
연료전지용 분리막

원 중 옥 교수
(세종대)

연료전지용 분리막

세종대학교 응용화학과 원 종 옥

1. 개요

연료로부터 화학에너지를 직접 전기에너지로 바꾸는 연료전지(Fuel Cells)중 고체형 고분자 전해질 연료전지 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell: PEMFC)와 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC)는 효율이 높고, zero emission 가능성으로 차세대 수송용 전원으로 각광받고 있는 미래 환경친화적 에너지원이다.

수소와 산소 (또는 공기)와의 반응을 이용한 것이 PEMFC이고, 수소를 연료로 쓰지 않고 액체상 메탄올을 직접 연료로 사용하는 것이 DMFC이다. 연료인 수소가 anode에서 수소이온과 전자로 산화되는 것과는 달리, DMFC의 원리는 액체상 메탄올이 anode에서 산화반응을 일으켜 cathode에서 산소의 환원반응을 통해 직접 전기 에너지를 생산하는 방법이다. DMFC의 장점은 anode에서 연료를 개질할 필요가 없어 궁극적으로 시스템이 간단해질 수 있다는 데 있다. 연료인 메탄올을 사용하는 장점은 값이 싸고, 전 세계적으로 풍부한 자원이고, 액체상태이므로 이동과 저장이 쉽고, 기존의 휘발유를 다루는 주유소 장치를 그대로 쓸 수 있다. 그리고 최종 생산물이 CO₂와 물인 장점이 있어, 150℃ 이하에서 작동할 경우 NO_x를 거의 배출하지 않아 환경 친화적이다. 열역학적으로 DMFC의 potential은 1.21V이다. 이 값은 수소/공기를 사용하는 PEMFC보다 20 mV정도 낮은 값이다. 그러나 메탄올의 산화와 산소 환원반응이 되돌릴 수 없는 반응이므로 anode에서 0.2V정도의 감소가 일어나게 되고, anode에서 cathode로 메탄올이 투과하는 메탄올 crossover현상으로 0.1V를 또 잃게 된다. 이현상을 줄이기 위해서는 산소-환원 촉매를 바꾸거나, 사용하는 귀금속 촉매인 Pt의 양을 많이 사용하여 해결하고 있으나, 이는 가격을 더 올리는 부정적인 결과를 가져오게 된다.

고분자 전해질 연료전지와 직접 메탄올 연료전지의 기본 단위는 막-전극 접합체(membrane electrode assembly, MEA)로 양 전극 사이에 고분자 소재로 되어 있는 전해질 막(membrane)을 사용하고 있다. 고분자 전해질 연료전지에 사용되는 막은 anode에서 생성되는 수소이온(proton)을 cathode로 수송할 뿐 아니라, 양전극을 분리시키는 격리판 역할을 해야만 한다.

연료전지에 있어서 수소이온 전도를 위한 고분자 전해질막의 특성으로

요구되는 것 중 가장 중요한 것은 수소이온을 잘 수송시켜야 하고, 촉매의 효율을 높이기 위해 고온에서도 안정해야 한다. 일반적으로 DuPont 사에서 판매하고 있는 Nafion이라는 불소계 고분자막이 사용되고 있는데 이는 주 사슬이 불소화되어 있어, 불소계 사슬의 특징으로 산화-환원 조건에서 화학적으로 매우 안정한 특성이 있다. Nafion은 강산이고 수소이온 전도성이 크다. 즉, 80°C, 34-100 %의 상대 습도에서 $9 \times 10^{-3} \sim 12 \times 10^{-2}$ S/cm 범위의 전도성을 갖는다. 그러나 80°C 이상의 온도에서는 사용이 어려운 단점이 있고, osmotic drag 현상이 심해, 물을 유지하는 데 어려움이 있다. 불소계 소재이므로, 폐기 시에 환경부하를 일으킬 염려가 있을 뿐 아니라, 제조 가격이 비싸다.

가격 및 연료전지 성능을 높이기 위해, 주로 높은 온도에서 연료전지를 작동할 수 있는 고분자 막 소재 연구가 주를 이루고 있다. 보다 높은 온도에서 연료전지를 작동할 수 있다면 다음과 같은 장점이 있다. (1) 전극에 담지 되어 있는 고가의 귀금속 촉매들이 연료, 예를 들어 천연 가스, 메탄올이나 가솔린 등의 개질에서 생성되는 CO에 대한 내독성(tolerance)을 증가시킬 수 있다. (2) 냉각 시스템을 단순화 할 수 있다. (3) 수소이온 전도성을 증가시킬 수 있다. (4) 특히 DMFC에 있어서는, 온도를 올림으로 인해 anode에서 메탄올의 산화반응을 증진시킬 수 있다.

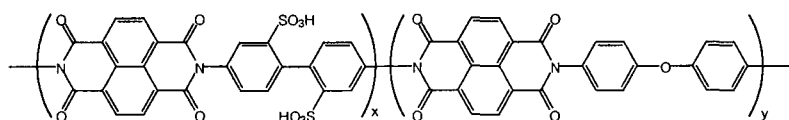
연료전지의 작동 온도를 올리면 촉매 효율을 높일 수 있다는 장점에도 불구하고 실행하지 못하는 이유는 막을 투과하는 수소이온의 전도성이 물의 존재에 크게 의존하는데 있다. 즉 100°C 이상의 온도에서는 물이 증발되어버려, 막이 수축이 되고, 따라서 수소이온 전도도가 떨어짐으로 인해, 연료전지의 효율이 급격히 떨어지게 된다.

Nafion 막이 100°C 이상에서는 수소이온을 전달하는 성능이 떨어지는 특징은 Dow, Asahi Glass, Asahi Chemical 사에서 시판하고 있는 불소계 고분자 전해질 막들이 갖는 공통된 특징이다. 따라서 높은 온도에서도 수소이온 전도성을 유지하는 새로운 고분자 전해질 막 개발이 요구되어, 비불소계를 중심으로 대체 소재에 대한 개발이 꾸준히 진행되어오고 있다. 물이 없는 조건하에서도 수소이온 전도성이 높은 Nafion과 같은 불소계가 아닌 새로운 막의 소재에 대한 연구가 활발하다. 고온용 전해질 막을 위한 연구들은 열적으로 안정한 arylene계 고분자에 sulfonic acid, phosphonic acid, 그리고 sulfonimide를 도입하여 제조된 ionomer, 나노 무기 입자를

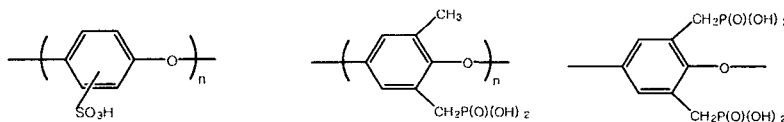
도입한 유기-무기 hybrid 막, 그리고 산에 doping시킨 막과 비수계 고분자 막 등으로 나눌 수 있다.[1-3]

2. Ionomer 고분자

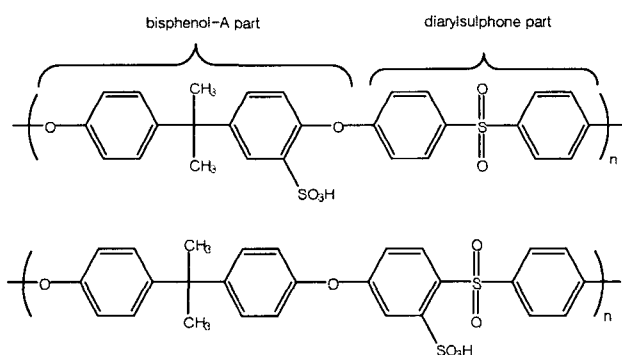
ionomer 고분자는 물이 없거나 아주 적은 조건하에서도 수소이온 전도성이 높은 ionomer를 함유하고 있는 막 소재이다. 높은 온도에서도 물을 많이 함유할 수 있는 방법이나 또는 물이 없거나 적은 상태에서도 높은 전도도를 갖는 물질을 만드는 것이 연구의 방향이다. 새로운 ionomer계로는 화학적, 열적, 그리고 기계적으로 안정한 arylene 주쇄를 갖고 있는 고분자가 많이 연구되고 있다. polyimide (PI), polysulfone (PSf), poly(ether sulfone) (PES), poly(ether ketones) (PEK), poly(phenyl quinoxaline) (PPO), polybenzimidazole (PBI)등이 있다. 이들의 구조를 다음의 그림 1에 나타내었다.



s-PI



s-PPO poly(dimethylphenylene oxide) phosphonic acid



s-PSf

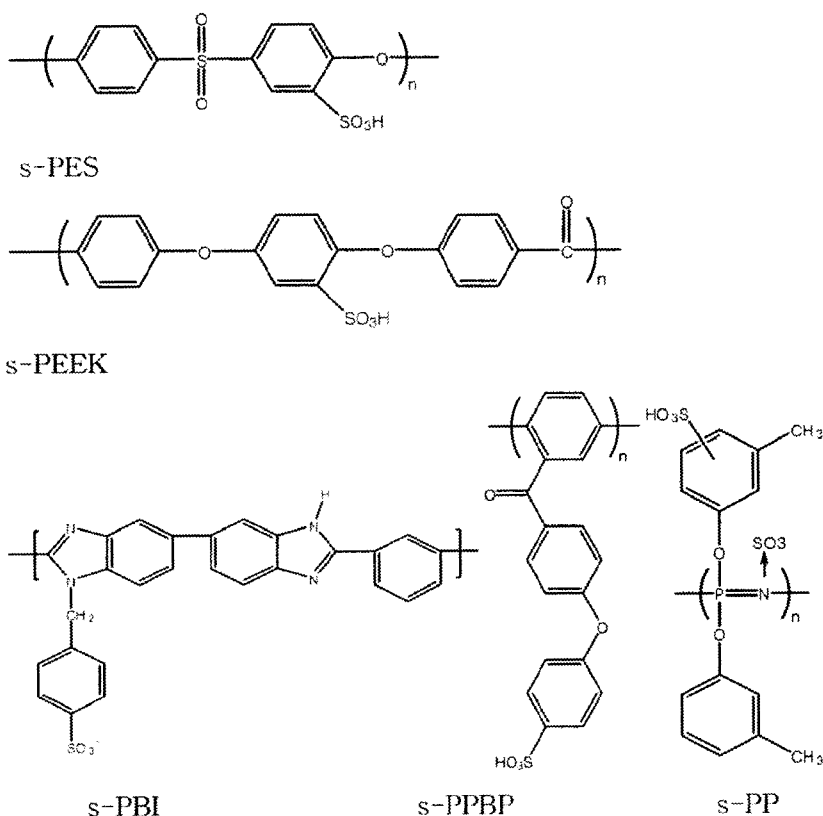


그림 1. 비불소계 ionomers 고분자

열역학적으로 안정한 고분자를 술폰화시키면, 일반적으로 유리전이 온도가 상승하게 된다. 고분자 사슬 내에 존재하는 술폰산기는 사슬 내 운동을 하는데 있어서 입체 장애를 일으키게 되어 사슬의 운동성과 유연성을 감소시키는 역할을 하게 된다. 그리고 사슬내의 술폰산기는 고분자의 수소 원자들과 수소결합을 형성하게 되어 결과적으로 사슬의 움직임이 감소되어 유리전이 온도가 상승하게 되는 것이다. 예를 들면, s-PBI 경우, benzyisulfonic acid기가 PBI단위당 1 몰이 도입되게 되면, 유리전이 온도가 417°에서 447°C로 증가한다. PES의 경우도 1:1로 술폰산기가 도입된 경우, 유리전이 온도가 227°에서 333°C로 증가한다.

ionomer 고분자 전해질들은 미세 구조를 갖게 된다. 고분자 전해질이 갖고 있는 ionomer는 물이나, 물/메탄올 혼합물 속에서 친수성 영역인

cluster를 형성하고, 이 cluster는 물속에서 수화되어 있다. 그리고 고분자 사슬은 어느 정도 소수성 영역을 형성하게 되어 궁극적으로 막의 기계적 강도를 유지하는 역할을 하게 된다.

Nafion의 미세 구조는 주로 3 영역으로 나누어져 있다고 알려져 있는데, ionic cluster 구조, 무정형, 그리고 결정성 소수성 영역으로 되어있다고 알려져 있다. 그 간격은 일반적으로 5 nm정도이다. 술폰산기를 갖고 있는 고분자 전해질을 통해 수소이온 이동이 일어나기 위해서는 적절한 양의 물이 존재하여야 한다. 그러나 물이 너무 많이 있어 막의 형태를 유지하지 못할 정도가 되어서는 안 된다. 술폰화된 고분자 전해질의 수화수 (hydration number, $n\text{H}_2\text{O}/n\text{SO}_3\text{H}$)는 물의 activity, 온도에 의존하고, 이 값은 궁극적으로 수소이온 전도도 및 막의 기계적 안정성에 영향을 미치게 된다.

불소계 막이나 비불소계 막 모두 일반적으로 막의 팽윤은 포화된 수증기 조건에서보다, 직접 물 속에 넣어졌을 때 더 많이 팽윤된다. 물속에서 빠르게 팽윤되는 온도는 각 소재들이 갖고 있는 이온교환용량(IEC)에 따라 다르다. 이러한 현상은 재현성 없이 일어나므로, 시료의 준비 조건 및 온도 등에 따라 팽윤 특성이 다르다.

막의 팽윤이 심해지면, 막이 약해지게 되고 이 현상이 연료전지를 치명적으로 failure하게 한다. 일단 막의 팽윤이 심해지면, 막의 구조를 유지하던 고분자 사슬들이 형성한 사슬 엉킴(entanglement)이 풀어지게 되고, 따라서 물리적인 physical crosslinkage가 무너지고, 물이 건조되더라도 다시 처음의 구조로 돌아갈 수 없어 결과적으로 처음 막의 형태를 잃게 된다. 물 뿐 아니라, 메탄올에서의 막의 팽윤은 더 심각하고, 결과적으로 이 현상이 DMFC 개발의 발목을 잡고 있는 문제이다. 술폰화가 많이 된 s-PES는 메탄올/물로 이루어진 혼합용매에 용해되기도 한다.

또한 DMFC에서는 비록 적은 양이라고 하더라도, 연료인 메탄올이 막의 친수성 영역 뿐 아니라, 소수성 영역에까지 침투하게 되어, 막의 미세구조를 파괴하게 되고, 팽윤을 증가시키게 되어 막을 약하게 하여 기계적 강도를 잃게 된다.

sulfonated PSf (sPSf)는 술폰화 정도에 따라 미세구조 크기가 10에서 25 nm로 친수성 영역이 커진다. sPSf막은 220°C에서 안정하고, 30°C 물속에서는 전도도가 0.17 S/cm로 높다. s-PI는 70°C에서 Nafion과 비슷한 연료전지 특성을 보인다. block 공중합체인 polystyrene-polybutadiene-polystyrene도 미세 구조를 유지하고 있으며,

그 구조가 수소이온 전도에 미치는 영향은 매우 크다.[4-5]

산성 특성을 띠는 sPSf와 염기 특성을 띠는 PBI나 poly(4-vinyl pyridine)과의 블렌드 막은 직접 메탄올 연료전지용 막으로 응용될 수 있다고 보고되고 있다.

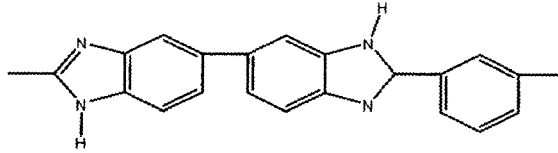


그림 2. polybenzimidazole 구조

sulfopropyl 기가 graft된 PBI는 20~140°C에서 10^{-3} s/cm의 수소이온 전도도를 갖는다. 이 결과는 Nafion 보다 좋은 성능을 보이고 있다.

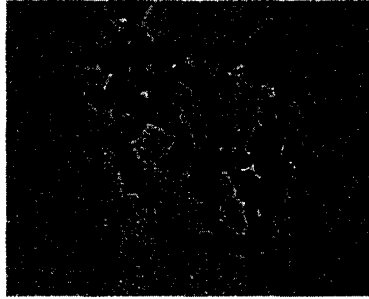
술폰화를 통해 제조된 ionomer의 가장 큰 문제점은 온도가 올라가면 수소이온 전달 역할을 하는 황산기가 가수분해에 의해 desulfonation이 일어나는 것이다. 따라서 수소이온을 전달 할 수 있는 기능을 가진 다른 기능기로 치환하는 것이 안전하고, 가능성 있는 후보기능기로는 phosphonic acid와 sulfonimide이다.

제조된 ionomer들과 염기성 고분자와의 블렌드나, poly(aryloxyphosphazene)의 crosslinking을 통해 물속에서의 팽윤 현상을 줄이면, 메탄올의 투과가 낮아지는 장점이 있어 직접 메탄올 연료전지에 응용가능하다.

3. 유기-무기 hybrid 막

물을 잘 함유할 수 있거나, 물과 친수성이 있는 무기 나노 입자를 전해질 소재나 비전해질 소재에 섞어 hybrid 막을 제조하는 연구도 활발히 진행되고 있다. 가장 많이 사용되는 고분자 전해질 소재는 Nafion이나, 앞에 개발된 ionomer등도 사용 가능하다.

Nafion과 silica를 섞어 제조한 막은 물을 많이 포함하고는 있지만, 수소이온 전도도는 변화가 없으나, Nafion과 SiO₂를 섞어 제조된 막은 130°C에서 적어도 50시간 이상 높은 전도도를 보인다.[6-7]



SiO₂

그림 3. SiO₂를 분산시킨 Nafion막 [6-7]

silicotungstic acid나 thiophene 등과 같은 heteropolyacid와 섞은 Nafion-silica막은 145°C에서 매우 높은 DMFC 성능을 보였고, 물을 많이 함유하고 있다.[8] s-PSf와 phosphotungstic acid와의 nanocomposite막은 나노 입자가 많이 들어갈수록 기계적 강도가 증가함고 아울러, 물 흡착량은 감소하지만, 수소이온 전도도는 증가한다.

s-PEEK과 무기 입자와의 hybrid막은 100°C에서도 높은 전도도를 보인다. 연구된 무기입자는 무정형 실리카, zirconium phosphate sulfophenylphosphate와 zirconium phosphate등이 사용되었다.

유기-무기 입자의 단순 블렌드가 아닌 공유결합으로 연결된 무기입자를 갖고 있는 단량체로부터 합성하여 유기-무기 hybrid 막을 얻을 수 있다. 이 막을 여러 종류의 산에 doping시키고 나면, 20-140°C에서 전도도가 10⁻³~10⁻² S/cm이다. [9]

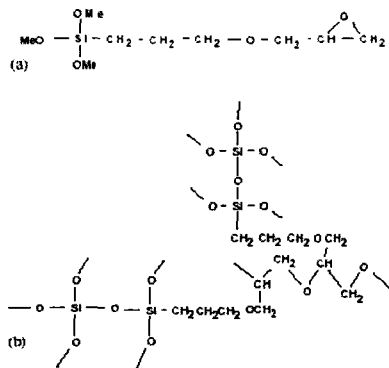


그림 4. 공유결합으로 연결된 유/무기 hybrid 막[9]

4. 염기성 고분자와 산으로부터 제조된 막

산과 염기성 고분자와의 doping을 통해 제조된 막이 높은 온도용 PEM으로 사용될 가능성이 크다. 사용되는 산은 주로 강산으로, 인산, 황산 등이 사용되고, 염기성 고분자는 주로 poly(4-vinylimidazole), PBI가 사용된다.

PBI를 황산이나 인산에 doping 하면, PBI 단일 unit당 최고 5 mol의 인산이 complex될 수 있다. 0.07-0.7 H₃PO₄/PBI 막의 전도도는 25℃에서 10⁻⁵ ~ 10⁻⁴ S/cm 이다. 4-5 H₃PO₄/PBI 막의 전도도는 25℃에서 10⁻³ S/cm 이상이고, 190℃에서는 3 x 10⁻² S/cm 이상의 값을 갖는다. Celanese Ventures가 PBI-인산 complex를 이용하여 MEA 제조하여 상업화하였다. 무기산화물이나, imidazole과 같은 유기염과의 산-염기 doping도 PBI의 전도도를 높이는 효과가 있다.

5. 비수계 고분자

heterocycle의 질소 원자는 수소결합을 형성하는 특성을 갖고 있는데, 이는 물이 갖고 있는 특성과 같다. 또한 전달 성질은 물의 수소이온 전달과 같은 반응 기구를 통하는 것으로 밝혀졌다. 따라서 heterocycle을 사용하면, 물과 같은 특성을 갖고 있지만, 물처럼 증발하지 않아, 고분자로만 이루어진 (즉, 물이 필요 없는) 새로운 고분자 전해질이다.

imidazole, benzimidazole, pyrazole과 같은 질소 원자를 함유하고 있는 heterocycle을 이용하여 고분자를 합성하였다.

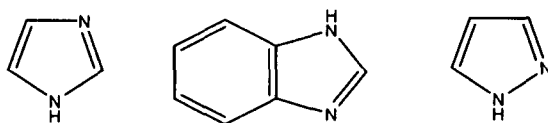


그림 5. imidazole, benzimidazole, pyrazole의 구조

heterocycle을 포함하고 있는 Polyethyleneglycol은 120℃에서 10⁻⁵ S/cm의 전도도값을 얻었다. 전도도는 이 물질을 산에 doping하면 더 증가하게 되고, polyurethane과 섞은 고분자는 140℃에서 10⁻⁴ S/cm의 전도도를 얻었다.

6. 막의 안정성 및 물리적 특성

고분자 전해질막을 PEMFC나 DMFC에 응용하였을 때, 연료전지의 운전

조건이 고분자 소재에 가혹할 뿐 아니라, 운전 조건 중에서 건조되거나, 팽윤이 심하게 되었을 때 구조 및 막의 형태 변형에 따라서 또는 고분자 소재의 노화 등의 인자들로 인해 일어나게 되는 고분자의 degradation이 궁극적으로 연료전지의 성능을 결정하게 되므로, 사용한 소재의 안정화가 매우 중요한 인자가 된다. 위의 조건에서 고분자 소재의 degradation이 일어나는 데는 여러 종류의 degradation 반응기구가 존재하게 된다. 고분자 소재의 degradation을 일으키는 인자들로는, desulfonation, 발생하는 열에 의해 일어나는 가수분해에 의해 고분자 사슬의 단절, 전극에서 발생하는 free radical의 생성, 그리고 과량의 물이나 메탄올의 존재에 의해 막이 심하게 팽윤이 일어나, 기계적 강도를 잃게 되어 일어나는 것 등이 있다.

고온에 사용하는 고분자 전해질로 요구되는 가장 큰 인자는 열안정성이 다. 술폰화된 비불소계 고분자들의 열무게 분석을 보면, 공기 중에서 1분에 1°C 증가시키면서 측정하는 조건하에서는 일반적으로 술폰산기가 축합되고 이어 SO₂를 잃기 시작하면서 250°C에서부터 무게의 감소가 시작된다. 고분자 소재가 완전히 분해 되기 시작하는 온도는 약 500°C 이상이다. 연료전지로 직접 사용하기 위해서는, 여러 조건하에서 열적 안정성고찰이 필요한데, polyphenylenesulfide, poly(ether sulfone), poly(ether ketone), 그리고 polyimide계의 고분자들이 300°C에서 어느 정도의 안정성을 보이기는 하지만, 공기/물 중에서는 어느 고분자도 400°C 이상은 견디지 못하고 있다.

또한 막을 통한 산소의 확산 및 anode에서의 불완전한 환원에 의해 생성된 HO·와 HO₂· radical들과 산화제와 HO·에 의한 산화 분해 반응기구 등에 의한 고분자 소재의 분해에 대해서도 깊은 고찰이 필요하다.

7. 결론

PEMFC의 경우, 130°C에서 작동하는 소재를 개발하면, 연료전지의 개발 및 보급에 큰 기여를 할 것으로 기대된다. 그러나 만약 150°C 이상의 온도에서 작동하는 연료전지를 만들려면, 물이 존재하지 않는 상태에서 수소이온이 전달되므로, 수소이온 전달 기구가 물에 의존하지 않는 새로운 방법이 요구된다.

기존 불소계 Nafion막 보다 좋은 성능을 나타내는 고온용 고분자 전해질막 소재로는 electroosmotic drag수가 낮은 PBI-H₂SO₄ complex이고, 그 수명 및 안정성에 대해서는 연구가 계속 진행되고 있다.

상업화된 고분자의 술폰화뿐 아니라, 인산이나 sulfonamide등과 같은 다른 이온기를 갖고 있는 고분자나, 술폰산기를 갖고 있는 단량체로부터 고분자의 합성 등은 고분자의 안정화를 증진시킬 수 있는 장점이 있다. 한편

막의 미세 구조를 조절함으로써도 좋은 성능의 연료전지용 고분자 전해질 막 소재를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음 (KRF-2003-041-D20185).

참고문헌

1. P. Jannasch, *Curr. Opin. Colloid and Interface Sci.*, 2003, 8, 96 and references therein.
2. J. H. Lee, J. Won, *고분자 과학과 기술*, 2003, 4, 418 and references therein.
3. J. Rozière, D. J. Jones, *Annual Review of Materials Research*, 2003, 33, 503 and references therein.
4. J. Won, H. H. Park, Y. J. Kim, S. W. Choi, H. Y. Ha, I.-H. Oh, H. S. Kim, Y. S. Kang, K.J.Ihn. *Macromolecules*, 2003, 36, 3228.
5. J. E. McGrath et al., *J. Membr. Sci.* 2003, 212, 263.
6. A. S. Arico` et al. *Solid State Ionics* 2003, 161, 251.
7. S.-H. Kwak, et al. *Solid State Ionics*, 2003, 160, 309.
8. I. Honma, et al., *J. Electrochem.Soc.* 2003, 150, A616.
9. S. LI et at., *Electrochimica Acta* 2003, 48, 4271.
10. Schuster M, et al., *Solid State Ionics* 2001, 145, 85.
11. M. Yamada, I. Honma, *Electrochimica Acta* 2003 48, 2411.