

미래형 연료전지

문성모, 정용수 | 한국기계연구원

1. 서론

화석연료의 고갈 및 가격 상승, 화석연료의 연소반응에 기인한 환경오염 및 지구 온난화 문제, 그리고 그에 따른 기후변화 협약 등은 청정에너지를 생산하는 연료전지의 개발을 절실하게 요구하고 있다. 연료전지는 전해질의 종류에 따라 알칼리 수용액을 사용하는 알칼리 연료전지 (alkaline fuel cell, AFC), 고분자 전해질을 사용하는 고분자 연료전지 (polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC), 인산을 전해질로 사용하는 인산형 연료전지 (phosphoric acid fuel cell, PAFC), 용융탄산염을 전해질로 사용하는 용융탄산염 연료전지 (molten carbonate fuel cell, MCFC) 그리고 고체산화물을 전해질로 사용하는 고체산화물 연료전지 (solid oxide fuel cell, SOFC) 등 보통 5가지로 나뉘어 진다. 이 중에서 액체전해질을 사용하는 연료전지는 AFC, PAFC 및 MCFC 이고, 고체전해질을 사용하는 연료전지는 PEMFC 및 SOFC이다^[1].

액체전해질을 사용할 경우 전해질을 함침 할 수 있는 다공성 matrix가 필요하며, 전해질에 의한 소재의 부식 및 전해질의 휘발성으로 인하여 시간에 따라 전해질의 양이 감소되는 문제가 발생할 수 있다. 고체전해질을 사용할 경우 액체전해질에서의 문제를 피할 수 있다. 즉 전해질을 담아두기 위한 지지체가 필요 없고, 전해질에 의한 부식 및 휘발성이 없어서 전해질의 감소가 일어나지 않는다. 그 외에도 고체전해질이 가지는 장점은 전극 내에 분산되어 있는 촉매표면과의 접촉을 쉽게 제어할 수 있어서 성능을 크게 증가시킬 수 있다는 점이 있다. 현재 개발되어 사용되고 있는 고체전해질로는 수소이온 전도성 고분자 전해질과 산소이온 전도성 산화물의 두 종류가 있다. 고체 고분자전해질은 내부에 수분이 존재해야만 충분한 이온전도도를 나타내므로 100℃ 이하에서 사용되고 있으며, 산소이온 전도성 고체산화물 전해질은 600℃ 이상의 고온에서 충분한 이온전도도를 나타내므로 사용 가능한 온도가 고온으로 제한되고 있다.

작동온도가 낮을 경우 사용가능한 촉매가 백금계의 귀금속으로 제한이 되는 단점을 가지고 있으며, 작동온도가 고온일 경우 사용가능한 소재가 고가의 세라믹으로 제한된다는 점과 열응력에 의한 스택의 불안정성 등의 단점들을 가지고 있다. 따라서 고성능 연료전지의 상용화를 앞당기기 위해서는 액체 전해질의 문제를 극복하고 또한 저온과 고온의 작동 온도에서 나타나는 문제들을 해결할 수 있는 중온형 고체전해질의 개발이 필요하다. 현재 많은 연구자들이 중온에서 작동 가능한 다양한 고체 형태의 소재들을 연구하고 있으며, 이를 미래형 연료전지로 분류하여 본 기고에서 다루고자 한다. 또한 본 기고에서는 현재 많은 발전이 이루어진 AFC, PAFC, MCFC, PEMFC, SOFC 및 DMFC 이외에 현재 기초연구단계에 있으면서 미래에 큰 영향을 미칠 것으로 예상되는 새로운 연료전지

들에 대해서 정리해 보고자 한다.

2. 미래형 연료전지의 종류

현재 연료전지를 연구하는 연구자들에게 주어진 과제는 기존의 동력원과 경쟁할 수 있는 제조가격과 유지비용이 드는 연료전지를 개발하는 것이다. 이를 위한 접근방법으로는 성능 대비 제조원가를 낮추는 방법과 저가의 연료로 작동 가능한 연료전지의 개발하는 방법 등 2가지가 있다. 성능 대비 연료전지의 제조원가를 낮추는 방법으로는 같은 소재를 사용할 경우 구조를 바꾸어 성능을 향상시키거나 제조공정을 개선하여 제조원가를 낮추는 방법이 있으며, 다른 소재를 사용할 경우에는 저가의 소재를 개발하거나 고성능의 소재를 개발하여 사용하는 방법이 있다. 저가의 연료로 작동 가능한 연료전지의 개발은 현재 많은 연구자들에 의해서 개발 중에 있다. 미래형 연료전지를 제조 가격 대비 성능을 높이는 관점에서는 고성능 수소연료전지로 그리고 저가의 연료를 사용한다는 관점에서는 저가 연료형 연료전지로 구분하여 그림 1에 나타내었다. 또한 각 연료전지의 연구 개발에 대한 접근방법과 그에 속하는 연료전지의 종류를 그림 1에서 보다 자세하게 구분하여 나타내었다.

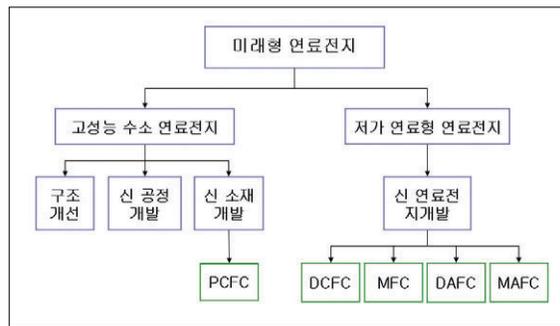


그림 1. Classification of fuel cells being developed.

고성능 연료전지 개발의 관점에서 실현 가능한 미래형 연료전지로는 수소이온전도성 고체전해질 연료전지 (Protonic Conducting Fuel Cell, PCFC)가 있다. PCFC의 경우 고체전해질을 사용하므로 액체전해질의 단점이 없으며, 또한 작동온도가 100°C ~ 600°C의 중온으로 기존의 고체고분자 전해질이나 고체산화물 전해질의 단점을 극복할 수 있을 것으로 예상되는 연료전지이다.

저가 연료형 연료전지로 현재 개발되고 있는 미래형 연료전지로는 고체탄소를 연료로 하여 직접 산화시키는 직접탄소 연료전지 (Direct Carbon Fuel Cell or Direct Coal Fuel Cell, DCFC), 미생물을 이용하여 생화학 연료로부터 전기에너지를 얻는 미생물 연료전지 (Microbial Fuel Cell, MFC), 금속을 연료로 사용하는 금속/공기 연료전지 (Metal Air Fuel Cell, MAFC) 및 알코올 종류를 연료로 하는 직접알코올 연료전지 (Direct Alcohol Fuel Cell, DAFC) 등이 있다. 알코올과 유사한 연료로는 다이메틸에테르를 연료로 사용하는 직접다이메틸에테르 연료전지 (Direct Dimethyl Ether Fuel Cell, DDMEFC)와 개미산을 연료로 사용하는 직접개미산 연료전지 (Direct Formic Acid Fuel Cell, DFAFC) 등이 있다.

2.1 수소이온전도성 고체전해질 연료전지 (Protonic Conducting Fuel Cell, PCFC)

수소이온 전도성 전해질에서 이온 전도는 크게 두 가지의 기구로 일어난다. 첫 번째는 free-proton mechanism 으로 전해질의 격자 내에서 음이온들의 사이를 proton이 움직이는 형태이며, 두 번째 이온 전도기구는 vehicle mechanism 으로 수소이온이 다른 화학종에 의해서 운반되는 형태로 나타난다. 액체상태의 전해질에서 나타나는 수소이온의 전도는 대부분 vehicle mechanism에 의해서 나타나는 반면, 고체상태의 전해질에서 나타나는 수소이온의 전도는 vehicle mechanism과 free-proton mechanism 두 가지 모두에 의해서 나타날 수 있다^[2].

수소이온전도성 고체전해질은 크게 세 가지 종류로 나눌 수 있다.

첫 번째는 고체내부에 액체를 포함하거나 액체와 같은 구조의 부분이 포함되어 있거나 혹은 물로 구성된 층이 존재하는 전해질들이다. 그 예로는 수화물로 덮여 있는 고체입자들과 고분자 전해질, phosphonate 등이 있으며 vehicle mechanism 에 의해서 수소이온의 전도가 일어난다. 유사액체상을 포함한 고체전해질의 경우 보통 내부에 존재하는 물이 100°C 이하에서 쉽게 소멸되는 특징이 있다.

두 번째 수소이온전도성 고체전해질의 종류는 물을 포함하고 있지만 수소이온의 위치가 결정학적으로 고정된 전해질이다. 유기 또는 무기 수화물이 이 종류에 속하며, CsHSO₄와 같은 고체산(solid acids)과 hydroxide, oxyhydroxide, hydroxycarbonates 와 같은 염기성(bases) 고체 등이 있다. 이 물질들은 격자 내부에 존재하는 수소이온 vacancy나 interstitial 등에 의해서 수소이온이 이동되는 특성을 나타내며, 보통 200°C 이하에서 dehydrated 되는 특징을 나타낸다. 그러나 종류에 따라서 200°C 이상에서도 안정한 고체산이나 hydroxide 및 oxyhydroxide 등도 있다.

세 번째 수소이온전도성 고체전해질은 본질적으로 내부에 물을 포함하지 않은 고체물질로서, 주위의 수증기나 수소 gas와 반응하여 이동이 가능한 interstitial 수소이온을 내부에 생성시키는 산화물이나 phosphates, sulfates, halides, sulfides 등이 있다. 이들은 처음부터 물질을 구성하는 성분으로 존재하는 수소가 아니라 외부로부터 들어온 수소이온을 이용하므로 수소이온이 빠져나가더라도 격자가 그대로 유지되며 또한 고온에서도 수소이온 전도성을 유지시키는 특징이 있다.

그림 2는 다양한 전해질에 대한 수소이온 전도도를 온도에 따라 나타낸 그림이다. 인산이나 염산과 같은 액체전해질을 비교적 저온에서 매우 높은 수소 이온전도도를 나타내고 있다. 반면에 산화물 종류는 고온에서 수소이온 전도성을 나타내며 이온전도도는 액체전해질이나 고분자 전해질 Nafion에 비해서 비교적 낮은 값을 나타내고 있다. 그림 2에서 분홍색 역삼각형으로 표시된 부분은 가장 바람직한 구간으로 평가되는 특성영역으로 고온과 저온의 작동온도가 가지는 단점을 피할 수 있는 영역이다. 현재 많은 연구자들에 의해서 그 영역에 존재하는 신 물질을 발견하기 위한 연구가 진행되고 있다.

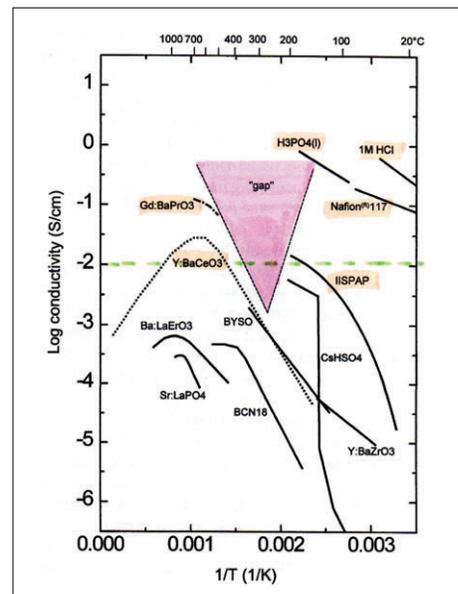


그림 2. Selected literature data for proton conductivity as a function of inverse temperature^[2].

그림 2에서 보면 고체 전해질의 경우 온도가 증가함에 따라 수소이온전도도가 어느 정도 증가하다가 어느 이상의 온도 이상에서는 오히려 감소로 반전되거나 사용이 불가능해지는 현상이 나타난다. 온도증가에 따라 수소 이온 전도도가 오히려 감소되는 경우는 수소이온 운반자 역할을 하던 물이 빠져나가거나 수화물의 분해로 수소이온 전도에 필요한 물의 양이 감소되기 때문이다. 그림 2에서 또한 특징적인 것은 IISAP(imidazole-intercalated sulfonated polyaromatic polymer)의 경우 고체이면서 100 ~ 200°C에서 10 mS/cm의 수소 이온전도도를 나타내며, CsHSO₄은 140°C 이상에서 급격한 수소 이온전도도의 증가를 나타낸다는 점이다. 그러나 IISAP나 CsHSO₄ 모두 200°C로 온도를 올리면 용해되거나 불안정하여 전해질로 사용되기 어렵게 된다^[2].

수소이온전도성 고체산화물은 주로 perovskite-type이며, 대표적인 물질로는 SrCe_{1-x}MxO_{3-a} 또는 BaCe_{1-x}MxO_{3-a} 등이 있다. M의 자리에는 rare earth elements들이 들어간다. 그 외에 KTaO₃나 CaZrO₃, BaZrO₃, SrZrO₃ 와 같은 Doped zirconates 등이 있다. 산화물에서 수소이온이 생성되는 반응은 다음과 같다^[3,4].



즉 물이 산화물 내부에 존재하는 산소공공에 들어가고 주위에 존재하는 산소원자와 결합을 이루어 두개의 OH 결합을 만들고, 이때 생성된 OH•에서 H•가 이동하여 전도에 기여하게 된다.

수소이온전도성 고체전해질을 전해질의 작동온도에 따라 구분하면 100°C 이하, 100 ~ 190°C, 190 ~ 350°C 및 350°C 이상에서 작동하는 전해질로 구분할 수 있다.^[5] 100°C 이하에서 수소이온전도성을 보이는 고체전해질은 수산화물, sulfophenyl phosphonates, sulfonated elastomers, heteropolyacids 등이 있으며 자세한 특성을 표 1에 나타내었으며, 100 ~ 190°C 에서 수소이온전도성을 보이는 고체전해질은 표 2에 나타내었다. 190 ~ 350°C 에서 수소이온전도성을 보이는 고체전해질은 α-Zr(HPO₄)₂ 와 γ-ZrPO₄[O₂P(OH)-C₆H₄-P-O(OH)₂]nH₂O 등이 있고, 350°C 이상에서 작동하는 전해질로는 Perovskite형 산화물 종류가 있다.

2.2 직접탄소 연료전지 (Direct Carbon Fuel Cell or Direct Coal Fuel Cell, DCFC)

직접탄소 연료전지는 1896년 William Jacques에 의해서 처음으로 개발되었다. 그러나 Jacques의 기술은 그 후 1939년까지 다른 실험자들에 의해서 재현되지 못했으며, 1973년에 이르러서야 SRI(Stanford Research Institute)의 Robert Weaver에 의해서 성공적으로 재현될 수 있었다. 이후 1990년대 중반 SARA(Scientific Applications & Research Associates, Inc.)에서 수산화나트륨 전해질을 이용한 DCFC에 대하여 연구를 시작했고, 1990년대 말에는 LLNL(Lawrence Livermore National Laboratory)에서 용융탄산염 전해질을 이용한 DCFC에 대한 연구를 시작하였다.

DCFC는 기본적으로 액체 중에 분산된 탄소입자가 애노드에서 직접 산화반응을 일으키고 이때 생성된 전자들은 캐소드에서 공기 중 산소의 환원반응에 의해서 소모되는 전지반응으로 구성된다. 그림 3은 LLNL에서 개발되고 있는 탄산나트륨 전해질을 이용한 DCFC를 대략적으로 나타낸 그림이다. 애노드 쪽으로는 입자형태의 탄소가 전해질 내로 공급되고, 캐소드 쪽으로는 공기가 공급된다. 전해질을 통한 이온의 이동은 나트륨 이온에 의해서 일어난다. 자세한 산화·환원반응은 다음과 같다.

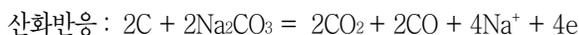
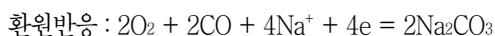


표 1. Proton conductivity and activation energy for some representative materials at room temperature.

Proton conductor	σ (S cm ⁻¹)	E_a (eV)
<i>Three-dimensional structure</i>		
H ₂ Sb ₄ O ₁₁ · 3H ₂ O	2 × 10 ⁻³	0.42
HSbO ₃ · 2H ₂ O	3 × 10 ⁻³	0.20
Tin-mordenite	10 ⁻²	
<i>Layered structure</i>		
β'' -NH ₄ (H ₃ O) _{0.66} A1 _{10.34} Mg _{0.66} O ₁₇	3 × 10 ⁻⁵ –1 × 10 ⁻³	0.27–0.31
H ₂ Ti ₄ O ₉ · 1.2H ₂ O	10 ⁻⁴	
HUO ₂ AsO ₄ · 4H ₂ O	5 × 10 ⁻³	0.27
HUO ₂ PO ₄ · 4H ₂ O	5 × 10 ⁻³	0.35
H ₃ Sb ₃ P ₂ O ₁₄ · 10H ₂ O	4 × 10 ⁻³	0.33
HSbP ₂ O ₈ · 10H ₂ O	10 ⁻²	
α -Zr(HPO ₄) ₂ · nH ₂ O ^a	10 ⁻⁴	0.3
γ -Zr(PO ₄)(H ₂ PO ₄) · 2H ₂ O ^a	3 × 10 ⁻⁴	0.24
α -Zr sulfophenylphosphonate	1.6 × 10 ⁻²	0.20
γ -Zr sulfophenylphosphonate	1 × 10 ⁻²	0.21
<i>Hydrated oxides</i>		
SnO ₂ · 2H ₂ O	4 × 10 ⁻⁴	0.20
Sb ₂ O ₅ · 5.4H ₂ O	7.5 × 10 ⁻³	0.16
<i>Heteropolyacids</i>		
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ · 28H ₂ O	2 × 10 ⁻²	0.4
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ · 29H ₂ O	8 × 10 ⁻²	0.15–0.25
<i>Sulfonated polymers^b</i>		
S-PBI ^c	1 × 10 ⁻²	–
S-PEEK-1.6 ^d	3 × 10 ⁻²	–
NAFION [®]	5 × 10 ⁻²	0.22
<i>Impregnated membranes</i>		
polyacrylamide · 2.4H ₃ PO ₄	1.1 × 10 ⁻²	–

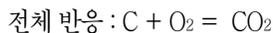


위의 산화. 환원 반응에서 특징적인 것은 탄산나트륨이 이온전도성 전해질로 사용될 뿐만 아니라 직접 산화반응

표 2. Proton conductivity of some representative materials in the operating temperature range of 100 ~ 190℃.

Proton conductor	T(°C)	%r.h.	σ (S cm ⁻¹)
α -Zr(HPO ₄) ₂ · H ₂ O ^a	100	97	1.5 × 10 ⁻⁴
SiO ₂ · 0.33 α -ZrP	100	97	3 × 10 ⁻³
α -Zr(HPO ₄) ₂ · pyrazole	120	0	1.4 × 10 ⁻⁶
γ -Zr(PO ₄)(H ₂ PO ₄) · 2H ₂ O	100	95	3 × 10 ⁻⁴
α -Zr sulfophenylphosphonate	100	60	1 × 10 ⁻²
	180	0	1 × 10 ⁻⁵
γ -Zr sulfophenylphosphonate	100	95	5 × 10 ⁻²
	150	80	1.3 × 10 ⁻²
Nafion [®]	100	100	1.6 × 10 ⁻¹
	150	75	5 × 10 ⁻²
S-PEEK-2.48 ^a	150	75	3 × 10 ⁻²
S-PEEK-1.6 ^b	100	100	5 × 10 ⁻²
	150	75	3 × 10 ⁻³
PAMA ⁺ H ₂ PO ₄ ⁻ 2H ₃ PO ₄ ^c	100	0	1 × 10 ⁻²
PBI. χ H ₃ PO ₄ ^d	190	11	4 × 10 ⁻²
CsHSO ₄	150	0	5 × 10 ⁻³

에 참여한다는 점이다. 탄소입자는 탄산나트륨 전해질 속에 분산되어 애노드로 공급된다. DCFC의 산화반응과 환원반응이 전기적 회로로 연결되어 형성된 전체 전지 반응은 다음과 같다.



즉, 탄소와 산소가 반응하여 이산화탄소가 만들어지며 그 과정에서 전기에너지와 열에너지가 발생하는 것이다. DCFC의 작동온도가 낮기 때문에 질소 산화물과 같은 유해물질의 발생하지 않는다.

그림 4는 SRI에서 발표된 DCFC의 구성을 개략적으로 나타낸 그림이다^[6]. 전해질과 캐소드 반응만 보면 SOFC와 유사하며, 애노드 쪽에서는 입자형태의 탄소 연료가 용융염에 섞여서 공급된다. 즉 캐소드에서는 산소의 환원반응에 의해 산소이온이 생성되고, 애노드에서는 CO와 CO₂가 생성된다. 전해질로는 YSZ가, 캐소드로는 LSM (Lanthanum Strontium Manganate) 그리고 전류집전체로는 금속 코일이나 금속망이 이용되고 있다.

DCFC는 현재 세계적으로 기초연구가 진행되고 있는 초기상태의 연구단계에 있으며, SRI에서 세운 연구계획을 보면 2009년에 10 kW의 DCFC 원형을 시험 가동하고, 2013년에는 500 kW급의 분산발전소를 세우고, 2020년에는 기존의 화력발전소를 대체하는 것으로 되어 있다^[6].

DCFC의 장점은 표 3에 나타난 것처럼 시설비가 저렴하며 구조가 상대적으로 간단하고 내구성이 좋다. 기존의

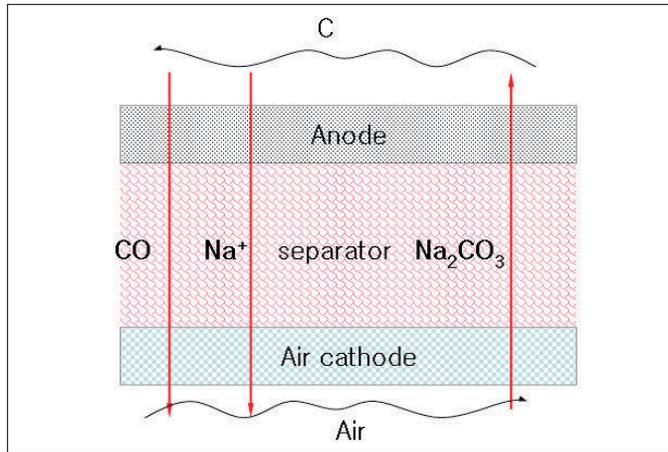


그림 3. Schematic representation of a DCFC using Na_2CO_3 electrolyte

발전소와 비교해서 투자비를 비료하면 표4에 나타난 것처럼 DCFC가 가장 저렴하다. 또한 저가의 석탄을 사용하므로 연료비가 저렴하고 35 ~ 60%의 전지 효율을 나타내는 수소연료전지에 비해 85 ~ 90%의 전지효율로 2배 정도 높다. 연료사용율도 매우 높고 반응생성물의 처리가 용이하다. 탄소를 직접 산화시키므로 개질기도 필요 없으며, 애노드에서는 고체 탄소를 연료로 사용하여 액체 전해질과 반응하므로 촉매가 필요 없으며 가스 밀봉도 필요 없다. 또한 구조가 수소연료전지에 비해 간단하다.

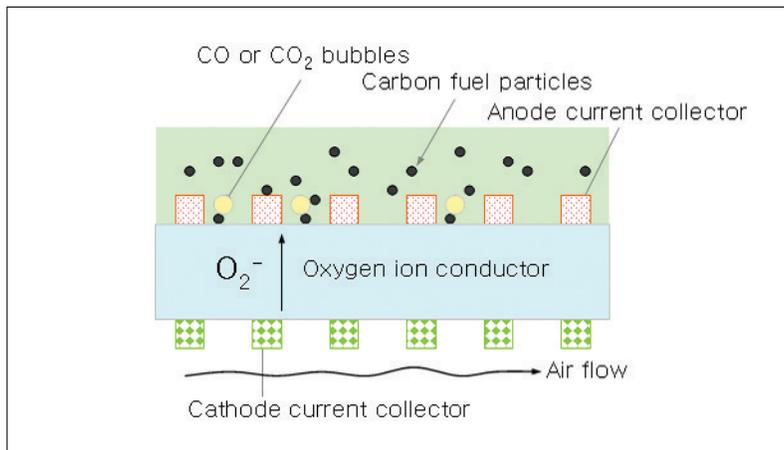


그림 4. Schematic representation of a DCFC using an oxygen ion conducting solid oxide electrolyte[a].

DCFC의 단점으로는 액체 전해질 또는 액체 전극을 사용하므로 금속부품의 부식 문제가 일어날 수 있고, 반응생성물인 이산화탄소나 황산화물의 집진장치가 필요하다는 점이 있다.

표 3. Cost comparison between DCFC and Coal-Fired Plant.

DCFC Capital Item	Cost (\$/kW)	Traditional Capital Item (Coal Fired Plant)	Cost (\$/kW)
		Coal receiving	48
		Coal handling	6
Coal receiving	50	Boiler	248
Coal handling/Clean	30	Electrostatic precip.	48
DCFC stack	200	Steam turbine	214
Power conversion	200	Cooling system	22
Power distribution	40	Water treatment	14
Control and Inst.	30	Power distribution	40
Miscellaneous	150	Controls and Inst.	22
Contingency	100	Flue Gas Desulfurization	112
Land, Permits, etc.	50	Miscellaneous	144
		Contingency	2
		Land, permits, etc.	50
Total	850	Total	850

표 4. Cost of plants.

Type of Plant	Plant cot(\$/kW)
DCFC	237
Microturbine	500
IC generator	500
Coal-fired	1000
Wind	1250
Solar	2000
H ₂ fuel cell	2000

2.3 미생물 연료전지 (Microbial Fuel Cell, MFC)

미생물 연료전지란 미생물 대사에서 생성된 전자를 이용하여 전기를 생산하는 미래형 연료전지로서 “Bacterial Battery”라고도 한다. 미생물 연료전지는 1962년 Davis와 Yarbrough가 연구결과를 처음 보고하였고, 1960년대 NASA에서 우주선 폐수처리를 위해 개발되기 시작했다. 산소를 호흡하는 일반적인 미생물의 경우 유기물을 분해하면서 발생한 전자를 세포막 내에서 산소에게 전달하는데, 이때 벤젠화합물과 같은 전자전달 매개체를 이용하여 전자를 전극으로 뽑아냄으로써 연료전지를 만들 수 있다. 그러나 벤젠화합물과 같은 전자 전달 매개체들은 가격이 비싸고 환경적으로 유해한 단점이 있다.

“슈와넬라” (Shewanella)라는 미생물은 철 이온을 전자전달자로 사용하기 때문에 철로 된 전극을 넣어 주면 미생물이 달라붙어 유기물을 분해하고 생성된 전자를 전극으로 보낸다. “로도페락스 페리에두센스” (Rhodospirillum rubrum)라는 미생물은 철 이온을 전자전달자로 사용하기 때문에 철로 된 전극을 넣어 주면 미생물이 달라붙어 유기물을 분해하고 생성된 전자를 전극으로 보낸다. “로도페락스 페리에두센스” (Rhodospirillum rubrum)라는 미생물은 철 이온을 전자전달자로 사용하기 때문에 철로 된 전극을 넣어 주면 미생물이 달라붙어 유기물을 분해하고 생성된 전자를 전극으로 보낸다.

Ferrireducens)라는 미생물은 산소를 사용하지 않고 글리코오스를 완전히 분해하며 24개의 수소이온과 전자를 유리하며, 전자전달매개체가 없이도 전자를 전극으로 전달한다. 표 5는 전자전달 매개체가 필요 없이 자연 발효반응물을 이용하는 MFC들의 예와 성능을 보여주고 있으며, 표 6은 다양한 전자전달매개체를 사용하는 MFC들의 예와 성능을 보여주고 있다^[7].

한편 미생물 연료전지의 원리를 이용하여 수소를 값싸게 제조하는 방법이 Penn State대학에서 개발되었다. BEAMR (BioElectrochemically-Assisted Microbial Reactor)로 명명된 이 장치는 박테리아를 이용하여 애노드에서 수소이온과 전자를 생성하고 캐소드에서는 수소가스를 생산할 수 있다. MFC와 다른 점은 캐소드 쪽에 산소가 공급되지 않으며 0.25 V의 약한 전압을 전극사이에 가한다는 점이다. 이러한 반응기기를 하수처리에 이용하면, 물을 정화시킬 뿐만 아니라 수소를 저렴하게 얻을 수 있는 장점이 있다. 즉, 물의 전기분해에 필요한 전압의 십분의 일 정도의 전압으로 수소를 생산할 수 있으며, 발효과정을 이용한 수소의 생산보다도 수소의 발생 효율이 더 높다^[8].

표 5. Examples of microbial-based biofuel cells utilizing fermentation products for their oxidation at anodes.

Microorganism	Nutritional substrate	Fermentation Product	Biofuel cell voltage	Biofuel cell current or current density	Anode
Clostridium butyricum	Waste water	H ₂	0.62V (at 1W)	0.8A (at 2.2V)	Pt-blackened Ni, 165cm ² (5 anodes in series)
Clostridium butyricum	Molasses	H ₂	0.66V (at 1W)	40mAcm ⁻² (at 1W)	Pt-blackened Ni, 85cm ²
Clostridium butyricum	Lactate	H ₂	0.6V (oc) ^d	120mAcm ⁻² (sc) ^e	Pt-black, 50cm ²
Enterobacter aerogenes	Glucose	H ₂	1.04V (oc)	60mAcm ⁻² (sc)	Pt-blackened stainless steel, 25cm ²
Desulfovibrio desulfuricans	Dextrose	H ₂ S	2.8V (oc)	1A	Graphite, Co(OH) ₂ impregnated (3 anodes in series)

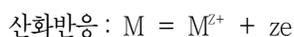
2.4 금속/공기 연료전지 (Metal Air Fuel Cell, MAFC)

금속/공기 연료전지는 연료로 반응성이 강한 Zn, Al, Mg, Ca과 같은 금속을 사용하고 전해질로는 수용액을 사용한다. 그리고 캐소드로는 다른 수소연료전지에서와 마찬가지로 공기전극을 사용한다. 금속/공기 연료전지는 금속/공기 배터리로도 불리어지며, 배터리와 연료전지의 중간 특성을 띤다. 금속연료가 전지 내부에 저장되며 산화 반응 생성물도 전지내부에 그대로 저장된다는 점에서 애노드 부분은 배터리와 유사하며, 산화제로는 전지 외부의 공기 중 산소를 이용한다는 점에서 캐소드 부분은 연료전지와 동일하다. 금속/공기 연료전지 중 현재 상업화가 어느 정도 이루어진 것으로는 Mg/Air, Al/Air 및 Zn/Air 연료전지가 있다.

표 6. Examples of microbial-based biofuel cells utilizing electron relays for coupling of the intracellular electron transfer process with electrochemical reactions at anodes.

Microorganism	Nutritional substrate	Mediator	Biofuel cell voltage	Current or current density	Anode
<i>Pseudomonas methanica</i>	CH ₄	1-Naphthol-2-sulfonate indo-2, 6-dichloro-phenol	0.5-0.6V (oc) ^d	2.8mA cm ⁻² (at 0.35V)	Pt-black 12.6cm ²
<i>Escherichia coli</i>	Glucose	Methylene blue	0.625V (oc)	-	Pt-390cm ²
<i>Proteus vulgaris</i> <i>Bacillus subtilis</i> <i>Escherichia coli</i>	Glucose	Thionine	0.64V (oc)	0.8mA (at 560W)	Reticulated vitreous carbon, 800cm ²
<i>Proteus vulgaris</i>	Glucose	Thionine	350mA (at 100W) ^b	3.5mA (at 100W)	Reticulated vitreous carbon, 800cm ²
<i>Proteus vulgaris</i>	Sucrose	Thionine	350mA (at 100W) ^b	3.5mA (at 100W)	Carbon
<i>Escherichia coli</i>	Glucose	Thionine	390mA (at 560W) ^b	0.7mA (at 560W)	-
<i>Lactobacillus plantarum</i> <i>Streptococcus lactis</i>	Glucose	Fe(III)EDTA	0.2V (oc)	90mA (at 560W) ^b	-
<i>Erwinia dissolvans</i>	Glucose	Fe(III)EDTA	0.5V (oc)	0.7mA (at 560)W ^b	-
<i>Proteus vulgaris</i>	Glucose	2-Hydroxy-1, 4-Naphthoquinone	0.75V (oc)	0.45mA (at 1kW)	Graphite felt, 1g(0.47m ² g ⁻¹)
<i>Escherichia coli</i>	Acetate	Neutral Red	0.25V (oc)	1.4mA cm ⁻² (sc) ^e	Graphite 100cm ²
<i>Escherichia coli</i>	Glucose	Neutral Red	0.85V (oc)	17.7mA (sc)	Graphite felt, 12g (0.47m ² g ⁻¹)
<i>Escherichia coli</i>	Glucose	2-Hydroxy-1, 4-Naphthoquinone	0.53V (at 10kW)	0.18mA cm ⁻² (sc)	Glassy carbon, 12.5cm ²

금속/공기 연료전지에서 일어나는 반응은 애노드에서는 금속연료의 산화반응이 그리고 캐소드에서는 공기중 산소의 환원 반응이 각각 아래의 식에서처럼 일어난다.





따라서, 반응이 진행됨에 따라 전극 내 금속연료 및 물의 소모가 일어나며, 반대로 금속이온과 수산화 이온이 생성된다. 연료가 다 소모되면 애노드와 전해질을 교체하여 계속 사용이 가능하다.

금속/공기 연료전지는 기존의 배터리에 비해 다양한 장점을 가지고 있다. 기존의 배터리에 비해 에너지 밀도가 수십 배 이상 높고, 기계적 재충전이 가능하여 빠르게 재충전 할 수 있으며, 유해한 부산물이 생성되지 않아 친환경적이며, 반응생성물은 재활용이 가능하다. 또한 전지의 수명이 길고, 가벼워서 소형화가 가능한 장점이 있다. 단점으로는 액체전해질을 사용하므로 금속 소재의 부식문제가 있고, 가격이 납축전지에 비해서 10배 정도 비싸다는 점이 있다. 또한 다른 연료전지들과는 달리 반응생성물들이 내부에 저장되기 때문에 이를 처리해야 하는 단점이 있다.

현재 금속/공기 연료전지에 대한 상용화 연구는 Al/air 연료전지의 경우 “Aluminium-Power, Inc.”에서, 그리고 Mg/air 연료전지의 경우 “EnvironPower”와 “Magpower Systems, Inc.” 등에서 이루어져 왔다. 금속/공기 연료전지의 용도로는 휴대전화나 노트북 컴퓨터 등 소형 전기전자 제품의 전원이나 캠핑사이트에서의 전력공급 및 하이브리드 자동차의 동력원, 그리고 잠수함이나 우주선의 동력원 등이 있다.

2.5 직접알코올 연료전지 (Direct Alcohol Fuel Cell, DAFC)

직접알코올 연료전지는 기체상태의 연료를 사용하는 수소연료전지와는 달리 액체상태의 연료를 사용하기 때문에 연료의 저장과 운반이 편리하며 안전성이 높다는 장점이 있다. 단점으로는 알코올을 직접 산화시키는 과정에서 생성되는 CO가 촉매표면에 붙어서 산화반응을 억제시키는 피독현상을 나타낸다는 점과 알코올 연료가 고분자 전해질을 통과하여 캐소드로 이동하는 cross-over 현상이 나타나 성능이 저하되고 수명이 짧아지는 점들이 있다. DAFC 용 알코올 연료로는 Methanol, ethanol, ethylene glycol, propanol 등이 있으며, 그 중에서 가장 활발하게 연구되고 있는 연료는 methanol 이다. 메탄올을 연료로 사용하는 연료전지는 직접메탄올연료전지(Direct methanol fuel cell, DMFC)로 따로 분류되어 휴대용 전자기기의 전원용으로 개발되고 있으며, 현재 국내·외 많은 기업들이 참여하여 휴대용 DMFC의 상용화 연구개발을 진행하고 있는 실정이다. DAFC 외에 액체상태의 연료를 사용하는 연료전지로는 직접다이메틸에테르 연료전지(Direct Dimethyl Ether Fuel Cell, DDMEFC)와 개미산을 연료로 사용하는 직접개미산 연료전지(Direct Formic Acid Fuel Cell, DFAFC) 등이 있다.

3. 맺음말

본 기고에서는 현재까지 많은 발전이 이루어져 있으며 잘 알려진 대표적인 6가지 연료전지(AFC, PAFC, MCFC, PEMFC, SOFC 및 DMFC) 이외에, 현재 국내에는 잘 알려져 있지 않거나 혹은 기초 연구단계에 있으면서 미래에 큰 영향을 미칠 것으로 예상되는 새로운 연료전지들에 대해서 정리해 보았다. 특히 앞으로 진행될 연료전지 연구개발의 방향을 이해하기 위하여 제조가격 대비 성능 향상의 관점에서 고성능연료전지로 그리고 저가의 연료를

사용한다는 의미에서 저가형 연료전지로 구분하였고 그 세부적인 접근 방법들을 정리하였다. 제조가격 대비 성능향상의 관점에서는 전극 및 스택의 구조개선과 이들을 빠르고 쉽게 제조할 수 있는 방법의 개발 및 신 전해질로 수소이온 전도성 고체전해질의 개발로 나누었고, 그 중 수소이온 전도성 고체전해질 연료전지(PCFC, protonic conducting fuel cell)에 대해서 자세하게 다루었다. 저가의 연료를 사용할 수 있는 미래형 연료전지에서는 가격이 가장 저렴한 석탄을 이용하는 직접탄소 연료전지(DCFC, direct carbon fuel cell)와 유기물을 연료로 사용가능한 미생물 연료전지(MFC, microbial fuel cell), 알코올 종류를 연료로 사용하는 직접알코올 연료전지(DAFC, direct alcohol fuel cell) 그리고 금속을 연료로 사용하는 금속/공기 연료전지(MAFC, metal/air fuel cell)로 구분하여 정리하였다. 이러한 지식을 바탕으로 연료전지의 진화방향을 이해하고 상용화에 빠르게 도달할 수 있는 신기술들의 개발에 큰 도움이 되기를 기대한다.

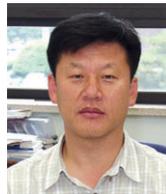
❁ 참고 문헌

- [1] A. Hamnett, 2003, "Handbook of Fuel Cells", Vol. 1, John Wiley & Sons Ltd., England, pp.36 ~ 43.
- [2] T. Norby, Solid State Ionics, 125, 1 (1999).
- [3] H. Iwahara, Solid State Ionics, 86-88, 9 (1996).
- [4] W. G. Coors, J. of Power Sources, 118, 150 (2003).
- [5] G. Alberti and M. Casciola, Solid State Ionics, 145, 3 (2001).
- [6] I. Balachov, presented in Direct Carbon Conversion Workshop, Palm Springs, Nov. 14, 2005.
- [7] Prof. Eugenii Katz의 홈페이지 (<http://chem.ch.huji.ac.il/~eugeniik/>)
- [8] Prof. B. E. Logan의 홈페이지 (<http://www.engr.psu.edu/ce/enve>).



문 성 모

· 한국기계연구원 표면기술연구원 선임연구원
· 관심분야 : 금속 표면처리, 연료전지
· E-mail : sungmo@kmail.kimm.re.kr



정 용 수

· 한국기계연구원 표면기술연구원 책임연구원
· 관심분야 : 양극산화, 생체재료, 연료전지
· E-mail : yejong@kmail.kimm.re.kr