

## 연료전지 전해질 복합막 제조를 위한 폴리설폰계 지지체의 제조와 물성

김 득 주 · 황 해 영 · 김 형 준\* · 남 상 용<sup>†</sup>

경상대학교 나노신소재공학과, 공학연구원, 아이큐브 사업단, \*한국과학기술연구원 연료전지연구센터  
(2009년 3월 10일 접수, 2009년 3월 23일 채택)

### Preparation and Characterization of Polysulfone Substrate for Reinforced Composite Membrane Fuel Cell Membrane

Deuk Ju Kim, Hae Young Hwang, Hyoung Juhn Kim\*, and Sang Yong Nam<sup>†</sup>

School of Materials Science and Engineering, Engineering Research Institute, i-Cube Center, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

\*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received March 10, 2009, Accepted March 23, 2009)

**요 약:** 본 연구에서는 연료전지용 전해질 복합체용 지지체 막을 저가의 우수한 기계적 열적 안정성을 가지는 Polysulfone으로 상전이 법을 이용하여 제조하였다. 제조된 막을 이용하여 농도변화와 노출시간의 변화에 따른 열 수축율, 통기도, 모폴로지, 기계적 물성 및 다공도를 측정하였다. 모폴로지를 조절하기 위해 공기 중 노출 시간과 고분자 농도가 제어되었으며, 제조된 막은 고분자 농도 변화에 관계없이 모두 스폰지 구조를 나타내었다. 고분자의 농도가 증가함에 따라 기계적 열적 안정성은 증가하였지만, 다공도는 감소하는 결과를 보였다. 실험결과 20 wt%의 PSf 고분자 용액을 사용하여 2분의 노출시간을 두고 제조된 고분자 막에서 연료전지용 복합막으로 사용되기 위한 충분한 다공도(80%)와 기계적(tensile : 1.3 MPa), 열적(MD, TD shrinkage < 1%) 안정성을 나타내었다.

**Abstract:** In this study, polysulfone which has excellent mechanical and thermal stability with low cost was used for preparing a non-conducting polymer matrix as a reinforced composite membrane for fuel cell application. The membranes were prepared by phase separation method. Polymer concentration and retention time were controlled to investigate the effects on the membrane morphology. The resultant membranes showed all sponge-like structure independent of polymer concentration. The mechanical and thermal stability were improved with increasing polymer concentration in contrast to the membrane porosity. As a result, the membranes prepared with the retention time for 2 mins using 20 wt% of polymer solution was suitable for a fuel cell composite membrane providing optimum properties such as approximately 80% of high porosity, 1.3 MPa of tensile strength, and less than 1% of thermal shrinkage both machine and transverse direction.

**Keywords:** reinforced membrane, fuel cell, membrane porosity, phase separation

#### 1. 서 론

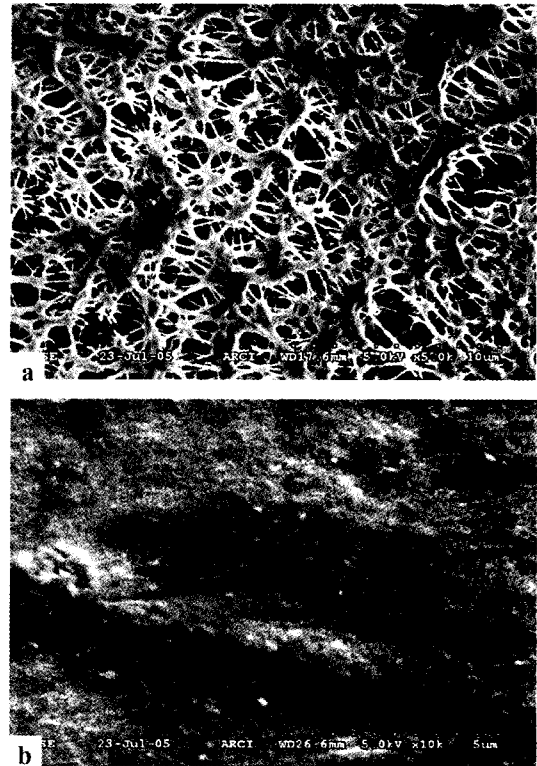
연료전지는 기존의 에너지 변환 방식과는 달리 화학 에너지를 전기에너지로 직접 변환함으로써 고효율, 고출력, 무공해 및 무소음의 특징을 갖는 열병합 발전 시스템으로 공해 물질의 배출이 낮다는 점에서 환경 친화

적이라 할 수 있어 그 중요성이 점점 커지고 있다. 또한 연료전지 시스템은 앞으로 예상되는 급격한 전력 및 에너지 소비증가에 따른 에너지 고갈과 점점 더 심각해지는 환경문제를 해결할 수 있는 청정 에너지원으로서 부각되고 있다[1,2]. 연료전지 산업은 최근 전기, 전자, 통신 및 컴퓨터 산업뿐만 아니라 그 역할이 제한적이었던 자동차 산업, 가전, 레저산업, 항공 우주산업, 로봇산업, 방위산업 등 광범위한 영역에서 급속히 발전함에

<sup>†</sup>주저자(e-mail : walden@gnu.ac.kr)

따라 고성능, 고안정성의 연료 전지에 대한 수요가 증가하고 있는 추세이다. 연료전지 적용 제품이 다양화되고 기능이 복잡해짐으로써 높은 기술적 요구사항과 높은 전지의 안정성 등이 요구되고 있는 실정이다. 최근에 휴대용 소형장치에 대한 소비자의 수요가 크게 증가하고 있으며 그에 따른 긴 수명과 높은 에너지 밀도를 가진 휴대용 전원장치를 원하고 있다. 이들 전원 중 하나로서 화학에너지를 전기화학반응에 의하여 연속적으로 직접 전기에너지로 변환시키는 방식인 연료전지의 중요성이 커질 것으로 기대하고 있다[3-6]. 고분자 전해질 연료전지(Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)는 proton ( $H^+$ )만을 투과하는 이온교환성 고분자막을 전해질로 사용하고, 연료로는 수소, 산화제에 공기중의 산소를 공급하여 약  $60\sim 100^\circ C$ 의 저온에서 작동되며, 가스 확산전극으로는 백금 또는 백금합금 전극촉매를 사용한다. 고분자 전해질 연료전지는 수소이온 교환 특성을 갖는 고분자 막을 전해질로 사용하는 연료전지로서 출력 밀도가 크고 에너지 변환 효율이 높기 때문에 자동차, 휴대용기기, 전력생산 등의 분야에 널리 사용되고 있다[7,8]. PEMFC를 고온에서 작동하게 되면 높은 성능과 많은 장점을 갖게 된다. PEMFC를  $100^\circ C$  이상에서 운전하게 될 경우 백금 전극 반응을 향상시켜 고가의 백금 촉매 양을 줄일 수 있게 되고, 수소연료 속에 미량 포함된 CO에 의한 촉매표면 피독 현상에 대한 내구성을 높일 수 있어 저 온도 수소연료 사용이 가능해진다. 또한 cathode극에서 부산물로 발생된 물이 가스 확산층(gas diffusion layer, GDL)에서 넘쳐나는 홍수현상을 줄일 수 있게 되어 산소공급이 원활해져 PEMFC 시스템의 전체적인 효율을 높일 수 있게 된다[9-11]. 무수상태로 고온에서 PEMFC를 작동하게 되면 가습장치와 수소연료 개질장치의 부피를 줄일 수 있게 되고 냉각장치가 간단해져 전체적인 PEMFC시스템을 단순화할 수 있게 된다. 그러나 이러한 고분자 막을 고온에서 사용하면, 막 내부에 존재하는 물의 증발을 초래하고, 결국 고분자 막의 이온전도도는 감소하고 연료전지의 성능은 저하된다. 따라서  $100^\circ C$  이상의 고온에서 고분자 전해질 연료전지를 작동하고자 하는 연구를 많이 진행되어지고 있다[12-15].

이에 본 연구에서는 고가의 Nafion을 대체하기 위해 저가의 비전도성 고분자 매트릭스를 지지체로 사용하여 이온 전도성 전해질을 함침 시키는 복합형 전해질 막을 제조하고자 하였다. 현재 이러한 형태의 막으로



**Fig. 1.** Cross-sectional SEM image of the reinforced composite membrane; (a) porous PTFE membrane (Gore-tex<sup>®</sup>), (b) Nafion<sup>®</sup> impregnated Gore-tex<sup>®</sup>[22].

상용화 되어있는 Gore사에서 개발한 상품명 Gore-Select 막의 경우(Fig. 1) 기공이 발달한 PTFE 막 내의 기공 속으로 이온전도성을 갖는 perfluorinated 이오노머를 함침시킨 강화 복합체 고분자막(reinforced composite polymer membrane)의 형태로 PTFE의 우수한 기계적 물성으로 인해 두께가 얇은 막의 제조가 가능함과 동시에 우수한 기계적 강도를 가지고, Nafion보다 10배 이상의 이온 전도도를 나타내고 있다[16-22]. 본 실험에서는 비전도성 고분자 매트릭스 제조를 위해 저가의 우수한 기계적 열적 안정성을 가지는 폴리설폰을 사용하였고, 상전이 법을 이용하여 막의 모폴로지를 조절 하였다[23]. 고분자의 농도, 제막 시 공기 중의 노출 시간과 같은 여러 제막 조건을 조절 하여 전해액 포화도를 높일 수 있는 높은 공극률의 확보와 전지의 제조 공정과 사용 시에 불량을 최소화할 수 있는 높은 기계적 물성을 지니는 다공성 분리막을 제조하고자 하였다. 제조된 분리막이 지닌 여러 특성들을 확인하기 위해 막의 모폴로지, 다공도, 열수축도, 기체 투과도, 기계적 강도 등을 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료 및 시약

연료전지용 복합형 전해질막 지지체를 제조하기 위해 Solvay사의 Udel P-1800 폴리설폰이 사용되었다. 용매는 Samchun pure chemical (Korea) 사의 N,N-dimethylformamide (DMF)를 사용하였다. 빈용매로 사용되어진 탈이온화된 증류수는 Younglin Instrument의 Aqua MAX 기기를 사용하여 제조하였다.

### 2.2. 다공성 분리막 제조

일정한 두께를 가지는 다공성의 분리막을 제조하기 위하여 용액의 점도와 캐스팅 나이프의 가이드 두께를 조절함으로써 원하는 두께의 분리막을 얻을 수 있었다. 본 실험에서는 나이프 양 옆으로 가이드 면이 있고 두께를 눈금 당 10 μm로 조절할 수 있는 Gardner knife를 사용하여 실험을 실시하였다. 고분자 용액은 DMF에 PSf를 15~25 wt%의 농도로 용해시켜 기계적 교반기를 이용하여 300 rpm으로 단일상이 될 때까지 교반시키고, 용액이 단일상이 되면 60°C의 오븐에서 12시간 동안 충분히 탈기시켰다. 완전히 탈기된 용액을 깨끗한 유리판 위에 Gardner knife로 캐스팅하고, 캐스팅 된 필름에 공기 중 노출시간을 조절한 뒤 빈용매로 채워진 용고조에 6시간 동안 함침 시켜서 용매-빈용매 교환에 의한 기공을 형성시켰다. 충분한 용매-빈용매 교환으로 다공성 구조가 확실하게 형성되는 시간이 지난 이후에 얻어진 분리막은 메탄올에 30분간 세척한 후 실온에서 충분히 건조시켜 잔류 용매나 빈용매를 제거하여 최종적으로 원하는 다공성 분리막을 얻을 수 있었다. 제조된 막의 두께는 평균 40~50 μm으로 균일한 두께를 나타내었다.

### 2.3. 다공성 분리막의 분석

제조된 고분자 용액을 캐스팅하여 분리막을 얻기 전에 Brookfield 사의 점도계를 사용하여 용액의 점도를 확인하였다. 점도계는 ISO 9001의 요건을 만족하는 LVT 모델이며 스피들 지수 값이 200인 LV3형의 스피들을 사용해 6 rpm으로 측정하였다.

제조된 분리막의 기공도는 다음과 같은 과정으로 측정된다.

- a. 건조된 분리막을 3 × 3 cm (가로 × 세로)로 자른 다음 두께를 재어 부피를 계산하고 무게를 측정한다.

- b. 자른 분리막을 n-butanol에 2시간 동안 함침 시킨다.
- c. n-butanol에 완전히 함침된 분리막을 꺼내고, 필터 종이를 사용하여 표면의 n-butanol을 조심스레 닦아내고 무게를 측정한다.
- d. 최종적으로 다음의 식으로 기공도를 계산한다[24].

$$P(\%) = \frac{M_b/\rho_b}{M_p/\rho_p + M_b/\rho_b}$$

$M_b$  : n-butanol에 함침된 분리막의 무게

$M_p$  : 건조된 분리막의 무게

$\rho_b$  : n-butanol의 밀도

$\rho_p$  : 건조된 분리막의 밀도

열수축률(Heat shrinkage)은 제조한 다공성 분리막의 샘플을 일정한 크기(5 × 18 cm)로 절단하고 이를 일정 온도에서 일정 시간을 경과시킨 후 줄어든 길이와 처음 길이에 대한 백분율로 나타내었다. 분리막의 열수축률은 일정한 온도(105°C, 135°C)의 오븐에 샘플을 넣고 일정 시간(8시간)이 지난 후에 샘플의 MD (Machine Direction), TD (Transverse Direction) 방향의 수축률을 다음의 식을 이용하여 측정하였다.

$$\text{수축율}(\%) = \{ \ell - \ell^1 / \ell * 100 \}$$

$\ell$  : 열 수축 전 시료의 길이

$\ell^1$  : 열 수축 후 시료의 길이

분리막의 기계적 물성은 Llody 사의 Universal testing machine (UTM)을 사용하여 인장 강도 및 모듈러스 그리고 신율을 측정하였다. Dumbbell형 시편을 만들고 고무 표면의 Jig를 사용하여 100 N의 load cell로 5 mm/min의 속도를 적용하여 측정하였다.

분리막의 표면과 단면의 모폴로지를 관찰하기 위해 전자주사현미경(Scanning electron microscopy, SEM)을 사용하였다. 사용한 기기는 Jeol JSM-6380LV (Japan) 모델을 사용하였다. 샘플은 10 mA에서 100초 동안 금박코팅을 하였고, 분리막의 단면을 관찰하기 위한 샘플은 액체 질소에 샘플을 얼려 분리막의 단면 구조가 파괴되지 않도록 순간적으로 부러뜨려 제작하였다.

분리막의 통기도는 일정 압력, 측정면적과 같은 일정 조건하에서 임의로 규정된 공기량의 통과시간을 나타

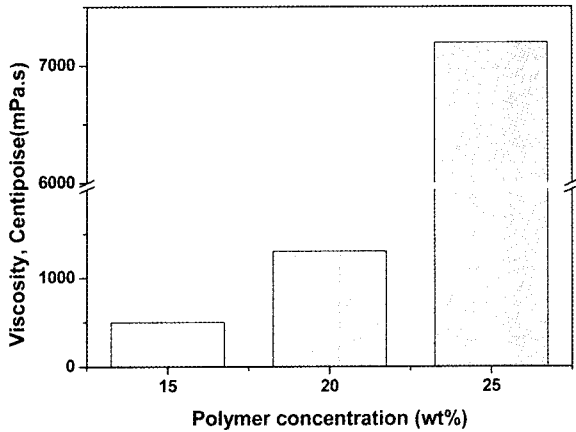


Fig. 2. Effect of polymer concentration on viscosities of polysulfone solutions.

내는 것으로 비교적 쉽게 측정할 수 있고 분리막 안의 기공과 관련하여 전지 성능과 비교적 밀접하게 연관되기 때문에 자주 사용되는 변수이다. 본 실험에서는 공기가 표준 압력 하에서 지름 4.5 cm의 막을 통과하여 100 cc 피펫을 투과하는데 소모되는 시간으로 에어 투과도를 결정하였고, 단위는 Sec/100 cc로 나타내었다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1. 점도의 변화와 분리막의 두께 변화

물질의 점도는 온도, 압력 등과 같은 변수들에 크게 영향을 받을 수 있다. 또한 유체 안에 존재하는 air bubble에 의해서도 점도는 영향을 받는다. 이것은 점도가 예상치보다 증가 또는 감소하는 원인이 되므로 측정 전에 제거하여야 한다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이, 고분자 용액의 점도는 PSf 15 wt%가 470 cP (mPa·s)를 나타내었고, 20 wt%일 때 1,170 cP의 값이 측정되었다. 또한 25 wt%에서는 7,150 cP로 점도의 급격한 증가가 나타났다. 점도가 너무 낮을 경우, 분리막을 캐스팅한 후에 용액의 흐름현상이 높아져 캐스팅 나이프로 조절된 막의 두께보다 얇게 얻어지며, 점도가 너무 높을 경우 탈기가 어려울 뿐 아니라 캐스팅 자체가 용이하지 않았다. 다양한 실험 조건들에 의해서 얻어진 분리막들의 두께와 물성들이 비교되어진 결과 가장 적절한 고분자 용액의 점도는 20 wt%이었다.

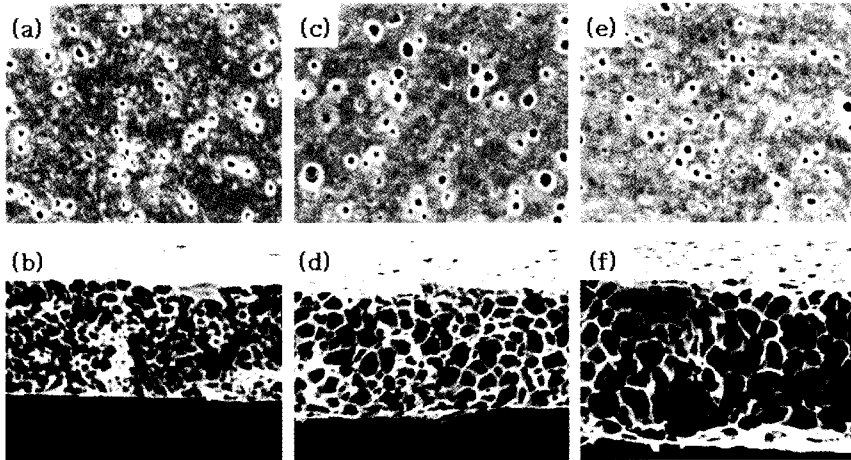
#### 3.2. 제막 조건에 따른 모폴로지의 변화

Figs. 3~5에 공기 중 노출시간을 변화시키면서 다양

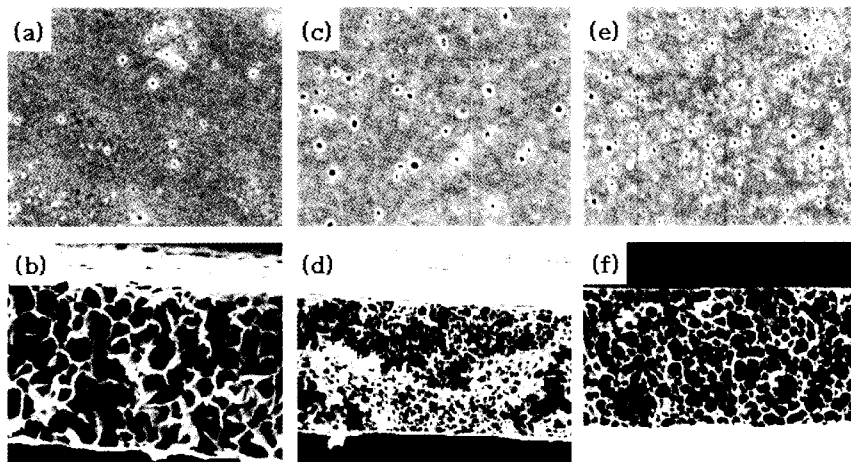
한 고분자 농도의 용액으로 제조한 다공성 분리막의 표면과 단면을 나타내었다. 고분자의 농도가 증가할수록 막의 표면과 단면은 조밀한 구조를 나타내었다. 공기 중 노출시간이 짧았을 경우에는 용매의 휘발로 인한 치밀한 구조의 표면 형성이 미약하여 빈용매가 짧은 시간에 쉽게 막 안으로 침투하게 됨으로써 다공도가 높아지는 반면에, 공기 중 노출시간을 길게 주었을 때는 짧았을 때보다 용매의 증발이 용이하게 되고 치밀한 구조의 표면이 발달하게 된다. 이는 표면의 용매 증발에 의한 고분자 풍요상이 형성되어 스킨 층의 두께가 다소 두꺼워짐과 동시에, 고분자끼리의 응집으로 인한 기공 형성이 발달하게 된다. 이러한 결과는 Figs. 3~5의 표면 모폴로지 변화와 노출 시간의 증가에 따른 통기도 변화에서 확인할 수 있다. 즉, 고분자의 농도가 증가하면서 표면은 더욱 치밀해지고, 또한 단면의 모폴로지에서는 공기 중 노출시간이 길어질수록 점차적으로 기공이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 단면에서는 스폰지 구조가 다양하게 분포가 되어진 것을 관찰할 수 있었는데, 공기 중 노출시간이 길어질수록 기공의 크기가 커지는 경향을 다공도와 SEM 이미지를 통하여 확인할 수 있었다.

#### 3.3. 제막 조건에 따른 다공도의 변화

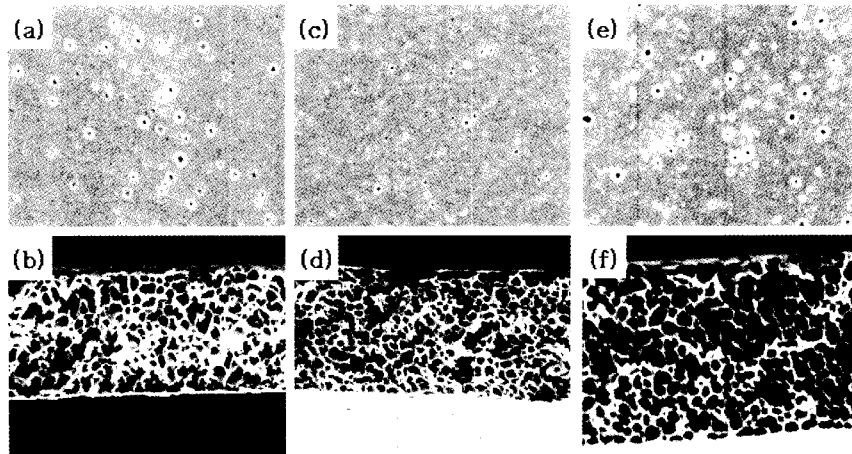
Fig. 6에 고분자 용액의 농도에 따른 공극률의 변화와 얻어진 분리막들의 기공 크기 변화를 나타내었다. PSf 15 wt%의 공기 중 노출시간 30 sec로 제막된 분리막의 공극률은 83%를 나타내었고 고분자의 함량이 증가할수록 공극률이 줄어들어 PSf 25 wt%의 공기 중 노출시간 30 sec으로 제막된 분리막에서는 75%의 공극률을 얻을 수 있었다. 또한 PSf 15 wt%의 공기 중 노출시간 4 min으로 제막된 분리막의 공극률은 83%로써 공기 중 노출시간이 증가할수록 공극률은 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 응고조에서 용매-빈용매 교환이 이루어지면서 용매가 차지하고 있던 자리에 기공이 형성되어, 용매를 많이 함유한 분리막이 용매를 적게 함유한 분리막보다 더 많은 기공을 형성하기 때문이다. 일반적으로 전해액에 함침 되었을 경우 이온의 통로 역할을 원활히 수행할 수 있는 높은 기공도의 분리막이 유리할 듯하지만, 공극률이 너무 높은 경우 연료 전지 구동 및 사용 시 충분한 물리적, 기계적 물성을 충족시키지 못하는 경우가 많다. 따라서 실 공정에 적용될 수 있는 기계적 강도를 가짐과 동시에 높은 다공성을 갖는 막을 제조하기 위한 제막 조건 확립이 필요하다.



**Fig. 3.** SEM photographs of the porous PSf (15 wt%) membrane with different retention time; (a) top side (30 sec), (b) cross section (30 sec), (c) top side (2 min), (d) cross section (2 min), (e) top side (4 min), (f) cross section (4 min).



**Fig. 4.** SEM photographs of the porous PSf (15 wt%) membrane with different retention time; (a) top side (30 sec), (b) cross section (30 sec), (c) top side (2 min), (d) cross section (2 min), (e) top side (4 min), (f) cross section (4 min).



**Fig. 5.** SEM photographs of the porous PSf (15 wt%) membrane with different retention time; (a) top side (30 sec), (b) cross section (30 sec), (c) top side (2 min), (d) cross section (2 min), (e) top side (4 min), (f) cross section (4 min).

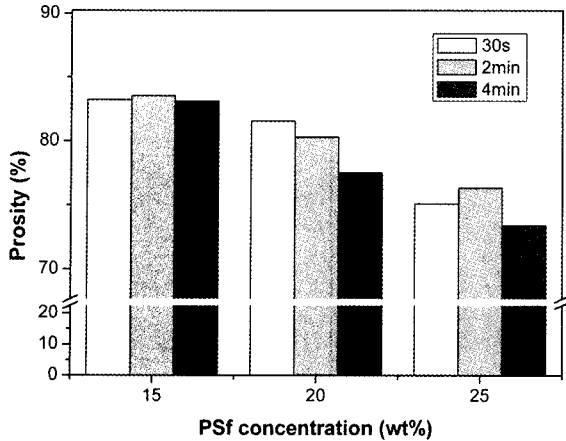


Fig. 6. Effect of solution concentration on the porosity of the porous polysulfone membranes.

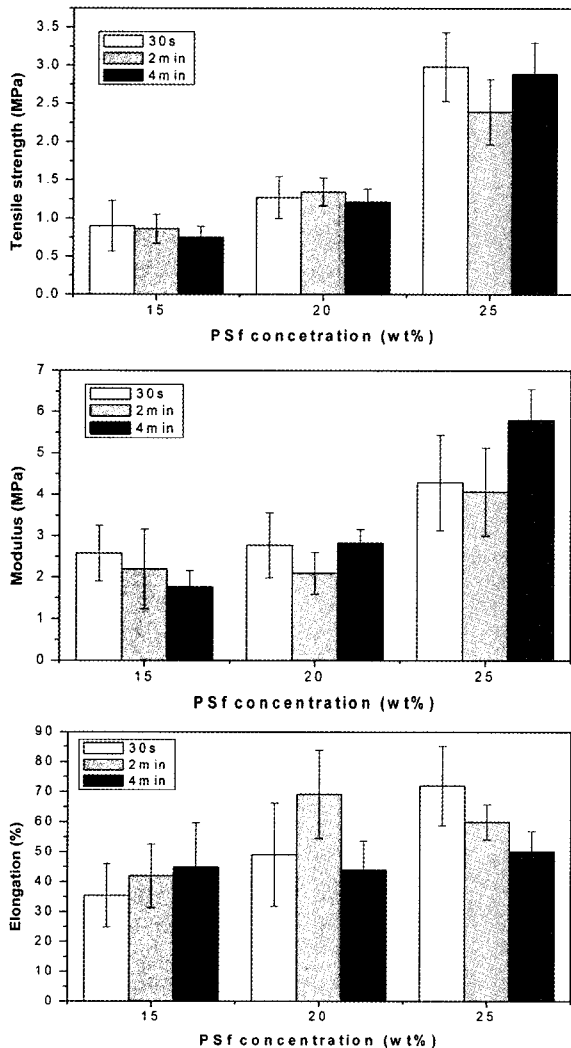


Fig. 7. Effect of solution concentration on the mechanical properties of porous polysulfone membrane.

### 3.4. 제막조건에 따른 기계적 강도의 변화

Fig. 7에 다양한 고분자 용액의 농도에서 얻어진 분리막의 인장강도와 모듈러스, 신장률을 나타내었다. 인장강도의 경우 PSf 25 wt%의 공기 중 노출시간 30 sec로 제조된 분리막에서 가장 우수한 값인 2.98 MPa를 나타내었다. 고분자의 농도가 높은 용액에서 얻어지는 분리막의 구조가 보다 치밀하게 연결된 결과로 볼 수 있으며 신율의 경우에도 고분자의 농도가 높은 용액에서 얻어진 분리막의 신율이 높아진다는 것을 확인할 수 있었다. PSf 15 wt% 분리막의 경우 91%의 신장률을 나타내었고, 25 wt%의 경우 31%의 신장률이 측정되었으며, 30 wt%의 경우에는 29% 정도의 신장률을 나타내었다. 또한 모듈러스의 경우에는 농도가 높은 30 wt%의 경우에 474 MPa 정도로 가장 높게 나타났다.

### 3.5. 제막조건에 따른 열수축도의 변화

이차전지의 분리막은 각 공정에서 열과 힘을 받음으로 원상으로 돌아가려는 성질이 있으며, 이러한 이력 이외에 수지가 갖는 열적 성질에 의하여 온도 또는 열에 대한 특성이 나타나게 된다. 고온용 고분자 전해질막은 150°C 이상의 고온상태에서 충분한 이온전도도를 가져야 한다. 열수축율은 열에 대한 분리막의 변형률을 나타내는 것으로, 고온에서 분리막이 나타내는 열적 성질을 파악하기 위한 실험이다. 여기서 MD는 Machine direction이라 하며 캐스팅하는 방향을 말하는 것이고, TD는 Transverse direction이라 하며 MD방향과는 직각이 되는 방향을 일컫는다. Fig. 8에 각 고분자 용액의 농도별로 만들어진 분리막의 열수축률을 나타내었다. 고분자 용액의 농도가 PSf 15 wt% 30 sec일 때 얻어진 분리막은 MD방향으로 105°C에서 0.56%의 열수축률을 나타내었고, TD 방향으로는 1.00%의 열수축율을 나타내었다. PSf 15 wt% 2 min에서는 MD방향 0.56%, TD 방향 2.00%, PSf 15 wt% 4 min에서는 MD direction 0.00%, TD reaction 2.00%의 수축율을 나타내었다. 농도가 가장 높은 PSf 25 wt%에서는 0.00%의 열수축율을 나타내면서, 전체적으로 고분자의 함량이 증가함에 따라 열수축률이 감소한다는 것을 알 수 있었다. 이는 다공도와 연관 지어 설명할 수 있는데 고분자의 농도가 높아짐에 따라 다공도가 감소하는 경향을 보아 고분자 용액의 농도증가는 분리막의 기공의 밀도가 감소하게 되고 내부가 조밀하여 열에 대한 저항성이 높아지고 수축률이 그만큼 떨어지게 되는 것으로 판단된다.

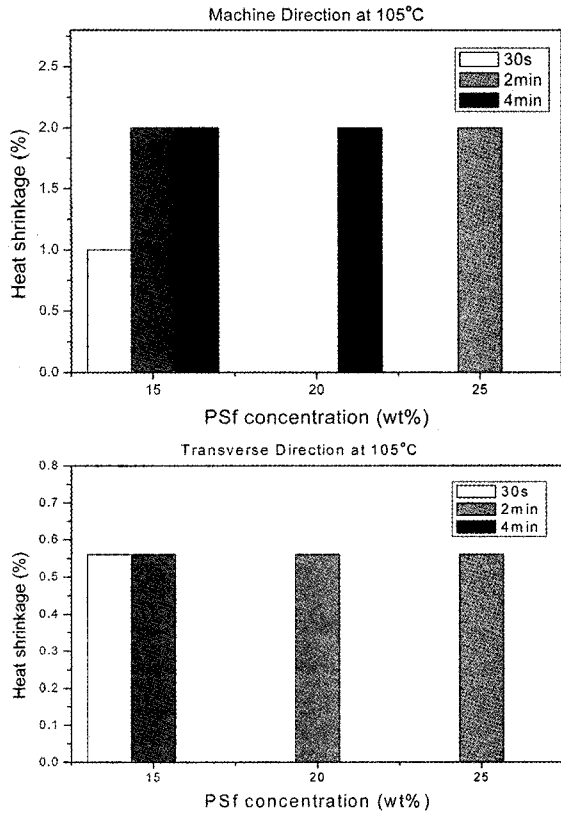


Fig. 8. Heat shrinkage of porous PSf membranes with different polymer concentration at 105°C.

3.6. 제막조건에 따른 통기도의 변화

분리막의 통기도(Air permeability)는 일정 압력, 측정 면적과 같은 일정 조건 하에서 임의로 규정된 공기량의 통과시간을 나타내는 것이다. Fig. 9에 고분자 함량에 따른 통기도 변화를 나타내었다. 다공도가 83% 정도로 가장 크고 고분자 함량이 가장 낮은 PSf 15 wt% 노출 시간 30 sec의 분리막의 경우 공기투과도가 27 sec/100 cc 정도로 높게 나타났다. PSf 25 wt% 노출시간 30 sec 분리막의 통기도는 1,273 sec/100 cc로 PSf 15 wt% 분리막에 비해 투과 시간이 약 60배로 길어짐을 보였다. 나머지 분리막들의 경우, 고분자의 농도가 증가함에 따라 다공도가 감소하게 되고 전체적인 통기도 또한 감소함을 보였다. 또한 PSf 15 wt% 노출시간 4 min의 분리막의 경우 공기투과도가 89 sec/100 cc 정도로 노출시간 30 sec의 막에 비해 높게 나타났다. 이는 노출시간의 증가는 밀집된 형상의 막이 생성되고, 다공도가 감소함과 동시에 통기도가 감소하게 되는 결과를 가져오게 된다.

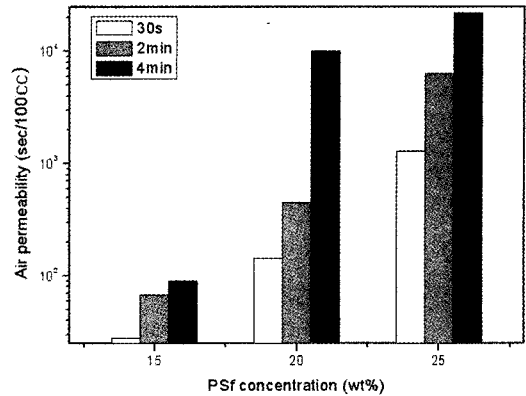


Fig. 9. Air permeabilities of porous PSf membranes with different polymer concentration.

4. 결 론

본 연구는 과불소화 고분자 전해질막을 대체하기 위해 저가의 높은 역학적 강도를 갖는 PSf과 같은 엔지니어링 플라스틱을 이용하여 고분자 전해질 연료전지용 분리막을 제조하였으며 그 특성을 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 제조된 PSf 분리막은 고분자의 함량이 증가할수록 공극률이 낮아지고 표면이 더욱 조밀해진다.
- 2) 기계적 물성은 제조된 분리막 중에 PSf 25 wt% 공기 중 노출시간 30 sec일 때 가장 좋았으며, 이 분리막의 인장강도는 2.98 MPa, 신장률은 71.94%, 모듈러스는 4.28 MPa를 나타내었다.
- 3) 분리막의 모폴로지에서는 스폰지 구조가 밀집되어진 것을 관찰할 수 있었다. 고분자 농도가 증가함에 따라 치밀한 기공 형성으로 다공도가 감소하였고, 노출 시간의 증가는 표면의 다공도를 증가시켜 결과적으로 높은 다공도와 통기도를 나타내었다.
- 4) 본 연구에서 20 wt%의 PSf 고분자 용액을 사용하여 2분의 노출시간을 두고 제조된 고분자 막에서 연료전지용 복합막으로 사용되기 위한 충분한 다공도(80%)와 기계적(tensile : 1.3 MPa), 열적(MD, TD shrinkage < 1%) 안정성을 나타내었다.

감 사

본 연구는 한국과학기술 연구원 고유 과제 “휴대용 연료전지 파워 팩 개발”의 지원을 받아 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. J. M. Bae, I. homma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa, and N. Ogata, "Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells", *Solid State Ionics*, **147**, 189 (2002).
2. M. J. Escudero, E. Hontanon, S. Schwartz, M. Boutonnet, and L. Daza, "Development and performance characterization of new electrocatalysts for PEMFC", *J. Power Sources*, **106(1)**, 206 (2006).
3. J. Stephens, "Fuel processing for fuel cell power systems", *Fuel cells Bulletins*, **12**, 6 (1996).
4. L. Carrette, K. A. Friedrich, and U. Stimming, "Fundamentals and Applications", *Fuel cells*, **1**, 1 (2001).
5. B. R. Einsla, Y. S. Kim, M. A. Hickner, Y. T. Hong, M. L. Hill, B. S. Pivovar, and J. E. McGratha, "Sulfonated naphthalene dianhydride based polyimide copolymers for proton-exchange-membrane fuel cells II. Membrane properties and fuel cell performance", *J. Membr. Sci.*, **255**, 141 (2005).
6. V. Mehta and J. S. Cooper, "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing", *J. Power Sources*, **114**, 32 (2006).
7. O. Okada and K. Yokoyama, "Development of Polymer Electrolyte Fuel Cell Cogeneration Systems for Residential Applications", *Fuel Cell*, **1**, 72 (2008).
8. Q. Li, R. He, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum, "Approaches and recent development of polymer electrolyte membrane for fuel cells operating above 100°C", *Chem. Mater.*, **15**, 4896 (2003).
9. C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, "Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells", *J. Power Sources*, **103**, 1 (2001).
10. O. Savadogo, "Emerging membranes for electrochemical system Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications", *J. Power Sources*, **127**, 135 (2004).
11. J. Xi, X. Qiu, J. Li, X. Tang, W. Zhu, and L. Chen, "PVdF-PEO blends microporous polymer electrolytes; effect of PEO on pore configurations and ionic conductivity", *J. Power Sources*, **157**, 501 (2006).
12. A. M. Stephan, "Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries.", *Eur. Polym. J.*, **42**, 21 (2006).
13. J. R. Varcoe and R. C. T. Slade, "Prospects for Alkaline Anion-Exchange Membranes in Low Temperature Fuel Cells", *Fuel cells*, **5**, 2 (2004).
14. Y. Tang, A. M. Karlsson, M. H. Santare, M. Gilbert, S. Cleghorn, and W. Johnson, "An experimental investigation of humidity and temperature effect on the mechanical properties of perfluoro-sulfonic acid membrane", *Mater. Sci. Eng. A*, **425**, 297 (2006).
15. J. W. Rhim, H. B. Park, C. S. Lee, J. H. Jun, D. S. Kim, and Y. M. Lee, "Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes", *Membrane Journal*, **238**, 143 (2004).
16. K. M. Nouela and P. S. Fedkiwa, "Nafion<sup>®</sup>-based composite polymer electrolyte membranes", *Electrochem. Acta*, **43**, 2381 (1998).
17. J. A. Kerres, "Development of ionomer membranes for fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **185**, 3 (2001).
18. O. Savadogo, "Emerging membranes for electrochemical systems: Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications", *J. Power Sources*, **127**, 135 (2004).
19. M. A. Jeong, D. H. Yu, M. J. Kho, J. W. Rhim, H. S. Byun, M. S. Seo, and S. Y. Nam, "Preparation and characterization of PVdF microporous membrane with additive for recharge battery", *Membrane Journal*, **18**, 84 (2008).
20. D. H. Yu, M. A. Jeong, J. W. Rhim, H. S. Byun, H. O. Too, J. M. Kim, M. S. Seo, and S. Y. Nam, "Preparation and Characterization of PVdF-HFP



- Microporous Membranes for Li-ion Rechargeable Battery”, *Membrane Journal*, **17**, 359 (2007).
21. K. M. Nouel and P. S. Fedkiw, “Nafion<sup>®</sup>-based composite polymer electrolyte membranes”, *Electrochem. Acta*, **43**, 2381 (1998).
  22. K. Ramya, G. Velayutham, C. K. Subramaniam, N. Rajalakshmi, and K. S. Dhathathreyan, “Effect of solvents on the characteristics of Nafion<sup>®</sup>/PTFE composite membranes for fuel cell applications”, *J. Power Sources*, **160**, 10 (2006).
  23. M. H. Chen, T. C. Chiao, and T. W. Tseng, “Preparation of sulfonated polysulfone/polysulfone and aminated polysulfone/polysulfone blend membranes”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1205 (1996).
  24. C. G. Wu, M. I. Lu, and H. J. Chuang, “PVdF-HFP/P123 hybrid with mesopores: a new matrix for high-conducting, low-leakage porous polymer electrolyte”. *Polymer*, **46**, 5929 (2005).