한국수소 및 신에너지학회 논문집(2007.12), 제18권 제4호
*Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*(2007.12), Vol. 18, No. 4, pp. 439~445

# 고온형 고분자전해질연료전지용 MEA 개발 및 응용

**임태훈*†, 김형준***
*한국과학기술연구원 연료전지연구단

# Development and Application of High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells

**Tae-Hoon Lim*†, Hyoung-Juhn Kim***
**Fuel cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1 Hawolgok-dong Sungbuk-gu Seoul 136-791, Korea*

## ABSTRACT

Proton exchange membrane Fuel Cells(PEMFCs) have been spotlighted because of their broad potential application for potable electrical devices, automobiles and residential usages. However, their utilization is limited to low temperature operation due to the electrolyte dehydration at high temperature. High temperature PEMFC operation offers high CO tolerance and easy water management. This review presents development of high temperature(120~200℃) PEMFC. Especially, PEMFC which is based on acid-doped PBI membrane is discussed.

**KEY WORDS** : high temperature proton exchange membrane fuel cell(고온형 고분자전해질연료전지), membrane electrode assembly(고분자전해질 막 전극 접합체), polybenzimidazole(폴리벤지미다졸), acid-doping(산도핑), fuel cell stack(연료전지 스택)

## 1. 서 론

에너지가 고갈되고 각종 환경오염에 따른 문제점들이 갈수록 심화되어감에 따라 새로운 형태의 에너지원에 대한 요구가 점점 늘어가고 있다. 이 때문에 근래 연료전지에 대한 관심이 높아지고 있는데, 특히 여러 종류의 연료전지 중에 고분자전해질연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)에 많은 관심이 집중되고 있다. 이는 고분자전해질연료전지가 다른 종류의 연료전지에 비해 높은 효율, 높은 출력밀도(power density), 빠른 응답속도 그리고 비교적 낮은 온도(10~200℃)에서 운전할 수 있어서 주택용, 휴대용, 자동차용 등의 전원으로 응용할 수 있기 때문이다.

고분자전해질연료전지는 고분자전해질 막과 전극(연료극, 공기극), GDM(gas diffusion medium),

†Corresponding author : twlim@kist.re.kr

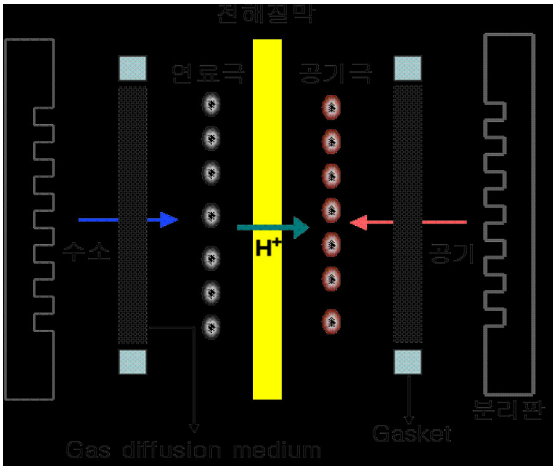



Fig. 1 Main Components of a Unit Cell

분리판(separator), gasket 등의 부품으로 이루어진다. 연료극과 공기극의 두 전극을 고분자전해질막에 부착시킨 것을 MEA(고분자전해질 막 전극 접합체, membrane electrode assembly)라고 하며, 이러한 MEA를 GDM과 분리판 사이에 삽입하여 단위전지(unit cell)를 제작하게 된다(Fig. 1). 연료전지 스택은 전기화학반응이 일어나는 MEA 한 개와 GDM, 분리판 각각 한 쌍으로 이루어진 단위전지를 반복 적층함으로써 제작할 수 있는데, MEA의 활성 면적(active area: 촉매가 도포되어 실제로 산화와 환원의 전기 반응이 일어나는 면적)과 단위전지의 적층 숫자에 따라 출력 용량이 결정된다. 활성 면적이 커지면 스택의 전류가 증가하며, 단위전지의 적층수를 늘리면 스택의 전압이 커져 높은 전력량을 산출할 수 있다.

고분자전해질연료전지는 이용되는 온도에 따라 크게 저온형과 고온형으로 나뉘어질 수 있다(Table 1). 저온형과 고온형 고분자전해질연료전지에 있어서 가장 커다란 차이점은 해당 연료전지 구동온도에서 높은 프로톤 전도도를 가지기 위해 이용되는 전해질막이 매우 상이하다는 것이다. 저온형 고분자전해질연료전지의 경우에는 sulfonic acid가 고분자의 주쇄나 측쇄에 붙어있는 구조를 가지는 술폰화 고분자전해질이 막으로 이용된다.

Table 1 Differences between Low and High Temperature PEMFC

| | Low Temp. | High Temp. |
|---|---|---|
| Operation Temp. | up to 120℃ | 100 ~ 120℃ |
| Electrolyte | Sulfonated Polymer | Acid-doped PBI |
| Cell Performance @0.6V ($H_2$/air) | 1200mA/cm$^2$ | 500mA/cm$^2$ |

저온형 고분자전해질연료전지의 대표적인 전해질로는 Nafion 계열의 perfluorosulfonated 고분자가 주로 이용된다(Fig. 2). 이들 고분자들은 0.08S/cm 이상의 높은 이온전도도를 가지며, 100% 가습 조건에서 20MPa 이상의 기계적 강도를 지닌다. 또한 연료와 공기에 대한 투과도가 낮으며, 높은 치수 안정성을 가지는 것이 큰 장점이다. 세계적으로 유명한 DuPont, Asahi, 3M 등의 화학회사가 구조가 다른 고분자들을 제조하여 판매하고 있다(Fig. 2). 하지만 이들 고분자들은 물을 매개체로 하여 전도도를 유지하기 때문에 연료전지의 작동온도가 100℃ 이하로 유지해야 한다. 또한 상당량의 수분이 공급되어야 하며 이렇게 과다하게 공급되는 수분을 효과적으로 제거해야 하는 문제점을 가지고 있다. 이러한 저온형 고분자전해질연료전지의 단점을 해결하기 위해 120℃ 이상의 온도에서 이용할 수 있는 고온형 고분자전해질연료전지가 근래 새롭게 연구되고 있다.

본 총설에서는 고온형 고분자전해질연료전지의

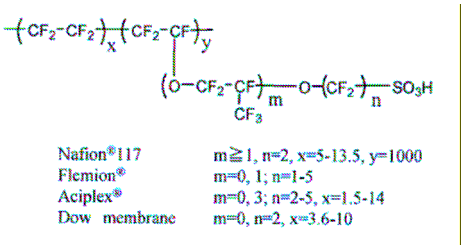



Fig. 2 Typical Perfluorosulfonated Polymers

장점 및 단점에 대해서 논하고, 고분자전해질연료전지에 있어서 가장 핵심 소재 부품인 전해질막의 제조 및 연구 진행 방향에 대해 알아보고자 한다. 또한 MEA와 같은 구성요소 및 응용 분야에 관한 현황을 함께 논하고자 한다.

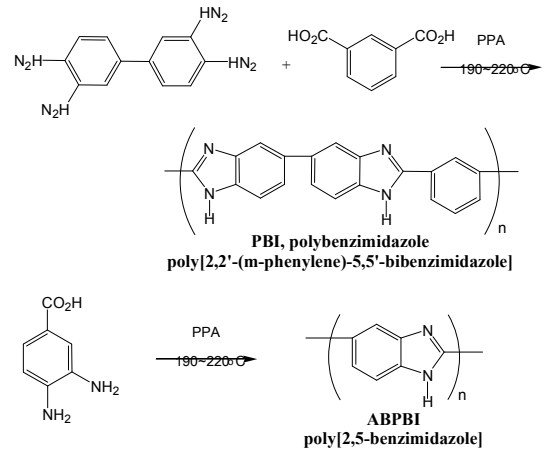
## 2. 고온형 고분자전해질연료전지의 구성요소

### 2.1 PBI 계열 전해질 합성 및 막 제조

고온형 고분자전해질연료전지에서는 주로 PBI (polybezimidazole) 계열의 고분자를 전해질막으로 이용한다. 대표적인 고분자인 poly[2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole] (PBI)와 poly [2,5-benzimidazole] (ABPBI)의 합성 방법 및 구조를 Scheme 1에 나타내었다. 이들 고분자는 3,3-diaminobenzidine과 같은 4개의 아민 작용기를 가진 모노머와 isophthalic acid나 diphenyl isophthalate와 같은 모노머 간의 축합 중합으로 제조된다[1-3]. 또한 ABPBI와 같이 하나의 모노머에 두 개의 다른 작용기를 동시에 가지고 있는 3,4-diaminobenzoic acid를 이용하여 고분자를 제조할 수 있다[4]. ABPBI는 단일 모노머 시스템이기 때문에 PBI에 비해 합성 방법도 간단할 뿐만 아니라, 최종 고분자의 기계적 강도도 우수한 장점을 가지고 있지만, 고분자의 결정성이 매우 높아 대부분의 유기 용매에 용해되지 않는 것이 큰 단점으로 알려져 있다.

PBI 계열의 고분자는 기존 고분자인 polyimide 보다 높은 내열성과 화학적 안정성을 지니고 있어 제조 초창기에는 주로 고내열성 및 고내식성 고분자로 각광을 받았다. 이후 미국 Case Western Reserve University의 Litt교수에 의해서 이들 고분자에 강산이 doping 되면 프로톤 전도도가 생기는 것이 발견되면서[5] 고분자전해질연료전지의 전해질막으로의 활용이 시작되었다.

대부분의 PBI 계열 고분자들은 높은 결정성에 의해 매우 낮은 용해도를 가지게 된다. 그러므로 일반적인 일원 용매 시스템으로는 고분자 용액을




Scheme 1 Synthesis of PBI Derivatives

얻을 수 없다. 현재까지 가장 널리 알려진 고분자막 제조 방법은 PBI powder를 LiCl와 DMAc의 혼합물에 고온 고압 상태 하에서 녹여 균일한 용액을 얻는 것이다[4]. 또 다른 방법은 PBI powder를 NaOH와 ethanol의 혼합물에 reflux 하여 용액을 얻는 것인데, 이 경우 NaOH의 농도는 약 3% 정도로 유지하는 것이 중요하다[6]. 위에서 언급한 두 가지 방법으로 고분자 용액이 얻어지면 이 용액을 유리나 테프론과 같은 substrate에 도포하고 과량의 용매는 고온에서 제거함으로 고분자막을 제조할 수 있다. 이 때 고분자막 내부에 존재하는 LiCl나 NaOH는 물로 여러 번 세척하여 제거해야 한다. 이 밖에 PBI powder를 $CF_3CO_2H$와 인산의 혼합물에 분산시키고 질소 분위기 하에서 reflux 하여 녹일 수 있는데, 이 경우 PBI의 분자량이 아주 높을 경우에는 고분자가 용매 시스템에 녹지 않는다는 단점이 있다[7,8].

위에서 언급한 방법으로 제조된 고분자막을 무기 강산 수용액에 일정시간 침지시켜 산이 doping된 전해질막을 제조할 수 있다. 여러 무기 강산의 종류 및 수용액 농도에 따른 프로톤 전도도는 Table 2에 나열하였다. 이들 전해질막은 PBI의 반복 단위당 3에서 4개의 강산 분자가 doping된 상태의 고분자들인데, 일반적으로 농도가 높은 산 수용액에 고분자막을 침지시키면 높은 doping양을

얻을 수 있어 높은 프로톤 전도도를 가지는 전해질막을 얻을 수 있지만 이로 인해 전해질막의 기계적 강도가 낮아지는 문제점이 있다[9].

앞에서 나열한 세 가지의 고분자막을 제조하는 방법은 PBI powder를 이용하여 전해질막을 제조하는 일종의 post-fabrication 방법으로 고분자를 합성하는 것과 막을 제작하는 두 개의 독립적인 절차로 이루어져 있어 제조 공정이 복잡하고 막 제조 비용 크게 증가하게 된다. 그래서 근래에는 고분자가 중합되어 있는 용액으로부터 직접 전해질막을 제조하는 in-situ 전해질 제작 방법이 새롭게 개발되었다. 미국 Rensselaer Polytechnic Institute의 Benicewicz교수가 제안한 방법이 현재 상업화에 성공한 in-situ 전해질막 제작 방법인데, 3,3'-diaminobenzidine과 isophthalic acid(혹은 terephthalic acid)를 polyphosphoric acid(PPA)에서 중합한 후 고분자 powder로 석출시키는 과정 없이 유리나 테프론과 같은 substrate에 도포하여 전해질막을 제조하게 된다. 이 때 고분자 중합 용매로 사용되었던 PPA는 공기 중의 수분에 의해 천천히 가수분해 되어 인산으로 바뀌고, 이 인산은 고분자 막에 남아 높은 doping level을 형성하게 된다[10]. 이렇게 합성된 경우에는 PBI의 반복 단위당 30개 이상의 인산 분자가 doping 되어 0.1S/cm 이상의 높은 프로톤 전도도를 가진다. 그럼에도 불구하고 post-fabrication으로 제조된 전해질막에 비해 높은 기계적 강도를 지닌다고 보고되고 있다.

Table 2 Proton Conductivity of Several Strong Inorganic Acid-doped PBI

| acid | concentration (mol/dl) | conductivity (S/cm) |
|---|---|---|
| HCl | 11.8 | $1.4 \times 10^{-3}$ |
| $HClO_4$ | 11.6 | $1.6 \times 10^{-3}$ |
| $HNO_3$ | 15.8 | $1.8 \times 10^{-3}$ |
| $H_3PO_4$ | 14.4 | $1.9 \times 10^{-2}$ |
| $H_2SO_4$ | 16.0 | $6.0 \times 10^{-2}$ |

또한 아직까지는 그 원인이 정확하게 밝혀져 있지는 않지만 연료전지 구동 중에 인산의 유출되는 현상도 현저히 줄어드는 것도 in-situ로 전해질막을 제조할 경우 얻게 되는 큰 장점이다.

ABPBI는 PBI와 마찬가지로 PPA 같은 용매에 3,4-diaminobenzoic acid를 분산시킨 후 200℃에서 중합을 하게 되는데 이 경우 반응이 모두 끝난 후에는 고분자 중합 용액의 점도가 너무 높아 in-situ로 membrane을 제조하기가 매우 어렵다. 이런 단점을 해결하기 위해 $P_2O_5$와 methanesulfonic acid (혹은 trifluoromethane sulfonic acid)로 이루어져 있는 용매 시스템에 모노머를 녹여 고분자 중합을 진행하는 방법이 제시되었다[11,12]. 이 경우 최종 고분자도 용매 시스템에 용해되어 있어 쉽게 in-situ로 전해질막을 제조할 수 있다.

## 2.2 Acid-doped PBI를 이용한 MEA (Membrane Electrode Assembly) 제조

MEA는 고분자전해질 막, 연료극과 공기극으로 이루어진 막-전극 접합체로 고분자전해질연료전지의 성능을 결정짓는 가장 핵심적인 구성요소이다.

Acid가 doping된 PBI를 이용한 MEA의 공기극과 연료극을 구성하는 촉매로는 저온형에서 이용하는 촉매 시스템과 같이 주로 백금(Pt, platinum)과 같은 귀금속이 carbon 담체에 담지 되어있는 Pt/C 형태의 촉매가 이용된다. 지금까지 가장 널리 알려져 있는 촉매층을 제조하는 방법은 PBI 계열의 고분자를 촉매 바인더로 이용하여 촉매 slurry를 제조하는 것이다[12,13]. 이 때 Pt/C와 바인더의 무게 비율을 조절하는 것이 매우 중요하며 바인더로 이용되는 고분자의 분자량 및 인산의 doping level도 성능에 큰 영향을 미치게 된다. PBI 계열의 고분자 이외에도 PTFE와 같은 소수성 물질을 이용하여 촉매 slurry를 제조하는 연구도 근래에는 많이 행해지고 있다. E-tek에서는 이러한 촉매층을 GDM에 코팅한 제품을 제조하는 공정을 개발하였다. 그러나, 이 제품을 PEMEAS사와 같은 회사에만 독점적으로 공급하고 있으므

로 연구 목적으로 일반인이 구입하기는 다소 어려운 상태이다. PEMEAS사는 E-tek에서 공급받는 촉매층이 코팅된 GDM과 자체로 개발된 acid-doped PBI를 이용하여 Celtec®-P2000A이라는 제품명으로 MEA를 제작하여 판매를 실시하고 있다. Fig. 3에 이 MEA의 성능 및 장기 안정성을 나타내었다. 그림에서와 같이 1%의 CO가 포함되어 있는 reformate gas를 이용하더라도 크게 성능이 감소하지 않았으며 장기 성능도 17,500 시간 동안 초기 성능의 15%가 감소하는 높은 안정성을 보여주고 있다.

현재 고분자전해질연료전지에 이용되는 수소는 탄화수소를 개질해서 얻고 있다. 이 경우 수소의 순도를 높이기 위해 여러 정제 과정을 거치게 된다. 특히 MEA의 촉매에 매우 커다란 악영향을 주는 일산화탄소 (CO)는 5 ppm 이하로 줄여야 한다. 그 이상의 일산화탄소가 함유되어 있는 수소가 연료전지로 유입되면 연료전지 MEA의 Pt 촉매가 피독되는 현상이 발생하여 연료전지의 성능이 심하게 떨어지게 된다. 하지만 PBI 계열의 고분자를 이용해서 MEA로 제조하여 일반적인 고분자전해질 연료전지의 운전온도인 80℃ 보다 훨씬 더 높은 150℃ 이상의 온도에서 운전할 경우 고온에서의 운전에 대한 장점으로 인하여 촉매가 피독되는 현상이 현저히 줄어들게 되어 약 1%의 일산화탄소가 함유되어 있는 수소를 이용하더라도 성능이 거의 감소하지 않게 된다[14]. 이 때문에 고순도의 수소를 제조하기 위한 개질 공정이 단순해지고 저가의 비용으로 연료전지 시스템을 제작할 수 있는 장점이 있어 마이크로 개질기를 장착한 휴대용 연료전지나 도시 가스를 이용하는 주택용 연료전지로의 응용이 많이 진행되고 있다.

## 3. 고온형 고분자전해질연료전지의 응용

단위 전지를 이용하여 생산해 낼 수 있는 전기의 양은 매우 적다. 그래서 MEA가 분리판 사이에 삽입된 단위전지를 직렬로 연결한 연료전지 스택을 이용하여 원하는 전력량을 산출하게 된다. 고온

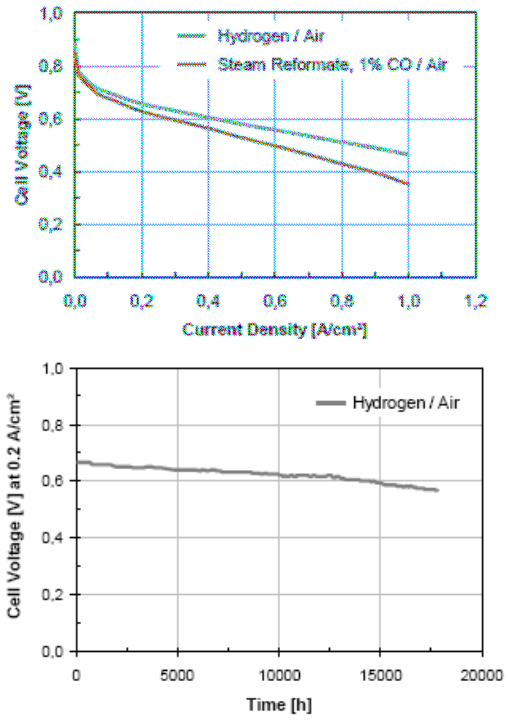



Fig. 3 Cell Performance and Long Term Durability of Celtec®-2000A (45cm$^2$; ambient pressure; non-humidified condition; 160℃)

형 고분자전해질연료전지의 경우도 저온형과 같이 스택을 제조할 수 있으며, 이용되는 분리판은 저온형에서 이용되는 분리판과 동일한 재질과 유로를 지니는 제품을 사용하게 된다. 현재 Plug Power에서 고온형 고분자전해질연료전지 스택 개발을 가장 활발히 연구하고 있다. 이 회사에서는 개질기와 연계되어 있는 5kW급 CHP (combined heat and power) 연료전지 시스템을 개발하고 있으며 현재는 미국과 유럽에 demonstration 프로그램을 실시하고 있다. Plug Power에서 개발된 시제품의 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 또한 근래에는 고온형 고분자전해질연료전지가 500W에서 3kW급 UPS로의 응용으로 활용 분야를 넓혀가고 있는데 이는 고온형 고분자전해질연료전지의 장점을 극대화 하는 새로운 방안이라 하겠다.

고온형 고분자전해질연료전지의 또 다른 응용분야는 휴대용 기기의 에너지원이다. 현재 휴대용

Fig. 4 5kW PEMFC System from Plug Power

Fig. 5 Development of High Temperature PEMFC for Potable Application

으로 개발되는 연료전지 시스템(Fig. 5)에는 45W급(혹은 25W급) 고온형 고분자전해질연료전지 스택과 개질기가 장착되어 있다. 여기에는 기존의 저온형 고분자전해질연료전지를 이용한 휴대용 전원기기 시스템에서 반드시 장착되어 있어야 하는 가습기가 장착되어있지 않아 시스템의 크기를 줄이고 가격도 많이 낮출 수 있다는 장점이 있다.

## 4. 결 론

고분자전해질연료전지의 상업화는 장기 성능의 안정성 및 성능 증대와 가격 저감 등의 문제를 해결해야만 달성될 수 있다. 그래서 원천 소재기술 개발, 운전 기술 개발 및 양산화 기술 설계와 같은 연구들이 많이 진행되어 오고 있으며, 미국, 유럽 일본 등에서는 실제적으로 상당한 수준으로의 진보가 이루어지고 있다. 현재는 주로 저온형 고분자전해질연료전지에 관한 상업화가 주축이 되고 있는데 여기에 고온형 고분자전해질연료전지에 관한 연구도 많이 이루어져 있어 저온형의 단점을 해결하고자 하는 노력이 경주되고 있다. 특히 개질기를 장착한 고분자전해질연료전지의 경우에는 개질기의 구조를 단순하게 제작할 수 있다는 것과 가습기를 제거할 수 있다는 장점에 의해 주택용 및 휴대용으로의 활용이 가시화 되고 있다.

고온형 고분자전해질연료전지의 상업화를 위해서는 아직도 많은 문제점을 해결해야 한다. MEA의 경우 인산 유출을 막는 기술과 저온형에 필적할 정도의 높은 성능을 산출하기 위한 새로운 소재 개발이 필수적이라 하겠다. 또한 스택에 관한 명확한 정보와 연구가 부족하기 때문에 대부분의 경우 저온형에서 이용된 기술 및 재료를 그대로 사용하고 있는 상황이다. 이외에도 영하의 온도에서의 안정성 및 시동성 확보 등도 고온형 고분자전해질연료전지의 수송용으로의 활용을 위해서 반드시 해결되어야 하는 문제점이다.

하지만 국내의 경우 본격적인 연구나 개발이 이루어지고 있지 않은 형편이다. 그리고 아직까지 정부에서도 적절한 연구 과제가 도출되지 않은 상황이다. 과제의 도출 및 수행에 따른 체계적이고 효과적인 투자와 개발을 실시하여 선진국으로부터의 기술적 독립을 도모하고 세계적으로 기술을 선도

하는 한국의 연료전지가 되었으면 한다.

## 참 고 문 헌


1) C. S. Marvel, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., Vol. C13, 1975, p. 219.
2) M. Ueda, M. Sato, A. Mochizuki, Macromolecules, vol. 18, 1985, p. 2723.
3) G. G. Odian, Principles of Polymerization, 3rd Edn., Wiley, 1991, p. 168.
4) M. H. Litt, R. Ameri, Y. Wang, R. Savinell, J. Wainwright, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 548, 1999, p. 313.
5) S. M. Aharoni, M. H. Litt, J. Polym. Sci., Chem. Ed., Vol. A3, 1974, p. 417.
6) Y. Wang, MS Thesis, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, USA, 1997.
7) R. F. Savinell, M. H. Litt, US patent 6,025,085, 2000.
8) R. F. Savinell, M. H. Litt, US patent 5,716727, 1998.
9) B. Xing, O. Savadogo, J. New Mater. Electrochem Syst., Vol. 2, 1999, p. 95.
10) L. Xiao, H. Zhang, E. Scanlon, L. S. Ramanathan, E. W. Choe, D. Rogers, T. Apple and B. C. Benicewicz, Chem. Mater. Vol. 17, 2005, p. 5328.
11) H. -J. Kim, S. Y. Cho, S. J. An, Y. C. Eun, J.-Y. Kim, H.-K. Yoon, H.-J. Kweon, K. H. Yew, Macromol. Rapid Commun. Vol. 25, 2004, p. 894.
12) H. -J. Kim, S. J. An, J. -Y. Kim, J. K. Moon, S. Y. Cho, Y. C. Eun, H. -K. Yoon, Y. M. Park, H. -J. Kweon, E. -M. Shin, Macromol. Rapid Commun. Vol. 25, 2004, p. 1410.
13) J. -H. Kim, H. -J. Kim, T. -H. Lim, H. -I. Lee, J. Power Sources, Vol. 170, 2007, p. 207.
14) Q. Li, R. He, R. W. Berg, H. A. Hjuler, N. J. Bjerrum, Solid State Ionics, Vol. 168, 2004, pp. 177-185.