

용액 코팅법을 통한 연료전지용 불소계 전해질 강화복합막의 특성에 미치는 분산용매의 영향

육승호^{*,**} · 윤기로^{***} · 최지훈^{*} · 이주성^{*} · 김종민^{*} · 이승우^{****} · 이관영^{**} · 김진영^{*,†}

*한국과학기술연구원 수소·연료전지연구단
02792 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

**고려대학교 화공생명공학과

02841 서울특별시 성북구 안암로 145

***한국생산기술연구원 산업용섬유그룹

15588 경기도 안산시 상록구 향가울로 143

****조지아공과대학 기계공학과

Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332, United States

(2019년 2월 28일 접수, 2019년 3월 27일 채택)

Effect of Dispersion Solvent on Properties of Fluorinated Polymer Reinforced Composite Membrane for Fuel Cell by Solution Coating Method

Seung Ho Yook^{*,**}, Ki Ro Yoon^{***}, Jihun Choi^{*}, Ju Sung Lee^{*}, Jong Min Kim^{*}, Seung Woo Lee^{****},
Kwan-Young Lee^{**} and Jin Young Kim^{*,†}

*Center for Hydrogen & Fuel Cell Research, Korea Institute of Science and Technology (KIST),
5, Hwarang-ro 14-gil, Seongbuk-gu, Seoul, 02792, Korea

**Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University, 145, Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul, 02841, Korea

***Technical Textile and Materials R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH),

143, Hanggaul-ro, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, 15588, Korea

****Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332, United States

(Received 28 February 2019; accepted 27 March 2019)

요 약

최근 화석연료기반에서 친환경 수소 기반의 청정에너지원으로 전환되는 세계적 흐름에 따라, 수소연료전지의 고성능 저가격 핵심 소재 기술 개발에 많은 관심이 이루어지고 있다. 그 가운데 연료전지의 전해질로 사용되는 강화복합막의 기술 도입은 과불소계 술폰산 이오노머(Perfluorosulfonic acid, PFSA) 양의 감소 및 막 두께 감소를 통한 가격 저감 및 셀 저항 감소, 치수 안정성 개선 그리고 계면 안정성에 대한 확보가 가능하여 최종적으로 연료전지 성능 향상과 가격 절감이 동시에 가능하다. 본 연구에서는 연료전지용 불소계 전해질 강화복합막 코팅 공정에서 이오노머 분산용매에 따라 막 형성 및 물성 변화와 연료전지 성능에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

Abstract – In the recent, as a world demand of energy resources has been transformed from fossil fuels to hydrogen-based clean energy resources, a huge attention has been attracted to increase the performance and decrease a production cost of core materials in fuel cell technology. The utilization of reinforced composite membranes as electrolytes in the polymer electrolyte membrane fuel cells can reduce the use of high cost perfluorosulfonic acid (PFSA), mitigate the cell impedance, and improve the dimensional stability as well as the interfacial stability, giving rise to achieve both an improved performance and a reduction of production costs of the fuel cell devices. In this study, we investigate the effects of physical characteristics and cell performances according to the various ionomer solvents in the solution based manufacturing process of reinforced composite electrolyte membrane.

Key words: Fuel cell, Reinforced composite membrane, Polymer electrolyte, Perfluorosulfonic acid, Casting solvent

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jinykim@kist.re.kr

‡이 논문은 연세대학교 설용건 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

연료전지는 화석연료기반에서 수소경제사회로의 전환을 이끄는 새로운 동력원으로써 전 세계적으로 많은 관심을 받고 있다. 연료전지의 작동원리는 음극에서 수소를 수소이온과 전자로 변환시키고, 변환된 수소이온은 전해질막을 통해 양극으로 이동하며, 양극에서는 수소이온이 산소와 전자가 만나서 물을 생성시키는데, 이때 전자가 외부회로를 통과하면서 전류를 발생시킨다. 이런 원리를 통하여 화학에너지를 전기에너지로 직접적으로 변환시키기 때문에 화석연료보다는 에너지 변환 효율이 매우 높다. 더불어 반응 후 부산물로 물만 배출하기 때문에 친환경적인 장점이 있다. 연료전지는 전해질의 종류에 따라 고분자 전해질 연료전지(PEMFC), 직접 에탄올 연료전지(DMFC), 고체 산화물 연료전지(SOFC), 용융 탄산염 연료전지(MCFC), 인산형 연료전지(PAFC) 등으로 분류된다[1,2].

그 중에서 고분자 전해질 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 간단한 구조와 65-130 °C 정도의 타 연료전지 대비 낮은 작동 가능 온도, 높은 효율(40-60%)의 장점을 가지고 있다. PEMFC에서 중요한 핵심소재 가운데 하나는 전해질막으로써 주로 불소화탄소계 물질인 과불소계 술폰산 이오노머(Perfluorosulfonic acid, PFSA)를 사용하며, 불소화 탄소로 이루어진 소수성의 주쇄(Backbone)와 황산기를 가진 친수성의 곁사슬(Side chain)부분으로 이루어진 양친성의 고분자 구조를 갖는다. 특히 막 제조 조건에 따라 PFSA 고분자 구조에서 다양한 미세배열, 결정구조, 이온 클러스터 등이 결정되는데 연료전지 적용에서 수소 이온의 전도에 중요한 영향을 미치는 것으로 보고되었다[3,4].

PFSA는 DuPont사에서 1970년대에 나피온이란 브랜드로 처음 상용화 되었고, 나피온은 열적 안정성, 높은 기계적 물성과 높은 이온 전도도로 인해서 PEMFC나 DMFC의 전해질막으로 널리 사용되고 있다. 최근 3 M, Solvay, Asahi Glass 등에서 분자 길이나 구조를 조정하여 다양한 PFSA 구조를 생산 및 보급하고 있으나[4,5], PFSA 순수막은 가격적으로 원가가 높으며, 막-전극 접합체(Membrane electrode assembly, MEA)내에서 가습 조건에 따라 막 젖음의 문제로 인한 낮은 수소이온전도도, 막의 치수 안정성(Dimensional stability) 및 기계적 내구성이 불안정한 문제점 등이 보고되고 있다.

이를 반영하여 최근에 폴리테트라플로로에틸렌 (Polytetrafluoroethylene, PTFE), 이소불화비닐(Polyvinylidene fluoride, PVDF) 같은 재질의 다공성 지지체에 PFSA 이오노머를 함침시킨 형태의 강화복합형 고분자 전해질막(Reinforced polymer composite membrane)이 연료전지 운전에서 성능과 내구성을 개선하기 위한 해결책으로 제시된다. PTFE 소재는 PFSA에 비해 원가가 낮고, PTFE의 부피만큼 PFSA를 대체하여 사용량을 줄이고 기계적 물성을 보완하여 더 얇은 두께로 제작할 수 있다는 장점이 있어서 PEM 전기화학소자(연료전지, 수전해 등)의 강화복합막 제작에 많이 사용되고 있는 상황이

다[6-8].

강화복합막은 PFSA 고분자 용액을 다공성 PTFE 필름에 코팅을 통해 제조하는 것이 일반적인데, 이러한 과정에서 분산용매의 종류는 강화복합막의 구조, 내부 모폴로지 제어 및 물성 변화에 크게 영향을 미친다. 첫 번째로 PTFE의 특성상 표면에 강한 소수성을 가지고 있어서, 친수성을 띄고 있는 PFSA를 PTFE 필름에 함침하면, PTFE 내부에서 조밀하며 균일한 함침이 어려워 미세 공극이 발생하게 되는데[6], 이러한 공극의 형성 정도는 PFSA를 분산시킨 용매와 PTFE 필름간의 표면장력(Surface tension)에 의해 결정된다. 공극은 강화복합막의 기체 투과도를 높이고 내구성을 떨어트리는 문제점을 유발하기 때문에 적절한 용매 선정 및 제조과정에서 조밀한 강화복합막을 제조하는 과정이 중요하다. 두 번째로는 분산용매의 종류에 따라 용액내의 PFSA의 분산에 영향을 주고 제조된 강화복합막 내부의 황산기 이온클러스터의 형성이나 미세 상분리 구조 및 결정성에 영향을 미친다[9-11].

이에 본 연구는 최근 수소차용 연료전지 강화복합막으로 가장 연구가 많이 되는 조성인 불소계 전해질 PFSA/PTFE의 용액 코팅 공정에서 분산용매의 특성에 따라 전해질 물성과 PEMFC에서의 전기화학적 특성에 대해 평가하였다. 본 연구에서 선정된 분산용매는 극성 용매로 PFSA와 비교적 좋은 분산도를 유지하기 위해 용해도 계수(Solubility parameter)가 유사한 4가지 용매로 평가하였다: 디메틸아세트아미드(Dimethylacetamide, DMAc, 99%), 디메틸포름아미드(Dimethylformamide, DMF, 99%), 1-프로판올 수용액, 에탄올 수용액.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

디메틸아세트아미드(Dimethylacetamide, DMAc, 99%), 디메틸포름아미드(Dimethylformamide, DMF, 99%), 1-프로판올(99%), 에탄올(99%)은 대정화금에서 구매하였고, 1-프로판올과 에탄올은 물(DI Water)과 6:4의 부피 비율로 혼합하여 수용액으로 제작되었다. PFSA 이오노머는 3 M EW725 (3 M, 미국)를 C&L 에너지에서 파우더 형태로 구매하여 사용하였다. 강화복합막 고분자 용액을 제작하기 위해, 3 g의 PFSA 이오노머를 각각의 용매(DMAc, DMF, 1-프로판올 수용액, 에탄올 수용액, 17 g)에 15 wt% 비율로 혼합하였다. 그 후 네 종류의 PFSA 용액을 상온에서 6시간 동안 교반기에서 충분히 분산시켰다. 이번 실험에 사용된 용매의 용해도 계수, 표면장력 등의 물리적 수치는 Table 1에서 나타내었다.

2-2. 강화복합막 제조

강화복합막은 롤투를 공정을 변형하여 제조되었다. 바코터(Bar coater)의 진공을 잡아서 유리판(Glass substrate)의 위치를 고정하

Table 1. Comparisons of solubility parameters, dielectric constants, boiling points and surface tensions for various polar solvents and Nafion ionomer

Solvent	Solubility Parameter (Hansen), δ (cal \times cm ⁻³) ^{1/2}	Dielectric Constant, ϵ	Boiling Temperature (°C)	Surface Tension @ 20 °C in mN/m	Gap (PFSA Ionic Group-Solvent)
DMAc	10.8	37.8	165	33.8	5.65
DMF	12.2	36.7	154	37.1	4.25
1-Propanol + Water	16.5 (60/40, v/v) [13]	44.72 [13]	97/100	21.43 [14]	0.05
Ethanol + Water	16.98 (60/40, v/v) [13]	46.82 [13]	78.37/100	26.10 [15]	0.53
Ref) Nafion	9.7 (Backbone)/16.45 (Side chain)[12]	-	-	-	-

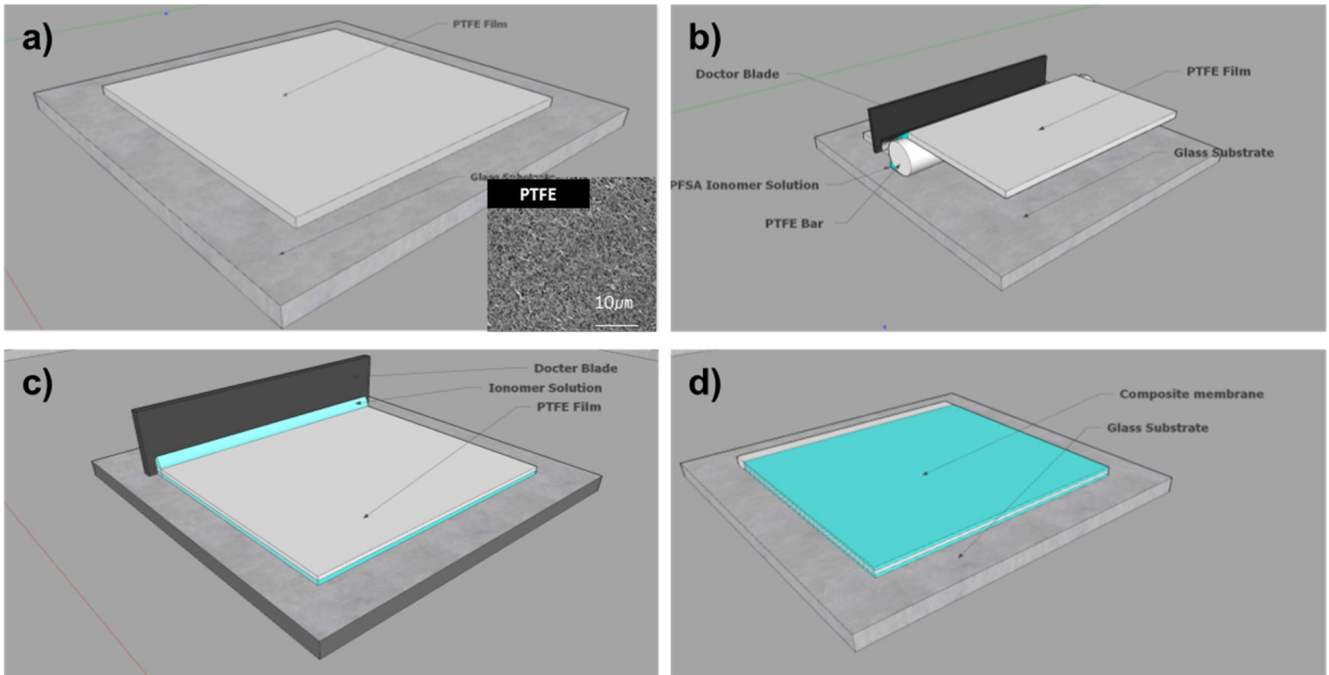


Fig. 1. Fabrication procedure of reinforced composite membranes: (a) Fixation of the porous PTFE Film on the substrate, (b) Impregnation of ionomer solution onto the bottom layer by using a blade and a PTFE bar (c) Impregnation of ionomer solution onto the top layer using a blade, and (d) Drying and annealing at the oven.

였고, 그 후 사각형 PTFE 필름을 테이프를 이용하여 고정시켰다. (Fig. 1a) 그 후 바코터의 온도 및 속도를 각각 60 °C, 10 mm/sec로 조정하고, 마이크로미터 필름 어플리케이션(Micrometer film applicator)을 이용하여 준비된 PFSA 용액을 PTFE 필름 위아래로 함침하였다(Fig. 1b & Fig. 1c) PFSA 용액이 함침된 PFSA/PTFE 강화복합막은 진공오븐에서 80 °C에서 6시간 이상 건조되었고, 건조가 완료된 강화복합막을 천천히 유리판에서 분리하였다. 그리고 유리판에서 분리된 강화복합막을 오븐에서 150 °C에서 30분 동안 열처리한 후 실험에 사용하였다(Fig. 1d) 최종적으로 강화복합막은 상용 이형지로 포장하고, 진공상태에서 보관되었다.

2-3. 거시구조 확인

2-3-1. 주사전자현미경

강화복합막 시편을 액체 질소를 이용하여 단면을 확보하고, 홀더 측면에 탄소 테이프를 이용하여 붙였다. 주사전자현미경 (INSPECT F50, FEI, 미국)을 통해 강화복합막의 단면 상태 및 평균 두께를 전자빔 15 kV 세기로 6000배 배율로 표준모드 상태에서 관찰하였다.

2-3-2. 수은 공극률 측정법

강화복합막 공극의 크기 및 공극률을 확인하기 위해서 5 cm × 5 cm 면적으로 가공한 뒤, 수은 공극률 측정법을 이용하여 공극 크기 분포를 확인하였다.

2-4. 미세구조 확인

2-4-1. 투과전자현미경

강화복합막을 예폭시로 밀봉한 뒤, 진공상태에서 다이아몬드 절단기를 이용해서 강화복합막의 단면을 확인할 수 있도록 시편을 가

공하였다. 그 후 투과전자현미경의 Scanning transmission electron microscopy (STEM)모드를 통해서 PFSA 용액과 PTFE 필름 사이의 계면에 분포하는 황산기의 상태를 200 kV세기로 5000-7100 배 배율로 확인하였다.

2-4-2. X-선 회절분석법

강화복합막의 결정성을 확인하기 위해서 X-선 회절분석법(Dmax 2500/PC, Rigaku, 일본)을 활용되었다. 회절각은 2°에서 20° 사이를 측정하였다.

2-5. 기계적 물성 조사

직사각형 형태의 강화복합막을 인장시험기(00-503E, QC tech, 한국)에 고정한 후 상온에서 10 mm/min의 속도로 잡아당기면서 항복강도 및 극한강도를 측정하였다.

2-6. 전기 화학적 분석

막-전극접합체는 다음과 같은 순서대로 준비되었다. 촉매 슬러리 (Slurry)를 활성면적 5 cm² 기준으로 19.48 mg의 Pt/C 46.2 wt%, 146.4 mg의 나피온 레진 용액(Nafion Resin Solution, 시그마 알드리치, 미국), 4.5 ml의 이소프로판올(Honeywell, 독일)을 20 ml 바이알에 넣은 다음, 초음파 분산기에 30분간 분산시켰다. 분산된 슬러리는 스프레이건(GP-2, FUSO SEIKI, 일본)을 활용하여 강화복합막에 Pt 양이 각각 0.2 mg/cm² (연료극), 0.4 mg/cm² (공기극)가 되도록 도포하였다. 도포된 강화복합막은 기체확산층(Gas diffusion layer, GDL)은 39BC (SGL, 독일)를 사용하였고, 막-전극 접합체를 제작하였다. 제작된 막-전극 접합체는 80 °C에서 Table 2와 같은 운전 조건 하에서 측정되었다. 단위 전지 체질 후 전류-전압곡선을 측

Table 2. Operating conditions of fuel cells using PTFE/PFSA composite membranes

	I-V Curves	EIS	LSV
Temperature		80 °C	
Relative Humidity	50%	50%	100%
Flow Rate	H ₂ /Air 200/600 Sccm	H ₂ /Air 200/600 Sccm	N ₂ /Air 200/600 Sccm
Pressure	1.8 bar	1.8 bar	1.0 bar
Voltage	-	0.6 V	-

정하고 바이오로직(Biologic, HCP-803, Won A tech, 한국)을 이용해서 수소 기체 투과도, 옴(Ohmic) 저항, 물질 전달(Mass transport) 저항 값을 측정하였다.

3. 결과 및 토론

주사전자현미경을 통한 측정 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 강화 복합막의 단면 형상은 PTFE 필름을 PFSA 용액이 위 아래로 함침된 형태로 3층막(3-layer)이 형성됨을 확인하였으며, 제작된 강화복합막의 두께는 사용된 PFSA 함량에 따라 조절이 가능하며 본 연구 조건에서는 약 12-13 μm 으로 측정되었다. 기존에 용액 코팅공정을 활용하여 순수막을 제조할 때에는 두께가 용매의 상관없이 비슷한 현상이 보고되었는데[10,11], 본 실험에서 제작된 강화복합막 제조에서 막두께 양상 역시 용매의 종류에 따라 비슷한 두께양상이 관찰되었다.

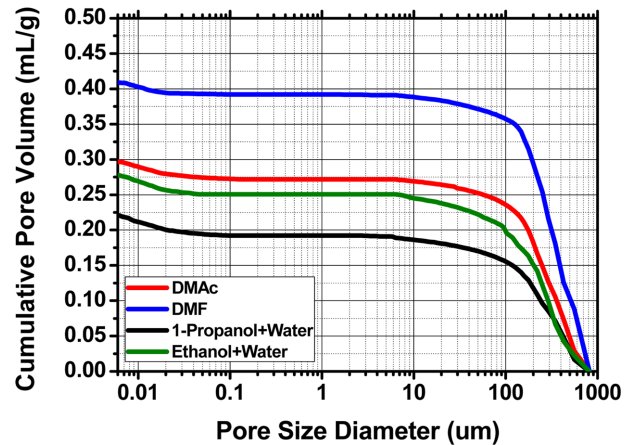


Fig. 3. Mercury porosity pore volume for composite membranes obtained from various polar solvents.

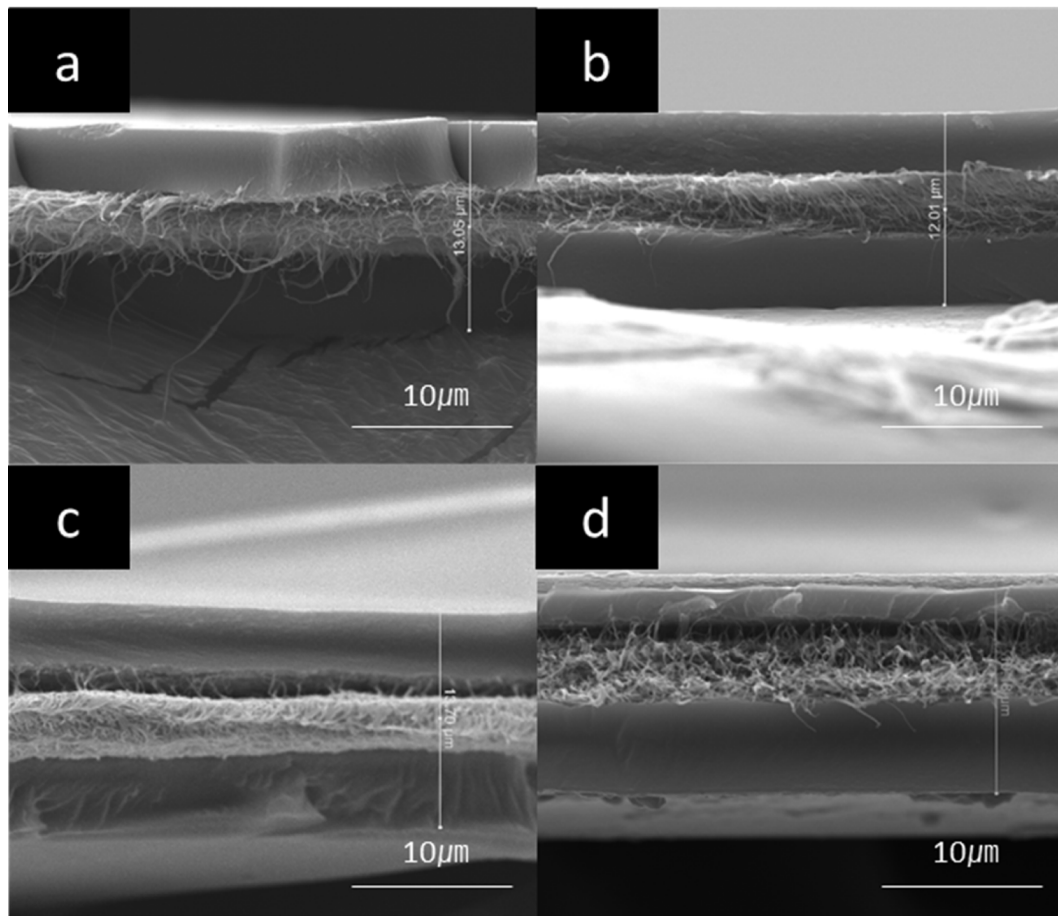


Fig. 2. (a-d) SEM images of PFSA/PTFE Composite membranes made from various solvents. (a) DMAC, (b) DMF, (c) 1-Propanol + Water, (d) Ethanol + Water.

수는 공극률 측정법을 활용하여 강화복합막내 공극률을 측정할 결과(Fig. 3), 고분자 분산용매에 따라 공극률 분포가 달라짐을 확인할 수 있었다. 그 중 1-프로판올 수용액을 활용한 막이 가장 평균 공극이 작은 분포를 보였고, 전체 공극률이 21.56%로 가장 낮은 반면, DMF로 만든 강화복합막은 보다 큰 분포를 보이고 있었으며, 공극률도 35.80%로 가장 높았다. 이 결과는 단일 성분으로 이루어져 있어 공극이 발생하지 않는 순수막과 달리, PTFE 필름을 추가로 사용하는 강화복합막은 PFSA 를 분산시킨 용매에 따른 PTFE 필름간의 표면장력 혹은 젖음과 건조 후 용질의 분포 양상에 변화를 주어 최종 내부 함침 및 막의 조밀도에 영향을 준 것으로 사료된다.

강화복합막내의 이온 클러스터 구조를 확인하기 위해 투과전자현미경의 STEM 모드를 통해서 측정하였고, 그 결과는 Fig. 4에서 나타내었다. STEM 모드에서 가장 밝게 보이는 부분은 Energy dispersive spectroscopy (EDS)로 맵핑하였을 때, 황산기로 확인되었으며 분포 형태는 Fig. 4 우측에 나타내었다. 앞서 공극률이 비교적 작았던 DMAc와 1-프로판올 수용액으로 만든 강화복합막은 황산기가 PFSA막과 PTFE 필름 안쪽에도 균일하게 분포됨이 확인되었다. 하지만 공극률이 가장 컸던 DMF로 만든 강화복합막은 황산기가 PFSA막과 PTFE 필름의 계면에 응집된 것이 확인되었다. 결론적으로 용액 코팅공정에서 강화복합막 제조는 용매의 변화에 따

라 외부적으로는 유사한 3층막 구조가 관찰되었으나, 내부 구조적으로 막의 조밀도 및 함침의 균일도에 다른 양상이 보임을 확인할 수 있었다.

X-선 회절분석법을 활용하여 용매에 따른 강화복합막의 주쇄 구조를 측정된 결과는 Fig. 5에 나타내었다. PFSA주쇄의 결정질은 대략 17-18°에서 회절 피크가 형성이 되며, 비결정질은 15-16°에서 피크가 나타나는 것으로 알려져 있다[16,17]. PFSA막의 주쇄 구조는 PFSA의 용해도 계수가 용매의 용해도 계수와 비슷할수록 PFSA막의 결정질의 비율이 증가하는 것으로 알려져 있으나[18], 본 실험의 경우 용매와 관계없이 peak이 관찰되는 각도가 거의 비슷함을 확인이 되었다. 실험에서 사용한 PFSA인 3 M 725는 나피온과 비교하여 당량 중량(Equivalent weight, EW)이 낮은 물질이기 때문에 낮은 열처리 조건에서는 결정성에 영향을 주기 어려워 측정에서 나온 대부분의 결정성 피크는 주로 PTFE 필름의 구조에 의한 것으로 여겨진다[19].

강화복합막의 기계적 물성을 측정된 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 인장강도 시험 시 순수 PFSA막은 대부분 연성재료와 비슷한 거동을 하는 것으로 보고되어 있는데[18], 본 실험에서는 1-프로판올 수용액, 에탄올 수용액, DMAc를 사용하여 제작한 강화복합막도 순수막과 비슷하게 연성재료와 비슷한 거동을 보였다. 이 3개의 막을

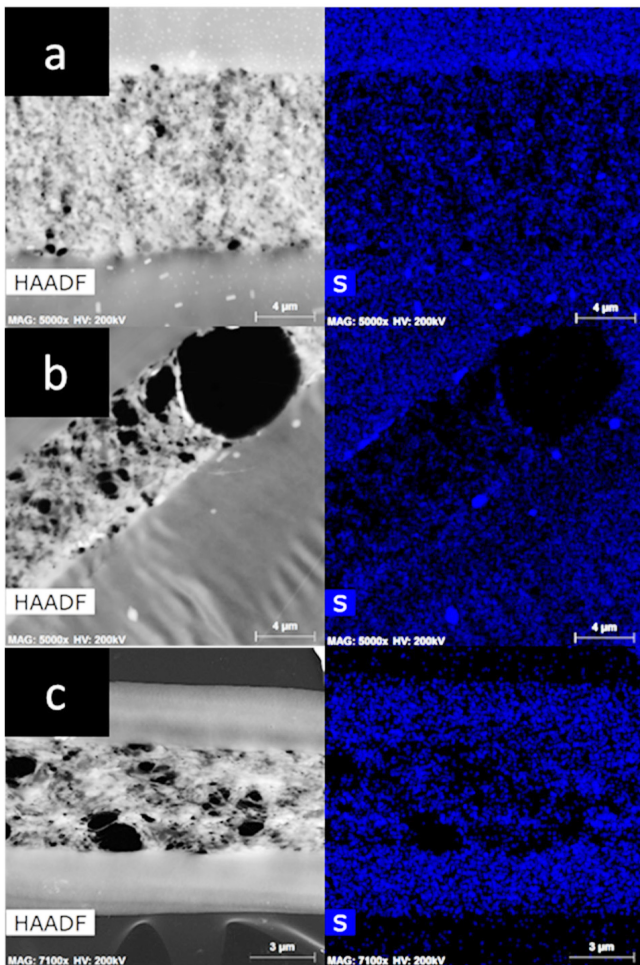


Fig. 4. (a-c) TEM images and STEM images of PFSA/PTFE composite membranes made from various solvents. (a) DMAc, (b) DMF (c) 1-Propanol + Water.

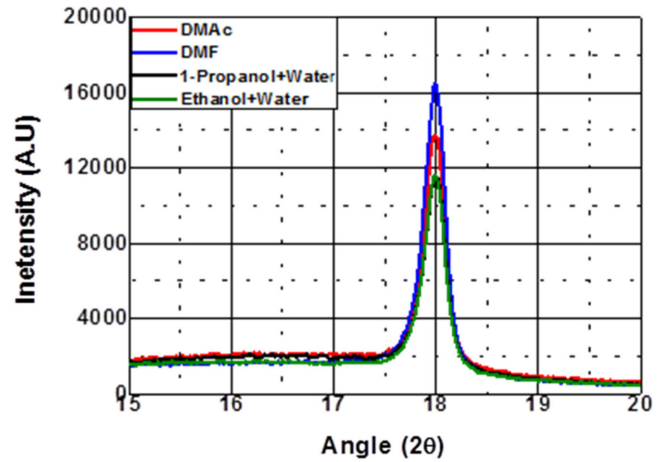


Fig. 5. X-ray diffraction patterns for composite membranes obtained from various polar solvents.

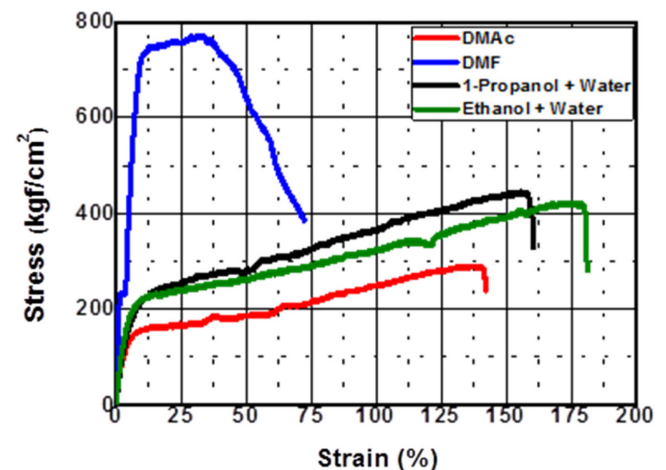


Fig. 6. Mechanical properties of PFSA/PTFE composite membranes.

비교할 시 항복강도 및 극한강도가 DMAc, 에탄올 수용액, 1-프로판올 수용액 순으로 높은 것으로 확인되었다. 이는 용매 종류에 따라 강화복합막내의 공극률의 증가와 반대로 나타나는 경향을 보여, 결국 공극률이 증가할수록 기계적 물성이 떨어지는 것으로 여겨진다. 공극률이 매우 높았던 DMF로 사용한 강화복합막의 경우, 다른 3개의 막과 다르게 상대적으로 취성재료의 거동을 보이면서, 적은 변형에도 빠르게 네킹(Necking)현상을 보였다. 재료가 변형될 시에는 극한강도를 지나게 되면 미세균열이 발생하고 균열이 전파되면서 큰 균열로 성장하면서 재료가 파괴되는데, 앞서 DMF로 제작된 강화복합막은 다른 용액으로 제작된 강화복합막들에 비해 훨씬 높은 공극률 및 큰 공극을 가지고 있었기에 큰 공극들이 미세균열

역할을 하여 막이 빠르게 파괴된 것으로 판단된다.

다음으로 실제 PEMFC단위전지 소자에서 성능 평가를 진행하였으며, RH 50% 가습조건에서 1.8 bar가압상태에서 전류-전압곡선을 측정하였다(Fig. 7a) 본 실험에서는 1-프로판올 수용액, 에탄올 수용액, DMF, DMAc 용액과 PFSA의 용해도 계수 차이는 각각 0.05, 0.53, 4.25, 5.65로 증가하는 경향을 보이는데 PEMFC 측정결과 최대전류밀도는 1-프로판올 수용액이 1.14 W/cm²으로 가장 높았고, DMAc가 0.939 W/cm²으로 가장 낮은 성능을 보여, 용해도 계수 차이가 클수록 최대전류밀도가 감소 하는 경향을 나타내었다. 전기화학저항분광법 측정결과에 따르면(Fig. 7c) 오믹저항(Ohmic resistance)은 공극률이 가장 높았던 DMF에서 가장 크게 나타나, 강화복합막내의 공극이 많아질수록 오믹저항이 커지는 것을 확인하였다. 그러나 PEMFC의 성능의 경우 공극률의 경향과는 다르게 PFSA와 분산용액의 용해도 계수 차이가 적을수록 성능이 증가하는 경향을 보였다. 이는 강화복합막 제조시 용매의 종류에 따라 공극률이 변화하여 성능에 미치는 영향보다는, 용매의 종류에 따라 강화복합막내의 PFSA의 황산기 이온 결합체의 크기와 정렬도에 미치는 영향이 성능에 더욱 중요한 부분으로 판단된다. 실제로 PFSA 전해질막의 경우 제조시 사용된 용매와 PFSA간의 용해도계수의 차이가 작을수록 황산기 이온 결합체의 정렬도가 증가하여 막 성능이 증가하는 보고된 사례가 있는데[10,11] 이와 마찬가지로 본 강화복합막 평가에서도 동일한 경향을 보여, 용매의 종류에 따라 황산기 이온 결합체에 주는 영향이 주요한 성능인자인 것으로 여겨진다.

수소 투과도는 PEMFC 성능 경향성과는 다르게 1-프로판올, DMAc, 에탄올, DMF순으로 증가하는 경향성을 보였다(Fig. 7b) 일반적으로 순수 PFSA막의 수소 기체 투과도는 PFSA 분산용매와 막 두께에 동시에 영향을 받는 것으로 알려져 있다[20]. 에탄올 수용액을 사용한 강화복합막은 앞서 주사전자현미경으로 관찰했을 때 다른 막보다 두께가 1-2 μm 얇은 두께를 보이고 있었는데, 이로 인해 PFSA와의 용해도 계수차이가 DMAc용매보다 더 작음에도 불구하고 얇은 두께로 인해 조금 더 높은 수소 기체 투과도를 보였다. 이를 제외하고는 PFSA와 용매와의 용해도 계수차이가 증가할수록 수소 기체 투과도가 증가하는 경향성을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 용액공정을 통한 강화복합막 제조시 사용되는 PFSA 용매에 따라 다공성 PTFE 필름에 함침되는 정도를 확인하고, 전해질막의 물성 및 PEMFC내에서의 전기화학적 특성에 대한 영향을 확인하였다. PFSA 이오노머를 분산시키기 위한 용매로 DMAc, DMF, 1-프로판올 수용액, 에탄올 수용액 등을 선정하여 PFSA/PTFE 강화복합막을 제조하였으며 제조된 막은 10-13 μm의 두께를 가진 3층막의 형태를 보였다. DMF를 용매로 활용한 강화복합막의 경우, 다른 용매를 사용하여 제조한 막과 비교하였을 경우, 높은 공극률을 보였고, STEM 모드를 통해 확인한 이미지도 황산기가 고루 분포되어 있지 않는 것이 확인되었다. 이렇게 DMF로 만든 강화막은 많은 공극으로 인해서 기계적 물성이 달라지고 및 수소 기체 투과도가 높아지는 등 영향을 받은 것으로 파악되었다. 반대로 공극률이 작을수록 용매의 영향이 기계적 물성 및 전기화학적 특성이 더 크게 작용함을 확인할 수 있었다, 반면에 1-프로판올 수용액을 활용한 강화막이 다른 막보다 기계적 물성이 우수하고 최대전류밀

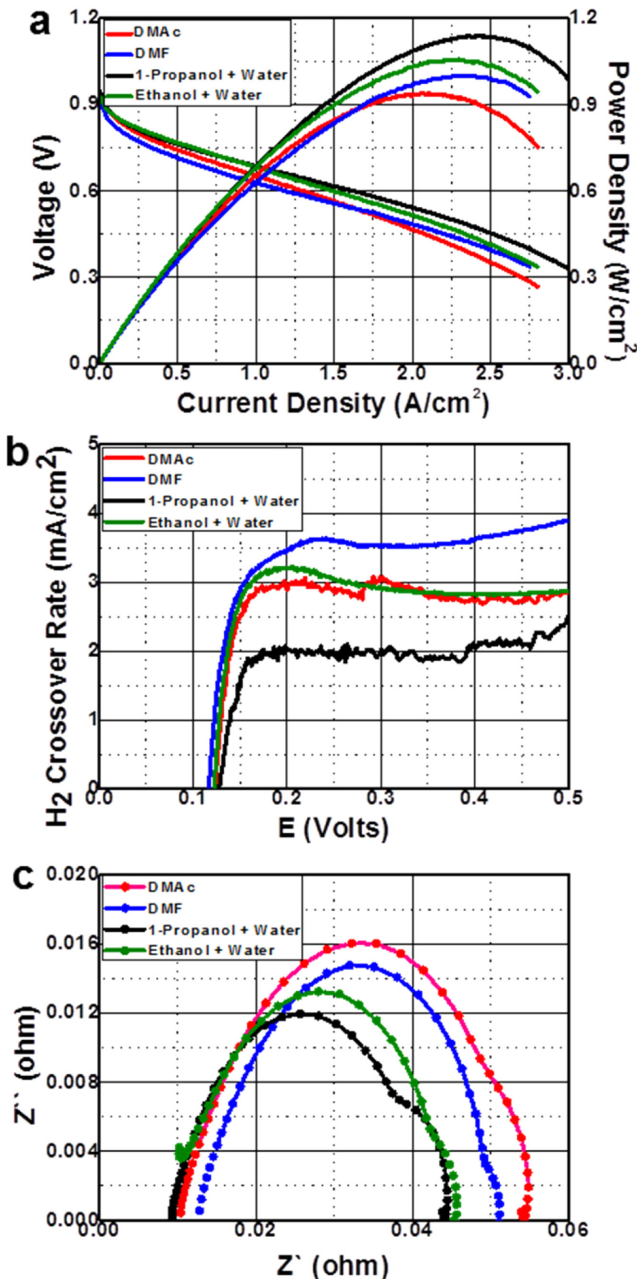


Fig. 7. Electrochemical performance of PEMFC using composite membranes obtained from different solvents. (a) I-V curves and power densities (b) LSV result of cells measured at RH 100% (c) EIS result of cells measured at 0.60 V.

도가 가장 좋음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 강화복합막 제조과정에서 기계적 물성이나 PEMFC 성능에 영향을 주는 요소들에 대한 용매의 효과를 보여주며 이러한 결과는 앞으로 경제성, 높은 성능 및 내구성을 모두 갖춘 강화복합막 개발시 중요 변수로 고려해야 될 것이다.

감 사

본 연구는 2018년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20188550000440).

References

1. Peighambaroust, S. J., Rowshanzamir, S. and Amjadi, M., "Review of the Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications," *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**(17), 9349-9384(2010).
2. Wang, S. Y. and Jiang, S. P., "Prospects of Fuel Cell Technologies," *Natl. Sci. Rev.*, **4**(2), 163-166(2017).
3. Whittingham, M. S., Savinell, R. F. and Zawodzinski, T., "Introduction: Batteries and Fuel Cells," *Chem. Rev.*, **104**(10), 4243-4244 (2014).
4. Ahmet, K. and Adam, Z. W., "New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers," *Chem. Rev.*, **117**(3), 987-1104(2017).
5. Ameduri, B., "Fluoropolymers: The Right Material for the Right Applications," *Chem. Eur. J.*, **24**(71), 18830-18841(2018).
6. Nouel, K. M. and Fedkiw, P. S., "Nafion (R)-based Composite Polymer Electrolyte Membranes," *Electrochim. Acta.*, **43**(16-17), 2381-2387(1998).
7. Yamaguchi, T., Miyata, F. and Nakao, S., "Polymer Electrolyte Membranes with a Pore-filling Structure for a Direct Methanol Fuel Cell," *Adv. Mater.*, **15**(14), 1198-1201(2003).
8. Liu, F. Q., Yi, B. L., Xing, D. M., Yu, J. R. and Zhang, H. M., "Nafion/PTFE Composite Membranes for Fuel Cell Applications," *J. Membrane Sci.*, **212**(1-2), 213-223(2003).
9. Mohammad, E., Z., Fereidoon, M. and Ahmad, R., "Investigation of Solvent-solute Interactions and Film Properties of Perfluorinated Sulfonic Acid (PFSA) ionomers," *Iran Polym. J.*, **25**(7), 589-596(2016).
10. Dai, J. C., Teng, X. G., Song, Y. Q. and Ren, J., "Effect of Casting Solvent and Annealing Temperature on Recast Nafion Membranes for Vanadium Redox Flow Battery," *J. Membr. Sci.*, **522**, 56-67(2017).
11. Ma, C. H., Yu, T. L., Lin, H. L., Huang, Y. T., Chen, Y. L., Jeng, U. S., Lai, Y. H. and Sun, Y. S., "Morphology and Properties of Nafion Membranes Prepared by Solution Casting," *Polymer*, **50**(7), 1764-1777(2009).
12. Yeo, R. S., "Dual Cohesive Energy Densities of Perfluorosulfonic Acid (Nafion) Membrane," *Polymer*, **21**(4), 432-435(1980).
13. Wang, Z., Tang, H. L., Li, J. R., Zeng, Y., Chen, L. T. and Pan, M., "Insight Into the Structural Construction of a Perfluorosulfonic Acid Membrane Derived from a Polymeric Dispersion," *J. Power Sources*, **256**, 383-393(2014).
14. Ghahremani, H., Moradi, A., Abedini-Torghabeh, J. and Hassani, S. M., "Measuring Surface Tension of Binary Mixtures of Water + Alcohols from the Diffraction Pattern of Surface Ripples," *Der Chemica Sinica*, **2**(6), 212-221(2011).
15. Vázquez, G., Alvarez, E. and Navaza, J., M., "Surface Tension of Alcohol + Water from 20 to 50 °C," *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 611-614(1995).
16. Kreuer, K. D., Rabenau, A. and Weppner, W., "Vehicle Mechanism, a New Model for the Interpretation of the Conductivity of Fast Proton Conductors," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **21**(3), 208-209(1982).
17. Ludvigsson, M., Lindgren, J. and Tegenfeldt, J., "Crystallinity in Cast Nafion," *J. Electrochem. Soc.*, **147**(4), 1303-1305(2000).
18. Wang, Z., Tang, H. L., Li, J. R., Zeng, Y., Chen, L. T. and Pan, M., "Insight Into the Structural Construction of a Perfluorosulfonic Acid Membrane Derived from a Polymeric Dispersion," *J. Power Sources*, **256**, 383-393(2014).
19. Zhang, W. J., Kish, D. L. and Pintauro, P. N., "Morphology and Performance of Stretched PFSA for Direct Methanol Fuel Cells," *ECS. Trans.*, 10, Pts 1 and 2, **33**(1), 635-645(2010).
20. Baik, K. D., Hong, B. K. and Kim, M. S., "Effects of Operating Parameters on Hydrogen Crossover Rate Through Nafion (R) Membranes in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *Renew. Energy*, **57**, 234-239(2013).