

차세대 에너지 소자용 고분자 전해질

고주환 · 박정태 · 김종학

1. 서론

최근 화석연료의 고갈과 지구온난화 등의 환경과피 문제로 인해 차세대 청정 에너지원의 확보가 국가적인 주요 현안으로 대두되고 있다. 여러 가지 대체 에너지 중 연료전지와 태양전지 소자는 환경 파괴를 일으키지 않는 무한정, 무공해 기술로써 다른 발전방식과는 달리 대기 오염, 소음, 발열, 진동 등의 공해가 전혀 없는 깨끗한 에너지원이다. 또한 연료의 수송과 발전설비의 유지관리가 쉬우며, 수명이 길고, 설비규모의 선택과 설치공사가 쉬운 장점이 있다.

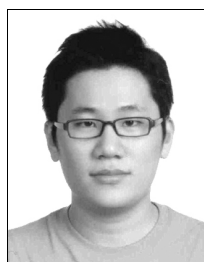
최근들어 고분자 전해질을 활용한 차세대 에너지 전지 소자에 관한 연구 개발이 많은 관심을 받고 있다. 이는 고분자 전해질 재료의 독특한 특징인 저렴한 가격, 재료의 유연성, 용이한 가공성, 전지의 안정성 등의 장점 뿐만 아니라 전지 소자를 보다 가볍고 얇게 만들 수 있는 특징 등에 기인한다. 본 원고에서는 고분자 전해질의 기본 개념, 종류 및 특성 등을 살펴보고, 그 후 전지 소자 설계에 필요한 나노기술의 중요성에 대해 언급한 후, 최종적으로 차세대 에너지 전지 소자인 연료전지 및 태양전지의 응용에 대해 알아보도록 한다.

고분자 전해질(polymer electrolyte)은 크게 두 가지 종류로 구분될 수 있다. 첫째는 산소(O), 질소(N), 황(S) 등의 헤테로 원소를 함유하고 있는 고분자에 전해염을 첨가하여 해리된 염의 이온들이 고분자 내에서 이동할 수 있는 고분자 전해질(Type I, polymer-salt complex)이며, 이러한 종류의 고분자 전해질은 리튬전지 및 태양전지에 응용되고 있다. 또 다른 고분자 전해질은 고분자 사슬내에 술포산(SO_3H), 인산(PO_4H_2), 탄산그룹(COOH), 암모늄그룹(NH_4^+)과 같이 양이온 또는 음이온으로 하전된 고정이온을 포함하고 있는 고분자 소

재(Type II, polyelectrolyte)로서 이는 연료전지 등에 응용되고 있다.

2. 고분자 전해질 Type I: Polymer-Salt Complex

고체 고분자 전해질에서의 이온전도도는 1975년 Wright 그룹에서 poly(ethylene oxide) (PEO)와 알칼리 염의 착체를 제조함으로써 처음 발견되었다.¹ 그 후 1978년 Armand 등에 의해 고분자 전해질의 리튬전지 및 전기화학에의 응용이 시작되었다.² Type I의 고분자 전해질은 크게 용매나 작은 분자가 전혀 포함되지 않은 고체 고분자 전해질(solid polymer electrolyte)과 가소화된 고분자 전해질(plasticized polymer electrolyte)로 나눌 수 있다. 전자는 고분자와 금속염으로 구성됨에 반해, 후자는 고분자, 염 그리고 가소제로 구성된다. 이러한 고분자 전해질은 1) 실제 전지의 적용 온도 범위 내에서 유연하면서 높은 이온전도도를 나타내며, 2) 화학적/전기화학적으로 안정하고, 3) 전극과 친화력이 있어야 한다.



고주환

2007 연세대학교 화공생명공학과(공학사)
2007~ 연세대학교 화공생명공학과(석사과정)
현재



김종학

1998 연세대학교 화공생명공학과(공학사)
2000 연세대학교 화공생명공학과(공학석사)
2003 연세대학교 화공생명공학과(공학박사)
2005 MIT 재료공학과 박사후 연구원
2005~ 연세대학교 화공생명공학과 조교수
현재

Polymer Electrolytes for Next Generation Energy Devices

연세대학교 화공생명공학과(Joo Hwan Koh, Jung Tae Park, and Jong Hak Kim, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea)
e-mail: jonghak@yonsei.ac.kr

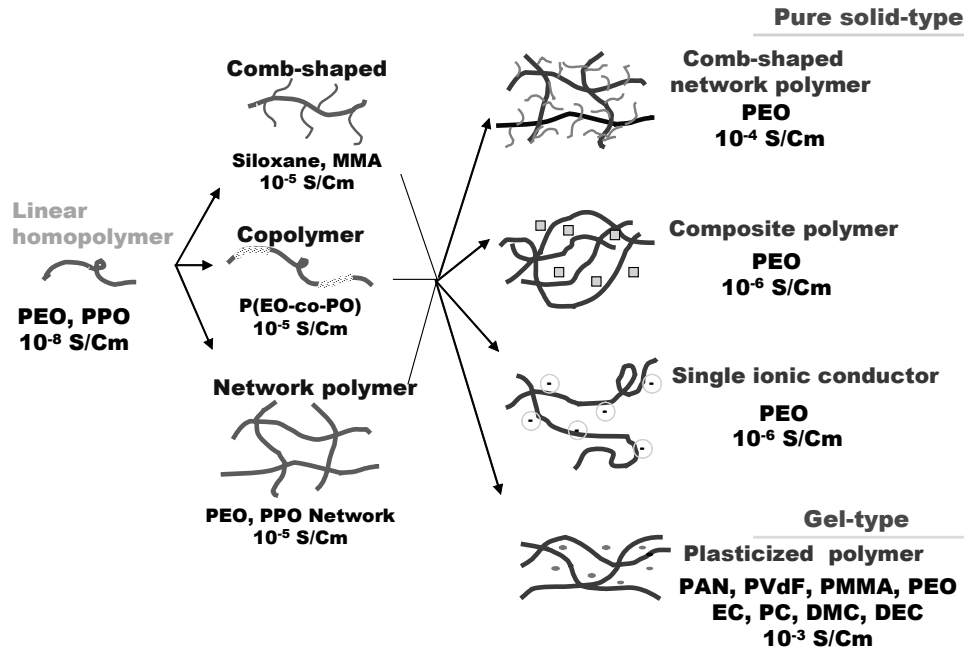


그림 1. 고분자 전해질 Type I (polymer-salt complex)의 발전 과정.

2.1 고체 고분자 전해질(Solid Polymer Electrolyte)

고체 고분자 전해질은 격자에너지가 작은 금속염과 이를 해리시킬 수 있는 극성그룹을 갖는 고분자로 구성되는 고체상태의 물질로 상온에서 대략 $10^{-8} \sim 10^{-5}$ S/cm의 이온전도도를 나타낸다. 고분자는 산소나 질소와 같이 전자를 줄 수 있는 원소를 포함하고 있고, 이러한 원소들은 금속 양이온과 배위결합을 함으로써 고분자-금속염의 착체(polymer-metal salt complex)를 형성한다. 고체 고분자 전해질 내에서 이온의 이동은 고분자 사슬의 분절운동에 의해 무정형 영역에서 일어난다고 알려져 있다. 따라서 흔히 사용되는 고분자는 PEO, poly(propylene oxide) (PPO), poly(ethylene imine) (PEI), poly(ethylene sulphide) (PES), poly(vinyl acetate) (PVAc), poly(ethylene succinate) (PESc) 등과 같이 낮은 유리전이온도를 갖는다. 그 중 가장 널리 연구된 고분자 전해질은 PEO와 알칼리 금속염의 착체이다. 하지만, PEO의 경우 상온에서의 높은 결정성(80%) 때문에 낮은 이온전도도($10^{-7} \sim 10^{-8}$ S/cm)를 보인다. 따라서 1980년 중반부터 고체 고분자 전해질내 결정성 영역을 최소화시키는 연구가 활발히 진행되었다.³⁻⁵

고체 고분자 전해질의 이온전도도를 향상시키기 위해서는 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)가 낮은 고무상 고분자 및 비결정성 고분자를 개발해야 한다. 고분자 전해질의 이온전도도를 증가시킬 수 있는 방법으로 크게 두가지로 나눌 수 있다.³ 첫째는 고분자 사슬의 결정성을 줄여 사슬의 움직임을 향상시키는 것이다. 대표적인 방법으로는 공중합체(copolymerization),^{4,5} 가교화(crosslink),⁶ 빗살모양 형성 고분자(comb-like polymer),⁷ 상호침투 고분자(interpenetrate network),⁸ 무기물 충전제 사용(inorganic filler)⁹ 등이 있다. 두번째 방법은 운반체의 농도를 증가시키는 것이다. 이는 격자에너지가 낮아 쉽게 해리가 되는 염을 사용하는 것과¹⁰ 염의 농도를 증가시킴으로써¹¹ 가능하다. 다양한 고체 고분자 전해질 재료의 발전과정을 그림 1에 요약하였고, 대표적인 고체 고분자 전해질의 종류와 전도도를 표 1에 나타내었다.

2.2 가소화된 고분자 전해질(Plasticized Polymer Electrolyte)

가소화된 고분자 전해질은 극성기를 갖는 고분자, 금속염 및 유기용매로 구성되며 겔(gel) 상태를 띠며, 상온에서 대략 $\sim 10^{-3}$ S/cm의 이온전도도를 나타낸다.¹³⁻¹⁵ 고분자는 고분자 전해질의 지지체 역할을 함에 반해, 가소제는 염을 해리시키고 이온을 전달시키는 역할을 담당한다. 대표적인 고분자 매질로는 poly(vinylidene fluoride) (PVdF), poly(acrylonitrile) (PAN), poly(methyl methacrylate) (PMMA), poly(vinyl chloride) (PVC) 등이 있다. 가소제는 전극전위 범위에서 화학적/전기화학적으로 안정해야 하며 carbonate계, ether계, ester계 등이 있으며, 유전상수, 점도, 비점, 어는점 등을 종합적으로 고려하여 1성분, 2성분 또는 3성분계가 사용되기도 한다. 예를 들면 점도가 낮고, 유전상수가 높은 propylene carbonate(PC), ethylene carbonate(EC), dimethylformamide(DMF), dimethylsulfoxide(DMSO), gamma-buthylolactone (GBL) 등의 유기용매가 사용된다. 하지만 가소제로서 무엇보다 중요한 것은 쉽게 증발되지 않을 만큼의 낮은 증기압과 고분자 매질과의 높은 상용성이라 할 수 있다. 대표적인 가소화된 고분자 전해질의 종류와 전도도를 표 2에 나타내었다.

2.3 Type I 고분자 전해질(Polymer-Salt Complex)의 태양전지 응용

고분자 전해질을 이용한 염료감응 태양전지의 구성이 그림 2에 나와 있다. 빛을 흡수하여 염료쪽으로 전달하는 광전극으로는 흔히 전도성 indium tin oxide(ITO)가 코팅되어 있는 투명유리가 사용된다. 전극사이의 단락전류를 막기위해 광전극에 방해층(blocking layer)을 얇게 코팅한다. 그 위에 TiO_2 (혹은 SnO_2) 나노입자 막을 5~10 μm 정도로 캐스팅한 뒤, 이 전극을 염료용액(흔히 Ru 계열의 염료 사용)에 하루동안 담가놓아 염료를 TiO_2 나노입자 표면에 흡착시킨다. 대전극으로는 광전극과 같은 ITO가 코팅되어 있는 투명유리 전극을 사용하며, 여기에 스퍼터링 혹은 스펀코팅 방법에 의해 Pt를 코팅하여 사용한다. 두 전극 사이에는 고분자 전해질층이 존재하며,

표 1. Type I(Polymer-Salt Complex) 고체 고분자 전해질의 종류와 전도도¹²

전해질은 외부회로와 대전극을 통해 전달되어진 전자를 산화/환원 반응에 의해 이미 산화된 염료에 다시 공급하는 역할을 한다. 따라서 전해질이 염료에 효과적으로 전자를 공급하기 위해서는 두 물질간의 접촉 표면적이 최대한 넓어야 한다. 고분자 전해질의 경우, 전해질의 이온전도도 못지 않게 이 부분이 전기 성능과 직접적인 관련이 있다.

2001년 브라질의 De Paoli 그룹은 용매가 없는 고체 고분자 전해질을 이용한 염료감응 태양전지를 최초로 보고하였다.¹⁶ 이들은 poly(epychlorohydrin-co-ethylene oxide) (Epychloner)/NaI/I₂로 구성된 고분자 전해질을 제조하였으며, 100 mW/cm²에서 1.6%, 10 mW/cm²에서 2.6%의 높은 에너지 전환 효율을 보여주었다. 고분자 전해질의 TiO₂ 막 사이의 효과적 침투를 확인하기 위해 TiO₂가 있는 광전극과 대전극을 통해 incident photon to current efficiency (IPCE) 스펙트럼을 측정하였다. 이 값은 액체 전해질을 이용한 염료감응 태양전지에서와 비슷한 정도로서, 대전극쪽으로 빛을 쏘아주었을 때보다 높은 값을 보여주었다. 최근 2002년 그리스의 Falaras 그룹은 한층 더 높은 에너지 전환 효율을 보여주었다.¹⁷ 이들은 결정성이 높은 PEO에 TiO₂ 나노 입자를 첨가하여 고분자의 결정성을 줄이고, 따라서 I^-/I_3^- 의 이동도를 향상시키는 연구를 하였다. Differential scanning calorimetry (DSC)와 atomic force microscopy (AFM)를 이용하여 PEO의 결정이 상당히 감소하는 것을 확인하였다. 따라서 이온전도도는 상온에서 10⁻⁵ S/cm까지 증가하였으며, 제조된 태양전지는 65.6 mW/cm²에서 V_{oc} =0.664 V, J_{sc} =7.2 mA/cm², FF=0.58, η =4.2%의 높은 효율을 보여주었다. 한편 국내에서는 한양대와 연세대에서 “올리고머 접근법(oligomer approach)”을 이용하여, 높은 이온전도도(10⁻⁴~10⁻⁵ S/cm)를 보이면서 물리적 성능이 우수한 고분자 전해질을 개발하고, 또한 이를 효과적으로 염료감

응 태양전지에 응용할 수 있는 기술을 개발함으로써 더욱 향상된 에너지 전환 효율을 보여주었다(그림 3).¹⁸⁻²⁰ 제조된 태양전지는 100 mW/cm²에서 η =3.0%, 10 mW/cm²에서 η =8.1%의 매우 높은 효율을 보여주었다.

3. 고분자 전해질 Type II: Polyelectrolyte

수소이온 전도성 고분자 전해질 연료전지에서, 수소이온은 고분자 사슬내에 술폰산(SO₃H), 인산(PO₄H₂), 탄산그룹(COOH)과 같이 음이온으로 하전된 고정이온으로 연결된 수화구조를 따라 이동하거나, 고분자 전해질 내부의 물분자들과 결합된 H₃O⁺, H₅O₂⁺ 등의 형태로 전달된다. 일반적인 수소이온 전달 메커니즘은 매우 복잡하나, 그중 vehicle mechanism과 hopping mechanism이 가장 널리 알려져 있다.^{21,22} 이러한 종류의 고분자 전해질의 경우, 높은 함수율에서는 비교적 높은 수소이온 전도도(10⁻²~10⁻¹ S/cm)를 보이지만, 낮은 함수율에서는 낮은 수소이온 전도도를 보인다. 이와 같은 type II의 고분자 전해질에 대한 요구 특성으로는 1) 0.1 S/cm 이상의 높은 수소이온 전도도, 2) 20만원/m² 미만의 저렴한 생산단가, 3) 높은 내열성, 4) 수소 또는 메탄올 등의 연료 차단성, 5) 건조상태에서 20 MPa 이상의 높은 기계적 강도, 6) 높은 화학적/전기화학적 안정성 등이 있다.

상기 요구 특성을 만족하는 대표적인 소재는 Du Pont사의 Nafion 막이 있다. Nafion 전해질은 1968년에 처음 개발된 이후 수년간의 노력 끝에 Nafion120에 의해 본격적으로 상용화되었으며 연료전지의 수명은 80도에서 60,000시간에 다달았다. 하지만 이러한 Nafion 전해질은 고온, 저습공정에서 함수량의 감소로 인하여 수소이온 전도도가 감소하는 단점이 있으며, 복잡하고 어려운 제조 공정으로 인한 높은 생산 비용, 또한 직접 메탄올을 연료전지(direct methanol fuel cells, DMFC)에서는 연료극에 투입된 메탄올이 전해질을 바로 투과하는 메탄올 투과도(methanol crossover) 등이 큰 문제점으로 대두되었다. 이러한 문제점을 해결하고자 최근 몇 년간 상기 목표를 위해 폴리술폰(polysulfone), 폴리에테르술폰(polyethersulfone), 폴리에테르케톤(polyetherketone), 폴리아미드(polyimide), 폴리벤즈이미다졸(polybenzimidazole), 폴리옥사디아졸(polyoxadiazole), 폴리포스파젠(polyphosphazene)과 같은 여러 가지 종류의 고분자를 이용하여 과불소계 고분자 전해질을 대체하려는 연구가 진행되었다.²³⁻³⁰

3.1 단일 고분자(Homopolymer) 전해질

Nafion 막으로 대표되는 과불소계 고분자 전해질 막은 높은 수소이온 전도도와 우수한 물리적/화학적 안정성을 가지는 장점에도 불구하고, DMFC 응용에 있어서 메탄올 투과도가 높다는 점과 고온에서 물의 증발로 인한 탈수현상으로 인해 수소이온 전도도가 급감한다는 점에서 그 한계가 있다. 이러한 문제를 해결하고자 많은 종류의 수소이온 전도성 고분자 전해질을 합성하고 개발하는 연구가 있었다. 탄화수소계 고분자 전해질 막으로서는 지방족 탄화수소를 주사슬로 가지고 수소이온 전도성을 갖기 위해 술폰산기를 포함하고 있는 탄화수소계 고분자 전해질 막은 열적/화학적 낮은 안정성을 가지지만, 넓은 온도범위에서의 높은 함수율과 쉬운 회수 및 처리 등의 장점을 가지고 있다. 예를 들어 술폰화 폴리술폰(SPSF) 또는 술폰화 폴리에테르술폰(SPES) 등은 많은 내열성 고분자 가운데, 낮은 제조단가와 대량생산의 가능성으로 많은 주목을 받고 있다. 또한 용이한 술폰화

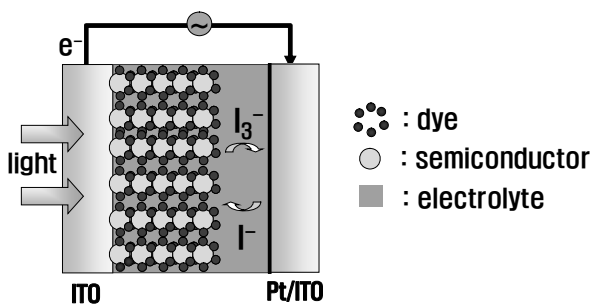


그림 2. 염료감응 태양전지의 구조.

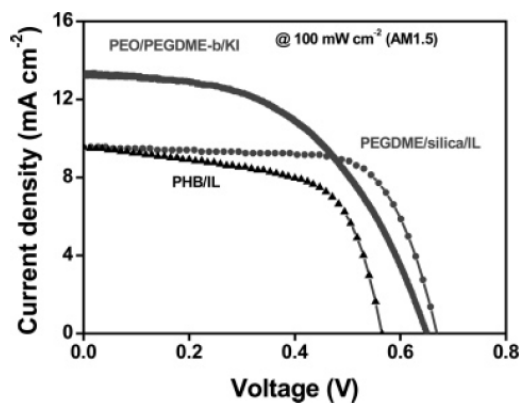


그림 3. 고분자 전해질 염료감응 태양전지 성능.²⁰

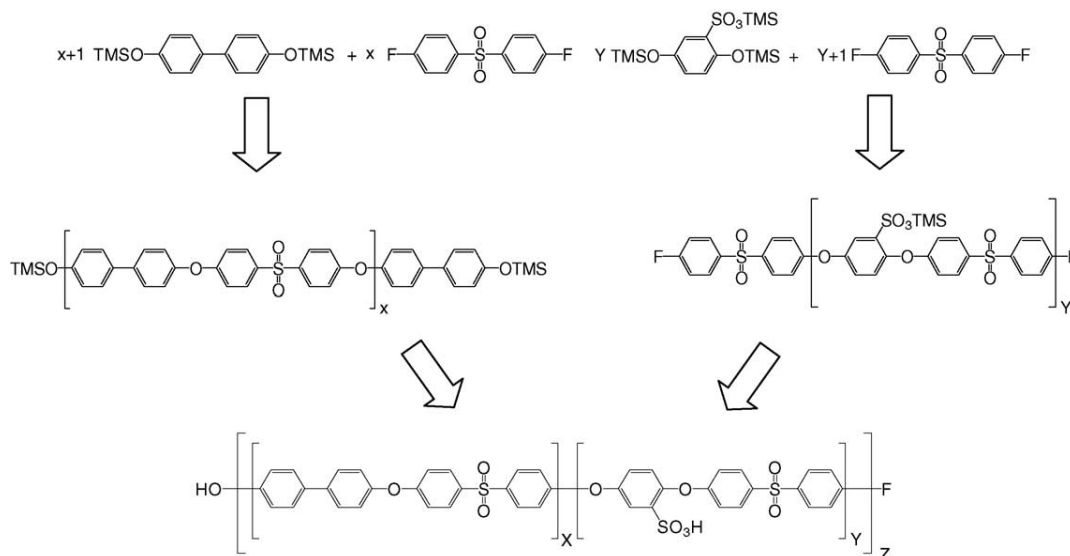


그림 4. Multiblock copolymer 의 합성과정.³⁰

반응으로 인해 적당한 수소이온 전도도를 나타내며, 낮은 기계투과도를 지녀 PEMFC용 고분자 전해질로의 응용했을 때, 낮은 전류밀도에서도 비교적 높은 전압을 나타낸다. 그러나 술폰화도의 조절이 어려워, 화학적 안정성이 떨어진다는 단점을 가지고 있다. PES의 경우, SPES는 Nafion과 거의 비슷한 수준의 수소이온 전도도를 가지나, 술폰산기 함량 증가에 따라 수분함량의 급격한 증가로 인해 물리적 성질이 급격히 떨어진다는 단점을 가진다. 또 다른 고분자로는 술폰화 폴리테트라케톤(SPEK)이 있으며, PEK계 고분자들은 낮은 제조단가를 가지고 있고, 넓은 온도범위의 산화/환원조건에서 상당한 안정성을 나타낸다. 게다가 술폰화 반응이 용이하여 적절한 수소이온 전도도 확보가 가능하다. 그러나, 고분자 주사슬의 에테르기로 인해 소수성이 약화되고, 친수성 영역과 소수성 영역간의 미세상분리가 비교적 덜 나타난다는 단점을 가지고 있다. 술폰화 폴리이미드(SPI)계 고분자 전해질은 높은 열적/화학적 안정성과 낮은 연료투과도, 높은 수소이온 전도도로 인해 고온 연료전지용 고분자 전해질의 응용에 있어 많은 주목을 받고 있다. PI는 일반적으로 디무수물(dianhydrous)과 디아민(diamine)의 고분자 축합반응을 통해 합성되는데, 친수성 디아민과 소수성 디아민의 적절한 조합을 통해 친수성 영역과 소수성 영역의 함량을 조절할 수 있고, 모폴로지 역시 조절할 수 있다. 또한 다양한 디무수물과 디아민을 사용함으로써, 용매에 대한 용해도 및 투과특성을 조절할 수 있다는 장점을 가진다. 그러나, 전극과 전해질막 간의 높은 계면 저항과 장기운전 시의 수화안정성 미달은 해결해야 할 문제들 중 하나이다. 폴리벤즈이미다졸(PBI)은 무기산(H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , HCl , HClO_4) 및 유기산($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$), 방향족 인산 등의 다양한 산과 착체 형성을 통해 고온에서 높은 수소이온 전도성을 가진다. 또한 다원자기를 지닌 oxo acid와 착체될 경우, 수소이온이 Grotthuss mechanism에 의해 이동을 하기 때문에 수소이온 전도를 위한 수분이 필요하지 않게 된다. 따라서 고온작동 시 수분보유도의 감소를 충분히 상쇄시킬 수 있어, 고온용 고분자 전해질로의 응용에 적합하다. 그러나 이러한 산과 착체된 PBI의 경우, 연료전지 구동시 착체된 산이 새어나오는 현상이 발생하게 되며, 그 결과 전지의 성능이 지속적으로 감소되게 된다. PBI

막을 산이 아닌 강염기를 이용하여 착체를 형성시키기도 하는데, 염기 착체막의 경우 높은 치수안정성과 함께 높은 수소이온 전도도를 나타내지만, 염기수용액을 장시간 처리시켜야 한다는 점에서 한계를 가지고 있다. 술폰화 폴리포스파젠(SPZ)은 DMFC용 고분자 전해질에서 연료전지 운전과정에 발생된 자유라디칼에 대한 높은 저항성을 필요로 한다는 점에서 관심을 받고 있다. PZ는 자유라디칼 분해반응에 대해 상당히 안정하고, 다양한 작용기의 치환을 통해 메탄올에 대한 저항성을 부여할 수 있다는 장점을 가진다. 또한 열적/화학적 안정성, 물에 대한 낮은 팽윤도와 이를 통한 높은 치수안정성, 우수한 물리적 특성을 가져 많은 관심을 받고 있다. 하지만 술폰화도의 제어가 어려워 수소이온 전도도의 향상에 한계가 있다.

3.2 블록(Block) 및 가지형(Graft) 공중합체 전해질

상기 폴리술폰, 폴리테트라술폰, 폴리테트라케톤, 폴리이미드 등의 단일 고분자 전해질은 술폰화도의 제어가 어렵고, 술폰화도에 따라 수소이온 전도도는 증가하지만 기계적 강도가 떨어지는 단점이 발생한다. 따라서 이러한 trade-off 현상을 극복하고자 최근에는 블록(block) 또는 가지형(graft) 공중합체 전해질막이 많은 관심을 받고 있다.²⁸⁻³⁰ 이러한 고분자 전해질의 경우, 소수성과 친수성 영역이 미세상분리된 구조를 가지고 있고, 물리적/화학적 안정성이 우수하고, 높은 열적 안정성을 가지는 특징이 있다. 술폰산기의 미세상분리와 응집현상의 조절이 상대적으로 용이하여 적은 이온교환능(ion exchange capacity, IEC)에서도 높은 수소이온 전도도를 나타낼 수 있다. 따라서, 술폰산기의 분포 및 미세 상분리의 조절을 통해 높은 수소이온 전도도를 확보하는 방향으로 연구가 진행 중이다(그림 4).

수소이온 전도성이 우수한 전해질의 대표적인 고분자 소재로는 Nafion과 같은 과불소계 고분자 전해질이 있으며, 이외에 과불소계 고분자 전해질의 연구와 함께 부분적으로 불소로 치환된 고분자에 대한 연구도 다양하게 이루어지고 있다. 그 예로 poly(α,β,β -trifluorostyrene) 막과 술폰화 폴리비닐불소막, 그래프트 이오노머막, 과불소화 술폰이미드 이오노머막 등이 있다. 이러한 전해질막은 불소계 주사슬을 가지고 있어 물리적/화학적 안정성이 우수하고, 높은 열적 안정성을 가지고 있다. 특히 술폰산기의 분포 및 미세상분리의 조절을

통해 높은 수소이온 전도도와 더불어 높은 기계적 강도를 확보하는 방향으로 연구가 진행 중이다. 최근 주사슬이 부분 불소계($\text{CH}_2\text{-CF}_2$)인 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)는 열적/물리 화학적 특성이 우수할 뿐만 아니라, 가격이 저렴하여 고분자 소재로 많은 관심을 받고 있다. 또한 결사슬로 친수성 술폰산기를 도입했을 때 안정된 미세상분리 구조를 가질 수 있기 때문에 최근들어 PVDF의 주사슬에 술폰산기를 도입할 수 있는 결사슬을 붙이고 이를 연료전지용 고분자 전해질 막으로 사용하고자 하는 연구가 시작됐다(그림 5).³¹⁻³⁵ 하지만 기존 연구 대부분은 고에너지의 방사 전자선 조사에 의해 PVDF의 표면개질을 유도하고 있어 에너지 소비가 많고 공정이 복잡한 단점이 있다. 한편 최근 연세대에서는 기존의 복잡한 다단계에 의한 합성 과정을 단일과정(one-pot)으로 손쉽게 PVDF 계열의 가지형 공중

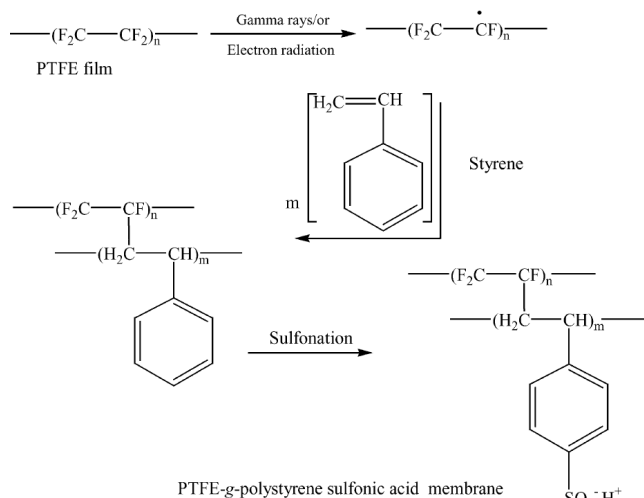


그림 5. PTFE 가지형(graft) 고분자 전해질막 제조 과정.³¹

합체를 제조할 수 있는 기술을 atomic transfer radical polymerization (ATRP)를 이용하여 성공하였다(그림 6).^{36,37}

3.3 나노복합 전해질(Nanocomposite Polymer Electrolytes)

한편, 나노복합 전해질을 이용하여 전해질 막의 성능을 개선시키고자 하는 연구가 진행되고 있다. 나노복합 전해질은 주로 유기나 무기 물질의 복합을 통해 메탄올 crossover를 막거나, 고온에서도 사용할 수 있는 비수계 막 개발로 연구가 집중되어 있다. 열안정성을 높이기 위해 유연한 고분자와 열에 안정한 무기계 소재의 복합화 연구가 활발하다. 일반적으로 프로톤 전도성을 부여하기 위해 막 제조 후에 산으로 dope를 하거나, 전도성 성질을 띠는 고분자나 무기계 소재를 섞어 막을 제조하고 있다. 예를 들어, Honma 등은 silane이 첨가된 PEO precursor를 축합-가수분해를 통해 sol-gel 방법으로 PEO에 SiO_2 가 첨가된 복합 전해질 막을 제조하였다.³⁸ Monododecylphosphate (MDP, 산성 유화제), phosphotungstic acid(PWA, heteropoly-acid)와 같은 산에 dope하여 제조된 PEO/ SiO_2 막은, 160 °C에서 프로톤 전도도가 1×10^{-4} S/cm이고, 막 내부에 나노미터 크기의 무기 SiO_2 가 있어, 열적 안정성도 매우 높았다. 또한 H_2SO_4 에 dope된 SiO_2 /poly(vinyl difluoride) (PVDF) (10/15%) 복합막은 0.21 S/cm의 높은 이온 전도도를 보였다.³⁹ 한편 Staiti 등은 PWA가 흡수된 silica와 PBI를 섞어 막을 제조하였다. 막은 30 μm 두께로 높은 인장 강도를 보여주었다. 60 wt%의 PWA/ SiO_2 를 포함한 PBI 막은 100 °C 100% 상대 습도에서 0.3 S/cm의 전도도를 보였고, 90~50 °C, 100% 상대 습도에서는 0.15 S/cm의 전도도를 보였다.⁴⁰ Silicotungstic acid와 silica, PBI의 조성을 달리한 무기/유기 복합막은, 50 wt%가 함유된 경우, 160 °C, 상대 습도 100%에서 0.12 S/cm를 나타내었고, H_3PO_4 처리 후에는 0.22 S/cm까지 증가됨을 보고하였다.⁴¹

3.4 Type II 고분자 전해질(Polyelectrolyte)의 연료전지 응용

연료전지의 주요 구성요소는 고분자 전해질 막과 전극(anode,

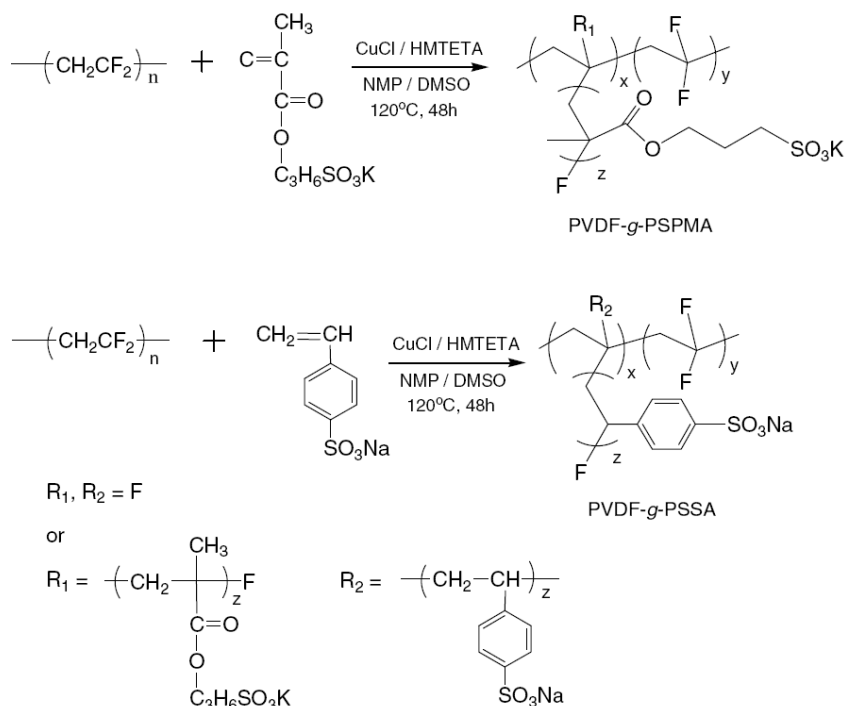


그림 6. PVDF 가지형 고분자 전해질 합성 과정.³⁶

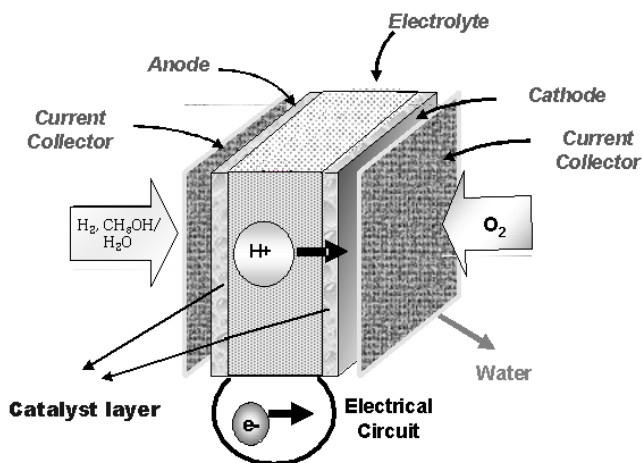


그림 7. 고분자 전해질을 이용하여 제조된 연료전지 구조.

cathode), 그리고 스택을 구성하기 위한 분리판(separator)으로 이루어져 있다. 특히 anode와 cathode의 두 전극을 고분자 전해질 막에 hot-pressing 방법으로 부착시킨 것을 막-전극 접합체(membrane-electrode assembly, MEA)라고 하는데, 이러한 MEA의 구성과 성능이 연료전지의 핵심이라 할 수 있다. 따라서 고성능 고분자 전해질 막의 제조와 함께, 연료전지용 고분자 전해질 막 개발에 있어서 반드시 고려해야 할 사항은 실제 전극과의 접착을 통한 membrane electrode assembly (MEA) 제조이다(그림 7). MEA는 기체 확산층(gas diffusion layer, GDL)에 백금계 촉매를 도포시켜 얻은 전극 사이에 전처리시킨 전해질 막을 넣고 접합시킨다. 하지만 지금까지 개발된 공정은 대부분 낮은 유리전이온도를 갖는 과불소계 술폰막을 이용한 MEA 접합법에 초점을 맞춘 것으로서, 높은 유리전이온도를 갖는 대부분의 내열성 고분자 전해질의 경우에는 장기 운전 시 열간 압착된 MEA의 탈리현상으로 성능이 급감되어 실제 적용에는 한계를 보이고 있다. 따라서, 비불소계 및 부분불소계 고분자 전해질 막을 이용한 MEA 제조에 있어 전극-전해질간 접합을 위한 접합법의 개선, 접촉저항을 없애기 위한 직접 무기열압착, 비불소계 박막층을 이용한 Nafion 박막층 대체 등의 다양한 방법들이 제시되고 있다. 하지만 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.

4. 결론

초기에는 고분자 전해질의 응용분야가 리튬 전지쪽에 국한되었었지만, 최근에는 응용이 연료전지, 태양전지 등의 신에너지 소자뿐만 아니라 축전수송 기체 분리막에까지 이르고 있다. 이와 같은 차세대 신재생 에너지 산업은 이들 산업에서 요구하는 특성을 만족시키는 재료가 뒷받침되지 않고서는 획기적인 발전을 이루기 어렵다. 특히 태양전지용 고분자 전해질에 대한 연구는 가소화된 고분자 전해질의 경우 1995년, 고체 고분자 전해질의 경우 2001년이 되어서야 본격적으로 시작됐을 만큼 아직은 초기연구 상태라 할 수 있다. 국내에서는 한양대, 연세대, KIST를 중심으로 연구가 활발하게 진행되고 있다. 고분

자 전해질을 이용한 염료감응 태양전지의 관건은 이온 전도도가 높은 고분자 전해질의 개발과 염료와 고분자 전해질과의 접촉향상이라 할 수 있다. 한편 연료전지용 고분자 전해질 개발에서는 무엇보다도 Nafion 계열의 불소계 고분자 전해질에 버금가는, 높은 화학적 안정성, 높은 수소이온 전도도, 낮은 가격, 높은 기계적 강도, DMFC 적용 시 낮은 메탄올 투과도를 갖는 소재를 개발해야 한다. 이러한 기술적 한계를 극복함으로써 새로운 에너지 고분자 전해질 소재를 개발할 수 있을 것이다. 특히 연료전지 및 태양전지용 핵심 소재 개발 기술은 국가 경쟁력과 직결되기 때문에, 막대한 투자와 연구 개발에 총력을 기울여야 할 것이다.

감사의 글 : 본 총설은 에너지 관리공단의 에너지 자원 기술 개발 사업의 신·재생 에너지 기술 개발의 지원으로 이루어 졌으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. P. V. Wright, *Br. Polymer J.*, **7**, 319 (1975).
2. M. B. Armand, J. M. Chabagno, and M. Duclot, "Second International Meeting on Solid Electrolytes", St. Andrews, Scotland, Sept. 20-22 (1978).
3. K. Murata, S. Izuchi, and Y. Yoshihisa, *Electrochimica Acta*, **45**, 1501 (2000).
4. D. J. Harris, T. J. Bonagamba, K. Schmidt-Rohr, P. P. Soo, D. R. Sadoway, and A. M. Mayes, *Macromolecules*, **35**, 3772 (2002).
5. X. Hou and K. S. Siow, *Solid State Ionic*, **147**, 391 (2002).
6. A. Nishimoto, K. Agehara, N. Furuya, T. Watanabe, and M. Watanabe, *Macromolecules*, **32**, 1541 (1999).
7. T. J. Cleij, L. W. Jenneskens, M. Wubbenhorst, and J. van Turnhout, *Macromolecules*, **32**, 8663 (1999).
8. X. Hou and K. S. Siow, *Solid State Ionic*, **147**, 391 (2002).
9. F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, *Nature*, **394**, 456 (1998).
10. A. Vallee, S. Besner, and J. Prud'homme, *Electrochim. Acta*, **37**, 1579 (1992).
11. C. A. Angell, C. Liu, and E. Sanchez, *Nature*, **362**, 137 (1993).
12. F. B. Dias, L. Plomp, and J. B. J. Veldhuis, *J. Power Sources*, **88**, 169 (2000).
13. S. Rajendran, O. Mahendran, and R. Kannan, *Mater. Chem. Phys.*, **74**, 52 (2002).
14. P. Mustarelli, E. Quartarone, C. Tomasi, and A. Magistris, *Solid State Ionic*, **135**, 81 (2000).
15. Y. Saito, H. Kataoka, C. Capiglia, and H. Yamamoto, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2189 (2000).
16. A. F. Nogueira, J. R. Durrant, and M.-A. De Paoli, *Adv. Mater.*, **13**, 826 (2001).
17. T. Stergiopoulos, I. M. Arabatzi, G. Katsaros, and P. Falaras, *Nano Letters*, **2**, 1259 (2002).
18. J. H. Kim, M.-S. Kang, Y. J. Kim, J. Won, N.-G. Park, and Y. S. Kang, *Chem. Commun.*, 1662 (2004).

19. Y. J. Kim, J. H. Kim, M.-S. Kang, M. J. Lee, J. Won, J. C. Lee, and Y. S. Kang, *Adv. Mater.*, **16**, 1753 (2004).
20. M.-S. Kang, J. H. Kim, J. Won, and Y. S. Kang, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 5222 (2007).
21. T. J. F. Day, U. W. Schmitt, and G. A. Voth, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12027 (2000).
22. M. Eikerling, A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov, J. Ulstrup, and S. Walbran, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 3646 (2001).
23. M. M. Nasef and E.-S. A. Hegazy, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 499 (2004).
24. M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath, *Chem. Rev.*, **104**, 4587 (2004).
25. J. Meier-Haack, A. Taeger, C. Vogel, K. Schlenstedt, W. Lenk, and D. Lehmann, *Separation and Purification Technology*, **41**, 207 (2005).
26. J. Ding, C. Chuy, and S. Holdcroft, *Macromolecules*, **35**, 1348 (2002).
27. M. V. Fedkin, X. Zhou, M. A. Hofmann, E. Chalkova, J. A. Weston, H. R. Allcock, and S. Lvov, *Mater. Lett.*, **52**, 192 (2002).
28. J. M. Serpico, S.G. Ehrenberg, J. J. Fontanella, X. Jiao, D. Perahia, K. A. McGrady, E. H. Sanders, G. E. Kellogg, and G. E. Wnek, *Macromolecules*, **35**, 5916 (2002).
29. B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, *J. Membr. Sci.*, **225**, 63 (2003).
30. L. Li, J. Zhang, and Y. Wang, *J. Membr. Sci.*, **226**, 159 (2003).
31. A. Arico, V. Baglio, P. Creti, A. Di Blasi, V. Antonucci, J. Brunea, A. Chapotot, A. Bozzi, and J. Schoemans, *J. Power Sources*, **123**, 107 (2003).
32. S. Holmberg, P. Holmlund, R. Nicolas, C.-E. Wilen, T. Kallio, G. Sundholm, and F. Sundholm, *Macromolecules*, **37**, 9909 (2004).
33. L. Sauguet, C. Boyer, B. Ameduri, and B. Boutevin, *Macromolecules*, **39**, 9087 (2006).
34. S. Hietala, S. L. Maunu, and F. Sundholm, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **38**, 3277 (2000).
35. M. Shen, S. Roy, J. W. Kuhlmann, K. Scott, K. Lovell, and J. A. Horsfall, *J. Membr. Sci.*, **251**, 121 (2005).
36. Y. W. Kim, D. K. Lee, K. J. Lee, and J. H. Kim, *Eur. Polym. J.*, **44**, 932 (2008).
37. Y. W. Kim, J. K. Choi, J. T. Park, and J. H. Kim, *J. Membr. Sci.*, **313**, 315 (2008).
38. I. Honma, Y. Takeda, and J. M. Bae, *Solid State Ionic*, **120**, 255 (1999).
39. E. Peled, T. Duvdevani, and A. Melman, *Electrochem. Solid State Lett.*, **1**, 210 (1998).
40. P. Staiti, M. Minutoli, and S. Hocevar, *J. Power Sources*, **90**, 231 (2000).
41. P. Staiti and M. Minutoli, *J. Power Sources*, **94**, 9 (2001).