

휴대용 연료전지

휴대용 연료전지를 위한 전극 개발

| 정우석, 동향정보분석팀



미래선도기술 이슈분석보고서는 혁신형 중소기업 정보분석 지원사업의 일환으로 작성된 보고서로서, 유망 기술에 대한 이슈분석을 통해 국내 기업들이 자사에 적합한 사업아이템 발굴 기회를 극대화 하는데 목적이 있다. 이슈 분석 대상은 글로벌 동향 브리핑(GTB) 사업에서 축적한 약 10년간의 글로벌 모니터링 정보를 키워드 빈도분석 후 수요 조사를 통해 정하였다. 또한 국내외 연구개발동향, 산업동향 및 기술/실용화/과급효과 등의 측면에서의 이슈제기 및 분석을 해당분야 전문가와 공동으로 수행함으로써 수요자 중심의 보고서가 되도록 노력하였다.

2006 미래선도기술 이슈분석보고서

• 나노셀룰로오즈 보강 복합재료	• 광촉매 박막제조기술
• 차세대 하드디스크 HAMR	• 산업용 무선 필드버스
• 멀티페로익스(Multiferroics)	• P2P 네트워크
• 탄소나노튜브	• 센서네트워크 기술
• 휴대용 연료전지	• 온라인 게임
• 칩내장형 임베디드 기술	• 임베디드 기술
• 유전자 치료	• 심진 부동산소수점 연산기
• 열화학적 복합전환 공정	• 게임산업
• 자기 냉장고	• 나노소재를 이용한 전자소자
• 유기 반도체 태양전지	• 유기반도체(Organic Semiconductors)
• 충전기기용 나노절연재료	• 공기오염센서
• 무선 통신망간의 간섭	• 위성항법시스템 시험장(GATE)
• 이동통신-무선랜 통합망의 보안	• 위성항법시스템 소프트웨어 수신기
• 해외선진국 반도체장비 기술동향	• 광촉매의 성능 및 응용 기술 현황
• 동유럽의 VoIP 사업현황	• 해외 선진국의 DMB/DAB 기술동향
• 지능형 자동차에 사용되는 텔레매틱스 기술동향	• 신약개발을 위한 RNAi 제품 현황
• 주요 선진국의 냉동·공조 기술 현황	• 해외 선진국의 위성항법 시스템 기술 동향
• 영상진단기기 및 초음파영상진단기기 제품 현황	• 최근의 게임시장 동향
• 해외 주요국의 디지털 전자제품 동향	• 해외 주요국의 디지털 전자제품 동향

Contents

1	개요		
	기술/산업 개요	_____	05
	기술/산업의 종류 및 특성	_____	06
	이슈 분석의 목적과 필요성	_____	08

2	기술 동향 분석		
	국내외 연구개발 동향	_____	10
	주요 특허분석	_____	12
	국내외 산업동향	_____	14

3	이슈 제기 및 분석		
	이슈 제기	_____	18
	연료전지의 소형화를 위한 기술 개발	_____	19
	산업화를 위한 기술적 과제	_____	26

	참고 문헌	_____	28
--	--------------	-------	----

서론

1

| 기술/산업 개요

| 기술/산업의 종류 및 특성

| 이슈 분석의 목적과 필요성

1 서론

기술/산업 개요

- IT 기술의 발전은 정보통신네트워크를 하나로 묶는 유비쿼터스 시대를 앞당기고 있다. 이러한 u-IT society는 시간과 장소의 구애 없이 실생활에서 정보기기를 자유롭게 활용할 수 있는 사회이므로, 휴대전화, PDA, 노트북 컴퓨터 등 모바일 기기들의 시장 활성화와 함께 필연적으로 전지시장은 확장될 수 밖에 없음. 우선, 리튬계 이차전지가 그 공급을 책임지는 양상이지만, 이들과 함께, 좀 더 용량이 큰 소형연료전지 시장이 열릴 것임.
- 리튬이온 이차전지 경우 체적당 에너지 밀도는 400Wh/L인데 이론상의 한계는 500~600 Wh/L로 알려져 있어, 향후 리튬이온 이차전지의 대폭적인 용량 증가는 기대하기가 어려울 것임. 노트북 경우 현재 50~60W이지만 향후 무선LAN 등의 인터페이스 표준화나 마이크로프로세서 동작주파수 상승 등의 영향으로 가까운 장래에 100W 가까이 상승할 것임. 휴대전화에 있어서는 CCD카메라의 고화소화, TV 튜너나 GPS 기능탑재, 무선LAN 내장 등을 고려하면 기존 배터리에 의한 구동시간이 짧아질 것은 명백하여, 소형 연료전지가 일정 부분 대체 가능할 것으로 기대됨.
- 휴대용 소형 연료전지는 높은 에너지 밀도, 낮은 작동온도 및 압력, 빠른 부하 응답 특성, 긴수명, 저가격, 연료의 충전 및 취급의 용이성, 인체에 무해성과 폭발의 위험성이 없어야 함. 휴대용 소형 연료전지는 직접메탄올연료전지(Direct Methanol Fuel Cell)과 고체고분자형연료전지(Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC)로 나뉠 수 있는데, DMFC는 100W이하, PEFC는 1000W이하의 용량이 가능함.([표 1] 참조). DMFC는 PEFC에 비해 효율은 떨어지나 복잡한 수소개질 시스템이 필요하지 않고, 적당한 수소저장재료가 필요 없고, 상대적으로 취급이 용이한 메탄올을 이용하기때문에 실용성에서 앞섬.

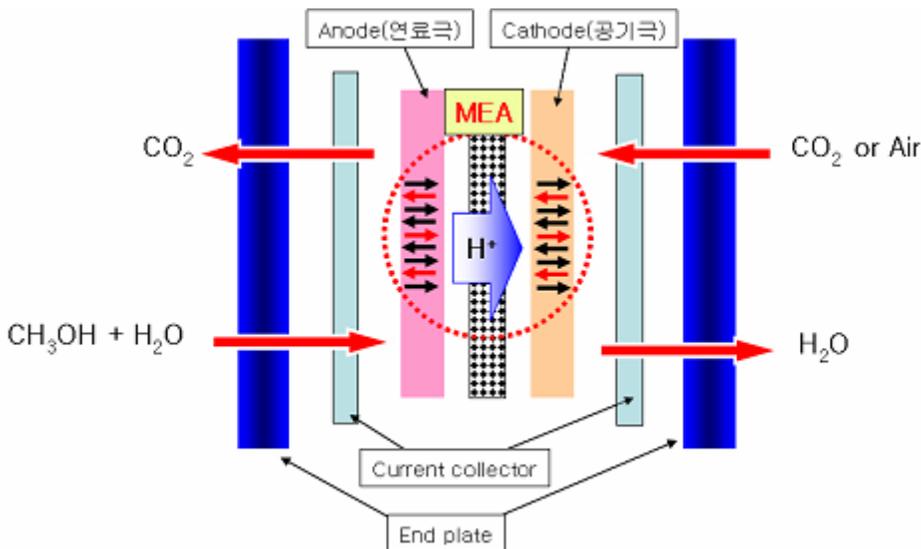
[표 1] 소형 연료전지인 DMFC과 PEFC의 비교

분류	DMFC	PEFC
전해질	불소계 고체고분자막	불소계 고체고분자막
연료	메탄올	수소, 개질가스
작동온도	상온 ~ 80℃	약 50 ~ 80℃
이온전도체	H+	H+
발전효율	30%	40 ~ 50%
출력범위(W)	1 ~ 100	1 ~ 1000

자료 출처 : KIST 홈페이지 [1]

1 서론

| 기술/산업의 종류 및 특성



[그림 1] DMFC의 MEA 구조

- 본 이슈보고서는 휴대성 측면에서 유리한 DMFC형태의 연료전지를 중점적으로 다룰 것이며, DMFC의 기본구조는 PEFC와 같은데, 연료극, 전해질막, 공기극을 맞붙인 MEA(membrane Electrode, Assembly)는 발전의 기전부에 해당하고, 연료 및 공기를 공급하기 위해 삽입한 적층체가 셀을 이루고 있음(그림 1 참조). 전극에는 다공질의 카본웨이퍼 또는 카본 크로스의 표면에 Pt(음극), Pt-Ru(양극) 등의 촉매를 코팅한 것을 사용하고, 촉매조성, 촉매크기, 담지밀도 등을 제어하는 것이 필요함. 셀 재료로는 카본 또는 카본 복합재료 등이 사용되나, 충격에 보다 강한 금속재료로 개발되고 있음.
- 연료극(Anode)에서는 메탄올과 물의 반응으로 약간의 이산화탄소가 배출되며, 수소이온은 MEA를 통과하고, 전자는 전류를 발생시키며, 공기극(Cathode)에서는 산소와 MEA를 통과한 수소가 반응하여 물을 생성시킴. 한편, 이론적인 단위 셀 전압은 1.2V(실제로는 그의 30% 수준)이므로 복수의 셀을 직렬로 연결하여 목적 전압을 얻을 수 있고, 큰 전류를 얻으려면 전극 면적을 넓히면 됨.
- DMFC의 가장 큰 장점은 PEFC처럼 수소를 많이 포함하는 개질가스를 만드는 복잡한 장치가 필요하지 않다는 것으로, 메탄올을 직접 연료전지에 공급하고 부산물로 물을 발생시키지만, 물은 다시 메탄올과 섞여 재활용되어 넘치지 않음.

- DMFC의 기본구조에 따라 자연확산식과 강제순환식으로 나뉘어 짐. 자연확산식(침투형, 수동형) DMFC 타입은 비교적 고농도의 연료를 펌프를 사용하지 않고 모세관력 등의 활용으로 직접 셀 내로 침투시켜 반응시키는 것으로, 구조는 간단하나 펌프 등의 보조기 없이 단지 얇은 셀 구성을 이루고 있으므로 출력밀도를 향상시키는 것이 이슈임. 한편, 강제순환식(송액형, 능동형) DMFC 타입은 고농도 메탄올 수용액을 펌프로 셀 내로 공급하는 연료공급시스템으로, 메탄올 농도 및 공급량, 공기량, 온도 등의 조건을 최적화시키는 발전반응 제어시스템과 노트북 PC 등과의 효율적인 인터페이스가 중요하고 100W이상의 출력을 요구하는 노트북 PC 등에 적합하며, 향후 연료공급시스템 및 발전반응 제어시스템의 효율을 높이고 소형화하는 것이 이슈임.

1 서론

| 이슈 분석의 목적과 필요성

- DMFC는 80도 이하의 낮은 온도에서 작동하기 때문에 전극의 전기화학반응속도가 느리고, 반응 부산물 중에 일산화탄소가 백금전극을 둘러싸게 되어 전극반응을 더욱 어렵게 만드는 경향이 있어, 이의 해결을 위해 Pt와 같은 고효성 귀금속을 사용하지만 가격적인 부담이 있음. 따라서, 극미량의 Pt를 사용하는 것과 Pt를 사용하지 않는 고효성의 전극소재 개발이 필요함.
- DMFC는 이론적인 변환효율이 97%에 이르는 매우 효율이 높은 발전시스템이나, 실제로는 메탄올에 의한 촉매활성의 저하와 전해질막의 메탄올 크로스오버가 발생해 충분한 효율을 얻지 못하고 있음. 즉, 크로스오버를 제어할 수 있는 시스템(메탄올 투과성은 낮고, 수소이온 전도도는 높은 전해질 막)을 개발하는 것이 매우 중요한 데, 현재의 나피온을 대체하여 이를 억제할 수 있는 새로운 전해질막을 개발하거나, 전극구조를 개선하는 것이 필요함.
- 휴대용 연료전지 시장을 활성화시키는 방안은 고효율 구조로 작고 가벼운 소형 시스템을 제작하고 제품의 안정성과 성능의 신뢰성을 확보하는 것과 가격 측면에서 저비용을 실현시키는 것임.
- 이차전지와 상호 보완 및 경쟁관계에 있는 DMFC 연료전지가 앞으로 실용화를 앞당기기 위해서는 가격측면 뿐만 아니라, 위와 같은 기술적인 문제들을 해결해야 하는데, 이러한 기술적 이슈들은 모두 전극부분에 해당함. 따라서, 본 이슈보고서에서는 중점적으로 고효율 소형화를 위한 전극설계 및 전극용 소재 및 구조 개발과 백금 촉매 대용기술 개발을 분석하고자 함.

기술 동향 분석

- 2 | 국내외 연구개발 동향
- | 주요 특허분석
- | 국내외 산업동향

2 기술 동향 분석

| 국내외 연구 개발 동향

가. 국내외 연구개발 동향 및 전망

- 2000년대 초반까지 미국에 의해 주도된 소형 연료전지 연구는 2001년부터 일본, 한국을 비롯한 여러 국가의 기업들이 개발에 참여하여, 소형 연료전지의 시작품은 이미 발표된 상태이며, 대부분의 기업들이 2008년 이후를 상용화 기점을 삼고 있음.
- DMFC 형태는 삼성, LG화학, 산업종합기술연구소, 도시바, NEC, 히타찌, 후지쯔 등이 개발하고, PEFC는 Casio가 개발하고 있음.

(1) 국내의 연구개발

- 국내의 경우 4~5년 전부터 연료전지 개발을 해오고 있으며, 삼성중기원, LG화학, 에너지기술연구원, KIST를 중심으로 실용화 연구에 박차를 가하고 있음. LG화학은 2005년 1개의 연료 카트리지(200cc)로 10시간 사용할 수 있는 DMFC형 휴대용 연료전지를 개발함. 삼성 SDI는 평균출력 20W, 최대출력 50W로 200cc의 연료를 이용해 노트북을 15시간 구동할 수 있는 연료전지를 2006년 초에 발표했는데, 일본 경쟁사보다 2배 가까운 에너지 밀도를 가지고 있음(그림 2 참조).
- 한편, 한국화학연구원, 서울대학교, KAIST, 광주과학기술원에서는 DMFC 핵심소재 개발을 중심으로 연구를 진행하고 있음.



[그림 2] 국내업체가 개발한 DMFC 연료전지 (왼쪽:삼성SDI, 오른쪽:LG화학)

자료 : 삼성 SDI와 LG 화학 홈페이지 [2, 3]

(2) 미국의 연구개발

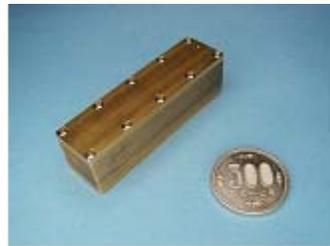
- 2000년부터 휴대전지를 DMFC타입으로 개발해오고 있으며, 모토로라는 2004년도에 출력 100mW 휴대기기용 시스템을 시험 제작하였고, PolyFuel사는 농도가 24%인 메탄올을 사용하면서, 연료순환을 위한 펌프를 사용하지 않고(자연확산식 DMFC), 공기극에서 발생된 물을 연료극에 재사용하는 막 확산법(membrane diffusion)이라는 기술을 개발함.

(3) 일본의 연구개발

- NEC는 탄소나노혼(carbon nanohorn)을 채용한 전극을 DMFC에 응용, 출력밀도를 2002년 40mW에서 2003년에는 50mW까지 향상시켜 크기를 20% 줄였고, 출력 목표를 100mW로 하여 노트북 PC 전원용으로 개발 중에 있으며, 도시바는 백금을 중심으로 루테튬 등을 혼합한 촉매를 이용하여 시작노트북은 50mL 카트리지로 평균 12W, 최대 20W의 출력이 가능하고, 휴대전화·PDA용은 25cm³으로 출력 1W, 발전시간 20시간을 구동하고, 출력이 100mA인 시작품을 개발함. 소니는 플러렌(C60)을 전해질막에 활용하여, 크로스오버 현상을 억제시킴으로 메탄올 농도를 50%까지 높임.
- NEC, 도시바, 소니 등은 각각 전극, 촉매, 전해질막 등을 중심으로 DMFC의 성능 향상을 위한 연구를 지속하고 있는 반면에 카시오는 PEFC개발에 전념함. PEFC는 연료로부터 수소 가스를 만들기 때문에 DMFC보다 출력밀도가 높아, 시작품 노트북의 출력밀도는 100mW/cm², 전압은 0.6~0.65V의 연료전지를 개발함. (그림 3 참조)

나. 국내외 기술비교

- 2005년과 2006년 국내의 LG화학과 삼성 SDI는 DMFC 연료전지를 각각 개발하여 그 기술력을 입증하였다. 연료전지에서 가장 앞서있는 일본과 대등한 수준이거나 앞서있는 성능을 보여주었다.
- 휴대용 연료전지인 DMFC 구조는 매우 간단하고 그 기본 구조보다는 MEA를 이루는 전극구조에서 성능의 우월이 가려질 것 같다. 향후 제품 경쟁력은 동일한 성능을 보여주는 연료전지의 제품 단가 경쟁력에서 나올 수 있을 것임.



[그림 3] 일본의 카시오의 PEMC 연료전지 시작품 (각각 2002년, 2006년)

자료 : 카시오 홈페이지 [4]

2 기술 동향 분석

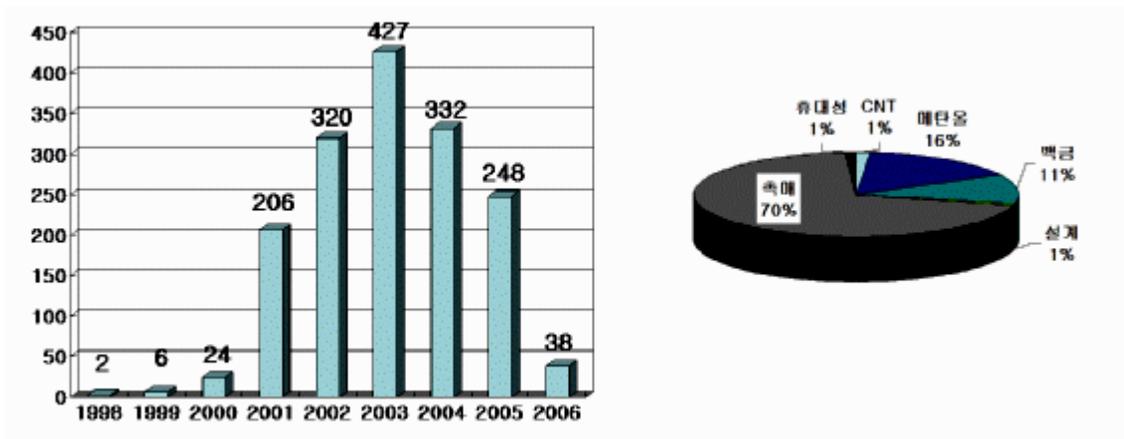
| 주요 특허 분석

가. 해외 주요 특허 분석

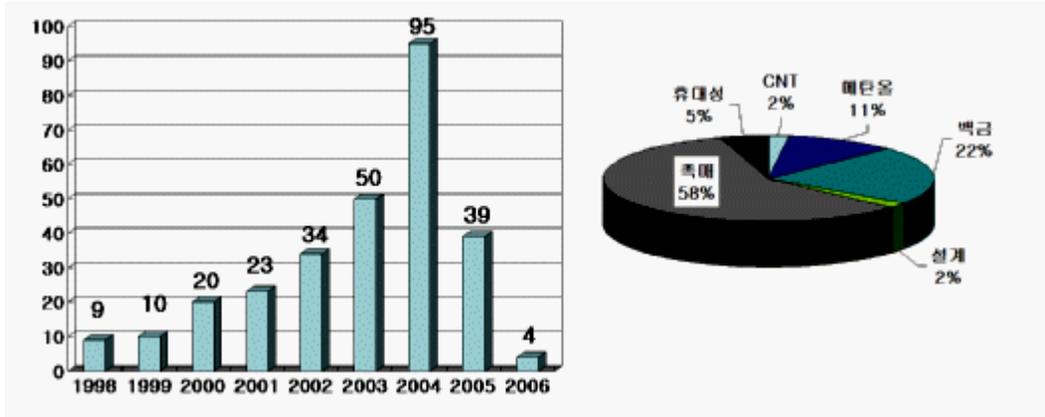
- 세계적으로 연료전지의 전극에 대한 특허 출원은 2000년 후에 급격히 증가를 경험했는데, 그 이유는 고체고분자 전해질이 DMFC에 적용되면서, 전극 개발이 촉진되었기 때문이다. WIPS 분석 결과에 의한 그림 4에서 알 수 있듯이, 휴대용 DMFC의 시작품이 현실화된 2001~2005년 사이에 전극에 대한 특허가 크게 증가하였으나, 이에 대응한 리튬계열 이차전지의 선전 및 휴대용 연료전지의 진입장벽의 부담으로 사용화시점이 늦어짐에 따라 현재 개발 열기는 다소 줄어든 상황임. 미국특허에서 전극에 대한 내용 분류별로 보면, 촉매에 대한 비중이 2/3이상을 차지하고, 연료 및 백금 소재에 대한 비중도 큼을 알 수 있음.

나. 국내 주요 특허 분석

- WIPS에 의한 분석 결과, 국내 특허출원 경향도 미국의 경향과 흡사하였다. 전체 출원수는 미국 특허의 20%정도이고, 백금대용 소재나 CNT 등 소재의 비중이 상대적으로 높게 나왔다. <그림 5 참조>



[그림 4] 연료전지의 전극에 대한 미국특허 출원건수 및 내용별 분류



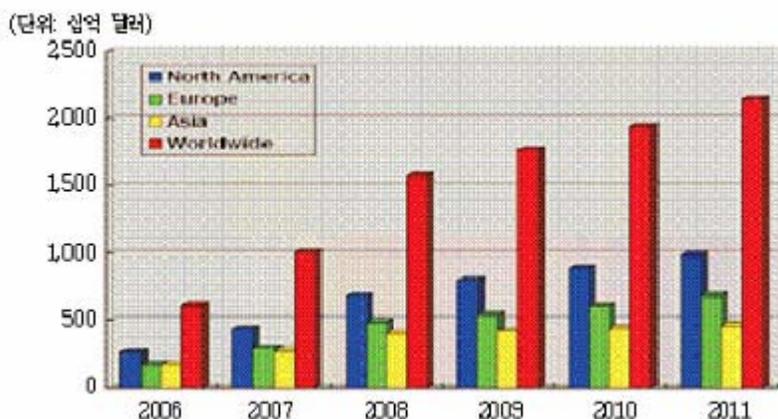
[그림 5] 연료전지의 전극에 대한 국내특허 출원건수 및 내용별 분류

2 기술 동향 분석

국내외 산업 동향

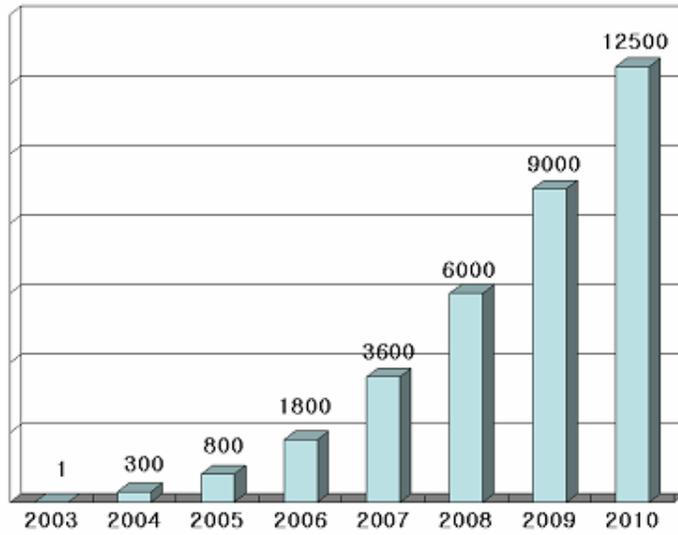
가. 국내외 산업동향 및 전망

- 2003년부터 도시바, NEC 등 일본 업체들이 전시회 등에서 소개한 IT 정보기기용 소형 연료전지는 아직까지 시장형성이 되지 않고 있는데, 그 이유는 소재부분의 가격 경쟁력이 아직 확보되지 않고 있기 때문임. 그러나, 고효율 전극설계 및 향후 백금 대체 물질의 적용 등으로 곧 시장진입이 가능할 것임.
- IT 전자기기의 폭발적인 수요와 고전류 밀도화는 이차전지의 성능향상 요구와 소형 연료전지 시장의 규모를 확장시킬 것임. 구체적으로 휴대폰, PDA 등 제품 개발 상황, 이차전지의 기술 발전수준, 연료 공급 인프라 구축 등 다양한 요인에 의해 연료전지의 시장 규모가 결정될 것으로 보임.
- 세계적인 분석기관인 Darnell 그룹은 2003년초 향후 전세계 휴대용 연료전지의 시장 규모를 예측하였는데, 아직까지 휴대용 소형 연료전지 시장이 형성되고 있지 않음(그림 6 참조).
- 그림 7은 일본 주니치사의 휴대기기용 소형 연료전지의 수량 예측치를 보여준다. 시장 동향은 회사에 따라서, 그리고 분석시기에 따라서 변동성이 크지만, 대체로 IT기기용 소형 연료전지 시장은 2007년부터 형성될 것으로 보고 있음.



[그림 6] 휴대용 연료전지 시장규모 예측(Darnell 분석보고서)

자료 : Darnell Group [5]



[그림 7] 휴대기기용 소형 연료전지의 수량 예측(단위=만개)

자료 출처: 주니치사 [6]

나. 산업적 응용분야 및 파급효과

- 휴대용 전지는 100~300W용량의 Medium급과 5~50W용량의 Small급, 그리고 5W이하의 Micro급으로 분류될 수 있으며, IT전자기기 중에 노트북, 캠코더는 Small급, 휴대폰, PDA는 Micro급이 주를 이루고, Medium 급은 대개 군용통신장비용임.
- 일본의 노무라연구소에 따르면, 휴대용 연료전지 시장은 2008년에 2500억원과 2010년에 6000억원에 이어 2012년과 2015년에는 각각 1조 6500억원과 2조 600억원으로 연평균 300%의 급격한 성장을 할 것으로 전망했음.

이슈 제기 및 분석

- 3 | 이슈 제기
- | 연료전지의 소형화를 위한 기술 개발
- | 산업화를 위한 기술적 과제

3 이슈 제기 및 분석

이슈 제기

가. 연료전지의 소형화를 위한 기술 개발

- 휴대전지의 소형화를 위해, 우선 고효율 전극구조를 실현해야 하는데, 무엇보다도 전해질 전극접합체(MEA)는 고효율 전극구조에서 매우 중요한 위치를 차지하고 있음. MEA는 기본적으로 좋은 기계적 강도와 이온전도성을 가져야 함과 동시에, 콤팩트한 구조로, 대량 제작하는 방법 등을 개발할 필요가 있음[7].
- 전극에 사용되는 귀금속(Pt)의 양을 줄이면서 효율을 극대화시키기 위해, 지지층의 카본을 나노입자화시켜 표면적을 최대화 하여 촉매사용량을 줄이는 방법이 시도되고 있음. 본 이슈보고서에서는 고효율 전극설계, 연료전지 전극용 탄소재료 개발, 백금촉매 대용기술 개발 등을 집중적으로 다룰 것임.

나. 산업화를 위한 기술적 과제

- 연료전지는 소형화, 경량화, 콤팩트화에 알맞은 구조를 갖추어야 하고, 연료는 취급이 쉽고 안전해야 할 것임. 성능은 리튬이온 이차전지 보다 수명이 4배 이상 뛰어나야 하고, 가격적인 부분은 전극기술의 개발로 허용 수준까지 낮추어야 할 것임. 또한, 제품 표준화 및 메탄올 취급의 용이성과 안전성을 확보해만 할 것임.

다. 경제적 파급효과

- IT 정보기기의 대폭적인 증가와 사용되는 전기용량의 증대는 휴대용 전지시장의 폭발적인 성장과 직결되는데, 그 변화속도와 향후 의외의 변수는 누구도 정확하게 예측하기 힘들 것임.
- 휴대용 연료전지 시장이 곧 열리고, 활성화 될 것이라는 것은 의심할 바가 아님. 사용자 편의성이 확보되고, 성능이 향상된다면, 현재까지 여러 기관에서 예측한 시장 규모보다 그 잠재적인 폭발력은 더 클 수 있을 것이므로, 관련 기업체는 응용처마다 다양한 제품군을 확보하고, 성능을 향상시켜, 경쟁우위를 확보해 갈 수 있도록 준비해야 할 것임. 한편, 차세대 연료전지인 마이크로-연료전지의 개발에 박차를 가해야 하고, 성능을 향상시킬 있는 원천기술을 확보해야 함.

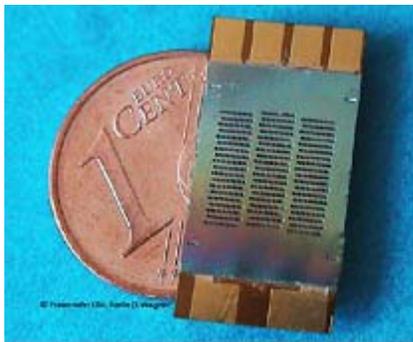
3 이슈 제기 및 분석

|연료 전지의 소형화를 위한 기술 개발

가. 고효율 전극 설계

- 리튬이온 이차전지의 셀전압이 평균 3.7V인 것을 고려하면, 연료전지가 이와 유사한 전압을 얻기 위해서는 여러 개의 셀을 집적시켜야 되지만, 연료와 공기의 공급 및 이산화탄소의 배출 등을 고려해야 하기 때문에 외형적으로만 전지 자체를 작게 하는 데는 한계가 있음. 이렇듯, DMFC는 이차전지에 비교해 출력밀도가 낮고, 부하변동에 취약점이 있어, 캐패시터 같은 전력 축전기구의 설치 필요성도 제기되고 있음.
- 전지의 설계는 에너지원 공급시스템, 적층구조, 유체장 플레이트, MEA디자인 등의 요소로 구성되고, 전극반응의 고효율과 크로스오버의 억제에서 가장 중요한 설계부분은 MEA로, MEA 설계시에 고려해야 할 부분은 메탄올 투과성이 적은 막의 사용, 고효율 전극촉매, 2상 질량이동과 촉매기능의 양극구조, 크로스오버가 작은 전극(연료극) 촉매, 물 방출이 적은 촉매 구조 등임.
- 세가지 형태의 MEA 제조법이 있는데, 첫째는 미세기공의 카본 확산층, 촉매층, 나피온(고분자막)을 열로 압착시키는 방법, 둘째는 촉매잉크를 나피온막위에 분무하여 확산막위에 열압착시키는 방법, 셋째는 두번째 방법에 미세가공 확산막을 덧붙여 압착하는 방법인데, 세번째 것이 좋은 결과를 보여주고 있음.
- 전극에 촉매를 적용하기 전에 카본전극 기판을 산성용액에서 전기화학적으로 산화시키면 기판으로 촉매의 침투가 개선됨. 다른 방법으로는 전극촉매 전후에 양자전도 이오노머(ionomer)를 첨가하는 것인데, 이 재료는 반응물 분산, 양자전조 및 기판의 촉매 분산을 개선시키는 효과가 있음. 다층다공구조는 크로스오버를 감소시키기 위해 제안된 방법으로, 각 카본층에 촉매입자를 분산시키면 메탄올은 친수성 경로를 통해 신속히 양극 촉매로 확산되는 결과를 보여줌.
- 마이크로 DMFC에서는 평면형 스택을 많이 활용하는 경향이 있으며, DMFC 작동 개선을 위해 연료카트리지의 메탄올 농도를 높이는 것과 출력전압을 높이는 것이 중요한 설계 이슈임. 마이크로 연료전지의 상용화를 위해서는 기본적으로 MEA 성능개선으로 전극면적의 소형화가 선행되어야 하며, 연료 및 공기를 공급하는 펌프의 소형화가 이루어져야 함. 그리고, 미세가공 기술은 대량생산을 전제로 개발될 수 있고, 전극구조의 일체성형을 통해 초소형 전지제작이 가능한 장점이 있음[8].
- 일본의 도시바는 연료카트리지에서는 고농도를 셀로는 저농도의 메탄올을 공급시키는 희석순환시스템을 개발하였음. 셀과 혼합탱크사이에서 저농도 메탄올을 순환시킴으로써 셀에서 발전으로 소비되는 메탄올은 연료카트리지에서 공급받는 형태로서, 셀에는 저농도의 연료가 공급됨으로 크로스오버를 억제시킴.

- 실리콘 기반의 증착 및 식각 등의 반도체 공정으로 패턴을 형성하여 MEA를 만든 전지를 마이크로 연료전지 또는 실리콘 연료전지라 하는데, 현재, 수 ~ 수백 mA의 용도로 개발 중이며, 기존의 연료전지와 비교해서 전해질막과 전극간의 거리 및 물질 확산의 경로를 최소화함으로써, 전해질 막과 전극간 저항을 줄이고, 출력밀도를 최대화시키는 유리한 장점이 있음.
- MEMS 가공기술에 의해 연료전지를 소형화시키기 위한 시도가 미국 미네소타, 스탠포드 대학, Case Westernneogkr, 일본의 도큐 및 와세다 대학, 독일의 Fraunhofer institute, 이탈리아의 국립연구소 연구원들에 의해 진행되고 있으며, 그 중에서 Fraunhofer institute에서는 MEMS기술로 1cm²의 연료전지를 개발하였음. (그림 8 참조)
- 한편, 일본의 와세다 대학에서는 0.018cm²의 연료전지를 개발하였는데, 일본의 마이크로 연료전지 기술은 MEMS 기술을 이용하여 1개의 실리콘 칩 상에 연료 유로를 형성하고, 이 유로와 연료 확산층, 촉매층을 콤팩트하게 결합시켜 하나의 초박형 전지시스템으로 만들기 것이 이 연구의 핵심임[10]. (그림 9 참조)

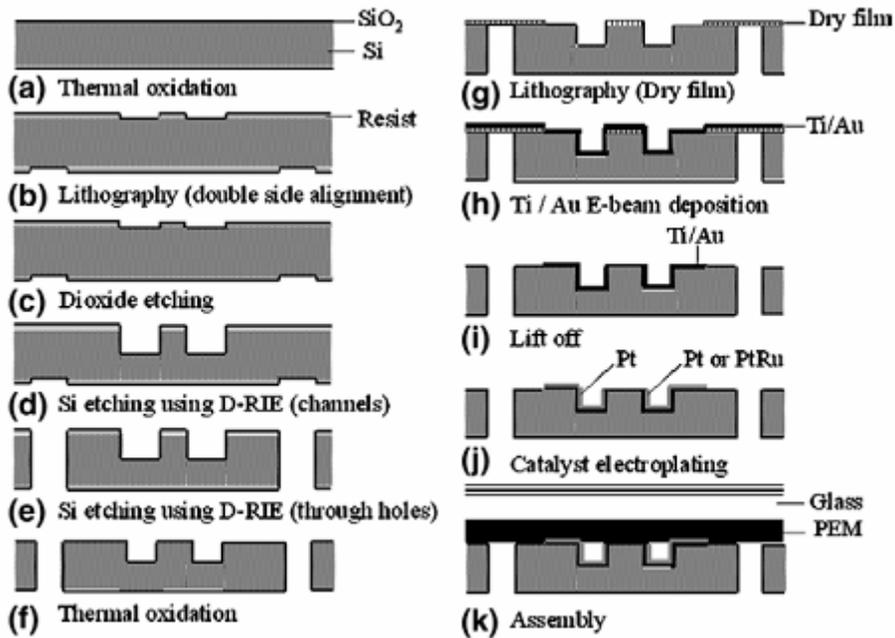


[그림 8] 세계의 셀을 직렬연결한 마이크로셀(왼쪽)과 LED에 연결한 모습(오른쪽)

자료: Fraunhofer institute에서 제작한 마이크로 연료전지 [9]

나. 전극용 탄소 재료 개발

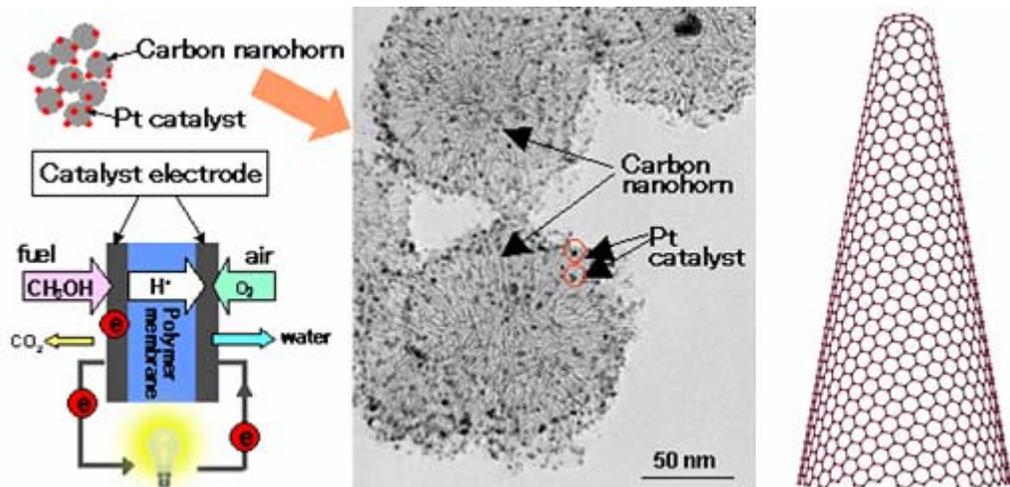
- 기존의 전극용 탄소재료는 다공성 탄소(체적의 15~95%가 기공으로 이루어짐, 활성탄소)가 대부분이며, 다공성 탄소는 전통적으로 탄화법에 의해 만들어져 왔으나, 최근에는 졸-겔법, 평판 합성법, 고분자 브랜드법 등에 의해 더욱 미세한 기공을 형성시키는 방법이 이용되고 있음. 연료전지 전극에서 탄소는 연료의 확산층에 적용된다. 기존에는 수백 μm 두께의 다공성 탄소(활성탄소)가 사용되어, 고분자 전해질막과 접하는 활성탄에 귀금속계의 촉매를 붙인 구조를 가지며, 수 mm 두께의 분리기로 연료가 흐르고 있음. 이 분리기는 내식성의 탄소재료가 이용되고, 기계적 강도가 필요하여 5mm 이상이 두터운 막을 요구하므로, 연료전지의 소형화에 장벽으로 작용하고 있음[11].
- 이에 대한 개선책으로 탄소나노튜브와 같은 레이저증발법으로 제조되는 CNH(Carbon Nanohorn, SWCNT 선단이 원추상으로 닫힌 것의 집합체를 총칭하며, 1998년에 NEC가 발견함)을 활용하는 방법이 NEC를 중심으로 활발히 연구되고 있음.



[그림 9] MICRO-DMFC chip의 제작 공정 흐름도

자료: 와세다 대학의 연료전지 MEMS process [10]

- CNH가 부각되는 이유는, 연료전지에서는 촉매로 백금이 쓰이는데 가격이 비싸기 때문에 담지재료 표면적을 크게 하여 백금 입자지름을 줄일 필요가 있으나, 다공성 탄소의 경우, 백금입자지름은 5nm가 한계로서, 그 이하가 되면, 백금끼리 응집해, 표면적이 줄어드는 현상이 일어나기 때문임. CNH를 채용할 경우, 이런 응집이 일어나지 않고, 2~3nm의 백금을 균일하게 분산시킬 수 있음 (그림 10 참조). 한편으로, 표면적을 크게 하기 때문에 발전효율도 높아짐.
- CNH를 사용함으로써 표면적이 커져, 미립자화한 백금을 담지시켜도 응집하지 않으므로 백금 코스트다운이 가능할 것이고, 다공성탄소보다도 백금의 전기화학반응이 10배 이상 높아짐. 그러나, 입자지름이 작아져도 응집되지 않는 기구는 아직 확실히 해명되어 있지 않지만, CNH 구조로 보아, 모아진 CNT의 미세한 네트워크 중에 백금이 들어가 응집되지 않는 것으로 보여짐.
- NEC가 최근 발표한 DMFC 시작품은 평균소비전력 12W의 노트북 PC를 5시간 구동할 수 있으며, 출력밀도는 50mW/cm², 평균출력 14W, 최대출력 34W, 출력전압 12V임. 이전의 시작품은 출력밀도가 40mW였으나, 50mW로 향상시킴으로써 DMFC 모듈 체적을 20% 줄였음. 한편, 향후 노트북 PC 평균소비전력을 8W까지 낮춤과 동시에, 연료인 메탄올 농도를 10%에서 30%로 하는 등, 향후 구동시간을 40시간까지 늘릴 계획임. (그림 11 참조)



[그림 10] 탄소나노혼(CNH)의 구조와 백금촉매와 결합시킨 전극 구조

자료: NEC homepage [12]



[그림 11] NEC가 탄소나노혼(CNH)를 이용하여 만든 DMFC 연료전지 시작품

자료: NEC homepage [12]

- 전극에 적용하는 것은 아니지만, SONY는 플러렌(C60)을 전해질막에 채용하여, 기존의 전해질막인 나피온을 통한 크로스오버를 획기적으로 차단하고, 플러렌을 쓰기 때문에 메탄올 농도를 50%까지 높여 고효율 전지를 만드는 방법을 제시하였음[13].
- 지금까지 초고용량 캐패시터 물질로 높은 비면적을 가지는 활성 탄소들이 주로 사용되었으나, 많은 수의 기공을 가지는 탄소나노튜브는 비면적 $1500 \sim 2400 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 활성탄소 전극으로 이루어진 초고용량 캐패시터의 비축전용량은 $7\text{F}/\text{g}$ 이상으로, 탄소나노튜브를 이용한 전극은 화학적 안정성과 독특한 기공구조, 낮은 전기 저항 등의 장점으로 DMFC의 전극에서의 불안정한 전류밀도 등을 안정화시킬 수 있을 것으로 기대됨[14].

다. 백금 촉매 대응기술 개발

- DMFC에서 백금촉매를 사용하는 이유는 백금촉매가 메탄올의 상온 전기화학반응을 일으킬 수 있기 때문에 수소개질기를 생략할 수 있기 때문이지만, 백금은 고가의 귀금속이므로 실용화의 발목을 잡는 이중적인 상황을 만들어 놓음. 향후, DMFC 전지 본체 가격이 수십 달러 정도로 낮아지더라도, 백금촉매의 가격 비중은 43%에 이르기 때문에 한계를 맞게 될 것임.
- 연료전지의 실용화를 위해서는 무엇보다 백금촉매 사용비중을 낮추는 것이 매우 중요함. 표 2는 백금 입자의 크기를 3.4nm 에서 1.5nm 로 줄임으로써, 산술적으로 담지 능력이 2.3배 정도 증가함을 보여줌(백금 소모량 23배 감소), 한편, 전극에서의 백금이 뭉치는 것을 구조적으로 막아 미세화를 유지시키는 것은 NEC에서 활용했던 탄소나노혼(CNH)이 한 예임.

- 백금은 메탄올의 강산화 분위기를 견디거나, 화학반응의 활성 촉매 측면에서 최상의 재료이나, CO나 HCO(또는 COH)의 표면 피복에 의해 촉매활성을 저하시켜 과전압을 높이는 역할도 하고 있으므로, 이의 해결을 위해 Pt에 Ru, Re, Mo, Sn, Os, Ir 등을 첨가시키는 연구가 진행되어왔음. Ru 첨가하는 경우는 전위는 백금보다 낮지만, -OH(기)를 만들어 백금 위의 피독물 산화를 돕는 것으로 알려져 효과가 있어, Pt와 Ru의 사용비율을 1:1로 할 경우, DMFC에서 Pt사용량을 5g Pt/kW로까지 줄일 수 있음.
- 그러나, 현실적으로 백금을 대체할만한 촉매를 찾기가 쉽지 않지만, 백금 합금중에는 백금 합금중에는 산소환원 반응에 더 효과적으로 나타남. 그 이유는 전자적 효과, 음이온과 물흡착에 의한 산소흡착의 차이, 백금-백금 원자간 거리, 소결 안정성에서 측정된 성능 개선, 표면 거칠기 향상 등으로 보는 경향이 있음(현재 연구중임).
- 고성능 전극 촉매의 기준은 좁은 입도 분포, 균일한 조성, 높은 합금화, 카본 담지체에 대한 고분산성 등이 있음. 이 중에서 Ru를 첨가한 합금이 가자 높은 활성치를 보이며, CO의 탈착에도 기여하는 것으로 알려져 있다. 그것은 백금격자 사이로 루테튬이 침투하는 과정(백금의 격자간격을 줄이는 과정)이 일산화탄소의 내성에 중요한 작용을 한다는 것을 의미함. 그러나, Pt-Ru 촉매는 Co와 같은 불안정한 화합물을 흡착하는 원소가 없어, 이 점을 보완하고자 W나 Mo같은 원소를 도입하게 됨. 산성분위기에서 WO₂나 WO₃와 같은 산화물 형태로 안정하게 존재하고 이들은 물 분자의 수산화 이온을 흡착하여 이 이온을 백금 위치에 흡착된 메탄올 잔류물로 전달하는 역할을 수행함.
- 최근에는 Pt-Ru/C 담지 촉매에 대한 연구가 활발히 이루어짐. <표 3-2>에는 Pt 단독으로 사용했을 때와 Pt에 Mn, Ru을 섞은 2상 합금일 경우, 그리고, Pt-Ru에 Mo나 W를 첨가했을 때의 전극에서의 셀전압과 활성비교값을 나타내고 있음.
- 백금 대체 촉매재료로 NiZr과 같은 전이금속, 전이금속 산화물, 텅스텐 금속 등이 거론되고 있는데, 이들은 백금의 활성을 따라가기는 부족함. 최근에 도시바사는 CNF(carbon nano fiber)를 전극담지체로 사용했으며, Pt-Fe-N/C를 대용 촉매로 개발하고 있음.

[표 2] 백금입자의 크기에 따른 입자수, 표면적, 단위면적당 금속담지량

Size of nanoparticle [nm]	Number of atoms per particles	Specific surface area [m^2/g]	Metal loading [mg/cm^2]
3.4	1362	82	1.55
3.0	936	93	1.26
2.5	542	112	1.05
2.2	369	127	1
2.0	227	140	0.9
1.7	164	170	0.75
1.5	117	186	0.68

자료 출처: KISTI 보고서 [15]

[표 3] Pt 및 Pt의 2상 또는 3상 합금의 셀전압 및 활성 비교값

	Pt	Pt-Mn	Pt-Ru	Pt-Ru-Mo	Pt-Ru-W
셀전압(mV)	150	150	230	240	250
활성비교값	1.0	1.0	1.5	1.6	1.7

셀전압: 전류값 $100mA/cm^2$ 에서의 셀전압, 활성 비교값: Pt의 셀전압으로 규격화,
 Pt-Ru: E-TEK사 제품, 귀금속 담지량: $0.4 mg/cm^2$

자료 출처: 참고 문헌 [16]

3 이슈 제기 및 분석

|산업화를 위한 기술적 과제

- 휴대용 연료전지 산업의 활성화를 위해서는 다음과 같은 기술적인 과제를 해결해야 할 것이다.
 - 연료전지의 콤팩트화(작고 취급이 간편해야 함)
 - 제품 단가 하락을 위한 백금촉매 대응 기술의 개발
 - 메탄올의 크로스오버 억제를 통한 고효율 전극 시스템 개발
 - 전류용량(밀도)을 증가시켜 사용시간의 증대
 - 제품 단가의 지속적인 하락
 - 탄소나노튜브 소재의 고효율 전극 시스템 적용
 - 전극설계 최적화와 MEMS 기반을 활용한 대량생산의 실현
 - 메탄올의 신뢰성 있는 유통경로 확보
 - 휴대용 소형 연료전지의 표준화(전원 및 연결시스템 등)
 - 리튬이온 이차전지와 연계시스템 확보 및 killer application 발굴
 - 사용시의 안전성 확보(필요시 안전장치 마련)
 - 저온에서의 연료전지 특성저하를 방지할 기술 개발.

가. 관련산업의 성장과 역할 분석

- 리튬이온 이차전지에 대체될 수 있는 연료전지를 미국, 일본, 유럽과 한국의 대기업 등에서 개발하고 있는데, DMFC는 휴대폰, 노트북 PC, 비디오 카메라와 같은 빠른 재충전이 필요한 분야가 우선 집중해야 할 수요처임. 우선, 상용화를 위한 제품의 규격화는 필수적임. 노트북 PC나 모바일 폰용 DMFC 시스템의 경우 각각 15~30W active system, 0.1~1.5W passive system이 적당함. 최근 일본에서는 노트북과 휴대기기에 사용될 소형 연료전지에 대한 표준화 작업을 진행되고 있으며, 메탄올 처리에 대한 관련 규제가 풀리고, 시장이 형성 여건이 진전되면 선점할 준비태세에 이미 와있음.
- 휴대용 IT 정보기기용 전체 소형전지 시장에서 연료전지가 차지하는 비중은 2010년에 약 12%(25억불 규모), 2020년엔 약 30%를 차지가 예상되고 있고, 2010년 이후에는 리튬이온 이차전지와 다른 차세대 전지(연료전지 포함)와 치열한 경쟁을 벌일 것으로 보임. 그것은 휴대용 소형 연료시장의 최대 수요처인 IT 모바일 정보기기들은 고기능화 Display의 대면적화, 제품군의 다양화 등 해마다 폭발적인 성장과 함께, 고밀도, 고출력 전지의 수요도 함께 증가할 것으로 예측됨. 성능과 가격 경쟁력을 갖춘 연료전지의 출현은 IT 정보기기 산업 발전에 큰 시너지 효과를 나타낼 것임.

나. 향후 개발 방향과 고려사항

- 본 이슈보고서의 주요 내용인 고효율 전극 설계, 전극용 탄소소재 개발, 백금 촉매 대응기술 개발이 차세대 연료전지의 콤팩트화와 고기능화를 위해 필요한 기술적 이슈들이고 연구개발 방향의 큰 줄기임. 앞서 분석한 것과 같이, 고효율 전극설계에서는 MEA 최적설계, 크로스오버를 억제하기 위한 조직 및 연료공급 구조 개선, MEMS를 활용한 마이크로 전지의 대량 생산에 의한 가격 경쟁력 확보가 중요한 변수임.
- 전극용 탄소재료 개발에서는 현재의 다공성 탄소재료의 제조방법을 개선하는 것 뿐만 아니라, 탄소나노튜브 또는 변형체들의 활용으로 백금촉매의 활용을 극대화시키는 방법을 연구해야 하며, 백금 촉매 대응기술 개발에서는 백금 입자를 최대한 미세화시켜 소모량을 최소로 하는 것과 백금과 다른 금속의 합금 촉매 개발, 그리고, 백금을 포함하지 않는 새로운 재료의 개발이 중요함.
- 세계 각국은 미래의 부가가치 창출을 가져올 원천기술을 개발하고 시장을 선점하기 위해 지금도 치열한 경쟁을 벌이고 있으며, 차세대 전지인 휴대용 연료전지는 미래의 부가가치를 창출할 10대 아이템의 하나인 에너지 분야의 중요한 기술임. 연료전지는 고효율 에너지 전환시스템일 뿐만 아니라, 환경보호 및 개선을 위한 청정에너지이므로 더욱 중요한 연구 개발 테마임.

참고문헌

1. <http://fuelcell.kist.re.kr/teams/fuelcell/>
2. <http://www.samsungsdi.co.kr/>
3. <http://www.lgchem.co.kr/>
4. <http://www.casio.com/>
5. Fuel cell for portable power, Darnell group, 2003(p.144)
6. 이원용, 김병선, '휴대용 연료전지의 시장 및 동향', KETI 주간전자정보, 5(15)
7. N. T. Nguyen and S. H. Chan, J. Microthch. Microeng. 16 (2006) R1
8. W. Qian et al., J. of Power Sources, 154 (2006) 202
9. R. Hahn, S. Wagner, A. Schmitz and H.Reichel, Journal of Power Sources, 131 (2004) 73
10. S. Motokawa, M. Mohamedi, T. Momma, S. Shoji and T. Osaka, Electrochemistry Communications, 6, (2004) 562.
11. 이영석, '다공성 탄소', 물리학과 첨단기술, 2004, 18
12. <http://www.nec.com/>
13. 矢野?濟研究所(Yano Research Institube Ltd.), 'カ"[ボンナノチュ]"[ブの可能性と將來予測2004'
14. C. Liu, and H.-M. Cheong, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) R231
15. 소대섭, 강상규, 최원춘, 박용기, 우성일, 김희영, '차세대 연료전지', KISTI 보고서, 2005. 12.
16. S. A. Lee et al., J. Electrochem. Soc.. 149(10), (2002) A1299

저자소개

▶ 정 우 석

- 공학 박사
- 현, 한국전자통신연구원 선임연구원
- 하이닉스 반도체 선임연구원(1998~2001)

▶ 한국과학기술정보연구원 동향정보분석팀