

고분자 전해질 연료전지

(Polymer Electrolyte Fuel Cell : PEFC)

작성자 : 조사분석4팀 반도체2그룹 김선협

I. 고분자 전해질 연료전지의 개요

연료전지는 지난 1839년 영국의 과학자 그로브가 수소-산소 연료 전지를 발견한 것을 1세대로 하여 2세대인 고온의 용융탄산염 연료전지를 거쳐 3세대인 고분자전해질 연료전지로서 발전했다. 고분자전해질 연료전지는 수소이온교환 특성을 갖는 고분자막을 전해질로 사용하는 연료전지로서 solid polymer electrolyte fuel cell(SPEFC), solid polymer fuel cell(SPEC), 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 응답이 빠른 특성이 있다. 특히 전해질로 고분자막을 사용하기 때문에 부식 및 전해질 조절이 필요없고, 기존에 확립된 기술인 메탄올 개질기의 적용이 가능하며, 반응기체 압력변화에도 덜 민감하다. 또한 디자인이 간단하고 제작이 쉬우며 연료전지 본체재료로 여러 가지를 사용할 수 있는 동시에 부피와 무게도 작동원리가 같은 인산 연료전지에 비해 작다. 이러한 특성 이외에도 다양한 범위의 출력을 내 수 있는 장점이 있기 때문에 고분자 전해질 연료전지는 무공해 차량의 동력원, 현지 설치형 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 어려움이 있다. 또한 전해질로 사용하는 고분자막의 값이 매우 비싸고 운전 중에 고분자막의 수분함량 조절이 어렵다는 단점이 있다.

1. 기본원리

고분자 전해질 연료전지의 기본구조는

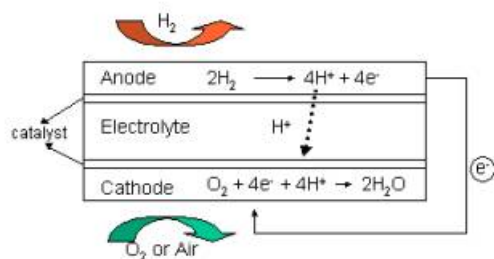
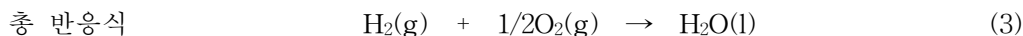
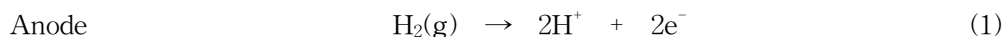


그림 1. 고분자 전해질 연료전지의 개략적인 구조

고분자 전해질막을 중심으로 양쪽에 다공질의 anode와 cathode가 부착되어 있는 형태로 되어 있으며 개략적인 구조는 그림 1과 같다. 수소가 anode(산화전극 또는 연료극)측으로 흐르면 촉매층에서 수소가 전자와 프로톤(수소이온)으로 분해된다. 프로톤이 연료전지의 중심에 위치한 고분자 멤브레인을 통하여 이동되면 역시 촉매의 도움으로 cathode(환원전극 또는 공기극)에서 전자와 산소이온, 그리고 이동된 프로톤이 합쳐져서 물을 생성한다. 여기서 anode에서 생성된

전자는 멤브레인을 통하여 이동되지 못하고 외 회로를 통하여 cathode로 이동된다. 이러한 과정을 거치면서 전기와 물을 생성하게 된다. 단위전지의 전압은 보통 0.7V이며 이러한 단위전지를 여러개 직렬로 연결하면 연결된 수만

큼 곱한 만큼의 전압이 얻어진다. 각 전극에서의 반응식과 총 반응식은 다음과 같다.



일반적으로 cathode에서의 산소환원반응(2)는 anode에서의 수소산화반응(1)보다 매우 느리기 때문에 활성화 과전압을 낮추어 cathode에서의 전기화학적 촉매의 활성을 높이는 것이 중요하며, 활성화 과전압을 낮추기 위해서는 산소환원반응에 대한 이온교환 전류밀도 특성이 우수한 촉매를 사용하거나 전기화학적 활성화면적을 극대화하여야 한다.

2. 연료전지의 종류

연료전지는 사용하는 전해질의 종류에 따라 표 1과 같은 여러 종류가 있다.

기준	인산형	용융 탄산염형	고체산화물형	고분자전해질형	알칼리형
약자	PAFC	MCFC	SOFC	PEFC	AFC
작동 기체	수소	수소, 일산화탄소	수소, 일산화탄소	수소	수소
전해질	인산	탄산 리튬, 탄산 칼륨	안정화 지르코니아	양이온 교환막	수산화 칼륨
이온 전도 종류	수소 이온	탄산 이온	산소 이온	수소 이온	수산이온
운전 온도	약200℃	약650℃	약1000℃	상온~약100℃	상온~약100℃
발전 효율	40~50%	45~60%	50~60%	40~60%	45~60%
원료	도시 가스, LPG 등	도시 가스, LPG, 석탄 등	도시 가스, LPG 등	도시 가스, LPG 등	수소

표 1. 연료전지의 종류

상기의 표 1을 참조하면, 연료 전지의 종류는 600℃ 이상의 고온에서 작동하는 용융 탄산염형 연료전지(MCFC, Molten Carbonate Fuel Cells) 및 고체산화물형 연료전지(SOFC, Solid Oxide Fuel Cells)와 200℃ 이하의 비교적 저온에서 작동하는 인산형 연료전지(PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cells), 고분자전해질형 연료전지(PEFC, Polymer Electrolyte Fuel Cells), 직접메탄올 연료전지(DMFC, Direct Methanol Fuel Cells) 등이 있다.

3. 고분자 전해질막

고분자 전해질 연료전지의 전해질은 H^+ 를 전달하는 고분자 이온교환막을 사용한다. 고분자 막은 anode와 cathode 사이에서 수소이온의 전달체 역할을 하는 동시에 산소와 수소의 접촉을 막는 역할도 한다. 따라서 고분자 전해질막은 수소이온전도성은 높아야 하는 대신 전자의 전도성은 낮아야 하고, 이온의 이동에 비하여 반응기체나 물의 이동이 적어야 하며 기계적 및 화학적 안정성이 높아야 한다.

고분자 전해질막은 sulfonic acid 기를 포함하고 있는 고분자 구조로 되어 있으며, sulfonic acid 기인 $-\text{SO}_3\text{H}$ 는 수화작용에 의하여 완전히 해리되어 이동성이 있는 $\text{H}^+(\text{aq})$ 와 비이동성인 $-\text{SO}_3^-$ 로 분리된다. 가장 유명한 상업 제품은 1968년경 Dupont사에서 개발한 Nafion[®]막

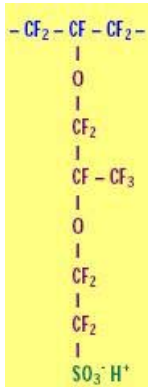


그림 2.
Nafion의
구조

으로서 그림 2의 구조를 가지며, 다음의 3가지 영역을 포함한다.

(1) Teflon-like, fluorocarbon backbone과 무수히 반복되는 $-CF_2-CF-CF_2-$ 단위

(2) side chain, $-O-CF_2-CF-O-CF_2-CF_2-$, 3번째 영역에 연결됨.

(3) sulfonic acid ion으로 구성된 ion clusters, $-SO_3^-$, H^+

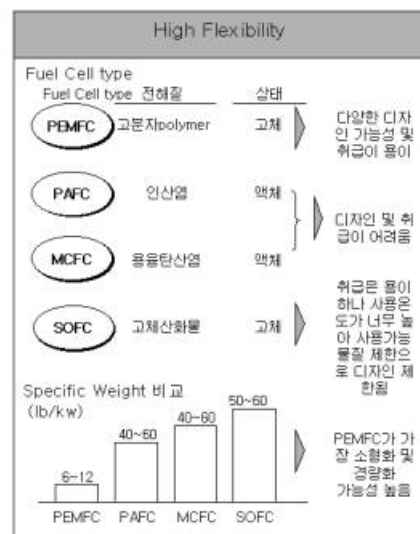
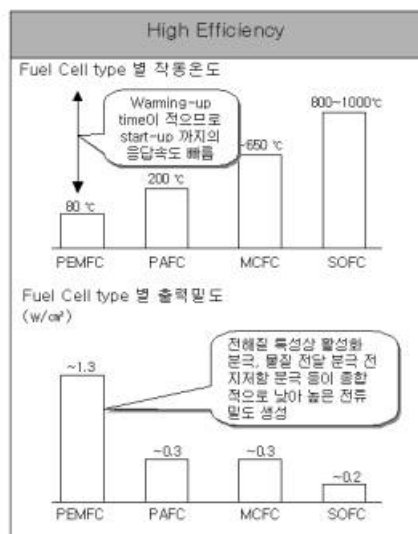
음이온인 $-SO_3^-$ 는 side chain에 강하게 붙어 있어서 움직일 수가 없다. 그러나 고분자막이 수화(hydrated)되면 수소이온인 프로톤은 물분자에 붙어서 움직일 수 있다. 즉 고분자막 내에서 이온이 $-SO_3^-$ site 와 $-SO_3^-$ site를 hopping방식으로 이동하며 움직이게 된다. 수화된 Nafion막은 전자의 전도는 막으면서 훌륭한 이온의 전도체가 된다.

Nafion은 고분자 무게의 20% 정도가 수화되면 수소이온에 대한 높은 전도성을 나타내는데 이때 수소이온은 수화된 H_3O^+ 형태로 막을 통과하게 된다. 따라서 고분자막이 수분을 잃고 건조해지면 수소이온전도도가 떨어지게 되고 막의 수축을 유발하여 막과 전극 사이에 접촉저항을 증가시킨다. 반대로 물이 너무 많으면 전극에 flooding 현상이 일어나 전극 반응속도가 저하된다. 따라서, 고분자 전해질 연료전지에서는 가습시스템을 설치해야하며, 고분자막의 최상의 가습상태에서 운전되어야 한다. 표 2는 다양한 고분자 전해질막의 특성을 나타낸다.

막의 종류	당량무게(g/mol SO ₃ -)	건조상태에서의 두께(μm)	함수비(%)	전도도(S/cm)
XUS	800	125	54	0.114
Aciplex-S	1000	120	13	0.108
Nafion-115	1100	130	34	0.059
Gore-select	1100	20	32	0.53

표 2. 다양한 고분자 전해질막의 특성.

4. 고분자 전해질 연료전지의 장점



Source: 화학공업과 기술 제16권 제5호, 1998: U.S.DOT, Technical report CG-D-01-00: FCP Analysis

II. 고분자 전해질 연료전지의 특허출원 및 등록현황

1. 한국

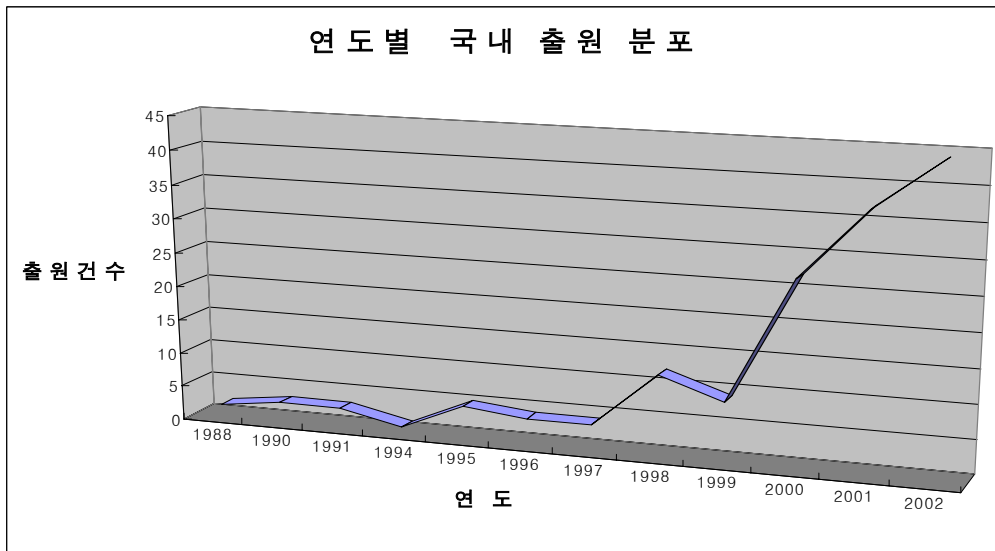


그림 3. 연도별 국내 출원 분포

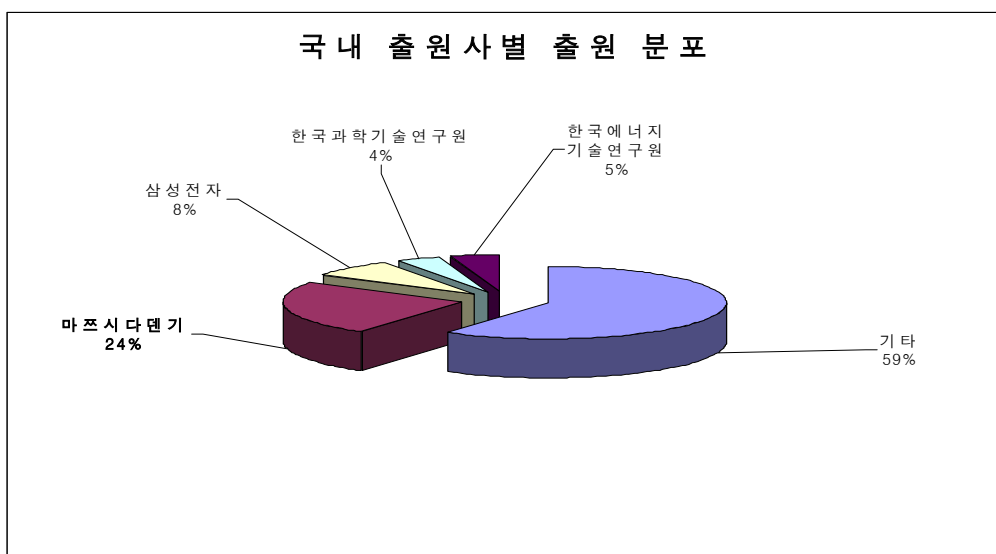


그림 4. 국내 출원사별 출원 분포

상기 그림 3 및 그림 4는 한국 내에서 출원된 고분자 전해질 연료전지의 연도별 및 출원사별 출원동향을 나타낸 그래프이다. 아직 공개되지 않은 2001년과 2002년 출원건을 제외하고도 출원건수는 1999년을 기점으로 하여 급격히 증가하는 추세이다. 출원사별 동향으로는 일본의 Matsushita Electric이 전체출원의 24%를 출원했으며, 삼성전자가 전체출원의 8%를 출원하였다. 그리고, 다른 나라와 달리, 자동차 관련업계의 출원이 아직 미미하나 이는, 고분자 전해질 연료전지 자체에 대한 출원이 아닌 연료전지 시스템 및 주변기기에 대한 출원으로 분석되며, 본 기술리포트의 주제와 구별되기 때문에 출원동향 분석에서 제외하였다.

2. 일본

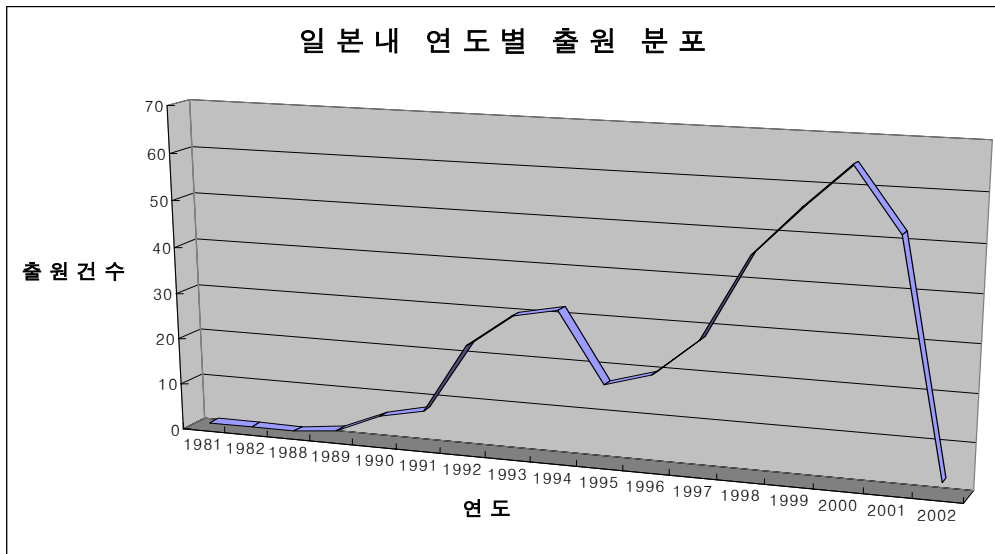


그림 5 . 일본내 연도별 출원 분포

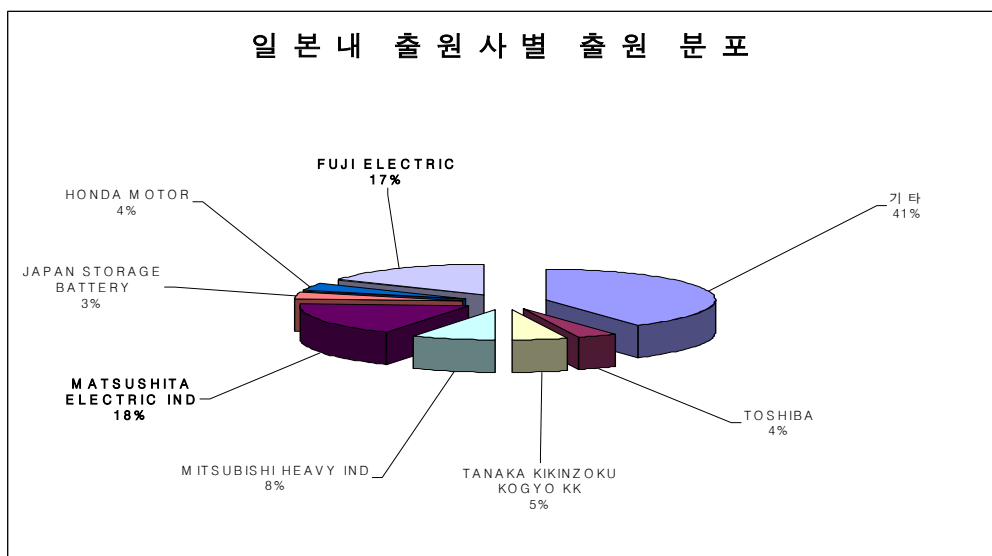


그림 6. 일본내 출원사별 출원분포

상기 그림 5 및 그림 6은 일본에서 출원된 고분자 전해질 연료전지의 연도별 및 출원사별 출원동향을 나타낸 그래프이다. 아직 공개되지 않은 2001년과 2002년 출원건을 고려한다면, 출원수는 1995년을 기점으로 하여 급격히 증가하는 추세이다. 출원인별 동향으로는 일본의 Matsushita Electric과 Fuji Electric이 전체 출원의 35%를 차지하고 있고, 특히 Matsushita Electric은 한국뿐만 아니라 일본 내에서의 출원에서도 수위를 차지하고 있다. 또한 자동차 관련 업체인 Honda Motor가 전기자동차 및 하이브리드 자동차에 사용되는 고분자 전해질 연료전지 자체에 대해 전체출원의 4%를 출원하였고, 이와 연동되는 연료전지 시스템 및 주변기기를 고려한다면, 자동차 관련 업체의 실제 출원수는 더 증가될 것으로 보인다.

3. 미국

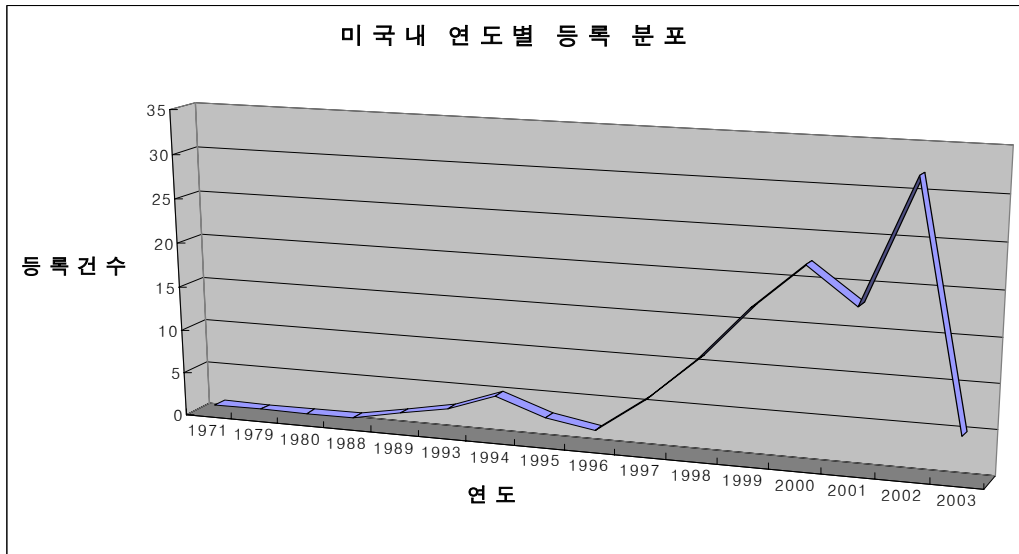


그림 7. 미국내 연도별 등록 분포

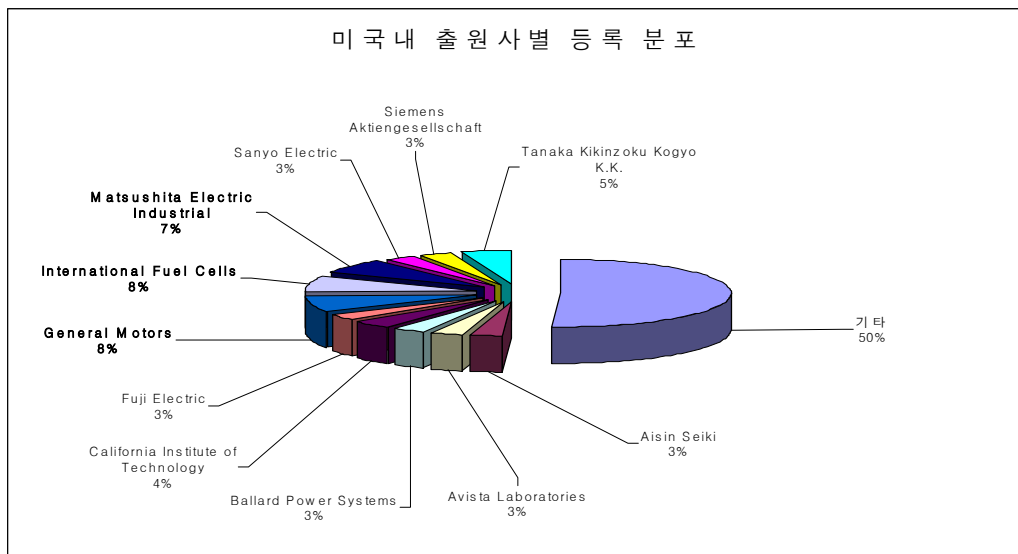


그림 8. 미국내 출원사별 등록 분포

상기 그림 7 및 그림 8은 미국에서 등록된 고분자 전해질 연료전지의 연도별 및 출원사별 등록동향을 나타낸 그래프이다. 등록건수는 1996년을 기점으로 하여 상당히 증가하는 추세를 보이고 있다. 출원인별 동향으로는 International Fuel Cells와 더불어 자동차 관련 업체인 GM이 전기자동차 및 하이브리드 자동차에 사용되는 고분자 전해질 연료전지에 대해 전체등록의 8%를 차지하였고, Matsushita Electric이 한국과 일본에서와 마찬가지로 강세를 나타내고 있다.

4. 유럽

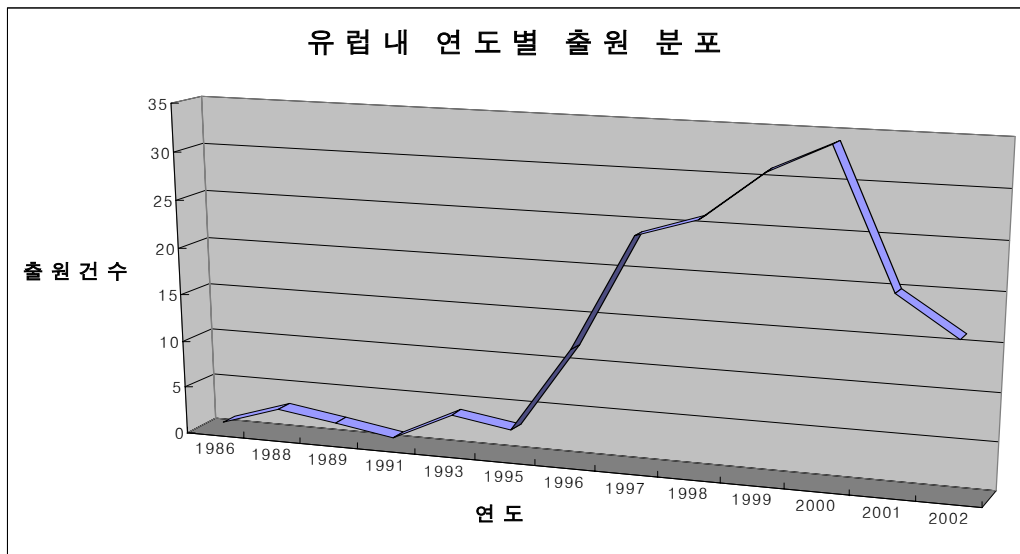


그림 9. 유럽내 연도별 출원 분포

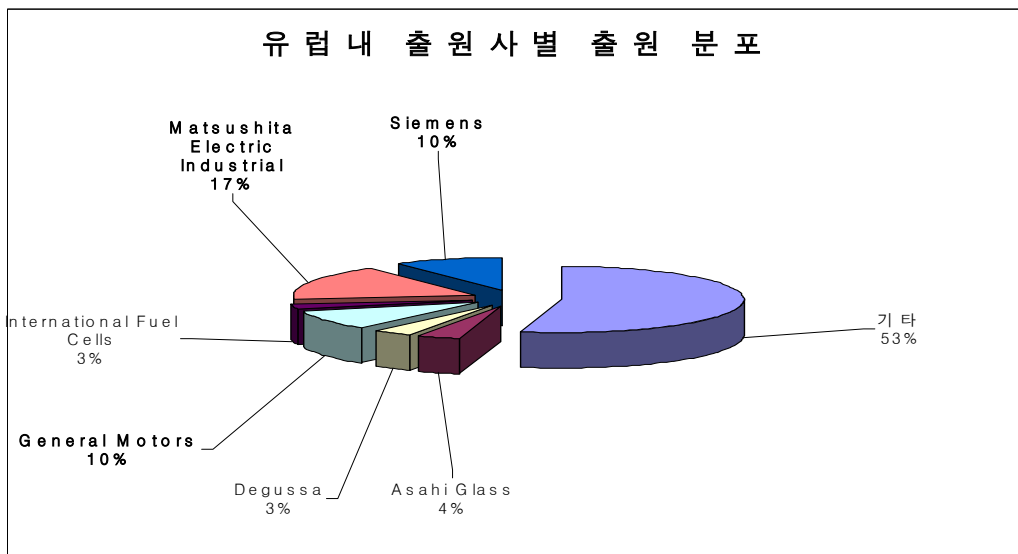


그림 10. 유럽내 출원사별 출원 분포

상기 그림 9 및 그림 10은 유럽에서 출원된 고분자 전해질 연료전지의 연도별 및 출원사별 출원동향을 나타낸 그래프이다. 아직 공개되지 않은 2001년과 2002년 출원건을 고려한다면, 출원은 1995년을 기점으로 하여 급격히 증가하는 추세를 보이고 있다. 출원사별 동향으로는 Matsushita Electric이 한국과 일본, 미국에서와 같이 가장 많은 출원을 하였고, 자동차 관련 업체인 GM과 Simens가 각각 전체출원에 10%를 출원하였다.

III. 향후 전망

이상에서 본 바와 같이, 고분자 전해질 연료전지에 관한 특허동향 및 향후 전망은, 한국 및 일본, 미국, 유럽의 특허동향에서 나타났듯이 앞으로도 꾸준히 증가추세에 있을 것으로 보인다. 시장규모도 그림 11 및 그림 12에서와 같이 다른 타입의 연료전지와 비교하여 고분자 전해질 연료전지가 갖는 시장규모는 전체 약 70%로서 가장 광범위하게 사용될 것으로 보이며, 이에 비례하여 많은 수의 특허 출원이 기대된다. 특히 고분자 전해질 연료전지 자체에 대한 기술적 검증이 상당부분 진행되었다고 볼 때, 연료전지 시스템 구축에 관한 특허와 연료전지의 주변기기 및 응용분야에 대한 출원이 앞으로 고분자 전해질 연료전지와 관련된 출원 중에서 가장 많은 부분을 차지할 것으로 전망되며, 연료전지의 대표적인 응용분야인 전기자동차 및 휴대용 전자기기의 전원, 가정용 연료전지, 소규모 발전시스템과 관련된 고분자 전해질 연료전지에 대한 출원이 앞으로의 강세를 보일 것으로 예측된다.

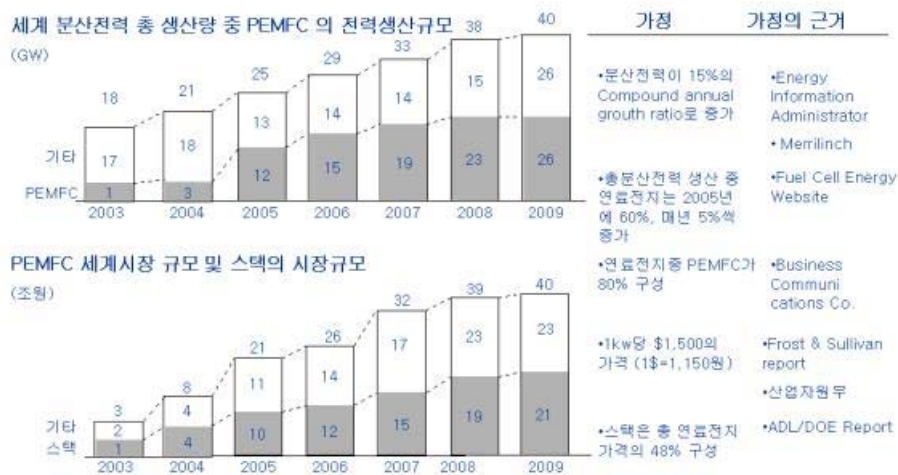


그림 11. PEMFC의 전력생산규모 및 시장규모 전망

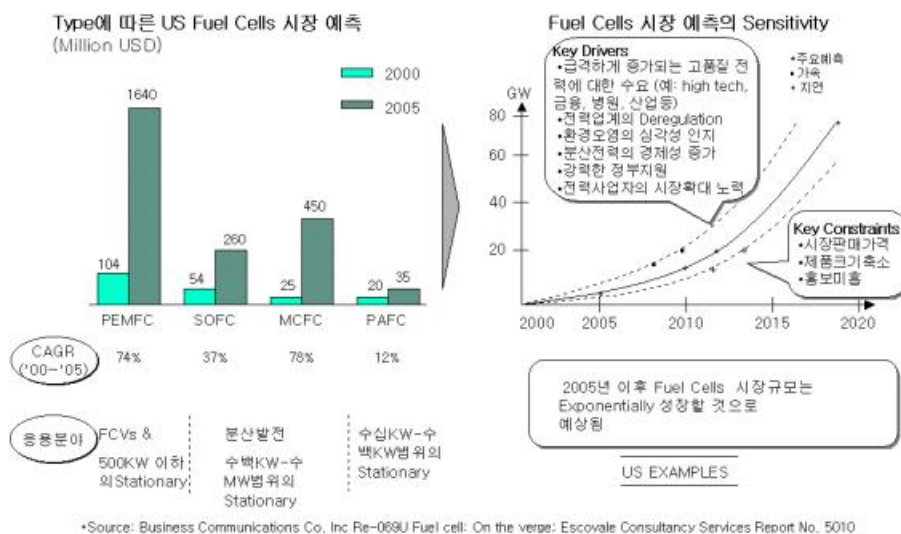


그림 12. Type에 따른 US Fuel Cells 시장예측

- **Reference**

- 퓨얼 셀파워(FCP), <http://www.fuelcellpower.co.kr>
- 오인환외(1998), 고분자 전해질 연료전지 기술개발 현황 및 전망,
CHEMICAL INDUSTRY and TECHNOLOGY Vol. 16, No. 5.