

연료전지용 고분자 전해질막의 최근 개발동향

이창현 · 홍영택 · 이재흥 · 박호범 · 한동완 · 이영무

1. 서론

수소이온전도성 고분자 전해질 (polymer electrolyte membrane; PEM)의 상업적 개발은 확산투석, 전기분해, 수계 및 비수계 전기투석,¹⁻³ 연료전지 등

을 포함한 전기화학장치의 상당한 변화를 일으켰으며, 전기화학자들에 의해 좀더 높은 수소이온전도성과 높은 전기화학적 안정성을 갖는 새로운 고분자 전해질 시스템 개발이 지속적으로 이루어지고 있다. 특히, 연료전지용 수소이온전도성 분리막은 연료전지의 성능

이창현

1999 한양대학교 공업화학과 (학사)
2003 한양대학교 화학공학과 (석사)
2003~ 한양대학교 화학공학과 (박사과정)
현재

홍영택

1982 한양대학교 공업화학과 (학사)
1984 한양대학교 공업화학과 (석사)
1999 한국과학기술원 화학공학과 (박사)
2001~ 미국 VPI&SU 연구원
2002
1984~ 한국화학연구원 책임연구원
현재

이재흥

1980 서울대학교 공업화학과 (학사)
1982 한국과학기술원 화학공학과 (석사)
1986 한국과학기술원 화학공학과 (박사)
1990~ 영국 UMIST 연구원
1991
1986~ 한국화학연구원 화학소재부장 겸
고분자 나노소재연구팀장
현재

박호범

1996 한양대학교 공업화학과 (학사)
1998 한양대학교 공업화학과 (석사)
2002 한양대학교 화학공학과 (박사)
2002~ 한양대학교 연구교수
현재

한동완

1996 한양대학교 공업화학과 (학사)
1998 미국 Columbia대 화학공학과 (석사)
2002 미국 RPI 화학과 (박사)
2003~ LG 화학 기술연구원 선임연구원
현재

이영무

1977 한양대학교 고분자공학과 (학사)
1979 한양대학교 고분자공학과 (석사)
1985 미국 NCSU (박사)
1988 3M corporation 연구소 연구원
1988~ 한양대학교 화학공학과 교수 겸
산학협력단장
현재

이창현



홍영택



이재흥



박호범



한동완



이영무



Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membrane (PEM) for Fuel Cells

한양대학교 (Chang Hyun Lee, Ho Bum Park, and Young Moo Lee, School of Chemical Engineering, Hanyang University, Hangdang-dong 17, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea) ymlee@hanyang.ac.kr

한국화학연구원 (Young Taik Hong and Jae Heung Lee, Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Polymeric Nanomaterials Lab., P.O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-606, Korea) ythong@kriect.re.kr

LG 화학기술원 (Dong-Wan Han, CRD, LG Chem. Ltd./ Research Park, 104-1 Moonji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea) handw@lgchem.com

을 좌우하는 “연료전지의 심장”을 담당하는 핵심구성요소 중의 하나이며, **그림 1**에 도시된 바와 같이 고분자전해질 및 바인더를 포함한 촉매전극의 제조단가는 연료전지 생산단가의 약 50%를 차지한다.⁴ 또한 도시된 가격은 2001년 불소계 고분자전해질막의 생산단가 (\$ 600~1,000/m²)를 기준으로 한 것으로, 2004년 현재 불소계 고분자막의 감소된 생산단가 (~\$ 500) 및 비불소계 고분자막의 낮은 제조단가를 고려할 때, 다른 기술에 비해 가격대비 성능 면에서 개선의 여지가 상당히 크다는 특징을 갖고 있다. 고분자전해질의 시장규모 면에서는 미국시장의 경우 2003년 9월 1억 4천 9백만불에서, 2008년 4억 7천 5백만불 규모로 확대될 될 정도로 유망한 시장이 형성될 것으로 예측된다.⁵

연료전지용 전해질로 고분자전해질이 사용되기 시작한 것은 Du Pont사의 Nafion[®]막이 1968년 개발된 이후부터 본격화되었으며, Nafion[®] 120에 의해 60,000시간 (80 °C) 정도까지 연료전지의 수명이 연장되었다.⁶ 그러나, 고분자전해질 연료전지 (PEMFC)의 조기상용화를 제약하고 있는 요인 중 하나는 고분자전해질 막이다. 즉, 저습, 고온공정 (> 90 °C)에서의 함수량의 감소로 인한 수소이온전도도의 감소, Nafion[®]과 같은 불소계 고분자막의 복잡하고 어려운 제조공정으로 비롯된 높은 생산비용, 특히, 직접메탄올 연료전지 (DMFC)로 응용 시 연료극에 투입된 메탄올의 PEM을 통한 공기극 방향으로의 높은 투과에 의한 성능저하현상 (methanol crossover) 등이 큰 문제점으로 대두되고 있다. 이러한 요인들이 복합적으로 작용하여 연료전지의 최종성능 및 수명특성에 큰 영향

을 미치며, 연료전지의 작동환경 및 응용범위를 제한한다.⁷

수소이온전도성 PEM에서, 수소이온은 술폰산 (-SO₃H), 인산 (-PO₄H₂), 탄산그룹 (-COOH)과 같이 음으로 하전된 고정이온으로 연결된 수화구조를 따라 이동하거나, 전해질막 내부의 물분자들과 결합된 H₃O⁺, H₅O₂⁺ 등의 형태로 전달된다. 일반적인 수소이온전달 메카니즘은 매우 복잡하나, 그 중 vehicle mechanism과 hopping mechanism이 가장 널리 알려져 있다.⁸⁻¹³ 대부분의 수소이온전도성 PEM의 경우, 높은 함수율에서는 비교적 높은 수소이온전도도 (10⁻²~10⁻¹ S/cm)를 보이지만, 낮은 함수율에서는 매우 낮은 수소이온전도도를 보인다.

이와 같은 수소이온전도성 고분자막에 대한 연구 목표는 저가의 높은 역학적 강도를 갖는 내열성 고분자에 수소이온전도성, 연료에 대한 차단성과 같은 기능성을 부여하여 고성능의 전해질막을 개발하는 것이다. 연료전지 상용화를 위한 PEM의 요구특성은 다음과 같다.¹⁴

- (1) 이온전도성 향상 : 이온교환능 (ion exchange capacity : IEC)과 함수율의 적절한 조절과 막 두께를 감소시킴으로 전기적 저항을 줄여, 수소이온전도성 향상 (적정 수소이온전도도 : 0.1 S/cm in deionized water).
- (2) 저렴한 생산단가: 원재료의 범용성을 높이고, 원재료의 선택범위 확대 (생산단가 < 20만원/ m²).
- (3) 내열성 향상 : 촉매반응효율을 높이기 위한 고온작동에 적합한 내열성 고분자의 선택, 황산기의 영향으로 100 °C에서 분해 개시.

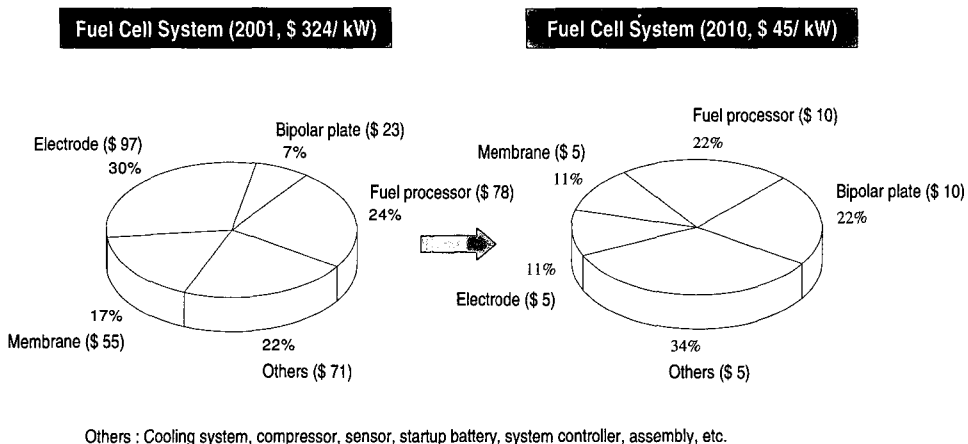


그림 1. 미국 에너지부의 자동차용 연료전지시스템의 구성요소별 가격분석.

(4) 연료차단성 : 수소 (PEMFC) 또는 메탄올 (DMFC)와 산소기체의 높은 투과시 발전효율 저하.

(5) 치수안정성 : 고분자전해질막-전극 어셈블리 (membrane-electrode assembly ; MEA) 제조시 안정적인 접착력 확보 및 건조 시 물리적 안정성 확보 요구.

- 불소계 수지 단독계 : ~10% 치수증가
- 불소계 수지 복합막계 : ~5% 치수증가

(6) 기계적 강도 : 전극과의 일체화 및 가공시 파단 가능성을 감소키 위해 기계적 물성 요구 (인장강도 > 20 MPa in dry state, 함수 시 강도향상).

(7) 전극과의 친화성 : 열간 압착시 박리되지 않아야 함.

(8) 전기화학적 안정성 : 전극계면 상의 산화 및 환원 분위기에 영향을 받지 않아야 함.

(9) 화학적 안정성 및 수화안정성 : 연료전지 작동시 형성되는 라디칼에 대한 안정성 및 고온조건에서의 가수분해에 대한 높은 안정성.

(10) 음이온 및 비이온화 분자에 대한 높은 선택도 : 물의 팽윤도에 따라 감소하므로, 수소이온전도도와 선택도의 조절을 통한 최적화 요구.

이러한 목표를 달성하기 위해, 폴리스ulfon (polysulfone : PSf), 폴리에테르sulfon (polyethersulfone : PES), 폴리에테르케톤 (polyetherketone : PEK), 폴리이미드 (polyimide : PI), 폴리벤즈이미다졸 (polybenzimidazole : PBI), 폴리옥사디아졸 (polyoxadiazole), 폴리포스파젠 (polyphosphazene : PZ)과 같은 다양한 엔지니어링 플라스틱들을 이용하여 과불소화 고분자전해질막을 대체하려는 연구가 진행되고 있다. 예를 들어, 수소이온전도성을 부여하기 위한 방법으로는 이들 고분자를 이용하여 직접 술폰화 (direct sulfonation) 반응과, 술폰화 단량체를 이용한 고분자화 반응 (monomer sulfonation-polymerization)들이 있다. 전자의 방법 중 하나는 술폰산이나 클로로술폰산을 용매 겸 술폰화제로 동시에 사용하여 불균

일한 술폰화를 일으키는 방법으로¹⁵⁻¹⁸ 술폰화도의 제어가 어렵고, 가교반응이나 고분자사슬의 끊김이 일어나는 단점을 갖는다. 또 다른 직접 술폰화 방법으로는 dichloroethane 용매를 이용한 SO₃-triethyl phosphate complex 술폰화제를 이용하는¹⁹⁻²¹ 방법이 있는데, 이 경우 부반응을 최소화할 수 있으나 SO₃의 독성과 도입 시 높은 발열반응으로 인해 사용에 제한을 받는다. 그 외에 trimethylsilyl chlorosulfonate 술폰화제를 사용하거나,^{22,23} metalation-sulfination-oxidation 반응을 이용하는^{24,25} 등 다양한 화학적 개질방법들이 시도되어 왔다. 후자는 최근 가장 많이 이용되는 방법으로 적합한 단량체를 이용해 술폰화시킨 후, 이를 고분자화시켜 수소이온전도성을 부여하는 방법으로, 술폰화도의 제어가 용이하다는 장점을 지니고 있다. 이처럼 적절한 물성을 갖는 고분자의 물리적, 화학적 개질 방법을 통해, 보다 개선된 성능을 부여하려는 시도가 활발히 진행되고 있다.

2. 불소계 고분자전해질 막

이오노머 (ionomer)란 그 고분자의 결사슬에 공유 결합으로 부착되어있는 고정이온 (주로 음이온)을 갖는 단일이온 전도성 고분자를 의미한다. 유사한 용어로는 고정이온이 고분자의 주사슬에 공유결합된 이오넨 (ionene) 공중합체가 있다. 앞서 언급한 수소이온 전도성 고분자전해질막의 다양한 요구조건을 만족하는 이오노머의 대표는 단연코 Nafion[®] 막, Nafion[®] 용액으로 잘 알려진 E.I. DuPont de Nemours and Company (DuPont 사)의 과불소화 이오노머들이다. **표 1**에서는 현재 가장 잘 알려진 상업용 과불소화 이오노머막 및 그 단량체와 더 이상 상용화되지 않는 Dow사의 짧은 결사슬을 갖는 단량체가 도시되었다. Nafion[®] 막의 경우, NE 112 (2 mil 두께), NE 1135

표 1. 상업용 과불소화 이오노머 막 및 이오노머 시스템별 단량체 구조

Trade Name	Membrane Type	Company	Typical Functional Comonomer
Nafion [®]	Perfluorosulfonic acid (XR) Perfluorocarboxylic acid (CR)	DuPont	CF ₂ =CFOCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F CF ₂ =CFOCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ CF ₂ CO ₂ CH ₃
Flemion [®]	Perfluorosulfonic acid (XR) Perfluorocarboxylic acid (CR)	Ashai Glass	CF ₂ =CFOCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F CF ₂ =CFOCF ₂ CF ₂ CF ₂ CO ₂ CH ₃
Aciplex [®]	Perfluorosulfonic acid (XR) Perfluorocarboxylic acid (CR)	Ashai Chemical	CF ₂ =CFOCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ CF ₂ CF ₂ SO ₂ F CF ₂ =CFOCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ CF ₂ CO ₂ CH ₃
Dow	Perfluorosulfonic acid (XR)	Dow	CF ₂ =CFOCF ₂ CF ₂ SO ₂ F

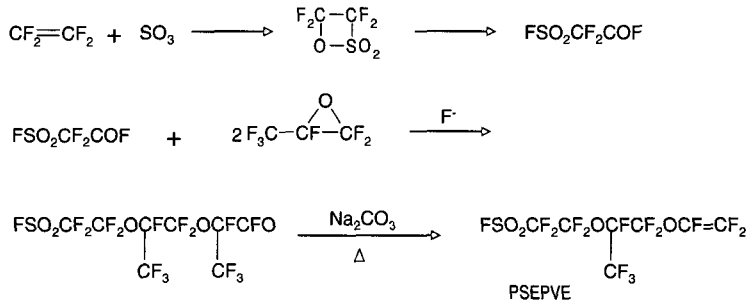


그림 2. Nafion[®]막의 단량체 PSEPVE의 합성과정.

(3.5 mil 두께), N 115 (5 mil 두께), N 117 (7 mil 두께), N 120 (1200 Equivalent Weight ; EW, 10 mil 두께), N 105 (1000 EW, 5 mil 두께)와 같은 다양한 종류를 갖는다. Aciplex[®] 막에는 AC-12 (1100 EW, 10 mil 두께), AC-4 (1000 EW, 4 mil 두께)가 있는 반면, Flemion[®] 막에는 FL-12 (900 EW, 10 mil 두께)와 FL-4 (900 EW, 4 mil 두께)가 있다.

Nafion[®], Flemion[®], Aciplex[®]와 같은 긴 사슬을 갖는 과불소화술폰산 단량체의 합성은 그림 2와 같다. 즉, Tetrafluoroethylene (TFE)을 SO₃와 반응시켜 cyclic sulfone을 제조하고, 이를 rearrangement시켜 rearranged sulfone (RSU)을 제조한 후, 2 몰의 hexafluoropropylene oxide (HFPO)와 반응시킨 후, 탄산나트륨 하에서 가열하여 단량체인 perfluoro sulfonylfluoride ethyl propyl vinyl ether (PSEPVE)를 제조한다.^{26,27} 이 과불소화 단량체와 과불소화 에틸렌 단량체를 공중합시켜 막이 제조되며, 단량체의 공중합도와 SO₃H를 함유한 단량체의 수에 따라 제조된 막의 IEC 값이 달라진다.

Nafion[®] 막의 유리전이온도는 -SO₃H 형태인 경우는 103 °C이며, 금속 양이온으로 치환된 이오노머인 경우 이온 가교로 인해 고분자 사슬의 mobility가 감소하여 210~240 °C까지 상승한다.²⁸ Nafion[®] 막의 열적안정성을 관찰하면, 290~400 °C에서 탈황산화, 400~470 °C에서 결사슬의 분해, 470~560 °C에서 PTFE 주사슬의 분해가 나타나며, Na⁺ 형태로의 이오노머는 H⁺ 형태보다 높은 열적안정성을 보인다.²⁹

과불소계 이오노머막의 팽윤거동은 수소이온전도도 및 선택도와 밀접한 관계를 갖는다. 다양한 EW 값을 가진 Nafion[®] 막에 대한 함수율 및 수소이온전도도가 표 2에 도시되었다.³⁰ 여기서 effective ionic concentration이란 membrane의 wet density를 EW

표 2. 다양한 EW 값을 갖는 Nafion[®] 막들에 대한 함수율 및 이온전도도

EW (g/eq)	Water Uptake (wt%)	Effective Ionic Concentration (M)	Proton Conductivity at 23 °C (S/cm)*
1500	13.3	1.245	0.0123
1350	19.4	1.338	0.0253
1200	21.0	1.492	0.0636
1100	25.0	1.591	0.0902
980	27.1	1.764	0.1193
834	53.1	1.761	0.1152
785	79.1	1.539	0.0791

*Proton conductivity was measured in liquid water under ambient condition.

로 나눈 값으로 수소이온전도도와 매우 밀접한 관계를 갖는다. 대개의 경우, 함수율이 높을수록, 높은 수소이온전도도를 나타내게 된다. 그러나, 과도한 팽윤 현상이 발생하는 경우, 흡수된 수분이 음이온농도를 희석시켜 작은 EW에서도 낮은 수소이온전도도를 보이기도 한다. 상업용 1100 EW의 경우 술폰산기 하나당 15개 이상의 물분자를 끌어당길 수 있는 λ 값 (술폰산기 하나당 결합할 수 있는 물분자 수 = [H₂O]/[SO₃H])을 갖는다.

지금까지 문헌상에서 보고된 Nafion[®] 막의 수소이온전도도는 표 3과 같이 전처리공정이나 측정하는 셀의 디자인 (예 Four probe 또는 Two probe method), 데이터 분석방법, 가습조건과 같은 실험조건에 따라 다양한 값을 나타낸다. 또한 유사한 전처리 공정을 거친 Nafion[®] 막의 수소이온전도도에 대한 온도의존성이 다양한 조건하에서 활성화에너지가 이용하여 나타내어졌다.

2.1 과불소계 고분자전해질 복합막

Nafion[®]막으로 대표되는 과불소계 고분자전해질

표 3. Nafion® 막의 다양한 조건에 따른 수소이온전도도 및 온도의존성

Nafion®	External Electrolyte	Temperature (°C)	Proton Conductivity (S/cm)	Activation Energy (kJ/mol)	Reference
Nafion 117 (H ⁺)	Liquid H ₂ O	20	0.092		31
	100% RH vapor	30	0.060		32
	100% RH vapor	20	0.078		33
	0.05 M HNO ₃		0.060		34
	Liquid H ₂ O	30~80		21.8	35
	Liquid H ₂ O	20~170	0.092	7.82	31
	Liquid H ₂ O	25~70		17.2	30
	100% RH vapor	45~80	0.078	1~2	33
	100% RH vapor	30~40		21	36
	100% RH vapor	50~70		12	36
100% RH vapor	-33~27		31.5	37	

막은 높은 수소이온전도도, 물리적, 화학적 안정성 등 다양한 장점에도 불구하고, DMFC 응용에 있어서 메탄올투과도 ($\sim 10^{-6}$ cm²/sec)가 높다는 점과³⁸ 고온에서 물의 증발로 인한 탈수현상으로 수소이온전도도가 급감하여 연료전지 성능을 급격하게 감소시키는 점에서 응용의 한계를 보인다.³⁶ 최근 연료전지 연구 추세를 살펴보면 연료극에 공급된 수소가스에 포함되어 있는 일산화탄소 (CO)의 백독촉매 파괴현상을 감소시키기 위해 (PEMFC), 연료로 공급된 메탄올의 느린 산화속도를 개선시키기 위해 (DMFC), 100 °C 이상의 고온작동 연료전지에 대한 연구가 많이 시도되어 왔다. 이러한 고온 응용을 위해서 Nafion®과 같은 순수 고분소계 고분자막만으로는 위에서 언급한 단점으로 인해 한계점이 나타난다.

따라서, 고온에서의 높은 물리적, 화학적 안정성 및 수분보유도 (water retention level)를 갖는 Nafion® 계 복합막에 관한 연구가 다양한 방법을 통해 진행되고 있고, 그 예들을 표 4에 나타내었다. 대개의 경우, 친수성을 갖는 SiO₂ (Aerosil®)나 TiO₂, ZrO₂, TEOS와 같은 무기산화물이 도입된 유·무기복합막과 phosphotungstic acid, silicotungstic acid, phosphomolybdic acid, silicomolybdic acid과 같은 heteropoly acid (HPA)와 inorganic acid가 도입된 무기산 복합막 및 유·무기-무기산 복합막이 제조되었다. 그 결과, 도입된 무기산화물에 의해 과불소계 고분자막의 내열성 및 고온에서의 수분보유도는 증가했으며, 무기산의 도입에 의해 고온에서의 흡수율 감소에 따른 수소이온전도도의 개선에 기여하였다. 그러나, 복합막 내에서의 무기물 함량의 한계를 보였으며, 무기물의 고른 분산이 복합막 성능의 주된 인자로 작용하

였다.

또한, 고온 팽윤 시 기계적 강도의 감소를 보완하기 위한 Nafion®계 강화 복합막에 대한 연구도 진행되고 있다. 보다 얇은 고분자전해질막을 사용할 경우 고분자 내부저항을 낮출 수 있고, 적절한 수소이온전도도의 확보를 위한 전해질막의 가슴 및 전지 내 촉매반응으로 생성된 물의 원활한 처리를 통해 연료전지 성능에는 기여하나, 기계적 강도 면에서는 부정적인 작용을 하게 된다.⁵⁹⁻⁶¹

표 5는 PEMFC용 Nafion®계 강화 복합막에 대한 성능비교를 보여주며, 대개의 경우 높은 화학적 안정성 및 기계적 강도를 제공하는 강화제로 PTFE가 사용되었다. PTFE 다공성 강화 복합막은 1990년대 Gore-select®란 상품명으로 상업화되었으며, 매우 얇은 두께 (20~40 μm)와 우수한 기계적, 전기화학적 안정성을 지녔으나, 비강화막에 비해 높은 상대저항을 보였다.⁶²⁻⁶⁴ PTFE-yarn embedded type은 우수한 물리적 강도를 갖는 반면, 80 μm 이하로 제조할 수 없다는 단점을 가졌으며, PTFE-fibril type은 소량의 PTFE fibril이 과불소화 술폰산 고분자에 분산되어 있어 우수한 물리적 강도와 평막화에 적합한 특징을 보였다.⁶⁵⁻⁶⁸ 강화 복합막의 상용화 및 시스템 적용에 대한 적합성의 여부는 박막화 기술과 연속적인 막 제조기술의 확보가 중요한 인자로서 작용하게 된다.

2.2 부분 불소계 고분자전해질 막

과불소계 고분자전해질의 연구와 함께 부분적으로 불소로 치환된 고분자에 대한 연구도 다양한 각도에서 이루어지고 있다. 대표적인 부분불소계 고분자막으로는, Ballard사에 개발된 BAM3G01이란 상품명

을 갖는 poly(α,β,β -trifluorostyrene)막을 들 수 있다. 이 막은 우수한 성능 및 장기안정성을 지니고 있으나, 복잡한 과정에 의해 합성된다는 문제점을 갖고 있다.⁶⁹

그 외에 poly(vinyl fluoride) (PVF)의 고전하를

만 입자의 조사 (이 경우, proton irradiation)와 연속적인 술폰화반응에 의해 제조된 저렴한 술폰화 폴리비닐불소막,⁷⁰ 가교 PTFE (RX-PTFE)의 γ 선 조사를 통한 스티렌 단량체의 그래프트 반응과 연속된 술폰화 반응에 의해 제조된 그래프트 이오노머막,⁷¹

표 4. 고온용 PEMFC 및 DMFC의 적용물질

Materials	Type	Proton Conductivity	Operation Conditions	Ref.
		(S/cm)		
Zr(O ₃ PC ₂ H ₅) _{1.15} Y _{0.85}	Inorganic oxide	6×10 ⁻⁷ 2×10 ⁻³ 3.5×10 ⁻⁶	100 °C, 0% RH 100 °C, 60% RH 170 °C, 0% RH	39
(P ₂ O ₅) ₄ (ZrO ₂) ₃ glass		1×10 ⁻²	90 °C, 50% RH	40
P ₂ O ₅ -ZrO ₂ -SiO ₂ glass		5×10 ⁻³	90 °C, 50% RH	41
Ba ₂ YSnO _{5.5}		1×10 ⁻⁴ 1×10 ⁻⁵	120 °C, 0% RH 200 °C, 0% RH	42
Tetraethylorthosilicate (TEOS)				43
Montmorillonite (MMT)				44
TiO ₂				45
ZrO ₂				46
SiO ₂ (Aerosil®)				46-48
CsDSO ₄		Inorganic acid	5×10 ⁻⁶ 5×10 ⁻² Superprotonic transition 140°C	140 °C, 0% RH 152 °C, 0% RH
CsHSO ₄	2.5×10 ⁻⁷ 1×10 ⁻² 1.6×10 ⁻² Superprotonic transition 130°C		130 °C, 0% RH 150 °C, 0% RH 200 °C, 0% RH	50
α -Zr(O ₃ PCH ₂ OH) _{1.27} (O ₃ PC ₆ H ₄ SO ₃ H) _{0.73} ·nH ₂ O	Heteropolyacid	8×10 ⁻³ 1×10 ⁻⁵	100 °C, 60% RH 180 °C, 0% RH	51,52
γ -Zr(PO ₄)(H ₂ PO ₄) _{0.54} (HO ₃ PC ₆ H ₄ SO ₃ H) _{0.46} ·nH ₂ O		5×10 ⁻²	100 °C, 95% RH	53
Zr(O ₃ PCH ₂ OH) _{1.27} Y _{0.73} ·nH ₂ O		1×10 ⁻⁵ 1×10 ⁻²	100 °C, 0% RH 100 °C, 60% RH	39
α -Zr(O ₃ PC ₆ H ₄ SO ₃ H)·3.6H ₂ O		2.1×10 ⁻²	105 °C, 85% RH	54
α -Zr(O ₃ POH)·H ₂ O		5×10 ⁻⁶ 1×10 ⁻⁴	100 °C, 60% RH 100 °C, 95% RH	55
β -Cs ₃ (HSO ₄) ₂ (Hx(P,S)O ₄)		3×10 ⁻⁵ 1×10 ⁻² 1.6×10 ⁻² Superprotonic transition 125 °C	90 °C, 0% RH 150 °C, 0% RH 200 °C, 0% RH	56
α -Cs ₃ (HSO ₄) ₂ (H ₂ PO ₄)		2.5×10 ⁻³ Superprotonic transition 140 °C	140 °C, 0% RH	57
Phosphotungstic acid				43,48
Silicotungstic acid				48
Molybdophosphoric acid (H ₃ PO ₄ ·12MoO ₃ ·xH ₂ O)				58

표 5. Nafion®계 강화 복합막 기술 성능비교

Type of Reinforcement	Mechanical Strength	Thin Thickness < 50 μm	Smooth Surface	Content of Reinforcing Material
PTFE porous sheet	High	Possible	Easily available	20~ 30 wt%
PTFE-yarn embedded	Very High	Difficult	Available	10 wt%
PTFE-fibril dispersed	High	Possible	Easily available	2~5 wt%

표 6. 연료전지용 고분자전해질과 Li 이온 이차전지용 고분자전해질 연구의 유사성

	PEM for Lithium Secondary Battery		PEM for Fuel Cell (PEMFC/ DMFC)	
	Properties	Example	Properties	Example
1st Generation (1st Gen)	Linear polymer	PEO, PPO, PEI, PVAc	Linear anionic polymer	SPSf, SPI, SPVA, SPEEK, SPZ, etc
2nd Generation (2nd Gen)	Modified polymer	comb-shaped polymer cross-linker polymer random/ block copolymer polymer blend	Modified anionic polymer	comb-shaped polymer cross-linker polymer random/ block copolymer polymer blend
3rd Generation (3rd Gen)	Matrix polymer (1st, 2nd Gen) + functional materials	PEO, PAN, PVdF, PP + organic solvent + Li salt	Polymer composite	organic-inorganic composite amphoteric polymer

110 °C의 고온에서 열분해되지 않으면서 높은 수소 이온전도도를 갖는 과불소화 술폰이미드 이오노머⁷² 등을 예로 들 수 있다. 대개의 경우, 불소계 주사슬을 가지고 있어 물리적, 화학적 안정성이 우수하며, 높은 열적 안정성을 가지고 있으나, 술폰산기의 미세 상분리와 응집현상의 제어가 이루어지지 않아 과불소계 고분자전해질에 비해 낮은 수소이온전도도를 나타낸다. 따라서, 현재 부분불소계 고분자막의 연구는 술폰산기의 분포 및 미세 상분리의 제어를 통해 높은 수소이온전도도를 확보하는 방향으로 연구가 진행 중이다.

3. 비불소계 고분자전해질 막

연료전지용 고분자전해질 기술은 리튬이온 이차전지용 고분자전해질 기술의 연구진행과정 및 방법론 면에서 표 6과 같이 상당한 유사성을 갖는다. 물론, 리튬이차전지용 고분자전해질의 경우 각 세대별 기술의 등장이 순차적으로 나타난 반면, 연료전지용 고분자전해질 기술은 사용목적 및 조건에 적합하도록 다양하게 물리적, 화학적 개질이 이루어져 발전되어 왔다는 면에서 차이가 있다. 그러나, 리튬이온전지용 고분자전해질에서 사용하는 분류법과 동일한 방법을 통해 기술의 진행상황과 그 추이를 살피는 것은 연료전지용 고분자전해질 연구에 상당한 도움이 될 것이다.

연료전지용 고분자전해질의 경우, 제 1세대 (1st ge-

neration ; Gen. 1) 고분자전해질은 아래와 같은 엔지니어링 플라스틱에 수소이온전도성을 부여하기 위해 황산기, 탄산기, 인산기와 같은 고정된 음이온을 도입시킨 선형 고분자들을 말한다.

- (1) polysulfone (PSf) 또는 polyethersulfone (PES)
- (2) polyetherketone (PEK) 또는 polyether-etherketone (PEEK)
- (3) polyimide (PI) 또는 polyamideimide (PAI)
- (4) polybenzimidazole (PBI)
- (5) polyphosphazene (PZ)
- (6) polyvinylalcohol (PVA)

제 2세대 (2nd generation ; Gen. 2) 고분자전해질은 그래프트 구조, 가교 구조를 가지거나, 친수성 영역과 소수성 영역을 갖는 랜덤 또는 블록 공중합체의 형태나 블렌드막의 형태를 갖는 고분자들을 말한다. 제 3세대 (3rd generation ; Gen. 3) 고분자전해질은 제 1세대 및 2세대 고분자전해질의 단점을 보완하기 위해 유기 및 무기첨가제 등을 도입시킨 복합막의 형태를 갖는다.

최초의 탄화수소계 이오노머는 GE에서 개발된 술폰화 페놀-포르말데히드 수지 또는 술폰화 폴리스티렌으로 뛰어난 모폴로지적인 안정성을 갖지만, tertiary C-H bonds나 benzylic bonds의 낮은 화학적 안정성으로 인해 연료전지 응용에 있어 한계를 겪었다. 이를 계기로 다양한 열적 안정성을 갖는 저가의 비불소계 고분자의 연구가 진행되기 시작하였다. 현재 고분자전해질의 연구는 다양한 종류의 고분자

주사슬의 화학적, 물리적 개질을 통한 고성능 고분자 전해질 개발에 초점이 맞춰져 있다. 이때 고분자 전해질의 성능은 고분자 주사슬의 성질 및 부여된 기능성에 더해, 고분자 전해질의 분자량, 불순물의 존재, 막제조공정 (용매의 종류, 용매증발속도 등), 고분자막의 두께, 전처리공정 등에 따라 형성된 고분자의 미세상 구조에 의해 좌우되게 된다. 다음으로는 앞서 제시된 고분자 전해질의 성능을 좌우할 수 있는 여러가지 변수들 중, 고분자 주사슬의 종류 및 물리적/화학적 개질방법에 따른 고분자 전해질의 특징을 중심으로 살펴보고자 한다.

3.1 탄화수소계 고분자 전해질 막 (Hydrocarbon Based Polymer Electrolyte Membrane)

지방족 탄화수소를 주사슬로 갖으며, 수소이온전도성을 갖기 위한 술폰산기를 포함하고 있는 탄화수소계 고분자를 연료전지용 고분자 전해질로 이용하려는 시도는 많이 있었으나, 낮은 열적/화학적 안정성으로 현재에는 그 개발이 포기되는 상태에 이르렀다. 그러나, 현재 촉매 기술 및 막-전극 접합체 (MEA) 기술과 같은 연료전지 요소기술의 전체적인 향상과 함께 100 °C 이상, 0 °C 이하의 넓은 온도범위에서의 높은 함수율과 쉬운 회수 및 처리 등의 장점으로 인해 저가의 탄화수소계 고분자 전해질막의 응용이 다시 거론되고 있는 상태이다.

3.2 고온 PEMFC용 고분자 전해질 막

비불소계 고분자 전해질막의 연구는 불소계 고분자와 마찬가지로 PEMFC 및 DMFC 작동효율을 높이기 위해 고온작동에 적합한 고분자 전해질의 설계에 초점을 맞추고 있다. 고온연료전지 작동과 관계된 고분자 전해질의 요건으로는 1) 고온에서의 적절한 수분보유도의 확립, 2) 내열성, 3) 물리적, 화학적 안정성 확보 등이 있다. 실제 고온연료전지 응용에 있어 고분자막의 수분보유도가 높은 경우 물의 증기압 상승이 발생하며, 수분보유도가 낮은 경우 수소이온전도도의 급격한 감소가 나타나게 된다. 또한, 흡수·탈수 시 수분보유도의 변화가 큰 경우에는 MEA 제조측면에서 전해질막과 전극간의 접착력 저하가 유도되며, 연료의 투과를 야기하는 pinhole이 형성될 가능성이 높아진다. 따라서 다양한 무기 첨가제를 도입하거나 전해질막의 모폴로지 변화를 통해 바람직한 함수율 확보와 고온에서의 10^{-2} S/cm 이상의 수소이온전도도 확보가 이루어져야 한다. 또한, 내열성 측면에서 살펴보면 PEMFC의 경우 150 °C 이상, DMFC의 경우 130 °C 이상의 고온에서 장기운전성 확보가 이루

어져야 하며, 각기 응용에 있어서의 차이를 보이지만 전기자동차 응용에 있어서 대략 10년 내외의 내구성이 요구된다. 또한 Nafion®과 같은 과불소계 고분자의 고온 응용에서 전해질 내 함수율 감소로 인한 술폰산 열분해를 이끄는 무수물 ($-SO_2OSO_2-$)의 형성을⁷³ 지연할 수 있는 내열성 확보를 위한 고분자의 선택 및 설계가 요구된다.

따라서, 고온 PEMFC용 고분자 전해질막의 설계는 1) 저가, 2) 높은 기계적 안정성, 3) 높은 화학적/전기화학적 안정성, 4) 높은 산화안정성, 5) 높은 수화안정성 등의 다양한 장점을 갖는 내열성 고분자에 술폰산기와 같은 고정된 음이온그룹을 도입시켜 높은 수소이온전도성이 부여된 고분자 전해질을 제조하고, 4의 불소계 고분자 전해질막에서 사용된 것과 동일한 무기산화물 도입에 의한 술폰산기와 무기산화물 사이에 브릿지된 물분자의 수소결합력을 증가시켜, 고온에서의 물의 보유도를 확립시키거나,⁷⁴ 고온에서의 물의 보유도 감소에 따른 수소이온전도도의 감소를 상쇄시키기 위해 heteropoly acid (HPA) 등을 도입시키거나,⁷⁵⁻⁷⁷ 무기산화물과 HPA를 동시에 도입시키는 방법 등에⁷⁸ 의한 유무기 복합막 제조에 초점이 맞춰져 연구가 진행되고 있다.

3.2.1 술폰화 폴리술폰 (SPSf) 또는 술폰화 폴리에테르 술폰 (SPES)

고온연료전지용 고분자 전해질로 이용 가능한 다양한 내열성 고분자 중에서, PSf은 낮은 제조단가, 상업적 대량생산 가능성으로 인해 주목받는 고분자 중 하나이다. 더해서, PSf 막의 술폰화에 대한 용이성은 폴리술폰막으로 하여금 비교적 높은 이온교환능 (IEC: 1.1~1.5 meq/g)을 갖게 하여 적당한 수소이온전도도 (~ 0.04 S/cm at 80 °C)를 나타내게 하며, 낮은 기체투과도를 지녀 PEMFC용 고분자 전해질로의 응용 시 낮은 전류밀도 ($0\sim 50$ mA/cm²)에서조차 비교적 높은 전압을 나타내는 장점을 보인다.⁷⁹ 그러나, 술폰화도의 관점에서 살펴보면, 술폰화도의 제어가 용이치 않으며, 도입된 술폰산기로 인한 비대칭성의 증가는 화학적 안정성의 감소를 유발하는 단점 또한 지니고 있다. 즉, 술폰화도가 낮을 경우 적절한 수소이온전도성의 확보가 어려우며, 술폰화도가 높은 경우 물리적 성질이 급격하게 감소하거나 심지어 물에 용융되는 현상조차 관찰된다. 따라서, 1) metalation-sulfination-oxidation 과정을 통한 Na-치환된 술폰산기를 도입하거나,⁸⁰ 2) trimethylsilyl chlorosulfonate와 같은 술폰화제를 사용함에 의해

강산에 대한 높은 화학적 안정성 및 술폰화도 측면을 동시에 향상시킨 술폰화가 시도되었다.⁸¹

상용화된 비스페놀 A와 같은 단량체의 술폰화를 통해 합성된 SPES에 대한 연구는 SPSf과 함께 진행되어왔다. PES의 경우, 전자공여성 (electron-donating)을 갖는 에테르기에 의해 친전자성 치환반응 (electrophilic substitution reaction)인 술폰화반응이 촉진되어 에테르기의 ortho-위치에만 제한적으로 술폰화가 이루어지며, 이를 기초로 한 방향족의 경우, 구조단위당 한 개의 술폰산기가 술폰화를 통해 결합할 수 있다. 이와는 달리, 구조단위 중 비활성화 위치에 술폰산기가 도입되는 경우, 향상된 화학적 안정성 및 산성도 (acidity)를 기대할 수 있다. 이러한 비활성 위치에 술폰산기가 도입된 단량체는 증기상의 술폰산 (fuming sulfonic acid)을 110 °C에서 6시간 반응시켜 얻어진다.⁸² 이렇게 제조된 SPES은 Nafion[®]과 거의 유사한 수소이온전도도 (0.12~0.17 S/cm)를 가지나, 술폰산기 함량 증가에 따라 수분함유량의 급격한 증가로 인한 물리적 성질이 급격하게 감소되는 단점을 보인다.

앞서 언급된 SPSf계 또는 SPES계 순수 고분자 전해질의 단점을 극복하기 위한 제 2세대 고분자 전해질의 전환이 이루어졌다. 그 예들은 **그림 3**에서 보여진다. **그림 3(a)**에서는 앞서 언급한 metalation-sulfonation에 의해 제조된 설펜화 PSf과 이후 oxidation 과정을 더해 얻어진 SPSf과의 블렌드막을 제조하고, 이후 술폰화 폴리설펜의 열적인 불안정성을 이용한 열적 불균등화 (disproportionation) 가교반응을 통해 다양한 이온교환능 (IEC 0.4~1.6 meq/g)과 수소이온전도도, 선택도를 지닌 PSf 막을 제조하였으며, 고온적용에 적합한 높은 열적안정성을 확보하였다.⁸⁰ **그림 3(b)**에서는 값싼 산성고분자인 SPSf과 염기성 고분자인 PBI와의 블렌드막의 예를 보여주며, 이 경우 PSf의 -SO₃H 그룹과 PBI의 NH-그룹간의 이온가교 (ionic crosslinking)에 의한 높은 막형성능력 (film forming ability)과, 내열성 및 고온에서의 높은 수소이온전도도 (0.02~0.1 S/cm)를 보였다.⁸³ **그림 3(c)**에서는 PSf막의 직접 술폰화 (direct sulfonation) 대신 말단에 술폰산기를 갖는 짧은 알킬 결사슬을 도입시켰다. PSf막의 직접 술폰화된 경우, 소수성 고분자 주사슬과 친수성 술폰산 간의 작은 공간적인 상분리가 나타나게 되고, 그 결과 SPSf막이 과다하게 팽윤되며, 팽윤압 상승에 따라 소수성 부분의 응집력이 약화되어 모폴로지 붕괴에 의한

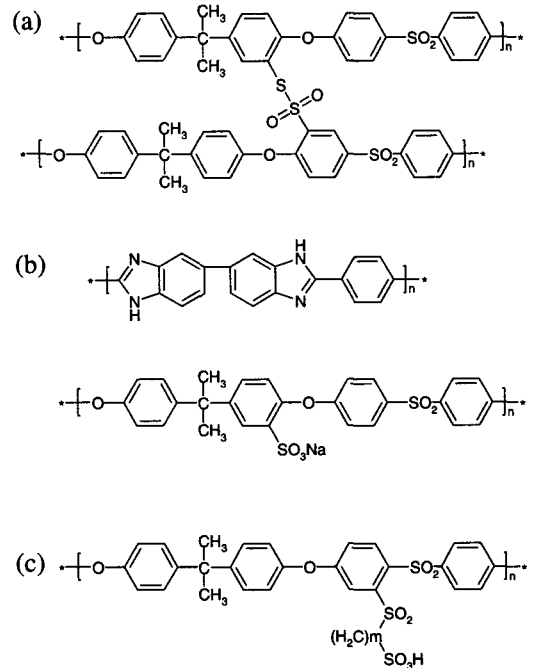


그림 3. 제2세대 폴리설펜계 고분자 전해질. (a) 가교 술폰화 폴리설펜, (b) 폴리벤즈이미다졸/술폰화폴리설펜 블렌드, (c) 설포알킬레이트 폴리설펜.

고분자 전해질의 분해가 유발된다.⁸⁴ 이로 인해 고분자 반복단위당 0.8개의 술폰산 함유시 물에 녹는 현상이 나타나게 된다.⁸⁵ 이러한 문제점을 해결하기 위한 하나의 방법으로는 소수성 고분자 주사슬에, 말단에 친수성 술폰산기를 갖는 짧은 결사슬을 도입시켜 친수성 부분과 소수성 부분으로 구성된 안정된 미세상분리를 유도하고자 했다.^{86,87} 그 예로서 PSf을 lithiation-sulfonation시킨 후에, 술폰산기를 갖는 알킬 결사슬 (Br-(CH₂)_n-SO₃Na, n=2~4)을 그래프트시켜 치수안정성을 향상시킨 연구가 보고되었다.⁸⁸

제 3세대 SPSf의 경우, phosphoantimonic acid (H_mSb_nP₂O_(3n+5) · xH₂O, n=1~3, 20 mS/cm at 25 °C and 100 % RH⁸⁹)나 phosphotungstic acid (H₃PW₃O₄₀ · xH₂O, n=6~29, 0.06~18 mS/cm⁹⁰)와 같은 HPA를 도입하려는 시도가 있었다. 이를 통해 높은 열적안정성 및 기계적 강도가 확보되었으며, 무기산화물과 술폰산 사이의 브릿지된 물분자들의 강한 수소결합에 의한 높은 수분보유도 및 100~220 °C 고온에서의 높은 수소이온전도도 확보를 통해 고온 작동 PEMFC용 고분자 전해질막으로서의 응용 가능성을 보였다.

현재 SPSf 막들은 MEA 응용을 통한 연료전지 구동시의 가능성을 타진하고 있는 단계이며, Nafion[®]에 근접한 성능을 보여주고 있다.⁷⁹ 그러나, 장기안정성 측면에 대해서는 Ballard사의 막 성능 수명실험을 통해 보고된 500시간 이하가 보고된 전부이다.⁹¹

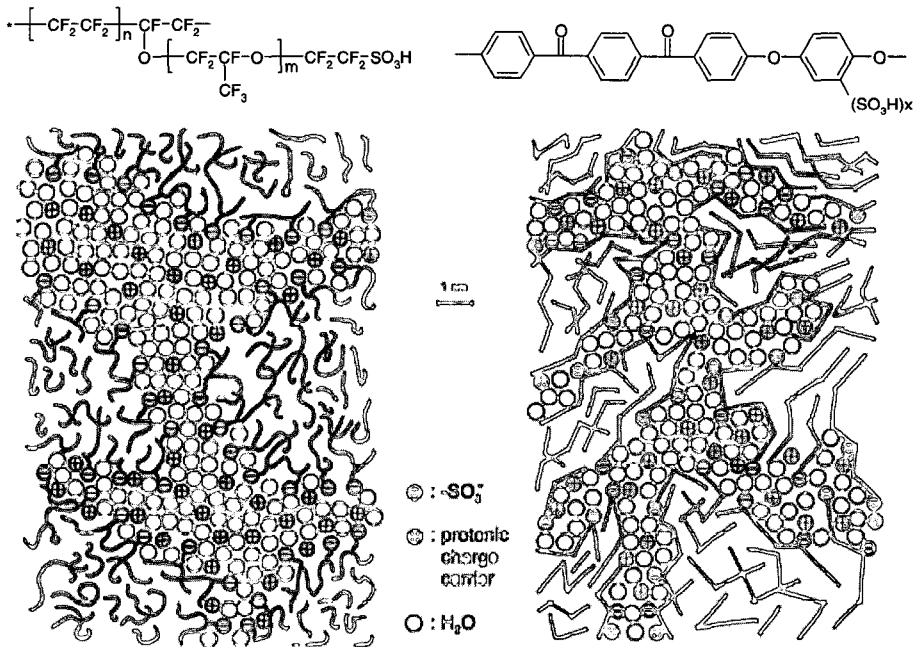
3.2.2 술폰화 폴리에테르 케톤 (SPEK)

고온용 고분자 전해질로의 적용가능성을 갖는 내열성 고분자 중 하나는 폴리에테르케톤 (PEK)계 고분자이다. PEK계 고분자에는 폴리아릴렌 에테르 에테르 케톤 케톤 (PEKK, Hostatec[®]), 폴리아릴렌 에테르 케톤 에테르 케톤 케톤 (PEKEKK, Ultrapec[®]), 폴리아릴렌 에테르 케톤 (PEK, Victrex[®]) 등이 있다. PEK계 고분자들은 낮은 제조단가 및 다양한 온도범위의 산화/환원조건에서 상당한 안정성을 나타낸다. 더해서, 에테르기의 전자공여성으로 인해 술폰화

가 용이 (IEC : 0.3~2.6 meq/g)하여 160 °C, 75%에서 0.05 S/cm 이하, 25 °C, 초순수 조건에서 0.03 S/cm 이하의 적절한 수소이온전도도 확보가 이루어졌다.⁹²

그러나, SPEK계 고분자는 고분자 주사슬에 있는 에테르기의 존재로 인한 약화된 소수성과, 그로 인한 술폰산기의 산성도 (acidity)의 감소로 Nafion[®]에 비해 친수성 영역과 소수성 영역간의 미세상분리가 덜 나타나게 된다. 그림 4에서 SAXS 결과를 통해 얻은 Nafion[®]과 SPEK 미세상구조의 특징을 비교하였다.⁸⁴

제 2세대 PEK계 고분자 전해질막으로는 산성고분자인 SPEEK와 염기성 고분자인 PBI, 폴리에틸렌이민 (PEI), 디아민화 폴리술폰 (PSf(NH₂)₂)과의 블렌드막이 연구되었다. 여기서, 산성고분자의 -SO₃⁻기



Nafion [®]	Sulfonated polyetherketone (S-PEEK)
wide channels	narrow channels
more separated	less separated
less branched	highly branched
good connectivity	dead-end channels
small -SO ₃ ⁻ /-SO ₃ ⁻ separation	large -SO ₃ ⁻ /-SO ₃ ⁻ separation
pKa ~ -6	pKa ~ -1

그림 4. Nafion 117[®]과 술폰화 폴리에테르케톤의 미세상구조.

와 염기성 고분자의 -NH기 간의 이온가교가 FT-IR을 통해 관찰되었다. 제조된 블렌드막은 분해온도가 270 °C 이상의 뛰어난 열적안정성을 나타냈으며, IEC=1에서 높은 수소이온전도도를 보였다.⁹³

제 3세대 PEK계 고분자 전해질로는 phosphotungstic acid, molybdophosphoric acid와 같은 HPA를 도입하여 고온에서의 높은 수소이온전도도 (< 0.1 S/cm at 100 °C) 및 250 °C 이하의 높은 열적안정성을 보이거나,⁹⁴ 졸-겔법에 의해 SiO₂를 성장시켜, 100 °C 이상의 고온에서 수분보유도 및 수소이온전도도를 증가시킨 연구도 있었다.⁷⁴ 더해서, 앞서 언급한 산성 고분자-염기성 고분자의 블렌드막과는 달리, 염기성 저분자의 도입을 통해 무습 또는 저습에서의 수소이온전도도를 나타낸 경우도 있었으나, 100 °C 이상에서 DMFC 고온작동시 고분자 매트릭스로부터 염기성 저분자가 새어나오는 문제점이 관찰되었다.

현재 보고된 바로는 SPEK계 고분자 전해질의 MEA 적용은 주로 DMFC에 한정되어 보고된다.⁷⁶ 이 경우, SPEK막은 감소된 메탄올 투과도로 인해 Nafion 115[®]와 비교했을 때, open circuit voltage (OCV) 면에서 개선된 성능을 보이나, 장기안정성 측면에서는 그 성능이 보도되지 않고 있다.

3.2.3 술폰화 폴리이미드 (SPI)

고분자 주사슬에 따른 술폰화도를 조절하는 흥미로운 방법 중 하나는, 술폰화된 단량체를 이용하여, 이를 고분자화시켜 다양한 프탈계 및 나프탈렌계 PI를 제조하는 것이다. 그러나, 오원환의 프탈계 이미드는 연료전지 작동 조건하에서 불충분한 수화안정성을 갖는 것으로 밝혀져,⁹⁵⁻⁹⁷ 그 관심은 좀 더 안정한 수화안정성을 갖는 1,4,5,8-나프탈렌 테트라카르복실릭 디무수물 (1,4,5,8-naphthene tetracarboxylic dianhydride ; NTDА)에 기초한 육원환 SPI에 집중되고 있다. 일반적으로 PI는 디무수물 (dianhydride)과 디아민 (diamine)의 고분자 축합반응을 통해 합성된다. 이때, 사용되는 디아민의 종류를 살펴보면, 각각 친수성을 갖는 술폰화 디아민과 소수성을 띤 디아민이 존재한다. 따라서, 친수성 디아민과 소수성 디아민의 적절한 조합을 통해 친수성 영역과 소수성 영역의 함량을 제어시킬 수 있다. 또한 이단계 축합반응을 통해 고분자 주사슬에 위치한 친수성 및 소수성 영역의 분포를 랜덤 또는 블록의 모폴로지를 갖도록 제어할 수 있으며, 블록의 크기 또한 제어할 수 있다. 더해서, 다양한 디무수물과 디아민을 사용함에 의해 용매에 대한 용해도 및 제조된 전해질막의 투과특성의 제어

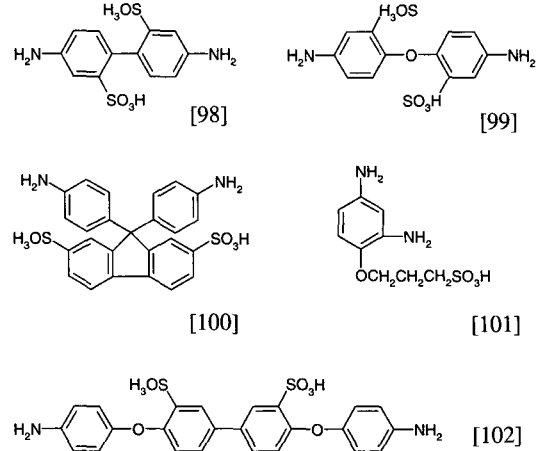


그림 5. 다양한 술폰화 디아민의 예.

또한 가능하다는 장점을 지닌다. 그림 5는 지금까지 보고된 다양한 술폰화 디아민의 예를 보여준다. 이처럼 다양한 조합을 통해 제조된 PI계 고분자 전해질은 높은 열적, 화학적 안정성과 낮은 연료투과도, 높은 수소이온전도도로 인해 고온연료전지용 고분자 전해질로 전망있는 소재로 많은 연구가 진행 중이다.

그러나, 장기운전 측면에서 본 수화안정성은 여전히 PI계 고분자 전해질에 있어 해결해야 될 문제 중 하나이다. 이를 해결하기 위한 제 2세대 고분자 전해질로는 가교된 구조를 갖는 SPI가 있으며, 가교타입에 따라 고분자 주사슬간에 다양한 가교제를 도입시키거나,¹⁰³ 덴드리머 타입의 가교제를 도입시키는 방법이 보고되었다.¹⁰⁴ 전자의 경우, 30 °C, 90% RH에서 0.09 S/cm 이하의 Nafion[®]과 유사한 높은 수소이온전도도를 나타냈으며, DMFC 응용 시 Nafion[®]과 비교하여 10~20배 가량 낮은 메탄올 투과도를 보였고, 가교구조에 의해 높은 화학적 안정성 및 수화안정성이 보고되었다. 후자의 경우, 비교적 높은 IEC (~2.3 meq/g)에 따른 80~150% at 25 °C 정도의 높은 함수율과 수소이온전도도 (< 0.07 S/cm at 50 °C, 95% RH)를 보였으나, 덴드리머 타입의 화학구조로 인해 고분자량의 PI 제조에 한계를 보였다.

SPI막의 MEA 적용을 통한 연료전지 운전에서는 3,000시간 이상의 성능실험을 통해 그 잠재적인 가능성을 인정받았으나,^{105,106} 여전히 전극과 전해질막 간의 높은 계면 및 접촉저항과 함께 장기운전에 따른 안정성 문제는 해결되어야 할 중요한 문제들 중 하나이다.

3.2.4 폴리벤조이미다졸 (PBI)

고온연료전지용 고분자 전해질로 높은 가능성을 보여주는 내열성 고분자 중 하나는 PBI이다. 대표적인 염기성 고분자인 PBI는 상온에서 10^{-7} S/cm의 낮은 수소이온전도도를 갖는다. 그러나, 산과 착체를 형성할 수 있고, 착체된 산이 다원자기를 지닌 oxo acid의 경우, 수소이온이 Grotthuss mechanism에 의해 이동을 하기 때문에 수소이온전도를 위한 수분이 필요치 않게 된다. 따라서, 고온작동 시 수분보유도의 감소를 충분히 상쇄시킬 수 있어, 고온용 고분자 전해질로의 응용에 적합하다.

Hochest-Celanese에 의해 최초로 상업화된 PBI는 높은 열적, 화학적 안정성과 높은 유리전이온도 ($T_g \sim 450$ °C) 및 Nafion[®]과 비교하여 매우 낮은 연료투과성을 갖는다. PBI는 앞서 언급한 바와 같은 oxo acid가 착체된 형태 뿐 아니라, 수화조건 하에서 수소이온을 전달할 수 있는 술폰화된 고분자 형태를 갖는다.¹⁰⁷ 산성 리간드의 화학적 결합을 통해 수소이온전도성을 부여하고, 염기성 고분자를 안정화시키기 위한 술폰화 방법으로는 PBI 주사슬에 직접 술폰산기를 도입시키거나,¹⁰⁸ 술폰화된 아릴 또는 알킬 치환기를 이용해, 이미다졸의 수소위치에 그래프트시키는 방법이 있다.¹⁰⁹ 전자의 경우, 술폰산기의 도입이 용이치 않아 물에 의해 팽윤되지 않으며, 제조된 막이 상당히 깨지기 쉬운 물성을 나타낸 반면, 후자에서는 이러한 물성이 상당히 개선되어, 높은 화학적 안정성, 360 °C 이상의 열적 안정성과 함께 높은 수소이온전도도 ($3 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$ S/cm)를 보인다.

그림 6에서는 염기성 고분자인 PBI (poly[2,2'-(*m*-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole])와 그와 유사한 구조를 갖되 결합된 페닐그룹은 없는 AB-PBI (poly[2,5-benzimidazole])의 화학구조를 도시하였다. AB-PBI는 PBI에 비해 간단하면서도 값싼 단량체로부터 제조되며, 고분자량을 얻을 수 있어 박막에서조차 높은 물리적 강도를 얻을 수 있으며,

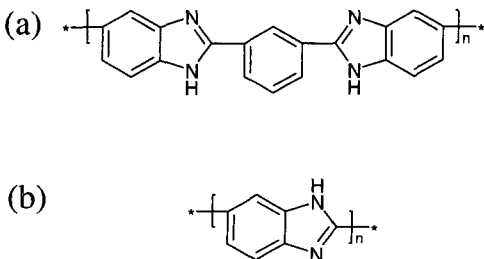


그림 6. (a) PBI, (b) AB-PBI의 화학구조식.

상대적으로 높은 수소이온전도도를 얻을 수 있다는 장점을 갖는다. 그러나, 낮은 용해도로 인해 생산성이 낮다는 단점을 지닌다. 이러한 구조적 차이에도 불구하고, PBI와 AB-PBI 모두 염기성 ($pK_a \sim 5.5$)을 갖는 벤즈이미다졸 그룹을 가지므로, 가소화제로 작용하는 산과 착체를 이룰 수 있다. 따라서, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , HCl , $HClO_4$ 등의 무기산 및 CH_3SO_3H , $C_2H_5SO_3H$ 와 같은 유기산, 방향족 인산 등과 같은 다양한 산과 PBI간 착체형성을 통해 고온에서 높은 수소이온전도성이 부여된다 (eg. H_3PO_4 착체된 PBI의 수소이온전도도 : 0.13 S/cm at 160 °C).¹¹⁰⁻¹¹⁸ 특히, 무기산을 도입한 경우, 수소이온전도도는 도입된 산에 따라 $H_2SO_4 > H_3PO_4 > HNO_3 > HClO_4 > HCl$ 의 순서로 증가된다. 그러나, 이러한 산과 착체된 PBI의 경우, 연료전지 구동시 착체된 산이 새어나오는 현상이 발생하게 되며, 그 결과 전지의 성능이 지속적으로 감소되게 된다. 그 결과, 현재 산과 착체된 PBI에 관한 연구는 이러한 현상을 최소화시키는데 집중하고 있다.

PBI 막을 이용한 산 착체를 형성시키려는 시도 이외에도 다양한 강염기를 이용하여 착체를 형성시키려는 시도 또한 있었다.^{119,120} 이러한 시도에서는 그림 6에서 제시된 순수 PBI 막과 앞서 언급한 술폰산이 말단에 있는 알킬기를 그래프트시킨 PBI (PBI-BzSH) 막과 같은 두 가지 타입이 사용되었다. 7에서는 두 가지 종류의 PBI 막에 염기를 착체시켰을 때의 수소이온전도도를 보인다. 술폰산기를 갖는 알킬그룹을

표 7. Alkaline-doping PBI 또는 Sulfonic Acid Group Terminated Grafted PBI의 이온전도도

Type of Alkaline	Type of PBI	Doping Time (day)	Alkaline Concentration (M)	Optimum Conductivity (S/cm)
LiOH	PBI	10	4	2.5×10^{-5}
NaOH	PBI	10	20	1.0×10^{-2}
NaOH	PBI	100	15	3.0×10^{-2}
KOH	PBI	10	6	4.0×10^{-2}
None	PBI-BzSH			4.2×10^{-4}
NH ₄ OH	PBI-BzSH			1.5×10^{-2}
(CH ₃) ₄ OH	PBI-BzSH			8.2×10^{-3}
imidazole	PBI-BzSH			7.9×10^{-3}
1,4-diazabicyclo [2,2,2] octane	PBI-BzSH			1.2×10^{-2}
LiOH	PBI-BzSH			1.2×10^{-2}
NaOH	PBI-BzSH			1.2×10^{-2}
KOH	PBI-BzSH			1.7×10^{-2}
CsOH	PBI-BzSH			1.7×10^{-2}

그래프티시킨 경우, 직접 슬폰산을 도입시킨 경우와 비교하여 물성의 향상이 관찰되었고, 수화상태에서의 높은 안정성 및 수소이온전도도를 보인 반면, 탈수 상태에서는 급격하게 수축되어 치수안정성이 급격히 감소되며, 또한 수소이온전도도 역시 10^{-4} S/cm까지의 감소가 관찰된다. 그러나 염기 착체막의 경우, 높은 치수안정성의 확보와 함께 제시된 바와 같은 높은 수소이온전도도를 나타내었다. 그러나, 염기 착체막의 경우, 상당히 높은 농도 (> 3 M)의 염기수용액을 10일 이상의 장시간 처리시켜야 한다는 점에서 가공성의 한계를 드러냈다.

실제, PBI계 고분자전해질막은 150 °C에서 실시한 H₂와 O₂를 연료로 사용한 PEMFC 단위전지 실험에서 Nafion 117[®]막에 비해 1.5배 높은 전류밀도를 보였으며, 200시간 동안 안정성 성능을 보였다.¹²¹ 또한 메탄올/물에 대한 높은 선택도로 인해 PEMFC 뿐 아니라 고온작동 DMFC용 전해질막으로 그 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.

3.3 직접메탄올 연료전지 (DMFC)용 고분자전해질막

DMFC는 이동통신기기, 휴대용 정보통신 단말기, 군사용, 레이저용 이동전원과 같은 소형전자기기 전원 및 소형 자동차, UPS, 수송용 이동전원에 초점을 맞춰 개발된 장치로, 액상 및 기상의 메탄올을 연료로 사용한다. DMFC는 PEMFC보다 높은 부피당 에너지밀도를 갖고 있지만, 100 °C 이하에서 메탄올의 느린 산화반응으로 인한 10% 미만의 낮은 연료이용효율과, PEMFC와 비교시 연료인 메탄올 산화과정에서 발생하는 일산화탄소 발생을 증가로 인해, 촉매피독현상으로 인해 PEMFC 성능보다 현저하게 낮은 성능을 보인다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 제시된 방법 중 하나로 현재 DMFC 작동 온도를 높이려는 시도가 진행 중이다.

DMFC에서도 역시 고분자전해질은 연료전지의 성능을 직접적으로 좌우할 수 있는 핵심요소로 평가받는다. DMFC용 고분자전해질의 요건은 앞서 언급한 PEMFC용 전해질 요건과 거의 유사하며, 더해서 연료로 사용되는 메탄올과 관련된 몇 가지 요건들이 추가로 요구되는 실정이다. 즉, 1) 메탄올에 대한 배리어성의 확립, 2) 메탄올에 대한 안정성, 3) 높은 화학적 산화 및 수화안정성, 4) 높은 물리적 강도 등이 추가로 요구되는 사항이다. 메탄올의 투과는 용매화된 수소이온들이 물분자를 전달하는 과정인 electro-osmotic drag나 물로 채워진 전해질막 내부의 공극을 이용한 확산과정, 전해질 막 자체를 통한 확산과

정에 의해 복합적으로 이루어진다. 따라서, DMFC용 고분자전해질의 연구는 이러한 메탄올 투과에 대한 저항성 및 안정성 측면을 중심으로 가고, 그래프트와 같은 화학적 개질이나 복합재료의 도입과 같은 물리적 개질을 중심으로 진행되고 있다.

이렇게 다양한 요구조건을 충족시키기 위한 고분자 전해질 재료로는, Nafion[®]과 같은 과불소계 고분자와 앞서 언급한 다양한 비불소계 고분자 모두 그 가능성을 타진하고 있다. 과불소계 고분자의 경우, 대략 $\sim 10^{-6}$ cm²/sec 정도의 높은 메탄올 투과도를 지녔음에도, 인장강도 2,500 psi, 연신율 150%, burst 강도 150 psi 등의 우수한 기계적 강도와 화학적 안정성, 높은 수소이온전도도로 인해, 여전히 DMFC 응용면에서 관심을 받고 있다. 이러한 과불소계 고분자 전해질막의 높은 메탄올 투과도를 낮추기 위한 시도로, 보다 두꺼운 전해질막을 사용하거나, Gore사의 PRIMEA과 같은 강화전해질막이나¹²² 복합막 및 부분 불소계 복합막들을 사용하는 방법들이 있었으며 이를 통해 성능 향상을 얻을 수 있었다. 이와 함께 비용절감을 위한 비불소계 고분자전해질막 역시 개질막이나 복합막을 중심으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 앞서 언급한 다양한 비불소계 고분자전해질 외에도, DMFC 응용만을 목적으로 연구되는 있는 비불소계 고분자로는 폴리포스파젠계 및 폴리비닐알콜계 고분자들이 있으며, 그 특성 및 연구동향은 다음에서 구체적으로 언급된다.

3.3.1 슬폰화 폴리포스파젠 (SPZ)

DMFC용 고분자전해질은 연료전지 운전과정 중 촉매반응에 의해 형성된 자유라디칼에 대한 높은 저항성을 요구한다. 이러한 측면에서 무기 고분자 중 하나인 PZ계 고분자전해질의 개발은 필연적이다. PZ는 자유라디칼 분해반응에 대해 상당히 안정하며, 다양한 결사슬의 치환반응이 용이하여, 메탄올 확산과 관련된 저항성 등의 물성을 다양한 작용기의 치환을 통해 확보할 수 있는 장점을 지니고 있다. 더해서, 열적/화학적 안정성, 물에 대한 낮은 팽윤도와 이를 통한 높은 치수안정성, 우수한 물리적 특성을 보여, DMFC 응용에 적합한 고분자 전해질의 요구조건을 상당부분 충족시키는 높은 가능성을 지닌 물질로 관심을 받고 있다.^{123,124}

그럼에도 불구하고, SPZ막 제조의 어려움으로 인해 실제 그 성능이 보고된 예는 극히 드물다. 그림 7에는 DMFC용 고분자전해질로 개발된 PZ계 고분자가 도시되어 있다. 그림 7(a)와 같이 PZ의 결사슬에

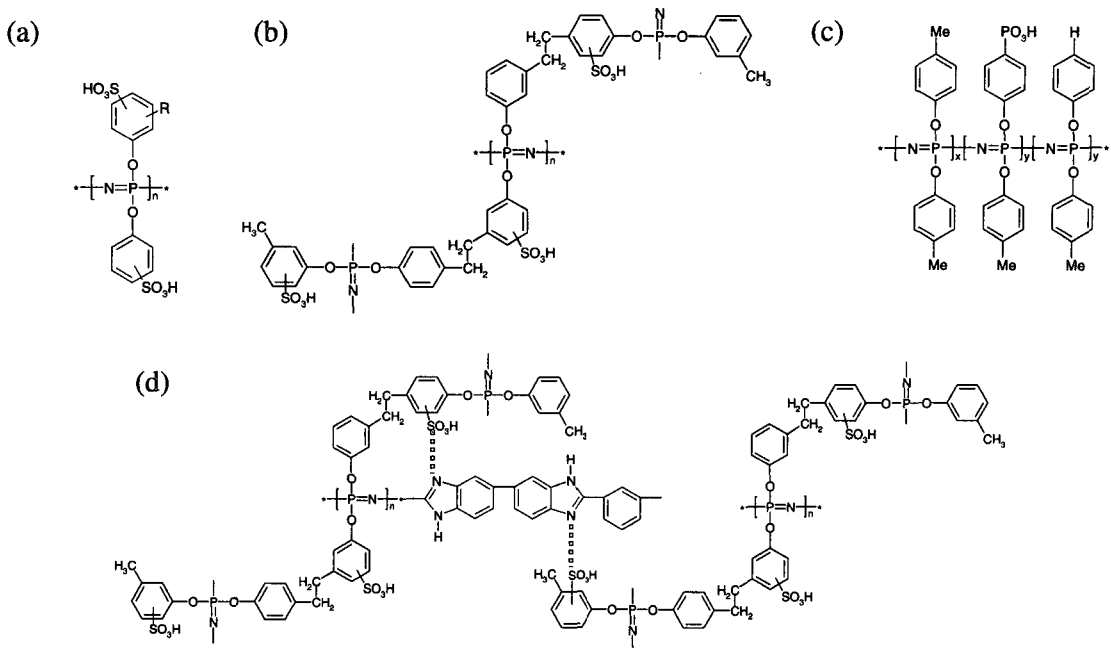


그림 7. DMFC용 수소이온전도성 폴리포스파젠. (a) 술폰화 폴리포스파젠, (b) 가교술폰화 폴리포스파젠, (c) 인산화 폴리포스파젠, (d) 술폰화 폴리포스파젠/폴리벤즈이미다졸 블렌드.

술폰산기를 도입시키는 경우, 술폰화도 제어의 어려움으로 한정된 수소이온전도도를 얻었으며, 술폰화도를 높인 경우 수용액상에서 용해되는 현상을 보였다. 따라서, 높은 이온교환능력을 가짐과 동시에 물에 용해되지 않게 하기 위한 방법으로 SPZ의 가교반응이 제안되었다. 가교 SPZ를 제조하는 방법으로 SO_3 를 이용한 술폰화를 통해 SPZ를 제조하고, 벤조페논 광개시제를 이용해 UV 가교를 시키는 순으로 (b)와 같은 화학구조식을 갖는 가교 고분자를 얻을 수 있었다. 그 결과 얻어진 고분자전해질은 25~65 °C 중류수에서 0.04~0.08 S/cm의 높은 수소이온전도도를 나타냈으며, 매우 낮은 메탄올 투과도와 열적 물리적 안정성을 보였다. 더욱이, Fenton reagent (30 ppm FeSO_4 in 30% H_2O_2)를 사용한 자유라디칼에 대한 안정성 측면에서는 매우 뛰어난 라디칼 안정성을 보였다.^{125,126} (c)의 경우, PZ의 치환된 결사슬에 술폰산기 대신 그보다 약산인 인산기를 도입시켜, 1.17~1.43 meq/g의 비교적 높은 IEC와 10^{-2} ~ 10^{-1} S/cm의 높은 수소이온전도도를 얻을 수 있었다. 메탄올 투과도 면에서는 과불소계 고분자에 비해 12배 이상, 앞서 언급한 UV 가교에 의한 SPZ에 비해 6배 가량 감소된 메탄올 확산계수를 얻을 수 있었다.¹²⁷ 이외에

(d)와 같이 염기성 고분자인 PBI와의 이온가교를 통한 산-염기 블렌드막을 제조한 경우, 메탄올 투과도 면에서 상당한 감소를 관찰하였으며, 실제 연료전지 적용시, Nafion®에 비해 조금 떨어지지만 그에 필적할 만한 전력밀도 ($\sim 89 \text{ mW/cm}^2$)을 얻을 수 있었다.

3.3.2 술폰화 폴리비닐알콜 (SPVA)

주로 제지, 내산화필름, 탈염공정 등의 응용에 사용되어져 온 PVA는 특히, 투과증발막으로 사용시 메탄올이나 에탄올에 대한 물의 높은 선택도와 메탄올에 대한 배리어성으로 인해 DMFC 응용 면에서 관심을 얻게 되었다.^{128,129} 그러나 순수한 PVA는 물에 용해되는 성질을 가지고 있으므로, 술폰산기를 함유한 가교제 (sulfosuccinic acid ; SSA)의 도입에 의해 물에 용해되지 않으면서, 동시에 수소이온을 전달할 수 있는 능력을 부여받게 되었다.¹³⁰ 그림 8과 같은 반응기작을 통해 제조된 가교 SPVA막은 2.24 meq/g 이하의 높은 이온교환능을 가지며, 80% 이하의 높은 함수율을 보였다. 또한, 25~50 °C의 온도범위에서 10^{-3} ~ 10^{-2} S/cm의 높은 수소이온전도도를 보였으나, 2 M 메탄올 용액을 이용한 메탄올 투과도 측정에서 Nafion®과 유사한 값을 보였다.

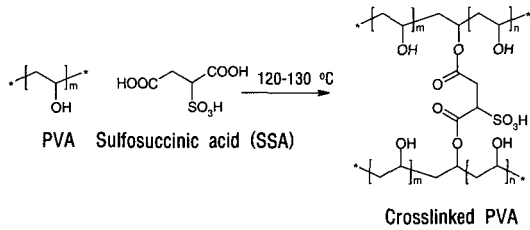


그림 8. PVA와 SSA의 가능한 반응기작.

높은 메탄올 투과도를 감소시키기 위한 3세대 SPVA 막으로는, 산성조건에서 졸-겔법에 의해 테트라에틸올소실리케이트 (tetraethyl orthosilicate ; TEOS) 를 도입시켜, SiO₂를 성장시킨 SPVA/SiO₂ 하이브리드막과¹³¹ 제조된 막에 폴리아크릴산을 IPN의 형태로 도입시켜 얻어진 하이브리드막¹³² 들 수 있다. 이러한 시도를 통해, 수소이온전도도는 유지하되, 메탄올 투과도에 있어 10배 가량 감소를 달성할 수 있었다. 그러나, SPVA막을 이용한 단위전지실험은 아직 보고되어 있지 않으며, 현재 SPVA막과 관련된 기술수준은 MEA 제조단계에 있다.

4. MEA 제조

높은 수소이온전도도, 우수한 열적, 기계적, 화학적 안정성을 갖는 고성능 고분자전해질 막의 제조와 함께, 연료전지용 고분자전해질 막 개발에 있어서 반드시 고려되어야만 할 사항은 실제 전극과의 접착을 통한 MEA 제조이며, 이를 통한 단위전지 실험 시 우수한 성능을 발휘하는 것이 실제 연료전지시스템 적용 가능성을 판단하는 중요한 인자가 될 것이다.

MEA란 wet proofing된 carbon paper나 carbon cloth와 같은 기체확산층 (GDL)에 백금계 촉매를 도포시켜 얻은 전극 사이에 전처리시킨 전해질 막을 넣고 접합시킨 어셈블리 시스템을 말한다. 이때, GDL은 1) 기체확산, 2) 전류집전, 3) 생성된 물 제거, 4) 물리적 지지의 역할을 수행한다. 연료극의 경우, 백금-루테튬과 같은 다원합금촉매를 사용하나, 대개, 공기극에서는 백금과 같은 단일계 촉매를 사용한다. 더해서, 전해질막과 각각의 전극간에는 접촉저항 및 계면저항을 줄여주기 위해 Nafion® 용액을 전처리된 전해질막이나 촉매도포된 GDL에 바인더로서 도입시키는 경우가 일반적이다.¹³³

MEA를 제조하는 방법으로는 영국의 Goode-

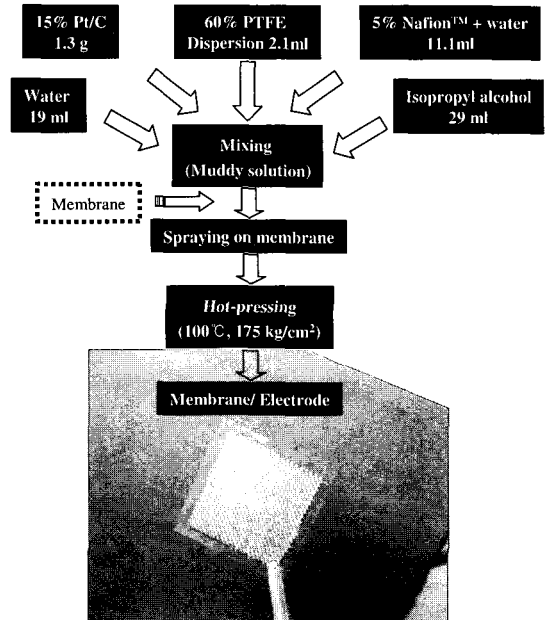


그림 9. Spray법을 이용한 MEA 제조공정과 Nafion 117® 막을 이용하여 제조된 MEA.

nough법이나¹³⁴ Hamnett법, 이탈리아의 CNR-TAE 법,¹³⁵ 미국의 Los Alamos법이나 DuPont사의 screen print법, 일본의 Mitsubishi법이나 Japan Storage Battery의 spray법, Sanyo에서 개발된 rolling법, Matsushita 전지의 paste법과 같은 다양한 제조방법이 있다. **그림 9**는 이 중 spray법을 이용한 MEA 제조공정을 보여준다. 앞서 제시된 방법은 Nafion® 막을 이용한 열간압착방법을 사용하고 있으며, 가해지는 온도, 압력, 시간, 촉매함유량 등의 변수에 의해 다양한 성능을 나타내고 있다. 그러나, 지금까지 개발된 공정은 대개의 경우, 낮은 유리전이온도를 갖는 과불소계 술폰막을 이용한 MEA 제조시의 접합법에 초점을 맞춰 설정된 것으로, 술폰산이나 인산이 가소 화제 역할을 하는 PBI와 같은 일부 고분자에 직접 적용되는 경우도 있으나,^{121,136,137} 높은 유리전이온도를 갖는 대개의 내열성 고분자전해질로의 적용에는 한계를 보인다. 이러한 이유로 인해 술폰화된 내열성고분자 전해질에 기초한 MEA를 이용한 단위전지실험의 경우 보고된 예가 극히 드물며, 보고되었더라도 장기간 운전 시 열간압착된 MEA의 탈리현상으로 인해 성능이 급감하게 된다.

따라서, 비불소계 및 부분불소계 고분자전해질막을 이용한 MEA 제조시, 밀접한 전극-전해질간 접합을 위해 다양한 방법이 시도되었으며, 각각의 방법을

살펴보면 크게 다음과 같다. 즉, 1) 기존의 과불소계 고분자에 적용된 접합법의 개선, 2) 접촉저항을 없애기 위해 도입된 Nafion[®] 바인더 없이 직접 무가열압착, 3) 비불소계 박막층을 이용한 Nafion[®] 박막층 대체 등의 방법들이 제시되었다. 1)과 같은 시도에 있어서는 비불소계 및 부분불소계 고분자의 높은 유리전이온도를 고려하여, 과불소계 고분자의 열간압착 온도보다 높은 130~180 °C 온도에서 단시간 압착시켜 슬론산기의 분해를 최소화시키고자 했다.¹³⁸⁻¹⁴⁰ 2)의 경우는 SiO₂를 함유한 유-무기 하이브리드막이나 복합막의 경우, 촉매도포 GDL층과의 접착력이 향상되므로, Nafion[®]계 바인더 대신 GDL층과 막을 직접 압착하는 방법으로, 열을 가하지 않고 접촉시킨다는 면에서 특징이 있다.¹⁴¹ 마지막으로 3)의 방법은 GDL 층에 접합시키고자 하는 비불소계 고분자 용액을 solution coating시키는 방법으로 SPEK, SPSf, SPBI와 같은 다양한 비불소계 고분자 및 사불소화에틸렌(tetrafluoroethylene)과 같은 불소계 고분자와의 공중합체에 적용되어, 열간압착시키지 않고 접합시키는 방식을 취했다. 그러나, PEMFC 응용시 균일한 삼성분계가 이루어지지 않는 기술적인 문제로 인해, 높은 백금층매 함침량(1 mg/cm²)에도 불구하고, 1,000 mA/cm²에서 0.22~0.60 V의 낮은 성능을 보였다.¹⁴² 이처럼 다양한 시도가 지속적으로 이루어지고 있지만, 현재 부분불소계 및 비불소계 고분자 전해질 막을 이용한 MEA 적용에 적합한 막-전극간 접합방법은 아직 개발되어지지 않고 있으며, 이러한 원인으로 인해 실제 비불소계 고분자들을 기초로 한 연료전지의 상용화가 앞당겨지지 않고 있는 실정이다.

5. 결론

이상 고분자전해질 막의 개요 및 최근 개발동향을 살펴보았다. 연료전지 기술은 일부 분야에서 시제품이 나오기는 했지만 아직까지 세계적으로 완성된 기술이 아니며, 실증단계가 시작된 걸음마 단계일 뿐이다. 국내의 경우에 일부 연료전지분야에 대한 가시적인 성과가 나타나고 있으나, 핵심소재들은 대부분 수입에 의존하고 있는 실정으로 고성능, 저가의 핵심 원천소재 제조기술을 확보한다면 미국, 일본 및 유럽 등 연료전지 선진국에 비해 확실한 비교우위를 점할 수 있다. 또한 국내의 연료전지 스택/시스템 기술과 연계하여 활용될 경우, 최소한의 기술 투자로 외국과 경

쟁할 수 있는 독자기술로써 국내 연료전지의 조기 상용화가 달성될 수 있다고 판단된다. 따라서 한국에서도 가능성이 매우 높다고 할 수 있다.

연료전지를 포함한 각종 첨단산업은 이들 산업에서 요구하는 특성을 만족시키는 재료가 뒷받침되지 않고는 획기적인 발전을 이룩하기가 어렵다. 따라서 기존의 기술적 한계를 극복하기 위한 새로운 핵심소재의 개발은 필수 불가결하며, 이런 점을 이미 간파한 선진국에서는 이들 연료전지용 핵심 소재개발은 국가경쟁력과 직결된다는 판단 아래 막대한 투자와 연구개발에 총력을 기울이고 있다. 연료전지의 조기 상용화 및 보급을 위하여 풀어야 할 과제중의 하나는 고분자전해질 막이다. 현재 불소계의 고분자전해질 막이 표준으로 이용되고 있는데 화학적 안정성, 높은 이온전도도 등의 우수한 물성을 가지고 있지만 수분관리 필요성, 100 °C 이상의 고온에서 전도도 감소 및 변형, 높은 가격, DMFC 적용 시 높은 메탄올 투과도 등의 과제를 안고 있다. 특히 휴대용, 자동차용 및 발전용 등으로 응용가능성이 큰 고분자전해질 연료전지(PEMFC 및 DMFC)의 심장으로서 비유되는 MEA의 핵심소재로서 고분자전해질 막에 대한 많은 연구성과가 발표되고 있는데, 최근 미국의 샌디아 국립연구소, Polyfuel사와 일본의 Toyobo, NTT사 등에서는 상용화 수준까지 개발되었다고 발표하고 있다.

국내에서도 대학, 출연연, LG, 삼성 등에서 이미 연구가 진행되고 있으며 아직은 기술 수준이 높지 않으나 가장 가능성 있는 분야로 평가 되고 있다. 또한 정부의 차세대 성장동력사업 출범을 계기로 고분자전해질 막 등 연료전지의 핵심소재들에 대한 관심이 점차 높아지고 있다. 고도의 분자 설계 및 제조기술, 복합화 기술 및 나노 구조제어기술 등 새로운 기술을 활용하여 기존재료의 한계를 뛰어 넘을 수 있는 고유의 고분자전해질 막의 개발에 중점을 두고, 시스템 개발자들과 유기적인 적용/평가/응용 연구시스템 구축을 통한 연구효율 극대화 및 정부의 전폭적인 지원이 이루어진다면 고분자전해질 막의 원천기술 확보와 함께 이를 통한 국내 고분자전해질 연료전지의 상용화 시기를 앞당길 수 있을 뿐만 아니라 세계 연료전지 시장 선점, 미래 IT 산업 혁신 및 세계 일류 상품화 달성 등에 크게 기여할 것으로 기대된다.

감사의 글 : 본 총설은 과기부 “연료전지 핵심원천기술 개발사업” 및 산자부 “휴대용 50 W 급 DMFC 시스템개발” 사업의 일환으로 학·연·산 공동으로 이

투어졌으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. W. N. Risen, in "Ionomer : Characterization, Theory, and Applications", S. Schlick, Ed., Boca Raton, FL, CRC Press (1996).
2. Boucher-Sharma AP, G. Chowdhury, and T. Matsuura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 47 (1997).
3. M. Mulder, "Basic principle of membrane technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, NL, Chapter VI, p. 270 (1992).
4. TIAX LLC, *hydrogen and fuel cells merit review meeting*, DOE_D0006, Berkeley, CA, USA, 19-22 May (2003).
5. Market for fuel cell PEMs set for strong growth, Elsevier Ltd. ISSN 0958-2118, *Membrane Technology*, **2003**, (9) 1 (2003).
6. O. Savodogo, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, **1**, 47 (1998).
7. H. B. Park and Y. M. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**(1), 1 (2002).
8. T. J. F. Day, U. W. Schmitt, and G. A. Voth, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12027 (2000).
9. M. Eikerling, A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov, J. Ulstrup, and S. Walbran, *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 3646 (2001).
10. E. Spohr, P. Commer, and A. A. Kornyshev, *J. Phys. Chem. B.*, **106**, 10560 (2002).
11. A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov, E. Spohr, and J. Ulstrup, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 3351 (2003).
12. J. O. Won, H. Y. Park, Y. J. Kim, S. W. Choi, H. Y. Ha, I. H. Oh, H. S. Kim, Y. S. Kang, and K. J. Ihn, *Macromolecules*, **36**, 3228 (2003).
13. T. Li, A. Wlaschin, and P. B. Balbuena, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4789 (2001).
14. A. E. Steck, "Membrane materials in fuel cells", in *Proceedings of the First International Symposium on New Materials for Fuel Cell Systems*, O. Savodogo, P. R. Roberge, and T. N. Veziroglu, Eds., Montreal, Que, Canada, 9-13 July (1995).
15. F. Trotta, E. Drioli, G. Moraglio, and E. Baima Poma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 477 (1998).
16. M. T. Bishop, F. E. Karasz, P. S. Russo, and K. H. Landly, *Macromolecules*, **18**, 86 (1985).
17. L. Lia, X. Xu, I. Zhang, and J. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1231 (1996).
18. I. Gautier-Luneau, A. Denoyelle, J. Y. Sanchez, and C. Poissonon, *Electrochim. Acta.*, **37**, 1615 (1992).
19. Q. Guo, P. N. Pintauro, H. Tang, and S. O'Conner, *The 193rd Meeting of The Electrochemical Society*, Vol. 98-1, Abstract No. 550, San Diego, CA, May 3-8 (1998).
20. S. G. Ehrenberg, J. Serpico, G. E. Wneck, and J. N. Rider, US Patent 5,468,574 (1995).
21. H. Tang, P. N. Pintauro, Q. Guo, and S. O'Conner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 387 (1999).
22. A. Noshay and L. M. Robeson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1885 (1976).
23. F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, and E. Passalacqua, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1250 (2000).
24. B. Baradie, C. Poinsignon, J. Y. Sanchez, Y. Piffard, G. Vitter, N. Bastou, D. Foscallo, A. Denoyelle, D. Delabouglise, and M. Vaujany, *J. Power Sources*, **74**, 8 (1998).
25. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", Chapter 9, John Wiley & Sons, New York (1980).
26. D. J. Vaughan, *DuPont Innovation*, **4**, 10 (1973).
27. D. J. Connolly and W. F. Gresham, US Patent 3,282,875 (1966).
28. S. C. Yeo and A. J. Eisenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 875 (1977).
29. S. H. de Almeida and Y. Kawano, *J. Therm. Anal. Calor.*, **58**, 569 (1999).
30. M. Doyle, M. E. Lewittes, M. G. Roelofs, and S. A. Perusich, *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 9387 (2001).
31. R. W. Kopitzke, C. A. Linkous, H. R. Anderson, and G. L. Nelson, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1677 (2000).
32. T. A. Zawodzinski, Jr., T. E. Springer, F. Uribe, and S. Gottesfeld, *Solid State Ionics*, **60**, 199 (1993).
33. Y. Sone, P. Ekdunge, and D. Simonsson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1254 (1996).
34. A. Lehmani, P. Turq, M. Perie, J. Perie, and J. P. Simonin, *J. Electroanal. Chem.*, **428**, 81 (1997).
35. A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby, and C. R. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2530 (1992).
36. P. C. Pieke and N. E. Vanderborgh, *J. Membr. Sci.*, **32**, 313 (1987).
37. P. C. T. Slade, J. Barker, and J. H. Strange, *Solid*

- State Ionics*, **35**, 11 (1987).
38. B. Gurau and E. S. Smotkin, *J. Power Sources*, **112**, 339 (2002).
 39. G. Alberti and M. Casciola, *Solid State Ionics*, **97**, 177 (1997).
 40. W. G. Grot and G. Rajendran, US Patent 5,919,583 (1999).
 41. M. Nogami, K. Miyamura, and Y. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(6), 2175 (1997).
 42. K. D. Kreuer, *Solid State Ionics*, **97**, 1 (1997).
 43. D. H. Jung, S. Y. Cho, D. H. Peck, D. R. Shin, and J. S. Kim, *J. Power Sources*, **106**, 173 (2002).
 44. M. K. Song, S. B. Park, Y. T. Kim, K. H. Kim, S. K. Min, and H. W. Rhee, *Electrochim. Acta*, submitted (2004).
 45. M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, and M. Emori, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3847 (1996).
 46. A. S. Arico, V. Baglio, A. Di Blasi, E. Modica, P. L. Antonucci, and V. Antonucci, *J. Power Sources*, **128**, 113 (2004).
 47. P. L. Antonucci, A. S. Arico, P. Creti, E. Rammunni, and V. Antonucci, *Solid State Ionics*, **125**, 431 (1999).
 48. P. Staiti, A. S. Arico, V. Baglio, F. Lufrano, E. Passalacqua, and V. Antonucci, *Solid State Ionics*, **145**, 101 (2001).
 49. L. Kirpichnikova, M. Polomska, J. Wolak, and B. Hilczer, *Solid State Ionics*, **97**(1-4), 135 (1997).
 50. A. Pawlowski, C. Pawlaczyc, and B. Hilczer, *Solid State Ionics*, **44**(1-2), 17 (1990).
 51. G. Alberti, M. Casciola, R. Palombari, A. Peraio, and E. Montoneri, *Solid State Ionics*, **50**(3-4), 315 (1992).
 52. G. Alberti, M. Casciola, R. Palombari, and A. Peraio, *Solid State Ionics*, **58**(3-4), 339 (1992).
 53. G. Alberti, M. L. Boccali, M. Casciola, L. Massinelli, and E. Montoneri, *Solid State Ionics*, **84**(1-2), 97 (1996).
 54. E. W. Stein, A. Clearfield, and M. A. Subramanian, *Solid State Ionics*, **83**(1-2), 113 (1996).
 55. M. Casciola, F. Marmottini, and A. Peraio, *Solid State Ionics*, **61**(1-3), 125 (1993).
 56. S. M. Haile, P. M. Calkins, and D. Boysen, *Solid State Ionics*, **97**(1-4), 145 (1997).
 57. A. I. Baranov, L. A. Shuvalov, and N. M. Shchagina, *JETP Lett.*, **36**(11), 381 (1982).
 58. P. Dimitrova, K. A. Friedrich, U. Stimming, and B. Vogt, *Solid State Ionics*, **150**, 115 (2002).
 59. H. Dhar, US Patent, 5,242,764 (1993).
 60. H. Dhar, "Programs and Abstracts of Fuel Cell Seminar", p.85, San Diego, CA (1994).
 61. M. Yoshitake, E. Yanagisawa, T. Naganuma, and Y. Kunisa, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **575**, 213 (2000).
 62. J. A. Kolde, B. Bahar, M. S. Wilson, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, *Proceedings of the First International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells*, The Electrochemical Society Proceedings, PV95-23, p. 193 (1995).
 63. B. Bahar, A. R. Hobson, J. A. Kolde, and D. Zuckerbrod, US Patent 5,547,551 (1996).
 64. B. A. Bahar, R. S. Mallouk, A. R. Hobson, and J. A. Kolde, US Patent RE37E (2001).
 65. M. Wakizoe, H. Murata, and H. Takei, *Proceedings of the 3rd International Fuel Cell Conference*, p. 121, Nagoya (1999).
 66. M. Yoshitake, E. Yanagisawa, K. Umemura, and Y. Kunisa, *Proceedings of the 3rd International Fuel Cell Conference*, p. 125, Nagoya (1999).
 67. M. Tamura, K. Sanekata, and Y. Higuchi, *Laid Open Japanese Patent Application*, 6-231779 (1994).
 68. Ashai Glass Co., Ltd., 'NEDO PEFC R&D Contractor's Annual Progress Report FY 1999', p.112 (2000).
 69. J. Wei, C. Stone, and A. E. Steck, US Patent, 5,422,411 (1995).
 70. P. Vie, M. Paronen, M. Stromgard, E. Rauhala, and F. Sundholm, *J. Membr. Sci.*, **204**, 295 (2002).
 71. K. Sato, S. Ikeda, M. Iida, A. Oshima, Y. Tabata, and M. Washio, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **208**, 424 (2003).
 72. B. H. Thomas, G. Shafer, J. J. Ma, M. H. Tu, D. and D. DesMarteau, *J. Fluorine Chem.*, **125**, 1231 (2004).
 73. M. O. Hassani, A. Germain, D. Brunel, and A. Commeyras, *Tetrahedron Lett.*, **22**(1), 65 (1981).
 74. Y. M. Kim, S. H. Choi, H. C. Lee, M. Z. Hong, K. Kim, and H. I. Lee, *Electrochim. Acta*, **49**, 4787 (2004).
 75. Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, *J. Membr. Sci.*, **212**, 263 (2003).
 76. S. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson, M. D. Guiver, and S. Kaliaguine, *J. Membr. Sci.*, **173**, 17 (2000).
 77. P. G. Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C.

- Poinsignon, and J. Y. Sanchez, *J. Membr. Sci.*, **185**, 59 (2001).
78. N. Nakamoto, A. Matsuda, K. Tadanaga, T. Minami, and M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, In Press (2004).
 79. F. Lufrano, I. Gatto, P. Staiti, V. Antonucci, and E. Passalacqua, *Solid State Ionics*, **145**, 47 (2001).
 80. J. Kerres, W. Zhang, and W. Cui, *J. Membr. Sci.*, **139**, 211 (1998).
 81. B. Baradie, C. Poinsignon, J. Y. Sanchez, and Y. Piffard, *Macromol. Symp.*, **138**, 85 (1999).
 82. F. Wang, M. Hickner, Q. Ji, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, *Macromol. Symp.*, **175**, 387 (2001).
 83. C. Hasiotis, V. Deimede, and C. Kontoyannis, *Electrochim. Acta*, **46**, 2401 (2001).
 84. K. D. Kreuer, *J. Membr. Sci.*, **185**, 29 (2001).
 85. R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer, and R. Mulhaupt, *J. Membr. Sci.*, **83**, 211 (1993).
 86. M. Kawahara, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata, *Solid State Ionics*, **136**, 1193 (2000).
 87. J. M. Bae, I. Honma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa, and N. Ogata, *Solid State Ionics*, **147**, 189 (2002).
 88. L. E. Karlsson and P. Jannasch, *J. Membr. Sci.*, **230**, 61 (2004).
 89. S. D. Courant, Y. Piffard, P. Barboux, and J. Livage, *Solid State Ionics*, **27**, 189 (1988).
 90. G. Pourcelly and C. Gavach, in "Proton Conductors: Solids, Membranes and Gels—Materials and Devices", P. Colomban, Ed., pp. 294–310, Cambridge University Press, New York (1992).
 91. A. E. Steck and C. Stone, *Proceedings of the 2nd international symposium on new materials for fuel cell and modern battery systems, development of BAM membranes for fuel cell applications*, O. Savadogo, and P. R. Roberge, Eds., p. 792, Montreal, Canada, 6~10 July (1997).
 92. T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata, *Solid State Ionics*, **106**, 219 (1998).
 93. J. Kerres, A. Ullrich, F. Meier, and T. Haring, *Solid State Ionics*, **125**, 243 (1999).
 94. L. Li, J. Zhang, and Y. Wang, *J. Membr. Sci.*, **173**, 17 (2000).
 95. A. L. Rusanov, *Adv. Polym. Sci.*, **111**, 115 (1994).
 96. C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, R. Petiaud, N. Cornet, G. Gebel, and M. Pineri, *Polymer*, **42**, 5097 (2001).
 97. C. H. Lee, J. Y. Sohn, H. B. Park, and Y. M. Lee, *Membr. J.*, **13**(2), 110 (2003).
 98. C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel, and M. Pineri, *Polymer*, **42**, 359 (2001).
 99. J. Fang, X. Guo, S. Harada, T. Wateri, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *Macromolecules*, **35**, 9022 (2002).
 100. X. Guo, J. Fang, T. Wateri, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *Macromolecules*, **35**, 6707 (2002).
 101. Y. Yin, J. Fang, Y. Cui, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *Polymer*, **44**, 4509 (2003).
 102. T. Wateri, J. Fang, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, and T. Hirano, *J. Membr. Sci.*, **230**, 111 (2004).
 103. C. H. Lee, C. H. Park, J. Y. Sohn, H. B. Park, C. H. Jung, and Y. M. Lee, *15th North American Membrane Society Annual Meeting, Fuel Cell Membranes II-3*, p. 107, Honolulu, Hawaii, USA, 26~30 June (2004).
 104. Y. Yin, S. Hayashi, Y. Suto, O. Yamada, M. Yoshino, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *15th North American Membrane Society Annual Meeting*, p. 288, Honolulu, Hawaii, USA, 26~30 June (2004).
 105. D. S. Faure, N. Cornet, G. Gebel, R. Mercier, M. Pineri, and B. Sillon, *Proc. of the 2nd Int. Symp. on New Mat. for Fuel Cell and Battery*, O. Savadogo, Ed. p. 818, Montreal, Canada, 6~10 July (1997).
 106. S. Faure, Ph. D. Thesis, INP—Grenoble (1996).
 107. D. J. Jones and J. Roziere, *J. Membr. Sci.*, **185**, 41 (2001).
 108. P. Staiti, F. Lufrano, A. S. Acio, E. Passalacqua, V. Antonucci, *J. Membr. Sci.*, **188**, 71 (2001).
 109. X. Glipa, M. El Haddaas, D. J. Jones, and J. Roziere, *Solid State Ionics*, **97**, 323 (1997).
 110. J. S. Wainright, J. T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, and M. Litt, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L121 (1995).
 111. R. Bouchet and E. Siebert, *Solid State Ionics*, **118**, 287 (1999).
 112. X. Glipa, B. Bonnet, B. Mula, D. J. Jones, and J. Roziere, *J. Mater. Chem.*, **9**, 3045 (1999).
 113. B. Xing and O. Savadogo, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **2**, 95 (1999).
 114. M. Kawahara, J. Morita, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata, *Electrochim. Acta*, **45**, 1395 (2000).
 115. Q. Li, H. A. Hjuler, and N. J. Bjerrum, *J. Appl.*

- Electrochem.*, **31**, 773 (2001).
116. J. J. Fontanella, M. C. Wintersgill, J. S. Wainright, R. F. Savinell, and M. Litt, *Electrochim. Acta*, **43**, 1289 (1998).
 117. H. Pu, W. H. Meyer, and G. Wegner, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **40**, 663 (2002).
 118. H. Akita, M. Ichikawa, K. Nosaki, H. Oyanagi, M. Iguchi, US Patent No. 6,124,060 (2000).
 119. B. Xing and O. Savadogo, *Electrochem. Commun.*, **2**, 697 (2000).
 120. J. Roziere, D. J. Jones, M. Marrony, X. Glipa, and B. Mula, *Solid State Ionics*, **145**, 61 (2001).
 121. J. T. Wang, R. F. Savinell, J. S. Wainright, M. Litt, and H. Yu, *Electrochim. Acta*, **41**, 193 (1996).
 122. T. Schultz, S. Zhou, and K. Sundmacher, *Chem. Eng. Technol.*, **24**, 1223 (2001).
 123. X. Y. Zhou, M. A. Hofmann, J. A. Weston, E. Chalkova, H. R. Allcock, and S. N. Lvov, in *Proceedings of the Electrochemical Society Series on Direct Methanol Fuel Cells*, S. Narayanan, T. Zowodzinski, and S. Gottesfeld, Eds., Pennington, NJ, In Press (2001).
 124. M. V. Fedkin, X. Zhou, M. A. Hofmann, E. Chalkova, J. A. Weston, H. R. Allcock, and S. N. Lvov, *Mater. Lett.*, In Press (2001).
 125. Q. Guo, P. N. Pintauro, H. Tang, and S. O'Connor, *J. Membr. Sci.*, **154**, 175 (1999).
 126. R. Graves and P. N. Pintauro, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 827 (1998).
 127. H. R. Allcock, M. A. Hofmann, C. M. Ambler, S. N. Lvov, X. Y. Zhou, E. Chalkova, and J. Weston, *J. Membr. Sci.*, **201**, 47 (2002).
 128. J. W. Rhim, S. W. Lee, and Y. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 1867 (2002).
 129. J. W. Rhim, C. K. Yeom, and S. W. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1717 (1998).
 130. J. W. Rhim, H. B. Park, C. S. Lee, J. H. Jun, D. S. Kim, and Y. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, **238**, 143 (2004).
 131. D. S. Kim, H. B. Park, J. W. Rhim, and Y. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, **240**, 37 (2004).
 132. D. S. Kim, H. B. Park, J. W. Rhim, and Y. M. Lee, *Solid State Ionics*, In Press (2004).
 133. K. Totsuka, US Patent 6,562,446 B1 (2003).
 134. J. B. Goodenough, *J. Electroanal. Chem.*, **240**, 133 (1988).
 135. A. S. Arico, V. Antonucci, and N. Giordano, *J. Power Sources*, **50**, 295 (1994).
 136. L. Qingfeng, H. A. Hjuler, and N. J. Bjerrum, *Electrochim. Acta*, **45**, 4219 (2000).
 137. O. Savadogo and B. Xing, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **3**, 345 (2000).
 138. S. J. Hamrock, J. L. Lewin, and S. S. Mao, US Patent 6,649,295 B 2 (2004).
 139. A. R. Hobson and S. J. Mackenzie, US Patent 6,613,203 B 1 (2003).
 140. S. Nezu and M. Gondo, US Patent 5,994,426 (1999).
 141. K. M. Taft, Mutthew, and R. Kurano, US Patent 6,630,265 (2003).
 142. M. Higami, K. Goto, Y. Asano, R. Takahashi, O. Katutani, and G. Okiyama, US Patent 6,685,984 B 2 (2005).