

고분자 전해질 막 연료전지 응용을 위한 고성능 과불소화계 전해질 막 개발 연구 동향

최 찬 희 · 황 선 수 · 김 기 현[†]

경상국립대학교 나노신소재융합공학과

(2022년 10월 20일 접수, 2022년 10월 24일 수정, 2022년 10월 25일 채택)

Research Trends on Developments of High-performance Perfluorinated Sulfonic Acid-based Polymer Electrolyte Membranes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications

Chanhee Choi, Seansoo Hwang, and Kihyun Kim[†]

Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University,

Jinju 52828, Republic of Korea

(Received October 20, 2022, Revised October 24, 2022, Accepted October 25, 2022)

요 약: 이산화탄소 배출이 없는 고분자 전해질 막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 수송용, 발전용 시스템에 적용 가능한 친환경 에너지 변환장치이다. PEMFC의 주요 구성품 중 하나인 고분자 전해질 막(polymer electrolyte membrane, PEM)은 구동시간 동안의 높은 수소 이온 전도도와 물리화학적 안정성 갖춘 과불소화계 고분자(perfluorinated sulfonic acid, PFSA) 기반 PEM (PFSA-PEM)이 상용화 되어있다. 하지만 PFSA-PEM의 단점으로 지적되는 낮은 유리전이온도와 높은 기체 투과도의 보완이 요구되고 있다. 이에 본 총설에서는 PFSA-PEM의 성능 향상 및 단점 보완을 위해 1) PFSA의 측쇄부 길이를 조절함으로써 이온교환용량의 증가와 고분자의 결정성을 증가시켜 PFSA-PEM의 능력을 향상시킨 연구와 2) 유/무기 첨가제를 도입하여 수소 이온 전도도 및 물리적 안정성을 향상시키는 복합 막 연구 및 3) 다공성 지지체를 도입하여 PEM의 두께를 효과적으로 감소시켜 막 저항을 효과적으로 줄이고 내구성을 큰 폭으로 개선한 다공-충진 막에 관한 연구를 소개하고자 한다.

Abstract: An eco-friendly energy conversion device without the emission of pollutants has gained much attention due to the rapid use of fossil fuels inducing carbon dioxide emissions ever since the first industrial revolution in the 18th century. Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) that can produce water during the reaction without the emission of carbon dioxide are promising devices for automotive and residential applications. As a key component of PEMFCs, polymer electrolyte membranes (PEMs) need to have high proton conductivity and physicochemical stability during the operation. Currently, perfluorinated sulfonic acid-based PEMs (PFSA-PEMs) have been commercialized and utilized in PEMFC systems. Although the PFSA-PEMs are found to meet these criteria, there is an ongoing need to improve these further, to be useful in practical PEMFC operation. In addition, the well-known drawbacks of PFSA-PEMs including low glass transition temperature and high gas crossover need to be improved. Therefore, this review focused on recent trends in the development of high-performance PFSA-PEMs in three different ways. First, control of the side chain of PFSA copolymers can effectively improve the proton conductivity and thermal stability by increasing the ion exchange capacity and polymer crystallinity. Second, the development of composite-type PFSA-PEMs is an effective way to improve proton conductivity and physical stability by incorporating organic/inorganic additives. Finally, the incorporation of porous substrates is also a promising way to develop a thin pore-filling membrane showing low membrane resistance and outstanding durability.

Keywords: polymer electrolyte membrane fuel cell, polymer electrolyte membrane, perfluorinated sulfonic acid, composite membrane, pore-filling membrane

[†]Corresponding author(e-mail: kihyun@gnu.ac.kr; <http://orcid.org/0000-0002-8837-7659>)

1. 서 론

1992년 European Union (EU) 기후변화협약을 시작으로 전 세계는 기후위기에 대응하기 위한 방안을 모색하고 있으며, 2015년 195개국이 참여한 제22차 UN 기후협약 당사국 총회에서 파리협정을 통해 2020년 이후부터 참여국을 중심으로 한 온실가스 배출 저감에 합의하였다[1]. 현재 한국을 포함한 다수의 국가가 온실가스 배출 저감을 위해 탄소배출권 제도를 도입하여 국가와 기업에 기후변화에 대한 사회적 책임 부여 및 대책 마련을 요구하고 있으며, 동시에 화석연료를 대체할 수 있는 친환경 에너지 저장 및 변환 장치 개발에 대한 연구를 지속적으로 수행할 수 있도록 지원하고 있다[2]. 국내에서는 태양전지, 바이오에너지, 이차전지, 전력 IT, Carbon Capture and Storage (CCS), 연료전지 기술을 6대 기후변화대응기술로 선정하여 이에 관한 집중적인 연구를 진행하고 있으며[3], 이 중 연료전지는 공급된 연료의 화학적 에너지를 전기 에너지로 변환시켜주는 에너지 변환 장치의 일종으로 반응의 생성물로 물만 발생되기 때문에 수송 분야에서부터 발전 및 군사 분야까지 친환경 에너지 공급원으로 각광받고 있다[4,5].

연료전지는 이온 전달의 매개체 역할을 하는 전해질의 종류 및 구동조건에 따라 고분자 전해질 막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC), 알칼리 연료전지(alkaline fuel cell, AFC), 인산 연료전지(phosphoric acid fuel cell, PAFC), 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC), 용융탄산염 연료전지(molten carbonate fuel cell, MCFC) 등으로 구분할 수 있다(Table 1). PEMFC는 수소를 연료로 사용하여 산화극(anode)에서 수소 이온과 전자로 산화되며 생성된 전자는 외부회로를 통해 이동하면서 전류를 발생하게 된다[6]. 이때 수소 이온은 고분자 전해질 막(polymer electrolyte membrane, PEM)을 통해 선택적으로 이동하

게 되며 환원극(cathode)에서 외부로부터 들어오는 산소 혹은 공기와 환원반응을 통해 물이 생성물로 발생된다(Fig. 1). PEMFC의 성능을 좌우할 수 있는 중요 소재인 PEM은 산화극에서 환원극으로 수소 이온만을 선택적으로 이동시키는 전해질의 역할과 양극을 분리시키는 분리막으로써 역할을 동시에 수행한다. 따라서 PEMFC가 우수한 성능을 나타내기 위해서는 높은 수소 이온 전도도와 구동시간 동안의 우수한 물리화학적 안정성이 PEM에게 요구된다[7].

PEM의 수소 이온 전도 특성은 크게 두 가지 메커니즘을 통해 설명된다. 첫 번째는 호핑 메커니즘(hopping mechanism)으로 고분자 내에 수소 이온 전달이 가능한 고정된 음이온 작용기를 통해 수소 이온의 해리와 결합이 반복적으로 이루어짐으로써 이온이 전이되는 현상을 의미한다[Fig. 2.(a)][8]. 두 번째 비히클 메커니즘(vehicle mechanism)은 외부 가습조건에서 공급되는 수분이 고분자 내의 음이온 작용기 및 친수성 작용기 주변으로 모여 수화 채널을 형성하게 되고, 형성된 수화 채널 내의 물분자를 통해 수소 이온의 전달 및 해리가 이루어지는 것을 의미한다[Fig. 2.(b)][8]. 상기 두 메커니즘은 구동 조건(e.g., 온도 및 습도)에 따라 보다 우위적으로 영향을 미치는 경우가 있을 뿐, PEM의 수소 이온 전달 특성에 모두 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[9]. 따라서 PEM 소재로 활용되는 고분자의 소수성 영역과 친수성 영역의 비율 조절 및 합성 단계에서 친수성/소수성 미세 상분리가 뚜렷하게 형성될 수 있도록 고분자 구조를 설계하는 과정을 통해 PEM의 수소 이온 전도도 조절이 가능해진다[10]. 또한 물리화학적 특성을 개선하기 위해서도 고분자의 구조 설계 및 구성원소의 선택 등이 주요한 요소로 작용된다[11]. PEM의 물리적 안정성과 연관성이 매우 높은 수분 흡수율(water uptake) 및 팽창도 (swelling ratio)의 경우 고분자의 친수성/소수성의 미세 상분리 구조 및 친수성 작

Table 1. Types of Fuel Cells

| Name | Electrolyte type | Catalyst | Operating temperature |
|-------|---|----------------------------|-----------------------|
| PEMFC | Polymer electrolyte membrane | Platinum on carbon | 85~100°C |
| AFC | Potassium hydroxide (liquid) | Platinum on carbon | 80°C |
| PAFC | Phosphoric acid (liquid) | Platinum on PTFE/carbon | 200°C |
| SOFC | Yttria-stabilized zirconia | Nickel / Zirconia cermet | 1000°C |
| MCFC | Lithium or potassium carbonate (liquid) | Nickel or nickel compounds | 650°C |

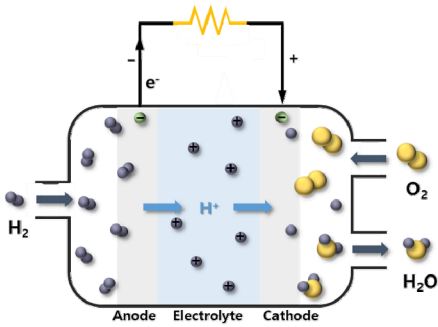


Figure 1. Schematic diagram and overall reaction mechanism of PEMFC.

용기의 비율 등에 따라 조절이 가능하고, 화학적 내구성의 경우 고분자의 구조 및 구성 원자 간의 결합 에너지가 영향을 미치는 주요 인자로 작용한다[12, 13].

상기 설명한 1) 고분자의 친수성/소수성 미세 상분리 구조 형성 및 2) 화학적 내구성 향상을 고려하여 가지형 공중합체 구조의 술폰산기를 포함하는 과불소화계 고분자(Perfluorinated sulfonic acid, PFSA)가 현재 PEM의 상용 소재로써 활용되고 있으며, 대표적인 PFSA 기반 PEM (PFSA-PEM)으로는 Nafion® (DuPont), Aquivion® (Solavy), Aciplex® (Asahi Chemical), 3M™ (3M) 등이 있다(Fig. 3)[14]. PFSA의 구조적 특징에 대해 좀 더 면밀히 살펴보면, 주쇄부는 유연한 단일결합으로 구성되어 있으며, 상대적으로 원자 간 결합에너지가 높고 초소수성(super hydrophobicity) 특성을 나타내는 C-F 결합으로 이루어져 있기 때문에 산화 및 환원반응이 일어나는 연료전지의 가혹한 구동 조건에서도 물리화학적 안정성이 우수하다[15]. 측쇄부의 경우 말단에 친수성 작용기인 술폰산기(-SO₃H)가 도입된 불소화 에테르(fluoro ether) 혹은 불소화 알킬기(fluoro alkyl)로 이루어져 있으며, 소수성인 주쇄와 친수성인 측쇄와의 뚜렷한 극성차이로 인해 미세 상분리효과가 잘 일어날 수 있도록 구조가 설계되어 있다[16]. 또한 수소 이온의 해리도를 높이기 위해 산도(acidity)가 매우 높은 CF₂CF₂SO₃ 작용기가 수소 이온 작용기로 도입되어 있어 저 가습 조건에서도 수소 이온의 해리 및 전도 능력이 우수하다[17]. 이러한 구조적 특징으로 인해 PFSA-PEM의 경우 상대적으로 탄화수소계 고분자 기반 PEM (hydrocarbon- PEM)에 비해 이온전도 특성 및 내구성이 우수한 것으로 알려져 있으나, PEMFC의 응용 분야의 고도화 및 저변성 확대를 위해 보다 향상된 수소 이온

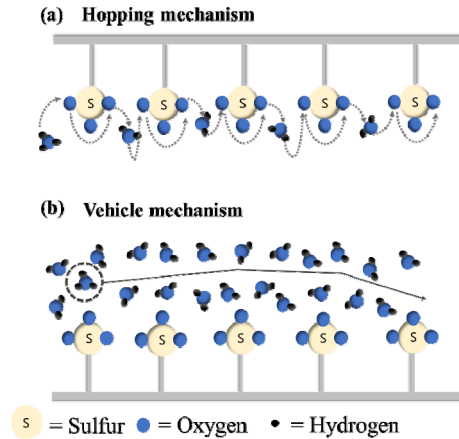


Figure 2. Schematic diagram of proton conducting mechanism of PEMs.

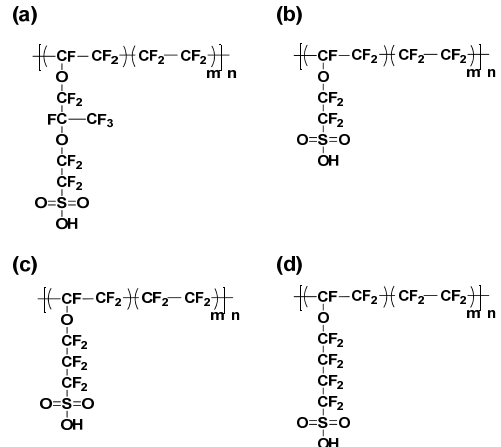


Figure 3. Chemical structures of PFSA based PEMs: (a) Nafion®, (b) Aquivion®, (c) Aciplex® and (d) 3M™.

전도도 구현 방안 및 내구성을 향상시키기 위한 방법들이 요구되고 있다[18]. 이와 함께 PFSA 기반의 PEM이 갖고 있는 구조적 특징에서 나타나는 문제점인 높은 가스 투과도(gas cross-over) 및 낮은 유리전이 온도(T_g) 등의 문제점에 대해서도 보완이 요구되고 있다[19].

따라서 본 총설에서는 PEMFC의 응용을 위해 상기 언급한 PFSA-PEM의 문제점을 해결하기 위한 연구들 중 1) PFSA의 측쇄부 길이를 조절함으로써 이온교환용량(ion exchange capacity, IEC, mequiv. g⁻¹)과 T_g를 증가시켜 수소 이온 전도도 및 열안정성을 향상시킨 연구, 2) 복합소재를 활용하여 막의 물리화학적 안정성 및 저가습 구간에서의 수소이온 전도도 저하 문제를 개선한 복합막 개발한 연구와 3) 다공성 지지체를 활용하

여 내구성 향상 및 전해질 막의 저항을 감소시킨 다공-충진(pore-filling) 막을 개발한 연구들에 대해 소개하고자 한다.

2. 과불소화계 고분자 기반 고분자 전해질 막 (PFSA-PEM)

2.1. 측쇄부의 길이가 조절된 PFSA를 활용한 PFSA-PEM 제조

PFSA-PEM 중 상용 소재로 가장 잘 알려진 것은 Dupont 사의 Nafion[®]으로 초기 수송 장비 및 PEMFC의 응용분야 확대에 관한 연구에 많이 적용되었다[20, 21]. Nafion[®]의 경우 HC-PEM에 비하여 상대적으로 높은 수소 이온 전도 특성 및 내구성 구현이 가능하나, 상대적으로 긴 결사슬(long side chain, LSC)의 공중합체 구조는 낮은 T_g 로 인한 구동온도 조건의 제약과 고온/저가습 구동조건에서 뚜렷한 수소 이온 전도도 감소 현상이 개선점으로 지적되었다[15,22]. 이를 해결하기 위해 보다 넓은 범위의 구동조건에서도 우수한 수소 이온 전도 특성 및 열적 안정성을 나타낼 수 있는 PFSA-PEM에 대한 개발이 요구되었고 짧은 결사슬을(short side chain, SSC) 갖는 공중합체 구조의 PFSA를 활용한 전해질 막이 보고되었다[23-25].

대표적으로 SSC의 PFSA 소재를 활용하여 제조된 PFSA-PEM으로는 Solvay 사의 Aquivion[®]이 있다. Aquivion[®]은 결사슬의 길이 및 구조에 있어 Nafion[®]과 차이를 나타내고 있으며(Fig. 3), SSC의 도입으로 인해 당량(Equivalent Weight, EW)이 790 g equiv^{-1} 을 나타냈다. 이는 $EW = 1100 - 990 \text{ g equiv}^{-1}$ Nafion[®]에 비해 상대적으로 낮은 수치로서 고분자의 단위 질량당 수소 이온을 전달할 수 있는 술폰산기를 더 많이 함유한 것을 의미하며, 그 결과 Aquivion[®]은 동일 구동조건인 25°C , 95% RH에서 Nafion[®]에 비해 약 80% 정도의 높은 수소 이온 전도도를 보였다[26]. 또한 두 막의 건조 상태에서 T_g 를 비교해본 결과 Aquivion[®]의 경우 약 127°C 에서 T_g 가 관찰되었고 Nafion[®]의 경우 약 67°C 에서 관찰되었는데, 이는 결사슬의 길이를 조절함으로써 고분자 사슬 내의 자유부피(free-volume)를 줄이고 결정성을 향상시킨 것에서 기인한 것이라 볼 수 있다[27,28]. 추가적으로 A. Stassi 등의 연구에서는 Aquivion[®]과 Nafion[®]을 이용하여 막-전극 접합체(membrane-electrode assemblies, MEAs)를 제조하고 130°C 구동

온도 조건에서 셀의 내구성 및 성능을 비교하였다[29]. MEA 체결 후 개방회로전압(open circuit voltage, OCV)을 측정한 결과 Aquivion[®]을 활용한 MEA의 경우 921 mV 값을 보여주었으며, 이는 Nafion[®]을 체결한 MEA의 OCV값인 872 mV 값보다 높은 수치를 나타낸다. Aquivion[®]이 상대적으로 높은 OCV 수치를 나타낸 것은 향상된 T_g 로 인하여 고온 안정성 향상과 고분자의 결정성 증대로 인한 수소 투과도(H_2 cross-over)가 감소하여 혼합전위를 감소시키는 것에 기인한 것이라 할 수 있다. 또한 각각의 MEA에 대한 최대전력밀도를 분석한 결과 Aquivion[®]을 체결한 MEA가 870 mW cm^{-2} 로 Nafion[®]을 체결한 MEA의 620 mW cm^{-2} 보다 100% RH 조건에서 우수한 전력밀도를 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 PFSA의 결사슬 길이를 조절함으로써 수소 이온 전도 특성을 향상시킨 데에서 기인한 것이라 할 수 있다[29].

한편 Nafion[®]에 비해 Aquivion[®]이 높은 수소 이온 전도 특성 및 열 안정성이 관찰되는 이유를 Nicholas J. Economou 등은 구조 분석을 통해 확인하고자 하였다[30]. Atomic Force Microscope (AFM) 이미지 분석을 통해 Nafion[®]의 표면에는 약 19%의 친수성 작용기가 분포하는 것을 확인하였으나, Aquivion[®]의 경우 약 25.6%의 친수성 작용기가 분포하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Nafion[®]과 Aquivion[®]의 EW를 비교하였을 경우 Aquivion[®]이 약 20% 이상 IEC가 증가하는 것과 표면에서의 친수성 작용기의 증가 비율이 약 30%라는 점에서 친수성 작용기의 증가로 인한 IEC 수치의 증가를 확인할 수 있었다. 결과적으로 친수성 표면적이 넓은 Aquivion[®]이 더 많은 양의 수분을 함유할 수 있게 되어 다양한 구동조건에서 우수한 수소 이온 전도도를 나타내기에 유리하다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 고온/고가습 구동조건에서 Nafion[®]의 경우 수분 함량에 의한 친수성 작용기의 재배열이 AFM 이미지 분석을 통해 관찰되었지만, Aquivion[®]의 경우 친수성 작용기의 재배열이 관찰되지 않았다. 이는 고분자의 결정성 증가로 인한 향상된 T_g 에서 기인된 결과로 결사슬 길이 조절을 통해 고온 구동 안정성을 이끌어 낼 수 있다는 것을 확인하였다[30].

상대적으로 결사슬의 길이가 짧은 SSC 구조의 PFSA-PEM이 LSC 구조의 PEM보다 이온 전도 특성 및 열 안정성을 강화한다는 연구결과들이 보고되었지만, 짧은 결사슬 구조 내에서 최적화를 통해 추가적인 성능 향상

이 가능하다는 연구 결과 또한 보고되었다. Xiaoyan Luo 등은 SSC 구조의 PFSA의 결사슬 구조를 좀 더 세밀하게 조절함으로써 IEC 변화에 따른 수분 흡수도 및 수소 이온 전도도를 비교하였다[31]. 평가한 PFSA-PEM 막 모두 수분 흡수도의 증가에 따라 비례적으로 IEC가 증가하는 것을 확인할 수 있었지만, IEC 수치가 높은 막이 상대적으로 낮은 IEC 수치를 나타내는 막에 비해 수소 이온 전도도가 낮은 것을 확인할 수 있었으며, 이는 일반적인 LSC 구조의 PFSA-PEM에서는 관찰되지 않는 특징임을 확인할 수 있었다[32]. 이러한 결과가 도출된 이유는 SSC 구조의 PFSA-PEM의 경우 LSC 구조보다 수분 흡수가 2배 증가되었을 뿐 아니라, 막의 팽창으로 인해 PEM의 단위 부피당 술폰산기의 농도가 현저히 저하된 것으로 설명할 수 있다. 결과적으로 과도한 수분 흡수에 따른 감소된 수소 이온의 농도로 인하여 낮은 이온 전도도가 나타나게 된 것이다. 상기 결과로부터 SSC 구조의 PFSA 소재를 활용하여 PEM을 제조할 경우 PFSA의 합성 단계에서 결사슬의 구조 및 사슬 길이의 최적화가 요구된다는 것을 확인할 수 있었다.

2.2. PFSA 기반 복합 막 개발

앞서 서론에서 설명한 PFSA-PEM의 단점을 개선하기 위해 복합소재를 도입하는 것이 효과적인 개선방법으로 보고되고 있다[33,34]. 복합소재는 micro 단위의 소재와 nano 단위 소재로 나눌 수 있으며 nano 단위 소재가 비표면적(specific surface)이 높기 때문에 고분자 기지체와의 계면 상호작용이 매우 높아져 고분자 복합막의 물성에 큰 영향을 미칠 수 있다[35]. Nano 단위의 복합소재는 크게 유기계 복합소재와 무기계 복합소재로 나눌 수 있으며, 유기계 복합소재의 경우 열적·화학적 안정성을 증가시켜주고 고분자 기지체와의 상용성을 높여주어 기계적·물리적 안정성을 향상시켜준다는 보고가 주를 이루고 있다[36]. 무기계 복합소재의 경우 수분 흡수 및 수분 보유효과가 뛰어나며 고분자 전해질 막의 가스 투과도(gas cross-over)를 감소시키는 효과를 기대할 수 있다[37]. 이처럼 유/무기 나노복합소재를 PFSA-PEM에 도입하여 물리·화학적 및 열적 안정성을 증가시키며 고온 및 저가습 구간에서의 수소 이온 전도도를 개선한 연구가 보고되고 있다[38-40].

대표적인 유기계 복합소재로는 탄소나노물질이 각광받고 있으며 이들을 복합소재로 복합 막에 도입하였을 때 열적·화학적 안정성과 더불어 기계적 물성도 향상

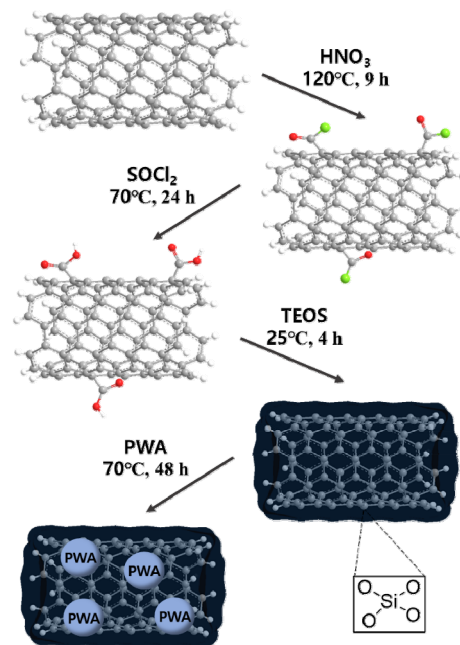


Figure 4. Preparation of CNT@SiO₂-PWA.

되는 것으로 알려져 있다[41]. 잘 알려진 탄소나노복합소재로는 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 그래핀(graphene)과 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO) 등이 있다. 이들 중 CNT는 sp² 공유결합으로 탄소원자가 긴 원통형으로 이루어진 형태로 그래파이트 시트(graphite sheet) 또는 그래핀이 나노 크기의 직경으로 튜브처럼 말아진 구조를 가지고 있다[42]. 이러한 CNT는 열적·기계적·전기적 특성이 우수하지만 매우 높은 중량비를 가지고 있어 CNT 간의 강한 van der Waals interaction으로 인해 서로 응집되는 경향이 강하다[43]. 이러한 문제점으로 인해 CNT를 복합 막에 도입하였을 때 낮은 분산도 문제와 더불어 고분자 기지체(polymer matrix)와의 낮은 상용성이 문제가 된다[44, 45]. 이를 개선하기 위해 CNT 표면에 다양한 작용기를 도입하여 PFSA 기지체와의 상용성을 증가시켜 물리적·열적 안정성을 향상시키고 추가적인 수소 이온 전도도 채널 형성을 통해 수소 이온 전도도를 향상시키는 연구가 진행되고 있다[46-48]. 대표적으로 Molla-Abbasi, P. 등은 CNT 표면에 3단계 걸친 개질화 과정 및 tetraethyl orthosilicate (TEOS)와의 가수분해를 통해 SiO₂로 코팅된 CNT (CNT@SiO₂)를 얻었다. 그 다음 수소 이온 교환 능력이 있는 헤테로 폴리산을 CNT@SiO₂에 도핑하기 위해 phosphotungstic acid (PWA)를 첨가하여

Table 2. Water Uptake, Ion Exchange Capacity and Conductivity of PEMs

| Sample | Water uptake ^a (%) | Ion exchange capacity (meq g ⁻¹) | Proton conductivity ^b (S cm ⁻¹) |
|---|----------------------------------|---|---|
| Nafion | 34.0 | 0.900 | 0.143 |
| Nafion/CNT (1 wt.%) | 29.5 | 0.901 | 0.135 |
| Nafion/CNT@SiO ₂ (1 wt.%) | 32.2 | 0.910 | 0.130 |
| Nafion/CNT@SiO ₂ -PWA (1 wt.%) | 34.5 | 0.931 | 0.144 |

^a measured at room temperature for a day ^b operating temperature at 80°C

PWA가 도핑된 CNT@SiO₂ (CNT@SiO₂-PWA)를 합성하였고, 이를 Nafion에 도입하여 Nafion/CNT@SiO₂-PWA 복합 막을 제조하였다(Fig. 4)[49]. 우수한 수소 이온 전도성을 가지는 PWA와 수분 흡수 및 보유 특성이 우수한 SiO₂에 의해 Nafion보다 높은 수분 흡수율과 수소 이온 전도도를 보였다(Table 2). 또한 Nafion/CNT@SiO₂-PWA 복합 막을 메탄올을 연료로 사용하는 direct methanol fuel cell (DMFC)에 적용하였을 때 유/무기 입자들이 PFSA-PEM의 고분자 사슬 유동성을 억제하고 메탄올의 확산경로를 왜곡시켜 확연히 감소된 메탄올 투과도를 확인할 수 있었다[50].

대표적인 무기계 복합소재로는 SiO₂, TiO₂, montmorillonite와 같은 소재가 있으며 특히 SiO₂는 친수성 특성과 열적 안정성이 높으며 다른 무기입자들에 비해 단가가 낮다[51]. 또한 높은 표면적을 가지고 있어 수분을 효과적으로 보유할 수 있어 고온 및 저습 구간에서 높은 수분보유능력을 보여준다[52]. 이러한 특성을 가지는 SiO₂를 복합소재로서 막에 도입하면 물리적, 열적 안정성과 수분흡수 특성이 향상되는 연구가 보고되고 있다[53-55]. 또한 SiO₂ 표면에 이온교환 작용기를 도입하여 고분자 지지체와 복합소재 간의 상호 호환성을 높여주어 분산의 문제를 해결함과 동시에 도입된 이온 교환 작용기로 인해 수소 이온 전도도를 향상시킨 연구들도 보고되고 있다[56,57]. Kwangjin Oh 등은 tetraethyl orthosilicate (TEOS)를 chlorosulfonic acid로 in-situ sol-gel 방법을 통해 silica sulfuric acid (SSA)를 합성한 뒤 이를 Nafion 지지체에 도입하여 SSA 함량(X = 0.5, 1.0, 1.5 wt%)에 따라 Nafion/Silica sulfuric-X 복합 막 (Nafion/SSA-X)을 개발하였다[58]. SSA와 Nafion 지지체 간의 상호작용으로 SSA 함량이 증가할수록 복합 막의 기계적 강도가 높아짐을 보였다[59,60]. 무기입자인 SSA가 PFSA-PEM에 첨가됨에 따라 열적 안정성이 향상됨을 나타냈다. SSA 입자는 SiO₂ 입자의 고유 특성

인 수분 흡수 및 수분 보유 특성을 가지면서 표면에 추가적인 이온 교환 작용기를 가져 고온 및 저습 조건(80°C, 20% RH)에서의 수소 이온 전도도를 개선할 수 있었다. 더불어 SSA 입자가 첨가됨에 따라 수분 흡수율은 증가되면서도 치수 안정성(dimensional stability) 또한 향상됨을 확인할 수 있었다. 이처럼 SSA와 같은 표면이 개질된 무기계 입자를 PFSA-PEM에 도입하였을 때 기계적·물리적·열적 안정성이 향상됨과 동시에 고온 및 저습 구간에서의 수소 이온 전도도를 개선할 수 있는 효과적인 방법으로 제시되고 있다.

2.3. PFSA 기반 다공-충진 막 개발

물리·화학적 안정성이 우수한 다공성 지지체에 수소 이온 전도성이 우수한 PFSA를 용액 형태로 함침하여 지지체의 기공에 PFSA가 충전된 다공-충진 막(pore-filling membrane)에 대한 개발이 활발히 진행되고 있다(Fig. 5)[61]. 다공성 지지체로는 PFSA 고분자와 유사한 주쇄 구조를 갖고 있으며 화학적 내구성이 매우 우수한 다공성 Polytetrafluoroethylene (PTFE)가 주로 사용되며 충전 용액으로는 LSC 및 SSC 구조의 PFSA 분산 용액이 다양하게 사용되고 있다[62]. 다공-충진 막과 관련된 초기 연구에 있어서는 지지체와 충전 물질 간의 계면 접합 특성의 저하로 함침 과정에서 문제가 발생되거나, 이온 전도성이 없는 지지체의 도입으로 인한 다공-충진 막의 수소 이온 전도도의 저하가 문제점으로 보고되었다[63]. 하지만 최근에는 지지체의 표면 처리를 통해 충전률을 높이고 지지체의 두께를 얇게 조절하여 충전 막의 저항을 큰 폭으로 감소시킨 연구들에 대해서 보고가 되고있다[64].

대표적으로 GORE-SELECT® (W. L. Gore & Assoc.)의 경우 매우 얇은 다공성 PTFE 지지체를 활용하여 LSC 구조의 PFSA가 함침된 다공-충진 막을 제조하였고, 이는 기존에 개발되고 있던 다공-충진 막에 비해 현

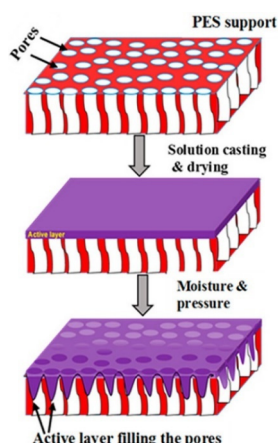


Figure 5. Preparation of pore-filling membranes. (Copyright © 2018, American Chemical Society)

저히 두께가 감소된 12-20 μm 막 두께를 통해 이온 확산과 관련된 막의 저항을 큰 폭으로 감소시킨 다공-충진 막을 개발하였다[65]. 개발된 막의 경우 수소 이온 전도도는 선형(liner) 막 형태의 PFSA-PEM과 유사한 수치를 보였으며, 기계적 물성의 경우 약 80% 향상된 특성을 보였다. 또한 가격적인 측면에 있어서도 상대적으로 PFSA에 비해 가격이 저렴한 다공성 PTFE가 도입되었으며 PEM의 두께 감소가 가능하였기 때문에 기존 선형 막 형태의 PFSA-PEM에 비해 상대적으로 가격이 저렴한 특징을 가질 수 있었다. 이와 관련된 후속 연구로서 전도 특성을 개선하기 위해 IEC가 높은 SSC 구조의 PFSA를 함침시킨 다공-충진 막을 개발하여 수소 이온 전도도를 향상시킨 연구 결과에 대해서도 보고하였다[66].

LSC 구조의 PFSA (이하 LSC-PFSA)를 활용하여 다공-충진 막을 제조할 경우 선형 LSC-PFSA 막에 비해 물성 향상은 가능하나 수소 이온 전도도의 개선이 어렵다는 문제점이 있었다. 이를 개선하기 위해 SSC 구조의 PFSA (이하 SSC-PFSA)를 충진 물질로 하여 선형 LSC-PFSA막에 비해 이온 전도성이 우수하며 동시에 선형 SSC-PFSA막에 비해 물성이 크게 향상된 SSC-PFSA 기반 다공-충진 막을 개발한 연구들이 보고되었다. 대표적으로 Yuhei Oshiba 등은 초고분자량 폴리에틸렌(ultra-high molecular weight polyethylene) 다공성 지지체에 EW=580 g equiv⁻¹의 SSC-PFSA (이하 EW-580)를 충진한 다공-충진 막(이하 PF-EW-580)을 제조하였고, 이를 Nafion 211, 선형 EW-580 막, GORE-SELECT[®] 등과 비교 분석하였다[67]. 상온/상습 조건에서 PF-EW-580 막의 인장강도는 70 MPa으로 이는

Nafion 211의 29.4 MPa보다 두 배 이상 높은 수치를 보였으며, 다공-충진 막의 일종인 GORE-SELECT[®]에 비해서도 높은 인장강도와 낮은 연신율을 나타냈다. 이는 초고분자량 폴리에틸렌을 활용하여 제조된 다공성의 지지체가 상용 PTFE 다공성 지지체보다 우수한 물성을 나타내는 데에서 기인한 것이라 할 수 있다. 수화 상태에서의 막의 팽창률을 비교하였을 경우, 선형 EW-580 막 대비 PF-EW-580막은 약 10분의 1 수준의 팽창률을 보여 다공성 지지체에 의한 체적 안정성이 큰 폭으로 향상된 것을 확인할 수 있었다. 수소 이온 전도도의 경우 동일 측정 조건에서 선형 EW-580 막 대비 60~70% 정도의 수치를 나타냈으나, EW = 580 g equiv⁻¹의 낮은 당량을 갖는 PFSA를 활용하였기 때문에 Nafion 211 및 GORE-SELECT[®]에 비해 높은 전도도 수치를 보였다. 결과적으로 SSC-PFSA의 당량을 조절하고 기존 PTFE 지지체에 비해 향상된 물성 구현이 가능한 다공성 지지체를 활용하여 다공-충진 막을 제조할 경우 기존 선형 막 및 상용 다공-충진 막에 비해 물성과 이온 전도성이 모두 향상된 PEM 개발이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

추가적으로 PFSA의 구조 변형 및 개질이 어려운 문제점을 해결할 수 있으며 가격적인 측면에서 큰 이점을 나타낼 수 있는 부분 불소화계 고분자를 충진 물질로 활용한 다공-충진 막을 개발하는 연구에 대해서도 소개되었다. Hyeon-Bee Song 등은 다공성 PTFE 지지체에 수소 이온을 전달할 수 있는 단량체인 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMSA) 과 고분자 주쇄의 소수성을 부여할 수 있는 단량체인 1H,1H,5H-octafluoropentyl methacrylate (OFPMA) 및 중합과정에서 가교 반응이 진행될 수 있도록 trimethylolpropane triacrylate (TMPTA)를 가교제로 혼합한 용액을 충진하여 UV 처리 과정을 통해 중합과 가교반응이 동시에 진행된 가교구조의 부분 불소화계 고분자가 충진된 다공-충진 막을 제조하였다(Fig. 6)[68]. 제조된 다공-충진 막의 경우 충진 물질에 추가적인 가교구조가 도입되어 매우 우수한 산화안정성을 보였으나, 수소 이온 전도도 경우 OFPMA : AMSA의 비율에 상관없이 Nafion 212에 비해 낮은 수치를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 그 결과 MEA를 제조하여 각각의 셀 성능을 측정하였을 경우 Nafion 212 막을 체결한 MEA 대비 약 72% 정도의 성능이 구현되는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통해 부분 불소화계 고분자를 활용할 경우 고분자의 구조

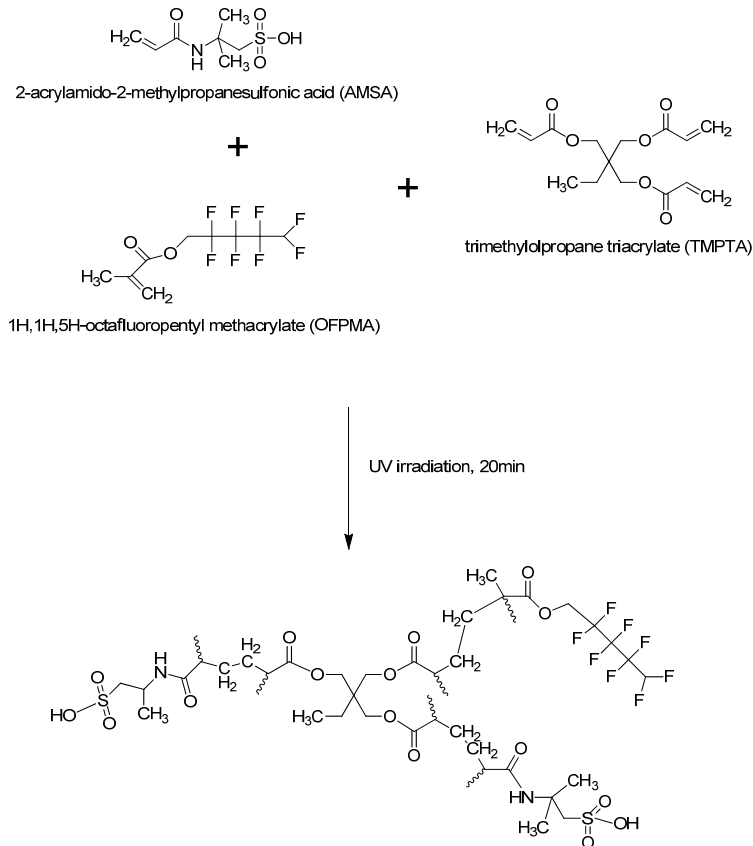


Figure 6. Preparation of partially fluorinated copolymer with cross-linked structure via UV treatment.

조절 용이성 및 제조 단가의 이점과 내구성 측면에서의 장점을 취할 수 있으나, PFSA 충전제를 활용할 경우 구현 가능한 높은 수소 이온 전도 특성 및 셀 성능 측면에서는 추후 연구를 통해 보완이 필요하다는 것을 확인할 수 있었다.

3. 결 론

현재 PEMFC 시스템에 적용되고 있는 PFSA-PEM의 경우 HC-PEM에 비해 상대적으로 높은 수소 이온 전도 특성 및 물리화학적 안정성을 보이지만, PEMFC의 저변 확대와 PFSA의 구조적 특징에서 오는 문제점을 해결하기 위해 보다 우수한 성능 및 내구성이 요구되고 있다. 고성능/장수명의 PFSA-PEM을 개발하기 위해 본 총설에서는 크게 3가지 연구 방안에 대하여 살펴보았다. 첫 번째로 PFSA의 측쇄부의 길이와 구조를 조절함으로써 PFSA-PEM의 단위 중량/부피 당 술폰산기의 비율을 증가시켜 수소 이온 전도성의 향상을 도모한 연구

결과에 대해 소개하였다. 기존 상용 PFSA 소재에 비해 측쇄부의 길이를 짧게 조절할 경우 수소 이온 전도도의 향상뿐 아니라 PFSA의 결정화도 향상에 따른 유리전이온도 증가로 인해 열안정성이 개선되는 결과를 확인할 수 있었다. 두 번째로 유/무기 복합소재를 도입한 PFSA 기반의 복합 막을 개발하여 열안정성 및 수소 이온 전도성을 향상시킨 연구 결과에 대해 살펴보았다. 유기 복합소재로는 탄소 나노 소재인 개질된 CNT 및 GO가 가장 활발히 연구되고 있으며, 표면 개질 및 그래프팅 방법을 통해 특정 작용기를 추가적으로 도입함으로써 PFSA 기지체 내에서의 분산성 향상 및 수소 이온 전도와 물리적 안정성을 동시에 향상시키고자 하는 연구들이 보고되고 있다. 무기 복합소재의 경우 개질된 SiO₂ 기반의 충전제가 높은 흡습성 및 열안정성으로 인해 복합소재로 많이 활용되고 있으며, PFSA 기지체에 도입될 경우 저가습 구동 조건에서의 전도도 향상 및 유리전이온도의 향상을 이끌어내 고온 안정성을 증가시키는 연구들이 보고되고 있다. 마지막으로 PFSA를

충진 물질로 활용하여 다공-충진 막을 개발하는 연구를 통해 큰 폭의 내구성 향상과 두께 감소로 인한 수소 이온 전도 특성의 증가되는 결과를 확인할 수 있었다. 물리화학적 안정성이 매우 우수한 다공성 PTFE가 지지체로 주로 활용되나, PTFE에 비해 기계적 강도 및 내구성이 우수한 소재를 지지체로 활용하거나 PFSA 측쇄부의 길이를 조절하여 내구성 및 수소 이온 전도 특성이 상용 다공-충진 막에 비해 향상된 연구결과들이 보고되고 있으며, 부분 불소화계 고분자를 충진 물질로 활용한 연구들도 보고되고 있다. PFSA-PEM의 성능 향상 및 단점들을 극복하기 위한 연구가 본 총설에서 소개한 고분자의 구조 설계, 복합화 및 다공-충진 막의 제조와 같은 방안을 갖고 계속 진행될 경우, 다양한 PEMFC의 응용 분야에 적용 가능한 고성능/장수명 PFSA-PEM이 개발 가능할 것으로 기대된다.

감 사

이 연구는 2022년도 정부의 재원으로 한국연구재단 사업 (NRF-2019M3E6A1064797, NRF-2019R1F1A1060550, NRF-2020R1A6A1A03038697, NRF-2022R1F1A1072548) 및 산업통산자원부 소재부품기술개발사업 (20007143)의 지원을 받아 수행되었습니다.

Reference

1. V. UNFCCC, "Adoption of the Paris agreement", *Proposal by the President*, **282**, 2 (2015).
2. B. Freedman, G. Stinson, and P. Lacoul, "Carbon credits and the conservation of natural areas", *Environ. Rev.*, **17**, 1 (2009).
3. Jae-Joon Lee and Choi seok hwan, "A study on the development of the planning indicator for carbon neutral on the district unit plan", *J. Korea Plan. Assoc.*, **44**, 119 (2009).
4. H.-W. Rhee, M.-K. Song, Y.-T. Kim, K.-H. Kim, "High temperature proton exchange membrane using ionomer/solid proton conductor, preparation method thereof and fuel cell containing the same", US Patent 7,977,008, July 12 (2011).
5. T. Wilberforce, A. Alaswad, A. Palumbo, M. Dassisti, and A.-G. Olabi, "Advances in stationary and portable fuel cell applications", *Int. J. Hydrog. Energy*, **41**, 16509 (2016).
6. S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, "Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications", *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**, 9349 (2010).
7. W. Daud, R. Rosli, E. Majlan, S. Hamid, R. Mohamed, and T. Husaini, "PEM fuel cell system control: A review", *Renew. Energy*, **113**, 620 (2017).
8. M. W. Tsang and S. Holdcroft, "Alternative proton exchange membranes by chain-growth polymerization.", *Green Energy Environ.*, **10**, 651 (2012).
9. M. Kim, H. Ko, S. Y. Nam, and K. Kim, "Study on control of polymeric architecture of sulfonated hydrocarbon-based polymers for high-performance polymer electrolyte membranes in fuel cell applications", *Polymers*, **13**, 3520 (2021).
10. P. Heo, M. Kim, H. Ko, S. Y. Nam, and K. Kim, "Self-humidifying membrane for high-performance fuel cells operating at harsh conditions: Hetero-junction of proton and anion exchange membranes composed of acceptor-doped SnP₂O₇ composites", *Membranes*, **11**, 776 (2021).
11. Hansol Ko, Mijeong Kim, Sang Yong Nam, and Kihyun Kim, "Research of cross-linked hydrocarbon based polymer electrolyte membranes for polymer electrolyte membrane fuel cell applications", *Membr. J.*, **30**, 395 (2020).
12. M. R. Molavian, A. Abdolmaleki, and K. Eskandari, "Theoretical investigation of proton-transfer in different membranes for PEMFC applications in low humidity conditions", *Comput. Mater. Sci.*, **122**, 126 (2016).
13. C. Wang, Z. Feng, Y. Zhao, X. Li, W. Li, X. Xie, S. Wang, and H. Hou, "Preparation and properties of ion exchange membranes for PEMFC with sulfonic and carboxylic acid groups based on polynorbornenes", *Int. J. Hydrog. Energy*, **42**, 29988 (2017).
14. A. Kusoglu and A. Z. Weber, "New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers", *Chem. Rev.*, **117**, 987 (2017).

15. J. Li, M. Pan, and H. Tang, "Understanding short-side-chain perfluorinated sulfonic acid and its application for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells", *RSC Adv.*, **4**, 3944 (2014).
16. J. A. Elliott and S. J. Paddison, "Modelling of morphology and proton transport in PFSA membranes", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 2602 (2007).
17. B. Török, I. Kiricsi, Á. Molnár, and G. A. Olah, "Acidity and catalytic activity of a Nafion-H/silica nanocomposite catalyst compared with a silica-supported Nafion sample", *J. Catal.*, **193**, 132 (2000).
18. M. Gross, G. Maier, T. Fuller, S. MacKinnon, and C. Gittleman, "Design rules for the improvement of the performance of hydrocarbon-based membranes for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC)", *Handbook of Fuel Cells*, John Wiley & Sons, New York (2010).
19. V. Mehta and J. S. Cooper, "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing", *J. Power Sources*, **114**, 32 (2003).
20. H. A. Gasteiger and M. F. Mathias, "Fundamental research and development challenges in polymer electrolyte fuel cell technology", *ECS Trans.*, **2002**, 1 (2002).
21. M. R. Tant, K. P. Darst, K. D. Lee, and C. W. Martin, "Structure and properties of short-side-chain perfluorosulfonate ionomers", *ACS Symp. Ser. Am. Chem. Soc.*, **395**, 370 (1989).
22. K.-H. Kim, P. Heo, S.-W. Choi, C. Pak, H. Chang, S.-K. Kim, K.-H. Kim, T. Ko, and J.-C. Lee, "Synthesis of cross-linked membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC)", *J. Am. Chem. Soc.*, **243**, 1155 (2012).
23. D. Cha, S. W. Jeon, W. Yang, D. Kim, and Y. Kim, "Comparative performance evaluation of self-humidifying PEMFCs with short-side-chain and long-side-chain membranes under various operating conditions", *Energy*, **150**, 320 (2018).
24. Y. Garsany, R. W. Atkinson, M. B. Sassin, R. M. Hjelm, B. D. Gould, and K. E. Swider-Lyons, "Improving PEMFC performance using short-side-chain low-equivalent-weight PFSA ionomer in the cathode catalyst layer", *J. Electrochem. Soc.*, **165**, F381 (2018).
25. A. Ghielmi, P. Vaccarono, C. Troglia, and V. Arcella, "Proton exchange membranes based on the short-side-chain perfluorinated ionomer", *J. Power Sources*, **145**, 108 (2005).
26. E. Y. Safronova, A. Osipov, and A. Yaroslavtsev, "Short side chain Aquivion perfluorinated sulfonated proton-conductive membranes: Transport and mechanical properties", *Pet. Chem.*, **58**, 130 (2018).
27. R. B. Moore III and C. R. Martin, "Morphology and chemical properties of the Dow perfluorosulfonate ionomers", *Macromolecules*, **22**, 3594 (1989).
28. M. Tant, K. Lee, K. Darst, and C. Martin, "Effect of side-chain length on the properties of perfluorocarbon ionomers", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **58**, 1074 (1988).
29. A. Stassi, I. Gatto, E. Passalacqua, V. Antonucci, A. Arico, L. Merlo, C. Oldani, and E. Pagano, "Performance comparison of long and short-side chain perfluorosulfonic membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell operation", *J. Power Sources*, **196**, 8925 (2011).
30. N. J. Economou, J. R. O'Dea, T. B. McConnaughy, and S. K. Buratto, "Morphological differences in short side chain and long side chain perfluorosulfonic acid proton exchange membranes at low and high water contents", *RSC Adv.*, **3**, 19525 (2013).
31. X. Luo, S. Holdcroft, A. Mani, Y. Zhang, and Z. Shi, "Water, proton, and oxygen transport in high IEC, short side chain PFSA ionomer membranes: consequences of a frustrated network", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 18055 (2011).
32. K. Talukdar, P. Gazdzicki, and K. A. Friedrich, "Comparative investigation into the performance and durability of long and short side chain ionomers in polymer electrolyte membrane fuel cells", *J. Power Sources*, **439**, 227078 (2019).
33. F. Shang, L. Li, Y. Zhang, and H. Li, "PWA/silica/PFSA composite membrane for direct methanol fuel cells", *J. Mater. Sci.*, **44**, 4383 (2009).

34. C. Wang, Z. Liu, Z. Mao, J. Xu, and K. Ge, "Preparation and evaluation of a novel self-humidifying Pt/PFSA composite membrane for PEM fuel cell", *J. Chem. Eng.*, **112**, 87 (2005).
35. G. Alberti and M. Casciola, "Composite membranes for medium-temperature PEM fuel cells", *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 129 (2003).
36. A. R. Kim, M. Vinothkannan, M. H. Song, J.-Y. Lee, H.-K. Lee, and D. J. Yoo, "Amine functionalized carbon nanotube (ACNT) filled in sulfonated poly (ether ether ketone) membrane: Effects of ACNT in improving polymer electrolyte fuel cell performance under reduced relative humidity", *Compos. B. Eng.*, **188**, 107890 (2020).
37. E. Abouzari-Lotf, M. Etesami, and M. M. Nasef, "Carbon-based nanocomposite proton exchange membrane for fuel cell", p. 437, *Carbon-Based Polymer Nanocomposites for Environmental and Energy Applications*, Elsevier, Amsterdam (2018).
38. A. K. Sahu, K. Ketpang, S. Shanmugam, O. Kwon, S. Lee, and H. Kim, "Sulfonated graphene-nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells operating under reduced relative humidity", *J. Phys. Chem. C*, **120**, 15855 (2016).
39. C. Yin, B. Xiong, Q. Liu, J. Li, L. Qian, Y. Zhou, and C. He, "Lateral-aligned sulfonated carbon-nanotubes/Nafion composite membranes with high proton conductivity and improved mechanical properties", *J. Membr. Sci.*, **591**, 117356 (2019).
40. N. Cele, S. Sinha Ray, S. K. Pillai, M. Ndwandwe, S. Nonjola, L. Sikhwivhilu, and M. K. Mathe, "Carbon nanotubes based nafion composite membranes for fuel cell applications", *Fuel Cells*, **10**, 64 (2010).
41. M.-Y. Lim, J. Oh, H. J. Kim, K. Y. Kim, S.-S. Lee, and J.-C. Lee, "Effect of antioxidant grafted graphene oxides on the mechanical and thermal properties of polyketone composites", *Eur. Polym. J.*, **69**, 156 (2015).
42. M. Taufiq Musa, N. Shaari, and S. K. Kamarudin, "Carbon nanotube, graphene oxide and montmorillonite as conductive fillers in polymer electrolyte membrane for fuel cell: an overview", *Int. J. Energy Res.*, **45**, 1309 (2021).
43. J. Wang, C. Gong, S. Wen, H. Liu, C. Qin, C. Xiong, and L. Dong, "A facile approach of fabricating proton exchange membranes by incorporating polydopamine-functionalized carbon nanotubes into chitosan", *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**, 6909 (2019).
44. J. K. Holt, A. Noy, T. Huser, D. Eaglesham, and O. Bakajin, "Fabrication of a carbon nanotube-embedded silicon nitride membrane for studies of nanometer-scale mass transport", *Nano Lett.*, **4**, 2245 (2004).
45. T. Altalhi, M. Ginic-Markovic, N. Han, S. Clarke, and D. Lotic, "Synthesis of carbon nanotube (CNT) composite membranes", *Membranes*, **1**, 37 (2010).
46. R. Kannan, B. A. Kakade, and V. K. Pillai, "Polymer electrolyte fuel cells using Nafion-based composite membranes with functionalized carbon nanotubes", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2653 (2008).
47. Y.-L. Liu, Y.-H. Su, C.-M. Chang, D.-M. Wang, and J.-Y. Lai, "Preparation and applications of Nafion-functionalized multiwalled carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells", *J. Mater. Chem.*, **20**, 4409 (2010).
48. N. Shaari and S. K. Kamarudin, "Recent advances in additive-enhanced polymer electrolyte membrane properties in fuel cell applications: An overview", *Int. J. Energy Res.*, **43**, 2756 (2019).
49. P. Molla-Abbasi, K. Janghorban, and M. S. Asgari, "A novel heteropolyacid-doped carbon nanotubes/Nafion nanocomposite membrane for high performance proton-exchange methanol fuel cell applications", *Iran. Polym. J.*, **27**, 77 (2018).
50. P. Dimitrova, K. Friedrich, U. Stimming, and B. Vogt, "Modified Nafion®-based membranes for use in direct methanol fuel cells", *Solid State Ion.*, **150**, 115 (2002).
51. Y. Devrim, H. Devrim, and I. Eroglu, "Polybenzimidazole/SiO₂ hybrid membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells", *Int. J. Hydrog. Energy*, **41**, 10044 (2016).

52. H. Lade, V. Kumar, G. Arthanareeswaran, and A. Ismail, "Sulfonated poly (arylene ether sulfone) nanocomposite electrolyte membrane for fuel cell applications: A review", *Int. J. Hydrog. Energy*, **42**, 1063 (2017).
53. I. S. Amiinu, W. Li, G. Wang, Z. Tu, H. Tang, M. Pan, and H. Zhang, "Toward anhydrous proton conductivity based on imidazole functionalized mesoporous silica/nafion composite membranes", *Electrochim. Acta*, **160**, 185 (2015).
54. Z.-G. Shao, P. Joghee, and I.-M. Hsing, "Preparation and characterization of hybrid Nafion-silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **229**, 43 (2004).
55. N. E. De Almeida and E. B. Easton, "Nafion/sulfonated silica composite membranes for PEM fuel cells", *ECS Trans.*, **28**, 29 (2010).
56. T. Ko, K. Kim, S.-K. Kim, and J.-C. Lee, "Organic/inorganic composite membranes comprising of sulfonated Poly (arylene ether sulfone) and core-shell silica particles having acidic and basic polymer shells", *Polymer*, **71**, 70 (2015).
57. S. Y. So, Y. J. Yoon, T.-H. Kim, K. Yoon, and Y. T. Hong, "Sulfonated poly (arylene ether sulfone)/functionalized silicate hybrid proton conductors for high-temperature proton exchange membrane fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **381**, 204 (2011).
58. K. Oh, O. Kwon, B. Son, D. H. Lee, and S. Shanmugam, "Nafion-sulfonated silica composite membrane for proton exchange membrane fuel cells under operating low humidity condition", *J. Membr. Sci.*, **583**, 103 (2019).
59. T. Ko, K. Kim, M.-Y. Lim, S. Y. Nam, T.-H. Kim, S.-K. Kim, and J.-C. Lee, "Sulfonated poly (arylene ether sulfone) composite membranes having poly (2, 5-benzimidazole)-grafted graphene oxide for fuel cell applications", *J. Mater. Chem.*, **3**, 20595 (2015).
60. K. Kim, J. Bae, M.-Y. Lim, P. Heo, S.-W. Choi, H.-H. Kwon, and J.-C. Lee, "Enhanced physical stability and chemical durability of sulfonated poly (arylene ether sulfone) composite membranes having antioxidant grafted graphene oxide for polymer electrolyte membrane fuel cell applications", *J. Membr. Sci.*, **525**, 125 (2017).
61. L. Wang, B. Yi, H. Zhang, Y. Liu, D. Xing, Z.-G. Shao, and Y. Cai, "Sulfonated polyimide/PTFE reinforced membrane for PEMFCs", *J. Power Sources*, **167**, 47 (2007).
62. S. Ryu, B. Lee, J. H. Kim, C. Pak, and S. H. Moon, "High-temperature operation of PEMFC using pore-filling PTFE/Nafion composite membrane treated with electric field", *Int. J. Energy Res.*, **45**, 19136 (2021).
63. K. Kim, S.-K. Kim, J. O. Park, S.-W. Choi, K.-H. Kim, T. Ko, C. Pak, and J.-C. Lee, "Highly reinforced pore-filling membranes based on sulfonated poly (arylene ether sulfone)s for high-temperature/low-humidity polymer electrolyte membrane fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **537**, 11 (2017).
64. R. Gloukhovski, V. Freger, and Y. Tsur, "Understanding methods of preparation and characterization of pore-filling polymer composites for proton exchange membranes: A beginner's guide", *Rev. Chem. Eng.*, **34**, 455 (2018).
65. J. A. Kolde, B. Bahar, M. S. Wilson, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, "Advanced composite polymer electrolyte fuel cell membranes", *ECS Trans.*, **1995**, 193 (1995).
66. K. M. Nouel and P. S. Fedkiw, "Nafion®-based composite polymer electrolyte membranes", *Electrochim. Acta*, **43**, 2381 (1998).
67. Y. Oshiba, J. Tomatsu, and T. Yamaguchi, "Thin pore-filling membrane with highly packed-acid structure for high temperature and low humidity operating polymer electrolyte fuel cells", *J. Power Sources*, **394**, 67 (2018).
68. H.-B. Song, J.-H. Park, J.-S. Park, and M.-S. Kang, "Pore-filled proton-exchange membranes with fluorinated moiety for fuel cell application", *Energies*, **14**, 4433 (2021).