

고분자 전해질형 연료전지

고영태 · 이진홍

한국가스공사/연구개발원 부식 및 신에너지 연구실
(1992년 11월 30일 접수)

Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Y. T. Kho and J. H. Lee

Applied Electrochem. Div., Korea Gas Corp. /R & D Center
(Received November 30, 1992)

고분자 전해질형 연료전지(PEMFC)는 전해질로서 수소가 이온 교환 특성을 갖는 폴리머를 사용한 연료전지로서 다른 유형의 연료전지에 비하여 에너지 변환 특성이 우수할 뿐만 아니라 전력밀도 특성이 우수한 유형의 연료전지이다. 전해질 폴리머로서는 Perfluorosulfonate 멤브레인이 사용되고 있으며, 전지의 작동 원리는 인산형 연료전지와 동일하다. 본 총설 논문에서는 PEMFC의 작동 원리 및 기능상의 설명은 지양하고 고전력 밀도가 가능한 이유와 지금까지의 개발 역사 및 향후 개발 방향 등에 대해서 설명하고자 한다.

1. 고 전력밀도가 가능한 연료전지 기술

연료전지의 에너지 변환 효율 및 전력 밀도의 향상은 연료전지 기술 자체의 성패를 좌우할 수 있는 중요한 인자이다. 현재 기술적으로 가장 앞서고 있는 인산형 연료전지의 전기에너지 효율은 35~45% 정도로서 이론적으로 가능한 효율(80% 이상)에 크게 못 미치고 있는 실정이다. 또한 전력밀도도 상압형의 경우는 140mW/cm²로서 매우 낮으며 4~8기압의 가압형에서는 180~310mW/cm² 정도의 전력 밀도를 얻고 있다. 연료전지의 가격(capital cost)중에서 구성 재료(고밀도 흑연, 귀금속 촉매 등)가 차지하는 비중이 절대적일 뿐 아니라, 운전 가격(operation cost)의 대부분이 화학 연료 가격인 점을 고려해 볼 때 전력 밀도 및 변환 효율의 향상은 매우 중요하며 현재 많은 연구개발 노력이 집중되고 있다.

연료전지 발전 시스템에서 고 변환효율 및 고 전력 밀도를 달성하기 위해서는 다음과 같은 요건을 만족하여야 한다. 첫째로 활성화 과전압(activation over-

potential)이 낮아야 한다. 산소 환원 반응에 대한 이온 교환 전류 밀도 특성이 우수한 촉매를 사용하거나, 전기화학적 활성 면적을 극대화함으로써 활성화 과전압을 낮출 수 있다. 물질 전달에 의한 분극을 낮추는 것도 전력 밀도의 향상을 위해 매우 중요하다. 전극 및 전극-전해질 접합 구조를 적정화함으로써 반응물질과 생성물질의 전달을 용이하게 하여야 한다. 마지막으로 전지 저항에 의한 분극을 최소화하여야 한다. 전해질 층의 두께를 가능한 한 줄이거나, 이온 전도도가 우수한 물질을 이용함으로써 전지 저항을 줄일 수 있다.

일반적으로 이상에서 언급한 분극 정도는 전지의 작동 온도나 압력을 높임으로써 줄일 수 있다. 작동 온도를 높일 수 없는 연료전지(알카리형, 인산형, 고분자 전해질형)의 경우 가장 문제가 되는 점은 산소 환원 반응의 낮은 이온 교환 전류밀도인 반면, 고온 연료전지(용융탄산염형, 고체 전해질형)의 경우에는 물질전달 분극과 저항분극이 고효율화를 저해하는 주원인이다. 고 변환효율과 고 전력밀도를 동시에 달성

Table 1. Comparison of Pros and Cons of AFC and PEMFC System

	Pros	Cons
AFC	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Highly advanced technology ◦ Best electrode kinetics of oxygen reduction (low Tafel slope) ◦ High conductivity of the electrolyte ◦ Simple water removal 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Highly corrosive environment ◦ Needs matrix to hold electrolyte and it should be replenished ◦ Leak-proof seals in cells ◦ Slower electrode kinetics of hydrogen oxidation than PEMFC
PEMFC	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Absence of electrolyte-related problems ◦ Excellent electrode kinetics of hydrogen oxidation ◦ Fast electrode kinetics of oxygen reduction (compare to that in acids) ◦ Membrane has a high bubble pressure 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ High cost of membrane ◦ Difficult water management problem ◦ Lack of relevant technologies

할 수 있는 연료전지로 주목되고 있는 것은 고분자 전해질형(PEMFC) 및 알카리형(AFC) 연료전지 두 가지가 있다.

PEMFC 및 AFC의 전해질 물질인 수소 이온 교환 멤브레인이나 고농도의 KOH용액에서 산소 환원 속도는 산성용액 혹은 용융염 분위기에서의 그것에 비해 매우 빠를 뿐 아니라, 다공성의 가스 확산 전극재료가 용이하여 물질전달 분극을 극소화할 수 있다. 더욱이 PEMFC의 경우 전해질 층의 두께를 줄임으로써 저항 분극도 극소화할 수 있다는 장점이 있다.

IFC의 실험 결과에 의하면 AFC의 경우 전위가 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 1.0V ($8\text{A}/\text{cm}^2$ 에서는 0.5V)까지 향상될 수 있음이 보고 되었다[1]. PEMFC의 경우 전지전위는 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 0.9V 혹은 $6\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 0.5V 정도의 고성능화가 가능하다[2].

이상에서 살펴 보았듯이 다양한 연료전지 유형 중 높은 전력 밀도 ($>1\text{W}/\text{cm}^2$)를 달성할 수 있는 유형은 알카리형 연료전지(AFC)와 수소이온 교환 멤브레인형 연료전지(PEMFC) 두 가지이다. 두 가지 유형의 연료전지에 대한 장·단점을 Table 1에 요약하였다. 지금까지 IFC와 UTC를 중심으로 AFC에 대한 많은 연구노력이 있었으며, 관련된 기술도 PEMFC에 의해 훨씬 발달되어 있다[3]. AFC와 PEMFC에서 높은 전력 밀도가 가능한 이유는 이러한 전해질들에서는 촉매 표면에 음이온의 흡착이 거의 없어서 산소 환원 반응에 대한 장애 요소가 제거되기 때문이다.

멤브레인 전해질은 다른 전해질에 비교하여 많은

장점을 제공한다. 첫째로 부식성이 강한 액상의 전해질이 불필요하다는 점이다. 뿐만 아니라 제조 및 조립이 쉽고, 운전시에 발생할 수 있는 연료와 공기(순수 산소)의 압력차를 견딜 수 있는 능력이 액상의 전해질보다 우수하다는 점이다. 1960년대초의 GEMINI 우주선에 사용되었던 연료전지가 General Electric Co.에 의해서 제작된 PEMFC였음은 주지의 사실이다. 그러나 이 연료전지의 성능은 만족할 만한 것이 아니었으며, 멤브레인으로 사용되었던 polystyrene sulfonic acid 자체의 불안정성 때문에 이후의 우주선에는 AFC가 사용되게 되었다.

PEMFC에 대한 연구가 다시 활기를 띄게 된 것은 fluorinated carbon이 개발되면서 부터이다. Dupont사가 개발한 Nafion[®]의 경우 수소이온 전도도가 클 뿐만 아니라 물에 대한 용해도가 없으면서도 물의 폴리머로서의 조건을 갖추었다. 지금까지 PEMFC에 대한 연구개발 노력은 Ballard Technologies Inc.[4], Ergenics Power System Inc., Siemens, Los Alamos National Lab. 및 Texas A & M대학[5, 6] 등에서 꾸준히 추진되어 왔다.

2. 고 전력밀도 달성을 위한 전극 속도론적 기준

앞장에서 기술하였듯이 alkaline과 perfluorinated sulfonic acid polymer 전해질을 갖는 연료전지만이 높은 전력 밀도($>1\text{W}/\text{cm}^2$)를 달성할 수 있다. 그 이

유는 이러한 전해질 분위기에서는 전기화학 반응에 장애가 되는 음이온의 흡착이 거의 일어나지 않게 되고 따라서 산소 환원 반응에 대한 피독 현상이 최소화되기 때문이다. 더우기 이러한 전해질에서의 반응 속도는 수 A/cm²까지도 limiting current가 나타나지 않는다. 이러한 경우 전지전위(E)와 전류(i) 사이에는 다음과 같은 관계가 존재한다.

$$E = E_0 - b \log i - Ri \quad (1)$$

이 식에서 b는 산소 환원 반응의 Tafel 기울기이며, 첫번째 항은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$E_0 = E_r - b \log i_0 \quad (2)$$

여기서 E_r은 전기의 reversible potential이며 i₀는 산소 환원 반응에 대한 교환 전류 밀도이다. (1)식을 미분하면

$$\frac{dE}{di} = -\frac{b}{i} - R \quad (3)$$

전류 밀도가 낮을 때는 (3)식의 첫번째 항이 지배적이 되며 전위-전류밀도 Fig. 1에서 초기의 기울기(전류 밀도가 증가함에 따라 감소하는 기울기)를 나타낸다. 전류 밀도가 높아짐에 따라 두번째 항이 지배적으로 되며 Fig. 1의 직선 부위의 기울기가 된다. R을 결정짓는 인자들에겐 다음과 같은 요소들이 있다.

- (i) 전해질의 ionic resistance
- (ii) 전극들의 electronic resistance

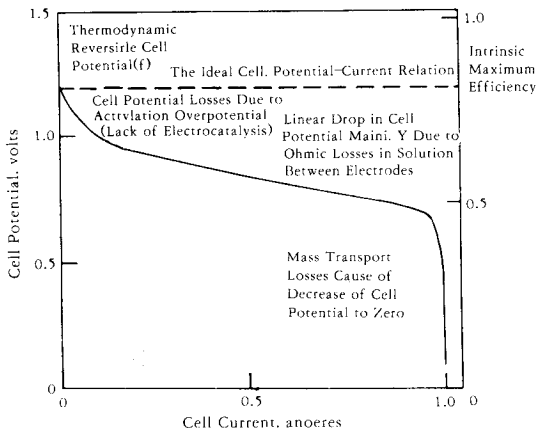
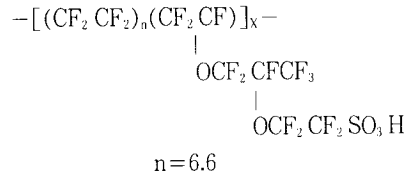


Fig. 1. Typical plot of cell potential vs. current for fuel cells, illustration regions of control by various types of overpotentials.

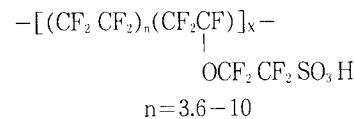
- (iii) 수소 전극의 charge transfer resistance
- (iv) 산소 전극의 charge transfer resistance

Fig. 1에서 보는 바와 같이 mass transport의 영향이 커지게 되면 전지 전위는 급격히 감소하게 되며 이러한 현상은 한계전류밀도 근처에서만 나타난다.

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 연료전지의 출력 특성은 산소환원 반응에 대한 Tafel 기울기와 전지의 ohmic overpotential이라는 두 가지 인자에 의해 지배됨을 알 수 있다. 여기서 이미 측정된 값들을 이용하여 고전력밀도를 달성하기 위한 조건들을 유추해 보기로 하자. 멤브레인 전해질에서 식(1)이 R값으로 최소로 보고되고 있는 값은 0.08Ωcm²(95°C at 5atm)이며 산소 환원에 대한 Tafel 기울기 0.06V/decade이다. 전지의 reversible potential(E_r)은 1.20V이다. 이와 같은 조건들로부터 주어진 전위-전류밀도 특성을 얻기 위해 필요한 속도론적 인자를 유추할 수 있다. 예를 들어서 3A/cm²에서 0.8V의 전위를 얻기 위해서는 식(1)과 (2)로부터 교환 전류밀도가 6.5×10⁻² Acm⁻² (based on the geometric area) 이상이어야 함을 알 수 있다.



DuPont's Nafion[®]



Dow Perfluorosulfonate Ionomers

Fig. 2. The skeleton structured of Dupont's Nafion[®] and Dow's perfluorosulfonate membrane.

3. PEMFC 기술의 발달 역사

PEMFC의 최초의 이용으로 기록되고 있는 것은 Gemini 연료전지이다. General Electric사에 의해 제작된 이 연료전지는 전해질 폴리머로서 Polystyrene

sulfonic acid를 사용하였으며 1kW용량이었다. 자체 무게는 30kg이었으며 10mA/cm²에서 0.5V의 성능을 나타내었다. 이 연료전지의 백금 함량은 4mg/cm²였다. 이 연료전지는 반응 생성물인 물의 처리에 문제가 있었을 뿐 아니라 H₂/air 시스템에서의 예상한 전류밀도보다 훨씬 낮은 전류에서 mass transport 분극을 나타내는 문제점이 지적되었다. PEMFC 기술에 있어서의 breakthrough는 전해질 폴리머로서 perfluorinated sulfonic acid가 사용되면서 부터이다.

Ballard Technology에서는 1.5kW급의 Nafion[®] membrane을 사용한 연료전지가 제작되었다. 이 연료전지의 최고 성능은 6A/cm²에서 0.5V로서 Gemini 연료전지에 비해 상당히 우수 성능이 입증되었다. 이 연료전지의 백금 함량 역시 4mg/cm²였으며 최근에는 Nafion[®] 대신 Dow membrane을 사용하여 5kW급 연료전지가 제작되고 있다.

1980년대말부터 독일의 Siemens사도 PEMFC 개발에 참여하여 Ballard Tech.와 유사한 성능의 연료전지 제작 기술을 보유하고 있다. PEMFC 운전에 있어서 가장 중요한 점은 반응 생성물인 물의 처리 문제이다. Ergenics Power System사의 200W급 PEMFC는 최초로 연료 및 멤브레인에 가습할 수 있는 internal transport 디자인을 갖추었다.

백금 함량을 1/10 정도로 낮춘 상태에서 PEMFC의 우수한 변환효율 및 고 전력밀도의 특성을 살릴 수 있는 디자인이 Los Alamos 국립 연구소에서 제안되었다. 이 연료전지의 백금 함량은 0.4mg/cm²이며, 성능은 2A/cm²에서 0.5V를 나타내었다. 이처럼 Pt-loading을 낮추고 우수한 성능을 얻기 위해서 다음과 같은 기술상의 개선이 이루어졌다.

(i) 전극 구조체 속으로 멤브레인 전해질을 침투시킴으로써 3상 계면 영역을 확대시킴.

(ii) 전극 구조체를 멤브레인의 glass-transition 온도 이상에서 약 15기압 정도로 hot-pressing시킴.

(iii) 수소 및 산소(또는 공기)를 pre-humidify 하되 humidification chamber의 온도를 fuel cell의 작동온도보다 10°C(수소) - 5°C(산소) 정도 높게 유지시켜줌.

(iv) 백금 촉매의 분포를 전극 전면에 집중되게 함으로써 active layer의 두께를 감소시켜줌.

(v) Equivalent weight가 작은 폴리머 전해질을 사용함으로써, 전해질의 전도도를 높이고 water retention효과를 제고함.

이상의 개선된 방법으로 현재 4atm H₂/5atm O₂ (at 95°C)의 조건에서 2A/cm², 0.62V의 성능이 얻어지고 있는 상태이다. 전위-전류 밀도 관계 plot에서 직선 부위의 기울기는 0.13Ωcm² 정도이다. 이처럼 높은 전류밀도를 얻을 수 있는 경우에 문제시되는 것은 mass transport효과이다. 일반적으로 멤브레인의 두께가 작아질수록 직선 부위의 기울기는 작아지며 mass transport limitation 효과도 감소하게 된다.

이러한 과정에서 재미있는 점은 Dow Chemical Co.에 의해서 개발된 새로운 멤브레인이다. Dupont사의 Nafion[®] 경우에 비해 Dow membrane은 Sulfonic acid group를 많이 가지고 있으므로 (lower equivalent weight) 전해질로서의 전도도도 우수할 뿐 아니라, water retention 능력도 우수하다(Fig. 1 참조).

4. 향후 연구 방향

PEMFC에서 에너지 변환 효율과 전력 밀도의 손실을 초래하는 주요 인자는 산소 전극에서의 activation overpotential이다. 일반적으로 전극내의 Pt 함량이 커질수록 전지는 우수한 특성을 나타내나 경제적인 측면을 고려하여 Pt 함량을 높이는 대신 Pt 이용효율을 극대화시킬 수 있는 방안이 필요하다. Cyclic voltammetry법 등으로 측정된 현재의 Pt 이용률은 약 10% (0.4mg/cm² loading의 경우) 정도이나 이를 2배 정도 증대시키는 방법이 연구되고 있다. 이같은 방안으로서는 많은 비율의 Pt가 Carbon(예, 40% Pt/C)에 존재하게 하여 전극 전면에 localize시키는 방법과 전해질 멤브레인을 vacuum-impregnation시켜 깊숙히 전극 구조체 속으로 침투시킴으로써 3상 계면의 면적을 증대시키는 방법들이 연구되고 있다. 백금 대체촉매로서 높은 교환 전류 밀도를 갖는 합금 촉매도 매우 가능성이 있는 분야이다. 인산형 연료전지에서 우수한 산소 환원 특성을 기록한 Co, Cr 또는 Pt 합금들이 검토해 볼만한 것들이다.

물질전달 및 전지저항에 의한 과전압을 최소화하는 것도 PEMFC의 효율적인 운전을 위해서 매우 중요하다. 실험 결과에 의하면 H₂/O₂ 시스템과 비교하여 H₂/air 시스템에서의 직선 부위 기울기가 50% 이상 증가할 뿐 아니라 mass limiting current가 빨리 나타나는 것으로 알려져 있다. 이러한 문제점의 개선을 위해 전지 요소들에 대한 최적화가 이루어져야 할 것

이다. 현재 이를 위해 연구되고 있는 점들은 전극내의 Teflon 함량을 변화시키는 방법, 보다 얇은 확산층을 갖는 전극을 이용하는 방법 및 전극 제조시에 proton conductor를 첨가시키는 방법들이 시도되고 있다.

이 밖에도 향후 연료로서 methanol을 사용하게 될 것에 대비하여 CO 등의 불순물에 대한 촉매 영향도 연구되어야 할 점이다. 최근에 selective oxidation법에 의해 methanol 개질 연료에서의 CO함량을 100ppm까지 낮출 수 있게 되었으나, 이 정도의 CO도 백금에 피독 현상을 유발하게 된다. 이러한 관점에서 CO 피독을 일으키지 않는 합금촉매(e.g Pt-Rh) 혹은 oxide support의 개발이 필요하다. 이러한 촉매나 oxide support의 개발은 direct reforming을 가능하게 할 수 있다는 점에서도 매우 흥미로운 점이다.

참고문헌

1. S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 41c(1989).
2. K. Prater, in D. G. Lovering(ed.) "Fuel Cells-Groove Anniversary Symposium", 1989, Elsevier, London, p. 239(1990).
3. J. K. Stdman, Abst, 1985 Fuel Cell Seminar, Courtesy Assoc., Washington D. C., p. 138(1985).
4. D. Watkins, D. Kirecks, D. Epp, and A. Harkress, Proc. 32nd Annual Power Sources. Conf., Cherry Hill, NJ, June 9-12, The Electrochem. Soc. (1986).
5. S. Srinivasan, E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, and A. Redondo, *J. Power Sources*, **22**, 359(1988).
6. E. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, and S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.*, **251**, 275(1988).