

고분자 전해질 전구체 수지를 이용한 PEMFC용 복합막의 특성 연구

Characterization of Reinforced Composite Membrane Made of Perfluorosulfonyl Fluoride Resin for PEMFCs

안상열, 이용철, 하홍용*, 홍성안*, 오인환*

성균관대학교 화학공학과, *한국과학기술연구원 연료전지센터

1. 서론

고분자전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cells, PEMFCs)에서 이온교환막으로 사용되는 막은 1960년대 DuPont사에서 개발된 두께 50~130 μm , 당량중량(equivalent weight, EW) 1100의 Nafion[®] 막이 현재까지 대표적인 전해질막으로 사용되고 있다. 나피온은 실제 PEMFC 운전조건에서 높은 안정성을 가지고 있으나, 가격이 매우 비싸고 운전 중에 고분자막의 가습이 필요한 단점이 있다[1, 2]. 한편, 전해질막의 성능 면에서는 W. L. Gore & Associate사에서 개발된 Gore-Select 가 가장 높다고 알려져 있는데[3], 이는 다공성 ePTFE에 이오노머 용액(예, 나피온 용액)을 함침하여 제조하는 PTFE/PSA계 막인데 이 경우, 기존의 나피온과 같은 상용막에 비해 기계적 물성은 동등하면서 막 두께를 줄일 수 있어서 성능이 우수한 저가의 전해질막을 제조할 수 있고, 이와 동시에 치수안정성과 막의 성능을 유지하기 위한 가습량을 줄일 수 있는 장점이 있다. 그러나, 이온전도성 고분자 용액을 ePTFE의 기공에 함침시켜 제조하는 복합막의 경우 복합막의 물성을 저하시키는 기공이 남게 되어 여러 번의 함침공정을 거쳐야 하는 단점을 가지고 있다[4].

따라서, 본 연구에서는 PEMFC의 PTFE/PSA계 복합막 제조에 대한 상기의 문제점들을 해결하기 위하여 나피온 전해질의 고체상 전구체인 perfluorosulfonyl fluoride 수지를 ePTFE의 지지체 기공 내에 hot pressing 방법으로 함침시켜 복합막을 제조함으로써 전기화학적, 기계적 특성이 우수한 복합막의 장점들을 유지하면서, 기존의 액상 이온전도성 고분자 용액을 이용하여 복합막을 제조하는 공정의 단점을 해결하고자 하였다. 또한, 복합막 제조에 있어서 EW 1000의 나피온 전구체를 사용하여 나피온 115보다 기계적 강도는 낮지만, 이온교환능력을 향상시켜 막의 성능을 더욱 향상시키고자 하였다. 이를 위하여 제조된 FS 1000 복합막의 특성을 동일한 30 μm 두께의 ePTFE가 배제된 FS 1000 막과 두께 130 μm 의 상용막인 Nafion 115와 비교하여 분석하였다.

2. 실험방법

복합막 제조를 위하여 이온전도성 물질로는 한화의 sulfonyl fluoride 나피온계 전구체인 FS 1000 (EW=1000, -SO₂F) 수지를 사용하였으며, 다공성 지지체로는 기공율이 70~80%, 평균기공크기 2.5 μm 의 expanded polytetrafluoroethylene (ePTFE)를 사용하였다.

FS 1000 나피온 전구체와 ePTFE 지지체의 열적특성을 TGA와 DSC를 이용하여 분석하였

으며, 이때 분석은 질소분위기에서 10℃/min의 승온속도로 수행되었다.

우선 FS 1000 나피온 전구체 수지를 고온 고압에서 압착하여 두께 30 μ m의 박막을 만든 다음, ePTFE 막의 양쪽에 FS 1000 박막을 놓고 고온 고압에서 압착하여 FS 1000 복합막을 제조하였다. 복합막이 양이온 교환성질을 가지도록 하기 위해서 가수분해(hydrolysis)와 산 전환(acid conversion) 반응을 통해 플로린을 수소로 교환하여 양이온교환 성질을 가지도록 하였다[5].

본 연구에서 제조된 FS 1000 복합막의 물성을 측정하기 위하여 여러 가지 분석방법을 이용하였다. 복합막의 단면상태는 SEM(Hitachi S-4200)을 이용하여 살펴보았으며, 인장강도(tensile strength)는 Instron 장치(UTM III)를 이용하여 측정하였다. 막의 전도도는 상온에서 IM6 Impedance Analyzer를 이용하여 4 전극법으로 측정하였으며[6], 물에 대한 막의 특성을 살펴보기 위한 면적 팽창율(area expansion ratio)과 물 흡수율(water uptake)은 막의 완전 수화 상태와 건조상태의 치수와 질량을 각각 측정하고 각 상태에서의 차이를 백분율로 계산하였다. 그리고, 막의 기체투과도(gas permeability)는 헬륨 기체의 공급압력을 1~5 기압으로 변화시켜가면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

FS 1000 나피온 전구체와 다공성 지지체인 ePTFE의 TGA 및 DSC 열특성분석 결과를 그림 1에 나타냈다. 그림 1에서 먼저 TGA의 결과를 살펴보면, 모두 400℃까지 유사한 열 안정성을 보였다. 그러나, 400℃ 이상의 온도범위에서는 FS 1000의 분해속도가 ePTFE 보다 높았는데, 그 이유는 FS 1000 C-F 주쇄에 가지로 붙어 있는 sulfonic acid 기의 열 안정성이 C-F로만 이루어진 ePTFE 보다 상대적으로 낮기 때문에 나타난 결과라 사료된다. 한편, 그림 1에서 FS 1000의 DSC 분석 결과를 살펴보면, 220℃ 부근에서 흡열 봉우리가 보이는데, 이 온도는 FS 1000의 용융온도(T_m)로써 이 이상의 온도에서 막의 제조가 가능함을 의미한다.

FS 1000 나피온 전구체와 ePTFE를 이용하여 고온에서 가압하여 제조한 복합막의 단면에 대한 SEM 사진을 그림 2에 나타냈다. 그림 2를 살펴보면 지지체인 ePTFE 기공 내에서 FS 1000 나피온 전구체 수지가 기공 형성 없이 균일하게 잘 채워져 있는 것을 알 수 있다.

FS 1000 복합막, FS 1000 균일막 그리고 Nafion 115의 기계적 물성을 비교한 곡선을 그림 3에 나타냈다. 그림 3을 살펴보면, FS 1000 복합막(30 μ m, EW=1000)의 인장강도는 12.7 MPa 이었다. 이 값은 FS 1000 균일막(30 μ m, EW=1000)보다 1.1배 높은 값이지만, Nafion 115(130 μ m, EW=1100)보다는 2.4배 낮은 값이다. FS 1000 복합막의 인장강도는 FS 1000 균일막의 인장강도 보다 높았지만, 상용막인 Nafion 115보다는 낮은 인장강도를 보였는데, 이것은 EW1000인 레진을 사용하였기 때문인 것으로 보인다.

제조된 전해질막의 면적 팽창율과 이온전도도를 그림 4에 비교하여 나타내었다. 그림 4를 살펴보면, FS 1000 복합막의 면적 팽창율은 46.2%로서, FS 1000 균일막보다는 1.1배 낮은 값이지만, Nafion 115보다는 1.4배 높은 값이다. 이는 복합막 내의 ePTFE 지지체에 의해 복합막의 치수 안정성이 FS 1000 막보다 높아졌지만, Nafion 115 보다는 낮은 값을 보인다. 이것은 EW가 낮기 때문에 물 흡수량이 더크기 때문에 나타난 결과로 판단된다. 즉, EW가

낮은 막일수록 용매에 쉽게 팽윤됨을 알 수 있다. 한편, FS 1000 복합막의 물 흡수율(water uptake)은 42% 로서, 막의 면적 팽창율과 거의 동일한 결과를 나타냈는데, 막의 면적팽창률과 물 흡수율은 물 용매에 대한 막의 특성을 나타내기 때문에 같은 결과를 보인 것으로 사료된다.

그림 4에 나타낸 이온전도도를 살펴보면, FS 1000 복합막의 전도도는 17.9 S/cm^2 이었다. 이 값은 Nafion 115보다 2.5배 높은 값이었는데, 그 이유는 복합막의 두께가 Nafion 115 두께의 1/4 정도로 얇아서 ohmic 저항을 줄일 수 있었으며, 또한, FS 1000 복합막의 EW가 상대적으로 100정도 낮기 때문에 이온 교환 능력이 증가하여 나타난 결과로 사료된다.

제조된 고분자 전해질막의 기체 투과도를 그림 5에 나타냈다. 그림 5를 살펴보면, 모든 막들의 기체 투과도가 0 Barrer의 값을 나타냈는데, 측정압력 범위 내에서 측정이 불가능함을 보여준다. 이러한 결과는 그림 2의 FS 1000 복합막의 SEM 단면사진 결과와 일치함을 볼 수 있다. 제조된 막들의 물성은 표1에 요약하여 나타냈다.

4. 결론

나피온계 고분자 전해질막 전구체인 Sulfonyl fluoride 레진($-\text{SO}_2\text{F}$)과 다공성 ePTFE를 hot pressing 하여 FS 1000 복합막을 제조하였으며, 이에 대한 물성을 FS 1000 나피온 전구체막과 상용막인 Nafion 115를 비교하였다.

막 내에 ePTFE 지지체를 도입한 FS 1000 복합막의 경우 동일한 두께와 EW를 가진 FS 1000 막에 비해 인장강도와 치수안정성은 증가시킬 수 있었지만, 상용막인 Nafion 115에 대해서는 낮은 값을 보였다. 이것은 FS 1000 복합막은 EW가 작아서 EW가 높은 상용막보다 기계적 강도가 낮기 때문인 것으로 보인다. FS 1000 복합막의 인장강도는 12.7 MPa 로써 연료전지에 적용 가능한 값을 나타냈다.

FS 1000 복합막의 전도도는 17.9 S/cm^2 으로써 Nafion 115보다 약 2.6배정도 높다. 이것은 복합막이 Nafion 115보다 두께가 얇고, EW가 낮아서 복합막의 ohmic 저항이 낮고, 이온 교환 능력이 증가했기 때문에 나타난 결과로 보인다.

본 연구에서 적용한 방법으로 복합막을 제조하면 기존의 복합막 제조 방법에 비하여 공정을 단순화시킬 수 있는 동시에, 결점이 없고 성능이 우수한 막을 제조할 수 있다.

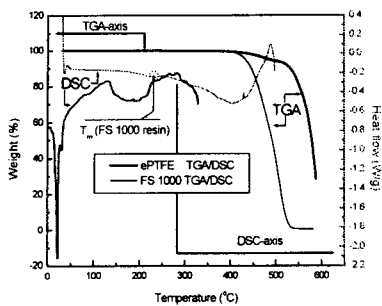


Figure 1. Weight(TG) and Thermal change(DSC) vs. temperature curves for the Hanwha FS1000 resin and ePTFE support measured at a scan rate of 10°C/min.



Figure 2. Cross sectional SEM image of the FS 1000 reinforced composite membrane.

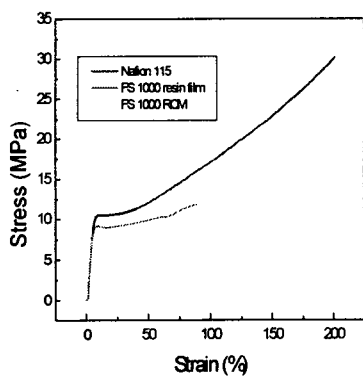


Figure 3. Stress vs. strain curves for the polymer electrolyte membranes.

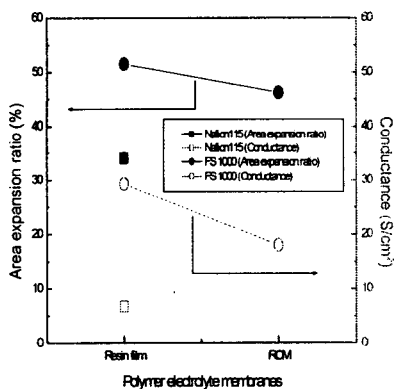


Figure 4. Dimensional and electrochemical properties of the polymer electrolyte membranes.

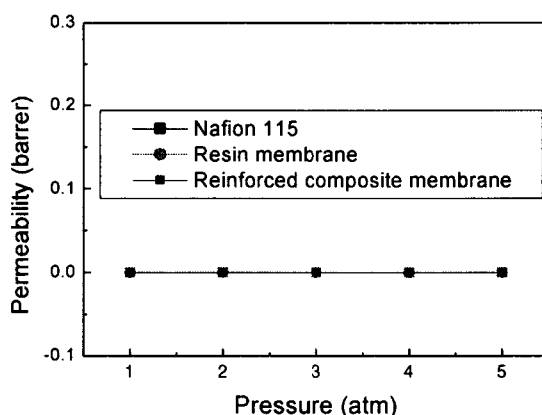


Figure 5. Gas permeability of the polymer electrolyte membranes.

Table 1. The properties of the polymer electrolyte membranes

Types of Membrane	Items	Tensile Strength (MPa)	Area Expansion Ratio (%)	Water Uptake (%)	Conductance (S/cm ²)	He Gas Permeability (Barrer)
Nafion 115	(FW=1100, Thickness=127μm)	30.1	28.8	33.3	6.7	0
FS 1000	Resin Film (FW=1100, Thickness=35μm)	11.8	51.5	45	29.9	0
FS 1000 RCM	(FW=1100, Thickness=35μm)	12.7	46.2	42	18.0	0

참고문헌

1. K. Kordesch and G. Simander, " Fuel Cells and Their Applications", VCH, Weinheim, Germany (1996).
2. 오인환, 하홍용, 이태희, *화학공업과 기술*, 16(5), 431 (1998).
3. P. Costamagna and S. Srinivasan, *J. Power Powers*, 102, 242 (2001).
4. S. Banerjee and J. D. Summers, *US Patent No. 6156451* (2000).
5. T. D. Gierke, G. E. Munn and F. C. Wilson, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Sci. Ed.*, 19, 1687 (1981).
6. T. A. Zawodzinski, Jr. M. Neeman, L. O. Sillerud and S. Gottesfield, *J. Phys. Chem.*, 95, 6040 (1991).
7. H. P. Dhar, *US Patent No. 5242764* (1993).