

수소연료전지자동차의 최신기술

조만* · 구영덕**

*한국과학기술정보연구원 ReSEAT프로그램 전문연구위원, **한국과학기술정보연구원 책임연구원
(2014년 2월 17일 접수, 2014년 7월 25일 수정, 2014년 7월 30일 채택)

Advanced Technologies for the Commercialization of Hydrogen Fuel Cell Electric Vehicle

Cho, Mann* · Koo, Young-Duk**

*Senior Research Fellow, ReSEAT Program, Korea Institute of Science and Technology Information

**Principal Researcher, Korea Institute of Science and Technology Information

(Received 17 February 2014, Revised 25 July 2014, Accepted 30 July 2014)

요약

수소연료전지자동차(FCV)의 냉온기동, 가속, 주행성능, 수소연료충전시간, 및 항속거리 등의 기술 항목들은 2015-2020년경의 수요자요구를 충족하는 것으로 보인다. 그러나 짧은 내구성, 높은 가격 및 부족한 수소공급인프라 등은 본격적인 FCV 상용화를 위하여 극복해야 할 과제이다. 가격저감 및 내구성 향상 등 연료전지자동차의 상용화를 위하여 개발되고 있는 기술과제들을 중심으로 수소연료전지자동차의 기술동향을 분석한다.

주요어 : 연료전지자동차, 촉매, 고체고분자전해질막, 고압수소, 파워트레인, 상용화

Abstract - There is a general agreement that performance of hydrogen fuel cell vehicle(FCV) with respect to cold start, packaging, acceleration, refueling time and range has progressed to the point where vehicles that could be brought to market in 2015_2020 will satisfy customer expectations. However cost, durability and the lack of refueling infrastructure remain significant barriers. Cost have been dramatically reduced and durability has been enhanced over the past decade, yet are still about twice what appears to be needed sustainable market success. Advanced Technologies for the commercialization of hydrogen FCV were reviewed.

Key words : Fuel Cell Electric Vehicle, Catalysis, Polymer Electrolyte Membrane, Compressed Hydrogen Gas, Power Train, Commercialization

1. 서 론

연료전지자동차(FCV: Fuel Cell Electric Vehicle)는 전기자동차의 일종으로 수소와 산소를 연료로 사용하여 이들의 전기화학적 작용으로 전기를 생산하는 연료

전지를 탑재하여 모터로 주행하는 자동차이다. 연료전지시스템의 에너지변환효율은 60%전후이고 배출물은 물 또는 수증기만으로 공극의 환경친화형자동차이다.

그림 1은 천연가스 유래의 내연기관 하이브리드자동차, 천연가스개질 고압수소가스 연료전지자동차 및 천연가스발전 배터리전기자동차의 well-to-wheel 효율이다. 연료전지자동차의 에너지효율이 배터리전기자동차의 것에 비하여 1.5배 높고 천연가스 내연기관 하이브리드자동차보다 8%가 높다.¹⁾

각국 각 지역에서 강화되는 연비규제와 CO₂ 배출

[†]To whom corresponding should be addressed.

Senior Research Fellow, ReSEAT Program, Korea Institute of Science and Technology Information. 66 Hoegi-ro, Dongdaemun-gu, Seoul 130-741, Korea.

Tel : +82-10-8902-9619 E-mail :mcho@reseat.re.kr

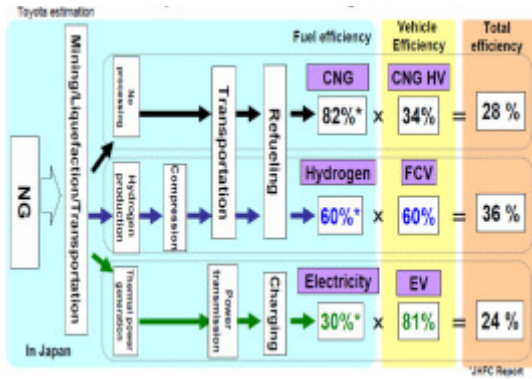


Fig. 1. 천연가스연유 내연기관 하이브리드자동차, 연료전지자동차 및 배터리전지자동차의 well-to-wheel 에너지효율비교

규제 이외에 Chrysler, Ford, GM, Toyota, Nissan 및 Honda 등 6개 대규모 제작사(Large Volume Manufactures)와 현대/기아를 위시하여 BMW, Daimler, Volkswagen, Volvo, Land Rover, Fuji-HI 및 Matsuda 등 중규모 제작사(Intermediate Volume Manufacturer)는 2017년 차형부터는 미국 캘리포니아 주를 위시한 8개주에서 판매되는 신차의 일정비율 이상을 배터리전지자동차(BEV : Battery Electric Vehicle)나 연료전지자동차 등의 ZEV(Zero Emission Vehicle, 온실가스 등의 환경오염 배기가스를 전혀 배출하지 않는 자동차)로 판매해야 한다. ZEV의 의무도입량은 표 1과 같이 2018년이후 매년 증가하여 2025년에는 22.0%가되며 BEV, FCV 및 플러그인 하이브리드자동차(PHEV: Plug-in Hybrid Vehicle)의 멀티플라이도 표 2와 같이 점차 작아진다. 하이브리드자동차는 인센티브가 주어지지 않는다.²⁾

캘리포니아주의 ZEV 규정을 도입한 주는 오리건, 메인, 버몬트, 뉴욕, 매사츄세트, 로드아일랜드, 코네티컷, 뉴저지, 메릴랜드와 워싱턴DC 등 10개주이고 이 가운데 2025년까지 신차판매대수의 15%를 ZEV로 한다는 California Rule를 도입키로 한 7개주는 코네티컷, 메릴랜드, 매사츄세트, 뉴욕, 로드아일랜드, 오리건, 버몬트 등 등으로 북미대륙을 횡단한다. 미국에 수출하고자 하는 완성차제조사의 ZEV상용화는 화급한 상태이다.³⁾

연료전지자동차는 연료전지 스택과 연료전지를 구동하기 위한 BOP로 구성된 연료전지시스템, 연료인 수소를 탑재하기 수소저장탱크 그리고 생산된 전력으로 자동차를 구동할 파워트레인으로 구성되어 있다.

미국에너지부와 U.S.DRIVE(United States Driving

Table 1. 캘리포니아 등 11개주 ZEV의무도입량²⁾

model year	크레딧 요구비율
2018	4.5%
2019	7.0%
2020	9.5%
2021	12.0%
2022	14.5%
2023	17.0%
2024	19.5%
2025와 그 이후	22.0%

Table 2. BEV, FCV 및 PHEV 인센티브 멀티플라이어²⁾

연식	EV와 FCV	PHEV(EV주행)
2017-2019	2.0	1.6
2020	1.75	1.45
2021	1.5	1.3

Research and Innovation for Vehicle efficiency and Energy sustainability) 파트너십은 연료전지자동차의 본격적인 보급을 위하여 달성해야 할 요소시스템분야 별 목표를 설정하고 현황기술을 정리하고 있다. 이를 중심으로 상용화를 위한 기술개발현황을 분석한다.⁴⁾

2. 연료전지자동차와 요소기술

2-1. 수소연료전지 시스템

2-1-1. MEA(Membrane Electrode Assembly)

수소와 산소의 전기화학적 반응으로 전기를 생산하는 디바이스가 연료전지이다. 에너지밀도가 커서 소형/경량화가 가능하고 운전온도가 낮아 대기온도에서 사용할 수 있는 연료전지시스템으로는 고체고분자 연료전지가 널리 사용되고 있다.

1.0V내외로 출력전압이 낮아 이를 직렬로 연결하여 소정의 전압이 얻어지도록 스택(조 전지)으로 조립한다. 이 스택과 수소공급, 온도관리/열 제거, 가습기, 공기공급 및 통합제어유닛 등으로 연료전지 시스템이 구성된다. 수소저장용기로는 내연기관 자동차와 동등한 항속거리 확보를 위하여 70MPa의 고압수소 용기가 채용되고 있다.

그림 2는 고체고분자연료전지 셀의 개념도이다. 고체고분자연료전지는 프로톤 전도성의 고체고분자 전해질막 양면에 한 쌍의 백금촉매전극을 설치하고 수소가스를 연료가스로 한 쪽의 전극에 공급하고 산소가스 또는 공기를 산화제로 다른 전극에 공급하여 기전력을 얻는 장치이다.⁵⁾

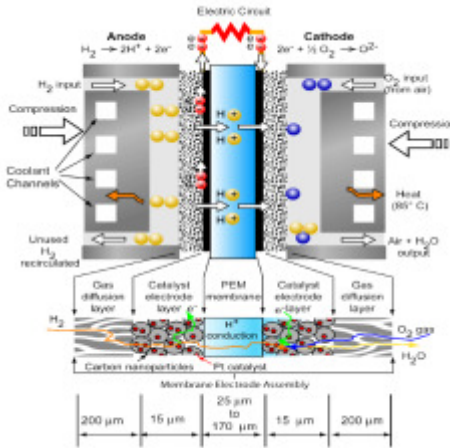


Fig. 2. 연료전지 셀 구조와 조성 및 두께⁵⁾

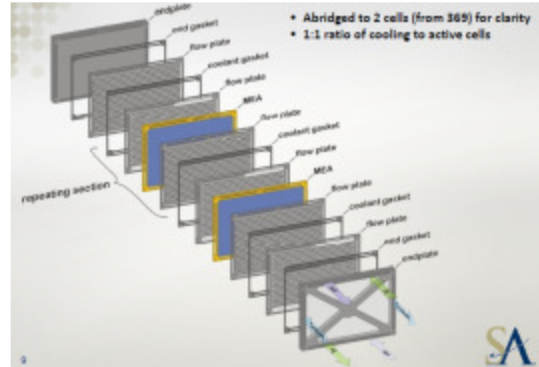


Fig. 3. 연료전지 스택의 기본적인 배열⁶⁾

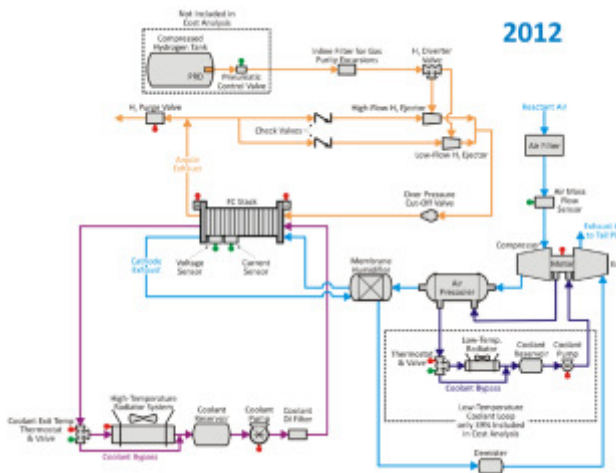


Fig. 4. DOE FCV용 FC System Diagram 2012 update



Fig. 5. Toyota FCV Concept의 외관과 주요 요소 및 이들의 공급기업⁸⁾

2-1-2 연료전지 셀과 스택

연료전지자동차와 휴대형전자기기 및 포크리프트 등에 고체고분자 연료전지가 본격적으로 채용되기 시작한 것은 높은 이온도전성을 갖는 고분자전해질막이 개발된 것과 고분자전해질막과 동종 혹은 이종의 이오너머(ionomer)로 피복한 촉매담지 카본을 전극촉매층의 구성재료로 사용하여 가스/액체/고체 3상경계면을 성공적으로 형성시키는 촉매담지기술 등이 개발되어 전지특성이 비약적으로 향상되었기 때문이다.

그림 3은 자동차용 연료전지 셀을 적용하여 조립하는 스택의 기본방식을 나타내는 그림이다.⁶⁾

2-1-3. 연료전지시스템

그림 4는 연료전지 스택을 구동하기 위한 연료전지 시스템 개념도이다. 완성차제조사별로 서로 다른

시스템을 구성하여 기술경쟁력을 확보한다. 이 그림은 ANL(Argonne National Laboratory)이 DOE 개발자금으로 개발한 표준적인 최적화 된 연료전지시스템으로 연료전지 셀, 스택 및 고압수소저장용기 등의 최근 기술을 반영하여 개발과제와 요소별 시스템 전체 제작비용 해석 등에 사용하기 위하여 구성한 시스템이다.⁷⁾

2-2. 수소연료전지 시스템과 파워트레인 배치도

그림 5는 2014년 Las Vegas CES에 전시된 Toyota FCV Concept의 외관과 연료전지스택, 고압 가스탱크, 이차전지 등의 배치도이고 그림 6은 연료전지자동차의 파워트레인 계통도이다. 700기압 수소탱크에는 Toray의 고성능탄소섬유와 수지가 사용되고 있다. 연료전지 전해질막으로는 JSR의 탄화수소

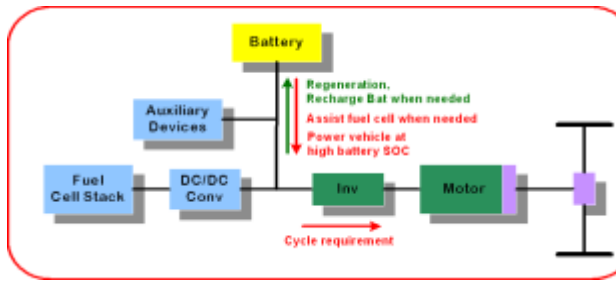


Fig. 6. 수소연료전지자동차 파워트레인 개념도⁹⁾

계 전해질막을 사용할 것인지, Asahi Glass의 불소계 전해질막을 사용할 것인지는 발표되고 있지 않다. 분리판 소재는 Nippon Steel and Sumitomo Metal의 도전성분말 분산형 SS판을 소재로 사용하여 Toyota가 자체 생산하는 분리판을 사용했다. 촉매로는 Tanaka Kikinokoku의 것을 사용한다. 전면허부와 양쪽 끝부분의 라디에이터는 연료전지 냉각용이고 후드와 정면 라디에이터사이의 개구부는 공기 압축기용 공기흡입구이다. 출력밀도는 3kW/L를 달성하고 있다.⁸⁾

3. 연료전지자동차상용화를 위한 개발과제와 최신기술

U.S.DRIVE에서 연료전지자동차 상용화를 위하여 공표한 2020년 목표와 현 기술수준을 나타 낸 그림 7이다.⁴⁾

연료전지 스택 에너지효율, 출력밀도, 비질량 출력 및 -20℃ 냉간 기동 등의 성능에서는 모두 목표를 충족시키고 있으나 내구성은 2,500시간으로 목표인 5,000시간을 충족시키지 못하고 있다. 또한 연료전지 시스템비용도 연간 50만대 양산시의 51\$/kW로 목표인 40\$을 충족시키지 못한다.

내구성은 24만 km 주행에 대응되는 5,000시간을 10%미만의 성능저하로 주행할 수 있어야 한다. 영하로부터 물의 비등점 이상까지의 온도조건, 건조와 습윤의 습도환경에서 기동/정지, 부하변동 등에 대한 내구성을 구비해야 한다. 또한 주행중의 진동과 충격 및 주변환경변화도 견디어 내야 한다.

연료전지자동차의 내구성향상과 비용저감에 가장 크게 미치고 있는 것은 연료전지에 사용되고 있는 전극백금촉매의 내구성과 가격이다.

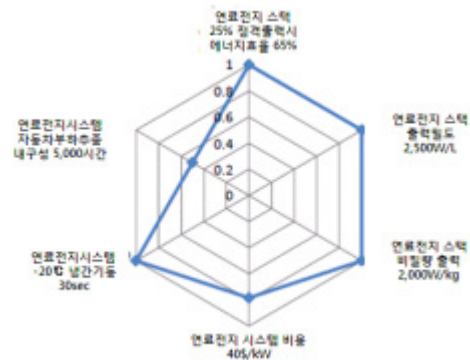


Fig. 7. USDRIVE의 승용차용 80kW 연료전지시스템 /스택 2020년 항목별 개발목표와 기술현황⁴⁾

3-1 연료전지시스템의 열화 현상

내구성확보를 위하여 US DRIVE는 ① 촉매용해로 인한 활성면적과 활성도 저하, ② 촉매미립자 성장과 응집, ③ 촉매 담지체 부식에 의한 촉매활성도 저하, ④ 분리판 부식에 의한 열화, ⑤ 각부위의 접촉저항증가에 의한 전압강하, ⑥ 화학적 침식과 기계적 스트레스에 의한 전해질막 열화, ⑦ 오염에 의한 촉매와 전해질막의 성능저하 등을 주요 열화요인으로 추출했다.⁴⁾ 일본의 연료전지실용화추진협의회도 연료전지자동차용 연료전지시스템의 열화요인을 정리한바 있다.^{4,10)}

자동차용 연료전지에는 Nafion으로 대표되는 불소계 전해질막과 입자경이 2~3nm의 백금(혹은 백금합금) 촉매미립자를 고비표면적의 카본블랙 담지체에 고분산시킨 촉매가 일반적으로 널리 사용되고 있다. 전해질막으로는 tetrafluoroethylene과 측쇄중단에 sulfonic 산기를 갖는 perfluorobinylether의 공중합으로 C-F결합의 높은 결합에너지로 화학적 안정성은 높은 것으로 알려진 불소계 전해질막이 널리 사용되고 있다.

자동차용 연료전지의 내구성은 크게 향상되고 있으나 빈번한 전위변동이나 기동정지 등 작동조건이 과혹하여 열화문제는 실용화를 저해하는 과제가 되고 있다. 이에 심화된 열화메커니즘의 해명과 대책기술 개발이 요구되고 있다. 비용저감을 위한 백금 담지량 저감을 위해서는 필히 극복해야 할 과제가 된다.

연료전지 내구성은 촉매열화에 의한 것과 전해질막 열화에 한 것이 주가 된다.

촉매열화의 주요원인으로는 기동정지에 연료전지 셀 내 연료유로내에서 부분적으로 연료가 결빙되는 영역이 과도적으로 존재하게 되면 연료극층에서 극소적인 전위가 1.2V이상으로 상승하여 카본산화속

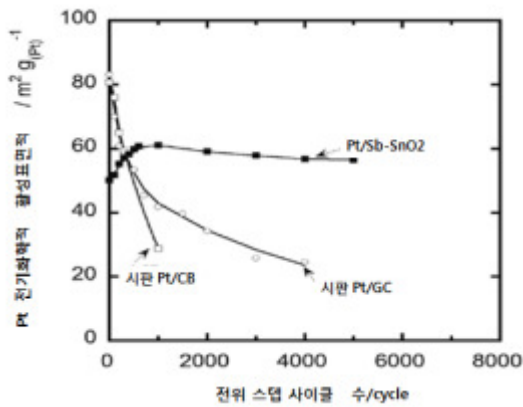


Fig. 8. 전도성 산화물담지체 백금촉매 사이클 수명¹²⁾

도가 현저하게 되어 탄소부식이 발생한다는 사실이 실험적으로 확인되고 있다.¹¹⁾

전극촉매담지체인 카본블랙이 부식하면 백금입자의 탈락과 응집, 전극내 세공구조의 변화를 가져오고 세공표면이 친수성이 되어 전극촉매층의 두께가 얇어진다. 탄소부식은 전극촉매 층에만 국한되지 않고 가스확산 층에 까지 확장되어 탄소재료표면의 친수성을 크게 하여 플러딩에 의한 산소의 확산성저하로 이어져 이것이 농도과전압 증대현상을 이어져 열화는 급속하게 진전되는 것으로 밝혀지고 있다.

백금촉매입자의 용해와 응집에 의한 입경성장은 전위 변동시에 발생하기 쉽다. 이는 백금촉매의 전기화학적 활성저하로 이어진다. 탄소소재의 내 부식성을 향상시키기 위한 방법으로는 흑연화도를 높이는 방법이 유효하나 촉매담지체로서의 표면적이 저하되게 되어 성능과 trade-off 관계에 있게 된다.

불소계 전해질막도 운전조건으로 90°C이상의 고온 조건과 저기습 조건에서는 분해가 발생한다. 또한 짧은 시간에 연료극으로부터 공기극으로 수소 리크가 증대하는 등하여 발전특성이 저하한다. 불소계 전해질막 열화요인으로는 온도변화를 수반하는 팽윤 수축 등 기계적 요인과 촉매에서 공급가스(산소 또는 수소)와 cross-leak한 가스(산소 또는 수소)가 반응하여 과산화수소를 발생시키고 이 과산화수소에서 생성되는 라디칼이 폴리머를 공격하여 분해가 발생한다. 과산화수소 발생에는 촉매에서 용해되어 전해질막속에 형성된 백금밴드(백금이온)가 주요인이라는 해석도 있다. 이 라디칼이 촉매종단의 sulfonic산기를 분해열화시키고 이것이 기점이 되어 주쇄절단으로 이어지는

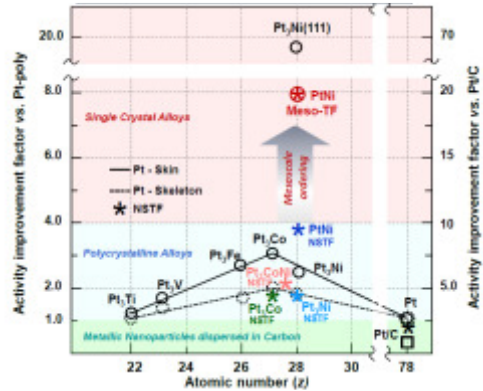


Fig. 9. 나노입자 담지체 고분산 촉매, 벌크촉매, 박막촉매 및 합금박막 촉매 등의 ORR활성도 향상비교

것으로 보고되고 있다. 탄화수소계 전해질막에서는 OCV상태에서의 내구성과 백금촉매용출과 백금 밴드 형성이 억제되는 특성이 있어 기대를 모우고 있다.

3-2 연료전지 시스템 기술개발

3-2-1. 전극/촉매기술개발

개량촉매 개발방향은 크게 두 가지로 나누어진다. 나노백금입자의 담지체 고분산형에서 고내구성의 담지체개발과 2006년이후 활발하게 연구 개발되고 있는 3M/ANL의 NSTF(Nano Structured Thin Film) 촉매와 MSTF(Meso Structured Thin Film)촉매이다.

가. 백금/담지체 전극촉매

고분자연료전지의 촉매로는 Pt 촉매량 저감과 장수명화가 기술개발의 중심이 된다. 수 nm크기의 Pt 입자의 응집과 용출을 방지하기 위한 최근의 기술개발로는 Pt촉매입자의 담지체 개발과 Pt 산화막 형성억제 기술 등이 주로 논의 되고 있다. 그간 널리 사용되던 카본 컴포짓 담지체의 부식이 Pt 촉매기능의 저하와 미치는 영향이 큼이 확인되어 도전성 세라믹 담지체 연구가 활발하게 전개되고 있다.

- Yamanashi 대학의 M.Watabe 그룹은 Sn_{0.96}Sb_{0.04}O_{2-d}를 합성하고 나노캡슐법으로 Pt를 고분산시킨 새로운 촉매시스템을 개발하여 n-Pt/GC의 약 80배, 시판의 Pt/CB의 약 1,600배의 내구성을 확인했다. 그림 8은 전위 사이클 수명시험결과이다.¹²⁾

- 세라믹 담지체인 Sb를 고용치환한 SnO₂는 금속 유기착체 등의 용액을 고온 반응장의 1400°C화염속에 분무하여 작제할 수 있다. 비결정상이 없는 평균

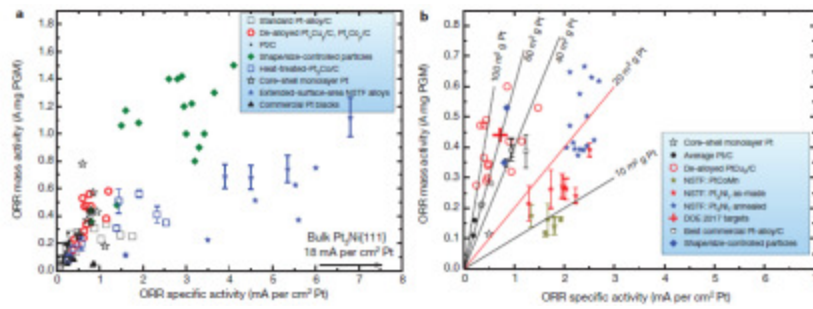


Fig. 10 여러 종류의 ORR촉매 활성도 실측치¹⁴⁾

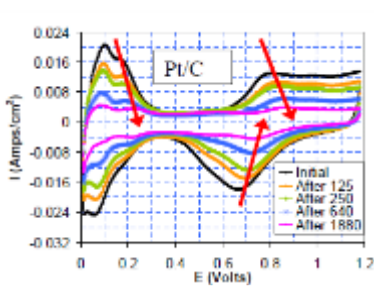


Fig. 11. Pt/C의 cyclic voltammetry 시험결과

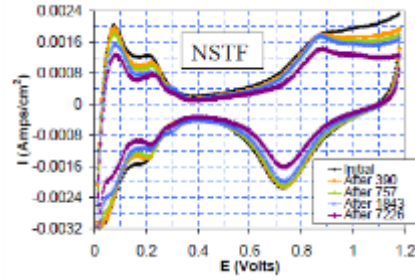


Fig. 12. 3M NSTF의 cyclic voltammetry 시험결과

립경 $8.0 \pm 2.4 \text{ nm}$, 비표면적 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 구상의 결정립자로 1차입자가 서로 융착한 응집체구조를 갖는다.

- Sb-SnO₂ 담지체위에 평균입자경 $1.7 \pm 0.3 \text{ nm}$, 담지량 16.4wt%의 백금 나노입자를 고분산시킨 것이다.
- 기동정지 모의내구성시험결과로부터 탄소담지체의 부식열화과제를 극복하였음을 그림 8로 확인했다.

나. 3M-NSTF, ANL-MSTF 촉매

2006년이후 3M의 M. K. Debe 등에 의하여 개발된 나노박막구조의 백금합금 촉매가 전통적인 카본담지체 나노백금분산 촉매보다 산소환원활성도가 매우 높고 내구성, 가격 및 생산성에서 크게 향상됨이 밝혀졌다.

- 그림 9는 카본 담지체 나노백금입자 분산 촉매, 백금 벌크촉매 및 나노박막 합금촉매(Nano Structured Thin Film)와 백금단결정(111)표면 노출 Pt₃Ni합금촉매(Meso Structured Thin Film) 등의 ORR활성도 향상을 비교한 것이다.¹³⁾

- ANL이 실시한 2013자동차용 연료전지시스템의 대량 생산시 비용분석에서 백금로당량 $0.196 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 를 실현하여 2012년에 $\$48/\text{kWh}$ 를 달성하는데 크게 공헌한 바 있다.

- 그림 10은 이들 촉매들의 ORR촉매활성도를 표면 활성도와와의 관계를 정리한 그래프이다. 그림 10(a)는 RDE로, 그림10(b)는 MEA를 만들어 900 mV , 80°C 150 kPa 포화O₂조건에서 측정한 값이다.¹⁴⁾

10배이상의 백금 비면적 활성과 1/1000이하의 F이온 방출로 전해질막의 열화를 저감시켰다. 카본을 담지체로 사용하지 않아 카본 부식이 없다. 백금의 용출이 저감되었다.

- 그림 11과 그림 12는 75°C 에서 Pt/C와 Pt NSTF 촉매의 0.6-1.2V ; 20mV/s의 cyclic voltammetry 사이클 시험에서 전기화학적 활성비면적 변화결과이다.¹⁵⁾

- Pt/C에서는 2,000사이클미만에서 90%가까이가 저감된 것과 대조적으로 5,000-9,000사이클에서 여러 온도영역에서 67%이상 안정화되어있음을 보이고 있다.

- 운전정지로 양극에의 수소공급이 퍼지되었을 경우를 상정한 공기-공기 기동에서는 4,000번이상 가혹 시험, 1일 4회 단거리운전을 가정한 경우와 -25°C 기동 70회, -5°C 기동 1000회 이상의 내구성에 견디는 것으로 보고하고 있다.

3M의 NSTF는 단층구조를 갖고 방향이 정렬된 길이 $1 \mu\text{m}$ 이하, 단면적이 $30 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$ 으로 증착시킨 것이다. perylene red 결정질 유기위스커 표면에 planer magnetron sputter 로 백금 등의 촉매금속을 증착시킨 것이다.¹⁶⁾

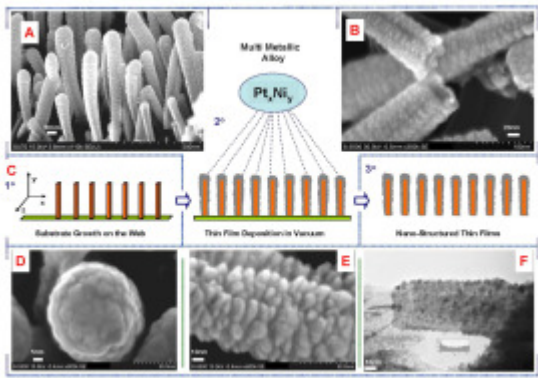


Fig. 13. planar magnetron Sputter를 이용한 NSTF형성과 표면 사진

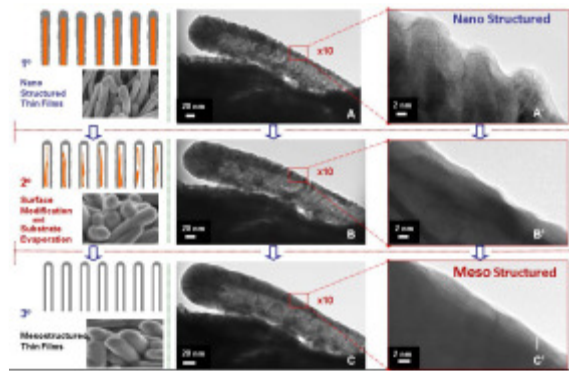


Fig. 14. NSTF으로부터 MSTF로의 추가공정과 상세구조¹³⁾

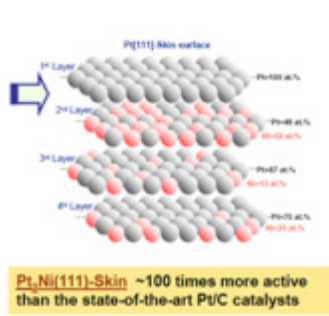


Fig. 15. 백금 결정면(111) 노출과 그 밑 3개층의 Pt 및 Ni 조성비¹³⁾

- 3M의 NSTF 촉매형성과정과 표면 현상을 나타낸 것이 그림 13이다.

- 유기담지체 나노위스커는 전기전도체가 아니기 때문에 부식전류가 흐르지 않으며 체심입방체구조를 가져 촉매박막코팅에 영향을 미친다.

- 코팅된 백금촉매 등은 2차원적인 표면을 가지며 전기전도도도 담당한다. ORR촉매작용으로 생성된 물이 프로톤과 산소의 통로를 형성시키기 때문에 카본 담지체 나노백금분산 촉매에서의 이오노머를 필요로 하지 않는다.

- NSTF의 증명된 성능들로서는 표면활용률, 안정성, 백금로딩량의 혁신적인 저감, 담지체 부식내구성, 대량 생산성 그리고 촉매반응과정에서 부차적으로 생성된 H₂O₂가 전해질막을 열화시키는 것을 NSTF에서 발생되는 F-이온이 억제시키는 효과가 있다는 것들을 들 수 있다.

- 담지체의 두께가 얇아 담지체가 차지하는 체적이 작아 카본 담지 백금촉매와 비교하여 10~20배 촉매두께가 얇다.

- 내구성은 DOE의 개발목표인 5,000시간을 초과하고 있고 촉매활성화면적은 Pt/C에서 2500사이클에

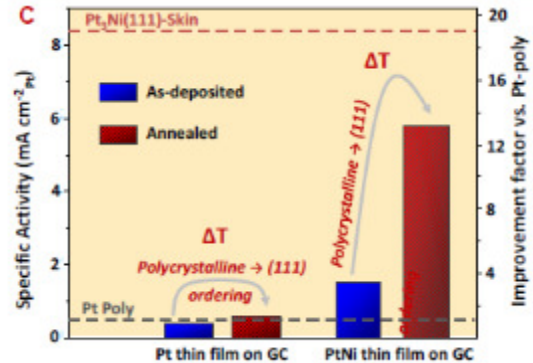


Fig. 16. PtNi(111) NSTF촉매의 열처리효과로 향상된 표면 활성도와 향상¹³⁾

서 약 90%가 상실되는 것과 대조적으로 NSTF는 4225사이클에서 ~20%정도이다.

ANL의 MSTF는 3M의 Pt₃Ni NSTF막을 백금단 결정(111)표면이 노출되도록 400°C에서 2시간동안 열처리하여 제작한 것이다. 이 과정을 나타낸 것이 그림 14이다. 표면 초구조(Surface super-structure)가 형성된 것이다.

- 열처리(annealing)로 나노백금입자와는 달리 2차원 격자구조로 자유에너지가 가장 작은 {111}결정면이 표면에 나타나는 확률이 커져 벌크 백금 층과 유사한 전자상태를 띠게 된다. 나노입자의 약 10배 이상의 산소환원촉매비활성을 띠게 되며 프로톤 통로확보를 위한 이오노머를 필요로 하지 않는 특성을 활용하는 것이다.

- 이 과정에서 유기결정질의 위스커는 증발하고 금속박막만이 남는다.

- PtNi(111)이 표면에 나타나면 약 100배의 Pt/C 산소환원반응비활성을 보인다. 이때의 표면층과 그 밑 3개층의 Pt와 Ni의 조성비를 도식화한 것이 그림 15이다.

- 그림 16은 Pt3Ni NSTF의 열처리효과로 백금단

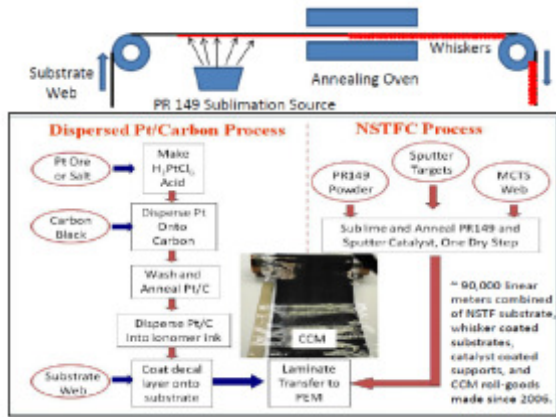


Fig. 17. (a) NSTF one-step 증착공정과 (b) Pt/C촉매와 3M NSTF촉매 제조공정 비교¹³⁾

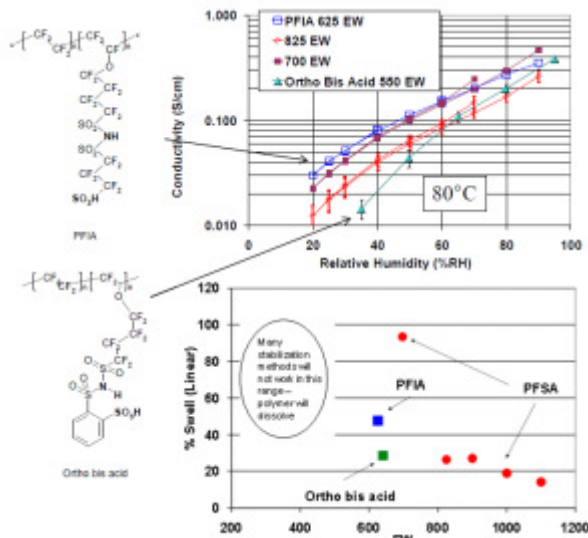


Fig. 18. Ortho bis acid 전해질과 3M PFIA 전해질의 구조와 상대습도에 따르는 이온전도 및 비질량 (EW) 대비 팽윤특성¹⁷⁾

결정면(111)이 표면에 나타나 향상된 표면활성도와 다결정 백금 NSTF촉매의 표면 비활성도비교를 나타낸 것이다.

- Pt NSTF에 비하여 PtNi NSTF에서 4배 향상되었고 MSTF에서는 8배로 향상되었음을 보인다.

그림 17은 3M의 NSTF공정의 개념도이다. 마이크로구조를 갖는 기판위에 PR149 위스커를 증착하고 열처리한 뒤 planer sputter로 촉매합금을 증착한다. 모든 공정의 one-step으로 이루어진다. 5단계 공정을 갖는 Pt/C보다는 단순한 공정을 보인다.

3-2-2. 전해질막(불소계 전해질 막 vs 고온 저가습 전해질막 vs 탄화수소계 전해질막)기술개발
가. 고온 저가습 전해질 막 개발

ANL 2012 연료전지 스택에는 25μm두께의 고 다공질 ePTFE(expanded polytetrafluoroethylene) 기판에 Nafion 이어노모를 코팅하고 공격을 채운 전해질막을 널리 채용되고 있는 전해질막으로 사용하고 있다.

- Nafion은 perfluorinated 측쇄에 sulfonic acid group을 첨가한 것이다. 충분히 가습된 30°C에서 프로톤 전도가 0.1S/cm인 화학적 안정성과 열 적 안정성이 우수한 전해질막이다.

- perfluorosulfonic acid(PFSA) 전해질막은 상대습도가 나자 지면 급격하게 프로전도도가 저하되어 면밀한 습도관리와 80°C근방의 온도관리를 필요로 한다.

- 이것이 내연기관대비 큰 라디에이터와 가습시스템을 필요로 한다.

- 120°C정도의 운전온도와 저 가습 운전이 가능한 전해질막 개발을 DOE와 US Drive의 목표로 정하고 있다.

고온 연료전지시스템의 열관리시스템과 가습시스템을 간소화 더 나아가서는 삭제를 실현하여 커다란 비용저감을 실현할 수 있어 DOE와 NEDO등이 적극적으로 개발하고 있는 연료전지용 전해질 막이다. 현재로서는 DOE 2020년 성능목표를 충족시키는 것은 3M의 multi-acid side chain을 갖는 PFIA(Per Fluoro Imide Acid)전해질막이고 이를 실현할 것으로 전망되는 것으로 FuelCell Energy가 개발하고 있는 multi-component composite membrane(mC2) 등이 있다.

나. 3M PFIA 625EW 고온저가습 전해질막과 FuelCell Energy의 mC2고온전해질막

널리 사용되고 있는 PFSA(PerFluoro Sulfonic Acid)는 EW(equivalent weight)가 낮은 것이 고온저가습에서 이온 전도도가 높은 특성을 보인다. 그러나 EW가 낮을수록 팽윤율이 증가하는 등의 기계적 강도의 저하가 크다. 3M은 그림 18과 같이 이온전도성을 향상시킬 프로톤 도너역할의 multi-acid chain을 첨가한 625 EW PFIA를 개발하고 추가적으로 화학적 활성이 없는 나노섬유를 첨가하여 비등수속에서의 팽윤 저항성을 증대하여 기계적 특성을 16배 향상시켰다.¹⁷⁾ USDRIVE의 기술현황과 가격현황에 반영시킨 기술이다.

- -30, 20, 80 및 120°C에서 ASR(area specific

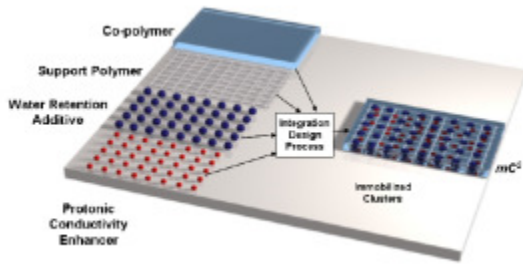


Fig. 19. Fuel Cell Energy mC2 고온저가습 전해질막 구조¹⁸⁾

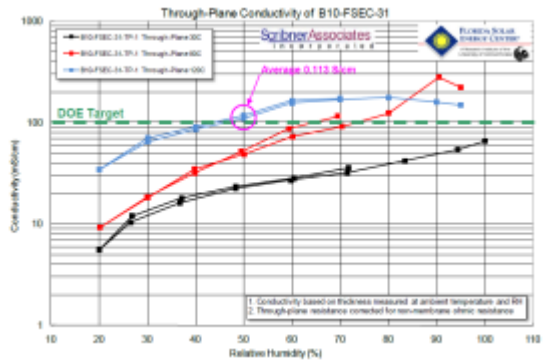


Fig. 20. 고온, 저가습 mC2 전해질막 온도별 프로톤 전도도¹⁸⁾

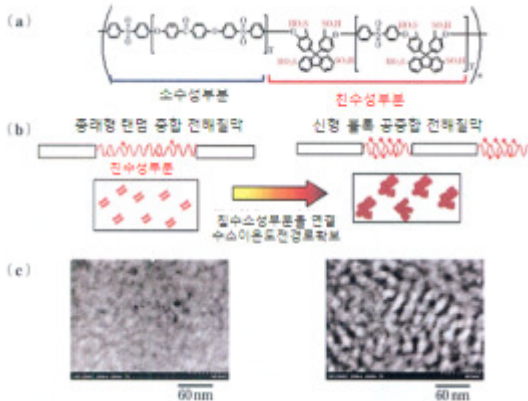


Fig. 21. 탄화수소계 전해질막 친수성부분 블록 공중합¹¹⁾

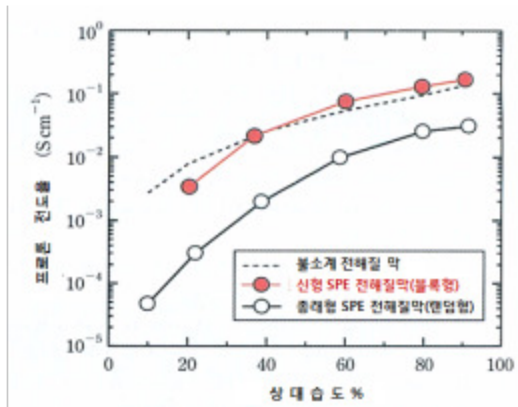


Fig. 22. Yamanashi대학그룹의 블록형 SPE 전해질막 프로톤 전도성¹¹⁾

resistance)의 DOE 목표를 충족시키고 있다. 20,000 번의 상대습도변경시험과 600시간의 OCV(open circuit voltage)반복시험에서도 내구성을 입증했다.

FuelCell Energy는 기계적 강도를 보장하는 지지 층에 수분 유지층과 프로톤 도너 층을 적층하는 그림 19와 같은 mC2 전해질막을 개발하였다. 체적증가 없이 수분흡수량을 증대시키기 위하여 zeolite 나노입자를 첨가하였다.¹⁸⁾

- 그림 20은 mC2의 30, 80 및 120°C에서의 상대 습도에 따르는 이온전도도를 나타낸 것이다. 120°C 50%의 상대습도에서 0.113S/cm의 평균값을 보이고 있다. 상대습도 40%에서는 DOE 목표를 약간 못 미치는 것을 볼 수 있다.

다. 탄화수소계 전해질 막

2008년 Honda가 세계 최초로 리스판매를 개시한 Honda FCV "Clarity"에는 JSR의 아로마틱 전해질막을 사용한 V-flow 연료전지스택이 탑재되었다.

Yamanashi대학의 M. Watabe그룹은 신규탄화수소계 전해질막의 sulfonic acid를 포함하는 친수성부분을 프로톤의 이동경로가 충분하게 확보될 수 있도록 block공중합법으로 친수성부분만을 고밀도로 모은 전해질막을 Kaneka와 공동연구로 개발하였다. Kaneka는 새롭게 개발한 전해질막의 roll-sheet 생산기술을 개발했다. 그림 21은 종래형의 랜덤중합을 블록공중합으로 개선하여 수소이온통로를 확보하게 되어 전도성이 향상되는 메커니즘을 개념화한 것이다.¹¹⁾

- 그림 22는 이들이 개발한 블록형 SPE 전해질막의 프로톤 전도율 특성곡선이다. 불소계 전해질막에 손색이 없는 특성을 보이고 있다.

- 탄화수소계 전해질막으로서는 가장 우수한 성능을 보이고 있다. 공동연구기업인 Kaneka는 이 탄화수소계 전해질막의 롤-시트 제조공정을 성공적으로 개발하여 실용화시험 중에 있다.

3-2-3. 금속분리판(bipolar plate, separator)기술개발

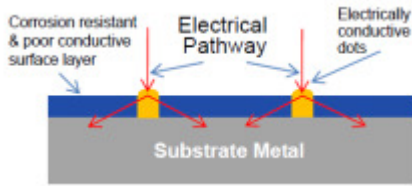


Fig. 23. TreadStone의 금 돌(Au dot) 내부식 금속분리판¹⁹⁾

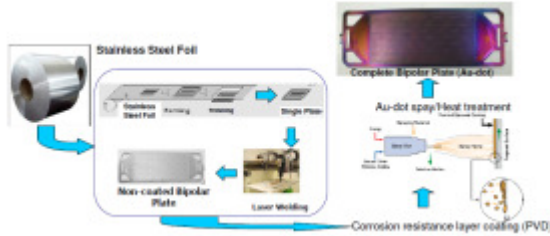


Fig. 24. TreadStone Au-dot포복 금속분리판제조공정¹⁹⁾

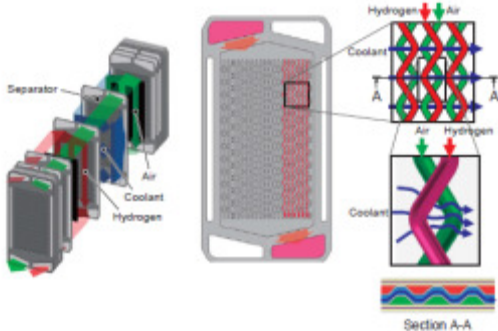


Fig. 25. Honda FCX Clarity V Flow 스택과 금속분리판²¹⁾

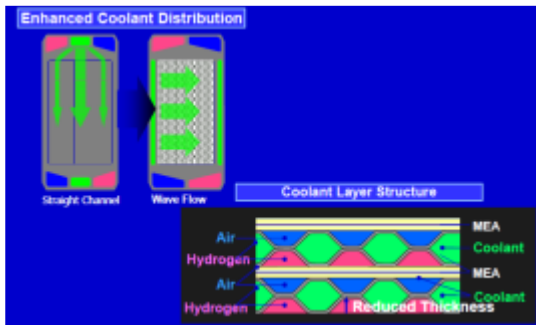


Fig. 26. Honda FCV Clarity 금속분리판 내부구조

분리판의 선택은 스택의 소형화, 경량화 및 경쟁력 확보에 중요한 인자가 된다. 탄소 컴포짓과 금속 분리판으로 크게 나누어진다. 금속 분리판 채용이 증가하고 있다. 금속 분리판도 부동태막 형성방법 등 차별화를 기하고 있다.

금속분리판은 공업적으로 널리 사용되고 있는 스테인리스 금속판을 사용하여 대량생산이 가능하고 얇기 때문에 출력밀도가 높고 전기전도가 우수하다 는

등의 장점이 있는 반면 스템핀 형성량에 한계가 있고 부식에 취약하다는 단점이 있다. 자동차용으로는 출력 밀도의 증대로 소형 경량화가 가능한 금속분리판사용 연료전지 스택을 모든 완성차기업은 사용하고 있다.

DOE ANL 연료전지시스템에서 채용하고 있는 것은 TreadStone이 개발한 Au-dot 금속분리판이다.

TreadStone팀은 그림 23에서 보듯이 TiO₂ 등이 내 부식성 산화물을 코팅한 뒤 직경 5 μ m정도의 금 전기 통로를 spray-gun을 사용하여 20-70 μ m 간격으로 넓적한 형태로 분무하여 < 1-2%의 전기통로를 형성시켰다. 단위 inch당 500,000개의 통로를 확보함으로써 가스확산층과의 전기통로를 확보함과 동시에 금과 스테인리스판과의 접착성도 향상시켰다.¹⁹⁾

- 그림 24는 TreadsStone 금속분리판 제작공정이다. 스테인리스박판에 부식제를 코팅한 뒤 금을 스프레이건으로 분무한 뒤 열처리하여 사용한다.

DOE가 요구하는 성능내구성시험에 통과하여 자동차용 연료전지에 탑재가 가능한 것으로 평가되고 있다.

Sumitomo Metal은 SS316강중에 다수분산하는 미세한 CrB를 주체로 하는 도전성 금속석출물을 염화제 2철수용액의 스프레이 부식(splay etching)처리하여 시킴으로써 표면의 도전성을 개선했다. 연료전지환경속에서의 우수한 내식성은 SUS 316상당의 재료설계로 조성함으로써 확보하고 있다. 금 등의 코팅을 하지 않아 박리나 균열에 의한 특성열화가 없다. 모든 성능 시험에서 적합성이 실증되었다. 20만회이상의 프레스 성형가공이 가능한 기술과 양산체제도 갖추었다.²⁰⁾

Honda는 양산을 전제로 한 연료전지 스택에 세계 최초로 부동태막 형성 스테인리스 금속판을 분리판으로 채택했다. 그림 25는 Honda V-Flow FC 스택에 탑재된 분리판이다.²¹⁾

- 그림 26은 종래의 유로패턴과 Honda가 채택한 파형유로패턴의 차이와 2개 MEA층에 걸치게 되는 금속분리판의 냉각유로 확보개념을 도식화 한 것이다.

3-3. 고압수소저장탱크

승용차용 수소저장방법으로는 탄소섬유강화 합성수지700기압 고압수소저장방식이 보편화되어 있다. 미국에너지부와 USDRIVE 컨소시엄의 탱크를 포함한 5kg 수소 사용가능한 고압수소저장시스템의 상용화가 격목표로 2017년까지 2,000불(\$12/kWh), 궁극적으로는 1,300불(\$8/kWh)로 정하고 있다. 이들은 상온에서 5.6kg의 수소를 저장하여 500km를 주행할 수 있는

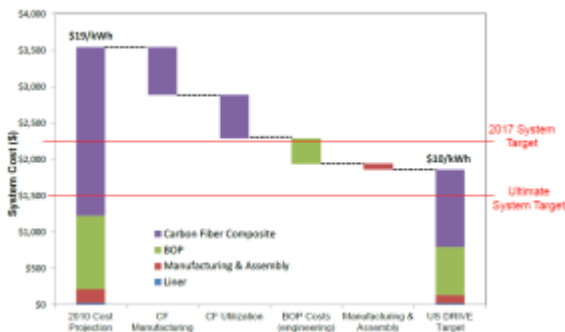


Fig. 27. USDRIVE 2020년 가격 목표달성을 위한 요소기술별 가격저감대책²²⁾

Table 3. 항공용 탄소섬유와 2013ORNL개발 저가 탄소섬유

	Strength (KSI)	Modulus (MSI)	Estimated Production Costs
Current Market Fibers (Aerospace Grade)	751	38	\$15-20/lb
Project Target	650-750	35-38	\$10-12/lb
Current Status Precursors	400	25-35	\$10-12/lb

연500,000연료저장시스템의 양산체제를 구비한 경우이다. 1kg의 수소열량을 33.3kWh로 계산한 값이다.

USDRIVE가 가격목표달성을 위한 기술개발과제와 가격 저감율을 나타낸 것이 그림 27이다.²²⁾

650ksi이상의 신장강도를 갖는 탄소섬유가격을 50%이상 현재의 \$13/lb를 최저 50%를 저감하여 \$6/lb으로 생산할 수 기술과 탄소섬유를 포함하는 수지가격을 현재의 \$10/kWh가격을 35% 저감하여 \$6.5/kWh로 낮출 수 기술개발기관 등을 공모중에 있다. BOP분야의 개발과제로는 고가의 Stainless소재, 밸브/레귤레이터등을 고분자소재로 교체하는 방법 등이 고려되고 있다.²³⁾

그림 28은 탄소섬유 고압수소저장탱크의 생산비구성이다. 거의 75%를 탄소섬유가 차지하고 있고, 이의 전구체가 55%를 차지한다.

2007년부터 아르곤국립연구소(ORNL)는 Toray의 T799/24k 탄소섬유(24k tow, 700ksi tensile strength, 33Msi tensile modulus)와 동등한 특성을 갖는 탄소섬유를 저가격으로 생산하는 기술을 DOE EERE Freedom CAR프로그램으로 개발중에 있다. 상용 polyacrylonitrile(PAN)은 solvent와 solvent operation을 사용하는 wet-공법으로 생산되고 있다. 전구체로 polyolefin등을 사용하여 이들을 간소화할 수 있는

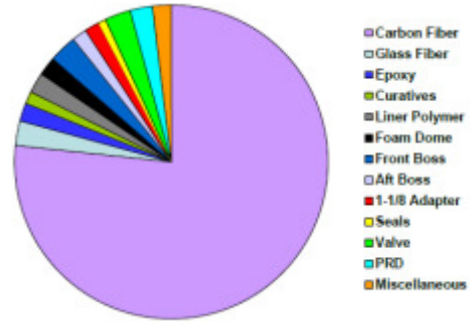


Fig. 28. 탄소섬유 고압수소저장탱크 생산비 구성비율²⁴⁾

Melt spinning공정을 개발하고 있다. 에너지다소비 공정이며 많은 시간을 요하는 탄소섬유제조공정을 열화학적, 자외선 조사, 방사선가공을 활용하여 안정화와 cross-link시키고 산화공정에 대기압플라즈마 공정, 탄소화와 흑연화 공정에 microwave-assisted 플라즈마공정 및 탄소섬유와 수자의 접착성 향상을 위하여 플라즈마공정을 개발중에 있다. 이들 전구체와 공정개발로 탄소섬유생산비를 25-50%저감될 것으로 전망하고 있다.

DOE개발목표와 항공기용 탄소섬유와 현재 2013년 ORNL 팀의 기술현황을 정리한 것이 표 3이다. 성능 특히 tensile strength가 크게 못 미치고 있으나 개발가능성을 큰 것으로 전망하고 있다.²⁵⁾

3-4. 연료전지자동차의 파워트레인

3-4-1. 주행용 구동모터

현대차의 연료전지자동차 ix35와 Tesla의 배터리 전기자동차는 주행용 구동모터로 유도모터를 장착하고 있고 다른 완성차 기업의 전동차에는 모두 영구자석 동기모터가 장착되고 있다. 그림 29는 유도모터와 영구자석 동기모터의 내부구조 개념도이다. 유도모터에는 구리 다이캐스트 로터가 추세이고 영구자석동기모터에는 그림에서 보는 바와 같이 영구자석을 V자형으로 배치하여 킬러턴스 토크를 최대한으로 활용하는 구조를 채택하고 있다.²⁶⁾

그림 30은 독일 ZF가 수행한 유도모터와 영구자석 동기모터의 효율곡선이다. 유도모터는 크기와 무게로 결정되는 출력밀도에서는 불리하나 효율이 가장 좋은 21,000rpm 등의 고속영역에서는 유도모터의 효율이 유리해 진다. 또한 유럽 표준주행모드에서는 영구자석 동기모터가 유리하나 실 주행모드에서는 유도모터가 유리한 것으로 보고하고 있다.

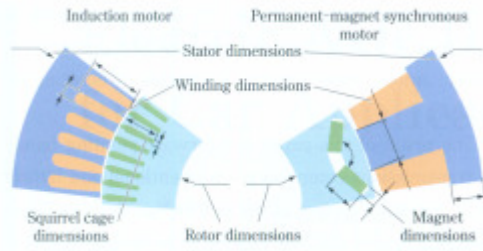


Fig. 29. 유도모터와 영구자석모터의 개념도²⁶⁾

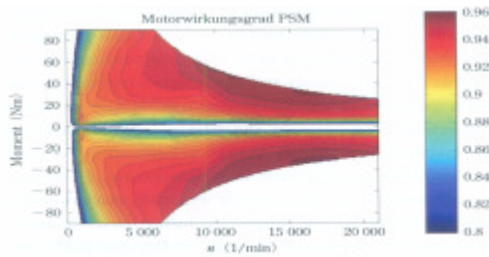


Fig. 5 Efficiency map of the PSM

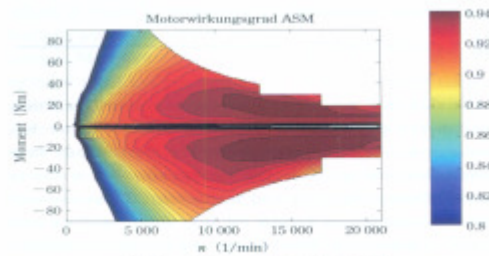


Fig. 6 Efficiency map of the ASM

Fig. 30. 영구자석모터와 유도모터의 효율 맵 ²⁷⁾

무엇보다도 중요한 것은 중국 등의 전략적 자원의 교로부터 자유스러워 가격인상위험을 배제할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 유도모터는 소형경량화에 어려움이 있어 이를 극복할 수 있는 기술개발이 있어야 한다. 유도모터용 인버터가 상대적으로 기술적 어려움이 있는 것으로 알려져 왔으나 Tesla 등은 이를 극복했다. 보다 중요한 것은 차량의 소형경량화는 항속거리 향상에 중요한 역할을 한다. 수소탑재량저감과 수소저장용 탱크 압력을 500기압으로 낮출 수가 있어 사용 탄소섭유량과 컴포짓 량을 저감할 수 있게 한다. 소형경량화가 어려운 유도모터시스템의 사용은 이 점에서 단점이 될 수 있어 완성차제조사는 영구자석 동기모터사용을 선호한다.

3-4-2. 인버터/컨버터 등의 파워일렉트로닉스

주행용구동모터에 사용되는 컨버터/인버터에는 Si 다이오드와 Si IGBT가 스위칭 소자로 널리 사용되고 있다. Si 파워반도체보다 체적을 1/4로 소형화하고 경량화가 가능하고 스위칭시 손실되는 전력을 85% 절

감할 수 있는 SiC/GaN 와이드갭 차세대 반도체가 시장에 공급되기 시작했다.²⁸⁾

Rohm은 Full SiC 모듈을 2012년부터 양산하고 있다. Si IGBT와 비교하여 체적은 1/2, 스위칭손실은 85% 이상 저감한다. SiC 트랜지스터로는 스위칭주파수 200kHz, 입력전압 800V, 출력전류 72.2A 용량 50kVA의 것을 개발했다. Mitsubishi Denki는 1200V 내압, 전격전류 800A의 대용량 Full SiC IPM(Intelligent Power Module)을 개발했다. 전동열차와 산업기기용으로 설치면적을 60% 삭감하고 인버터의 소형경량화의 길을 개척했다.

GaN 파워반도체에서는 Transphorm, Sanken Denki, Fujitsu Semiconductors 등이 600V이하용의 파워반도체를 시장에 공급하기 시작했다.

4. 결론

US DRIVE의 연료전지기술팀과 수소저장팀의 개발목표를 중심으로 연료전지자동차 상용화를 위한 최신기술동향을 분석했다. 연료전지 시스템의 냉각계통과 가습시스템의 생략 내지 간소화를 달성할 수 있는 고온 저가습 전해질막 기술의 개발은 실용화에는 실증작업이 남아있다. 소수성부분과 친수성부분을 규칙적으로 배열시킨 탄화수소계 전해질막 개발은 Honda와 Toyota에게 유리한 것으로 전망된다. 전극촉매 분야에서는 3M/ANL개발의 NSTF와 Meso Structured Thin Film 촉매가 유망한 것으로 전망되고 있다. 이 분야에서 유리한 완성차제조사는 공동연구를 수행하고 특허사용권을 획득한 GM일 것으로 전망된다. 전기전도성 산화물을 담지체로 촉매기술도 유망하다. 700기압 고압수소저장탱크소재로는 Toray가 압도적인 기술적 우위를 점유하고 있고 탄소섬유와 수지의 접착성을 향상시킨 컴포짓 구조재는 공동연구자인 Ford 및 Toyota에게 유리할 것으로 보인다. 파워트레인과 인버터 등의 파워일렉트로닉스분야에서는 이미 양산체제를 구축한 Toyota 등의 일본완성차제조사가 크게 앞서고 있어 이를 극복할 수 있는 기술경쟁력우위확보가 관건이 된다.

후 기

이 논문은 미래창조과학부의 과학기술진흥기금과 복권기금 출연사업으로 한국과학기술정보연구원이

수행하는 ReSEAT프로그램의 지원으로 수행되었습니다.

References

1. Shimpei Miura, Toyota Motor Corporation IF CW 2012. <http://www.fkg.se/wp/wp-content/uploads/2013/05/SLD-2012-3M-Funkenbusch.pdf>
2. www.nedodcweb.org/dailyreport/2012_files/2012-11-16.html和田憲一郎, ZEV規制2018年問題, Tesla以外の対応は, <http://techon.nikkeibp.co.jp/article/COLUMN/20130905/301281/>
3. <http://www.c2es.org/us-states-regions/policy-maps/zev-program> <http://www.autonews.com/article/20131024/OEM05/131029939/california-7-other-states-sign-pact-to-spur-ev-sales#ixzz2rebnP8WD>
4. USDRIVE, "Fuel Cell Technical Team Roadmap, June 2013", www1.eere.energy.gov/vehicleandfuels/pdfs/program/fctt_roadmap_june2013.pdf
5. Carbontrust, "Polymer Fuel Cells-Cost reduction and market potential", Sep.2012 <http://www.carbontrust.com/media/195742/pfcc-cost-reduction-and-market-potential.pdf>
6. M K. Debe, "Review-Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells", Nature 486, 43-51 (2012) doi:10.1038/nature11115 http://www.deskeng.com/pics/1107/1107_DesigningFuel1_305.jpg
7. B.D. James, et al., "Fuel Cell Transportation Cost Analysis", Strategic Analysis, 2012 <http://www.fuelcellseminar.com/media/51421/mot23-3-4.pdf>
8. S. Yamane and T. Ohnishi, "Toyota Sees Fuel Cells as Future of Car Industry", Jan. 6, 2014 <http://business.nikkeibp.co.jp/article/eng/20140106/257827/>
9. N. Brigugliol, et al., "Fuel Cell Hybrid Electric Vehicles", <http://www.intechopen.com/books/electric-vehicles-the-benefits-and-barriers/fuel-cell-hybrid-electric-vehicles>
10. FCCJ, "固体高分子形燃料電池の劣化機構解析と劣化現象の解明", FCCJ HP(2008) http://fccj.jp/pdf/20_kt.pdf
11. 内田裕之, 宮武健治, 野原慎士, 渡辺政廣, "燃料電池開発の現状と今後の展望", 『応用物理(日本)』, 81(7), 2012, pp.563~568
12. 内田 誠, 柿沼 克良, 渡辺政廣, "固体高分子形燃料電池の触媒層のPt削減と耐久性 向上のための開発の歴史と将来設計", 粉 砕 No. 56, 3-11 (2013)
13. N.M.Markovic & V.R.Stamenkovic, "Nanosegregated Cathode Catalysts with Ultra-Low Platinum Loading", 2013 DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Review, www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review13/fc008_markovic_2013.o.pdf
14. M.K.Debe, "Catalysts Working Group Kick-Off Meeting: Personnel Commentary", 2012 Annual Merit Review, DOE Hydrogen and Fuel Cell and Vehicle Technology Program, May 14, 2012 http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/5_cwg_may2012_debe.pdf
15. R.Atanasoski, "Catalysts Degradation during Transient Condition", 2nd Int'l. workshop on Degradation Issue of Fuel Cells, 21-23 Sep, 2011, Thessaloniki, Greece http://iet.jrc.ec.europa.eu/fuel-cells/sites/fuel-cells/files/files/documents/events/catalyst_degradation_during_transient_conditions_-_r.atanasoski.pdf
16. M.K.Debe, et al, "High voltage stability of nanostructured thin film catalysts for PEM fuel cells", Journal of Power Sources, 161(2006) 1002-1011
17. S.Hamrock, "3M, Membranes and MEAs for Dry, Hot Operating Conditions, DOE Hydrogen and Fuel Cell Program 2011 Annual Progress Report, http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress11/v_c_hamrock_2011.pdf
18. L.Lipp, "High Temperature Membrane with Humidification- Independent Cluster Structure", May 18, 2012 http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review12/fc040_lipp_2012_o.pdf
19. S. Hirano, et al., "Advanced Metallic Bipolar Plate Technology for Automotive Fuel Cell Stack", 2011 Fuel Cell Seminar & Exposition, Oct.31-Nov.3, 2011 Orlando, FL USA <http://www.fuelcellseminar.com/media/8859/dem24->

- 5%20hirano.pdf
20. J. Imamura & Y. Tarutani, “固體高分子形燃料電池セパレ-タ用ステンレ鋼箔” 新日鐵住金技報 第396號, 111-116(2013)
 21. “FCXクラリティ搭載の新燃料電池スタック”, Honda R&D Technical Review Vol.21 No.1 p.1-23 <https://www.hondarandd.jp/point.php?pid=143&lang=jp>,
 22. USDRIVE, "Hydrogen Storage Technical Team Roadmap", www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/program/hstt_roadmap_june2013.pdf
 23. USDOE Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, "Financial Assistance Funding Opportunity Announcement Number: DE-FOA-0000827,
 24. C.D.Warren, "Development of low-cost, high strength commercial Textile precursor(PAN-MA), May 13-16, 2013 http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review13/st099_warren_2013_o.pdf
 25. "High Strength Carbon Fibers for Hydrogen Storage", <http://web.ornl.gov/sci/hfcitprogram/Manufacturing/H2%20FS%2007%20Paulauskas.pdf>3-4.
 26. J. Mueller, M. Leesch, J. Liebold, " Modular 7-speed Hybrid Dual-Clutch Transmission", 自動車技術, vol.67, No. 09, 2013, pp56-62
 27. M. Bek, G. Horsak, K-H Ketteler, M Lochner, "Electric Axle Drive Car Applications", 自動車技術, vol.67, No. 09, 2013, pp63-67
 28. 次世代パワー半導体「GaN」「SiC」が競演 (2/2) <http://eetimes.jp/ee/articles/1307/18/news019.html>