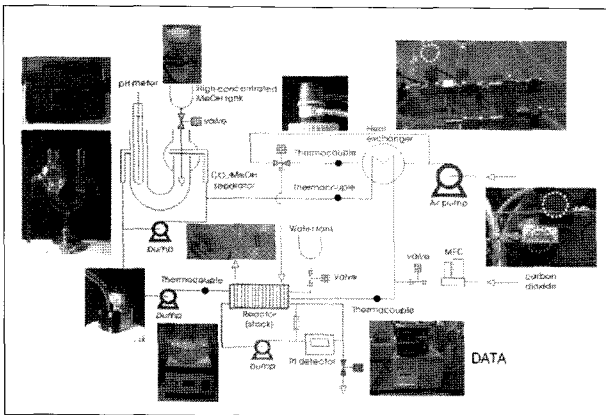


Fig. 10 DMFC 시스템 적용 BOP

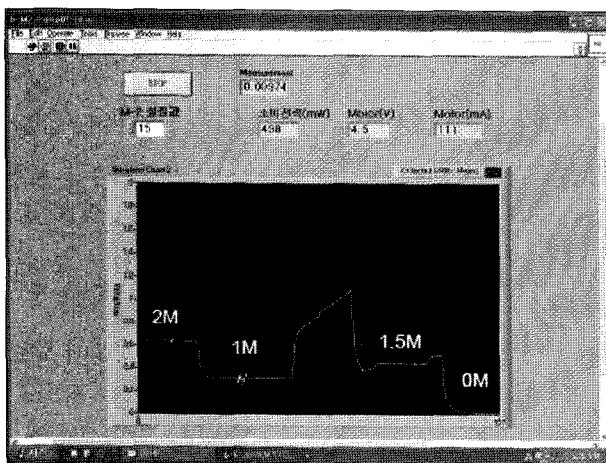


Fig. 11 DAQ 시스템을 통한 메탄을 농도 측정

동시켰다.

또한, Lab-view를 통한 BOP의 system power efficiency 분석 시스템을 구성하고, 각 BOP의 소모 전력을 분석하였다. 또한 메탄을 용액의 온도, 농도 등을 Fig. 11과 같이 DAQ시스템을 통해 얻을 수 있었다.

6. 시스템 통합(system integration)

6.1 DC-DC 전력변환기

본 연구를 통해 개발된 스택은 연료가 공급되는 한 연속적으로 전기를 생산할 수 있지만 전기를 생산하기까지 화학적, 물리적 반응시간이 필요하며 비교적 전류밀도가 낮기 때문에 기존의 전지에 비해 전원으로로서의 안정성 및 반응 속도 등에 단

점이 있다. 따라서 이러한 단점을 보완하고 연료전지 시스템을 일반 전자기기의 전력원(power source)으로서 사용하기 위해 Fig. 12와 같이 DC-DC 전력변환기 및 백업용 2차전지가 포함된 전력변환 과정이 요구된다. 기존의 DC-DC 전력변환기는 주로 2차전지 및 1차전지의 출력 특성에 맞도록 설계되어있기 때문에 연료전지에 그대로 사용할 경우 전력변환효율이 현저히 떨어진다.

따라서 연료전지의 출력 특성에서 최고의 효율로 변환할 수 있는 변환기의 소재를 연구하고 최적의 제어 알고리즘 구현이 요구된다. 이를 위해 전력변환 손실저감 기술 및 대기모드 자기소비전류 최소화 제어로직 개발, 백업용 2차전지 출력 특성 분석 및 신뢰성 확보 방안 연구, 그리고 저전압(1.8V) 고효율 DC-DC 전력변환기 제어로직 연구를 통하여 이론적 변환효율 94%의 전력변환기를 설계하였으며, Fig. 13과 같이 1차 DC-DC 전력변환기 시작품을 제작하여 출력 변환효율 90%를 달성하였다. 향후 전력변환기 부품의 최적화를 통해 출력 효율을 추가로 향상시킬 수 있을 것이다.

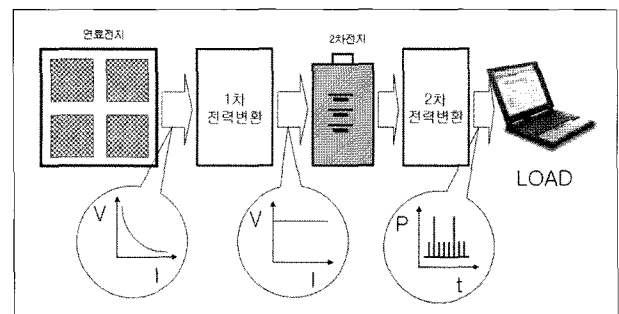


Fig. 12 연료전지 시스템에서의 전력변환 과정

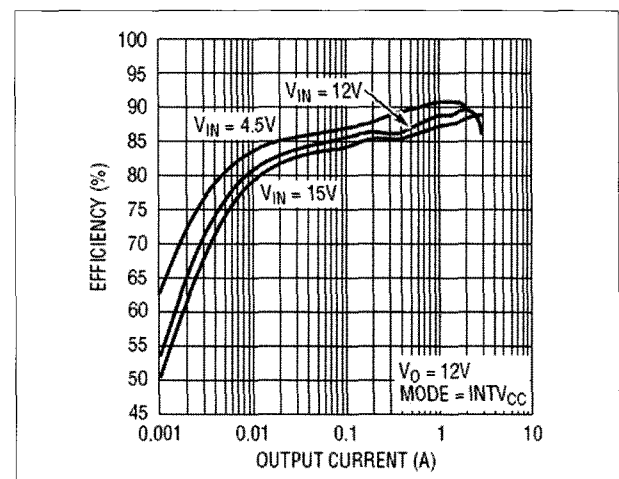


Fig. 13 개발된 전력변환기의 성능평가결과

6.2 시스템 설계 및 구성

연료전지 스택과 연료 공급부, 공기 공급부, 시스템 제어부 및 보조 축전지를 포함한 전력 변환부로 구성되어진 DMFC 시스템은 Fig. 14와 같다. 연료 공급부에서 연료는 보통 1M (3.5wt%) 이하의 메탄올을 사용하지만, 연료 공급부의 부피를 줄이기 위해 생성수로 100% 메탄올을 희석하는 방식을 적용하였다. 또한 연료전지 스택이 최적의 성능을 발휘할 수 있도록 하기 위하여 센서 및 유량계 등의 각종 정보를 얻고 이를 활용하여 효율적인 운전을 할 수 있도록 PID 제어를 적용하였으며, 피크부하 대응과 잉여 전력 저장을 위한 2차전지의 충전 및 방전 상황도 BMS(Battery Management System)에 의하여 제어되도록 설계하였다. 또한 다양한 전력의 요구에 응답할 수 있는 시스템을 구현하기 위하여 연료의 유량, 압력, 농도, 작동 온도, 생성수 순환량 등을 전력의 발전상황에 맞추어 연동시키는 지능적인 연료전지 제어 시스템을 개발하고 있다.

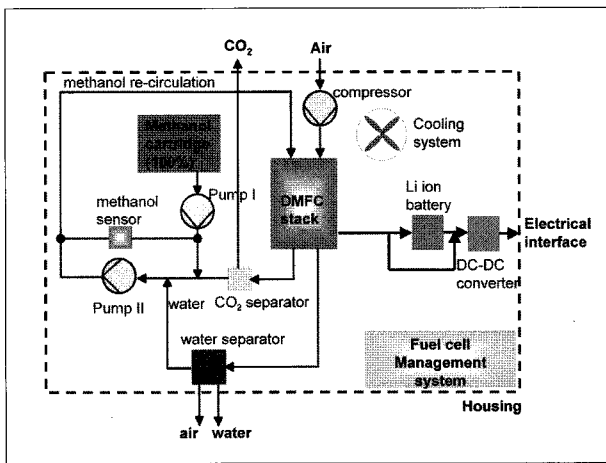


Fig. 14 개발된 DMFC 시스템의 구성도

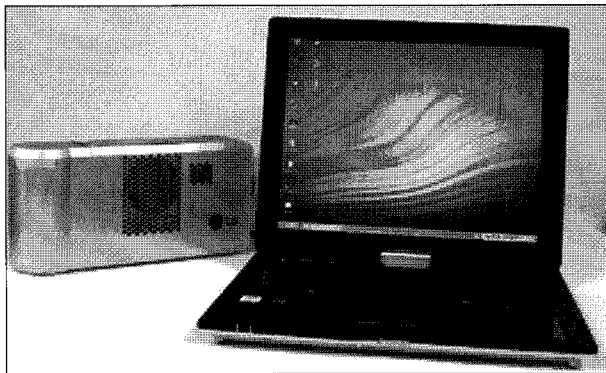


Fig. 15 노트북 구동용 직접 메탄올 연료전지 시제품

위와 같은 핵심 소재인 촉매, 막, gas diffusion layer, MEA 및 stack, BOP, 시스템 통합을 통하여 개발된 노트북 구동용 직접 메탄올 연료전지 프로토타입 시스템은 Fig. 15과 같다.

7. 결론

노트북용 DMFC의 본격적 상용화를 위해서는 원천 소재 측면에서 MEA의 내구성 향상 및 그 구성 소재인 촉매의 사용량 저감, 메탄올 크로스 오버를 최소화 시키는 저가 탄화수소계 막의 개발 등이 선행되어야한다. 또한 시스템 출력의 향상이 필요한데 현재 발표되고 있는 출력은 일본의 시제품의 경우 10-15W 수준으로 현재 출시되고 있는 유비쿼터스 대응용 노트북을 구동하기에는 모자란 상황이다. 일정크기를 유지하면서 안정된 고출력 연료전지를 구현하기 위해서는 단위 부품인 MEA의 전력 밀도 향상이 필수적인데 고출력 운전에도 견딜 수 있는 촉매, 막의 개발 및 MEA 구조의 최적화가 필수적이다.

본 연구에서는 이러한 노력의 일부로 진행되고 있는 고성능 촉매, 막, MEA 등의 소재와 스택킹, 시스템 통합 및 운전 기술 등의 개발 현황에 대해 기술하였으며 향후 연료전지의 응용 분야 중에서 가장 먼저 상용화가 시작될 것으로 예상되는 휴대 연료전지 시스템의 개발 및 상업화에 적용을 목표로 하고 있다.

8. 후기

본 연구는 산업자원부(에너지 관리 공단, 신재생에너지센터) 수소·연료전지사업단의 국책과제인 “휴대용 50W급 DMFC 시스템 개발”에 의하여 수행되고 있습니다.

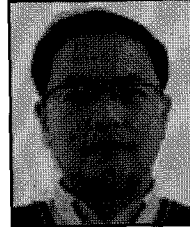
문고영



1990년 한양대학교 화학공학과 공학사
1992년 한양대학교 화학공학과 공학석사
2000년 University of Waterloo, 화학공학과 공학박사
2001년 University of Waterloo, 전자공학과 Post-Doc

현재 LG화학 기술연구원 CRD 연구소 부장
(E-mail ; gmoon@lgchem.com)

김혁



1993년 포항공과대학교 화학공학과 공학사
1995년 포항공과대학교 화학공학과 공학석사
1999년 포항공과대학교 화학공학과 공학박사

현재 LG화학 기술연구원 CRD 연구소 차장
(E-mail ; kimhyuk@lgchem.com)

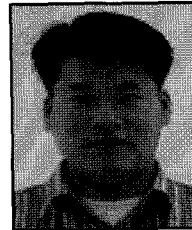
유황찬



1995년 연세대학교 금속공학과 공학사
2001년 미네소타 주립대학교 재료공학과 박사
2002-2003년 케이스 웨스턴 대학교 박사후과정 연구원

현재 LG화학 기술연구원 CRD연구소 차장
(E-mail ; hcyoo@lgchem.com)

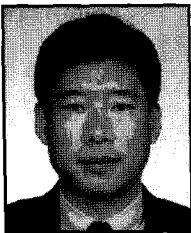
노태근



2000년 인하대학교 화학공학과 공학사
2002년 인하대학교 화학공학과 공학석사
2005년 베를린 자유대학교 화학과 이학박사

현재 LG화학 기술연구원 CRD연구소 과장
(E-mail ; tgnoh@lgchem.com)

이원호



1978년 서울대학교 화학공학과 공학사
1983년 U. of Idaho 화학공학과 공학석사
1998년 Brigham Young 대학 화학공학과 공학박사

현재 LG화학 기술연구원 CRD 연구소 상무 (연구위원)
(E-mail ; whlee@lgchem.com)