

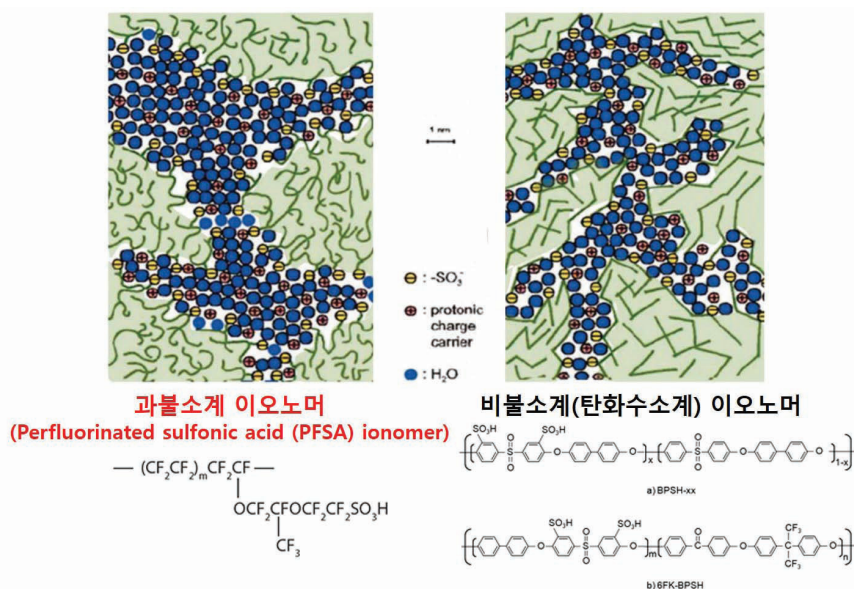
과불소계 이오노머의 위기와 기회 (Risks and opportunities of perfluorinated ionomers)

이 창 현 (단국대학교 에너지공학과 교수)

1. 서론

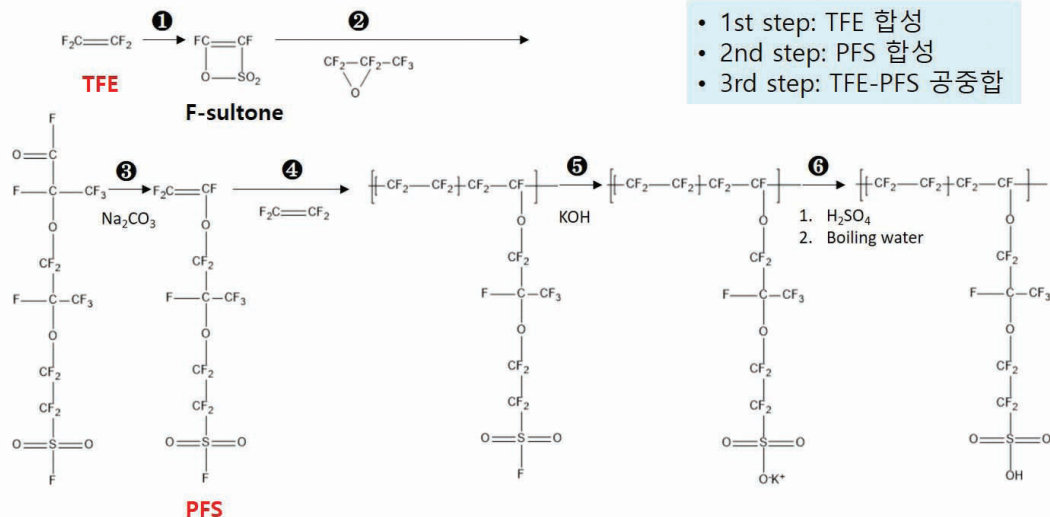
이오노머(ionomer)는 이온(ion)을 전달할 수 있는 고분자(polymer)로 정의되며, 주로 전기적으로 중성인 고분자 주쇄(polymer backbone)나 측쇄(side chain) 말단(terminal end)에 공유결합 형태로 수용액 상에서 양이온 또는 음이온 형태로 해리될 수 있는 작용기(functional groups)가 결합되어 구성되어 진다. 이온전도성 작용

기는 이오노머에 친수성(hydrophilicity)을 부여하게 되며, 주쇄에서 비롯된 소수성(hydrophobicity)과의 비상용성(incompatibility)으로 인해 친수성-소수성 미세상분리된 모폴로지(hydrophilic-hydrophobic microphase separated morphology)가 자발적으로 만들어지게 된다. 이러한 모폴로지 내부에 친수성 작용기들이 응집되어 형성된 친수성 채널 구조를 통해, 이오노머의 친수성 작용기들과 반대되는 전기적 특



[그림 1] 대표적인 이오노머의 화학구조와 모폴로지: (좌) 과불소계 이오노머, (우) 비불소계 이오노머¹

TPE: tetrafluoroethylene



[그림 2] PFSA 이오노머 합성공정 모식도

성을 갖는 이온들이 선택적으로 전달될 수 있게 된다.

대표적인 이오노머 형태는 그림 1에서 보여주는 것과 같이, 이오노머에 황산기($-\text{SO}_3\text{H}$)가 공유결합된 구조를 들 수 있다. 황산기는 $-\text{SO}_3^-$ 형태로 해리되어, 수소이온(H^+)이나 금속 이온들(Li^+ , Na^+ , K^+ 등)과 같은 양이온들과 이온결합을 형성하여, 연속적으로 배향된 황산기를 통해 양이온들이 전달될 수 있도록 한다. 이러한 이온전도성으로 인해, 이오노머는 다양한 전기화학적 응용분야에 전해질막이나 전극 소재로 사용되어져 오고 있다. 이오노머의 이온전도성은 노출된 환경(예: 수용액 상 vs 유기 상)이나, 결합된 작용기의 개수 또는 밀집도, 이오노머의 주쇄 및 측쇄 구조에 따라 달라지게 된다. 일반적으로 이오노머의 이온전도성은 수용액 상에서 결합된 작용기의 수가 증가할

수록 향상되나, 팽윤(swelling)을 동반하기 때문에 물을 과다하게 흡수한 상태에서는 단위부피당 작용기 함량이 희석되어 오히려 이온전도성은 감소하게 된다.

이오노머는 주쇄 및 측쇄 구조에 따라, 불소 골격(CF_2)으로 구성된 불소계 또는 과불소계 이오노머와 탄화수소 골격(CH_2)으로 구성된 비불소계 또는 탄화수소계 이오노머로 구분된다. 이 중 과불소계 이오노머는 비불소계 이오노머 대비 화학적, 전기화학적 안정성이 높고, 발달된 친수성-소수성 미세 상분리구조를 가져 넓고 상호연결(interconnection)된 친수성 채널 구조를 형성하여, 보다 적은 황산기 함량에도 높은 이온전도성을 나타내게 된다. 또한 전기화학적 응용시 전극소재로 사용할 경우, 전해질막과의 우수한 접합성을 가져, 내구성이 압도적으로 높아 수명특성 개선에 큰 도움이 된

다. 본 고에서는 이러한 장점을 지녀, 대부분의 전기화학적 응용분야에서 광범위하게 사용되어지고 있는 과불소계(PerFluorinated Sulfonic Acid, PFSA) 이오노머에 대한 최근 발생한 산업적 위기와 이에 따라 발생하는 기회에 대해 다루고자 한다.

2. 본론

2.1. (위기: 전락물자 개념) vs (기회: 탄소중립 필수소재 개념)

PFSA 이오노머는 그림 2에서 제시된 바와 같은 복잡한 합성공정으로부터 제조된다. 특히, 고압 기상반응을 동반하여 합성에 대한 난이도가 높으며, 고순도의 단량체(monomer)가 요구되어 고난이도의 정제공정에 반드시 필요하다. 또한, 전해질막 제조용 또는 전극소재(예: 전극 바인더)용으로 사용될 지의 여부에 따라 유화제(emulsifiers)가 선택적으로 적용되어, 최종적으로 얻어진 PFSA 이오노머의 평균분자량 분포나 분자량이 달라지기도 한다.

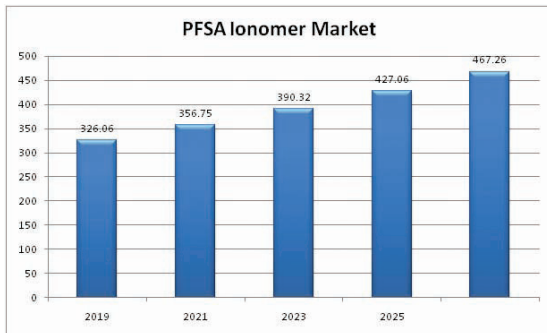
이러한 기술집약적 합성공정을 보유한 기업은 글로벌 탑티어(global top-tier) 업체인 Chemours((구) DuPont), 아사히 글라스(AGC), 3M, 아사히 카세이(AK), Solvay의 5개사이며, 상품명 Nafion®, Flemion®, Dyneon®, Aciplex®, Aquivion®으로 판매되고 있다. 또한, 켈사슬에 위치한 탄소 수에 따라 5개인 C5부터 2개인 C2 구조까지 분류되며, 가장 긴 켈사슬 길이를 갖고 있는 C5구조의 Nafion® 이오노머를 Long Side Chain(LSC) 이오노머로, 그 외 C4-C2 구조를 가진 이오노머를 Short Side Chain(SSC)

이오노머로 구분하기도 한다. LSC 이오노머는 켈사슬에 위치한 $-CF_3$ 기가 고형화 시 밀집 구조 형성을 방해하여, 기체투과도가 증가하는 특징을 갖는다. 반면, SSC 이오노머는 $-CF_3$ 기 부재로 인해 친수성 사슬들 간의 규칙성 증가가 발생하여, 결정화도(crystallinity)가 증가하게 되며, 전해질막 응용시 기계적 강도 및 내화학성 증가로 이어지게 된다. 반면, 결정화도의 증가는 이오노머 사슬의 모빌리티 감소를 유도하여, 이온전도도 감소를 이끌기 때문에, SSC 이오노머의 경우, 황산기 함량을 증가시켜 이온전도도를 보존하는 전략을 취하게 된다.

전통적인 PFSA 이오노머는 크로마토그래픽 분리공정(chromatographic separation), 탈염공정(desalination), 수처리(water treatment) 분야에서 이온교환막 제조를 위해 사용되어져 왔다.² 또한, 세계적인 수소경제 및 탄소중립 정책 추진에 따라 승용 및 상용 수소전기차(Fuel Cell Electric Vehicle, FCEV), 수소철도, 수소 선박, 수소드론과 같은 모빌리티 및 분산형 발전과 같은 수소활용분야에서 고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)용 전해질막과 전극소재로, 수소 제조분야에서 고분자 전해질 수전해(Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis, PEMEW)용 전해질막과 전극소재로의 사용이 급속히 확대되고 있는 추세이다. 그림 4은 PFSA 사용처 증가에 따른 시장 성장 추세를 보여준다. 2019년 통계 기준, PFSA 시장은 매년 약 5.2%씩 지속적으로 증가될 것으로 예측되었다.

Long side chain (LSC)		Short side chain (SSC)	
C5	C4	C3	C2
$\begin{array}{c} \text{-(CF-CF}_2\text{)}_n\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_m\text{-} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CF}_2 \\ \\ \text{CF}_3\text{-CF} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CF}_2 \\ \\ \text{CF}_2 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{-(CF-CF}_2\text{)}_m\text{-} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CF}_2 \\ \\ \text{CF}_2 \\ \\ \text{CF}_2 \\ \\ \text{CF}_2 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{-(CF-CF}_2\text{)}_m\text{-} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CF}_2 \\ \\ \text{CF}_2 \\ \\ \text{CF}_2 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{-(CF-CF}_2\text{)}_m\text{-} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CF}_2 \\ \\ \text{CF}_2 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$
Chemours (Nafion®) AGC (Flemion®)	3M (3M ionomer)	AK (Aciplex®)	Solvay (Aquivion®)

[그림 3] 탭티어급 PFSA 이오노머 업체별 보유한 이오노머 화학구조



[그림 4] 연도별 PFSA 이오노머 시장 성장 예측3

2.2. (위기: 급격한 이오노머 수요 증가) vs (기회: 공급자 중심의 중산정책추진)

2022년 2월 러시아의 우크라이나 본토로의 전면 침공으로 인해 시작된 러시아-우크라이나 전쟁은 러시아발 천연가스 보급 중단과 그로 인한 유럽발 에너지안보 문제를 일으켰다. 독일, 프랑스 등을 중심으로 한 유럽 각

국은 값 싼 러시아산 천연가스를 활용하는 대신, 재생에너지 확대 정책을 추진하였고, 그에 동반되는 출력변동 문제를 해결하기 위한 에너지저장매체로의 수소를 활용하는 변화가 이루어졌다. 이러한 변화는 재생에너지에 기반한 수전해를 통해 그린수소를 생산코자 하는 기존 계획을 약 25여년 앞당기게 하였다. 그로 인해, 유럽연합에서는 2020년 기준 수전해 시스템 누적 설비 용량 0.936 GW에서 2025년 5 GW, 2030년 40 GW로 급격한 증가를 발표하게 되었고, 이를 현실화시키기 위해 2030년 기준 용량의 40%에 해당되는 수전해 시스템에 대해서는 주문이 이미 완료되어, 수전해 시스템 회사들은 대규모 양산 시스템 구축 및 제작이 이루어지고 있다. 또한, 러시아-우크라이나 전쟁이 장기국면에 접어들게 되자, 2022년 9월 유럽연합은 2030년 기준 계획의 3배 이

상인 140 GW로 수전해 누적 설비 용량 증가 계획을 수정 발표하게 된다.

그로 인해 수전해 핵심소재인 PFSA 이오노머에 대한 시장 요구는 기존 예측에서 확연히 벗어나게 되었고, 그로 인해 공급량 부족(shortage) 문제에 직면하게 되었다. 이는, 현재의 수전해 시스템 생산량이 PFSA 이오노머 소재 수급량에 의해 결정되어지고 있다는 것을 의미한다. 3M사를 제외한 대부분의 PFSA 이오노머 제조사들은 이러한 글로벌 수소 수요증가에 대응하기 위한 생산능력 확대 계획을 앞다투어 발표하였다. 대표적인 사례로 Chemours사의 2억 달러 투자 계획 발표를 들 수 있다.⁴ 하지만, 공급자 중심의 증산정책 추진이 PFSA 이오노머 공급량 부족에 대한 즉각적인 해결책이 될 수는 없을 것으로 예상된다. 이는 PFSA 이오노머 생산체제와 깊이 관련되어 있다. 일반적으로 PFSA 이오노머는 형석(CaF_2)에서 얻어지는 불산(HF)을 시작으로 불소에 결합된 탄소 수 증가에 따라 불소계 고분자로 이르는 수직계열화된 생산체제의 제일 마지막 생성물로서 제조된다. 이런 특수한 생산체제로 인해, 최종 생성물인 PFSA 이오노머를 증산시킬 경우, 불산을 포함한 다양한 불소계 화합물의 불가피한 증산을 동반하게 되며, 이는 고가 불소계 화합물의 단가 저감과 기업이익률 감소로 직결될 수 있다. 따라서, 불소계 화합물의 수익성 약화 문제를 완화시키기 위해, 생산능력 확대 속도는 부정적인 시장파급효과를 상쇄하면서, 완만히 제어되어야만 할 필요가 있다. 그 결과, 현재 발생한 PFSA 이오노머 공급량 부족 문제가 수 년 내에 해결되기는 어려울 것이다.

2.3. (위기: PFAS 규제 제언) vs (기회: PFAS 규제로부터 자유로운 신합성법 도입)

2022년 12월 PFSA 탭티어 5사 중 하나인 3M사가 2025년까지 불소고분자(fluoropolymers), 불소계 유체(fluorinated fluids) 및 과불화 화합물(per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS) 생산의 전면 중지를 선언하였다.⁵ 여기에는 PTFE(polytetrafluoroethylene), PVDF(polyvinylidene fluoride), fluoroelastomers, PFSA 이오노머 모두를 포함하고 있다. 3M사의 선언은 다른 글로벌 탭티어 업체의 생산량 증가 선언과는 상반되는 조치였는데, 이는 기업의 주력사업(3M: 소비재 생산기업 vs Chemours/Solvay/AGC/AK: 산업재 생산기업)의 차이로 인한 기업 입장차에서 비롯된 것이라 추론하고 있다.

이후, 2023년 1월 유럽 5개국(네덜란드, 독일, 덴마크, 스웨덴, 노르웨이)이 유럽화학물질청(ECHA)를 통해 전면적인 PFAS 사용 제한 보고서를 발표하고, 그 간의 인체유해성이 과학적으로 입증된 특정 PFAS 물질 [완전 불소화된 옥탄(C_8 , 탄소 8개) 주골격에 카르복실산($-\text{COOH}$) 또는 술폰산($-\text{SO}_3\text{H}$)가 결합된 PFAS, 대표 사례: 과불화옥탄산(PFOA), 과불화옥탄술폰산(PFOS)]의 취급 금지 및 제한을 한 “스톡홀름 협약(Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutant(POPs))”에서 불소계 화합물 전체로 전면 확대를 제안하였다.⁶ 더해서, PFAS 대체물질 부재시 갑작스런 사용금지에 따른 영향을 고려하여, 옵션 2[표 1, 용도에 따라 18개월 전환기간 부여 후, 용도에 따라 5년(대체물질이 개발중이거나 개발에 시간이 요구되는 산

업용 기계) 또는 12년(심자박동기와 같은 이식형 의료품 등 대안이 없거나, 개발에 장기 소요되는 제품)의 예외적 사용 허용 후 완전 금지를 적절한 대안으로 제안하였다. 하지만, 해당 제안은 현재 확정된 것은 아니며, 2023년 3월부터 9월까지 2개의 ECHA 위원회[위해성 평가위원회(RAC), 사회·경제적 분석 위원회(SEAC)] 검토와 함께 ECHA 웹사이트에 의견을 받고 있는 상태이며, 2024년 RAC, SEAC 최종평가 의견이 결정되면, 2025년 최종의견에 대한 유럽진행위원회의 채택과 발표 후, 2026년부터 제한 적용의 단계를 계획하고 있다. 여기서, PFSA 이오노머는 “에너지 부분” 사용처로 분류되고 있으며, “전환 후 5년 사용 유예

후 완전금지” 아이টে으로 제안되었다.

현재 ECHA웹사이트에서는 EU국가 뿐만 아니라 비 EU국가에 기반을 둔 이해관계자들의 의견을 받고 있는 상황이며, 제한 제외 또는 더 긴 전환기간이 필요하다고 생각되는 경우, 위험성 평가 또는 사회경제적측면에서의 타당한 근거 제시를 요청받고 있다. 이 중, 벨기에(제출기관: Hydrogen Europe)의 제출의견은 흥미롭다. 우선, 수전해 및 연료전지 응용분야로 대표하는 수소산업에 있어서 PFSA 이오노머는 필수적이며, EU 탄소중립 전환을 위해 대체 대안이 없다는 것을 강조하였다. 특히, PFSA 이오노머 금지가 실현될 경우, 향후 10년간 300억 유로 투자가치(20만개의 직접 일자리, 26만

[표 1] EU ECHA의 PFAS 사용제한 옵션2 5년 유예 분야⁶

구분	주요 사용처	사용 용도
전환 후 5년 사용 유예	섬유·가구류	• 물과 기름의 조합된 산업 또는 전문 분야에서 여과 및 분리 매체용 직물
	식품 접촉 소재 및 포장재	• 산업용 또는 전문 식료품 및 사료 생산을 위한 접촉 물질
	불소가스 적용 제품	• 영하 50도 이하의 저온 냉장과 냉매 • 145kV 이상의 고전압 스위치 기어의 절연용 가스
	수송	• 기계압축기가 장착된 연소 엔진 차량의 이동식 공조 시스템의 냉매 • 해양 응용 분야 이외의 운송용 냉동 냉매
	전자 및 반도체	• 연료전지의 양성자 교환
5년 사용 유예 후 재검토	식품 접촉 소재 및 포장재	• 산업용 또는 전문제빵용 용기의 탈착용 코팅
	금속 도금 및 금속제품 제조	• 고강도 크롬 도금
	불소가스 적용 제품	• 건물 단열을 위해 현장에서 분사되는 발포폼의 발포제

[표 2] EU ECHA의 PFAS 제조-사용-판매 등의 전면 사용 금지를 위한 허용 농도수준⁶

구분	허용 농도 수준	농도 측정 방법 및 유의사항
개별 PFAS 농도	25 ppb 이하	• 물질별 표준용액으로 개별 PFAS 농도 정량화 • (유의사항) PFAS 고분자는 농도 계산에서 제외 현재 약 40개의 서로 다른 PFAS를 포함하는 표적분석으로 측정
총 PFAS 농도	250 ppb 이하	• 물질별 모든 PFAS 농도 정량화(분해 산물도 포함) • (유의사항) PFAS 고분자는 농도 계산에서 제외
총 불소 농도	50 ppm 이하	• PFAS 고분자 등을 포함한 총 불소 농도 • (유의사항) 총 불소농도가 허용농도 수준인 50 ppm 초과 시 제조자가 PSAS와 비PFAS 여부에 대한 분석자료 제출하여 입증

개의 간접 일자리)가 있는 수소산업의 붕괴로 이어질 수 있음을 피력하였다. 또한, PFSA를 포함하는 PFAS 고분자가 OECD의 “polymer of low concern” 기준을 충족시켜, 인간의 건강이나 환경적 위험을 발현시키지 않아, ECHA에서 제시하는 PFAS 제한조치로부터 면제해야 함을 주장하면서, 공급망 전반에 걸친 순환경제를 장려하는 프레임워크 설정(수거 시스템 구현 및 재활용, 재사용의 폐쇄순환 등) 필요성을 제안하였다.

해당 PFAS 사용 제한(안) 중 PFAS 고분자에 대한 “전환 후 5년 사용 유예”에 대한 산업계 및 학계의 의견은 과학적으로 입증된 인체유해성과 상관관계를 찾을 수 없으며, 5년 내 대체물질 확보가 어렵고, 사회·경제적 파급효과를 고려해 제한조치를 면제해야 한다는 주장이 압도적이다. 하지만, PFAS 고분자 제조-사용-판매 과정에서 발생할 수 있는 인체유해성이 검증된 PFAS 규제 물질 발생에 대해서는 허용 농도 수준 설정(표 2)이 이루어질 전망이다. 그와 관련하여 Solvay사가 발표한 PFAS 고분자 생산과정에서 환경파괴를 일으킬 수 있는 불소계 계면활성제 사용 중지를 위한 기술개발에 투자하겠다는 조치는 의미심장하다.⁷

2.4. (위기: EU 재활용 플라스틱 사용 촉구) vs (기회: PFSA 이오노머 재활용)

영국, 포르투갈, 독일 등의 일부 유럽국가에서는 2023년 1월부터 플라스틱 재활용 사용 의무화와 관련된 플라스틱세 운영이 이루어지고 있으며, 이탈리아, 폴란드, 네덜란드 등에서는 플라스틱세 도입을 검토 중이다. 특히, 자동차 분

야를 중심으로 2015년부터 재활용률 95%를 목표로 재활용 플라스틱 및 생분해성 플라스틱 채택을 주도하고 있다. 그와 관련한 수소전기차를 포함한 수소 모빌리티 핵심소재인 PFSA 이오노머는 해당 논의로부터 자유롭지 않다.

그림 5는 페플라스틱에 대한 일반적인 재활용법을 보여준다. 하지만, PFSA 이오노머를 대상으로 각 방법을 적용할 경우, 부가적인 문제점들이 발생된다. 현재까지 산업적으로 적용되는 PFAS 고분자 폐기법으로는 매립 또는 열적 재활용(소각, incineration)을 들 수 있다. 매립의 경우, PFSA 이오노머의 높은 내화학성으로 인해 자발적 분해되기 매우 어렵기 때문에, 환경적인 문제를 한시적 유예시키는 미봉책에 불과하다. 반면, 일부 산업체에서는 탄화수소계 고분자들과 함께 소각시키는 열적 재활용 방식을 취해, 열분해 시 발생하는 불소계 환경오염물질 농도를 저감시키는 방법을 취하고 있다. 하지만, 소각과정에서 PFAS 규제물질의 발생이 보고⁹되어, 향후 해당 방식에 대한 본격적인 규제조치가 이루어질 전망이다.



PFSA 이오노머에 대한 물리적 재활용 방법을 적용할 경우, 낮은 유리전이온도로 인해 미세분쇄가 어려우며, 분쇄 후 가공으로 위해 적용되는 알코올 수용액 상에 대한 낮은 용해도로 인해 재생 PFSA 이오노머의 물성 및 품질 저하가 발생할 수 있다. 이러한 한계에도 불구하고, PFSA 이오노머의 높은 가격과 부족한 수요를 어느 정도 해소할 수 있는 방법으로 채택되어, 현재 일부 업체에서는 사업화 진행 중에 있다.^{10,11} PFSA 이오노머의 화학적 재활용은 열분해 과정을 통해 중간체 또는 저분자 원료물

질을 얻는 방법으로 반영구적인 재활용이 가능하지만, 정밀한 반응제어 및 고도의 정제과정을 동반하기 때문에, 기술적 난이도가 높고, 높은 제조비용이 발생되어 경제적이지 못한 문제점이 있다.

PFSA 이오노머의 재활용 이슈는 1) PEMFC 또는 PEMWE용 전해질막 제조과정 뿐 아니라, 전해질막과 전극이 결합된 막-전극 어셈블리(Membrane-Electrode Assembly, MEA) 제조과정에서 발생하는 전해질막 스크랩, 2) MEA 제조과정에서 발생하는 코팅불량 MEA, 3) PEMFC 및 PEMWE 시스템 적용된 사용 후 MEA에서 발생할 수 있다. 1)의 대표예로는 전

해질막 제조과정 중 초도 코팅된 막의 일부와 주입된 코팅용액이 소모되는 시점에서 코팅된 막의 일부를 절단하여 최종 제품을 출하하게 되면서 발생하는 전해질막 스크랩, 또는 MEA 제조과정 중 공급된 전해질막의 규격과 출하되는 MEA 규격의 차이로 인해 전해질막 스크랩을 들 수 있다. 이 경우, PFSA 이오노머는 높은 전기화학적 활성을 갖음에도 불구하고, 적용가능한 재활용법의 부재로 인해, 매립(미활용 보관)되거나 타 고분자물질과 함께 열분해되는 방식이 취해져 왔다.

2)의 재활용 이슈는 전극 코팅시 발생하는 불균일 코팅이나, 코팅 품질 문제(크랙, 촉매 응

 폐플라스틱의 리사이클링 방법			
			
방법	열적 재활용 (Thermal Recycling) : 연료화	물질 재활용 (Material Recycling) : 물질회수	화학적 재활용 (Chemical Recycling) : 유화환원
과정	높은 발열량을 이용해 소각하여 열에너지 생산	재질 선별, 분쇄, 압축 등 물리적 가공으로 작은 알갱이 형태의 플라스틱 펠렛 생산	고분자구조의 폐플라스틱을 열분해, 가스화 등의 화학적 과정으로 원료 또는 유류 생산
장점	저비용 폐기물 부피 감소	이산화탄소 저감	적용 품종 다각화 반영구적 재활용
단점	자원 반복 이용 불가 유해가스 및 미세먼지 발생	품종 한정 물성 및 품질 저하	고비용 높은 기술 난이도

[그림 5] 폐플라스틱에 대한 적용가능한 재활용 방법⁹⁾

집 등)로 인해 발생하며, 코팅면적이 증가할수록 불량률은 급속히 증가하게 된다. 해당 이슈는 현 시점에서도 MEA 제조사에서 빈번히 발생된다. 이 경우, MEA 소각, 촉매 전구체의 환원, 나노 입자화, 담지체 흡착 과정을 통해 고가 금속촉매(예: 백금 또는 이리듐)만을 회수하는 방식을 보편적으로 취하고 있다. 하지만, 전해질막 및 전극소재로 사용되어 MEA 가격의 절반을 차지하는 PFSA 이오노머는 MEA 소각 과정 중 열분해되며, 그 과정 중 PFAS 규제물질을 배출하게 되며, 재활용이 불가능하게 되

어 경제적인 손실이 동반하게 된다. 또한, 주목할 만한 점은 MEA 제조과정 중 발생하는 불량 MEA에서의 PFSA는 높은 전기화학적 활성을 여전히 갖고 있다는 점이다.

1) 2)의 경우, PFSA를 선택적으로 활성손실 없이 추출할 수 있다면, 신품 PFSA 이오노머와 비교했을 때 물성차이는 발생하지 않게 된다. 그와 관련하여 적용가능한 기술로는 알코올 수용액상에 전해질막(예. PTFE 강화복합막) 및 MEA와 같은 혼합물로부터 PFSA 이오노머만을 선택적으로 추출시켜 분산시킬 수 있는 초

• Treatment processes



• Technical/Economical issues: 1) HF evolution (Environmental pollution), 2) No use of high cost ionomers, 3) Same Pt/C cost

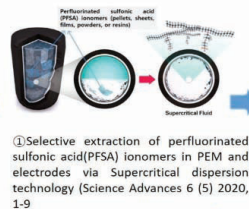
1) Failed PEM or remaining edge film



2) Failed MEA



3) Used MEA



② Physical separation



③ PFSA dispersion



② Pt slurry containing the high content of PFSA

③ Physical separation



④ PFSA dispersion



④ Pt/C

• Technical/Economical advantages: 1) free from HF evolution, 2) Re-use of PFSA ionomer, 3) Reduction of Pt/C cost

[그림 6] PFSA 이오노머 리사이클링 기술(상) 대비 업사이클링 기술(하)

임계 분산기술¹²을 들 수 있다. 추가로 용도에 따른 입자크기제어기술을 적용할 경우, 기존 전해질막 및 전극소재 제조를 위해 적용된 신품 PFSA 이오노머 대비 좀 더 우수한 물성(예: 이온전도도, 기체투과성 및 차단성 등) 구현도 가능하다. 또한, 불량 MEA에 대해, 해당 기술 적용 후 필터과정을 거치게 되면, 촉매 재활용을 위한 소각 공정 적용 시 PFAS 규제물질 발생을 저감 및 원천 차단하는 효과도 기대할 수 있다.

3)의 재활용 이슈는 현 시점에서는 크게 발생하지 않지만, 향후 PEMFC 및 PEMEC 보급확화가 이루어지는 시점에서 반드시 발생하게 되며, 재활용 가능한 양은 1) 2) 수준을 넘어서게 될 것으로 예상된다. 이 경우, PFSA 이오노머에 잔류할 수 있는 불순물(예: 금속이온)을 제거하는 공정이 추가되어야 하며, PFSA 이오노머는 1) 2)와 유사한 방식으로 업사이클링 될 수 있다.

3. 맺음말

전세계적인 탄소중립정책 및 수소경제정책 추진, 러시아-우크라이나 전쟁, PFAS 규제강화, 세계적인 플라스틱 재활용 요구 등으로 인해, PFSA 이오노머는 급격한 시장수요를 감당하지 못하는 공급량부족 문제, 대체소재 부재 문제 등 위기에 직면해 있다. 하지만, 이에 대응한 시장확대, 친환경 합성법 개발, 체계적인 수거 및 재활용을 필두로 하는 공급망 전반에 걸친 순환경제를 장려하는 프레임워크 설정 등

의 PFSA 이오노머 산업전반에 걸친 기회가 동시에 도래했다는 것은 인지하고, 이에 따른 조속한 대비가 필요할 것으로 사료된다.

*이 논문은 2023년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구임(RS-2023-00241035, 1415188062, 청정 수소 및 암모니아 혁신 연구센터)

참고문헌

1. Kreuer, K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *J. Membr. Sci.* **185**, 29 (2001).
2. Global ion exchange membrane market size by charge analysis(cation, anion and amphoteric exchange membrane), by material(hydrocarbon membrane, perfluorocarbon membrane, inorganic membrane), by application(electrolysis, desalination, water treatment), by geographic scope and forecast, *Verified Market Research* (2020).
3. PFSA Ionomer Market: Analysis, Growth, and Forecast 2019–2027, *profsharemarket-research.com*.
4. Chemours Company Announces \$200 Million Investment in Hydrogen Solutions - Environment+Energy Leader, *Enviroment+Energy Leader* (2020).

5. 3M says it will end PFAS production by 2025 (acs.org) (2022).
6. Substances perfluoroalkylées (PFAS) - ECHA (europa.eu).
7. Producing new fluoropolymers without fluorosurfactants | Solvay.
8. 플라스틱의 두 번째 삶, 폐플라스틱 리사이클링 기술 (hanwhasolmate.co.kr).
9. Feng, M., Qu, R., Wei, Z., Wang, L., Sun, P., & Wang, Z., Characterization of the thermolysis products of Nafion membrane: A potential source of perfluorinated compounds in the environment, *Scientific Report* **5**, 9859 (2015).
10. Recycled Nafion™ | Nafion Store (ion-power.com).
11. Grot, S., Grot, W., Recycling of used perfluorosulfonic acid membranes, Ion Power, US Patent 7,255,798 B2 (2007).
12. Ahn, C.Y., Ahn, J., Kang, S.Y., Kim, O.H., Lee, D.W., Lee, J.H., Shim, J.G., Lee, C.H., Cho, Y.H., Sung, Y.E. *Sci. Adv.* **6**, 1 (2020).