

# 고분자 전해질 연료전지 기술개발 동향

조은애

한국과학기술연구원 연료전지연구센터

## 1. 서론

고분자 전해질 연료전지는 수소이온교환 특성을 갖는 고분자막을 전해질로 사용하는 연료전지로서 solid polymer electrolyte fuel cell (SPEFC), solid polymer fuel cell (SPFC), polymer electrolyte fuel cell (PEFC), 또는 proton-exchange membrane fuel cell (PEMFC) 등의 다양한 이름으로 불리고 있다. 다른 형태의 연료전지에 비하여 작동온도가 낮은 고분자 전해질 연료전지는 효율이 높고 전류밀도 및 출력밀도가 크며 시동시간이 짧은 동시에 부하변화에 대한 응답특성이 빠른 특성이 있다 [1, 2]. 특히 전해질로 고분자막을 사용하므로 전해질 손실이 없고, 기존의 확립된 기술인 메탄올 개질기의 적용이 가능하며, 반응기체 압력변화에도 덜 민감하다. 또한 디자인이 간단하고 제작이 쉬우며 연료전지 본체 재료로 여러 가지를 사용할 수 있는 동시에, 부피와 무게도 작동원리가 같은 인산 연료전지에 비해 작다. 이러한 특성이 외에도 다양한 범위의 출력을 낼 수 있는 장점이 있기 때문에 고분자 전해질 연료전지는 무공해 차량의 동력원, 현지설치형 발전, 우주선용 전원, 이동용 전원, 군사용 전원 등 매우 다양한 분야에 응용될 수 있다. 그러나 고분자 전해질 연료전지는 낮은 온도에서 작동되므로 폐열을 활용할 수 없고 고온에서 작동되는 개질기와 연계하기가 어렵다는 문제점이 있으며 전극촉매로 Pt를 사용하기 때문에 반응기체 내에서의 CO 허용치가 낮고 제조비용을 줄이기 위해서 촉매 함침량을 크게 낮추어야 하는 한계가 있다. 또한 전해질로 사용하는 고분자막의 값이 매우 비싸고 운전 중에 고분자막의 수분함량 조절이 어렵다는 단점이 있다.

고분자 전해질 연료전지는 원래 1960 년대에 Gemini 우주선과 같이 특수 목적으로 사용되었으나, 1980 년대 말에 이르러 무공해 차량의 동력원으로 활용될 것이 기대됨에 따라 다시 활기를 찾게 되어 현재 전세계적으로 이에 대한 연구개발이 활발히 진행되어 오고 있다. 특히 Green Round (기후변화협약)를 통한 CO<sub>2</sub>의 총량 규제, 저공해 자동차 의무 판매를 통한 자동차 배기가스의 규제 등이 압박해 오며 따라 각국의 자동차 회사들은 연료전지 자동차와 같은 무공해 자동차의 개발이 급박하게 되었다. 연료전지 자동차는 환경친화성, 연료효율성 및 연료공급 편리성을 겸비한 자동차로서 차세대 자동차 중에서도 가장 실용화의 가능성이 큰 것으로 평가되고 있다. 또한 자동차용 연료전지 시스템이 실용화될 경우 자동차로 인한 환경오염과 에너지 소비문제를 완화시켜 줄 수 있을 뿐만 아니라 건물 및 일부지역의 현지설치형 소규모 발전, 잠수함 및 이동통신 등과 같은 군수용 발전에 곧바로 활

용될 수 있다. 특히 고분자전해질 연료전지 스택 개발의 선두주자인 캐나다의 Ballard Power System는 Daimler-Benz 및 Ford와 함께 2008년까지 고분자전해질 연료전지를 이용한 무공해 자동차를 상업화할 예정으로 있다. 국내에서도 2010년 시장진입을 목표로 현대자동차가 KIST 등과 함께 80 kW급 고분자전해질 연료전지를 개발하고 있으며, 가정용 연료전지로 3 kW급 시스템을 GS Fuel Cell, Fuel Cell Power, 에너지기술연구원 등에서 개발하고 있다. 본고에서는 고분자전해질 연료전지의 기본원리, 구성요소 및 연구개발 현황에 대하여 소개하고자 한다.

## 2. 기본원리

고분자전해질 연료전지의 기본구조는 고분자전해질 막을 중심으로 양쪽에 다공질의 anode와 cathode가 부착되어 있는 형태로 되어 있으며 개략적인 구조는 Fig. 1과 같다.

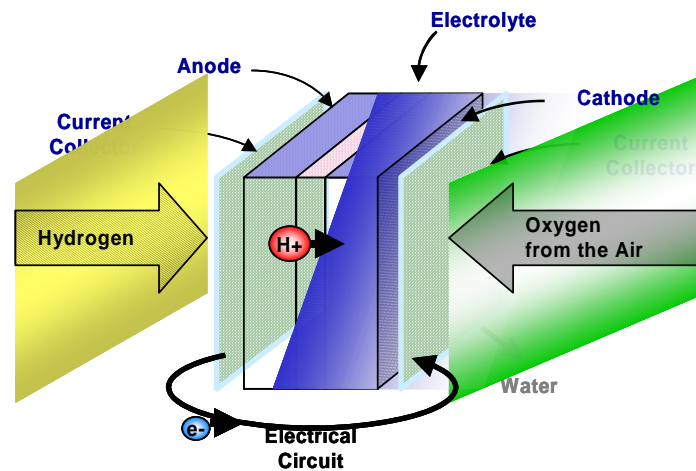
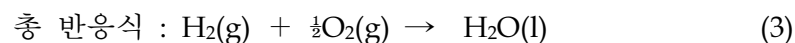
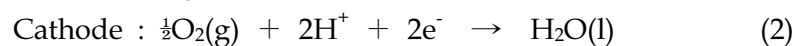
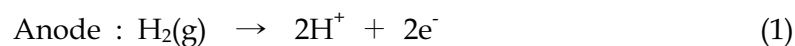


Fig. 1 Schematic diagram of the PEMFC operational principle.

Anode (산화전극 또는 연료극)에서는 연료인 수소의 전기화학적 산화가, 그리고 cathode (환원전극 또는 공기극)에서는 산화제인 산소의 전기화학적 환원이 일어나 이때 발생하는 전자의 이동으로 인해 전기에너지가 발생된다. 각 전극에서의 반응식과 총 반응식은 다음과 같다.



고분자전해질 연료전지 운전 시 반응온도는 전해질로 사용되는 고분자막의 열적 안정성과 이온전도도에 의해 결정되는데 보통 50~100 °C에서 작동된다. 반응기체의 압력은 상압에서 8 기압까지 가능하며 일반적으로 고분자막 양쪽 모두 같도록 유지하는데, 이것은 고분자막을 통한 반응기체의 crossover를 최소화하기 위한 것이다. 반응기체의 crossover는 전지의 전압을 강하시킬 뿐만 아니라 수소와 산소가 섞여 폭발 위험성을 증가시키게 된다.

### 3. 주요 구성요소 및 기술개발 이슈

고분자전해질 연료전지의 주요 구성요소는 고분자전해질 막과 전극 (anode, cathode), 그리고 스택을 구성하기 위한 분리판 (separator)으로 이루어져 있다. 특히 anode 와 cathode의 두 전극을 고분자전해질 막에 hot-pressing 방법으로 부착시킨 것을 고분자전해질 막-전극 접합체 (membrane-electrode assembly, MEA)라고 하는데, 이러한 MEA의 구성과 성능이 고분자전해질 연료전지의 핵심이라고 할 수 있다. 연료전지 스택 (stack)은 전기화학반응이 일어나는 단위전지 (single cell)를 수십, 수백개씩 적층함으로써 구성되는데, 단위전지나 스택은 구성요소간의 접촉저항을 줄이기 위하여 양쪽 끝판 (end plate)을 tie rod나 공기압으로 압착하게 되어 있다. 양쪽 끝판에는 반응기체의 출구 및 입구, 냉각수 순환구, electric power output 을 위한 connection이 설치되어 있다. Fig. 2는 이러한 Ballard의 고분자전해질 연료전지 스택 개념도를 나타낸 것이다. 실제 시스템은 이러한 스택 외에도 연료개질기, 공기압축기, 열 및 물 처리기, 전력변환기 등으로 이루어진다.

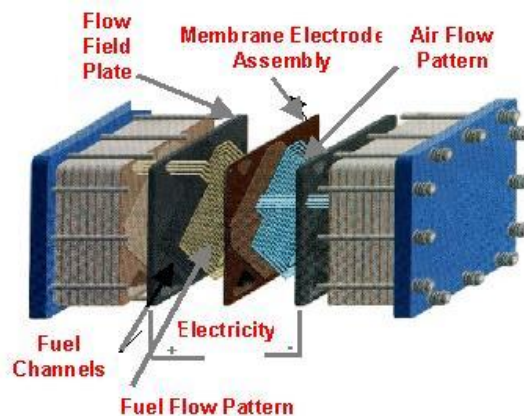


Fig. 2 Schematic diagram of the Ballard PEMFC stack.

#### 1) 고분자전해질 막

고분자전해질 연료전지의 전해질은  $H^+$ 를 전달하는 고분자 이온교환막을 사용한

다. 고분자막은 anode와 cathode 사이에서 수소이온의 전달체 역할을 하는 동시에 산소와 수소의 접촉을 막는 역할도 한다. 따라서 고분자 전해질 막은 수소이온 전도성은 높아야 하는 대신 전자의 전도성은 낮아야 하고 이온의 이동에 비하여 반응기체나 물의 이동이 적어야 하며 기계적 및 화학적 안정성을 가지고 있어야 한다. 현재 Du Pont에서 개발한 perfluorinated sulfonic acid 계통의 Nafion<sup>®</sup> 막이 주로 사용되고 있는데, 현재 개발되어 있는 고분자 전해질 막은 어느 정도 이상 수화되어야 수소이온 전도성을 나타낸다. 고분자막이 수분을 잃고 건조해지면 수소이온 전도도가 떨어지게 되고 막의 수축을 유발하여 막과 전극 사이의 접촉저항을 증가시킨다. 반대로 물이 너무 많으면 전극에 flooding 현상이 일어나 전극 반응속도가 저하된다. 따라서 적절한 양의 수분을 함유하도록 유지하기 위한 물관리가 매우 중요하다. 이는 전체 시스템을 복잡하게 할 뿐만 아니라 화학적 안정성 문제와 함께 고분자 전해질 연료전지의 운전온도를 100 °C 이하로 제한하는 원인이 된다. 이러한 문제들을 극복하기 위해 수분이 없어도 높은 수소이온 전도성을 갖는 고분자 전해질 및 130 °C 이상의 온도에서도 작동하는 고분자 전해질 개발이 진행되고 있다.

## 2) 전극

고분자 전해질 연료전지용 전극은 촉매층과 촉매층을 지지해 주는 지지체로 구성되어 있다. 지지체로는 다공성 탄소지 (carbon paper)나 탄소천 (carbon cloth)이 널리 쓰인다. 지지체는 촉매층을 지지해 주는 역할 외에도 반응기체를 촉매층으로 확산시켜주는 기체확산층 (gas diffusion layer) 역할, 촉매층에서 발생한 전류를 분리판으로 이동시켜 주는 집전체 (current collector) 역할, 생성된 물이 촉매층 밖으로 유출되게 하는 통로역할도 수행한다.

촉매물질로는 수소의 산화 및 산소의 환원반응에 적합한 Pt를 주로 사용한다. Pt는 촉매의 유효표면적을 크게 늘리기 위하여 2~5 nm 크기의 Pt 입자를 Vulcan XC-72R (Cabot)과 같은 미세한 탄소입자 표면에 입힌 supported Pt/C 촉매의 형태로 사용된다 [3]. 수소 외에 CO가 함유되어 있는 개질기 가스를 연료로 사용하는 경우 anode 쪽에 CO에 의한 Pt의 피독현상을 방지하기 위하여 Pt-Ru [4-6], Pt-Sn [7], Pt-Pd [8]와 같은 합금촉매를 사용하거나, Pb, Ru, Bi, Sn, Mo와 같은 금속물질을 Pt 상에 전기증착시켜 사용하기도 한다 [9].

Pt 함량의 경우 고분자 전해질 연료전지 전극 개발의 초기에는 Pt black을 사용하여 전극 단위면적당 촉매함량이 4 mgPt/cm<sup>2</sup>로 비교적 높았으나 [10], supported Pt/C 촉매를 사용함으로써 백금촉매의 함량을 약 0.4 mgPt/cm<sup>2</sup>로 낮추면서도 향상된 성능을 보이는 전극제조 방법을 개발하였다. 또한 앞서 언급된 향상된 공정들을 사용함으로써 0.1~0.15 mgPt/cm<sup>2</sup>의 낮은 백금함량으로도 우수한 성능을 보이는 전극제조 방법들도 [11, 12] 개발되었다. 그러나 여전히 Pt 또는 PtRu 계열의 귀금속 촉매는 고분자 전해질 연료전지의 가격을 높이는 요인으로 작용하고 있다. 따라서

현재 촉매사용량을 현재의 1/10 수준으로 낮추기 위한 연구와 함께 비귀금속 촉매 개발을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

### 3) 분리판

양극판 (bipolar plate) 또는 유로판 (flow field plate)으로 불리는 분리판 (separator)은 고분자 전해질 연료전지 스택의 핵심부품으로서 한쪽 면에는 anode용 가스유로가, 다른 쪽 면에는 cathode용 가스유로가 새겨져 있는 전기전도성 판이다. 분리판은 anode에서 생성된 전자를 다음 셀의 cathode 쪽으로 전도해주는 집전판 역할을 하며, MEA를 지지해주고, anode 및 cathode 쪽으로 각각 연료와 산화제를 공급해주는 통로를 제공해 주는 동시에, 전지운전 중에 생기는 물을 제거해주는 통로 역할을 한다. 따라서 분리판 재료는 전기전도도가 높고, 기체투과도가 낮으며, 기계적 강도가 우수하고, 화학적으로 안정해야 하며, 가볍고, 가격이 저렴해야 한다. 현재는 그래파이트를 기계적으로 가공하여 유로를 형성한 분리판이 대부분 사용되고 있는데, 가공이 어려워 가격이 비싸고 대량생산에 적합하지 않은 단점이 있다. 따라서 분리판이 요구하는 특성을 만족시키면서 제조단가를 낮추기 위해 금속 또는 탄소 분말을 몰딩한 복합재를 이용해 분리판을 개발하기 위한 연구가 진행되고 있다.

### 참고문헌

1. L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa, "Fuel Cell Systems", Plenum Press, New York, 1993.
2. K. Kordesch and G. Simader, "Fuel Cells and Their Applications", VCH, Weinheim, Germany, 1996.
3. I. D. Raistrick, in "Proceedings of the Symposium on Diaphragms, Separators, and Ion Exchange Membranes", The Electrochemical Society, 1986.
4. S. Swathirajan and Y. M. Mikhail, J. Electrochem. Soc., **138**, 1321 (1991).
5. A. Hamnett and B. J. Kennedy, Electrochim. Acta, **33**, 1613 (1988).
6. J. B. Goodenough, A. Hamnett, B. J. Kennedy, R. Manoharahn, and S. A. Weeks, J. Electroanal. Chem., **240** 133 (1988).
7. A. Aramata, I. Toyoshima, M. Enyo, Electrochim. Acta, **37**, 1317 (1992).
8. F. Kadirgan, B. Beden, J.-M. Leger, and C. Lamy, J. Electroanal. Chem., **142**, 171 (1982).
9. M. Shibata and S. Motoo, J. Electroanal. Chem., **229**, 385 (1987).
10. S. S. Penner, "Assessment of Research Needs for Advanced Fuel Cells", Pergamon Press, New York, 1986.
11. M. S. Wilson, U. S. Patent 5,211,984 (1993).
12. G. Sasi Kumar, M. Raja, and S. Parthasarathy, Electrochimica Acta, **40**, 285 (1995).