

연료전지용 과불화술폰산 고분자

Perfluorosulfonic Acid Polymers for Fuel Cells

신문식 · 박진수 | Mun-Sik Shin · Jin-Soo Park

Department of Environmental Engineering, College of Engineering, Sangmyung University,
31, Sangmyungdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 330-720, Korea
E-mail: energy@smu.ac.kr

1. 서론

수소이온 교환막 연료전지는 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 시스템으로, 연료로 사용하는 수소는 전자와 수소이온으로 산화하고 수소이온은 고분자 전해질을 통해 이동하게 된다. 고분자 전해질은 수소이온을 산화극에서 환원극으로 이동시키는 역할 뿐만 아니라 연료의 크로스오버와 전자의 이동을 막아준다.¹⁻³ 연료전지용 고분자 전해질은 제미니 위성을 위한 전원공급장치용 연료전지를 위해 GE에 의해 최초 개발되었다. 사용한 고분자 전해질은 술폰화 폴리스티렌-디비닐벤젠(그림 1)이었지만 화학적 안정성에 문제를 나타냈다. 그 이후 1960년 후반에 듀폰사에 의해 나피온(그림 2)이 개발되면서 연료전지용 고분자 전해질로 주로 사용되기 시작하였다.⁴ 나피온은 과불화술폰산 구조를 가지는 탄소와 불소로 이루어진 지방족 화합물로서 탄화수소의 수소 대신 불소가 치환된 과불화된 알킬화합물질 주쇄에 술폰산 그룹을 함유하는 결사슬로 이루어져있다. 독특한 화학적 구조로 높은 수소이온 전도도, 우수한 화학적 및 기계적 안정성을 나타내지만, 과불화 화합물의 환경적 문제, 높은 가격, 낮은 운전 온도($\leq 80^\circ\text{C}$)에서의 가습 환경에 따른 탈수 성향 등의 문제가 제기되어 이러한 단점들을 극복하고자 다양한 형태의 대체 고분자 전해질막의 개발이 이루어졌다.^{5,6} 고분자-무기물 복합막을 제외한다면 대체 고분자 전해질막의 개발 방향은 크게 세 부분으로 나눌 수 있다. 첫째는 과불화알킬 주쇄에 안전한 산 형태의 결사슬로 이루어진 고분자이다. 여기서 산형태의 결사슬 그룹은 술폰산기를 포함하고 있는 방향족 펜던트 그룹일 수 있다. 이는 나피온의 높은 화학적 및 기계적 안정성과 방향족 시스템의 장점을 결합할 수 있는 것으로 대표적으로 Ballard Advanced Materials Corporation이 개발한 전해질막(그림 3)이 있다.⁷ 두 번째는 $-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 또는 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 와 같은 결사슬 기능을 함유한 방향족 고분자일 수 있다. 이와 같은 전해질막은 증가한 술폰산 그룹의 산도(acidity)가 수소이온전도도를 향상시킬 수 있으며 방향족 주쇄에 의한 향상된 열적안정성 및 유리전이온도를 확보할 수 있다. 세 번째의 접근 방법은 방향족 고분자에 술폰산 그룹을 도입하는 것이다. 지금까지 폴리이미드,^{8,9} 폴리프로필렌,^{10,11} 폴리벤지이미다졸,¹² 폴리포스파젠,¹³ 폴리페닐퀴놀살린¹⁴과 같은 고분자들이 연구되었다.

탄화수소계 고분자 중 폴리에테르에테르케톤 및 폴리술폰과 같은 폴리아릴렌에테르 계열 고분자의 술폰화 반응의 결과는 우수한 화학적 및 열적 안정성을 연료전지 응용에서 보여주었지만 아릴 술폰산 그룹을 포함한

Author



신문식

2007 충북대학교 미생물학과 (학사)
2013 상명대학교 대학원 바이오환경기반공학과 (석사)
2013-현재 상명대학교 대학원 건설환경의생명공학과 (박사과정)



박진수

1998 인하대학교 환경공학과 (학사)
2000 광주과학기술원 환경공학과 (석사)
2004 광주과학기술원 환경공학과 (박사)
2004-2009 한국에너지기술연구원 연료전지연구센터
2009-2011 상명대학교 환경공학과 전임강사
2011-현재 상명대학교 환경공학과 조교수

고분자들은 과불화술폰산 고분자에 비해 낮은 수소이온 전도도를 보여주었다. 이를 극복하기 위해 보다 많은 양의 술폰산 그룹을 도입하여 과불화술폰산 고분자와 동일한 수소이온 전도도를 확보할 수는 있으나 대부분은 높은 수분 함유에 의한 팽윤 현상으로 기계적 강도를 확보하지 못하였다.¹⁵⁻²³ 탄화수소계 고분자의 또 다른 접근 방법으로는 앞서 설명한 후술폰화 공정의 단점을 극복하기 위해 모노머에 직접 술폰화 반응을 도입한 것으로 이를 활용하여 다양한 화학구조 및 분자량을 제어할 수 있는 랜덤 또는 블록 공중합체를 제공할 수 있었다. 뿐만 아니라 일부 블록 공중합체에서는 낮은 수팽윤율에서도 높은 수소이온 전도도를 확보하기도 하였다.²⁴⁻²⁹ 하지만 이러한 장점에도 불구하고 여전히 연료전지 응용에서의 내구성 및 막-전극접합체 제조 시 전극에 포함하는 이오노머 바인더 용액이 전해질막과 상이한 재료로 사용하는 것에 따른 문제점이 지적되어 왔다.

가습상태에서 운전이 되는 연료전지 응용을 위한 고분자의 주요 물성 중 가장 중요한 수소이온 전도도 이외의 함수율은 이온의 전도능력, 내구성, 치수안정성 등 다양한 성능에 직결되는 중요한 인자로 활용되고 있다. 즉 고분자 내에 흡수된 물은 수소이온이 이동할 수 있는 유일한 이동 매체임과 동시에 고분자의 가소제 역할을 하여 유리전이온도(T_g) 및 탄성률을 약화시키게 된다. 이온전도도와 함수율은 고분자 내 도입된 술폰산 그룹의 농도에 직결되는데 이러한 성질은

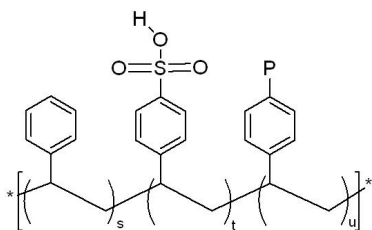


그림 1. 술폰화 폴리스티렌-디비닐벤젠의 화학구조.

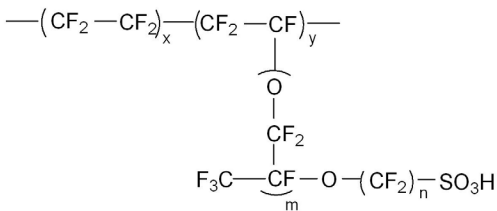


그림 2. 듀폰사 나피온의 화학구조 (m= 1; x= 5-13.5; n=2; y= 1).

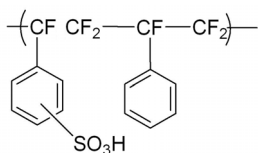


그림 3. 발라드사의 폴리트리플루오르스티렌 화학구조.

건조막의 질량에 따른 술폰산 그룹의 몰수의 비율로 나타내는 당량(equivalent weight, EW)가로 표현을 하게 된다. 즉 낮은 당량은 높은 이온 전도도를 확보하지만 높은 함수율을 초래하게 되는 것이다. 통상적으로 과불화술폰산 고분자의 당량은 600-1,100인 것에 반해 탄화수소계 고분자의 당량은 200-700사이에 위치하게 된다. 과불화술폰산 고분자가 높은 당량가에서도 대부분의 낮은 당량의 탄화수소계 고분자보다 높은 이온 전도도를 나타내는 것은 충분히 수화된 과불화술폰산 고분자 주쇄의 높은 소수성과 술폰산 그룹을 함유한 긴 알킬 결사슬 구조에 의한 높은 친수성이 상분리 효과를 극대화시키고 비등방성의 물 클러스터가 percolation을 형성하기 때문인 것으로 알려져 있다.³⁰

본 총설에서는 높은 가격, 불소 사용에 따른 환경적 문제, 낮은 유리전이온도, 외부 가습에 따른 높은 민감도 등의 과불화술폰산 고분자의 다양한 단점들이 존재함에도 불구하고 앞으로의 연료전지의 상용화를 위한 기술적 목표를 맞출 수 있는 가장 유망한 고분자로서 현재까지 진행되어온 연구개발 현황을 소개하고자 한다.

2. 나피온 및 기타 과불화술폰산 고분자

나피온은 소수성의 테트라플루오르에틸렌 주쇄 시퀀스(당량가 1,100에서 약 87 mol%)의 자유 라디칼로 개시된 공중합체로 과불화술폰산 그룹을 말단으로 하는 과불화 비닐에테르의 결사슬을 가지고 있다. 그림 2에서 주쇄의 두 개의 요소(x, y)의 비율에 따라 당량가 900, 1,100, 1,200 및 그 외의 당량가로 이용 가능하다. 타 불소고분자와 유사하게 높은 화학적 안정성을 가질 뿐만 아니라 술폰산 그룹에 의해 낮은 함수율에서 높은 수소이온 전도도를 나타낸다. 또한 알코올-물에 우수한 디스퍼전을 제조할 수 있어 연료전지용 전극 제조에서도 활용할 수 있다. 필름 제조를 위해 고분자 사출법과

표 1. 제조사별 과불화술폰산 고분자막 제품³¹

Structure Parameter	Trade Name And Type	Equivalent Weight	Thickness (μm)
m= 1; x= 5-13.5; n=2; y= 1	DuPont	1,200	260
	Nafion 120	1,100	175
	Nafion 117	1,100	125
	Nafion 115	1,100	80
	Nafion 112	1,100	80
m= 0, 1; n= 1-5	Asahi Glass	1,000	120
	Flemion-T	1,000	80
	Flemion-S	1,000	80
	Flemion-R	1,000	50
m= 0; n= 2-5; x= 1.5-14	Asahi Chemical Aciplex-S	1,000-1,200	25-100
m= 0; n= 2; x= 3.6-10	Dow Chemical Dow	800	125

디스퍼전을 활용한 용액캐스팅 방법을 이용할 수 있으며, 용액캐스팅법이 성형 고분자 필름의 결정성을 더 높일 수 있어 보다 우수한 전해질 성능을 나타낸다.

기타의 과불화술폰산 고분자로는 표 1과 같이 Asahi Chemical Company에서 제조한 Aciplex와 Asahi Glass Company의 Flemion, 짧은 결사슬을 보유한 Dow Chemical Company의 제품이 있다.

3. 고온, 저가습용 과불화술폰산 고분자막

현재 수소이온교환 전해질막을 활용한 연료전지의 상용화를 위해 중요한 기술적 목표가 미국 에너지성에 의해 수립되어 있으며, 이는 운전온도 120 °C, 상대습도 20-40%에서 수소이온 전도도 100 mS cm⁻¹ 이상이다. 뿐만 아니라 본 운전 조건에서 상용화에 충분한 내구성을 확보하여야 한다. 하지만 현재까지의 과불화술폰산 고분자들은 높은 온도에서 쉽게 고무 형태로 물성이 변이하고, 낮은 상대습도에서 수소이온 전도도가 급격히 낮아진다는 단점을 가지고 있다. 이를 극복하는 방법은 당량가를 낮추어 낮은 상대습도에서도 높은 이온 전도도를 확보하는 것이다. 탄화수소계열 고분자는 이미 과불화술폰산 고분자에 비해 낮은 당량가를 가지고 있기 때문에 이온 전도도를 높이기 위해 당량가를 낮추게 되면 내구성 확보가 불가능해진다. 하지만 과불화술폰산 고분자는 탄화수소계열 고분자와 동일한 이온 전도도에서 훨씬 높

은 당량가를 가지고 있으므로 일정 당량가의 감소에도 내구성을 확보할 가능성이 매우 높게 된다. 이러한 전략을 채택한 미국의 3M사와 이탈리아의 Solvay사는 술폰산 그룹을 함유한 결사슬의 길이를 조절함으로써 당량가를 제어하는 기술을 선보이고 있다. 특히 3M사는 현재 미국 에너지성에서 진행하고 있는 고온, 저가습 운전에서 높은 수소이온 전도도를 확보할 수 있는 전해질막 개발에 주도적으로 참여하고 있다.^{32,34} 그림 4와 같이 기존의 나피온과 유사한 구조를 하고 있지만 보다 짧은 결사슬로 바꾸어 당량가를 낮추었다. 이를 통해 테트라플루오르에틸렌의 비율(당량가 800 기준 3M 이오노머, 53 wt%; 나피온 44 wt%)을 더 높임으로써 낮은 당량가임에도 불구하고 충분한 결정성을 확보하게 된다. 또한, 당량가가 낮아지면서, 수소이온 전도도 역시 상승하였는데 120 °C, 상대습도 25%에서 당량가 640 이오노머는 980 이오노머에 비해 3 배 높은 값을 나타내었다.³³ 미국 에너지성의 기술적 목표를 맞추기 위해서는 과불화술폰산 고분자의 당량가가 600 이하만 가능하고, 이를 위해서는 모노머의 당량가가 380에서 시작해야 한다. 하지만, 현재 기술에서는 비닐 에테르 모노머와 테트라플루오르에틸렌 대체 가능 고분자의 당량 한계가 480이기 때문에 이를 극복하고자 하는 기술적 접근이 필요하며, 이를 극복하려는 시도가 최근에 3M사에 의해 보고되고 있다. 그 중 하나의 방법이 술폰폴 플로라이드 전구체를 활용하는 것이다. 이를 위해 술폰폴 플로라이드 형태의 고분자를 암모니아와 반응시켜 술폰아미드를 형성시키고, 기능을 부착하는 방법을 이용할 수 있다. 하지만 본 접근방법은 당량가 700 이하의 과불화술폰산 고분자는 끓는 물에서 매우 빠르게 용해되기 시작하여 550, 이하에서는 완전히 용해된다는 문제점을 가지고 있다.

매우 낮은 당량가를 가진 과불화술폰산 고분자의 용해 문제를 극복하고, 낮은 당량가의 장점을 활용하기 위해 가교하는 방법을 사용할 수 있다. 그림 5와 같이 주쇄에 가교 가능한 구조를 마련해 가교를 진행할 수 있으며, 가능한 구조로는 니트릴 그룹, 이중 결합 및 할로겐이 있을 수 있다.

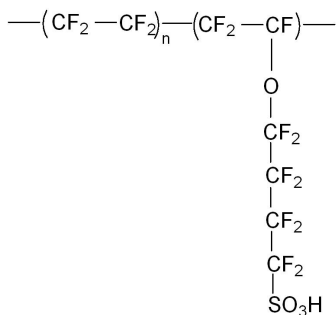


그림 4. 3M 이오노머의 화학구조.³³

4. 가교된 낮은 당량가의 과불화술폰산 고분자³⁴

고온, 저가습 연료전지용 고분자 전해질을 개발하기 위해 다양한 방법으로 연구가 진행되었다. 이 고분자 이오노머들은 낮은 당량가, 화학적 안전성 및 용매에 대한 내성, 그리고 높은 이온 전도도를 가지게 디자인되었다. 합성방법으로는 그래프팅 및 가교 등의 연구들이 진행되었으며, 이중 기능성 과불화술폰산 고분자를 다양한 가교제를 이용하여 가교하는 방법들은 과불화술폰산 고분자의 단점이었던 고온 및 저가습에서의 성능저하를 극복하고, 장기내구성의 확보에도 기대할 수 있게 되었다.^{32,35-37} 보다 자세하게 가교 반응을 활용

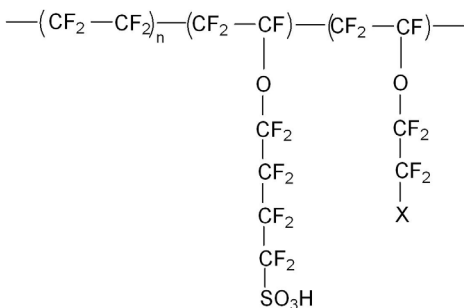


그림 5. 가교 가능한 구조를 가진 과불화술폰산 고분자 화학구조.³³

하는 전략을 살펴 보면 크게 7가지로 구분할 수 있다.

첫 번째 방법으로는 술폰닐 플로라이드를 이용한 가교법으로 술폰닐 플로라이드는 술폰산, 술폰아미드, 술폰산 에스테르의 화합물을 형성하기 위해 쉽게 친핵성 공격이 이루어진다. 과불화술폰산 고분자가 술폰닐 플로라이드의 형태로 바뀌게 되면, 어떠한 용매에도 녹지 않게 된다. 가교과정은 녹는점에서 반응하게 되는데, 가교제로는 단일 및 이중기능성 지방족, 방향족인 아릴술폰아미드, 헥사메틸렌디아민, 비스페놀-A, 옥시디아닐린 등이 사용될 수 있다. 술폰닐 플로라이드를 처리한 과불화술폰산 고분자와 가교제를 혼합한 뒤 고온 프레스를 이용하여 100-200 °C에서 3 분 동안 고압으로 처리하고, 이때 가교제의 양은 술폰닐 플로라이드 그룹의 약 20 mol%를 넣어 주게 된다. 본 반응에서는 헥사메틸렌디아민과 옥시디아닐린을 이용하여 가교합성을 진행하였다. 하지만, 가교제와 과불화술폰산 고분자가 잘 혼합되지 않아 단일막 형태로 가교가 되지 않다는 단점이 있다.

두 번째 방법으로는 앞에서 언급하였던 불용성의 과불화술폰산 고분자 문제를 해결하기 위해 술폰아미드 그룹을 가진 과불화술폰산 고분자(PFSAmide)를 사용하였다. 이는 술폰닐 불소를 포함한 과불화술폰산 고분자를 부분 가압모니아 분해 처리를 통해 다양한 술폰산 비율을 조절하여 합성하였다. 가교제로는 낮은 술폰화된 폴리에테르술폰을 이용하였고, PSFamide의 아미드 그룹과 폴리에테르술폰산의 술폰닐 클로라이드 그룹이 반응하여 가교가 진행된다. 그림 6은 반응에서 가교제로 사용된 폴리에테르술폰산의 구조를

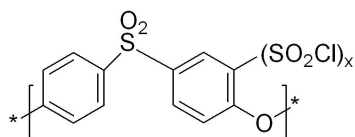


그림 6. 가교제로 사용된 폴리에테르술폰산.

보여준다. 이 결과 높은 온도의 물에서 높은 치수안정성을 보였으며, 가교반응도 용이하게 조절 가능한 것을 확인할 수 있었다.

세 번째 방법으로는 아릴 플루오르화물을 이용한 가교법이다. 데카플루오르비페닐과 비스페놀을 사용하여, 선형의 폴리아릴렌 에테르를 합성하였다. 데카플루오르비페닐의 불소 원소는 화학 반응성이 높아 화학반응이나 새로운 재료를 만드는데 쉬운 장점이 있다. 헥사플루오르비스페놀-A와 데카플루오르비페닐을 분자량 3 k 및 5 k의 폴리아릴렌에테르 올리고머로 합성하기 위해 사용하였다. 위와 같이 각기 다른 분자량의 폴리아릴렌에테르를 이용하여 데카플루오르비페닐 플루오르 원소들의 반응도를 조절하였다. 가교방법은 PFSAmide와 가교제를 NMP에 녹여 혼합한 뒤 캐스팅하게 되고, 캐스팅 후 120 °C에서 한 시간 동안 열처리를 하게 된다. 가교 후, 고분자는 높은 온도의 물에서 안정적인 팽윤도를 보였으며, 이는 PFSAmide의 아미드 함량이 7%에서 88%로 높아졌기 때문이었다. 반대로 이온 전도도는 아미드의 함량이 낮을수록 높은 이온 전도도를 나타냈으며, 함량에 따라 80-250 mS cm⁻¹의 이온 전도도 범위를 보였다. 이는 PFSAmide의 아미드 함량이 가교도에 영향을 나타낸다고 사료된다(그림 7).

네 번째 가교방법으로 PFSAmide에 펜타 플루오르술폰닐 클로라이드를 도입하면서 가교하는 방법이다. 플루오르벤젠은 비스페놀 등과 높은 반응성을 가지고 있다. 이에 바이페놀레이트를 DMSO에 녹인 후 플루오르벤젠을 가진 PFSAmide(아미드 함량 89%)와 함께 혼합한 뒤 캐스팅하게 된다. 캐스팅 후에 한 시간 동안 열처리를 하였고, 물에 담지한 상태에서의 이온 전도도는 40 mS cm⁻¹, 60% 상대습도일 때 7 mS cm⁻¹를 보였다. 하지만 아미드 함량이 28%일 때는 가교 후 이온 전도도는 90-110 mS cm⁻¹를 보였으나, 물에서 높은 팽창도를 보였으며, 이는 플루오르벤젠의 반응성이 너

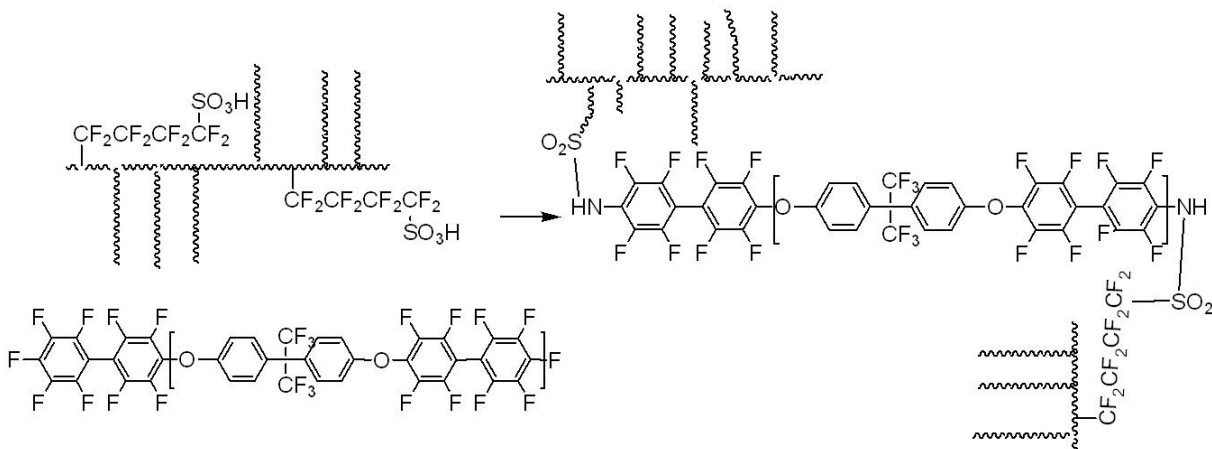


그림 7. 아릴 플루오르화물을 이용한 PFSAmide의 가교반응.³⁴

무 높기 때문이었다. 이에 가교제로 새로운 형태의 비스페놀을 사용하게 되었다. 반응 후 고분자 구조는 그림 8과 같으며, 가교된 고분자는 낮은 아미드 함량을 가진 PFSAmide의 물리적 안정성을 확보할 수 있었다.

다섯 번째 가교법은 그림 9와 같이 1,3,5-벤젠트리술포닐 클로라이드(BTS)를 가교제로 사용하는 방법이다. PFSAmide의 술포아미드 그룹과 BTS의 술포닐클로라이드가 반응하는 일반적인 가교방법이다. PFSAmide와 BTS를 트리에틸아민과 함께 NMP에 녹인 후, 60 °C에서 몇 분간 반응시켜 겔 형태로 만들게 된다. 이 때 BTS 첨가시 0 °C 이하에서 실험을 진행하여야 하며, 아세토니트릴은 반응과 캐스팅 시 용매로 사용되었다. 캐스팅은 실온에서 24시간 동안 진행하고, 60 °C에서 2시간, 170 °C에서 1시간 동안 각각 열처리를 진행하였다. 캐스팅 된 막은 미 반응된 가교 반응을 진행시키기 위해 40 °C 아세토니트릴에서 3일 동안 침지시켰다. 캐스팅된 막은 PFSAmide의 술포아미드 함량에 따라 18 °C에서의 이온 전도도는 120-340 mS cm⁻¹였으며, 아세토니트릴 및 물에서 낮은 팽창도를 보이며 높은 물리적, 화학적 안정성을 보였다.

여섯 번째 가교방법으로는 대칭 형태이며, 이중기능성을 가진 퍼플루오르프로필렌 디술포닐 플루오라이드(PPDSF)를 가교제로 사용한 방법이다. PPDSF의 술포닐 플루오라이드와 PFSAmide의 술포아미드가 반응하여 가교된다. 그림 10에서 보여주는 것처럼 PFSAmide와 PPDSF를 반응시켜 중간체 B를 만들고, 다시 PFSAmide와 가교하게 된다. 이번

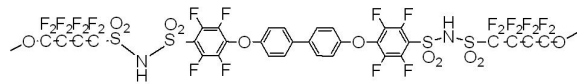


그림 8. 플루오르벤젠링을 이용한 PFSA의 가교된 고분자.³⁴

방법에서는 두 가지 가교 방법으로 접근하였다. 이는 캐스팅 후 가교방식과 캐스팅 전 용액 가교방식이다. 캐스팅 후 가교하는 방식은 시작 이오노머인 A(그림 10)와 중간체인 B(그림 10)를 아세토니트릴과 트리에틸아민 용매에서 혼합한 뒤에 60 °C에서 캐스팅한 후 자외선 램프를 사용하여 170 °C에서 열처리를 한다. 이때 A와 B의 비율을 다양하게 시도한 결과, 가교 후 고분자 막은 물, 메탄올, 아세토니트릴에서 용해되지 않았으며, 물에서의 팽창도는 75% 정도가 되었다. A:B의 비율이 높을수록 낮은 팽창도를 보였으며, A:B의 비율이 낮게 되면 높은 팽창도를 나타내었다.

용액 상태에서의 가교방식은 A와 B를 아세토니트릴과 트리에틸아민 용매에서 혼합한 뒤에 60 °C에서 수 시간 동안 반응을 시켜, 점도를 증가시키게 되고, 마지막으로는 겔 형태가 되는 것을 확인한 후 캐스팅을 하게 된다. 이렇게 용액방식으로 가교를 하게 되면, 캐스팅 후 가교 방법보다 높은 가교도를 보였으며, 15 °C에서 100% 가습 시 이온 전도도는 120 mS cm⁻¹를 보였다.

마지막 방법으로는 트리플루오르비닐 옥시벤젠(TFVOB)을 가교제로 사용하는 방법이다. TFVOB는 150 °C 이상에서 고리생성 이합체화 반응이 일어나게 되며, 이를 이용하여 가교를 하게 된다. 또한 반응 후 생성된 트리플루오르비닐 아릴 에스테르는 높은 열적 및 물리적 안정성을 가지고 있어, 가교 후 높은 물리 화학적 안정성을 가지게 되었다. 이 방법을 사용하



그림 9. 가교제로 사용된 1,3,5-벤젠트리술포닐 클로라이드(BTS).

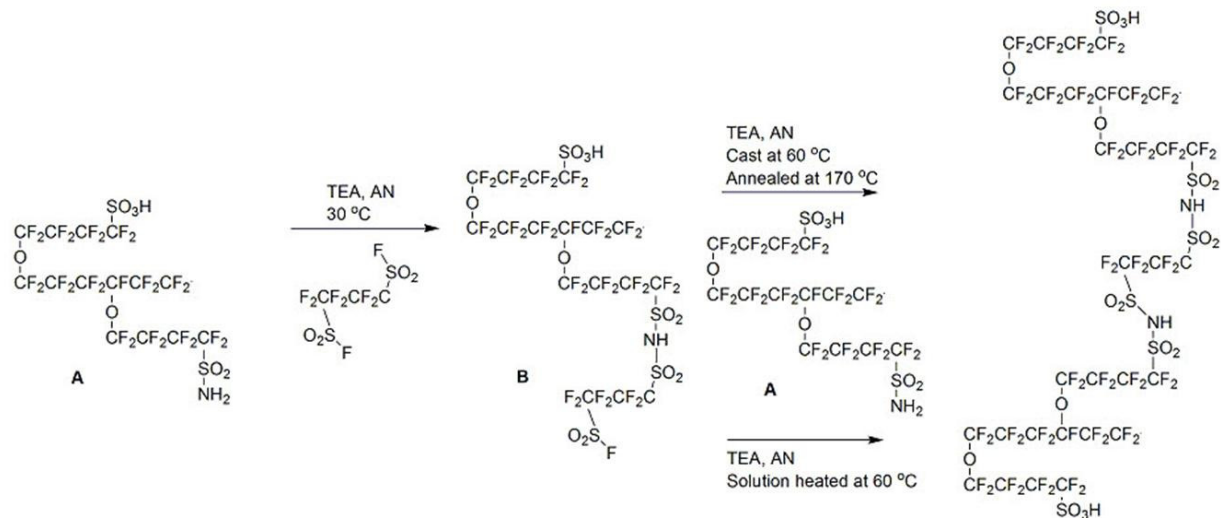


그림 10. 퍼플루오르프로필렌 디술포닐 플루오라이드(PPDSF)를 이용한 과불화술포산 고분자의 가교반응.³⁴

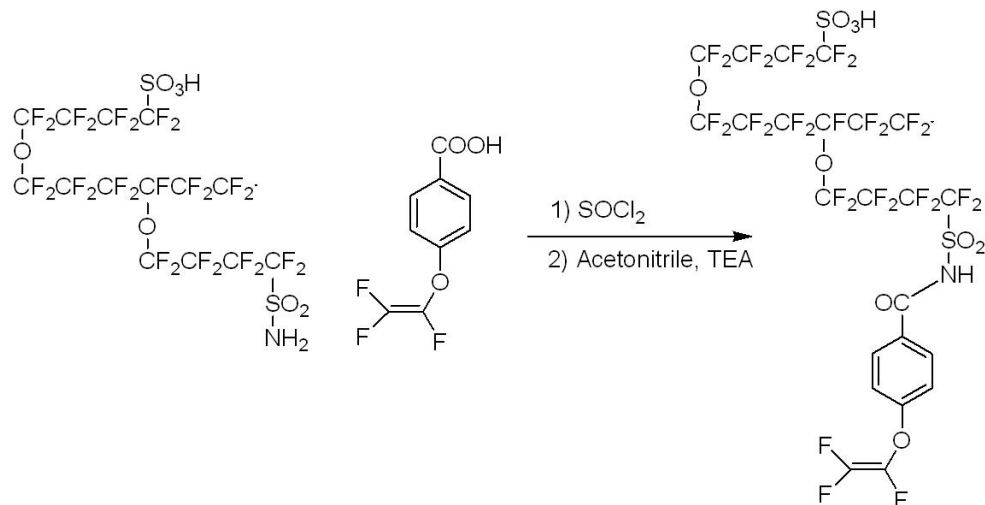


그림 11. 트리플루오르비닐 옥시벤젠(TFVOB)를 이용한 과불화술폰산 고분자의 가교반응.³⁴

기 위해 그림 11과 같이 PFSAmide(28% 술폰아미드)와 4-트리플루오르비닐옥시벤조일클로라이드에 트리에틸아민과 아세토니트릴 그리고 티오닐 클로라이드를 첨가하여 반응시킨다. 이를 통해 새로운 열가교 가능한 고분자형태의 PFSAmide가 합성되었다. 이를 얇은 막으로 캐스팅한 후 240 °C에서 10-30분 동안 열처리를 하게 되며, 이때 두 개의 비닐그룹이 서로 반응하여 사이클로 부탄 구조가 형성되어 가교반응이 일어나게 된다.

이 가교된 막은 아세토니트릴에서 녹거나 팽창을 하지 않으며, 물에서만 일정한 팽창도를 보인다. 가교도는 가교시간을 통하여 조절이 가능하며, 0.5 M의 황산에서 한 달 이상 처리하여도 어떠한 고분자 손실을 보이지 않았다. 이온 전도도는 15 °C에서 100% 가습시 180 mS cm⁻¹를 보였다.

5. 맺음말

지금까지 고분자전해질을 활용하는 연료전지를 위해 수 많은 수소이온 전도성 고분자가 개발되어 왔다. 하지만 높은 이온 전도도와 낮은 함수율을 보이는 고분자는 과불화술폰산 고분자 이외에는 매우 드물게 보고되어져 오고 있으며, 일부 탄화수소계 고분자에서 이러한 물성을 충족시켜도 내구성 문제 및 전극 내 이오노머 바인더와의 상이함으로 전해질 및 전극 탈리 현상 등의 문제점이 제기되어 왔다. 최근 연료전지 상용화를 위해 고온(100-120 °C), 저가습(≤40% 상대습도)에서 100 mS cm⁻¹ 이상의 기술적 목표가 제시되어 이를 충족하는 고분자의 연구개발이 활발히 진행되어 왔다. 하지만 현재까지 이러한 기술적 목표를 근접하고 있는 고분자 중 가장 유망한 것은 최근 3M에서 개발한 가교된 낮은 당량가를 가진 강화 과불화술폰산 고분자 막이다. 최근 발표된 자료에 의하면 80 °C, 50% 상대습도 조건에서 115 mS cm⁻¹ 정도

이다. 아직 목표를 충족하기에는 많은 기술적 난제를 해결해야 하나 기술적 목표를 충족할 수 있을 매우 유망한 재료인 것은 분명하다. 향후 국내에서도 이러한 과불화술폰산 고분자를 활용한 고분자전해질막 개발이 활발히 수행될 수 있기를 기대한다.

참고문헌

1. M. Rikukawa and K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000).
2. B.C.H. Steele and A. Heinzel, *Nature*, **414**, 345 (2001).
3. M.A. Hickner, H. Ghassemi, Y.S. Kim, B.R. Einsla, and J.E. McGrath, *Chem. Rev.*, **104**, 4587 (2004).
4. E. Chen, *Fuel Cell Technology Handbook*, G. Hoogers, Editor, CRC Press, Boca Raton, 2003.
5. K. Miyatake, Y. Chikashige, and M. Watanabe, *Macromolecules*, **36**, 9691 (2003).
6. J. Roziere and D.J. Jones, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 503 (2003).
7. J. Wei, C. Stone, and A.E. Steck, U.S. Patent 5,422,411 (1995).
8. J. Fang, X. Guo, S. Harada, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, *Macromolecules*, **35**, 9022 (2002).
9. Y. Zhang, M. Litt, R.F. Savinell, and J.S. Wainright, *Polym. Preprints*, **40**, 480 (1999).
10. T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata, *Solid State Ionics*, **106**, 219 (1998).
11. H. Ghassemi and J.E. McGrath, *Polym.*, **45**, 5847 (2004).
12. E.J. Powers and G.A. Serad, *High Performance Polymers: Their Origin and Development*, R.B. Seymour and C.S. Kirschenbaum, Editors, Elsevier, New York 1986.
13. R. Wycisk and P.N. Pintauro, *J. Membr. Sci.*, **119**, 155 (1996).
14. R.W. Kopitzke, C.A. Linkous, and G.L. Nelson, *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, 335 (2000).

15. G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, and B. Bauer, *J. Membr. Sci.*, **185**, 73 (2001).
16. A. Noshay and L.M. Robeson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1885 (1976).
17. B.C. Johnson, I. Yilgor, C. Tran, M. Iqbal, J.P. Wightman, D.R. Lloyd, and J.E. McGrath, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **22**, 721 (1984).
18. S. Kaliaguine, S.D. Mikhailenko, K.P. Wang, P. Xing, G. Robertson, and M. Guiver, *Catal. Today*, **82**, 213 (2003).
19. G.P. Robertson, S.D. Mikhailenko, K. Wang, P. Xing, M.D. Guiver, and S. Kaliaguine, *J. Membr. Sci.*, **219**, 113 (2003).
20. B. Bauer, D.J. Jones, J. Roziere, L. Tchicaya, G. Alberti, M. Casciola, L. Massinelli, A. Peraio, S. Besse, and E. Ramunni, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **3**, 93 (2000).
21. S.M.J. Zaidi, S.D. Mikhailenko, G.P. Robertson, M.D. Guiver and S.J. Kaliaguine, *J. Membr. Sci.*, **173**, 17 (2000).
22. J. Kerres, W. Zhang, and W. Cui, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 1441 (1998).
23. J. Kerres, W. Cui, and M. Junginger, *J. Membr. Sci.*, **139**, 227 (1998).
24. L.M. Robeson and M. Matzner, U.S. Patent 4,380,598 (1983).
25. M. Ueda, H. Toyota, T. Ochi, J. Sugiyama, K. Yonetake, T. Masuko, and T. Teramoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 853 (1993).
26. F. Wang, M. Hickner, Y.S. Kim, T.A. Zawodzinski, and J.E. McGrath, *J. Membr. Sci.*, **197**, 231 (2002).
27. F. Wang, T. Chen, and J. Xu, *J. Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 1421 (1998).
28. F. Wang, J. Li, T. Chen, and J. Xu, *J. Polym.*, **40**, 795 (1999).
29. M.J. Sumner, W.L. Harrison, R.M. Weyers, Y.S. Kim, J.E. McGrath, J.S. Riffle, A. Brink, and H.M. Brink, *J. Membr. Sci.*, **239**, 199 (2004).
30. K.A. Mauritz and R.B. Moore, *Chem. Rev.*, **104**, 4535 (2004).
31. Q.F. Li, R.H. He, J.O. Jensen, and N.J. Bjerrum, *Chem. Mater.*, **15**, 4896 (2003).
32. M.A. Hickner, H. Ghassemi, Y.S. Kim, B.R. Einsla, and J.E. McGrath, *Chem. Rev.*, **104**, 4587 (2004).
33. M.A. Yandrasits and S.J. Hamrock, *Membranes for PEM Fuel Cells: 3M Research Activities*, A.M. Herring, T.A. Zawodzinski Jr., and S.J. Hamrock, Editors, American Chemical Society, Washington, D.C., 2010.
34. H. Ghassemi, T. Zawodzinski, D. Schiraldi, and S. Hamrock, *Cross-Linked Low EW PFSA for High Temperature Fuel Cell*, A.M. Herring, T.A. Zawodzinski Jr., and S.J. Hamrock, Editors, American Chemical Society, Washington, D.C. 2010.
35. S. Hamrock, M. Schagerl, N.S. Sharma, J. Abulu, WO 2009132241 (2009).
36. D.A. Schiraldi, *Polym. Rev.*, **46**, 315 (2006).
37. C. Zhou, M.A. Guerra, Z.-M. Qiu, T. Zawodzinski Jr., D.A. Schiraldi, *Macromolecules*, **40**, 8695 (2007).