

직접 개미산 연료전지 개발을 위한 연구 현황

1. 서론

최근 휴대용 전자기기의 발달로 고출력 휴대용 전원의 수요가 급증함에 따라 2차 전지를 대체할 수 있는 환경친화적 고효율 연료전지에 관한 연구가 폭발적으로 진행되고 있다. 여러 가지의 연료전지 중에서 2차 전지를 대체할 목적으로 개발되고 있는 연료전지는 직접 메탄올 연료전지 (Direct methanol fuel cell; DMFC), 초소용 개질기가 부착된 고분자 전해질 연료전지 (Polymer electrolyte membrane fuel cell; PEMFC) 등이 있는데 이중 직접 메탄올 연료전지는 에너지 밀도가 높은 액체 연료인 메탄올을 직접 연료전지에 주입하여 연료극에서 직접 산화 반응을 일으켜 구동되는 연료전지이다. 따라서 개질기가 필요 없고 시스템이 간단하여 소형화가 가능하다는 장점을 가지고 있기 때문에 휴대용 전원으로 가장 많은 주목을 받으며 연구 개발되어지고 있다. 하지만 직접 메탄올 연료전지는 연료인 메탄올이 전해질을 투과하여 공기극 측으로 이동하는 cross-over 현상이 일어나 연료전지의 성능과 수명을 저하시키는 기술적 문제점을 가지고 있다. 또한 연료인 메탄올이 인체에 유해한 물질이기 때문에 개발 후에도 사용 규제의 강화 등 많은 어려움이 예상된다. 이에 따라 최근 개미산 (Formic acid), ethylen glycol, dimethyl ether 등 메탄올의 단점을 극복할 수 있는 연료를 직접 산화 연료전지에 응용하려는 연구가 시작되고 있다. 이 중 개미산은 메탄올에 비해 에너지 밀도가 낮지만 식용으로 사용될 수 있는 인체에 무해한 물질이다. 또한 개미산은 수용액 상태에서 수소 이온과 formate anion으로 해리되기 때문에 개미산 자체가 전해질로 사용될 수 있으며 formate anion과 전해질 막 표면에 존재하는 ion cluster 사이의 반발력 때문에 개미산의 crossover도 매우 적다는 장점을 가지고 있다. 표 1에는 직접 개미산 연료전지의 장단점을 나타내었다. 이러한 두드러진 장점들 때문에 직접 개미산 연료전지를 휴대용 전원용으로 개발하려는 노력이 시작되었으며 점차 많은 연구자들이 이에 관심을 나타내고 있다. 이에 따라 최근 연구 개발이 시작된 직접 개미산 연료전지의 연구 개발 현황들을 알아보는 것이 연료전지 개발에 있어 필요할 것으로 생각되며 여기서는 직접 개미산 연료전지의 기본 원리 및 구조 그리고 연구 현황을 간략히 알아보려 한다.

표 1. 직접 개미산 연료전지의 장단점 (직접 메탄올 연료전지와 비교)

장점	단점
<p>높은 평형 전위 (1.45V)</p> <p>낮은 연료 cross-over</p> <p>인체 무해</p> <p>높은 반응성</p>	<p>낮은 에너지 밀도 (1.740 Wh/kg)</p>

2. 직접 개미산 연료전지의 원리와 구조

직접 개미산 연료전지의 기본 원리는 그림 1에 나타낸 바와 같다. 즉, 연료극에서는 식(1)과 같이 전기화학적 반응에 의해 개미산이 산화되어 이산화탄소, 수소이온, 그리고 전자가 생성된다. 연료극에서 생성된 수소 이온은 고분자 전해질 막을 통해 공기극으로 이동하며, 공기극에서는 식(2)와 같이 산소와 수소이온 그리고 전자가 반응하여 물을 생성시키게 된다. 한편, 연료극에서 생성된 전자는 외부 회로를 통해 이동하면서 화학반응을 통해 얻어진 자유에너지의 변화량을 전기 에너지로 전환시키게 된다. 전체 반응식은 식(3)과 같이 개미산과 산소가 반응하여 물과 이산화탄소를 생성시키게 되며, 반응결과 1.45 V의 전위차를 발생시키게 된다.

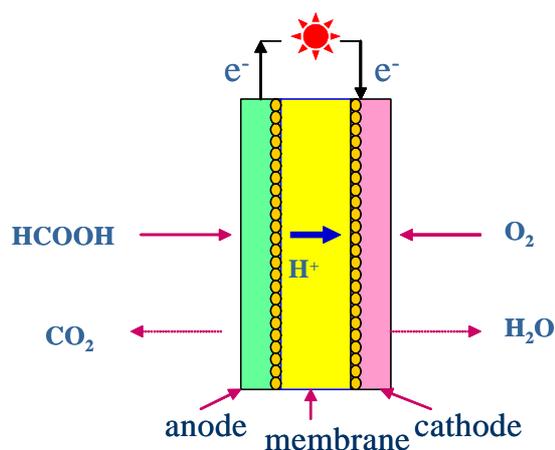
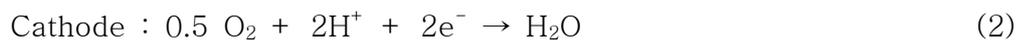
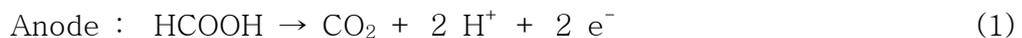


그림 1 직접 개미산 연료전지의 기본 원리

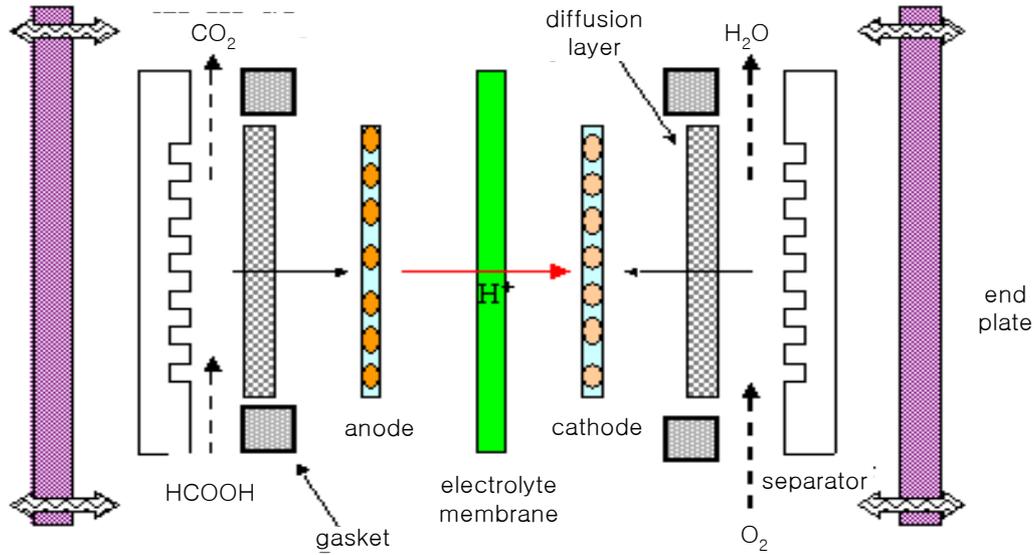
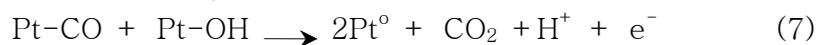


그림 2 직접 개미산 연료전지의 기본 구조

직접 개미산 연료전지의 기본 구조는 그림 2에 나타난 바와 같이 고분자 전해질 막과 전극 (연료극, 공기극), 그리고 스택을 구성하기 위한 분리판 (separator)으로 이루어져 있다. 연료극에서는 개미산의 산화 반응이 일어나며 개미산의 산화반응은 두 가지 경로를 따른다고 알려져 있다. 직접 경로라고 불리는 반응 경로는 식 (4)에 나타난 바와 같이 개미산이 직접 산화하여 이산화탄소와 수소 이온을 만들어 일산화탄소 중간체를 생성하지 않아 촉매를 피독시키지 않고 반응이 빠르다. 반면에 간접 경로라고 불리는 산화 반응 경로는 식 (5) - (7)에 나타난 바와 같이 개미산의 dehydration에 의해 일산화탄소 중간체를 생성하며 촉매에 흡착된 일산화탄소 중간체는 촉매에 흡착된 OH기와 반응하여 이산화탄소를 생산한다. 하지만 연료전지가 작동되는 potential영역에서는 OH기가 Pt 촉매에 흡착되지 않기 때문에 일산화탄소 중간체는 촉매를 피독시켜 연료전지 성능을 저하시킨다. 따라서 직접 개미산 연료전지에 있어서는 간접 경로보다는 직접경로로 산화반응이 일어나게 하는 것이 필수적이다.



개미산의 산화 반응에 활성을 나타내는 촉매로는 단결정 [1-3] 및 다결정 Pt [4-5], Rh, Pd, Au [6] 등이 알려져 있으며 산화 반응 속도를 증대시키기 위하여 Ru [7], Cu [8], Ag [8], Ge [9], Sn [9], Pb [10], As [10], Sb [10], Bi [10], Se [11], Te [11] 등의 제3의 원소를 첨가하기도 한다. 이들 촉매들 중에 Pt/Pd 합금 [11] 또는 다결정 Pt 표면 위에 Pd를 침착시킨 촉매 [12-14]가 반응활성이 좋은 것으로 발표되었으며 최근 Au/Pd 합금 촉매도 활성이 좋은 것으로 발표되었다. 이와 같이 제3의 원소를 첨가함으로써 활성이 좋아지는 이유는 "third body effect"라고 불리며 제3의 원소가 일산화탄소의 흡착을 막아주기 때문이라고 알려져 있다.

직접 개미산 연료전지의 전해질 막은 anode에서 생성된 수소이온을 cathode쪽으로 이동시키는 통로를 제공할 뿐만 아니라 개미산과 산소가 전지 내부에서 거로 섞이거나 접촉하는 것을 방지하고 외부로 유출되는 것을 막는 가스킷 역할을 수행한다. 따라서 직접 개미산 연료전지에 사용되는 전해질 막이 갖추어야 할 요건은 1) 수소이온에 대한 전도성이 높아야 하며, 2) 전자 전도성이 없어야 하고, 3) 낮은 개미산 투과도를 가져야 하며, 4) 화학적, 기계적 안정성을 갖추어야 한다. 현재까지 발표된 직접 개미산 연료전지는 나피온 [15-16] 막 또는 PBI (phosphoric acid doped polybenzimidazole) [17]을 사용하였다. 나피온 막을 사용한 직접 메탄올 연료전지의 경우 메탄올의 crossover가 전지 성능과 수명을 크게 저하시켜 상용화에 큰 걸림돌이 되고 있지만 직접 개미산 연료전지의 경우에는 crossover가 메탄올의 경우보다 약 200배 이상 감소한다고 발표되었다 [18]. 이는 그림 3에 나타낸 바와 같이 수용액 상태에서 해리된 formate anion과 나피온 전해질 막 표면에 존재하는 ion cluster 사이의 전기적 반발력 때문이라고 알려져 있다.

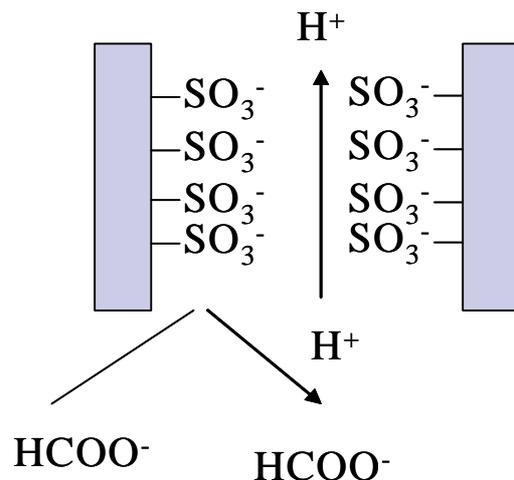


그림 3 전기적 반발력을 통한 개미산의 crossover 감소 원리

직접 개미산 연료전지의 공기극에서는 전해질 막을 통해 이동한 수소 이온이 공

기극으로 공급되는 산소와 환원 반응을 하여 물을 생성한다. 직접 개미산 연료전지의 공기극 반응은 고분자 전해질 연료전지나 직접 메탄올 연료전지의 공기극 반응과 동일하며 이들 연료전지와 마찬가지로 Pt를 촉매로 사용한다.

3. 직접 개미산 연료전지의 연구 개발 현황

직접 개미산 연료전지에 관한 연구는 최근에 시작되었기 때문에 아직까지 많은 연구 결과가 발표되어있지 않다. 1996년 미국의 Case Western Reserve University에서 PBI 전해질 막과 Pt 촉매를 사용하여 직접 개미산 연료전지를 제작하여 발표한 [17] 이후, 촉매에 관한 연구만 이루어지다가 최근 미국 국방부 산하 DARPA (Defense Advanced Project Research Agency) 프로젝트의 일환으로 University of Illinois에서 본격적으로 개발이 시작되었다. University of Illinois에서 개발하여 발표한 직접 개미산 연료전지는 nafion 전해질을 사용하고 나노 Pt 촉매위에 Pd를 전기화학적으로 침착시킨 Pt/Pd 촉매를 사용하였으며 상온에서 약 119mW/cm^2 그리고 60°C 에서 320mW/cm^2 의 우수한 성능을 나타냈다 [15-16]. 이러한 발표 이후, 최근에는 홍콩의 University of Hong Kong에서도 직접 개미산 연료전지의 개발에 참여하였다. 국내에서는 KIST와 충남대가 직접 개미산 연료전지를 개발하고 있으나 아직까지는 개발 초기 단계이다.

4. 결론

앞서 설명한 바와 마찬가지로 직접 개미산 연료전지는 직접 메탄올 연료전지에 비하여 높은 평형 전위와 반응성 그리고 낮은 crossover 등의 장점 때문에 높은 성능이 예상되고 있어 휴대용 전원으로 직접 메탄올 연료전지와 경쟁할 것으로 예상된다. 또한 개미산의 인체 무해성 때문에 직접 메탄올 연료전지가 사용되기 어려운 장난감과 같은 안전성이 철저히 요구되는 분야의 틈새시장도 기대되어지고 있다. 현재 직접 개미산 연료전지의 개발은 다른 종류의 연료전지에 비해 초기 단계에 있기 때문에 선진국과의 기술 격차가 상대적으로 작아 많은 관심과 지원이 있다면 기술의 우월성을 충분히 갖출 수 있다고 생각된다. 따라서 국내 연료전지 사회는 현재 연구 개발이 진행되고 있는 분야뿐만 아니라 새롭게 연구 개발되어지는 연료전지에 대해서도 많은 관심과 지원을 아끼지 말아야 할 것이다.

5. 참고 문헌

1. S. B. Brummer, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 1365.
2. A. Capon and R. Parsons, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 44 (1973) 1.
3. A. Capon and R. Parsons, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 45 (1973) 205.
4. J. Clavlier, R. Parsons, R. Durand, C. Lamy and J. M Leger, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 124 (1981) 321.
5. C. Lamy and J. M Leger, *J. Chim. Phys. Phys.-Chem. Biol.*, 88 (1991) 1649.
6. A. Capon and R. Parsons, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 44 (1973) 239.
7. H. A. Gasteiger, N. Markovic, R. Philip N Jr. and E. J. Cairns, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 1825.
8. A. H. Taylor, S. Kirkland and S. B. Brummer, *Trans. Faraday Soc.*, 67 (1971) 819.
9. S. Motoo and M. Watanabe, A. Capon and R. Parsons, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 69 (1976) 429.
10. M. Watanabe, H. Horiuchi and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 250 (1988) 117.
11. A. Capon and R. Parsons, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 65 (1975) 285.
12. M. J. Llorca, J. M. Feliu, A. Aldaz and J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 13 (1997) 6287.
13. M. Baldauf and D. M. Kolb, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 11375.
14. P. Waszczuk, T. M. Barnard, C. Rice, R. I. Masel and A. Wieckowski, *Electrochem. Comm.* 4 (2002) 599.
15. C. Rice, S. Ha, R. I. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski and T. Barnard, *J. Power Sources*, 111 (2002) 83.
16. S. Ha, C. A. Rice, R. I. Masel and A. Wieckowski, *J. Power Sources*, 112 (2002) 655.
17. M. Weber, J.-T. Wang, S. Wasmus and R. F. Savillnell, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) L158.
18. Y.-W. Rhee, S. Ha and R. I. Masel, *J. Power Sources*, 117 (2003) 35.