특 집

연료전지용 전해질막과 고분자의 역할

이진화 · 원종옥

1. 서론

1.1 연료전지의 중요성

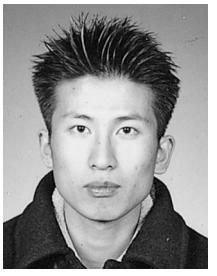
19세기 Grove에 의해 발명된 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 에너지 변환기로서의 연료전지는 가장 오래된 전기에너지 변환시스템으로 20세기에 들어와서, 폭발적인 인구 및 전기수요의 증가로 대체 에너지 개발의 필요성이 대두되어 활발한 연구가 시작되었다. 연료전지는 전기를 축적하는 기능은 없으며 전지라기 보다는 발전장치로 기존 내연기관에 비해 효율이 높아, 연료 사용량이 적고, SOx, NOx 등 환경부화물질을 거의 배출하지 않는 청정 고효율 발전 장치로 최근 화석 연료 사용에 대두되는 환경 문제의 해결방안으로 기대된다.

1.2 연료전지의 종류

연료전지는 사용하는 전해질 재료에 따라 또는 운전 온도에 따라 분류되고, 운전 온도는 사용하는 전해질의 프로톤 전도성이 최적이 되는 조건으로 결정된다. 낮은 온도에서 운전하는 연료전지로는 알칼리형 (Alkaline Fuel Cell, AFC), 고분자 전해질형 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell; PEMFC, Polymer Electrolyte Fuel Cell; PEFC, Solid Polymer Electrolyte Fuel Cells; SPEFC), 직접 메탄올형 (Direct Methanol Fuel Cell; DMFC), 그리고 인산형 (Phosphoric Acid Fuel Cell; PAFC)과 500 1000 ℃에서 운전하는 용융탄산염형 (Molten Carbonate Fuel Cell; MCFC)과, 고체 산화물형 (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC) 연료전지로 나누어진다. 이들의 원리 및 장치 등에 대한 설명은 여러 문헌에 잘 설명되어 있고,[1,2] 본 고에서는 고분자 전해질을 이용하는 PEFC와 DMFC에 대해서만 고찰하기로 한다.

1.3 기본 원리

화학에너지를 전기에너지로 직접 변환하는 연료전지는 연료극 (anode)에서는 수소 또는 메탄올의 산화반응이, 산소극 (또는 공기극, cathode)에서는 산소의 환원반응이 일어난다. 모든 연료전지의 기본 구조는 촉매를 담지한 연료극, 산소극 그리고 두 전극사이에 전해질막을 넣고 제조된 막-전극접합체 (Membrane Electrode Assembly, MEA)이



이진화
2003 세종대학교 응용화학과 (학사)
2002~현재 세종대학교 응용화학과 석사과정

원종옥
1986 연세대학교 화학과 (학사)
1991 University of Minnesota 화학 (석사)
1993 University of Minnesota 화학 (박사)
1994~2002 한국과학기술연구원 (책임연구원)
2002~현재 세종대학교 응용화학과 부교수

Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells

세종대학교 응용화학과 (Jin Hwa Lee and Jongok Won, Department of Applied Chemistry, Sejong University, 98 Gunja, Gwangjin, Seoul 143-747, Korea) e-mail:jwon@sejong.ac.kr

고, 전극을 외부회로와 연결하여 사용한다. MEA에서 전해질막은 촉매 작용에 따라 연료극쪽에서 발생한 수소 이온을 산소극까지 이동시키는 역할과, 연료가 공기와 직접 섞이지 않도록 격막 역할을 담당한다. 그림 1에 연료전지의 구성과 동작원리를 나타내었다.

1.3.1 PEFC

PEFC는 프로톤 전도성 고분자막을 전해질로 사용하므로, 운전 온도는 일반적으로 85 105 ℃이다. 백금계 촉매를 이용하여 수소를 산화시킨다. 다공성 전극은 백금을 담지한 carbon black에 발수성이 높은 polytetrafluoroethylene (PTFE) 분말과 함께 섞어 제조하는 방법을 통해 촉매의 이용률을 높이거나 최적화하고 있다. PEFC 반응은 간단하며 양극의 반응은 다음과 같다.

$$\text{Anode: } H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

$$\text{Cathode: } {}^1/_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$$

$$\text{Overall: } H_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow H_2O$$

위 반응은 순수한 수소를 사용하는 경우이며, 실제는 경제성과 수소 저장의 어려운 문제로 천연가스, 프로판, 알콜 등 천연자원을 개질기를 이용하여 수소로 전환하여 사용한다.

1.3.2 DMFC

DMFC는 PEFC기술에 기초해서 만들어진 연료전지로, PEFC와 비슷한 온도에서 작동한다. 메탄올과 같은 액체연료는 중량 (또는 체적)당 에너지 밀도가 높고, 천연 기체, 또는 생물자원 (biomass) 에너지로부터 쉽게 얻을 수 있는 장점이 있다. DMFC에서 메탄올 분자는 수소분자를 생성하지 않고 연료전극 촉매상에서 직접 전자를 전극에 방출하고 프로톤이 전해질막으로 방출된다. DMFC는 수소를 연료로 사용하는 PEFC에 필수적인 수소 발생용 개질기가 필요 없을 뿐 아니라, 높은 에너지 밀도로 인해 소형 - 경량의 2차 전원시스템을 만들 수 있어, 휴대기기의 전원으로서의 가능성이 높다. 다음은 DMFC의 각 전극에서의 반응이다.

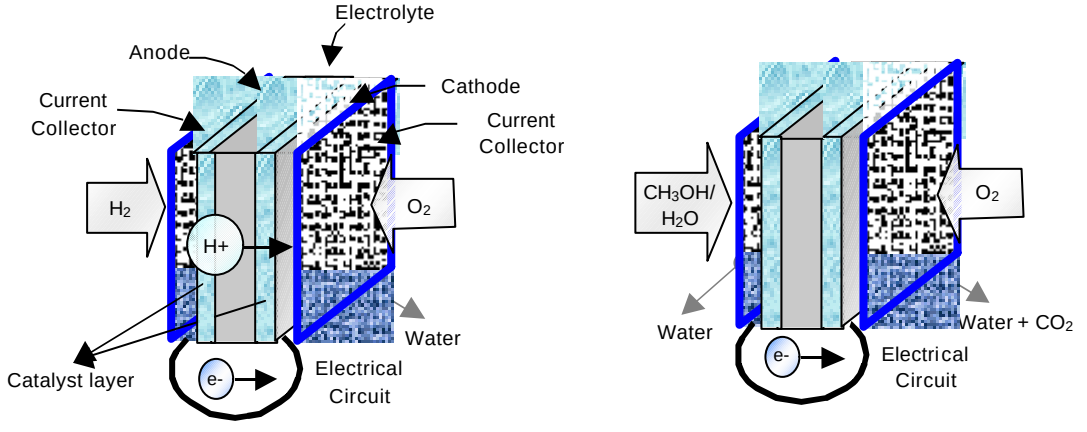
$$\text{Anode: } CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$$

$$\text{Cathode: } 3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$$

$$\text{Overall: } CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

산성 액체에서 메탄올을 흡착할 수 있는 능력을 가진 촉매는 백금 계열이 유일하나, 최근 새로운 촉매 연구가 활발하다. 전체 반응 중 여러 단계의 양성자 방출과정을 거치므로, 반응 중 CO가 생성될 수 있어, CO의 피독을 줄일 수 있는 촉매로 Pt - Ru 합금계 및 Sn, Os, W, Mo 등이 첨가된 촉매가 연구되고 있다.

한편 DMFC의 진보에 자극되어 메탄올보다 독성이 적은 dimethylether, ethyleneglycol, 수소화붕소나트륨 등 직접 연료형 연료전지가 시험 제작되고 있다.



(a) PEFC (b) DMFC

그림 1. Schematic presentation of the reactions in (a) PEFC and (b) DMFC.

2. 고분자 전해질막

2.1 전해질막의 역할

양이온 교환 능력이 있는 기능기 중 프로톤 교환막 소재로 주로 술폰산 (sulfonic acid)기가 상업적으로 많이 사용되고 있는데 이는 술폰산기가 산도가 매우 크고, C-S 결합은 산화 조건에 강한 저항성을 가지기 때문이다. 술폰산 음이온에 양이온으로 프로톤이 붙어 있으면 프로톤 교환막이 되는데, 프로톤의 전도도를 높게 유지하기 위해서는 물 분자가 함께 존재해야 한다. 물 분자 존재 시에는 막에 붙어 있는 술폰산기가 술폰산 음이온과 프로톤으로 해리되어, 마치 황산 용액 전해질에서의 프로톤처럼 농도 구배나 전기장 영향에 의해 프로톤이 이동하게 된다. 프로톤 전도도는 술폰산기의 수, 막 구조와 막 내부 물의 양에 의해 영향을 크게 받는다. 연료전지 운전 중 프로톤 교환막에서의 물의 공급처는 가습된 가스로부터 유입, 또는 산소극 반응에 의한 생성수가 있다. 이 물은 프로톤과 함께 이동하는, 즉, 전기삼투적 이끌림 (electroosmotic drag), 생성수의 확산 및 양쪽 전극간의 압력차에 의한 이동에 의해 막 내부에서 농도 구배를 보이게 되어, 운전 중에는 대체로 연료극 쪽은 탈수가, 산소극 쪽은 침수가 일어나게 된다. 막 내부에 물 분자 개수가 줄어들면 이온쌍들의 해리가 어려워지고, 따라서 이온 전도도는 감소된다. 이온 교환막에서 물의 수착 특성에 영향을 주는 인자는 여러 가지가 있다. 이온 교환기의 종류와 양, 양이온의 종류, 운전 온도 등이 주요한 인자이며, 물의 상 (액상 또는 기상), 이온 교환막의 thermal history에도 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

프로톤 교환막의 특성은 주로 이온 교환용량 (IEC: Ion Exchange Capacity) 또는 당량 중량 (EW: Equivalent Weight)으로 나타내는데 이들의 정의는 다음과 같다.

이온 교환 용량=이온 교환기의 밀리 당량수 (meq)/막 무게(g)

당량 중량=이온교환막 무게(g)/이온교환기 당량 (eq)

$$EW = (1/IEC) \times 1000$$

연료전지용 전해질로 사용되는 프로톤 교환막이 가져야 할 성질은, 높은 프로톤 전도도와 기계적 강도, 그리고 낮은 기체 투과도 및 물의 이동이다. 탈수 시에는 프로톤 전도도가 급격히 떨어지므로 탈수에 저항성이 있어야 한다. 막이 직접 겪게 되는 산화 및 환원 반응, 가수 분해 등에 대한 내성이 커야 하며, 양이온 결합력이 좋아야 하고, 균질성이 요구된다. 그리고 이와 같은 성질들은 일정 시간 동안 유지되어야 한다. 이러한 조건을 모두 만족시키는 막이 개발되어도, 이를 상업화와 연계하기 위해서는 값싸고 환경 친화적인 제조 기술 개발이 필요하다.

1960년대의 Gemini 우주선에 사용한 최초의 PEFC용 이온 교환막은 polystyrene sulfonic acid계의 탄화수소계 막이었으나 수명이 수백 시간으로 짧고 내구성이 불충분하였다. 화학적 안정성을 높이기 위하여 수많은 연구가 이루어진 결과 DuPont사에 의해 퍼플루오르술폰산 (perfloro sulfonic acid)계 양이온 교환막 (Nafion막)이 개발되었다. 이 막은 프로톤 전도도가 우수할 뿐 아니라, 불화탄소의 골격 및 술폰산기를 가지고 있어 강산이나 산화제에 내성이 강하고, 상업화되어 있어 PEFC 연구자들에 의해 가장 많이 사용되고 있다.

이 막은 술포닐플루오라이드 비닐에테르 단량체와 테트라플루오르에틸렌 (tetrafluoroethylene; TFE)과의 공중합에 의해 만들어진 레진을 필름 형태로 압출가공한 후 가수분해시켜 제조된다. 분자 수준에서 보면 SO_3^{2-}기를 갖는 친수성 영역과 소수성인 PTFE 영역이 미세 상분리가 일어난 상태로 존재한다. 물의 존재 시에 SO_3^{2-} 기가 모여 있는 1 nm 정도의 채널로 연결된 ion cluster라 불리는 친수성 부분을 통해 프로톤 등의 양이온 교환 전달이 일어나는 것으로 알려져 있다.

고분자 전해질막의 또 다른 중요한 역할은 연료(수소 또는 메탄올)와 산소를 분리시키는 것이다. 그러나 Nafion계 막의 경우 소수성 결정부분과 친수성 ion cluster 부분 사이에는 소수성이 강한 무정형 영역이 존재하여 H_2, O_2 등의 용해도가 높다. 따라서 저급알코올과 같은 용매에 의해 막의 팽윤이 쉽게 된다. 또 소수성이 강한 물질은 perfluoro carbon과의 상호작용이 강하여 한번 막 속에 들어가 이들을 배출하는 것이 매우 어렵다.

Nafion계 막의 또 다른 문제점은 합성원료나 제조공정이 복잡하여 생산비용이 높은 점이다. 따라서 비용을 낮추거나 값 싼 대체막의 개발이 바람직하다. 현재 내열성 고분자를 출발물질로 하는 새로운 막 개발이 추진되고 있으나, 화학적 안정성에 유의하여 개발하여야 한다. 예를 들면 산소극의 부반

응으로서 극히 미량이지만 과산화수소가 발생한다.

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$$

이 과산화수소가 막소재의 탄화수소를 분해한다. 특히 반응성이 높은 이온 교환기 인접 부위를 공격하면 이온 교환기기가 막에서 떨어져 이온 전도성이 낮아져 셀 성능이 떨어지게 된다. 연료전지에서 배출되는 수분이 약산성으로 되어 있는 것으로 보아 화학적 안정성이 높은 불소계 막도 분해반응이 진행되고 있음을 나타낸다.

2.2 PEFC에서 물의 관리

Nafion막을 통과하는 프로톤 전도는 산성수용액 속에서와 같은 방법으로 진행됨으로 프로톤 이동에는 충분한 물이 필요하고 프로톤은 물과 같이 이동한다. 산소극에서는 물이 생성되고 이 물의 처리 또한 필요하다. 연료전지 작동 온도를 높이는 것이 CO에 의한 백금촉매 피독의 내성을 증가시키고, 공기극 활성향상의 관점에서도 바람직하다. 한편 고온작동을 하면 기체 중 물의 분압이 높아져서 연료기체 및 산소 공급에 지장을 가져오게 된다. 이러한 이유로 고온작동에는 가압이 필요하게 되는데 이것은 시스템을 복잡하게 한다. 즉 PEFC에서는 이 수분관리가 큰 문제이다. 따라서 저가습 혹은 무가습 조건에서 작동되는 전해질 및 고온에서도 안정한 막의 개발이 시급하다. 현재 쓰이는 Nafion계 불소수지 전해질막은 내열안정성이 높아 단시간인 경우 120 ℃ 정도까지 작동이 가능하나 고온 장시간 운전을 위해 내열성이 높은 막의 개발이 바람직하다.

2.3 메탄올 Crossover

DMFC에서는 물과 잘 섞이는 연료인 메탄올도 프로톤을 따라 공기극으로 이동된다. 공기극에 도달한 메탄올 분자는 공기극에 존재하는 산소를 소비하고 최종적으로는 CO_2와 물이 되는데 이 반응에 의해 공기극의 산소농도가 저하되어 공기극 전위가 떨어진다. 이와 같은 메탄올이 전해질막을 투과하여 생기는 연료의 손실과 전지전하의 저하를 메탄올 crossover라 부른다. 이 현상을 낮추기 위하여는 메탄올을 투과하지 않는 전해질막의 개발이 필요하며 이는 DMFC개발의 최대과제의 하나이다.

Nafion과 같이 막 중에 물분자 cluster가 그물상으로 퍼져 있는 계에서는 메탄올이 투과하지 않는 막을 만드는 것은 어렵다. 막의 표면에 격막을 도입하든지, 막이 메탄올에 팽윤하지 않는 구조를 만들어 메탄올의 투과성을 억제하는 방향으로 연구가 진행되고 있다.

2.4 Micro 연료전지의 기술과제와 고분자

최소형 연료전지 또는 micro 연료전지는 칼라 TFT - LCD, CCD/CMOS 내장형 카메라, 스피커 용량의 확대, 고속 CPU 탑재가 기대되는 3세대 휴대전화, 노트북, 인터넷 PDA와 같은 휴대용 전자기기의 전원으로 주목을 받고 있다. 이는 리튬이온 2차 전지의 수배의 에너지 밀도를 갖고 있다고 계산되고 있으며 새로운 이동형 에너지 사회를 창조하는 기술로서 큰 기대를 모으고 있다. 이 기술은 초기에는 PEFC의 축소형으로 생각되었으나 전해질 재료나 연료의 다양성 (수소, 알코올류, 탄화수소류 등)으로 여러 가지 형태의 연료전지 구성이 가능하여 종래의 PEFC에 억매이지 않는 새로운 체계로서 발전하고 있다. Micro 연료전지는 상온부근에서 사용이 기대되므로 고성능은 필요하지 않고 오히려 저비용화가 주요 과제이다. 이와 같은 관점에서 비불소화 고분자의 개발 또는 유-무기계 재료의 적용 등 다양한 전해질 재료가 연구되고 있다.

2.5 미래 연료전지용 고분자 전해질의 방향

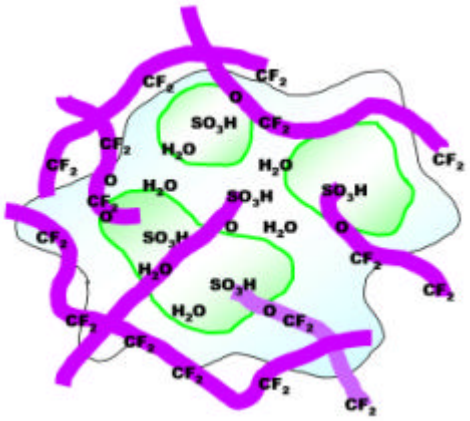
연료전지용 막에 대한 미래 소재 연구로 높은 온도에서 작동할 수 있는 막에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 높은 온도에서 연료전지를 운전하는 것은, DMFC에 있어서 촉매의 제한을 극복하고, PEFC에 있어서 CO의 피독에 대한 내성을 증가시키고, 소형화 및 가격, 그리고 연료전지 시스템의 복잡성을 극복할 수 있는 장점이 있다.

DMFC의 경우, 130 200 ℃에서 운전할 수 있다면, 연료극에서 메탄올 산화반응을 촉진시킬 수 있고, 따라서 연료전지의 효율을 증가시킬 수 있다. PEFC에서도 150 ℃ 이상에서 작동할 수 있다면, 연료 개질기에서 부가적으로 생산되는 CO에 대한 내성을 증가시킬 뿐 아니라, 연료기체의 이동이 증가되어 더 높은 효율을 얻을 수 있다. 더욱 프로톤의 이동이 물의 양과 관계가 없다면, 연료기체를 가습시키는 일이 필요 없게 되어 시스템이 간단해질 수 있다. 이렇게 높은 온도에서 작동하는데의 장점이 있지만, 아직까지 적당한 막이 없어, 개발에 제한이 되고 있다.

미래형 고분자 전해질막의 성능으로서, 1) 100 ℃ 이상의 높은 온도, 낮은 습도하에서 높은 프로톤 전도성, 2) 낮은 수소, 메탄올의 투과성, 3) 1,000

Nafion®117	m≥1;,n=2;, x=5 - 13.5; y=1000
Flemion®	m=0; n=1.5
Aciplex®	m=0,3; n=2.5; x=1.5 - 1.4
Dow membrane	m=0; n=2; x=3.6 - 10

(a)



(b)

그림 2. Chemical structure of perfluorinated polymers and ionic cluster structure of Nafion.

시간을 견디는 장시간의 열적, 화학적 내구성, 4) 낮은 환경부하 등이 요구된다. 이와 같은 고성능화와 저비용화가 가능하면 DMFC를 포함한 PEFC의 비약적인 발전과 응용분야의 확대를 가져올 수 있을 것이다.

3. 고분자 전해질막

3.1 불소계

연료전지용 고분자 전해질로 요구되는 성질을 대부분 만족시켜 가장 일반적으로 사용되고 있는 불소계 고분자막은 주로 DuPont 사의 Nafion막이다 (그림 2). Nafion 이외에도 같은 퍼플루오르술폰산계 전해질 소재가 개발되어 있지만 기본적인 분자구조는 거의 동일하다. 이온 교환기는 주로 술폰산기이고, -COOH기로 된 소재도 있다. 이들 이온 교환막의 특징은 앞 절에서도 설명한 바와 같이 물속에서 미세 상분리가 일어나 있고 (그림 2), 특히 비가교란 점이다. 표 1에 상업화되어 있는 불소계 막들에 대한 특징을 정리하였다.

3.2 부분 불소계

Ballard Power System사 에서는 *a,b,b* - trifluorostyrene 단량체와 기능기가 치환된 *a,b,b* - trifluorostyrene comonomer로부터 Ballard Advanced Materials Third Generation (BAM3G)막을 얻었다. 이 막은 EW가 375 920 사이로, 이온전도성과 수화 능력이 좋아, Nafion 117 및 Dow 막과 비슷한 cell 성능을 보이긴 했으나, 15,000 시간이상 운전에 불안전한 낮은 수명 안정도를 보였다.

그 외에도 PTFE,[3] poly(fluorovinylidene),[4] poly(ethylene - alt - tetrafluoroethylene)의[5] 표면위에 감마선 조사 등을 통해 기능기를 갖는 사슬을 그라프트시킨 막에 대한 연구가 발표되었다 (그림 3).

표 1. 상업화된 불소계 막 특성

회사	상품명	E.W.	두께 (μm)	전도도 (S/cm)	수명 (hrs)
DuPont	Nafion 120	1200	250		
	Nafion 117	1100	175	2×10^{-1} (80 ℃)	60,000
	Nafion 115	1100	125		
	Nafion 112	1100	50		
	Nafion 111	1100	25		
	Nafion 105	1000	125	-	-
Dow Chemical	Dow	800 850	125	0.114	10,000
Asahi Chemica	Aciplex - S	1000	120	0.108	5,000
Asahi Glass	Flemion	1000	50	0.14	3,000

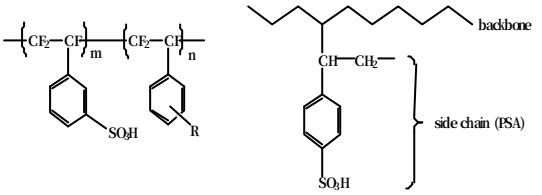


그림 3. Structure of the BAM3G polymer and radiation-grafted polymer.

3.3 비불소계

3.3.1 고분자 소재

비불소계 고분자 소재들에 대한 연구는 주로 내열성 고분자를 기본골격으로 하고 여기에 극성기를 도입하여 고분자 전해질로서의 기능을 부여한 것이다. 극성기 도입에 의해 내열성은 낮아지지만 보통 기본골격의 내열성을 반영하여 200 400 ℃의 내열성을 갖게 된다. 프로톤 전도성은 이온 교환 용량당 전도율로 생각하면 강한 전자흡인기를 가지고 있는 Nafion류에는 미치지 못하나 우수한 기계적 특성을 갖는 재료는 이온 교환용량을 높여도 고분자 전해질막으로서 기능을 나타내므로 Nafion류보다 높은 전도도를 나타내는 재료도 보고되고 있다.

a) 폴리이미드계

Sulfonated polyimide (S-PI) 막은 술폰산기를 갖고 있는 diamine과 dianhydride의 축합 반응으로부터 얻는다. (그림 4 ; S-PI).[6] 얻어진 naphthalenic계 S-PI막은 Nafion 117보다 수소 기체 투과는 3배 정도 낮으면서 Nafion과 비슷한 cell 성능을 보이지만, 3,000시간 정도의 수명 안정도를 보이고 있다. 이는 sulfonated polyimide sequence의 가수분해에 의해 사슬이 끊어져 기계적 강도가 낮아지기 때문으로 보인다.

b) 폴리페닐렌옥사이드

전기중합방법으로 치환된 phenol을 이용해 sulfonated poly(phenylene oxide) (S-PPO)가 제조된다. 이 반응에 2-allylphenol을 넣어주면 열에 의해 가교를 시킬 수도 있다. 이 막은 Nafion 117이나 Dow 막보다 더 높은 메탄올 barrier 성능을 보이고 있을 뿐 아니라 두께를 0.2 0.3 μm로 얇게 할 수 있는 장점이 있다.[7] Sulfone기가 phosphonic기로 바뀐 poly(dimethylphenylene oxide) phosphoric acid 막은 25 ℃에서 Nafion 117보다는 낮은 성능을 보이긴 했으나, 100 150 ℃에서 Nafion보다 높은 성능이 보고되었다.[8]

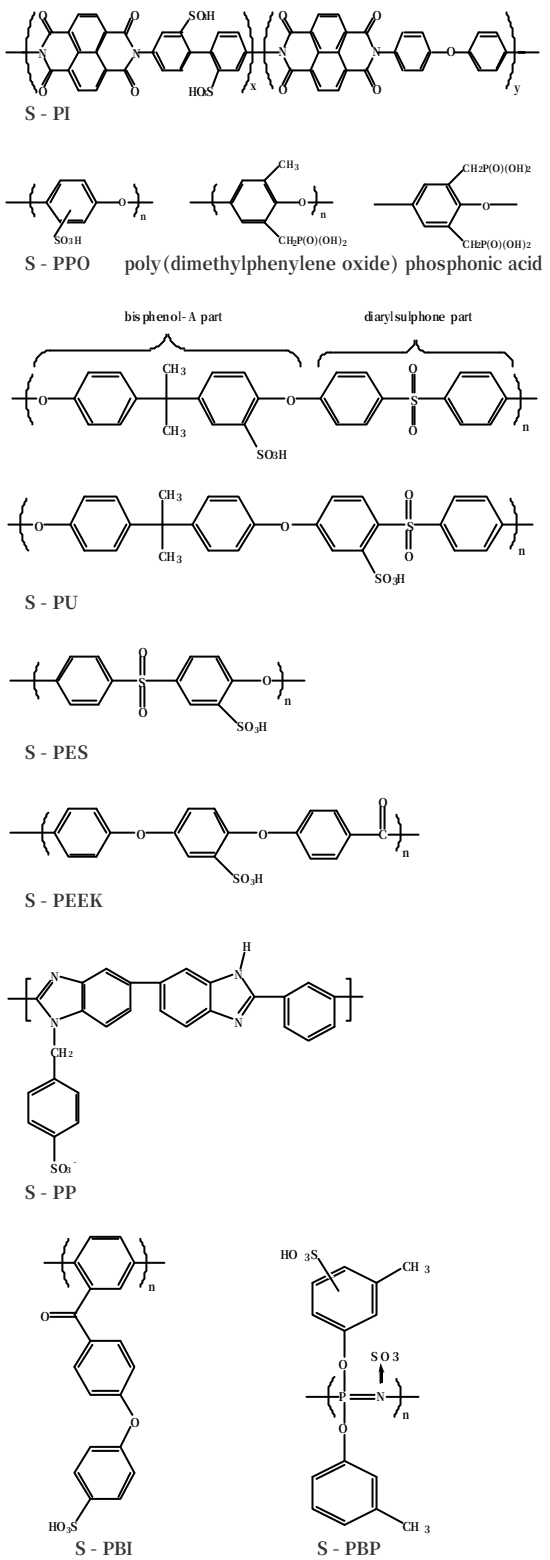


그림 4. Structures of sulfonated polymers.

c) 폴리술폰계

폴리술폰은 phenyl ring이 ether기와 sulfone (-SO_2-)기에 의해 교대로 연결된 고분자로, 상업적으로 poly(arylether sulfone) Udel® (polysulfone, PSU)와 Victrex® (polyethersulphone, PES)가 있다. 위의 고분자를 직접 술폰화하면 공정에 따라 2 종류의 sulfonate PSU (S-PSU)를 얻는다. 즉, bisphenol-A의 ether 결합의 ortho위치에 sulfonation이 되거나,[9] 가수분해의 영향을 덜 받는 diarylsulphone 위치에 sulfonation을[10] 시킬 수 있다. 전자의 경우는 30%의 sulfonation만해도 물에 녹으므로, 연료전지용 막으로의 응용가능성은 낮으나, 후자의 방법은 65%의 sulfonation이 넘어야 물에 녹으므로, 전해질막으로 사용가능성이 있다. 한편, propylidene기가 불소화되어 있는 경우와 sulfonated PES (S-PES)인 경우는 막이 물에 매우 안정하다. 원하는 이온 전도도를 갖기 위해서는 많은 양의 sulfonation이 필수적인데, sulfonation이 많이 될수록 막은 약해지게 된다. S-PES의 경우는 90%까지 sulfonation을 시켜야 Nafion의 전도도 값과 비슷해지는데, 이 경우 400%까지 팽윤이 일어나 기계적 강도가 매우 낮아진다. 이를 해결하기 위해서, 활성화된 술폰산기를 적절한 diamine을 이용해 가교시켜 50% 정도로 팽윤을 줄였으나, 전도도도 함께 감소하는 것으로 보고되었다.

d) 폴리에테르케톤

Poly(arylether ketone)은 ether와 carbonyl로 phenyl기를 연결한 고분자로, 가장 일반적인 소재로는 Victrex® PEEK™으로 알려진 polyetheretherketone (PEEK)이다. Hoechst/Aventis/Axiva사는 PEEK를 직접 sulfonation시켜 막을 얻었다. 60%의 sulfonation을 통해 실온에서 ~6×10^{-2} S/cm의 이온 전도도를 얻었고, 50 ℃에서 PEFC운전은 4,000 시간 정도의 안정도를 보였다. 기계적 강도를 높이기 위해 120 ℃에서 가교시켰더니, 30%의 술폰산기가 sulfone기로 바뀌었고 Nafion 막과 같은 정도의 기계적 강도를 얻을 수 있었다 (S-PEEK).[11]

한편, 미국 Maxdem 사는 Poly-X 2000이라는 이름으로, poly(4-phenoxy benzoyl-1,4-phenylene) (PPBP)를 sulfonation시켜 막을 제조하였다 (그림 4; S-PPBP). 이 막은 poly(p-phenylene)계 주사슬에, PEEK와 같은 곁사슬 구조를 하고 있는데, 이 막은 S-PEEK에 비해 높은 수착 특성과 프로톤 전도도를 갖고 있는데, 이는 유연한 sulfonic 기가 있는 side chain에 기인한다. 100 ℃ 이상에서도 탈수영향을 덜 받을 것으로 기대되고 있다. 이와 같이 높은 온도에서 탈수 영향을 덜 받는 특성은, 전도도가 탈수에 크게 영향을 받는 Nafion 막이나, S-PEEK에 비해 신소재로의 가능성이 매우 높다.

e) 폴리벤즈이미다졸

Powers and Serad사는 열안정성을 증가시키기 위해 polybenzimidazole (PBI)을 직접 sulfonation 시켰으나, 막이 부서지기 쉬워서 연료전지용 막으로의 응용이 어려웠다.[12] 따라서, PBI backbone에 sulfonation기를 갖는 사슬을 그라프팅 (그림 4; S-PBI) 해서[13] 막을 제조하였다. 75%의 sulfonation을 한 경우, Nafion 117과 비슷한 성능을 보이나, 막의 수착 능력이 매우 낮은 120 200 ℃에서, 수분이 없는 경우 막의 수축이 너무 커서 연료전지로의 응용은 어려웠다.

f) 폴리포스파진

Polyphosphazene은 화학적, 열적 안정성이 높은 물질이다. Sulfonated PP는 UV에 의해 가교 결합이 가능한 P=N- 기가 주쇄에 있고, 이온 교환기도 갖고 있어, 열적 안정성이 높을 뿐 아니라, 다양한 소재로의 응용 가능성이 높다. S-PP는 가교 유무에 따라, 전도도는 비슷하였는데, 프로톤 전도도가 기존 Nafion 117보다 30% 정도 낮은 문제점이 있고, 76 ℃에서 메탄올에 녹는 문제점이 있다. 비록 가교된 S-PP가 173 ℃까지 안정하긴 하나, 막 자체로 120 200 ℃ 사이의 운전에는 적합하지 않았다.[14]

g) Triblock copolymers

Kraton (shell Chemical Co)이라고 알려진 styrene/ethylene-butadiene-styrene triblock copolymer (SEBS)를 이용하여 DAIS사에서 막을 개발하였다.[15] Styrene기의 50 mol% 정도의 sulfonation에서 Nafion과 비슷한 성능을 보였으나, 60 ℃에서 2,500시간, 실온에서 4,000시간의 수명이 기대된다. 비록 Nafion의 미세 구조와 비슷하게 나노미터 크기의 이온 교환 채널의 구조가 형성되기는 했으나, 비가교 소재이므로, 물, 메탄올에 팽윤되는 경향이 크다. 이를 막기 위해 비슷한 구조이지만 화학적 가교가 용이한 poly(styrene-butadiene-styrene) (SBS) triblock copolymer를 사용하여 먼저 막을 가교시킨 후 술폰산기를 도입한 경우, 메탄올 투과

도가 10배 이상 감소되지만, 전도도는 Nafion과 비슷한 값을 보이는 막이 개발되었다.[16]

h) 비수계 고분자

물이나 다른 용액 매질이 필요 없이 무수 상태에서 고분자 자체로 전도성을 갖는 고분자에 대한 관심이 높아짐에 따라, 물의 역할을 할 수 있는 소재들을 물 대신에 사용하거나, 직접 고분자 사슬에 화학적으로 도입하여 비수계 막 제조를 하고 있다.[17]

물과 같이 amphoteric성질을 갖고, 액체상태에서 self-dissociation을 통해 어느 정도 전도성을 보이는 imidazole, pyrazole, benzoimidazole들을 사용하는데 이들이 프로톤에 미치는 영향은 물이 프로톤에 미치는 영향과 비슷하다. 게다가 이들은 물보다 100 ℃ 이상의 온도에서도 안정하고 물과 같은 전도도를 보이고 있다. Nafion과 imidazole 용액으로부터 얻은 막은 낮은 온도에선 물에 평형된 Nafion보다는 전도도가 낮았으나, 높은 온도에서는 거의 같은 정도의 전도도를 보였다.[18] Nafion의 SO_3H와 imidazole과의 상호 작용은 자세히 밝혀지지 않았으나 넣어준 양의 농도, 온도, 산의 종류에 따른 의존성을 보였다. S-PEEK에 imidazole을 도입한 막은 200 ℃에서 2×10^{-2} S/cm 전도도를 보였다.[19] 이에 자극받아 imidazole과 같은 대체 용매를 고분자에 직접 부착시키는 연구가 주로 행해지고 있다.

P4VI, P4VI-*co*-2-acrylamino-2-methylpropanesulfonic acid에 직접 imidazole을 첨가하여 연구한 결과, 이 막을 통과하는 프로톤 전도도는 그렇게 높지 않은 결과로부터 용매역할을 하는 소재뿐 아니라, 전체 막의 구조 등도 프로톤 전도도 향상에 고려해 주어여 함을 보인다.

Imidazole이 PEO에 부착된 모델 실험을 통해 전도도는 막의 유리전이온도에 의존함을 보였다. 즉 imidazole의 volume fraction에 의존하지만, doping시키면 전도도가 상승함을 보인다.[20] 이상의 고분자막들에 대한 특성을 표 2에 정리하였다.

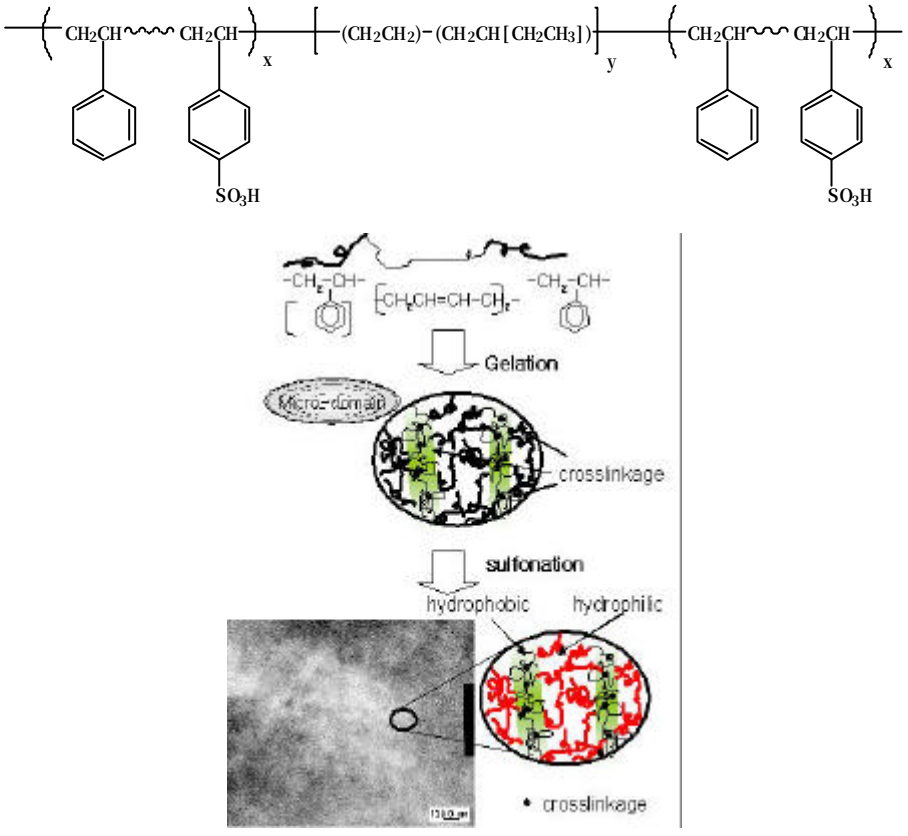


그림 5. Chemical structure of sulfonated SEBS and sulfonation process of crosslinked SBS.

표 2. 비수계 고분자 개발 동향

Polymer membrane	Developer	Temperature ℃	Conductivity S/cm	Durability hrs
S-PPO	Polymer Research Institute, NY State Univ. USA	100 150	< 0.1	-
S-PEEK	Axiva, Germany	25 130	0.06 (25 ℃)	4000
S-PSf	CNR-TAE-Institute Transformation and Storage of Energy, Italy	25 160	0.04 (80 ℃)	-
S-PPBP	Maxdem Inc. USA	50 130	0.09 (80 ℃)	200

3.3.2 복합 소재

연료전지용으로 새로운 고분자 전해질막 소재에 대한 연구는 복합막으로 그 성능을 개선시키고자 하는 방향으로 진행되고 있다. 복합막은 주로 유기나 무기물질의 복합을 통해 메탄올 crossover를 막거나, 고온에서도 사용할 수 있는 비수계 막 개발로 연구가 집중되어 있다.

a) Macrocomposite

메탄올 crossover를 막기 위해 Nafion 막 사이에 25 μm두께의 palladium foil을 넣어 복합막을 제작하여[21] 메탄올의 투과를 낮추었으나, 비용 및 공정에 있어서 낮은 경제성으로 연료전지 성능 시험 결과는 발표되지 않고 있다.

막의 표면위에 얇은 barrier물질을 코팅하여 메탄올 crossover를 막는 시도도 수행되었다.[22,23] 그러나 중합을 통해 얻어진 표면의 얇은 막 소재와 지지막 소재가 다른 경우, 물이나 메탄올 용액 속에서 서로 다른 팽창률을 보여 crack을 발생시키는 문제점이 있다.

W. L. Gore and Associates, 사에서 개발하여 Gore-Select라는 상품명으로 팔리고 있는 막은, 전도도를 향상시키면서 기계적 강도를 높이려고 woven이나 non-woven matrix에 프로톤 전도성 소재를 interpenetrate시킨 복합막, 즉 불소계 이오노머를 비슷한 성질의 woven PTFE web에 침윤시켜 막을 제조하였다. 불소계 이오노머 막에 비해 PTFE 비율이 높아 이온 전도도가 나쁘고, PTFE 망사와 불소계 고분자 사이의 결합력이 낮아 결함 (defect)이 발생하기는 하지만, 두께가 5 20 μm로 매우 얇은 장점이 있다. 두께가 얇으면 저항이 줄어, 전도도는 높아지는 장점이 있으나, 아주 소량의 오염물질에 대해서 민감한 문제점이 있다.

b) 유기/무기 복합막

열안정성을 높이기 위한 시도로, 유연한 고분자와 열에 안정한 무기계 소재의 복합화 연구가 활발하다. 일반적으로 프로톤 전도성을 부여하기 위해 막 제조 후에 산으로 dope를 하거나, 전도성 성질을 띄는 고분자나 무기계 소재를 섞어 막을 제조하고 있다.

Silane이 첨가된 PEO precursor를 축합-가수분해를 통해 sol-gel 방법으로 PEO에 SiO_2가 첨가된 복합막을 만들었다.[24] Monododecylphosphate (MDP, 산성 유화제), phosphotungstic acid (PWA, heteropolyacid)와 같은 산에 dope하여 제조된 PEO/SiO_2막은, 160 ℃에서 프로톤 전도도가 1×10^{-4} S/cm이고, 막 내부에 나노미터 크기의 무기 SiO_2가 있어, 열적 안정성도 매우 높다. 물론 전도도는 가습 및 dope해 준 산의 농도에 비례하긴 하지만, dope되는 산은 PEO의 주사슬과 상호작용이 커서, 막 내부에 dopant가 고정-유지되어 매우 안정한 전도도를 나타내고 있다. 단지 단점은 아직까지는 높은 온도의 연료전지에 적용하기에는 전도도가 낮은 한계가 있다.

H_2SO_4에 dope된 SiO_2/poly(vinyl difluoride) (PVDF) (10%/15%) 복합막은 0.21 S/cm의 높은 이온 전도도를 보였다.[25]

Staiti 등은 PWA가 흡수된 silica와 PBI를 섞어 막을 제조하였다. 막은 30 μm 두께로 높은 인장 강도를 보여주었다. 끓는 물에서 화학적으로 안정했고, 공기 중에서는 400 ℃까지 안정함을 보였다. 60 wt%의 PWA/SiO_2를 포함한 PBI 막은 100 ℃ 100% 상대 습도에서 0.3 S/cm의 전도도를 보였고, 90 150 ℃, 100% 상대 습도에서는 0.15 S/cm의 전도도를 보였다.[26] Silicotungstic acid와 silica, PBI의 조성을 달리한 무기/유기 복합막은, 50 wt%가 함유된 경우, 160 ℃, 상대 습도 100%에서 0.12 S/cm를 나타내었고, H_2PO_4처리 후에는 0.22 S/cm까지 증가됨을 보고하였다.[27]

전도성이 있는 고분자와 무기계 복합막으로 poly(benzylsulfonic acid) siloxane이 개발되었다.[28] 이 막은 25 ℃에서 1.6×10^{-2} S/cm를 보이고, 250 ℃에도 안정하였으나, 기계적 강도가 낮은 단점이 있다.

S-PSU와 프로톤 전도성 능력이 있는 phospho-antimonic acid와의 복합막도 개발되었다.[29] 비슷한

조건에서 Nafion 117에 필적하는 성질을 보이나, 80 ℃에서 PEFC의 Nafion의 80% 정도에 미쳤고, 수명 안정성의 문제점도 안고 있다.

Polyvinylidene fluoride (PVDF), sulfonated polystyrtene-*co*-divinylbenzene (PS-*co*-DVB)와 antimonic acid,[30] 또는 sulfonated polystyrene과 phosphato-antimonic acid와의[31] 복합막들은 Nafion에 버금가는 전도도를 보이긴 하지만, 탈수되었을 때 전도도가 떨어지는 것이 여전히 문제점으로 남아 있다.

Tricoli는[32] Nafion에 caesium을 넣어주어 메탄올의 투과를 막는다는 성질을 밝혔다. 이와 비슷하게 Watanabe 등은 self-humidifying할 수 있는 나노미터 크기의 Pt 이나 금속 산화물을 막에 넣어 복합막을 만들어 외부에서 가습을 해주지 않아도 되는 PEFC cell 성능을 보여주었다.[33] Silica를 Nafion막에 3% 정도 넣어주어 145 ℃에서 DMFC 성능을 발표하였고, 이태리의 CNR-TAE-Institute Transformation and Storage of Energy에서 DMFC의 성능을 실험한 결과, 140 ℃에서 0.1 S/cm의 전도도를 갖고 1,000시간 동안 운전이 가능하여, 높은 온도에서도 막은 수화되어 있음을 알 수 있었다.[31] 무기계 proton conductor, $Zr(HPO_4)_2$도 불소계막에 *in situ*로 침전시켜 전기적으로,[34] 화학적으로[35] 막을 제조하여 보고되었다.

c) Acid/Base Complex

고온에서 사용할 수 있는 막을 개발하기 위해서는 물에 의존해서는 안 되므로 물의 역할을 할 수 있으면서 프로톤의 용매로 작용을 할 수 있는 강한 산을 complex시키는 개념으로 시도되었다. 그러나 일반적으로, 고분자에 complex된 작은 산이나 염기 물질은 운전 중에 complexation이 떨어져 나갈 가능성을 배제할 수 없다.

DuPont에서는 Nafion막에 1-butyl, 3-methyl imidazolium trifluoromethane sulfonate와 같은 molten acid salt (BMITf)를 dope시켰다. 이 막은 180 ℃에서 0.1S/cm의 높은 프로톤 전도도를 나타내었다.[36] Savinell 등은 11 M의 Phosphoric acid에 Nafion 117 막을 dope시켜, 175 ℃에서 5×10^{-2} S/cm의 전도도를 얻기도 했다.[37]

인산은 약산으로 (pKa=2.16) self-dissociation을 통해 자체 전도도가 매우 높고 인산의 수소결합을 하는 성질은 다른 많은 고분자들과 블렌드를 하는데 장점이다. H_3PO_4의 42 ℃에서 녹으며 수소결합을 통해 basic site기 (ether, amine, imido기)를 갖고 있는 고분자와 상호작용을 해서 homogeneous한 상을 만들 수 있다. PEO,[38] PEI,[39-41] Nylon,[42] PAAM,[43] P4VI,[44] PVP,[45] PVI와의[46] complex가 시도되고, 전도도는 여러 조건에서 311 K에서 10^{-5} 10^{-1}까지 얻었으나, 대부분 소재들은 화학적, 기계적으로 불안정할 뿐 아니라, 높은 온도에서 H_3PO_4의 함유에 제한이 있어왔다. 새로운 고분자 소재인 양이온 polyelectrolyte인, poly(diallydimethylammonium-dihydrogenophospatic) PAMA+$H_2PO_4^-$를 고분자막 소재로 사용하여, H_3PO_4와 블렌드하면 PAMA+$H_2PO_4^-$/H_3PO_4막으로 150 ℃에서도 안정하고 100 ℃에서도 10^{-2} S/cm까지 도달하는 막을 얻을 수 있었다.

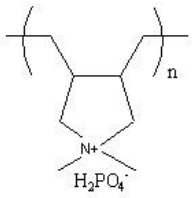
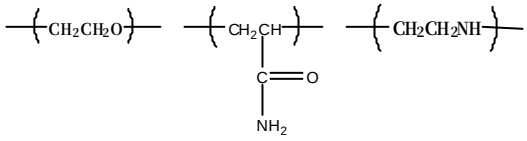
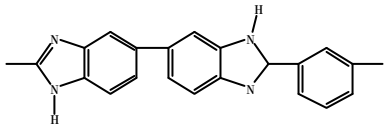


표 3. H_3PO_4가 도입된 막의 특성

system	H_3PO_4/repeat unit	conductivity (S/cm)	Ref.
H_3PO_4	infinity	0.28 (100℃)	47
PEO	0.42	3×10^{-4} (50℃)	38
PAAM	2	8×10^{-3} (40℃)	43
PBI	5	4×10^{-2} (190℃)	46
	4.5/16	5×10^{-2} (165 ℃)/0.13 (160 ℃)	49
	5	1.9×10^{-2} (175 ℃)	50
P4VI	1.5	3×10^{-3} (100 ℃)	51
Nylon	1.8	1×10^{-3} (70 ℃)	42
PEI	0.5	3×10^{-3} (100 ℃)	39
	2	1×10^{-3}	41
PAMA.$H_2PO_4^-$	2	1×10^{-2} (100 ℃)	52



PEO PAAM PEI



PBI

표 3에 base polymer와 산과의 complex에 대한 결과를 정리하였다.

한편 dope 되는 산의 종류에 따라서도 다른 특성을 보인다. 고분자 반복 단위당 complex된 산의 몰수가 1보다 낮은 경우는 sulfuric acid와 complex된 PEI,[39] Nylon,[42] P4VI,[53] PBI 들은[54] phosphoric acid와 complex된 고분자보다 높은 전도도를 보이나, 그 비가 1.8 이상인 경우는 phosphoric acid와 complex된 고분자가 더 높은 전도도를 보인다. 반면에 할로겐산과 compex시킨 것은 모두 낮은 전도도를 보인다 [Nylon/HX, X=Cl, Br, I,[42] PBI/HBr[54]].

1995년 처음 발표된 PBI와 phosphoric acid와의 complex가 개발되었는데, PBI는 pKa=5.5인 basic polymer로 T_g가 430 ℃ 정도로 열역학적으로 매우 안정한 고분자이다. 순수한 PBI는 전도도가 10^{-12} S/cm로 낮으나, H_3PO_4와의 블렌드를 통해 Nafion에 버금가는 전도도 및 가격 경쟁력을 갖고 있다. 한편 대부분 조건에서 PBI/H_3PO_4 complex의 electroosmotic drag coefficient는 0이므로 (Nafion는 0.6 2) 메탄올 투과도가 25배정도 감소하여 DMFC응용에도 기대가 되고 있다. Celanese에서 독점적으로 200 ℃ 운전용 PBI/H_3PO_4 복합소재를 사용한 MEA만을 판매하고 있다.

PBI에 H_3PO_4, H_2SO_4, HBr 등을 incorporation 시키면, 고분자 반복단위당 산의 몰수가 증가할수록 막의 팽윤이 일어나게 되고 따라서 전도도는 증가하나 기계적 강도 및 안정도는 감소된다. 일반적인 최적비는 3.5 7.5 H_3PO_4/PBI 반복 단위이다.[55] 이 막은 130 ℃에서 2×10^{-2} S/cm, 190 ℃에서 5×10^{-2} S/cm의 수소이온 전도도를 보인다.[56] 다음의 표에 PBI를 기본으로 제작된 막의 결과를 표 4로 나타내었다.

d) 고분자 블렌드

술폰산기를 갖고 있는 poly(thiophenylenesulfonic acid) (PTPSA), 또는 polyperfluorooctane sulfonic acid와, base 고분자인 PEO,[58] poly(alkylene carbonates), poly(propylenecarbonate)와[59]의 블렌드들은 매우 낮은 습도에서도 높은 전도도를 보여주어 높은 온도에서 작용하는 연료전지 막으로의 응용 가능성을 제시하였다.

S-PEEK 또는 S-PSU와 같은 산기를 갖고 있는 고분자와 PBI와 같은 염기성기를 갖은 고분자와의 블렌드는, 분해온도가 각각 270, 350 ℃이고, 70 ℃에서 PEFC성능은 Nafion 112와 거의 대등하나 안정성은 300 시간으로 낮았다. 그러나 메탄올 투과도는 각각 15배, 8배로 낮아 DMFC용 막의 가능성은 보여주었다.[60]

S-PPO와 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)와의 블렌드는[61] 45 ℃에서 Nafion 112보다 더 높은 cell 성능을 보이고 있지만, 200시간 정도의 낮은 운전 안전성을 보이고 있다. 하지만 좋은 flexibility, 기계적 안정성 그리고 물에서의 낮은 팽윤으로 낮은 온도에서 운전하는 연료전지 소재로 사용 가능하다. 표 5에 고분자 블렌드의 특성을 정리하였다.

4. 연료전지를 위한 고분자의 역할

지금까지 연료전지용 프로톤 전도성 막 고분자 소재에 대해 소개하였다. 위에 기술한 것처럼 새로운 프로톤 전도성 고분자막의 전기 화학적 특성이나 연료전지의 특성은 현재로서는 불소수지계 전해질막에 필적하고 있으나 라디칼에 대한 안정성이나 연료전지에 응용했을 때의 장기 안정성에 대하여는 충분한 정보가 없다. 앞으로는 보다 실용에 가까운 수준에

표 4. PBI를 사용한 연료전지 시험결과

system	Fuel (humidification)	catalyst (mg/cm^2)	Membrane thickness (μm)	Power density (W/cm^2)	Temp. ℃	ref.
immersed 11M H_3PO_4	H_2(48℃℃) O_2 (28℃)	0.5 Pt	80 100	0.25 (0.7 A/cm^2)	150	53,56
5 H_3PO_4/rep.unit	MeOH reformate (r.t.) O_2 (no humid)	0.45 Pt	80 110	0.49	200	
6.2 H_3PO_4/rep.unit DMFC	H_2 (no humid) O_2(no humid)	0.45 Pt	-	0.55 (1.2 A/cm^2)	190	55
	MeOH/H_2O O_2/air (r.t)	4.0 Pt-Ru 4.0 Pt	80	0.1	200	57

표 5. 고분자 블렌드의 특성

System	- SO_3H/ rep. unit	Water Content	T_g (℃)	Proton Conductivity at 150 ℃	ref
1:2 (PTPSA:PEO)	0.1	< 0.5%	5	1×10^{-3}	62
3:1 (PTPSA:PTMC)	1.5	≥ 1.4 %	9	1.7×10^{-3}	59
3:1 (PTPSA:PPC)	1.3	≥ 1.4%	8	3.3×10^{-4}	59

PTMC: poly(tetramethylethecarbonate). PPC: poly(propylenecarbonate). PEO: poly(ethylene ether).

서의 평가와 탄화수소계 전해질의 특성을 살린 발전을 기대한다.

한편 연료전지에 있어서 전해질막 외에도 고분자의 역할은 막과 촉매층사이의 접촉 저항을 낮추는 일로 성능 증가를 위해 매우 중요하다. 접촉 저항을 줄여주어야 하는 이유는 연료극에서 생성된 프로톤이 고분자 전해질막으로 쉽게 이동을 해서 프로톤 전도도를 증가시켜 궁극적으로는 연료전지 전체의 효율을 높이기 위해서이다. 이를 위해 프로톤을 전달할 수 있는 고분자 소재가 촉매층에 도입되고 있으나, 촉매의 활성을 방해하지 않으면서도, 특성이 다른 프로톤 전해질막과의 접착을 유지해야 하는 역할을 해야 한다. PEFC의 성능 개선을 위해 전극과 분리판의 계면에서 일어나는 접촉 저항을 줄여주기 위한 연구가 수행되어진 바 있다. 직경 5 μm의 장치를 이용하여 표면의 거칠기를 Ra=0.1 10 μm가 되도록 만들어 주고 (이 범위 밖에서는 접촉 저항이 증가함) 산처리를 해줌으로써 접촉 면적을 증가시킴으로 접촉 저항을 줄여주었다.[63] 이와 같이, 사용되는 소재의 특성 증가뿐 아니라, cell을 제조하는 방법에 있어서의 소재 특성의 최적화를 위해서는, 각 소재에 대한 충분한 이해 및 응용이 전제되어야 할 것이다. 이를 위해서는 소재 연구자와 시스템을 제작하는 연구자들간의 긴밀한 연계를 통해서만이 가능할 것이다.

참고문헌

1. M. F. H. Schuster and W. H. Meyer, *Annu. Rev. Master. Res.,* 33, 233 (2003).
2. M. Hogarth and X. Glipa, *Fuel Cell Today,* and reference therein (2001).
3. A. G. Guzman-Garcia, P. N. Pintauro, M. W. Verbrugge, and E. W. Schneider, *J. Appl. Electrochem.,* 22, 204 (1992).
4. S. D. Flint and R. C. T. Slade, *Solid State Ionics,* 97, 299 (1997).
5. F. N. Buchi, B. Gupta, O. Haas, and G. G. Scherer, *Electrochim. Acta,* 40, 345 (1995).
6. S. Faure, N. Cornet, G. Gebel, R. Mercier, M. Pineri, and B. Sillion, *in Proceedings of the Second International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems,* O. Savadogo and P. R. Roberge, eds., Montreal, Canada, July 6-10, 818 (1997).
7. A. K ver and K. Potje-Kamloth, *Electrochim. Acta,* 43, 2527 (1998).
8. R. Bouchet and E. Siebert, *Solid State Ionics,* 118, 287, (1999).
9. R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer, and R. Mulhaupt, *J. Membrane Sci.,* 83, 211 (1993).
10. J. Kerres, W. Gui, G. Engenberger, D. Bevers, W. Schnurnberger, A. Fisher and H. Wendt, *in Proceedings of the 11th Hydrogen Conference,* T. N. Veziroglu, C. J. Winter, J. P. Baselt, and G. Kreysa, eds., Stuttgart, Germany, June 23-28, 1951 (1996)
11. T. Soczka-Guth, J. Baurmeister, G. Frank, and R. Knauf, *Internation Patent WO* 99/29763 (1999)
12. T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata, *Solid State Ionics,* 106, 219 (1998).
13. X. Glipa, M. El. Haddad, D. J. Jones, and J. Roziere, *Solid State Ionics,* 97, 323 (1997).
14. Q. Guo, P. N. Pintauro, H. Tang, and S. O'Connor, *J. Membrane. Sci.,* 154, 175 (1999).
15. S. G. Ehrenberg, J. M. Serpico, G. E. Wnek, and J. N. Rider, U.S.Patent 5,468,574 (1995).
16. J, Won, H. H. 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).
17. K. D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth, and J. Maier, *Electrochim. Acta,* 43, 1281, (1998).
18. C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, *J. Power Sources,* 103, 1 (2001).
19. K. D. Kreuer, *Solid State Ionics,* 97, 1 (1997).
20. W. Munch, K. D. Kreuer, W. Silvestri, J. Maier, and G. Seifert, *Solid State Ionics,* 145, 437 (2001).
21. C. Pu, W. Huang, K. L. Ley, and E. S. Smotkin, *J. Electrochem. Soc.,* 142, L119 (1995).
22. J. Won, S. W. Choi, Y. S. Kang, H. Y. Ha, I. H. Oh,

H. S. Kim, K. T. Kim, and W. H. Jo, *J. Membrane Sci.*, 214, 245 (2003).
23. M. Walker, K. M. Baumgartner, M. Kaiser, J. Kerres, A. Ullrich, and E. R uchle, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 67 (1999).
24. I. Honma, Y. Takeda, and J. M. Bae, *Solid State Ionics*, 120, 255 (1999).
25. E. Peled, T. Duvdevani, and A. Melman, *Electrochem. Solid State Lett.*, 1, 210 (1998).
26. P. Staiti, M. Minutoli, and S. Hocevar, *J. Power Sources*, 90, 231 (2000).
27. P. Staiti and M. Minutoli, *J. Power Sources*, 94, 9 (2001).
28. I. Gautier - Luneau, A. Denoyelle, J. Y. Sanchez, and C. Poinsignon, *Electrochim. Acta*, 37, 1615 (1992).
29. B. Baradie, C. Poinsignon, J. Y. Sanchez, Y. Piffard, G. Vitter, N. Bestaoui, D. Foscallo, A. Denoyelle, D. Delabouglise, and M. Vaujany, *J. Power Sources*, 74, 8 (1998).
30. M. L. Lopez, V. Compan, J. Garrido, E. Riande, and J. L. Acosta, *J. Electrochem. Soc.*, 148, E372 (2001).
31. P. L. Antonucci, A. S .Ariso, P. Creti, F. Ram - munni, and V. Antonucci, *Solid State Ionics*, 125, 431 (1998).
32. V. Tricoli, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 3798 (1998).
33. M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, and M. Emori, *in the Electrochimical Society Extended Abstracts, 94*, Miami Beach, Fl. October 49 - 14, abstract, 606, p. 946 (1994).
34. R. P. Hamlen, U.S.Patent, 5,849,428 (1998).
35. W. G. Grot and G. Rajendran, U. S. Patent, 5,919,583 (1999).
36. M. Doyle, S. K. Choi, and G. Proulx, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 34 (2000).
37. R. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, K. Lux, M. Litt, and C. Rogers, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 146 (1994).
38. P. Donoso, W. Gorecki, C. Berthier, F. Defen - divi, C. Poinsignon, and M. B. Armand, *Solid State Ionics*, 28, 969 (1988).
39. M. F. Daniel, B. Desbat, F. Cruege, O. Trinquet, and J. C. Lass gues, *Solid State Ionics*, 28, 637 (1988).
40. R. Tanaka, H. Yamamoto, S. Kawanura, and T. Iwase, *Electrochim. Acta*, 40, 2421 (1995).
41. R. Tanaka, H. Tananoto, A. Shono, K. Kubo, and M. Sakurai, *Electrochim. Acta*, 45, 1385 (2000).
42. J. Grondin, D. Rodriguez, and F. C. Lass gues, *Solid State Ionics*, 77, 70 (1995).
43. D, Rodriquez, C. Jegat, O. Trinquet, J. Grondin, and J. C. Lass ques, *Solid State Ionics*, 61, 193 (1993).
44. H. E. Darling, *J. Chem. Eng. Data*, 9, 421 (1964).
45. J. Sun, L. R. Jordan, M. Forsyth, and D. R. Macfarlane, *Electrochim. Acta*, 46, 1703 (2001).
46. S, M. Aharoni and A. J. Signorelli, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 2653 (1979).
47. D. T. Chin and H. H. Chang, *J. Appl. Electrochem.*, 19, 95 (1989).
48. S. M. Aharoni and A. J. Signorelli, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 2653 (1979).
49. T. A. Zawodzinski, Jr., T. E.Springer, J. Davey, R. Jestel, and C. Lopez, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 1981 (1993).
50. M. Weber, J. T. Wang, S. Wasmus, and R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 158 (1996).
51. H. E. Darlink, *J. Chem. Eng. Data*, 9, 421 (1964).
52. S. M. J. Zaidi, S. F. Chen, S. D. Mikhailenki, and S. Kaliaquine, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 3, 27 (2000).
53. H. Pu, W. H. Meyer, and G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys*, 202, 1478 (2001).
54. X. Glipa, B. Bonnet, B. Mula, and D. J. Jones, Roziere, *J. Mater. Chem.*, 9, 3045 (1999).
55. Q. Li, H. A. Hjuler, and N. J. Bjerrum, *J. Appl. Electrochem.*, 31, 773 (2001).
56. J. S. Wainright, J. T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, and M. Litt, *J. Electrochem. Soc.*, 142, L121 (1995).
57. A. Heinzel and V. M. Barragan, *J. Power Sources*, 84, 70 (1999).
58. K. Miyatake, K. Fukushima, S. Takeok, and E. Tsuchida, *Chem. Mater.*, 11, 1171 (1999).
59. M. Rikukawa and K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.*, 25, 1463 (2000).
60. M. Walker, K. M. Baumgartner, M. Kaiser, J. Kerres, A. Ullrich, and E. Rauchle, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 67 (1999).
61. I. Cabasso, Y. Yuan, and C. Mittelsteadt, U.S.Pattent 5,989,742 (1999).
62. J. S. Cho, Y. Hayashino, K. Miyatake, and S. Takeoda, *E. Tsuchida, Chem. Lett.*, 1, 44 (2000).
63. US 6,348,279 B1.