직접메탄올연료전지 시스템에서의 수소이온고분자전해질막의 역할 및 현황

김혜경*

영남대학교 신소재공학부

(2009년 7월 16일 접수: 2009년 8월 25일 채택)

Current Status and Roles of Proton Exchange Membrane in Direct Methanol Fuel Cell Systems

Haekyoung Kim*

School of Materials Science and Engineering, Yeungnam University Daedong Gyeongsan Gyeongsangbukdo

(Received July 16, 2009 : Accepted August 25, 2009)

Abstract : Mobile devices in the next generation such as camera, cell phone, network, Note PC, etc. require higher power and energy sources due to convergences of various functions. Direct methanol fuel cell (DMFC) has been focused as an attractive power source, but there are critical issues involved in its commercialization with regard to the core technologies of materials, components, and system. The requirements of key technologies are differentiated from applications and fuel supply methods. Here, the roles of the proton-conducting membrane are discussed and the current status of DMFC systems is discussed in terms of proton conductivity, methanol permeability, and water management. Materials such as perfluorinated and partially fluorinated membranes, hydrocarbon membranes, composite membranes, and other modified ionomers have been studied. These would explain the critical issues of DMFC and the role of membranes for commercialization.

Keywords: DMFC, Membrane, System, Methanol cross-over, Proton exchange membrane

1. 서 론

전자/정보미디어 제품의 초고속화, 지능화 및 휴대화는 이미 진행되고 있는 시장의 흐름이며, 언제 어디서나 인터넷, 통화, 전자 회의 등이 가능한 모바일 기반의 유비쿼터스화가 향후 사회의 흐름이 될 것으로 예상된다.¹⁾ 이러한 제품은 가정, 산업, 정보 통신 분야에서 꾸준한 성장을 보이고 있으며, 무선 정보 통신을 중심으로 자동차제어, 항공, 의료, 국방 등 주요 산업 분야에서 중요한 역할을 해오고 있으며, 복잡하고 다양한 소비자의 요구를 만족시킬 수 있는 융복합적인 기능의 인간중심적 가치 창출을 위해 필수적인 기술적 흐름이라 할 수 있다.

유비쿼터스 시대를 주도할 모바일 기기 등의 복합적 기능 수행을 위해서는 처리 능력이 뛰어난 프로세서와 작은 크기, 고출력의 전력 공급원 사용이 불가피하다. 그러나 현재 기술로는 이차전지 형태를 통한 제한된 시간의 전력 공급만이 가능하며 이러한 에너지원의 제한은 유비쿼터스 시대 구현의 장애가 되고 있다. 이를 위하여 이차전지, 박막 전지, energy harvesting devices 등의 기술 개발이 진행이 되어오고 있으며, 직접메탄올연료전지(DMFC, direct methanol fuel cell) 또한 차세대 모바일 기기를 위한 에너지 공급원으로서 많은 주목을 받아오고 있다. Table 1에서 보는 바와 같이 북미 및 유럽의 여러 기관에서 개인 및 산업용 휴대기기를 위한 연료전지를 개발하고 있으며, 개인용 모바일 기기를 위한 수 W 급에서 운행 수단을 위한 수백 W 급까지 다양한 용도로의 적용을

*E-mail: hkkim@ynu.ac.kr

Table 1. 북미 및 유럽의 휴대용 연료전지의 개발 선도 기업체 및 연구기관

국가	개발기관	용량	용도
미국, 캐나다	Jet Propulsion Lab.	수 W~1kW	배터리대체 독립전원
	Ballard	3 kW	1 인용 승용차
	Giner Co.	50 W~150 W	배터리대체 독립전원
	Manhattan scientifics	수 W 미만	휴대폰 전원, 충전기
	Motorola	수 W 미만	휴대용 전원
	MTI	수 W- 수십 W	휴대용, 군용 전원
	Polyfuel	수 W	휴대용 전원
	Vectrix	800 W	스쿠터용 전원 개발
	Los Alamos National Lab.	수 W~ 수십 W	군용, 휴대용 전원
독일	Smart fuel cell	수 W~ 수십 W	휴대용, 군용 전원
	Research Centre Juelich	수백 W~ 수 kW	스쿠터, 지게차 전원
	Daimler-Chrysler	3 kW	1 인용 승용차 전원
	TUHH, MST	수 W	휴대용 전원 (박막기술)
	Fraunhofer IZM	수 W- 수십 W	휴대용 전원 (미세가공)
영국	Johnson Matthey		촉매, MEA 개발
	Newcastle Univ.		단위전지, 촉매개발
이태리	CNR-TAE		소형 시스템개발
	DeNora	수 W~ 수 kW	이동전원용
이스라엘	Medis EI Ltd.	수 W	전자기용 배터리 대체

위한 연구 개발을 진행하고 있다. 그 중에서 개인용 정보 기기를 위한 직접메탄올연료전지 시스템에 대한 연구 개발도 Table 2에서와 같이 2000년대 이후 미국, 일본, 한국 등의 연구소 및 전자회사 등을 중심으로 활발하게 진행이 되어왔으며, 특히 노트북 PC와 휴대폰 charger를 위한 시스템에 대한 연구가 집중적으로 진행이 되고 있다. DMFC는 Fig. 1과 같이, 메탄올 수용액을 연료로 사용하는 연료전지로서 PtRu 혹은 Pt와 같은 귀금속 촉매를 사용하며, 음극에서 메탄올 연료의 산화 반응, 양극에서 공기의 환원 반응이 일어나며, 산화반응에 의해 생성된 수소이온은 수소이온전도고분자전해질(PEM, proton exchange membrane)을 통하여 양극에서의 환원 반응에 참여함으로써 전기, 물, 그리고 열을 생산하는 전기화학 기기라고 정의할 수 있다. DMFC는 낮은 온도에서 메탄올과 공기에 대한 전기화학반응이 가능하고 연료의 개질 없이 액체 연료를 직접 공급할 수 있으며, 또한 열 관리가 용이한 장점 등으로 인하여 휴대용 전원으로서 주목을 받고 있다. 하지만, 메탄올 산화 반응의 낮은 활성, 귀금속 촉매의 사용량, PEM을 통한 연료의 투과 등의 기술적 이슈가 존재하며 이로 인한 용량, 출력의 제한, 효율성, 고가 가격 등의 장애 요소들이 존재를 한다. 이러한 장애 요소들은 고출력을 요구하고 있는 모바일 기기에 적용하기에는 부족한 성능을 나타내며 DMFC의 상용화를 위하여는 촉매와 PEM 과 같은 소재에서의 기술적 breakthrough가

필요한 것이 현실이다. 이에 본 연구에서는 DMFC 상용화를 위한 PEM의 역할을 살펴보고, PEM 에 대한 기술적 이슈와 모바일 기기를 위한 DMFC 시스템에서의 PEM에 대해 논하고자 한다

2. 직접메탄올연료전지 시스템의 기술적 모순

Table 2는 전자 회사 혹은 여러 연구기관에서 Note PC 혹은 휴대폰을 위한 DMFC 시스템을 보고한 것으로 보고 내용 및 전지 내용을 바탕으로 DMFC 시스템의 형태를 구분한 것이다.^{2,3)} 또한 DMFC 시스템은 Table 3에 나타난 바와 같이 연료인 메탄올과 공기를 공급하는 방법에 따라 active, semi-passive, passive system으로 구분할 수 있다. Active 시스템의 경우, 중, 대형 시스템용, 즉 수십 W용으로 개발되고 있으며, 메탄올 수용액 순환용 펌프, 공기 공급용 blower, 메탄올 수용액 농도 제어용 센서 등의 active 소자들이 설치된다. 연료는 에너지밀도가 높은 순수 메탄올을 탑재하고, 내부에서 메탄올을 적정 농도 (3~10 wt%)로 희석하여 스택에 공급하고, 공기극에서 발생하는 물은 회수하여 재사용하며, 공기는 펌프 등으로 강제 공급하는 시스템으로 출력과 물에 대한 제어가 용이하여 단위부피당의 출력밀도가 높은 것이 장점이다. 반면, active 소자와 이를 위한 BOP (balance of power)를 위한 기생전력이 필요하며, 소음이 발생한다는 단점이

Table 2. 휴대용 직접메탄올 시스템 적용 예

업체	개발 내용	개발 제품
Motorola	수 W 급의 소형 DMFC 시스템 2001 년 : 200mW 급의 passive 및 active system 2002 년 : 1W 급 배터리 충전기 (IMPRESS) 2003 년 : 2W 급 (LTCC 기술을 적용한 3D ceramic substrate) 를 사용
MTI MicroFuelcell	소형 DMFC 2002 년 : cell phone 과 PDA 용 Micro Fuel Cell 파워팩의 시제품을 개발 2004 년 : 휴대용 Smart-phone 이나 게임기 2006 년 : 1.3W/cm ³ 의 에너지밀도
Toshiba	소형 DMFC 2004 년도에 0.1W 급의 마이크로 연료전지
Hitachi	2004 년 : 1W 급 휴대전화용 외장용 2W 급 휴대정보기기 (PDA) 내장형, 10W 급 노트북형 외장형 2006 년 : DMFC 배터리 충전기
Casio	2006 년 : 메탄올을 개질, 노트북 PC 20 시간 구동
NTT DoCoMo	2005 년 : FOMA Handset Charger 시제품 (Fujitsu) 2006 년 : 제 3 세대 FOMA 휴대전화기용 마이크로 연료전지 (Aquafairy)
KDDI	2005: Toshiba 사와 Hitachi 사와 공동으로 프로 타입의 연료전지 휴대전화기 2 종류
Antig	MP3 player, 휴대폰, GPS 수신기, PDA 및 휴대용 multimedia player 등에 사용할 수 있는 DMFC 를 개발

Overall reaction:

Fig. 1. DMFC의 원리.

있다. Active 시스템의 경우, bipolar 형태의 스택 디자인이 바람직하며, 수십W의 출력이 필요한 노트북 PC와 같은 기기를 위한 시스템으로 적합하다고 할 수 있다. 하지만, 휴대폰용과 같이 필요한 출력 규모가 작으면서 무소음이 요구되는 기기를 위하여는 passive 시스템이 바람직하

다고 할 수 있다. Passive형은 펌프, Blower, 밸브 등의 active BOP를 사용하지 않고, 메탄올은 capillary force를 이용한 카트리지로 연료극에 공급하며, 공기극에서는 자연 대류의 공기를 이용하고, 공기극 생성 수는 대기 중으로 자연 배출되도록 한 시스템이다. Passive형은 시스템이 단순하고 소형이지만, 출력밀도가 낮은 단점이 있다. 연료는 약 10~20 wt%의 메탄올 수용액 혹은 100% 메탄올을 사용한다. 현재 Passive형은 휴대전화와 외부 부착 충전기 형태와 휴대전화의 내장전원 형태로 개발되고 있다. Passive 시스템에서는 active 시스템에서의 소자들의 역할을 DMFC 스택의 구조 및 재료의 기능을 강화하여 출력을 확보하여야 하는 단점이 존재한다. 이러한 active 시스템과 passive 시스템의 장단점을 확보한 것이 semi-passive 시스템으로서 다양한 스택 및 소자의 integration이 가능하다는 장점이 있다. 각 시스템의 장단점은 Table 3에 나타난 바와 같으며, 특히 passive 시스템의 경우, 연료인 100%의 메탄올을 증기압과 capillary force를 이용하여 공급하는 형태의 passive 시스템이 미국의 MTI를 중심으로 개발 중이다.^{4,5)} 이러한 경우, active 소자를 사용하지 않는다는 장점을 가진다고 할 수 있으며, 앞서 말한 바와 같이 시스템에서 소자를 사용하지 않는다는 것은 재료 및 기본 부품인 MEA에서 소자의 역할까지 담당할 수 있는 기능적 설계 및 제조가 필요한 것을 의미한다. 이를 위한 고기능의 PEM을 비롯한 촉매 및 전극의 개발

Table 3. 연료공급 방법에 따른 직접메탄올연료전지의 구분

	Active System	Semi-Passive System	Passive System
Anode (Methanol, Water)	Pump	Pump	Capillary
Cathode (Air)	Compressor	Blower (fan), Breathing (Natural Convection)	Breathing (Natural Convection)
Stack	Bipolar	Bipolar, Monopolar	Monopolar
Strong	*High Power *Easy to control system *Water Recycling	* Low Noise * Low BOP Consume Electric *Design Flexibility	* No Noise * No BOP Electric * Flat Design (Design Flexibility)
Weak	* Noise * BOP volume * BOP Electric consume	* Low Power * Stack Volume * Difficult of water recycling	* Lowest Power * Stack Volume * Environment * System Control * Difficult of water recycling * Slow Start-up

이 필수적이다. 이와 같이 DMFC 시스템은 active, semi-passive, passive등과 같은 형태에 따라 재료 및 부품의 요구 사항이 달라질 수 있으며, Table 4에서와 같이 연료인 메탄올 수용액과 부산물인 물에 대한 관리에 따라 PEM의 요구 사항을 정의할 수 있다.

DMFC 시스템은 스택, 연료 tank, BOP 등으로 구성되며, 시스템의 효율 즉, 에너지 밀도는 연료 tank와 BOP의 부피에 의하여 큰 영향을 미친다고 할 수 있다. 이러한 측면에서 DMFC시스템에는 Fig. 2와 같이 물과 열에 대한 많은 충돌 요소들이 존재하고 있다. 이러한 충돌 요소는 물이 음극에서는 연료인 동시에 양극에서는 부산물로 생성이 되는 것에서 출발한다고 할 수 있다. 즉, 시스템 측면에서 물은 공급을 해 줌과 동시에 제거해야 하는 물

질이다. 또한 공급을 하여야 하는 연료로서 물은 메탄올 수용액의 농도를 결정하는 물질이다. PEM을 통한 연료의 투과와 메탄올 산화반응의 낮은 활성으로 인하여 전극에 공급되는 메탄올 수용액의 농도는 2 M 이하의 농도가 적합한 것으로 보고가 되고 있으며, 1 M 혹은 0.5 M의 농도에서 최대 출력을 확보하는 결과들도 보고가 되고 있다. 이러한 기술적 이슈는 시스템에서의 높은 에너지밀도를 위하여는 높은 농도의 연료를 공급하여야 바람직하지만, MEA (membrane electrode assembly)에서는 낮은 농도의 연료를 공급함으로써 높은 성능을 확보하여야 하는 연료에 대한 충돌을 야기한다. 또한 PEM의 경우, 수소이온의 전도는 DMFC의 구동온도인 80도 이하에서 물과 함께 전달이 되는 vehicular mechanism이 지배적

Table 4. 연료공급 방법에 따른 직접메탄올연료전지의 구분

		Active System	Semi-Passive System	Passive System
	Anode	Pump	Pump	Capillary
	Cathode	Compressor	Blower (fan), Breathing (Natural Convection)	Breathing Natural Convection
	Stack	Bipolar	Bipolar, Monopolar	Monopolar
Membrane	Ionic Conductivity/ conductance		Maximize	
	Methanol Cross-over		Minimize	
	Water Swelling	Minimize	Minimize	Maximize
Electrode	Cathode Diffusion	물 제거 hydrophobic	물 제거 Hydrophobic	물유지 / 공기공급 Hydrophilic & hydrophobic
Catalyst	Activity /Loading	Maximize/Minimize

Fig. 2. 직접메탄올연료전지 시스템의 충돌요소.

이며, 이러한 물은 PEM이 함유하고 있는 기능기인 술폰산기에 의하여 형성된 클러스터에 의하여 제어된다. PEM의 함수율을 높일 경우, 클러스터 크기의 팽창으로 인하여 이온전도도는 향상이 되지만, 물과 친밀한 메탄올의 투과 또한 증가하는 모순이 존재한다. 또한 온도의 경우, 시스템 온도의 증가는 촉매 효율을 증가시켜 출력을 향상시킬 수 있는 반면, 온도의 증가는 PEM을 통한 메탄올의 투과를 가속화시킨다. DMFC 스택의 구성 요소인 MEA는 저항의 최소화를 위하여 humidity가 필요하며, 시스템의 효율 향상을 위하여 가습된 연료를 공급하는 경우도 존재한다. 이러한 MEA에서 저항의 최소화를 위하여 humidity가 유지되어야 하나, 음극에서의 물은 부산물로서 제거함으로써 공기의 공급을 원활히 하여야 하는 모순을 발견할 수 있다. 이러한 모순들은 열과 물에 대한 것으로 정의할 수 있으며, 소재, 부품, 그리고 시스템에서의 충돌 요소는 DMFC의 상용화를 늦추고 있는 원인이라 할 수 있고, 이러한 모순을 해결할 수 있는 소재 및 부품에서의 기술적 혁신이 이루어져야 할 것이다.

3. 전해질막의 역할

DMFC를 위한 PEM은 전해질로서 높은 이온전도도와 연료 분리 즉, 분리막으로서 낮은 메탄올 투과도가 필수적으로 요구되며, MEA로의 적용을 위하여 기계적 안정성, 치수 안정성, 전기화학반응 하에서의 화학적 안정성 등이 요구되고 있다. DMFC를 위한 PEM의 성능은 이온전도도와 메탄올 투과도의 비로 나타낼 수 있으며, selectivity, 혹은 performance로 표현하고, ionic conductivity/methanol permeability로 나타낸다. 또한 PEM의 물 투과도에 대한 메탄올 투과도의 비, water permeability/methanol permeability를 추가하여 PEM의 성능을 표현할 수 있다. 이러한 성능 지표는 MEA를 위한 고분자막을 선택하기 위한 척도로 작용하며, 이러한 selectivity를 이용하여, 기존 널리 이용되고 있는 Nafion에 대비하여 이온전도도와 메탄올 투과도를 평가하며, 시스템에 적합한 PEM을 선택하여 적용함으로써, PEM을 통한 시스템 성능을 극대화할 수 있다.

Fig. 3은 DMFC MEA의 polarization을 나타낸 것으로, ohmic polarization은 PEM 저항으로부터 형성되는 것이다. 메탄올 산화에 대한 촉매의 낮은 activity와 membrane 저항에 의한 polarization이 주로 일어난다고 할 수 있으며, 이러한 분극 현상의 최소화를 위한 고활성 촉매와 고성능 PEM 개발이 필요하다. 또한 OCV(open circuit voltage) 상태에서 메탄올의 투과에 의한 cathode에서의 mixed potential에 의한 전압 저하는 0.8 V 이하 값을 보이고 있다. 음극에서 양극으로의 PEM을 통한 메탄올의 투과는 양극 촉매 피독, 효율 감소, 연료 낭비 등의 심각

Fig. 3. DMFC Polarization.

한 결과를 초래하고 있다. 즉, 높은 이온전도도에 의한 ohmic polarization의 극소화와 메탄올 투과 극소화에 따른 OCV 저하 방지 등의 역할을 PEM은 요구 받고 있다. 또한 앞서 기술한 바와 같이 음극에서는 공급되는 연료로서 양극에서는 제거되어야 하는 부산물로서 물에 대한 관리가 MEA 설계 시 고려가 되어야 하며, PEM을 중심으로 한 물 관리 기술이 DMFC MEA 설계 및 제조에서 필수적인 요소 중의 하나라 할 수 있다.

높은 이온전도도, 낮은 메탄올 투과도, 화학적 기계적 안정성, 물 관리를 위한 PEM의 선택성 등의 요구 사항을 만족할 수 있는 새로운 PEM의 개발이 요구되고 있으며, 이러한 노력들은 다양한 기술적 접근을 통하여 이루어지고 있다. 즉, 완전불소화고분자막 (perfluorinated PEM)인 Nafion을 대체할 수 있는 탄화수소계열 고분자막 (hydrocarbon PEM), 부분불소화 고분자막 (partially fluorinated PEM), 복합고분자막 (composite), 무기입자를 도입한 고분자막 (organic-inorganic composite PEM) 등의 접근 방법이 그 주를 이루고 있다.

앞서 기술한 바와 같이 PEM의 경우, 수소이온을 전달하는 전해질 역할과 더불어 연료인 메탄올과 산소의 분리막 역할을 한다. 수소이온전도도는 연료전지의 저항과 성능에 영향을 미치며, 또한 분리막으로서의 기능은 장기 운전 안정성과 연료 및 시스템의 효율에 영향을 미치고 있다. 메탄올 투과는 성능 뿐만 아니라 연료 전지의 효율을 저하시키는 역할을 함으로서 메탄올 투과도가 ~0인 전해질의 개발이 필수적인 요소이다. 일반적으로 이온전도는 vehicular 및 Grotthuss mechanisms에⁽⁶⁻⁸⁾ 의해 설명이 되고 있으며, PEM의 친수성과 그에 따른 고분자막 내부에서의 술폰산기에 의한 ionic cluster의 형성과 밀접한 관계가 있다. 즉, PEM 내부에 형성되는 ionic cluster의 크기, 형상, 분포 등과 연관이 있으며, PEM의

함수율이 증가할수록 이온전도도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이온전도는 고분자막 내부의 ionic site의 농도와 이온을 전달할 수 있는 activation energy의 함수로 나타낼 수 있으며, 이는 ion exchange capacity와 ionic cluster가 형성되는 고분자막의 화학적 구조에 의해 영향을 받는다. Ion exchange capacity를 증가할수록, 고분자의 flexibility가 증가할수록 이온전도도는 향상된다고 할 수 있다. 즉, PEM을 설계함에 있어서 ionic site의 수를 조절하고 또한 고분자막의 stiffness를 고려하는 것이 PEM의 개발에 중요한 요소라 할 수 있다. 앞서 언급한 수소이온 전도 메커니즘에 따르면 DMFC를 위한 PEM의 개발은 이온전도도 향상을 위한 기술적 접근 방법과 메탄올 투과도 저하를 기술적 접근 방법에는 모순이 존재한다. 즉, 수소이온전도를 위하여 PEM은 충분한 물을 보유 할 수 있어야 하는 반면 이러한 함수 능력은 메탄올의 투과를 가속화시키는 역기능을 한다. 그러므로 DMFC를 위한 PEM의 설계는 메탄올 투과를 저하시키기 위한 설계가 필수적으로 요구가 된다. 고분자막을 통한 메탄올의 투과는 고분자막에 의한 메탄올의 흡착, 전달, 또한 탈착에 의해 진행이 됨으로 각 단계에서의 성능을 조절함으로써 메탄올 투과를 최소화할 수 있도록 설계가 되어야 한다. 고분자의 메탄올 친화도를 낮춤으로서 메탄올의 흡착을 저하시키거나, 또한 고분자막의 내부 구조를 제어함으로써, 즉, 기능기인 술폰산기에 의하여 형성되는 hydrophilic phase인 ionic cluster와 hydrophobic phase를 제어함으로써 메탄올 투과를 감소시키는 방법들을 제안할 수 있다. 고분자막을 통한 물과 메탄올의 투과는 실제 DMFC MEA 구동시, electro-osmotic drag 인자로 나타날 수 있으며, 이는 전류의 세기에 따른 물질 전달의 증가와 영향이 있으며, 이에 따른 물과 메탄올의 전달을 저하시키기 위한 고분자막의 개발이 필요하다.⁹⁻¹³⁾ 강직한 구조를 가진 고분자와 고분자막내에 hydrophilic phase의 크기가 작으면서 적은 부피를 차지하는 고분자막은 electro-osmotic drag를 줄일 것으로 예상하고 또한 메탄올의 투과를 저하시킬 수 있을 것으로 예상할 수 있다. 또한 MEA 형성을 위하여, 전극의 구성요소로서 PEM의 ionomer를 적용함으로써 전극과 PEM과의 계면 저항을 최소화 하기 위한 노력도 요구되고 있다. 이러한 저항의 최소화는 고분자막의 건조상태와 함수상태에서의 기계적 물의 확보와 전극에서의 치수안정성 확보에 의하여 가능할 것으로 예상된다.

이온전도와 메탄올 투과에 대한 비로서 선택한 고분자막의 MEA 적용은 DMFC의 구동 조건과도 밀접한 관계가 있으며, MEA 성능은 구동 온도와 연료공급 방법에 따라 많은 영향을 받는 것으로 보고가 되고 있다.¹⁴⁾ 이온전도도와 메탄올 투과도는 온도가 증가할수록 증가하며, 메탄올 투과는 공급되는 연료의 농도가 증가할수록 증가하는 것으로 결과를 보이고 있다.¹⁵⁾ 이러한 보고는

DMFC를 위한 PEM은 모바일 기기 뿐만이 아니라 자동차 혹은 발전용으로도 응용이 가능함으로 시스템의 형태 뿐만이 아니라, 응용 분야에 따라 재료 및 부품의 설계 제도에 대한 전략이 구축되어야 할 것이라는 것을 의미한다.¹⁶⁾ 고농도 연료 공급은 농도차에 의한 메탄올 투과를 증가시키는 요인이 되며, passive 조건의 경우, 낮은 연료 공급 속도는 PEM 개발에 대한 전략을 복잡하게 한다. MEA의 저항을 줄이기 위해 humidity를 유지하고 공급하는 방법에 따라 시스템의 부피 및 연료의 효율이 결정되며, 고분자막의 개발은 물 관리 방법에 따라 결정되고, 이러한 노력이 시스템에서의 고분자막의 모순을 해결할 수 있는 기술적 접근 방법이라 할 수 있다. 이러한 이슈를 해결하기 위하여, 고분자막뿐만이 아니라 촉매 및 전극 개발을 통하여 접근하고 있는 경우도 많다.¹⁷⁻²⁰⁾ 즉, 고분자막을 중심으로 한 촉매층 및 확산층과의 조합을 통하여 연료전지의 성능은 최적화 될 수 있으며, 연료전지 시스템에서의 물 관리는 양극에서 생성된 물을 활용하는 방법에 따라 조절될 수 있는 것이다. active 소자를 사용한 active system의 경우, 양극에서 생긴 물은 연료의 농도를 조절하기 위하여 음극의 연료로 재사용이 되며, 또한 passive system의 경우, 양극에서 생성된 물은 외부로 증발 혹은 재순환되지 않고, MEA 내부에 존재함으로써 음극의 메탄올 연료를 희석시키는 역할을 하고 이러한 역할로 인하여 출력 밀도 및 연료 효율을 증가시킬 수 있다. 또한 이러한 노력은 고농도 메탄올을 사용할 수 있도록 하기 때문에 높은 에너지 밀도와 장기 운전 안정성을 확보할 수 있도록 한다.²¹⁻²⁴⁾ 이와 같이 높은 이온전도도와 낮은 메탄올 투과도를 가진 고분자막의 개발은 DMFC 상용화의 필수적인 요소이고, 또한 DMFC를 적용하고자 하는 시스템의 요건에 따라 PEM은 적절한 전극과의 조합을 통하여 그 성능을 극대화하여야 하는 것이다. 그에 따른 PEM 성능은 물에 대한 투과도를 추가할 수 있으며, 높은 이온전도도와 낮은 메탄올 투과도는 시스템의 종류에 상관없이 중요한 필수 요구 사항이나, 물에 대한 투과도는 시스템의 종류에 따라 그 요구 사항이 달라질 수 있으므로 PEM 개발을 위한 중요한 요소라 할 수 있다.^{25,26)}

현재 가장 널리 사용되고 있는 고분자막은 perfluorinated sulfonic acid ionomer (PFSA)를 기반으로 한 Dupont 사의 Nafion 고분자막으로서 메탄올 투과도가 높음에도 불구하고 화학적 기계적 안정성과 $\sim 0.1 \text{ S/cm}$ 의 높은 이온전도도로 인하여 높은 출력 밀도를 확보할 수 있으며, 안정적인 MEA 공급이 가능하게 하고 있다.

PEM의 평가는 이온전도도와 메탄올 및 물의 투과도 평가로 이루어진다. 이온전도도의 경우 4-point probe 방법으로 측정을 하며, through-plane 저항과 in-plane 저항을 온도와 습도에 따라 측정할 수 있다.²⁷⁾ 메탄올 투과도는

확산셀 및 pervaporation 방법에 의한 ex-situ 방법과 MEA에서의 메탄올 투과에 의한 전류 밀도를 cathode out-stream에서의 이산화탄소의 양을 측정하여 분석하는 in-situ 방법이 있다.²⁸⁾

4. 기술적 접근 방법

DMFC를 위한 PEM에 대한 연구는 불소화고분자막, 탄화수소계고분자막, 그리고 이를 기초로 한 고분자를 이용한 grafting 혹은 blending과 같은 복합고분자막, 유 무기물 등을 추가하는 복합고분자막으로 나눌 수 있다.

4.1. 완전불소화 및 부분불소화 고분자 전해질막

불소를 포함한 고분자막의 경우, fluoroalkyl group을 포함하여, 연료전지의 구동 조건에서 안정성을 보이고 있으며, DMFC뿐만 아니라 PEMFC의 전해질로서 많이 이용이 되고 있는 것이 현실이나 환경 및 안정성에 대한 이슈는 여전히 존재하고 있다. 불소화 고분자막은, 완전불소화고분자막과 부분불소화고분자막으로 구분이 되며, 완전불소화고분자막의 경우 Fig. 4와 같이 고분자 주사슬에 tetrafluoroethylene (PTFE) -like backbone을 포함하고 있으며, 술폰산 이온기를 가지는 공중합체 형태이다. 부분불소화고분자막의 경우 탄화수소계열을 포함한 공중합체로 정의할 수 있다. 완전불소화고분자막인 Nafion은 1960년대에 DuPont에 의해 상용화된 고분자막으로서 현재 가장 널리 사용되고 있는 PEM이라 할 수 있다. 연료전지에서의 Nafion의 안정성은 60,000 시간의 구동을 통하여 검증된 바 있으며,²⁹⁾ 이는 PTFE-based polymeric backbone이 가수분해에 의해 성능 저하를 야기할 수 있는 라디칼 혹은 산-염기에서의 화학적 안정성을 보장하고 있기 때문이다. PEM은 수소이온의 전달을 위하여 카르복실산기 혹은 술폰산기를 포함하고 있으며, 이러한 환경에 안정적인 고분자막이 요구되고 있는 것이다. 여러 보고에서 Nafion 으로부터 야기된 perfluorinated carboxylic acid (PFCA)에 대한 안정성에 대한 보고를 하였으며,³⁰⁻³³⁾ 카르복실산 도입 고분자막의 경우, 수소 이온전도도가 낮은 관계로 저온용 연료전지를 위한 고분자막으로는 실제 사용에 제한을 가지고 있다. Nafion의 술폰산기는 수소이온전도에 중요한 역할을 하고 있으며, 이에 대한 연구가 1960년대 활발하게 진행이 되었다. 현재 까지도 PEM에 대한 모델과 수소이온 전도현상에 대한 활발한 연구도 지속적으로 진행이 되고 있다. Nafion의 구조는 Fig. 5와 같이 보고되고 있으며, 물을 함유할 경우 Fig. 5과 같이 PTFE backbone에 의한 소수성 부분과, 술폰산기에 의해 물을 함유하고 있는 cluster 부분, 그리고 interfacial region으로 형성되어 있음을 보고하였다. 술폰산기에 의해 형성되는 ionic cluster는 높은 이온전도도를 가

Fig. 4. Perfluorinated PEM, Nafion 의 구조.

Fig. 5. Yeager 의 Nafion Cluster 3 Phase Model. (A) Fluorocarbon backbone, (B) Interfacial region, (C) Cluster.

지게 하며, 이러한 술폰산기를 조절함으로써 이온전달능을 조절할 수 있다. 즉, 술폰산기를 많이 도입할수록 이온전도도는 증가함을 알 수 있다. 하지만, 술폰산기의 과도한 도입은 고분자막의 함수율을 증가시킴으로서 고분자막의 기계적 특성 즉, hydration 상태에서의 고분자막의 물성을 저하시켜 궁극적으로는 물에 녹을 수 있는

성질을 가지는 hydrogel 형태의 ionomer를 형성한다. 일반적으로 Nafion의 경우 1100 g의 당량을 가진 고분자막이 가장 많이 적용이 되고 있다. Nafion을 제외하고 Flemion (Asahi Glass), Aciplex-S (Asahi Kasei Corp., formerly Asahi Chemicals), 와 Dow membranes (Dow Chemical) 등이 완전불소화고분자막으로 개발되어 있으며, 현재 Dow 고분자막을 제외하고는 구입하여 사용할 수 있다. 이러한 고분자막은 비슷한 화학적 구조를 가지고 있으며 술폰산이 도입된 사슬의 길이에 따라 그 성능의 차이를 보이고 있다.³⁴⁾ 앞서 기술한 바와 같이, 수소 이온전도를 위해 도입한 산성기에 의해 고분자막은 물을 함유할 수 있으며, 함유율에 따라 이온전도도의 차이가 있고 물에 대한 swelling factor가 존재한다. 즉, PEM을 이루는 ionomer는 물에 대해 swelling이 되며, 수소가 이온전도를 위한 과량의 ionic site의 도입은 기계적 성질을 저하시킨다. 이러한 문제는 고온에서의 연료전지 운전에서 특히 더 심각한 문제를 일으키며, 이에 1995년 W.L. Gore & Associate가 마이크로 기공을 가진 PTFE fabric에 PFSA ionomer를 함침시킨 복합막을 개발함으로써 얇으면서 기계적 신뢰성이 확보된 복합고분자막을 개발하였다. PEM으로써 술폰산기를 도입한 ionomer의 연료전지에의 적용이 활성화 되면서, 고분자막 내에서의 물 전달 현상에 대한 이해를 위한 연구가 진행이 되었다. 1980년대 초, Gierke와 Hsu는 cluster 네트워크 형성에 대한 이론을 발표하였으며,³⁵⁾ 고분자막 내부에서 술폰산기가 cluster에 의한 micelle 구조를 형성하고 있음을 제안하였다. 이 모델에 따르면 건조된 Nafion은 1.8 nm의 cluster 지름을 가지고 있으며, 26개의 술폰산기가 cluster에 집중되고 있으며, 고분자막이 충분히 물에 의해 swelling이 될 경우, cluster의 지름은 4.0 nm로 증가를 하며, 70개의 술폰산기가 집중되며 cluster에 1000개의 물 분자가 채워져 있을 것으로 예측했다. 또한 Gierke와 Hsu는 Nafion 고분자막의 swelling 정도와 이온전도도와의 비선형 관계를 설명하고자 percolation 이론을 적용하여 설명하였다. Eikerling 등은 술폰산기의 움직임에 따른 수소이온의 전달이 용이해지기 위하여 고분자막 전체에 hydrated 영역이 전체적으로 분포가 되어있는 a random network model을 제안하였으며,³⁶⁾ 기본적으로 cluster 모델의 발전된 형태로서 Nafion 막을 이용하여, small angle X-ray scattering (SAXS) or atomic force microscopy (AFM)^{37,38)}와 같은 여러 분석에 의하여 입증한 바 있다.

이러한 마이크로 구조에 대한 연구는 연료전지에서 수소이온과 물의 전달에 대한 이해를 향상시키는데 기여를 하였으며, 이는 DMFC에서의 메탄올 전달 현상을 이해하기 위하여 응용이 되었다.³⁹⁻⁴⁷⁾ Verbrugge는⁴⁸⁾ 그의 논문에서 PEM 내부에서의 회석 용액을 이용해서 메탄올 전달을 간단한 확산 모델로 제안하였으며, 실

험적으로 물과 같은 전달 현상이 일어남을 확인하였다. Cruickshank와 Scott⁴⁹⁾은 메탄올 증기를 이용한 DMFC에서 간단한 모델을 제안하고 메탄올 투과와 이의 cathodic overpotential에 미치는 영향에 대해 설명하였다. Nafion 막을 통한 물과 메탄올의 투과 속도는 MEA의 여러 압력하에서 측정이 되었으며, 인자들을 파악하는데 유용한 정보를 제공한다. 또한 메탄올 증기 공급 DMFC에서의 음극에서의 일차원적인 전압 분포 및 메탄올 농도 분포 모델로 발전이 되었다.⁴⁹⁾ Ren 등은 DMFC에서 고분자막을 통한 electro-osmotic drag를 실험적으로 측정하였다.⁵⁰⁾ Nafion을 기반으로 한 PFSA ionomer 고분자막이 대부분의 고분자 전해질형 연료전지에 적용이 되고 있는 것은 확실하나, 높은 가격(US\$700 m⁻²), 사용 온도의 제한과 높은 메탄올 투과라는 기술적 이슈가 존재하고 있다. 특히, 메탄올 투과는 장기간 사용을 위한 DMFC의 실용화에 힘든 성능을 보여주고 있다. Nafion 고분자막을 통한 메탄올 투과는 상온에서 $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 정도로 측정이 되고 있으며 이는 온도가 증가할수록 증가한다. 이러한 메탄올 투과는 음극 촉매인 Pt를 피독 시키면서 셀 성능을 저하시킨다. 메탄올 투과에 대한 이슈는 DMFC 연구에 있어서 1 M과 같은 저농도의 연료를 사용하도록 하며, 실질적으로도 고농도의 메탄올을 연료로 사용하기는 힘든 상황이다. Ren 등은 연료 공급 유로와 고분자막 사이의 메탄올 농도를 제어하기 위하여 애노드를 적합하게 디자인함으로써 메탄올 투과 속도를 제어할 수 있다고 제안한 바 있다.⁵¹⁾ 또한 초기 전류의 40% 성능일 경우, 75°C에서 0.3 M의 메탄올로 3000시간의 life test를 진행한 바 있으며, 성능 향상을 위하여 Nafion을 기초로 한 복합고분자막에 대한 연구를 진행을 하였다.

부분불소화고분자막의 경우, 지난 20년간 Nafion을 대체하기 위하여 많은 연구가 진행이 되어왔다. 부분불소화고분자막의 경우 화학적 안정성을 위하여 PTFE backbone을 기본으로 접근을 하여왔다. 그러나 styrene과 같은 탄화수소계열의 고분자 backbone에 산성기를 도입하는 연구도 많은 진행이 되어 온 것이 현실이다. 술폰산기 도입이 용이한 backbone으로 styrene을 도입한 것은 합리적인 선택으로 보아지며, 1990년대 후반, Ballard Power Systems은 저가격의 부분불소화고분자막을 연료전지에 적용하고자 제안하였으며,^{29,52,53)} Ballard Advanced Materials (BAM) membrane을 개발하였다. BAM membrane은 of α , β , β -trifluorostyrene과 substituted α , β , β -trifluorostyrene co-monomers를 emulsion polymerization에 의해 개발한 sulfonated styrenic copolymers이다. BAM membrane의 구조는 Fig. 6에 나타나 있다. 우수한 화학적 안정성에 의하여 100,000시간의 장기 안전성을 확보하였으며, 완전불소화고분자

Fig. 6. BAM Membrane 화학적 구조 (R_1, R_2, R_3 : alkyl, halogens, $CF = CF_2, CN, NO_2, OH$).

막인 Nafion과 견줄만한 것으로 보고가 되었다.⁵³⁾ 또한 trifluorostyrene과 vinyl 모노머를 이용한 공중합체 또한 많은 연구가 진행이 되었으며, 그 성능이 확인되었다.⁵⁴⁾ 부분불소화고분자막을 위한 또 다른 접근은 radiation-grafting 기술을 이용한 것으로서 PTFE를 기초로 한 다공성 필름에 styrene을 grafting 한 후, phenyl기를 술폰화시킴으로써 고분자막을 얻었다. 이 방법은 표면과 내부의 개질이 용이하며, 적합한 필름을 이용한 다양한 monomer의 grafting이 가능한 것으로 고전적이며 일반적인 합성법으로는 얻기 힘든 구조를 얻을 수 있는 장점이 있다. Gubler 등은 radiation-grafted poly(tetrafluoro-ethylene-cohexa-fluoropropylene)-g-polystyrene (FEP-g-PS) membranes을 개발하여 PEMFC에 적용, 80-85도의 온도영역에서 500 mA/cm²의 전류밀도와 7900 시간의 운전을 하였으며, 4000시간까지 안정된 성능을 보이고 있는 것으로 확인되었다.⁵⁵⁾ 이러한 방법에서는 FEP film을 이용하고 polystyrene을 grafted moiety로 crosslinker로 divinylbenzene(DVB)을 이용하였다. 이러한 방법으로 제조된 grafted 고분자막은 chlorosulfonic acid를 이용하여 술폰기가 도입되었다. 술폰기를 대신하여 아크릴릭산의 도입도 시도되었으며, 술폰산기에 비하여 낮은 이온전도도를 가지는 것으로 나타났다.⁵⁶⁾ 이러한 radiation-grafted membrane은 PEMFC 및 DMFC에 적용이 되었으며, 이온전도도를 유지하면서 메탄올 투과를 줄이기 위하여, ethylene-tetrafluoroethylene (ETFE)-based polymer membranes이 개발이 되었으나,⁵⁷⁾ 높은 membrane-electrode interface 저항과 delamination 이슈에 의해서 실제적으로는 적용이 힘든 것으로 보고를 하였다. Shen 등 또한⁵⁸⁾ ethylene-tetrafluoroethylene (ETFE), polyvinylidene fluoride (PVDF)과 low-density polyethylene (LDPE)를 base polymer films으로 사용한 radiation grafted polymer electrolyte membranes인 개발하여 적용한 바 있다. 그들은 degree of grafting (DOG)에 따른 고분자막의 성능을 제어함으로써 이온전도도를 향상시키고, 메탄올 확산 상수는 저하시킴으로써 고분자막 표면의 expansion을 제한하고자 하였다. Saarinen 등은⁵⁹⁾ 35 μ m의 상용화된 poly(ethylene-*alt*-tetrafluoroethylene) (ETFE) films을 이용한 고분자막 (ETFE-SA)에 대한 연구를 보고 하였으며, 이러한 멤브레인은 낮은 함수율과 높은 치수안정성을 보이는 것

으로 나타났다. 일반적으로 고분자막의 두께가 얇아질수록 멤브레인의 저항은 감소하며, 또한 메탄올 투과는 증가하는 것으로 알려져 있으나, base film을 이용한 grafted 고분자막의 경우 얇은 고분자막을 확보하면서도 메탄올 투과율을 감소시킨 실험 결과로 보고가 되었다. 이렇게 제조된 고분자막의 메탄올 투과도는 온도에 따라 측정되었으며, 결과적으로 30, 50, 70도의 온도에서 Nafion 115에 비해 1/3 정도의 두께로 90% 이상의 메탄올 크로스오버 감소 효과를 확인하였다. Arico 등은 ETFE-based membranes의 DMFC에서 110도에서 1 M 메탄올과 2기압의 back pressure로 92 mW/cm²의 출력 밀도를 보이는 것으로 보고한 바 있으며 20일 이후에도 초기 성능을 유지하며, 이를 바탕으로 MEA 결합력에는 문제가 없는 것으로 durability를 보고한 바 있다.⁶⁰⁾ 완전/부분 불소고분자막의 경우 연료전지 전해질로서 우수한 것은 사실이나, 높은 가격으로 인해 DMFC 시스템 가격 상승 요인이라 할 수 있으며, 이를 응용한 grafted 고분자막 또한 가격 및 대량 생산의 문제점 등을 가지고 있는 바, 저가격의 낮은 메탄올 투과도를 가진 새로운 고분자막의 개발은 필요한 것이며, 그에 대한 내용은 다음 장에 기술하였다.

4.2. 탄화수소 계열 전해질막

연료의 산화-환원 반응에 의해 전기를 생산하는 연료전지 시스템에서는 severe한 전기화학적 및 기계적 환경에 inert한 재료들이 필요하다. DMFC를 위한 PEM은 앞서 기술한 바와 같이 구동 조건과 밀접한 관계가 있으며, PFSA는 전기화학적 안정성과 높은 이온전도도에 의해 널리 사용되고 있는 고분자막이나, 높은 가격, 메탄올 투과도, 유기용매에 대한 낮은 기계적 성질 등의 문제는 DMFC에의 적용을 한정하고 있다. 높은 가격과 불소모노머의 안정성에 대한 이슈는 비불소계 고분자막을 개발하여야 하는 중요한 모티브가 된다. 탄화수소계 고분자막은 비불소계 주사슬을 가지고 사이드체인에 술폰산기 혹은 카르복실산기를 함유한 고분자막으로 정의된다. 이와 같은 탄화수소계 고분자막은 저가격화가 가능하며, 다양한 monomer를 도입함으로써 구조적으로 다양한 접근을 할 수 있다는 장점이 있으나, 실제적 적용을 위하여 여러 가지 연료전지 작동을 위한 특성을 만족하여야 한다. Sulfonated polystyrene-divinylbenzene co-polymer membranes은 1960년대 Gemini 우주선에 적용된 예가 있으나, 산화분위기에서 낮은 안정성을 보임으로서 응용에 제한을 보였다. 일반적으로 고성능의 PEM은 높은 이온전도도, 낮은 전기전도도, 연료 및 공기에 대한 낮은 투과도, 낮은 물의 확산 및 electro-osmotic drag, 산화 및 가수분해에 대한 안정성, 가습/건조 조건에서의 기계적 안

정성, 가격, 전극과의 compatibility 등으로 나타낼 수 있다.⁶¹⁾ 고분자막은 그 제조 방법에 의하여도 여러 성능을 나타내게 된다. 일반적인 용액 방법으로 제조된 고분자막은 후처리 과정을 통하여 protonation을 거치게 된다.⁶²⁾ 제조 및 후처리 과정에서 생긴 잔류 응력은 장기 운전 시 defect의 역할을 하며, 이러한 잔류 응력을 제거하기 위해 고분자막에 따른 적절한 후처리 방법이 필요하다. 고분자막 제조를 위해서는 용매의 종류, 농도, 용매 제거 속도, annealing time 등의 인자들을 제어할 수 있다. PEM에서의 술폰산기는 높은 해리상수를 가지며 이에 따른 높은 이온 전도성을 보이는 것으로 알려져 있다.²⁷⁾ DMFC 를 위한 고분자막의 경우도, 술폰산기를 수소이온전도를 위한 moiety로 사용을 하며, 이러한 술폰화는 고분자를 sulfonation 하는 방법과 sulfonated 모노머를 이용하여 공중합체를 합성하는 방법으로 고분자를 제조하여 확보할 수 있다. 술폰화는 electrophilic substitution 반응으로 일반적으로 phenyl 기에 도입을 하며, phenyl기의 substituent의 종류에 따라 달라질 수 있으며, electron-withdrawing substituent 보다는 electron-donating substituent 와의 반응이 용이하다. 술폰화 정도는 phenyl기의 active position에도 영향을 받는다. 예를 들면, bisphenol-A를 포함하고 있는 고분자의 경우 안정성과 전하량, steric hinderance 에 의하여 반복 단위에 하나 이상의 술폰기가 도입되기가 힘들다. 고분자를 post-sulfonation 하는 방법으로는 methylation (Li)과 SO₂ 가스를 이용한 sulfination 후 산화반응을 거치는 경우가 있으며, 이러한 post 술폰화, 즉 고분자의 술폰화는 부반응과 고분자 주사슬의 열화 등의 영향으로 술폰화의 정도와 위치를 정확하게 제어하기 힘들다는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여, electron-deficient groups (dihalide: chloride, fluoride)을 포함한 방향족 모노머를 술폰화하고, 술폰화 되지 않은 모노머들과 condensation polymerizations과 nucleophilic substitution reactions에 의해 공중합체를 합성하는 방법이 제안되어 활발하게 진행이 되고 있다. 합성된 고분자는 random 공중합체를 이루며, 친수성/소수성 영역을 가진 고분자가 형성된다. 친수성 영역은 술폰기 모노머들에 의해 형성되며, 소수성 영역은 비술폰화된 모노머로부터 형성이 되며, 술폰화 정도는 술폰화된 모노머의 양으로 조절이 가능하다.

탄화수소계열 고분자막은 neat hydrocarbon PEM, 가교된 hydrocarbon PEM, 고분자 블렌드, grafted 고분자 등으로 나눌 수 있다. 최초로 보고된 hydrocarbon 고분자는 sulfonated phenol-formaldehyde polymer membrane이며 고분자막은 sulfonated phenol과 formaldehyde의 축합반응에 의해 합성되었으며 연료전지 구동 조건에서 낮은 화학적 기계적 안정성을 보였다. 최초로 연료전지에 적용한 탄화수소계열 고분자막은 앞서 기술한 바와 같이

sulfonated polystyrene-divinylbenzene co-polymer membranes으로 NASA의 Gemini 우주선에 적용이 되었다. 그러나 술폰화된 polystyrene은 낮은 화학적 안정성으로 장기 운전에 취약한 것으로 파악이 되었다. 그러나, 스타일렌 모노머를 이용한 고분자 합성의 용이성으로 인하여, 여러가지 고분자막의 연구가 진행이 되었다. Ballard 사의 BAM과 DAIS 사의 sulfonated styrene-butylene-styrene (SEBS) membrane이 그 대표적 예들이라 할 수 있으며, DAIS 고분자막은 잘 알려진 SEBS block을 이용한 고분자막으로 styrene 부분의 낮은 화학적 안정성으로 60도 이하의 온도와 낮은 출력의 시스템에 적용하기 위하여 적합한 것으로 보고되었다.

Polyphosphazene-based polymers는 높은 화학적 열적 안정성을 가지고 사이드 사슬에 다양한 구조를 변화시킬 수 있으며, 가교가 가능한 장점들을 지닌다. 그러나, Polyphosphazene 고분자막은 함수 상태에서 기계적 안정성이 낮은 것으로 보고가 되었다.⁶³⁾ Polyamide의 경우, 정확한 술폰화 정도가 모노머에 의해서 정해질 수 있으며, Five-membered ring polyamides의 경우, 술폰기가 도입될 경우, 가수분해가 진행이 되어 열화되는 정도가 심하나, naphthalenic polyamide의 경우 연료전지 구동 조건에서 높은 안정성을 보이는 것으로 보고되었다.⁶⁴⁾

여러 가지 탄화수소 고분자막에 대한 연구 중에 가장 널리 연구가 되고 있는 것은 arylene-based 고분자막에 대한 연구이며,⁶⁵⁾ poly(phenylene ethers), poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether), poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylenether), poly(ether sulfones), poly(etherketones), poly(phenylenesulfides), poly(phenyl-quinoxalines) 등과 같은 것들이 arylene-based 고분자막을 위한 고분자들이다. 그 중에서 poly(arylene ether ether ketone)이나 poly(arylene ether sulfone) 등이 화학적 안정성이 높고 연료전지 구동 조건에서의 안정성이 높은 것으로 보고 되면서 많은 연구가 진행이 되고 있다. Arylene-based 고분자의 경우 축합반응에 의하여 합성이 되며, 각 monomer들의 비율에 따라 서로 다른 block을 가지는 다양한 공중합체를 제조할 수 있다.⁶⁶⁾ Poly(arylene ether sulfone) 계열의 고분자는 다양한 모노머와 또한 ion exchange capacity에 따라 연구가 활발하게 진행되어 DMFC MEA에 적용되어 많은 연구가 진행이 되었다.⁶⁷⁾ Poly(arylene ether sulfone) 고분자막은 그 성능을 극대화시키기 위하여 전극 물질의 개발과 더불어 neat 고분자막의 표면 개질과 같은 후처리를 통하여 고분자막과 MEA 성능을 극대화하기 위한 노력을 지속적으로 수행하고 있다.(Fig. 7)

탄화수소계열의 고분자막을 DMFC 에 적용하기 위한 기본 개념은 친수/소수 영역의 상분리이며, 이러한 상분리는 친수영역에서 메탄올 투과를 줄이면서 수소이온전도는 향상시킬 수 있는 선택성을 확보하고자 하는 것이

Fig. 7. Poly(arylene ether sulfone)의 화학적 구조.

다. Sulfonated poly(styrene-isobutylene-styrene) (S-SIBS)와 Nafion 117를 비교하였을 경우, 이온전도도는 S-SIBS가 낮았지만, 메탄올 선택성은 5~10배 정도인 것으로 보고가 됨으로서 이온전도와 메탄올 투과에 대한 친수/소수 영역의 상분리 조절에 의해 고분자막의 개발이 가능할 것으로 예측이 되었다.⁶⁴⁾

Chitosan 또한 저가적으로 시도할 수 있는 좋은 고분자 종류이나, 수용액에서의 큰 용해도로 인하여 가교를 하여 적용을 하기도 하였다.⁶⁸⁾ 가교된 PEM이나 블렌드도 메탄올투과를 줄이고 화학적 안정성과 치수 안정성을 확보할 수 있는 좋은 접근이나, 가교 고분자막의 경우 다소 brittle한 특성을 보이고 있다. 유연한 구조의 아이오노머는 산성의 polymeric acids와 polymeric bases를 블렌드함으로써 얻을 수 있고, 이온들에 의한 crosslinked network 형성이 가능하다. 산-염기 블렌드 고분자막의 경우 높은 열적 안정성을 보이고 있다. Graft 공중합체 또한 grafted 길이와 graft 정도를 제어함으로써 PEM으로의 적용이 가능한 것으로 보고하였다.⁶⁹⁾ 여러 가지 연구에서와 같이 수소이온고분자막에 대한 연구는 높은 이온전도도, 낮은 메탄올 투과도, 함수 능력 등으로 나타낼 수 있으며, 이는 기능기와 주사슬과의 관계, 수소이온전도 path의 형성 등과 영향이 있다. 많은 ionic moiety를 도입을 통한 높은 이온전도도 확보와 이와 더불어 기계적 물성을 확보할 수 있는 고분자 설계와 고분자량을 확보할 수 있는 중합 기술에 의한 물성의 확보, 친수/소수 phase를 정의할 수 있는 고분자막 등에 대한 연구가 심도있게 이루어져야 할 것이다. 분자량과 기계적 물성, 후처리 과정, MEA 제조의 용이성 등으로 고분자막을 평가할 수 있다.^{27, 66)}

4.3. 복합막과 그 이외의 개질

DMFC를 위한 고분자막으로 탄화수소계열의 sulfonated polyarylsulfone이 우수한 성능을 나타내는 것으로 보고가 되고 있다.²⁷⁾ 하지만, 아직도 이온전도

도와 메탄올 투과에 대한 모순은 존재를 하고 있으며, 메탄올 투과를 줄이기 위한 노력은 이온전도도를 저하시키는 역효과를 나타낸다. DMFC 시스템에 적용하기 위하여는 이러한 모순을 해결하여야 할 것이며, 이러한 기술적 이슈를 해결하기 위하여 Plasma etching⁷⁰⁾ 혹은 palladium film⁷¹⁾과 같은 메탄올 barrier를 형성하기 위한 방법들이 시도되었다. Yoon⁷²⁾ 등이 Nafion 막에 Pd 필름을 sputtering 하여 300 nm 이하의 필름을 형성하여 메탄올 barrier로 작용할 수 있으며 또한 수소이온전도를 유지하는 용도로 적용할 수 있음을 보고한 바 있다. Nano silica layer 또한 plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique에 의하여 Nafion 표면에 silica (10, 32, and 68 nm) 나노 layer를 형성하였다.⁷³⁾ 이 방법으로 제조된 복합막의 경우 neat Nafion과 비교했을 경우, 7~22% 저하된 이온전도도와 40~70% 감소된 메탄올 투과도를 보여주는 것으로 보고 하고 있다. 표면 개질을 위하여는 layered double hydroxides (LDH) 또한 적용이 되었다.⁷⁴⁾ LDH의 다양한 IEC와 조성에 따라 이온전도도와 메탄올 투과도는 다양한 결과를 보여주고 있으며, 이는 연료전지 성능과도 연결이 됨을 확인할 수 있었다. TiO₂ layer 또한 barrier로 시도되었다.⁷⁵⁾ 탄화수소계열의 고분자를 이용한 다양한 형태와 구조의 복합막이 단일막 혹은 다중막 형태로 개발이 되고 있다.⁷⁶⁻⁷⁹⁾

최근 몇가지 종류의 고분자 블렌드가 효과적인 수소 이온전도막으로 보고가 되었다.⁸⁰⁻⁸³⁾ Ren 등은⁸⁴⁾ sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK)와 polyvinylidene fluoride (PVDF)의 고분자 블렌드를 보고하였으며, 이온전도도가 낮으나 Nafion에 비해 메탄올 투과도가 1/20 인 것을 확인할 수 있었다. SPEEK/polyaniline (PANI) 복합막도 보고가 된 바가 있다.⁸⁵⁾

무기물을 이용하는 것은 메탄올 투과도를 줄이는 효과적인 방법 중 하나이며, 무기물을 도입함으로써 고분자막의 메탄올에 대한 swelling도를 저하시킴으로써 메탄올의 투과도를 줄일 수 있으며, 낮은 swelling은 메탄올의 투과를 효율적으로 낮출 수 있다. 무기물을 이용한 복합막에서 무기물은 barrier 및 장애물로 작용함으로써 메탄올의 확산과 electro-osmotic drag를 감소시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다. 나노 크기의 금속산화물이나 heteropolyacid, 층상 무기물 등은 복합막을 위하여 적용되고 있는 무기물들이다.

유기-무기 시스템은 1994년 Watanabe에 의해서 처음으로 보고되었으며, 금속산화물을 이용하여 함수율을 높이하고자 한 시도였다.⁸⁶⁾ 그 후, Antonucci et al.⁸⁷⁾에 의해 고온의 DMFC에 적용이 되어, 350 mA

cm² at 0.5 V의 출력 밀도를 얻은 바 있다. Mauritz (88)는 솔젤 공정에 의하여 이온 cluster에 SiO₂를 함침시키는 방법으로 접근을 하였다.⁸⁹⁻⁹² 또한 아이오노머 고분자막과 용액을 이용한 다양한 접근들이 제안이 되어 진행이 되었다.⁹³⁻⁹⁶ Nunes 등은 다양한 무기물에 대한 고분자막의 영향을 보고하였으며, SPE과 SPEEK에서 메탄올 투과도 감소에 큰 역할을 하는 것으로 결과를 얻었다.⁹⁷ 다양한 무기물을 포함한 복합막은 이온전도도와 메탄올 투과도의 비율로 표현되는 고분자막의 성능을 최적화하기 위하여 연구가 진행이 되어왔으며, 무기물의 모양, 크기, 양 등과 DMFC의 성능의 밀접한 관계가 있으며, 또한 복합막 제조 공정도 성능에 미치는 영향이 강하므로 이에 대한 연구가 지속적으로 이루어질 것으로 기대한다.

5. 결 론

DMFC를 위한 PEM은 불소계, 탄화수소계 및 이를 응용한 복합막 등으로 연구 개발이 진행이 되고 있으며, 이온전도도를 증가시키고 메탄올 투과율은 감소시키는 방향으로 진행이 되고 있다. 또한 시스템 적용을 위해서는 PEM의 물에 대한 투과율도 중요한 성능 지표라 할 수 있다. PEM 개발이 응용 측면에서 고려되어야 할지라도 메탄올 투과는 중요한 인자이며 해결하여야만 하는 기술적 이슈이다. 메탄올 투과를 감소시키기 위하여, PEM은 메탄올의 흡착, 확산, 탈착에 대한 단계별 메탄올 투과를 줄여야 한다. 탄화수소계열의 강직하며 swelling이 낮은 성질은 메탄올의 흡착과 확산을 줄인다. 탄화수소계열 고분자막은 그러한 강직성으로 이온전도도의 확보를 위하여, ionic 그룹의 stiffness와 분포를 고려할 필요성이 있다. 이러한 ionic phase에 의한 hydrophilic phase와 non-ionic phase에 의한 hydrophobic phase의 제어를 통하여 이온전도도와 메탄올 투과를 제어할 필요성이 있으며, 작은 크기의 hydrophilic phase는 메탄올 투과를 감소시키며, block co-polymer를 통한 ionic cluster 형성과 microphase separation 유도는 이를 통한 DMFC PEM의 좋은 대안이라 할 수 있다. 몇 종류의 블락 공중합체 시스템들이 보고는 되어있으나, DMFC를 위한 PEM으로는 정의가 제대로 이루어져 있지 않은 상황이다.⁹⁸

이온전도도와 메탄올 투과도의 비율로 표현되는 PEM의 성능은 active 시스템이나 semi-passive 시스템에서 중요한 선택 기준이 된다. 앞서 언급한 바와 같이 PEM은 DMFC 시스템의 적용과 응용분야에 따라 달라질 수 있다. DMFC 시스템의 높은 에너지 밀도와 연료 전지 효율을 위하여 양극에서 생성된 물은

음극의 연료로 재사용되어야 하는 것은 필수적인 요소이다. 물관리 측면에서 active와 semi-passive 시스템을 위한 PEM은 높은 이온전도도와 낮은 물과 메탄올 투과도를 가져야 할 것이다. 그러나, passive 시스템에서의 PEM은 높은 이온전도도, 낮은 메탄올 투과도와 높은 물 투과도를 지님으로서 MEA의 저항을 줄여야 할 것이다.^{99,100} 모바일 기기를 위한 DMFC를 위한 PEM의 경우, 시스템의 형태에 따라 PEM의 요구 사항이 파악이 되어야 하며, MEA 성능 측면으로 PEM의 성능을 재해석하여야 할 필요성이 요구가 된다. 즉, MEA 성능 극대화과 장기 운전 측면에서 PEM은 MEA 저항 최소화를 위하여 접근을 하여야 하며, 이를 위한 humidity 및 heat 제어 기술과의 integration이 필요하다. 또한 개발된 PEM의 성능 확보를 위하여는 전극 형성에 대한 적극적인 개발이 이루어져야 할 것이며, 이에 대한 연구는 PEM 기술과 전극 기술과의 긴밀한 협조가 필요할 것이다. 새로운 재료의 개발은 재료 자체만의 대체로 완성될 수 없는 기술이며, 이를 위한 주변기술의 적극적인 시너지 효과에 따라 극대화 될 수 있을 것이다.

참고문헌

1. 2008년 국가통합청사진.
2. Jelic Research Center.
3. Fuel Cell Today.
4. DOE annual meeting 2008.
5. 2006 Small Fuel Cell.
6. K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, and M. Schuster, Chem. Rev. **104**, 4637 (2004).
7. H. Tang, and P. N. Pintauro, J. Appl. Polym. Sci. **79**, 49 (2001).
8. R. Wycisk, and P. N. Pintauro, J. Membr. Sci. **119**, 155 (1996).
9. X. Ren, T. E. Springer, T. A. Zawodzinski Jr., and S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc. **147**, 466 (2000).
10. G. J. M. Janssen and M. L. J. Overvelde, J. Power Sources **101**, 117 (2001).
11. B. Smitha, D. Suhanva, S. Sridhar, and M. Ramakrishna, J. Membr. Sci. **241**, 1 (2002).
12. C. A. Edmondson and J. J. Fontanella, Solid State Ionics **152-153**, 355 (2002).
13. S. Y. Cha, N. Tran, A. T. Duong, G. Hou, M. Lefebvre, and A. Attia, PBFC 2003, 1st International Conference of Polymer for Battery and Fuel Cell (2003).
14. K. A. Mauritz, and R. B. Moore, Chem. Rev. **104**, 4535 (2004).
15. H. Kim, J. Cho, J. Yoon, and H. Chang, 2001 ECS Conference (2001).
16. H. Chang, J. R. Kim, J. H. Cho, H. K. Kim, and K. H. Choi, Solid State Ionics **148**, 601 (2002).

17. J. Guo, G. Sun, O. Wang, G. Wang, Z. Zhou, S. Tang, L. Jiang, B. Zhou, and O. Xin, *Carbon* **44**, 152 (2006).
18. K. Makino, K. Furukawa, K. Okajima, and M. Sudoh, *Electrochim. Acta* **51**, 961 (2005).
19. S. Baranton, C. Coutanceau, J. M. Leger, C. Roux, and P. Capron, *Electrochim. Acta* **51**, 517 (2005).
20. R. Dillon, S. Srinivasan, A. S. Arico, and V. Antonucci, *J. Power Sources* **127**, 112 (2004).
21. W. L. Gore, B. Bahar, A. R. Hobson, J. A. Kodle, and A. Zuckerbrod, (W. L. Gore & Associates, Inc., US patent 5547551, 1996).
22. C. Xie, J. Bostaph, and J. Pavio, *J. Power Sources* **136**, 55 (2004).
23. K. H. Kim, S. J. Choi, and H. Chang, 203rd ECS Paris Meeting (2003).
24. G. Q. Lu, F. Q. Liu, and C. Y. Wang, *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, 1099 (2005).
25. HaeKyoung Kim, JungMin Oh, JoonHee Kim, and Hyuk Chang, *Journal of Power Sources* **162**, 497-501 (2006).
26. HaeKyoung Kim, *Journal of Power Sources* **162**, 1232-1235 (2006).
27. M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath, *Chem. Rev.* **104**, 4587 (2004).
28. J. A. Drake, W. Wilson, and K. Killeen, *J. Electrochem. Soc.* **151**, A413 (03 2004, 2004).
29. A. E. Steck, Proceedings of 1st International Symposium on New Material Fuel Cell Systems, **74**, (1995, 19950).
30. H. L. Yeager, B. Kipling, and R. L. Dotson, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 303 (1980).
31. M. A. F. Robertson, and H. L. Yeager, *Macromolecules* **29**, 5166 (1996).
32. M. Doyle, M. E. Lewittes, M. G. Roelofs, S. A. Perusich, and S. A. Lowrey, *J. Membr. Sci.* **184**, 257 (2001).
33. S. A. Perusich, P. Avakian, and M. Y. Keating, *Macromolecules* **26**, 4756 (1993).
34. R. G. Rajendran, *MRS Bullet.* **30**, 587 (2005).
35. T. D. Gierke, and W. Y. Hsu, Perfluorinated Ionomer Membranes. A. Eisenberg, H. L. Yeager, Eds., ACS Symposium Series No. 180. (American Chemical Society, Washington, DC, 1982), p 283.
36. M. Eikerling, A. A. Kornyshev, and U. Stimming, *J. Phys. Chem. B* **101**, 10807 (1997).
37. H. G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, and P. Hiller, *Electrochim. Acta* **46**, 1559 (2001).
38. P. J. James, T. J. McMaster, N. J. M. and M. J. Miles, *Polymer* **41**, 4223 (2000).
39. J. A. Drake, W. Wilson, and K. Killeen, *J. Electrochem. Soc.* **151**, A413 (03 2004, 2004).
40. H. A. Every, M. A. Hickner, J. E. McGrath, and T. A. Zawodzinski Jr., *J. Membr. Sci.* **250**, 183 (2005).
41. P. Choi, N. H. Jalani, and R. Datta, *J. Electrochem. Soc.* **152**, A1548 (2005).
42. P. Argyropoulos, K. Scott, A. K. Shukla, and C. Jackson, *J. Power Sources* **123**, 190 (2003).
43. V. M. Barragan, and A. Heinzl, *J. Power Sources*, **104**, 66 (2002).
44. J. Divisek, J. Fuhrmann, K. Gartner, and R. Jung, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A811 (2003).
45. G. Murgia, L. Pisani, A. K. Shukla, and K. Scott, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A1231 (2003).
46. Z. H. Wang, and C. Y. Wang, *Proceedings of International Symposium on Direct Methanol Fuel Cells*, **286**, (2001).
47. Z. H. Wang, and C. Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A508 (2003).
48. M. W. Verbrugge, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 417 (1989).
49. J. Cruickshank, and K. Scott, *J. Power Sources* **70**, 40 (1998).
50. X. Ren, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **144**, L267 (2001).
51. X. Ren, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **143**, L12 (1996).
52. Wei, C. Stone, and A. E. Steck, (Power Systems, Inc., US Patent 5422411, 1995).
53. A. E. Steck, and C. Stone, Proceedings of 2nd International Symposium On New Material Fuel-Cell and Modern Battery Systems II, **792**, (1997).
54. H. Kim, (Samsung Electronics, US Patent, 6774150B2, 2004).]
55. L. Gubler, H. Kuhn, T. J. Schmidt, G. G. Scherer, H. P. Brack, and K. Simbeck, *Fuel Cells* **4**, 196 (2004).
56. M. Patri, V. R. Hande, S. Phadnis, B. Somaiah, S. Roychoudhury, and P. C. Deb, *Polym Adv.Technol.* **15**, 270 (2004).
57. K. Scott, W. M. Taama, and P. Argyropoulos, *J. Membr. Sci.* **171**, 119 (2000).
58. M. Shen, S. Roy, J. W. Kuhlmann, K. Scott, K. Lovell, and J. A. Horsfall, *J. Membr. Sci.* **251**, 121 (2005).
59. V. Saarinen, T. Kallio, M. Paronen, P. Tikkanen, E. Rauhala, and K. Kontturi, *Electrochim. Acta* **50**, 3453 (2005).
60. A. S. Arico, V. Baglio, P. Creti, A. Di Blasi, V. Antonucci, J. Brunea, A. Chapotot, A. Bozzi, and J. Schoemans, *J. Power Sources* **123**, 107 (2003).
61. J. A. Kerres, *J. Membr. Sci.* **185**, 3 (2001).
62. M. S. Tirumkudulu, and W. B. Russel, *Langmuir* **21**, (2005).
63. H. R. Allcock, M. A. Hofmann, C. M. Ambler, and R. V. Morford, *Macromolecules* **35**, 3484 (2002).
64. Y. A. Elabd, E. Napadensky, J. A. Sloan, D. M. Crawford, and C. W. Walker, *J. Membr. Sci.* **217**, 227 (2003).
65. F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, *J. Membr. Sci.* **197**, 231 (2002).
66. C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel, and M. Pineri, *Polymer* **42**, 359 (2001).
67. Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, S. McCartney, Y. T. Hong, W. Harrison, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, *J. Polym. Sci. B* **41**, 2816 (2003).
68. B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, *Macromolecules* **37**, 2233 (2004).
69. J. Ding, C. Chuy, and S. Holdcroft, *Macromolecules* **35**, 1348 (2002).
70. W. C. Choi, J. D. Kim, and S. I. Woo, *J. Power Sources* **96**, 411 (2001).

71. E. Smotkin, T. Mallouk, M. Wardchael, and K. Ley, (US Patent 5846669, 1998).
72. S. R. Yoon, G. H. Hwang, W. I. Cho, I. H. Oh, S. A. Hong, and H. Y. Ha, *J. Power Sources* **106**, 215 (2002).
73. D. Kim, M. A. Scibioh, S. Kwak, I. H. Oh, and H. Y. Ha, *Electrochem. Commun.* **6**, 1069 (2004).
74. K. Lee, J. H. Nam, J. H. Lee, Y. Lee, S. M. Cho, C. H. Jung, H. G. Choi, Y. Y. Chang, J. U. Kwon, and J. D. Nam, *Electrochem. Commun.* **7**, 113 (2005).
75. D. Kim, M. A. Scibioh, S. Kwak, I. H. Oh, and H. Y. Ha, *J. Power Sources* (in press).
76. S. Ren, C. Li, X. Zhao, Z. Wu, S. Wang, G. Sun, Q. Xin, and X. Yang, *J. Membr. Sci.* **247**, 59 (2005).
77. Y. Higuchi, N. Terada, H. Shimoda, and S. Hommura, (Ashai Glass Co., EP1139472, 2001).
78. T. Yamaguchi, F. Miyata, and S. Nakao, *Adv. Mater.* **15**, 1198 (2003).
79. T. Yamaguchi, H. Kuroki, and F. Miyata, *Electrochem. Commun.* **7**, 730 (2005).
80. J. A. Kerres, A. Ullrich, F. Meier, and T. Haering, *J. Membr. Sci.* **206**, 443 (2002).
81. J. A. Kerres, and A. Ullrich, *Sep. Purif. Technol.* **22-23**, 1 (2001).
82. J. Lin, M. Ouyang, J. M. Fenton, H. R. Kunz, J. T. Koberstein, and M. B. Cutlip, *J. Appl. Polym. Sci.* **70**, 121 (1998).
83. C. Hasiotis, *Electrochim. Acta* **46**, 2401 (2001).
84. S. Ren, G. Sun, C. Li, Z. Wu, W. Jin, and W. Chen, *Mater. Lett.* **60**, 44 (2006).
85. X. Li, D. Chen, D. Xu, C. Zhao, Z. H. Wang, H. Lu, and H. Na, *J. Membr. Sci.* (in press).
86. M. Watanabe, paper presented at the The Electrochemical Society Meeting PV 94-2, Pennington NJ 1994.
87. P. L. Antonucci, A. S. Arico, P. Creti, E. Ramunni, and V. Antonucci, *Solid State Ionics* **125**, 431 (1999).
88. K. A. Mauritz, *Mater. Sci. Eng. C* **6**, 121 (1998).
89. Q. Deng, R. B. Moore, and K. A. Mauritz, *Chem. Mater.* **7**, 2259 (1995).
90. Q. Deng, Y. Hu, R. B. Moore, C. L. McCormick, and K. A. Mauritz, *Chem. Mater.* **9**, 36 (1997).
91. Q. Deng, C. A. Wilkie, R. B. Moore, and K. A. Mauritz, *Polymer* **39**, 5961 (1998).
92. D. H. Jung, S. Y. Cho, D. H. Peck, D. R. Shin, and J. S. Kim, *J. Power Sources* **106**, 173 (2002).
93. R. A. Zoppi, I. V. P. Yoshida, and S. P. Nunes, *Polymer* **39**, 1309 (1997).
94. R. A. Zoppi, and S. P. Nunes, *Electroanal. Chem.* **445**, 39 (1997).
95. H. Kim, J. Cho, J. Yoon, and H. Chang, (Korea Patent KR-P0413801, 2004).
96. P. Dimitrova, K. A. Friedrich, U. Stimming, and B. Vogt, *Solid State Ionics* **150**, 115 (2002).
97. S. P. Nunes, B. Ruffmann, E. Rikowski, S. Vetter, and K. Richau, *J. Membr. Sci.* **203**, 215 (2002).
98. C. K. Shin, G. Maier, B. Andreaus, and G. G. Scherer, *J. Membr. Sci.* **245**, 147 (2004).
99. G. Q. Lu, F. Q. Liu, and C. Y. Wang, *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, 1099 (2005).
100. S. Gottesfeld, *Proceedings of Small Fuel Cells for Portable Applications*, 6th Edition (2005).