

직접 메탄올 연료전지용 고분자 전해질 분리막 소재의 개발

이 영 무 · 박 호 범

한양대학교 공과대학 응용화학공학부
(2000년 9월 10일 접수, 2000년 9월 23일 채택)

Development of Membrane Materials for Direct Methanol Fuel Cell

Young Moo Lee and Ho Bum Park

School of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received September 10, 2000, Accepted September 23, 2000)

1. 서 론

연료전지의 개발에 있어 안정된 연료의 공급은 기술적으로나 경제적으로 해결해야 될 가장 중요한 문제 중의 하나이다[1]. 기존의 수소연료를 사용하는 고분자 전해질 연료전지(polyelectrolyte membrane fuel cell, PEMFC)의 경우 많은 연구에도 불구하고 이 연료에 대한 안정적인 저장과 수송에 대한 영구적인 시설이 아직 설치되지 못한 실정이다. 이러한 수소연료의 운용에 대한 대안으로써 개질기(reformer), 촉매연소기(catalytic burner)와 일산화탄소 제거기로 구성된 연료발생장치가 연구되어오고 있다[2,3]. 이 연료발생장치는 액체연료로부터 연료전지 시스템이 장착된 기기 내에 부착되어 수소를 발생시키게 된다. 여기서 발생된 수소기체는 고분자 전해질 연료전지의 양극(anode)으로 공급되게 된다. 메탄올, 에탄올, 메톡시메탄, 포름산, 메틸포름메이트와 같은 액체연료 중, 특히 메탄올은 자체의 높은 에너지밀도를 가지기 때문에 연료발생장치의 액체연료로서 가장 많은 관심을 받고 있다. 또한, 메탄올은 손쉽고 안정하게 취급할 수 있는 액체연료이며, 경제적인 측면에서도 저가로 공급될 수 있는 연료이기 때문에 메탄올을 이용한 연료전지에 대한 연구가 전세계적으로 활발히 이루어지고 있다[4-7].

또한 연료발생장치를 장착한 고분자 전해질 연료전지 시스템에 대한 대안으로써 메탄올을 물과 혼합하여 직접적으로 고분자 전해질 연료전지의 양극에 공급하는 시스템인 직접 메탄올 연료전지(direct methanol

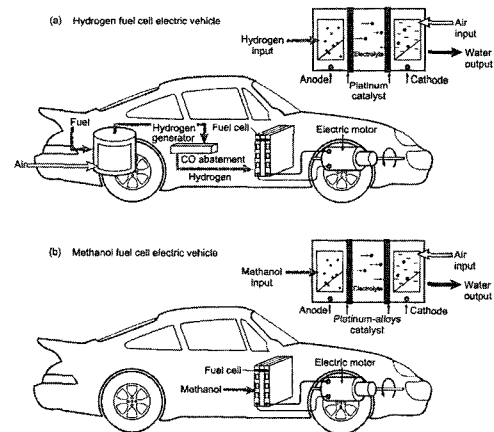


Fig. 1. (가) 수소 및 (나) 메탄올 고분자 전해질 연료전지 장착차량의 도식도.

fuel cell, DMFC)가 있다. 최근에 운송용 동력에너지와 소형전원시스템(micro power system)을 포함한 많은 응용분야에 대해 연료전지의 관심이 증폭되고 있는 가운데 DMFC에서 그 돌파구를 찾으려는 노력이 더해지고 있다. DMFC 기술 개발에 있어 현재 가장 초점을 두고 있는 응용분야는 소형 이동식 전원(micro portable power system)으로, 휴대용 컴퓨터, 휴대폰과 같은 소형 이동식 전자제품의 지속적인 발전과 함께 DMFC에 대한 중요성이 대두되고 있다. 또한 무공해 내연기관에 대한 대체적인 에너지로도 DMFC는 매우 전도유망하다. Fig. 1에서는 수소 고분자 전해질 연료전지와 메탄올 연료전지를 장착한 운송

형 차량의 도식을 나타내었다. 보는 바와 같이 수소 고분자전해질 연료전지 시스템의 복잡성이 DMFC의 경우 상당히 감소하며, 수소 고분자전해질 연료전지 시스템에서 촉매 연소기가 배기가스로 소량의 일산화탄소를 방출하는 문제점이 해결되며, 연료발생장치를 수백도로 가열해야 하는 문제점이 해결되므로 신속한 운전개시가 이루어질 수 있다.

하지만 기존의 수소 고분자전해질 연료전지에 비해 현재까지 연구된 DMFC에서의 주된 문제점으로는, 얻어지는 전력밀도가 기존의 연료전지 시스템에 비해 낮다는 것과 막-전극 접합체(membrane-electrode assembly, MEA)에 사용되고 있는 Nafion과 같은 기존의 고분자 전해질막이 DMFC의 운전조건에 최적화되지 않았으며, 상업적으로 이용할 만한 경제적인 고분자전해질막이 전세계적으로 개발되지 않고 있다는 점에 있다[8].

낮은 전력밀도를 가져오는 주된 원인으로는 양극반응(anode reaction)에서의 낮은 반응속도로 인해 발생한다. 양극반응에 의해 메탄올은 이산화탄소로 산화되며, 이 산화반응은 촉매의 표면에 강하게 흡착되어 중간체로서 일산화탄소의 형성을 통해 진행된다[9]. 따라서, 적당한 반응속도를 얻기 위해서 이론적 열역학 수치보다 더 높은 양극의 전위가 필요하게 된다[10]. 이것이 음극(cathode)만이 반응속도의 문제를 가지고 있는 기존의 고분자전해질 연료전지와 대조적인 부분으로 DMFC의 경우, 양극과 음극 모두가 반응속도론적인 면에서 많은 손실을 가져오고 있는 실정이다. 이를 해결하기 위해서는 향상된 촉매의 활동도와 메탄올 산화에 대한 낮은 과전위(overpotential)를 보이는 전극재료를 개발해야 하며, 현재 가장 활동도가 높은 촉매로는 백금-루테늄(Pt-Ru) 합금에 기초를 두고 있는 촉매들이 있다. 여기서 루테늄은 양극에서의 과전위를 낮춤에 의해 poisoning effect를 줄이면서 순수한 백금의 촉매 활동도를 상당히 증진시키는 역할을 하게 된다.

또한 기존의 고분자전해질막을 DMFC에 사용하는 데 있어 주된 문제점이 되는 것은 연료가 되는 메탄올이 상당량 양극에서 음극으로 고분자전해질막을 투과하여 음극 전극과 상호반응을 일으키는 것이다[11,12]. 이러한 상호반응으로 인해서 음극전위가 감소하며 전지전압의 손실이 발생하게 된다[10]. 뿐만 아니라, 이러한 메탄올의 음극으로의 확산(methanol crossover)은 연료 자체의 막대한 손실을 가져오며 낮은 에너지 효율을 얻게 된다. 즉 DMFC 성능을 개선시키기 위한 연구의 두 번째 영역은 고분자전해질막에 있으며 methanol crossover에 대한 영향을 최소화 시

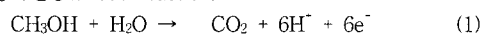
킬 수 있는 소재개발이 우선적으로 요구되는 실정이다. 또한 지금까지 고성능 전지(battery)분야나 수소 고분자전해질 연료전지(fuel cell)의 분야에서 실제적으로 전기화학적 반응을 일으키는 두 종류의 전극, 즉 양극과 음극을 나누는 역할과 리튬이온과 같은 금속이온과 수소가이온이 전달되는 매개체가 되었던 기존의 고분자전해질막이 DMFC를 제외한 시스템에서 별다른 단점 없이 작용하였기 때문에 연료전지를 다루는 전기화학 분야와 분리막 소재 분야의 활발한 정보 교환 및 전문적인 교류가 제대로 이루어지지 않았던 것도 DMFC용 고분자전해질막 소재 개발이 늦추어진 한 원인이 되고 있다. 따라서, 본 고에서는 DMFC용 고분자 분리막 소재개발에 있어 앞으로 나아갈 방향과 전망, DMFC용 고분자전해질막에 대한 소재 종류 및 설계에 대해 전반적으로 설명하고자 한다.

2. 본 론

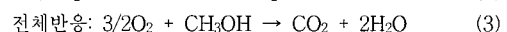
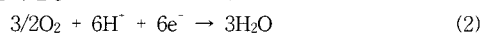
일반적으로 고분자전해질 연료전지의 전해질로는 수소가이온, 즉 양성자(H⁺)를 전달하는 고분자 이온교환막을 사용하며, 이때, 고분자막은 양극(anode)과 음극(cathode)사이에서 수소가이온의 전달체와 산소와 수소의 접촉을 막는 역할을 하게 된다. 연료전지에 사용되는 고분자막의 필요조건으로는 첫째 수소가이온 전도성이 우수해야 하며, 둘째 전자의 전도성이 낮아야 하며, 셋째 이온의 이동에 비하여 반응기체나 물의 이동이 적어야 하고, 넷째 기계적, 화학적 안정성이 높아야 한다.

DMFC의 경우 많은 전해질에서 작동할 수 있는데, 주로 alkaline, acid와 수소 이온교환막과 같은 전해질을 주로 사용하여 연구되고 있다. Alkaline 전해질의 경우는 carbonation의 문제에 직면해서 많은 연구의 초점이 acid 전해질, 좀 더 최근에는 고체고분자전해질에 집중되고 있다. 고분자전해질을 기초로 한 DMFC는 acid 전해질이나 alkaline 전해질이 갖지 못한 여러 장점들을 지니고 있다[13]. 이러한 DMFC의 양극 및 음극 반응, 그리고 전체반응은 다음과 같으며 작동 원리에 대한 전체적인 도식도는 Fig. 2와 같다.

양극반응(anode reaction):



음극반응(cathode reaction):



DMFC에서 연료가 되는 메탄올은 기상 또는 액상

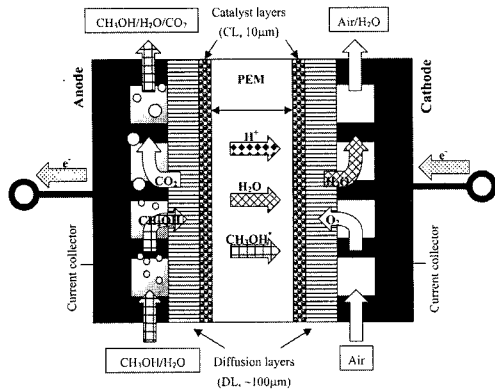


Fig. 2. DMFC의 작동원리 (CH₃OH = 메탄올 cross-over).

으로 공급될 수가 있는데, 공학적인 관점에서는 액상인 메탄올/물 혼합용액을 연료로서 공급하는 것이 가장 합당하다[14]. 물은 메탄올의 전달체(carrier)의 역할을 하며 동시에 효과적으로 과열(overheat)을 제거하는 역할도 한다. 비록 증기상 연료 메탄올연료전지 시스템이 더 좋은 전지성능을 나타내기는 하지만 전지내부에 주입 전 메탄올을 미리 가열해야 하기 때문에 초기의 운전개시에 많은 불편함이 따른다. 또한 수화된 고분자 전해질 고분자막이 사용되는 연료전지의 경우 이온전도도는 수분함량에 따라 감소한다는 것에 주목해야 한다[15]. 따라서, 메탄올 crossover가 크게 발생하지 않는 범위에서 최대한의 수분을 함유할 수 있는 고분자 전해질막이 바람직하다. 액상연료로 공급되는 DMFC에서 기상연료시스템보다 더욱 쉽게 이러한 조건을 만족시킨다[16]. 액상 연료가 공급될 경우, 식(1)에서 형성된 이산화탄소가 액상에서는 이산화탄소의 용해도가 낮기 때문에 bubble 형태로 방출된다. 반응물은 Fig. 2에서의 확산층에서 직접적으로 반응이 일어나는 얇은 촉매층으로 이동한다. 양극의 전하이동반응에서 생성된 수소이온은 산소의 환원으로 인해 소비되며 음극 촉매층으로 이동하며 전달된다. 이때 전자는 양극 촉매층 바로 옆의 전류집진기(current collector)로 이동하고 외부회로를 통해 음극층으로 전달된다. 서론에서도 언급했듯이 DMFC의 주요문제점은 양극의 낮은 속도론적인 문제와 양극에서 음극으로 고분자 전해질막을 그대로 통과하는 메탄올의 cross-over이다. 액상 메탄올 연료의 경우 이산화탄소의 bubble상태로의 방출로 인해 양극의 구조가 방해 받는 것도 또한 문제점으로 작용한다. 결국 기존에 확립된 연료전지시스템에 비해 보다 경쟁력 있는 DMFC 연료전지시스템을 개발하기 위해 적절한 막소재의 연

구 및 개발과 다성분계상(multiphase)에 대한 화학반응공학적인 분석이 더욱더 요구된다.

최근 전극 제조기술과 전지 디자인 및 설계의 발전은 소규모 DMFC를 기초로 한 전지성능에 많은 진보를 가져왔다. 현재 0.18W/cm²이상의 전력 밀도에 도달해 있으며, 0.3W/cm²이상의 전력밀도도 보고되고 있다[17]. 하지만 이러한 전력밀도는 수소 연료전지에서 얻어지고 있는 0.6-0.7W/cm² 전력밀도에 비해 낮은 수치이다. 현재 DMFC용 고체 고분자 전해질막에 대한 연구는 주로 DuPont사에서 만든 Nafion 117과 같은 이온교환막을 이용하고 있는데, 양극에 공급된 메탄올 수용액 중 2몰 이상의 메탄올농도에서 Nafion 막을 통해 투과되는 메탄올에 의해 음극 전극촉매가 poisoning되어 전력밀도가 매우 낮아지게 되는 문제점을 안고 있다.

이러한 Nafion[®]막은 과불소술폰화 아이오노머로서 테트라플루오르에틸렌과 SO₂F기를 갖는 과불소비닐에테르의 공중합체로 이루어진다. 보통 용융사출공정으로 필름을 제조하며 필름 형성 후, 술폰닐플루오라이드기들은 수산화나트륨이나 수산화칼륨과 반응하여 술폰네이트로 전환되고 더 바꾸면 상업적으로 가능한 술폰산기(SO₃H)를 갖는 형태로 전환되게 된다[18]. 이러한 Nafion[®]막은 좋은 화학적 안정성과 수소이온 전도도가 우수하다는 장점을 가지고 있지만 경제적으로 가격이 매우 비싸다. 또한 Nafion 계열의 이온교환막은 매우 높은 수소이온전도도를 가지지만 메탄올의 확산을 효과적으로 막지는 못한다. 예를 들어 Nafion[®]막에 기초한 연료전지는 매우 낮은 메탄올 농도에서도 연료인 메탄올이 40%까지 누출이 생기게 된다. 따라서 연료전지뿐만 아니라 많은 전기화학적 시스템에 사용하기 위해 가격이 저렴한 비불소계 아이오노머 전해질막을 개발하려는 시도가 광범위하게 이루어지고 있다. 이 중 방사선을 사용한 그래프트 기술은 많은 이온 전도성 고분자막을 얻는데 중요한 방법으로 연구개발 되고 있으며, 이 중 일부는 이미 시장에 제품으로 나와있다[19]. 또한 비활성, 불용성 고분자 매트릭스에 수용성 아이오노머를 도입한 블렌드막이 저온용 DMFC연료전지에서의 소재로서 연구되고 있다. 특히, DMFC용 고분자 전해질막의 연구에 우선적으로 고려되어야 될 것은 효과적인 수소이온전도도와 메탄올을 효과적으로 차단하는 소재를 찾는 것이다. 이러한 소재를 찾기 위해 우선적으로 연구의 초점을 기존에 물-에탄올 혼합물의 공비점에서 에탄올의 탈수 공정에 사용되었던 분리막 소재에 대한 재검토와 성능향상을 위해 기존 분리막 소재의 개질에 둘 수 있다. 보통 이 용도의 분리막 소재는 에탄올에 대해

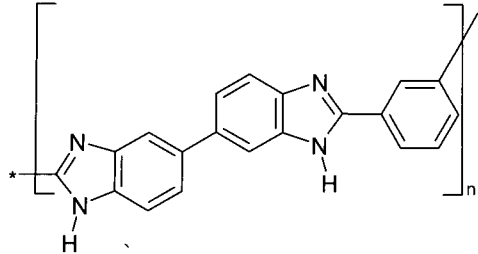


Fig. 3. Polybenzimidazole의 구조식.

물을 선택적으로 흡수하며 또한 메탄올에 대한 물의 선택도도 우수하다고 알려져 있다. 결국, 메탄올에 대한 방벽이 되는 동시에 이러한 막들이 산과 평형상태에 있다면, 적어도 높은 물의 투과도는 높은 수소이온 전도도를 가져올 것으로 기대할 수 있다.

또한 현재 분리막 소재를 사용한 DMFC에서의 메탄올의 많은 투과도를 줄일 수 있는 방법으로 전지의 작동온도를 200°C까지 올리는 방법이 제안되고 있다 [20]. 높은 온도에서 연료전지를 작동하면 반응속도를 올릴 수 있고, 전극의 poisoning을 감소시키며, 높은 온도에서 고분자 전해질의 기체투과율을 낮추어 메탄올의 투과속도비율을 낮출 수 있다. 이런 고온용 DMFC에 맞는 고분자 전해질막의 개발이 또한 요구되는데 이러한 소재로서는 대표적으로 polybenzimidazole (PBI)이 있다[21]. PBI의 구조는 Fig. 3에 나타내었다.

PBI는 인산이나 황산과 같은 양쪽성 산을 가지고 도핑 후, 고분자 전해질로 사용하기 위해 처음 연구되었다. PBI는 pKa 수치 5를 가지는 비교적 간단한 고분자이며 단일상을 갖는 고분자 전해질을 형성하기 위해 산으로 쉽게 도핑 될 수 있다. 특히, 산으로 도핑 된 PBI막은 200°C 정도의 고온에서 상당히 높은 산화안정성과 열적 안정성, 그리고 기계적인 유연성을 나타낸다. Nafion[®]막과 비교해볼 때, 산으로 도핑 된 PBI막은 몇 가지의 장점을 가지고 있다. 일단, 산으로 도핑 된 PBI막은 높은 온도에서 높은 수소이온전도도를 가지고 있으며 0.6-2.0의 electro-osmotic drag number를 가지는 Nafion[®]막에 비해 거의 0에 가까운 drag number를 가진다[22-24]. 이 drag number의 의미는 PBI막을 통하여 수소이온이 전달될 경우 수소이온과 함께 과량의 물이 전달되지 않는 것을 의미한다. 이러한 PBI의 특이한 성질은 PBI를 기초로 한 연료전지로 하여금 막의 탈수현상 없이 고온과 낮은 습도 상황에서 작동될 수 있도록 한다. 세 번째로 PBI막은 기체 상태의 메탄올에 있어 낮은 투과도를 가진다. 보통 두께 80 μ m인 산으로 도핑 된 PBI의 메탄올의 투과비율은 두께 210 μ m인 Nafion[®]막의 4분

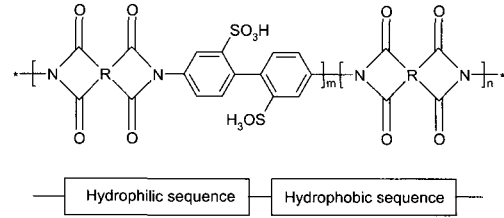


Fig. 4. 술폰화 폴리이미드의 일반적인 구조식.

의 1정도의 수치를 가진다. 이러한 특성들이 산으로 도핑 된 PBI막들이 고온용 DMFC에 대해 가장 적당한 고분자 전해질막임을 입증한다. 하지만 이런 고온 DMFC시스템은 소형 이동식 전원시스템에 적용하기에는 작동온도가 너무 높다는 면에서 부적절하다. 따라서 저온에서 작동할 수 있는 DMFC용 고분자 전해질막 소재의 개발이 더욱 절실히 요구되는 실정이다.

또한 DMFC용 고분자 전해질막 소재로 전도유망한 것은 폴리이미드 고분자류를 술폰화시킨 고분자 전해질막이다[25]. 이 소재는 자체의 구조와 고분자 전해질 재료로의 특성관계의 연구에 있어서도 매우 흥미 있는 소재이다. 술폰화 폴리이미드(sulfonated polyimide, SPI)의 장점으로는 낮은 기체투과도와 안정된 내화학성 그리고 매우 높은 수소이온 전도도를 보인다는 것이다. SPI는 보통 고분자의 주사슬에 이온성 특성과 소수성부분을 모두 포함하게 분자설계 할 수 있으며, 특히 고분자의 기계적인 유연성을 가져올 수 있도록 보통 공중합체의 형태로 합성되어 진다. 이 합성된 고분자의 팽윤거동과 전도성은 주로 고분자 사슬의 이온기 함량이나 이온기의 분포에 의존하여 변화하게 된다. 이러한 연속된 일련의 이온기들의 길이는 이온기가 형성하는 영역(domain)의 특성에 직접적으로 영향을 미치게 된다. 폴리이미드 매트릭스 내에 이온기들이 형성하는 영역의 분포와 수분함량은 주로 연속된 일련의 소수성 부분에서 고분자 사슬의 유연성(flexibility)에 의존하는 것으로 알려져 있다. 비록 수분의 흡수가 이온기의 함량에 따라 증가하지만 이온기당 물분자의 수가 평형상태에 도달하면 수분의 함유량은 일정하게 유지될 수 있다. 여기서 수분함량이 중요해지는 이유는 보통 고분자 매트릭스 내에 수분함량과 이온전도도는 연속된 일련의 이온기의 정도에 의존하여 극대치를 보이기 때문이다. 따라서, 극대치를 보이는 이온함량의 percolation threshold를 찾고 그 때의 메탄올 투과속도량의 상관관계를 정확히 살핀다면 DMFC용 고분자소재로서의 개발에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 기대된다. 일반적인 술폰화 폴리이미드의 구조식은 Fig. 4에 나타내었다.

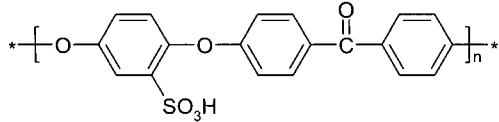


Fig. 5. 술폰화 폴리에테르에테르케톤의 구조식.

상온에서 높은 수소이온전도도를 가지는 다른 소재로는 술폰화 폴리에테르에테르케톤(sulfonated polyetheretherketone, SPEEK)이 있다[26]. SPEEK의 구조식은 Fig. 5에 나타내었다. 이 소재는 보통 황산기의 pKa값의 조정과 미세구조의 차이를 조절하여 전달특성을 조절할 수 있다. Nafion[®]막과 비교할 때, SPEEK의 경우 소수성영역과 친수성영역의 차이가 적을수록 황산기들 사이에 큰 분리가 일어나며 좁고 연결성이 줄어든 친수성의 통로(channel)가 형성된다. 이러한 특성들이 불리한 팽윤거동을 가져오고 감소하는 수분의 함량과 함께 물과 수소이온의 전달계수를 낮춘다. 그러나, 감소된 수력학적 유동성을 이끌어 연료전지의 응용에 필수적인 장점으로 작용하게 된다. 불리하게 작용되는 팽윤거동을 줄이기 위해 행해지고 있는 SPEEK의 폴리에테르술폰(PES) 및 PBI와 같은 소재와의 블렌딩(blending)은 높은 수분의 함량에서 높은 수소이온전도도의 감소 없이 팽윤거동을 유리한 방향으로 향상시킬 수 있다. 또한 이러한 소재와의 블렌딩은 친수성부분과 소수성부분의 분리를 최소화하여 좁은 친수성 통로를 형성함으로써 물이나 메탄올 같은 용매가 분리막을 횡단하여 발생하는 많은 투과량을 줄일 수 있게 된다. 따라서, SPEEK계열의 고분자 전해질 소재는 저가로 공급될 수 있는 수소 고분자 전해질 연료전지용 분리막으로 뿐만 아니라, 메탄올 연료전지에서 문제점이 되고 있는 높은 drag number와 높은 메탄올 crossover를 줄이는 적당한 소재가 된다. Drag number를 좀더 정확히 설명하면, 메탄올이 소비되는 양극에서의 경우 electro-osmotic항에 의하여 메탄올 crossover의 정도를 산출하게 되는데 메탄올 drag의 정도는 수소이온의 몰수 당 전달되는 메탄올의 몰수를 n_{drag} 이라고 정의한다. 결국 몰당 메탄올의 유량은 다음과 같은 식으로 결정된다.

$$N_{MeOH} = \frac{n_{drag}i(z)}{F} \quad (4)$$

여기서 i 는 z 거리에서 이온 전류밀도(A/cm²)이며 F 는 패러데이 상수(96,488C/eq)이다. 결국 n_{drag} 이 커지면 메탄올 crossover도 더욱 잘 일어나게 된다.

DMFC용 고분자 전해질 분리막 소재로 또한 연구되

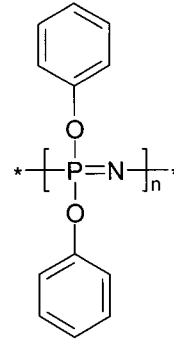


Fig. 6. 폴리포스파젠의 일반적인 구조식.

고 있는 것으로는 폴리포스파젠(polyphosphazene) 계열의 고분자가 있다[27]. 폴리포스파젠에 기초한 양이온 교환막은 수소이온교환막 뿐만 아니라 DMFC로의 응용에도 많은 관심을 받고 있다. 그 이유는 Fig. 6의 구조식에서 보듯이 P=N-의 고분자 주사슬에 이온교환 site와 고분자의 가교를 위한 여러 가지 부사슬을 화학적으로 쉽게 부착할 수 있으며, 화학적으로나 열적으로 우수한 안정성을 가지고 있기 때문이다. 이 폴리포스파젠은 주로 용매가 사용되지 않는 리튬이온전지에서 고체 고분자 전해질로서 사용되어져 왔으며 수소이온 교환막으로의 활용은 아직 이루어지지 않고 있다. 이 폴리포스파젠의 장점으로는 낮은 메탄올 투과도를 보인다는 것과 쉽게 제조될 수 있다는 것으로 앞으로 DMFC용 고분자 전해질 분리막 소재로서 많은 연구가 필요한 소재 중 하나이다.

지금까지는 현재 DMFC용 고분자 전해질막 소재로서 연구되거나 가능성 있는 소재에 대한 특성에 대하여 살펴보았고, 마지막으로 막을 통한 메탄올의 투과 모델에 대한 수학적 모델에 대해 간략히 살펴보기로 하겠다.

고분자 전해질막을 통한 물과 메탄올의 투과는 농도와 압력구배, electro-osmosis라는 추진력을 가지고 이루어 지게 된다. 두께가 d 인 막내에서 Fickian diffusion과 선형적인 농도구배가 이루어진다고 가정하면, 식(5)와 같은 식을 쓸 수 있다.

$$J = -\frac{D}{d} \Delta c - \frac{c_2 K}{d} \Delta P + \frac{\lambda}{nF} I \quad (5)$$

여기서, J 는 투과속도, D 는 확산도(cm²/s), K 는 수력학적 투과도에 관련된 상수, c 는 농도, P 는 압력(atm), F 는 패러데이 상수(96,488C/eq), I 는 전류밀도(A/cm²)을 나타낸다. 투과물의 속도가 c_2 에 비례하는

전달기체흐름에 있다고 가정하면, 다음과 같은 식을 유도할 수 있다.

$$J = kc_2 \quad (6)$$

식(5)와 (6)를 합치면 식(7)와 같은 식을 얻을 수 있다.

$$J = \left(\frac{Dc_1}{d} + \frac{\lambda}{F} I \right) / \left(1 + \frac{D}{kd} + \frac{K}{kd} \Delta P \right) \quad (7)$$

여기서 고분자전해질막을 통한 물, 메탄올, 물-메탄올 혼합물에 대한 투과속도를 측정하고 얻어진 데이터로부터 k 와 K 값을 계산할 수 있다. 음극성능에 대한 메탄올 유량의 영향을 설명하기위해서 메탄올 농도에 비례하는 메탄올 coverage, θ 값을 도입한다.

$$\theta \propto c_{2, MeOH} \quad (8)$$

표면적 위에 메탄올이 차지하는 분율이 산소의 환원에 대해 더 낮은 자유에너지를 가진다고 가정하면 이 경우에 메탄올 crossover로 생긴 과전위는 메탄올의 유량에 비례한다. 따라서, 이와 같은 관계는 (9)식으로 표현할 수 있다. 여기서, χ 는 측정된 실험적인 상수이다.

$$\eta_{crossover} = \chi \int_{MeOH} \quad (9)$$

이와 같은 모델은 메탄올의 crossover로 인한 과전위가 압력의 차이에 의한 전류에 무관한 항과 메탄올의 electro-osmosis에 의한 전류에 의존하는 항(여기서 전압강하를 발생시킨다)을 가진다는 것을 예측할 수 있다. 메탄올의 유량과 과전위에 대한 압력차이의 영향을 측정함에 의해 χ 의 수치를 결정하고 λ_{MeOH} 의 근사값을 예측할 수 있다. 메탄올 투과 데이터의 결과와 적당한 파라미터의 계산으로부터 선형 전극 속도론에 기초를 둔 기본적인 모델은 식(5)로부터 얻어질 수 있으며, 전지 전류밀도-전압과의 관계에 대한 메탄올 투과에 대한 영향을 설명할 수 있다. 이러한 막내의 전달현상 외에 직접메탄올연료전지에는 동시에 발생하는 많은 현상이 있으며 실험적인 데이터로부터 이러한 현상에 대한 정량적인 정보를 얻는 것은 어렵다. 게다가, 몇몇의 모델 파라미터에 대한 예측방법은 결정되기가 매우 힘들며 신뢰성도 매우 적은 상태이다. 그러므로 DMFC에서의 모델 접근방법

은 현재로서는 다음과 같은 기본적인 8가지 현상의 고려에 제한되어 있다.

- (1) 양극(anode) 전지 격실(compartment)에서 대류흐름(convective flow)
- (2) 양극통로(anode channel)에서 양극 촉매층으로 메탄올의 물질전달
- (3) 양극 촉매층에서 메탄올의 전기화학적 산화
- (4) 음극촉매 층에서 DMFC의 성능저하를 가져오는 산화
- (5) 음극 촉매층에서 산소의 전기화학적 환원반응
- (6) 고분자전해질막에서 수소이온의 전달
- (7) 고분자전해질막에서 전기속도론적인 대류전달
- (8) 고분자전해질막에서 압력구배에 의한 이동현상

다음은 고분자전해질연료전지에 대한 국내외의 연구동향에 대해 살펴보도록 하겠다. 고분자 전해질 연료전지는 1960년대에 Gemini 우주선과 같은 특수목적으로 이용되었으나, 1980년대 말에 무공해 차량의 동력원으로 활용될 것이 기대되어 다시 활기를 갖게 되어 현재 전세계적으로 이에 대한 연구개발이 활발히 진행되어 오고 있다. 특히 기후변화협약(Green Round)을 통한 이산화탄소 방출의 규제, 저공해 자동차의 의무판매를 통한 자동차 배기가스의 규제 등이 압박해오며 따라 세계 각국의 자동차 회사들은 연료전지 자동차와 같은 무공해 자동차의 개발이 시급하게 되었다. 이러한 자동차용 연료전지 시스템이 실용화 될 경우 자동차로 인한 환경오염과 에너지 소비문제를 완화시켜줄 뿐 아니라 주거 건물 및 일부지역의 현지 설치형 소규모 발전, 잠수함 및 이동 통신 등과 같은 군수용 발전에 활용될 수 있다.

이러한 잠재적인 파급효과를 낼 수 있는 고분자 전해질 연료전지의 핵심적인 부분이라고 할 수 있는 연료전지용 고분자 전해질막은 1959년에 Grubb에 의해 처음으로 연료전지에 도입된 후, 1980년에 들어서 활발한 연구에 의해 많은 성능향상이 이루어졌다. 고분자 전해질 연료전지용 고분자전해질막을 개발하고 있는 외국의 회사로는 미국의 DuPont사의 Nafion에 Dow Chemical의 XUS, Gore & Associate의 Gore-select, 캐나다의 Ballard Advanced Materials사의 BAM3G, 일본의 Asahi Chemical의 Aciplex, Asahi Glass의 Flemion, Chlorine Engineer의 Product C, Tokuyama Soda의 Neospeta-F, 독일의 Hoechst 등이 있다. 보통 이러한 고분자전해질막은 주로 리튬이온전지용 고체고분자전해질막이나 수소 고분자전해질연료전지용 분리막에 치중되어 있다. 이중 DuPont사의 Nafion[®]막이 상업적으로 판매되고 있으며 Aciplex와 Flemion도 대량생산체제를 갖추고

Table 1. 상업화된 과불소계 고분자 전해질막

상업적 고분자 전해질막의 단량체		
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ CF_3	Nafion Flemion	DuPont Asahi Glass
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ CF_3	Aciplex	Asahi Chem.
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_3-\text{CO}_2\text{CH}_3$ CF_3	Nafion Aciplex	DuPont Asahi Chem.
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$	Flemion	Asahi Glass

Table 2. DMFC 단일 전지(single cell)의 성능결과

연구그룹	사용막	촉매	Loading (mg/cm^2)	온도 ($^{\circ}\text{C}$)	전압 (V)	전지 전력 (mg/cm^2)
Los Alamos	Nafion 112	Pt-RuO ₂	2.2	130	0.47	230
JPL	Nafion 112	Pt-Ru/C	4.0	90	0.47	190
Siemens	Nafion 117	Pt/Ru	8.0	130	0.52	200
CNR-TAE	Composite recast Nafion	Pt-Ru/C	2.0	145	0.40	260
University of Newcastle	Nafion 117	Pt-Ru/C	2.5	98	0.50	200

Table 3. 미국 에너지부의 2004년까지 DMFC 성능 향상 목표치

	SPFC (고체고분자 전해질 연료전지)	Fuel processor	Integrated system	DMFC (직접메탄을 연료전지)
에너지 효율(%)	60	80	48	50-60
전력밀도(W/l)	500	750	300	300
전력비(W/kg)	500	750	300	300
비용(US\$)	35	10	50	45
내구성(hr)	5000	5000	5000	5000

시판 중에 있다. 특히 고분자 전해질 연료전지 스택 개발의 선두 주자인 캐나다의 Ballard Power System은 Daimler-Benz 및 Ford사와 함께 2004년 까지 고분자 전해질 연료전지를 이용한 무공해 자동차를 상업화 할 예정에 있다. 현재까지 외국에서 개발된 고분자 전해질막 중에 가장 성능이 우수한 불소계 수소이온교환막은 4종류(Nafion, XUS, Flemion, Aciplex) 정도가 있으며 이들 고분자막들은 모두 성능면에서 수소 연료전지용 고분자 전해질막으로는 갖추어야 할 조건을 비교적 잘 만족시키는 것으로 보고 되고 있다 [28-30]. Table 1에는 이들 상업화 된 고분자막들의 합성 전 단량체의 종류에 대해 나타내었다.

하지만 이러한 상업화 된 불소계 수소이온교환막은 경제적으로 그 가격이 매우 비싸며 특히 DMFC에 적용시 저온에서도 40%이상의 메탄을 crossover가 발생하여 메탄올이 음극으로 이동해 연료를 소비시킬 뿐만 아니라 산소전극을 극산화시키고 결과적으로 에너지 효율과 전지 성능을 떨어뜨린다는 단점을 가지고 있다. 따라서 선진국에서도 DMFC용 고분자 전해

질막의 개발은 아직 연구상태에 있으며 최적의 고분자 전해질막은 아직 나오지 않은 상태이다. Table 2에는 DMFC에 적용된 Nafion[®]막의 단일전지 성능의 결과를 나타내었고, 2004년까지 목표로 잡고 있는 US DOE(미국 에너지부)의 DMFC 성능향상의 목표치를 Table 3에 나타내었다. 아직까지 국외에서도 DMFC의 여러 가지 문제점을 해결하지 못한 상태이며 현재에 와서 박차를 가하고 있는 실정이다.

국내에서는 1990년대에 들어서야 연료전지용 고분자 전해질막에 대한 연구개발을 시작하여 다른 형태 즉, 인산 또는 용융탄산염 연료전지에 대한 연구경험을 바탕으로 단기간에 많은 성장을 이룩하였지만 여전히 선진국과의 기술격차는 매우 크다. 고분자 전해질막의 소재 개발에 있어서는 한화그룹 종합연구소에서만이 당량이 다른 과불소술폰화 공중합체를 합성하여 DuPont사의 Nafion[®]과 성능이 유사한 전해질막을 제조함으로써 고분자막의 국산화 및 수입대체의 가능성을 확보한 것으로 알려져 있지만 현재 주목을 받고 있는 메탄올 연료전지용 고분자 전해질막의 개발은 전

Table 4. DMFC의 구성요소별 가격비

구성성분	가격비 (%)
Catalyst	30-45
Membrane	10-20
Electrodes	15-30
Separator Plates	15-25
Cooler plates	10-12
Assembly	5-7

무한 상태로 연구 및 개발이 시급하다 하겠다.

3. 결 론

연료 및 동력에너지 자원이 전무한 우리나라의 현실에 미루어, 현재 급속히 증가하고 있는 자동차로 인한 수입 에너지 자원의 과소비와 이로 인한 공해 문제의 발생 및 사용량이 급등하고 있는 소형 이동식 전원시스템에 대한 많은 필요가 요구되고 있으며 하루 빨리 선진국보다 독점적인 기술을 가질 수 있는 대체 에너지원에 대한 개발이 시급하다. 특히 연료의 운송이나 보관이 편리한 메탄올을 이용한 연료전지의 경우 이것의 성능을 좌우할 수 있는 고분자전해질막의 개발이 아직 선진국에서도 연구단계에 있으며 이에 대한 기술의 선점이 매우 시급하다고 할 수 있다. 따라서 메탄올 연료전지의 핵심적인 요소라고 할 수 있는 고분자전해질막을 저가이며 현재 상업화 된 고분자전해질 연료 전지용막과 동일하거나 그 이상의 수소이온전도도를 가지며 메탄올의 투과도를 줄일 수 있는 새로운 소재의 고분자전해질막을 개발함으로써 DMFC의 성능향상을 도모하고 소형 DMFC 연료전지용막을 국산화함으로써 독립된 하나의 분야로서 자리매김을 할 것으로 기대된다. Table 4에서는 DMFC의 구성요소별 가격비를 나타내었다. 막, 전극 및 MEA는 전체 가격비에 거의 50%이상을 차지하며 실로 성능을 결정하는 면 뿐만 아니라 가격에서도 큰 비중을 차지하고 있다. 또한 이는 에너지의 이용효율의 향상과 환경오염규제의 대상이 되고 있는 우리나라의 공해문제 해결, 국내 에너지 기술의 자립에도 크게 기여할 것이며, 또한 이와 관련된 연료전지용 고분자전해질막 제조 기술의 확립은 다른 여러 가지의 전지형태의 응용에 파급이 용이하므로 산업전반의 발전과 연결되어 환경친화적 에너지 분야의 국가 경쟁력 제고에 밑거름이 될 것이다.

참 고 문 헌

1. K. Kordesch, G. Simader, Fuel Cells and their

Applications, VCH, Weinheim (1996).

2. N. Edwards, S. R. Ellis, J. C. Frost, S. E. Golunski, A. N. J. van Keulen, N. G. Lindewald, and J. G. ReinKingh, *J. Power Sources*, **71**, 123 (1998).
3. R. Peters, J. Meusinger, Minutes of the 2nd IEA Advanced Fuel Cell Workshop held at Paul Scherrer Institute, Wislikofen, Switzerland, 29.09-01.10. p.301. (1997)
4. M. Wilson, J. Bett, X. Ren, F. Uribe, and S. Gottesfeld, Ext. abstract **477**, 187th Electrochemical Society Meeting, Reno, NV, 21-26 May (1995).
5. D. Maricle and B.L. Murach, Ext. abstract **478**, 187th Electrochemical Society Meeting, Reno, NV, 21-26 May (1995).
6. J. A. Kosek, C. C. Cropley, G. Wilson, and B.LaConti. Ext. abstract **479**, 187th Electrochemical Society Meeting, Reno, NV, 21-26 May (1995).
7. M. S. Wilson, J. A. Bett, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, Ext. abstract **626**, 185th Electrochemical Society Meeting, San Francisco, CA, 21-27 May (1994).
8. J. T. Wang, J. S. Wainright, R. F. Savinell, and M. Litt, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 751, (1996).
9. R. Parsons, T. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.* **257**, 9 (1988).
10. M. P. Hogarth and G. A. Hard, *Platinum Met. Rev.*, **40**, 150 (1996).
11. S. R. Narayanan, H. Rank, B. Jeffries-Nakamura, M. Smart, W. Chun, G. Halpert, J. Kosek, and C. Cropley, in: S. Gottesfeld, G. Halpert, A. Landgrebe (Eds.), Proton conducting membrane fuel cells I, The Electrochemical Society Proceedings Series, PV 95-23, Pennington, NJ, p.278 (1995).
12. X. Ren, T. A. Zawodzinski, F. Uribe, H. Dai, and S. Gottesfeld, in: S. Gottesfeld, G. Halpert, A. Landgrebe (Eds.), Proton conducting membrane fuel cells I, The Electrochemical Society Proceedings Series, PV 95-23, Pennington, NJ, p.284 (1995).
13. K. Scott, W. Taama, and J. Cruickshank, *J. Power Source*, **65**, 159 (1997).
14. K. Sundmacher and K. Scott, *Chem. Eng. Sci.*,

- 54, 2927 (1999).
15. T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, J. Davey, J. Valero, and S. Gottesfeld, Proceedings of the Symposium on Modelling of Batteries and Fuel Cells, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, vol. 93-110 (1993).
 16. M. Hogarth, P. Christensen, A. Hamnett, and A. Shukla, *J. Power Sources*, **69**, 113 (1997).
 17. M. P. Hogarth, Ph.D. Thesis, Newcastle University (1996).
 18. C. H. Wirguin, *J. Membr. Sci.*, **120**, 1, (1996).
 19. K. Scott, W. M. Taama, and P. Argyropoulos, *J. Membr. Sci.*, **171**, 119 (2000).
 20. R. F. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, K. Lux, M. Litt, and C. Rogers, *J. Electrochem Soc.*, **141**, L46 (1994).
 21. J. S. Wainright, J. T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, and M. Litt, *ibid.*, **142**, L121 (1995).
 22. D. Weng, J. S. Wainright, and R. F. Savinell, Ext. abstract **667**, 188th Electrochemical Society Meeting, Chicago, IL, 8-13 Oct. (1995).
 23. T. A. Zawodzinski, Jr. T. E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1981 (1993).
 24. T. F. Fuller and J. Newman, *ibid.*, **139**, 1332 (1992).
 25. N. Cornet, C. Genis, G. Gebel, F. Jousse, and R. Mercier, 11th The North American Membrane Society, Boulder, 23-27 p.72, May (2000).
 26. S. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson, M. D. Guiver, and S. Kaliaguine, *J. Membr. Sci.*, **173**, 17 (2000).
 27. Q. Guo, P. N. Pintauro, H. Tang, and S. O'Connor, *J. Membr. Sci.*, **154**, 175 (1999).
 28. L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa, Fuel Cell Systems, Plenum Press, New York (1993).
 29. J. H. Hirschenhofer, D. B. Stauffer, and R. R. Engleman, Fuel Cell, A Handbook (Revision 3), U. S. Department of Energy, DOE/METC-94/1006 (1994).
 30. K. B. Prater, *J. Power Sources*, **51**, 129 (1994).