

과량 실리카 도입을 통한 고분자 전해질막 표면 개질

박 치 훈*** · 김 호 상*** · 이 영 무*†

*한양대학교 에너지공학과, **경남과학기술대학교 에너지공학과, ***한양대학교 화학공학과
(2014년 7월 31일 접수, 2014년 8월 19일 수정, 2014년 8월 19일 채택)

Surface Modification of Proton Exchange Membrane by Introduction of Excessive Amount of Nanosized Silica

Chi Hoon Park***, Ho Sang Kim***, and Young Moo Lee*†

*Department of Energy Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea.

**Department of Energy Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology, Junju, Gyeongnam, 660-758, Korea

***Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea.

(Received July 31, 2014, Revised August 19, 2014, Accepted August 19, 2014)

요 약: 본 연구에서는 제조된 유무기 나노복합막의 치수안정성, 수소이온 전도능력 및 전기화학성을 향상시키기 위하여 실리카 나노입자를 선정하였다. 이를 위하여, 소수성 실리카(Aerosil[®] 812, Degussa)와 친수성 실리카(Aerosil[®] 380, Degussa)를 각각 술폰화 폴리아릴렌 에테르 술폰(SPAES) 고분자 매트릭스에 도입하였다. 이들 실리카 입자들은 비이온성 분산제인(Pluronic[®] L64)을 사용함으로써 SPAES 매트릭스에 고르게 분산시킬 수 있었다. 실리카 함량은 최종 제조된 고분자의 미세 구조 및 특성에 중요한 영향을 미치게 된다. 따라서, 본 연구에서는 과량의 실리카가 도입된 나노 복합막의 특성을 연구하기 위하여, 실리카의 함량을 5 wt%까지 증가시켰다. 이를 통하여 소수성 실리카가 포함된 나노복합막이 실리카가 도입되지 않은 SPAES막에 비하여, 더 낮은 수소이온 전도도에도 불구하고, 29% 더 높은 전기화학 성능을 나타내는 것을 관찰하였으며, 이는 같은 소수성을 가지고 있는 촉매층과의 접합성 향상에 따른 것으로 나타났다. 이외의 나머지 복합막들 또한 실리카가 도입되지 않은 SPAES막에 비하여 높은 성능을 나타냈다.

Abstract: In this study, the silica nanoparticles were considerably chosen to improve a dimensional stability, proton transport and electrochemical performance of the resulting inorganic-organic nanocomposite membranes. For this purpose, hydrophobic silica (Aerosil[®] 812, Degussa) and hydrophilic silica (Aerosil[®] 380, Degussa) nanoparticles were, respectively, introduced into a Sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPAES) polymer matrix. The SiO₂ particles are evenly dispersed in a SPAES matrix by the aid of a non-ionic surfactant (Pluronic[®] L64). A SiO₂ content plays an important role in membrane microstructures and membrane properties such as proton conductivity and water uptake. Therefore, to study nanocomposite membranes with excessive amount of silica, the content of silica nanoparticles were increased up to 5 wt%. Interestingly, a hydrophobic SiO₂ containing nanocomposite membrane showed better electrochemical performance (29% higher than pristine SPAES) despite of low proton conductivity due to its adhesive properties with a catalyst layer in a single cell test. All the silica-SPAES membranes exhibited better performance than a pristine SPAES membrane.

Keywords: excessive amount of silica, SPAES/SiO₂ nanocomposite membrane, Proton exchange membrane (PEM), fuel cell

†Corresponding author(e-mail: ymlee@hanyang.ac.kr)

1. 서 론

막-전극 복합체(Membrane-Electrode Assembly; MEA)는 연료전지의 핵심 부품으로써, 공급된 연료가 투과하여 효과적으로 촉매층에 도달할 수 있도록 하는 기체 투과층(Gas Diffusion Layer; GDL), 연료인 수소와 산소의 산화-환원반응이 일어나도록 하는 촉매층, 그리고 수소의 산화반응을 통하여 생성된 수소이온이 통과하여 산소측 촉매에 도달할 수 있도록 전해질 역할을 하는 고분자 전해질 막(Polymer Electrolyte Membrane; PEM)으로 구성되어 있다[1,2]. 이와 같이, 연료전지에서 전기를 생성하기 위한 반응은 MEA 안에서 일어나기 때문에, MEA의 성능이 연료전지 전체의 성능을 좌우하게 된다. 따라서 전체 연료전지 관련 연구 중에서 MEA의 성능을 향상시키기 위한 연구들이 상대적으로 큰 부분을 차지하고 있다. 그중에서, 고분자 전해질막 관련 연구로 최근 각광을 받고 있는 것이 탄화수소계 고분자 전해질 막에 대한 연구이다[3-5]. 현재까지 널리 사용되어지고 있는 고분자 전해질 막은 불소계 고분자 전해질 막들로서, 그중에서도 듀폰(DuPont)사의 Nafion이 가장 널리 쓰이고 있다. 그러나, 이러한 불소계 고분자 전해질 막들은 매우 높은 가격을 가지고 있으며, 80°C 이상의 고온에서 수소이온 전도도가 감소하는 등의 단점을 가지고 있다[1]. 따라서, 상대적으로 가격이 낮으며, 고온에서도 수소이온 전도도를 유지할 수 있는 탄화수소계 고분자 전해질 막이 주목을 받고 있는 것이다. 이렇게 개발된 탄화수소계 고분자 전해질에는 술폰화 폴리이미드(Sulfonated Polyimide)[6], 술폰화 폴리 포스파젠(Sulfonated Polyphosphazene)[7], 술폰화 폴리 스타이렌(Sulfonated Polystyrene)[8], 술폰화 폴리 에테르 케톤(Sulfonated Polyether Ketone)[9], 술폰화 폴리 술폰(Sulfonated Polysulfone)[10] 등 많은 종류가 있다. 그러나, 이들 고분자 전해질 막들이 우수한 성능, 특히 우수한 수소이온 전도도를 나타내고 있음에도, 실제 MEA를 제작하여, 연료전지 성능을 측정하였을 경우, 기대만큼 높은 성능을 보여주지 못하고 있다. 이러한 원인에는 여러 가지가 있을 수 있는데, 그중에서 가장 가능성이 높은 원인으로 꼽히는 것이 탄화수소계 고분자 전해질과 불소계 바인더가 도입되어 있는 촉매층과의 접합성 문제이다[9,11]. 즉, 수화시의 팽창율, 결정화도, 점착성 등의 특성들이 서로 다른 두 종류의 고분자

전해질을 단순히 열간 압착법을 이용하여 물리적으로 접합을 시키려다 보니, 두 층간의 계면 저항이 높아지게 되고, 결과적으로 연료전지 성능이 감소하게 되는 것이다. 뿐만 아니라, 심한 경우에는 두 층이 아예 박리되어 버리는 현상까지도 발생하게 되어, MEA를 제작할 수 없는 경우도 있다. 이를 해결하기 위하여, 가장 우선적으로 생각할 수 있는 것은, 바인더 자체를 탄화수소계 고분자 전해질을 이용하여 제조하는 것이다[11]. 이 경우, 최적의 바인더 제작을 통하여, 탄화수소계 고분자 전해질 막의 성능을 극대화시킬 수 있다는 장점이 있으나, 반대로 고분자 전해질의 종류가 바뀌면, 그에 따라서 새로운 바인더를 제작하여야 하는 단점이 있을 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 또 다른 방법으로 탄화수소계 고분자 전해질을 개질하여 불소계 바인더와의 접합성을 높이고자 하였다. 이 경우, 적절한 개질법을 찾아낼 수만 있다면, 여러 가지 다른 종류의 탄화수소계 고분자 전해질 막에 동일한 방법을 적용할 수 있을 것으로 기대된다. 구체적으로는 과량의 실리카도입을 통하여, 표면 개질된 탄화수소계 고분자 전해질의 개발을 시도하였다. 그동안 실리카 등의 무기입자와 유기 고분자를 사용하여, 다양한 종류의 유-무기 복합막이 제조되어 왔다[12-14]. 특히, 무기입자의 분산성을 높이기 위하여, 다양한 종류의 분산제를 사용하여, 탄화수소계인 술폰화 폴리 스타이렌계열[8], 술폰화 폴리이미드 계열[15], 술폰화 폴리 아릴렌 에테르 술폰 계열[16]뿐만 아니라, 불소계인 나피온 계열의 유-무기 나노 복합막[17]을 성공적으로 제조하였다. 이러한 경험을 바탕으로, 5 wt%의 높은 함량의 실리카를 도입, 표면에까지 실리카가 분포하게 하여, 거친 표면을 가진 고분자 전해질 막을 합성하고자 하였다. 이러한 거친 표면은 촉매층과의 접촉면을 넓게 만들어 주어서, 불소계 바인더를 사용하였음에도 불구하고 높은 접합성을 가질 수 있게 하여 줄 것으로 예상하였으며, 또한 친수성 표면을 가진 실리카와 소수성 표면을 가진 실리카를 각각 도입하여, 실리카의 표면 상태에 따른 성능 변화도 관찰하고자 하였다. 그리고 무엇보다도, 5 wt% 이상의 과량 실리카가 도입되었을 경우에 나타나는 급격한 물성 저하 및 분산 문제를 해결하기 위하여, 다양한 제조 조건 및 조성을 적용하여, 과량의 무기입자가 도입된 유-무기 복합막의 효과적인 제조 방법을 확립하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

실리카를 도입시킬 고분자로는 술폰화도 40%의 SPAES를 사용하였다[16]. Dimethylacetamide (DMAc)는 Aldrich Chemical Co. (WI, USA)에서 구매하였으며, 분산용액을 만들기 위한 용매와 casting 용매로 사용하였다. 상용 계면활성제인 Pluronic L64 (PEO₁₃-PPO₃₀-PEO₁₃)는 BASF (Ludwigshafen, Germany)에서 구입하여, 실리카를 균일하게 분산시키기 위한 분산제로 사용되었다. 복합막에 도입될 실리카는 친수성 작용기(-OH)가 표면에 결합되어 있는 친수성 실리카 Aerosil® 380과 소수성 작용기(-CH₃)가 표면에 도입되어 있는 소수성 실리카 Aerosil® 812를 Degussa Chemical Co. (Dusseldorf, Germany)에서 구입하여 80°C, vacuum 상태에서 오븐에 2일 동안 건조시킨 후 사용하였다. Sodium hydroxide (NaOH)와 sodium chloride (NaCl)는 Ducksan Co. (Seoul, Korea)에서 구입하였다.

2.2. SPAES-실리카 복합막 제조

우선 건조된 SPAES를 DMAc에 녹인 후, 용액 속의 불순물을 제거하기 위하여, 0.5 µm PTFE 필터를 사용하여 용액을 걸러내었다. 그리고, DMAc에 분산되어 있는 실리카(1 wt% 또는 5 wt%) 및 분산제(실리카 질량의 3배 : 3 wt% 또는 15 wt%) 용액을 SPAES에 대한 실리카의 질량비가 5 wt%가 되도록 15 wt% SPAES 용액에 첨가하였다. 이렇게 제조된 SPAES-실리카 용액은 상온에서 1일 동안 교반하였다. 이어서, 종류에 따라 시간을 달리하며(2시간 또는 6시간), sonification을 통하여 degassing을 수행하였다.

2.3. 막 제조 및 산처리

SPAES-실리카 복합막은 solution-casting법으로 제조되었다. 그리고, 60°C의 오븐에서 8시간 동안 건조된 후, 80°C에서 24시간, 이어서 100°C에서 6시간 그리고 마지막으로 진공 하에서 120°C, 8시간 동안 건조되었다. 이렇게 건조된 막들은 초순수에 담가 두었다가, 유리판에서 떼어낸다. 이렇게 제조된 sodium form의 SPAES막을 산처리를 위하여, 끓는 1 M 황산용액에서 1시간 동안 담가 놓았다. 마지막으로 산화된(산처리 된) 막들은 잔류 황산을 제거하기 위해서 끓는 물로 씻어낸 후, 건조시켜 사용하였다.

2.4. 막-전극 복합체(MEA) 제조

각각의 MEA들은 catalyst coated substrate (CCS) 방법으로 만들어졌다. 촉매 슬러리는 Nafion ionomer (DuPont, USA)와 20 wt% Pt/C (Johnson Matthey Fuel Cell, USA)와 용매인 초순수를 sonification 시켜 제조하였다. 이렇게 제조된 촉매 슬러리를 Screen printing을 통하여, gas diffusion layer에 코팅한 후, 60°C oven에 4 hr 이상 건조시켰다. 건조된 두 장의 GDL 사이에 제조된 SPAES-실리카 복합막을 열간압착 시킨 후, PEMFC 실험을 수행하였다. 이때에 테스트 조건은 상압, 100 cc/min으로 연료를 공급하였고, cell 운전온도는 70°C와 80°C로 고정하였다.

2.5. 분석

이온 교환 능력(IEC; Ion Exchange Capacity) 측정은 산처리 후 건조된 고분자의 무게를 측정한 후, 1 M NaCl 용액에 담가두었을 때, 방출된 H⁺의 양을 0.01 M NaOH (titrant)를 이용 적정(ASTM D2187)하여 측정하였다. IEC 값은 고분자 g당 NaOH의 밀리당량의 단위 (meq/g)로 표시한다.

주사 전자 현미경(FE-SEM; Field emission scanning electron microscopy, JEOL Model JSF 6340F, Japan)과 광학 현미경(Optical microscope, Sometech SV-35, Korea)은 제조된 막의 morphology를 관찰하기 위하여 사용되었다.

제조된 막의 함수율(Water uptake)과 치수안정성(Dimensional stability)은 각각의 막을 일정하게 자른 후 30, 60, 90 °C에서 24시간 동안 초순수에 담가둔 후 측정했다. 그 후에 막을 꺼내어 표면에 묻어있는 물을 재빨리 제거한 후 무게 및 길이 변화를 측정하였다. 함수율(W)과 치수 안정성(D)는 각각 다음과 같이 나타내었다.

$$W = \frac{m_{wet}}{m_{wet} - m_{dry}}$$

$$D = \frac{A_{wet}}{A_{wet} - A_{dry}}$$

이때에 m_{dry}/m_{wet} 와 A_{dry}/A_{wet} 는 각각 건조되었을 때와 완전히 수화되었을 때의 막의 무게비와 면적비를 나타낸다.

기계적 안정성(Mechanical stability)을 살펴보기 위하여, tensile strength와 elongation을 측정하였다. 측정장비는 AGS-J (Shimadzu, Japan)을 사용하였고, 절차는 ASTM D882에 따랐다. 시료는 직사각형 형태로 만든

Table 1. SPAES-silica Nanocomposite Membrane Samples

Sample	Silica type	Silica wt%	Silica/dispersant solution concentration (wt%)	Degassing time (hr)
Pristine SPAES[16]				
hl-5-5x1-0[16]	hl	5	5	0
hl-5-5x1-2	hl	5	5	2
hl-5-5x1-6	hl	5	5	6
hl-5-1x5-2	hl	5	1	2
hp-5-1x5-2	hp	5	1	2

후, 장치에 고정시키고 5 mm/min의 속도로 늘여가며 측정하였다.

수화 상태에서의 막의 안정성은 80°C의 초순수에 담가둔 전해질 막이 분해되기 시작하는 시간과 완전히 분해되어 버린 시간을 측정하여 관찰하였다.

접합성 test는 위의 실험 방법에 따라 제조된 MEA를 80°C의 초순수에 담가둔 후에, 전해질 막위의 촉매층이 박리되는 시점을 측정하여 기록하였다.

수소이온 전도도는 Frequency response analyzer (Solatron 1260)와 electrochemical interface (Solatron 1287, UK)가 연결된 시스템을 이용하여, 1 cm × 4 cm로 만들어진 샘플을 측정하여 구하였다. 샘플은 초순수 속에서 측정되었으며, 온도는 30, 45, 60, 75, 90 °C으로 올려가면서 사극자법을 사용 측정하였다. 수소이온 전도도는 다음의 식을 이용하여 계산된다.

$$\sigma = L / (R \times S)$$

여기서, σ 는 수소이온 전도도(S/cm), L은 샘플의 두께(cm), R은 저항(Ω), 그리고 S는 수소이온이 이동하게 되는 샘플의 단면적(cm²)이다.

3. 결과 및 토론

3.1. 실험 설계 및 명명법

본 실험에서는 5 wt%의 친수성 실리카가 도입된 SPAES-실리카 복합막을 다양한 조건에서 제조 하여, 그 성능 및 물성을 비교, 고함량의 무기입자를 고분자에 효과적으로 분산시키기 위한 최적화된 방법을 찾고자 하였다. 이를 위하여, SPAES-실리카 혼합 용액에서

실리카의 분산도를 높이기 위하여 수행되는 sonification의 시간을 조절하여, 그에 따른 특성 변화를 관찰하였다. 또한, SPAES에 도입되기 전에 실리카가 분산제와 같이 분산되어 있는 용액의 실리카 함량을 조절하여, 분산효과를 높이고자 하였으며, 실리카와 분산제의 비를 1:1로 조절한 복합막도 제조하였다. 이때에 비교 샘플로서 기존에 본 연구실 논문[16]에서 사용되었던 degassing 과정을 거치지 않은 5 wt% 실리카가 도입된 SPAES-실리카 복합막이 사용되었다.

Table 1은 본 연구에서 사용된 SPAES-실리카 복합막들을 나타내고 있다. Pristine SPAES는 실리카나 분산제가 도입되지 않은 숄폰화도 40%의 SPAES 고분자를 일컫는다. 나머지 샘플명에서 맨 앞의 hl/hp는 실리카의 표면 특성을 나타내는 것으로, 각각 친수성 실리카(Hydrophilic silica)와 소수성 실리카(Hydrophobic silica)를 의미한다. 다음의 숫자 5는 실리카의 도입량을 나타내는 것으로서, 5 wt%의 실리카가 도입되었음을 의미한다. 그 다음의 5x1과 1x5는 실리카/분산제 용액의 농도와 도입방법을 나타낸다. 여기서, 1x5은 5 wt%의 실리카가 분산제와 함께 분산되어 있는 용액을 도입한 샘플이며, 5x1의 경우에는 1 wt%의 실리카가 분산제와 함께 분산되어 있는 용액을 5 wt%의 실리카/분산제 용액의 5배를 도입시킨 샘플이다. 맨 뒤의 0, 2, 6은 최종적으로 얻어진 SPAES/실리카 혼합용액의 degassing 시간을 의미한다. 예를 들면 hl-5-1x5-2 샘플은 5 wt%의 친수성 실리카가 도입된 SPAES-실리카 복합막으로서, 제조시에 1 wt%의 실리카가 분산제와 함께 분산된 용액을 5배를 도입시켜 5 wt%가 되도록 한 후, 2시간 동안 degassing 시킨 후 제조된 샘플을 말한다.

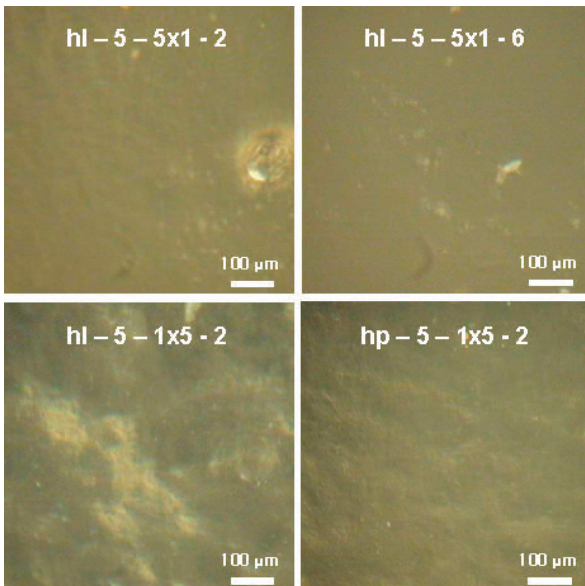


Fig. 1. Optical microscope of several 5 wt% SPAES-SiO₂ composite membranes.

3.2. 광학적 특성

실리카가 분산된 정도를 살펴보기 위하여, 광학 현미경과 주사 전자 현미경을 사용하여, SPAES-실리카 복합막의 표면 상태를 살펴 보았다. 우선 Fig. 1의 광학현미경 사진을 살펴보면, hl-5-5x1-2의 경우 막의 내부에 기포가 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 하얀점 같이 보이는 응집된 실리카 입자도 눈에 띄었다. 그러나, 6시간 동안 degassing을 거친 hl-5-5x1-6의 경우, 기포는 보이지 않았다. 이를 통해서, degassing 시간을 길게 하는 것이 효과가 있음을 확인하였다. 하지만, 실리카 입자는 여전히 남아 있는 것을 확인할 수 있었다. 반면에, hl-5-1x5-2의 경우에는 degassing 시간을 2시간 동안만 하였음에도, 기포가 발견되지 않았다. 특히, 5 wt%의 실리카/분산제 용액을 사용한 샘플과는 달리, 막의 내부에 하얀 구름처럼 실리카가 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 소수성 실리카가 도입된 hp-5-1x5-2에서도 관찰할 수 있었는데, 이는 1 wt% 실리카/분산제 용액을 도입함에 따라서, 전체 SPAES-실리카 용액의 농도가 낮아지면서, 분산이 더 잘 이루어지는 것으로 생각되어 진다. 같은 이유로, 짧은 degassing 시간에도 불구하고, 효율적으로 혼합용액의 기포가 제거되는 것으로 보인다.

Fig. 2에서는 주사 전자 현미경을 통하여, 이러한 SPAES-실리카 복합막의 표면을 더 자세히 살펴보았다.

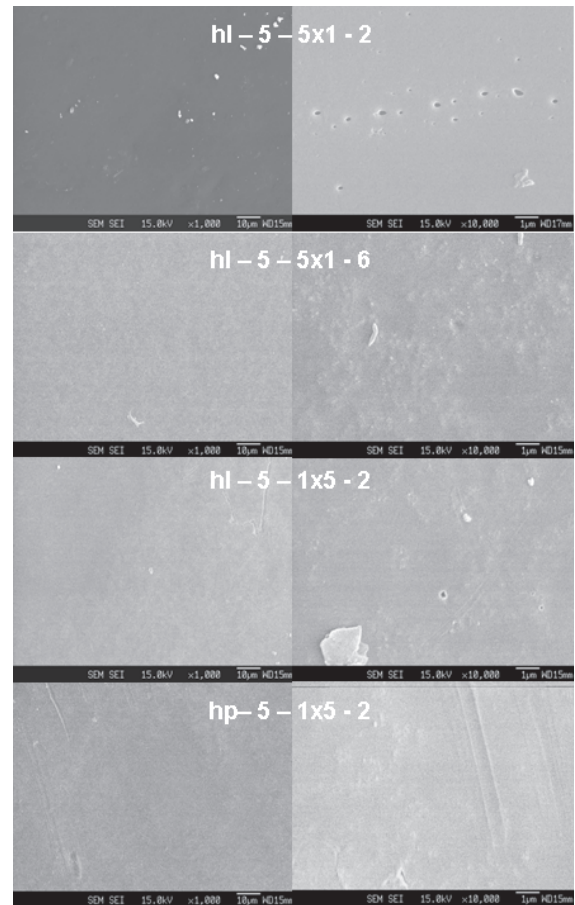


Fig. 2. SEM images of SPAES-silica nanocomposite membranes.

왼쪽 1000배의 배율로 촬영된 사진에서 보면, 실리카가 뭉친 것으로 보이는 하얀 점들이 불규칙하게 표면에 퍼져있는 hl-5-5x1-2를 제외한 모든 샘플에서 하얀 점같이 고르게 분포되어 있는 실리카를 확인할 수 있었다. 이를 다시 오른쪽 10000배의 배율 사진으로 좀 더 자세히 살펴보면, hl-5-5x1-2의 경우 표면에 미세한 구멍들이 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 내부에 존재하던 기포로 인한 것과 응집된 실리카, 이렇게 두 가지 요인으로 인하여 형성된 것으로 여겨진다. 나머지 복합막들의 경우, 약간씩의 응집된 실리카가 존재하는 하였지만, 실리카의 함량이 높은 것(전체 SPAES-실리카 복합막을 기준으로 실리카의 함량은 약 54 vol%)을 감안하면, 전반적으로 실리카가 고르게 분산되어 있다고 볼 수 있으며, 이를 통하여, 전해질막 표면의 roughness를 증가시키는 효과가 있다는 것을 관찰할 수 있었다.

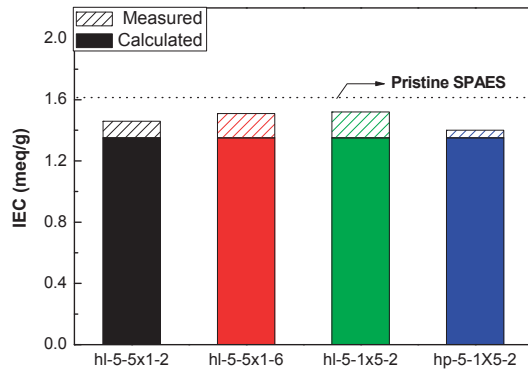


Fig. 3. Ion exchange capacity (IEC) of SPAES-silica nanocomposite membranes.

3.3. 이온 교환 능력(Ion Exchange Capacity: IEC)

Fig. 3은 제조된 SPAES-실리카 복합막들의 이온 교환 능력을 나타낸다. Pristine SPAES의 이온 교환 능력은 1.62 meq/g로써 그림에서 점선으로 표시되어 있다. 이온 교환 능력의 정의는 고분자 g당 존재하는 술폰산기의 당량으로써, 술폰산기를 갖지 않는 실리카나 분산제가 도입될 경우, 전체 질량은 증가하나 술폰산기의 전체 양은 변하지 않기 때문에, 이온 교환 능력 값은 낮아지게 된다. 이러한 경향은 Fig. 3에서도 확인할 수 있다. 그러나, 샘플의 특성에 따라, 그 정도는 달라지게 된다. Fig. 3의 바 그래프에서, 아래 부분의 색칠되어 있는 부분이 나타내는 값은 이론적으로 이온 교환 능력을 계산한 값이고, 위의 빗금친 부분이 나타내는 값은 실제 실험을 통하여 측정한 SPAES-실리카 복합막들의 이온 교환 능력 값이다. 5 wt%의 실리카가 도입되었을 경우, 이론적인 이온 교환 능력 값은 1.35 meq/g이다. 그러나, 모든 샘플이 이론치를 상회하는 값을 갖고 있는 것이 관찰되었다. 이는 도입된 실리카 및 분산제가 이온 교환 능력 향상에 기여를 하고 있다는 것을 의미하게 된다. 특히, 친수성 실리카가 도입된 경우, 소수성 실리카가 도입된 경우에 비하여, 모두 높은 이온 교환 능력을 나타내었는데, 이는 친수성 실리카의 표면에 존재하는 -OH기가 이온 교환 능력을 향상시켰기 때문으로 보인다. 같은 친수성 실리카를 사용한 경우, hl-5-5x1-6과 hl-5-1x5-2이 hl-5-5x1-2에 비하여, 높은 이온 교환 능력을 보였다. 앞에서 살펴본 현미경 사진 결과로 미루어 볼 때, 이온 교환 능력은 SPAES-실리카 복합막에 도입된 실리카의 분산 상태와 밀접한 연관을 가지고 있는 것으로 보인다. 즉, 분산이 잘된 복합막의

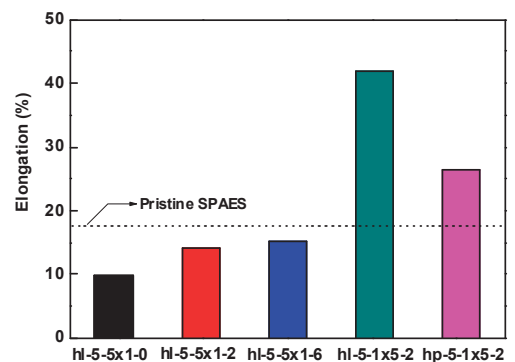
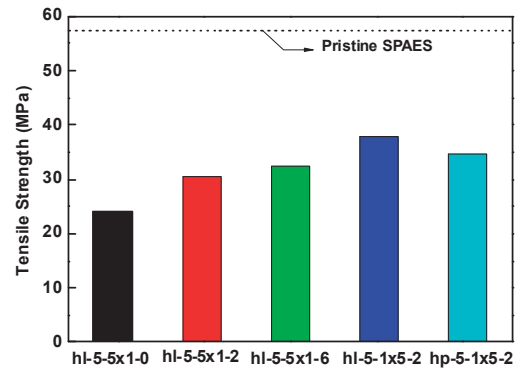


Fig. 4. Mechanical properties (tensile strength and elongation) of SPAES-silica nanocomposite membranes.

경우 더 많은 실리카 표면의 -OH기가 이온 교환에 참여할 수 있기 때문에, 상대적으로 높은 이온 교환 능력을 가질 수 있는 것이다. 소수성 실리카가 도입된 hp-5-1x5-2의 경우에는 실리카의 표면에 -OH기 대신 -CH₃기를 가지고 있어서, 추가적으로 이온 교환 능력을 향상 시켜 줄 수 있는 작용기가 없기 때문에, 가장 작은 이온 교환 능력을 나타내며, 이론치와 매우 비슷한 값을 보여 주었다.

3.4. 기계적 안정성(Mechanical stability)

기계적 안정성은 연료전지용 고분자 전해질막에 있어서, 매우 중요한 특성 중의 하나이다. 실제 고분자 전해질막을 사용하여 MEA를 제조할 때에 열간 압착법을 이용하기 때문에 수십 kgf/cm² 이상의 압력 하에서도 막에 이상이 없어야 하며, 이들 MEA를 이용하여 연료전지를 제작할 때에도 압력을 가하여 조립 및 고정 시키기 때문에, 이러한 압력을 견뎌내기 위한 기계적 안정성은 실용화를 위한 필수 조건이다. Fig. 4는 SPAES-실리카 복합막들의 인장 강도(Tensile strength)와 신장

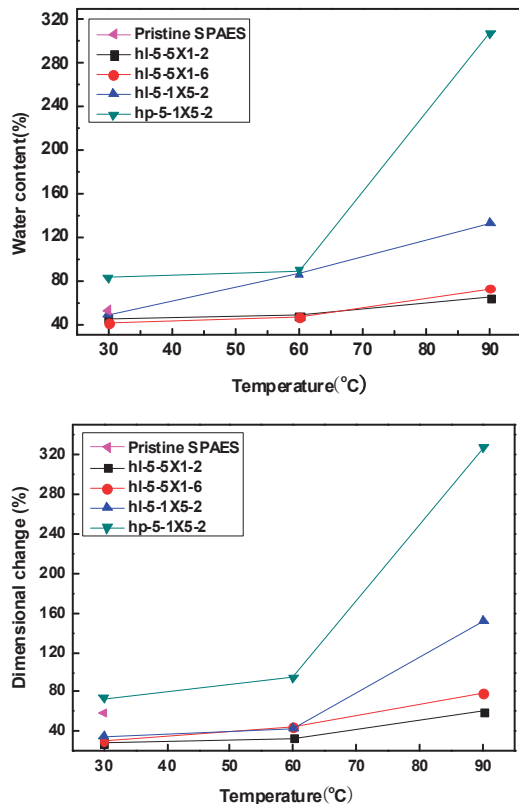


Fig. 5. Water uptake and dimensional stability of SPAES-silica nanocomposite membranes.

률(Elongation)을 나타내었다. 일반적으로, 고분자에 무기 입자가 도입될 경우, 기계적 안정성은 무기 입자가 도입 되지 않았을 때에 비해서 약해지게 된다. 특히, 이러한 현상은 무기 입자의 함량이 높아지면서 나타나게 되는데, 심할 경우에는 막이 부스러지는 현상이 발생하게 된다. 이러한 낮은 기계적 안정성은 hl-5-5x1-0을 포함한 본 연구실에서 기준에 수행하였던 연구결과[16]에서도 확인할 수 있다.

Fig. 4의 인장 강도 결과에서도, 이러한 경향이 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 모든 샘플에서 Pristine SPAES의 인장강도(57.6 MPa)에 못 미치는 결과가 얻어졌다. 그러나 degassing 시간이 증가함에 따라, 상대적으로 인장 강도가 증가하는 것으로 관찰되었다. 이는 degassing 시간이 증가함에 따라, 막 내부에 존재하는 기포가 제거되고, 또한 실리카의 분산이 더 잘 이루어지기 때문이다. 특히, hl-5-1x5-2에서 인장 강도가 최고치를 나타내었는데, 이를 통해 hl-5-1x5-2에서 실리카의 분산이 매우 잘 되었다는 것을 간접적으로 다시 한번

확인할 수 있었다. 이러한 기계적 안정성의 증가는 신장률 결과에서 더욱 두드러지게 나타났는데, 1 wt% 실리카/분산제 용액을 도입한 두 샘플에서 Pristine SPAES의 신장률 결과(17.6%)를 상회하는 우수한 신장률을 얻을 수 있었다. 이러한 결과로 미루어 볼 때, 1 wt% 실리카/분산제 용액을 도입한 SPAES-실리카 복합막에서는 상대적으로 낮은 농도로 인하여, 실리카의 분산도 잘 이루어지고, 무엇보다 제조된 막의 조직이 덜 치밀하여지는 것으로 생각되어 진다.

소수성 실리카와 친수성 실리카가 각각 도입된 SPAES-실리카 복합막의 기계적 강도를 비교하여 보면, 소수성 실리카가 도입된 SPAES-실리카 복합막의 인장 강도와 신장률이 친수성 실리카가 도입된 복합막에 비해 적은 것을 알 수 있다. 이러한 현상의 원인으로서는 실리카 표면의 작용기와 분산제 및 고분자와의 상호작용 효과를 들 수 있다. 친수성 실리카의 경우, 앞에서도 언급했듯이 표면이 -OH기로 둘러 싸여 있다. 따라서, 분산제인 Pluronic의 친수성 블록 및 말단의 -OH기와 상호 작용을 하며, 특히 SPAES 막과도 상호작용이 가능하다. 하지만, 소수성 실리카의 경우 상대적으로 친수성인 SPAES와의 상호작용이 어려워, 막의 기계적 물성이 감소하는 것으로 보인다. 이러한 고분자 매트릭스와 도입된 실리카와의 상호작용 효과는 뒤에서 흡수율 결과를 설명할 때 다시 논의될 것이다.

3.5. 흡수율 및 치수 안정성

Fig. 5는 제조된 SPAES-실리카 복합막의 흡수율 및 치수 안정성을 보여주고 있다. 본 실험에서 5 wt% 실리카/분산제 용액을 사용하여 제조된 복합막의 흡수율이 1 wt% 실리카/분산제 용액을 사용하여 제조된 복합막의 흡수율에 비하여 훨씬 낮은 값을 나타내었고, 온도 증가에 따른 영향이 더 적은 것으로 관찰되었다. 이러한 결과는 앞서의 기계적 안정성 경향에서와 같이, 실리카의 분산 상태에 따른 영향과 도입된 실리카/분산제 용액의 농도에 따른 막 조직의 치밀도에 따른 차이로 생각되어 진다. 이러한 경향은 그 정도의 차이만 다를 뿐, 치수 안정성 결과에서도 비슷하게 나타났다.

그리고, 예상과는 달리 소수성 실리카가 도입된 SPAES-실리카 복합막의 흡수율 및 면적 변화율이 친수성 실리카가 도입된 복합막에 비하여 매우 높은 값을 나타내었다. 이는 1 wt% 실리카/분산제가 도입되었음을 감안하더라도 매우 높은 수치이다. 이러한 결과로

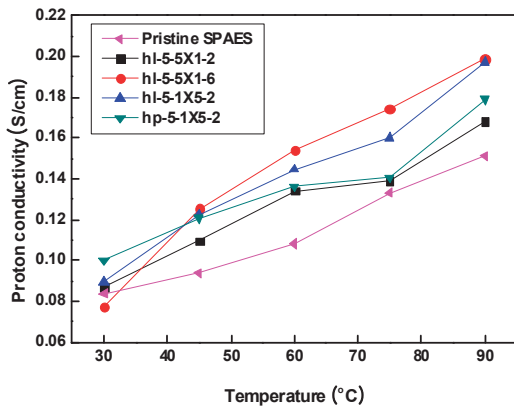


Fig. 6. Proton conductivity of SPAES-silica nanocomposite membranes at different temperature.

미루어 볼 때, 앞서 언급하였던 실리카와 분산제 그리고 고분자 매트릭스 간의 상호 영향에 따른 효과가 여기서도 나타나는 것으로 생각되어 진다. 즉, 친수성의 SPAES가 물분자를 흡수하면서 소수성을 지닌 실리카와 서로 반발하게 되는 것으로 보인다.

3.6. 수소이온 전도도

수소이온 전도도는 고분자 전해질막의 MEA 성능을 좌우하는 가장 중요한 특성 중 하나이다. 따라서, 일반적으로 고분자 전해질막 자체의 성능을 비교할 때, 많이 사용되어 진다. 그러나, 앞서서도 언급했듯이, MEA 제작에 따른 여러 가지 제한 조건 때문에, 수소이온 전도도가 직접적으로 MEA 성능과 비례하는 것은 아니다. 따라서, 본 수소이온 전도도 결과와 뒤에 나올 전기화학 성능 결과를 비교하면, 이를 더 자세히 확인할 수 있을 것이다.

Fig. 6에서 보면, 고분자 전해질 막이 아직 충분히 활성화되지 못한 30°C에서의 수소이온 전도도 결과를 제외하고는, hl-5-5x1-6이 가장 우수한 수소이온 전도도를 갖고 있는 것으로 관찰되었다. 기존 연구에서 이미 친수성 실리카를 도입하는 경우 전도도에는 긍정적인 영향을 미치는 것으로 보고가 되어 있다[16]. 따라서, 친수성 실리카의 분산이 잘 되어있는 복합막의 수소이온 전도도가 높게 나타난 것으로 보인다. 다만, hl-5-1x5-2의 경우에는 높은 이온 교환 능력과 분산도를 가지고 있음에도, 30°C에서는 hl-5-5x1-6보다 높은 수소이온 전도도를 나타내었으나, 이후 온도가 증가하면서 막이 지나치게 높은 함수율과 면적 변화율을 가지게 되어, 수소이온

전도도가 상대적으로 낮게 나타났다. 소수성 실리카가 도입된 경우에는, 상대적으로 낮은 이온 교환 능력으로 인하여, 전반적으로 낮은 전도도를 나타내었다.

3.7. 제조된 MEA의 PEMFC 성능

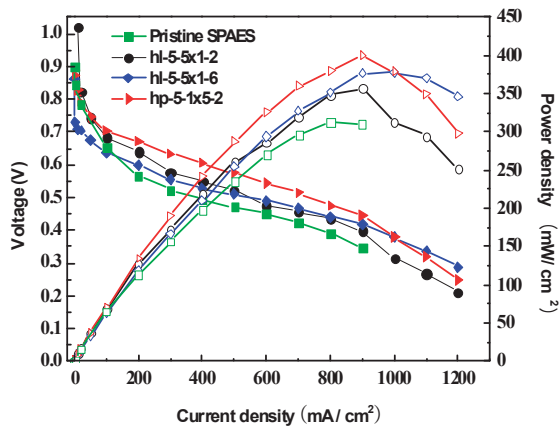
SPAES-실리카 복합막을 사용하여 제조된 막전극 복합체의 PEMFC 성능을 관찰하여 위의 결과들과 비교하였다. SPAES-실리카 복합막 각각의 성능을 아래의 Fig. 7을 통하여 비교하여 보면, 전도도가 가장 높았던 hl-5-5x1-6의 경우, 낮은 초기 성능으로 인하여, 예상만큼 높은 성능을 보여주지는 못하였다. 그러나, hl-5-5x1-2보다도 낮은 초기 성능에도 불구하고, ohmic polarization 부분의 낮은 기울기로 인하여, 고전류밀도 영역에서는 성능이 가장 높은 hp-5-1x5-2와도 거의 동일하거나 높은 성능을 나타내었다. ohmic polarization에 큰 영향을 주는 요소는 수소이온 전도도와 각 구성품들의 저항 및 접촉 저항인 것을 감안하면, hl-5-5x1-6의 높은 전도도가 성능 향상에 크게 기여한 것으로 보인다. 여기서, hp-5-1x5-2가 예상과는 달리 가장 높은 전기화학 성능을 나타내는 것을 볼 수 있다. 이러한 원인으로서는 여러 가지가 생각되어질 수 있다. 우선 소수성 실리카가 상대적으로 낮은 함수율을 갖는 촉매층의 나피온 바인더와의 접합성을 높이는 것으로 생각되어 진다. 또한, 1 wt% 실리카/분산제 용액을 도입시킨 SPAES-실리카 복합막의 경우, 나머지 복합막에 비하여 더 높은 신장률을 갖기 때문에 열간 압착 시 더 잘 접합되는 것으로 보인다. 이러한 결과는 다음에 나올 접합성 실험 결과와도 매우 잘 일치하는 것을 볼 수 있다.

3.8. 접합성 실험 및 수화 안정성

Table 2는 SPAES-실리카 복합막의 접합성과 수화 안정성을 실험한 결과이다. 1 wt%의 실리카/분산제 용액이 도입된 hl-5-1x5-2와 hl-5-1x5-2가 5 wt% 실리카/분산제 용액이 도입된 복합막에 비하여 더 높은 접합성 결과를 나타내었다. 이러한 원인으로서는 바로 앞에서 언급되었듯이 더 높은 신장률을 갖는 복합막이 열간 압착 시 더 높은 접합성을 나타내기 때문으로 보이며, hl-5-5x1-2에 비해 더 고른 실리카 분산이 이루어진 것으로 보이는 hl-5-5x1-6의 접합성이 높은 것으로 보아, 실리카의 고른 분산을 통한 표면적 roughness의 효과적인 증가도 하나의 원인일 것으로 생각되어 진다. 특히, 소수성 실리카가 도입된 MEA의 경우, 다른 MEA들에

Table 2. MEA Adhesion Test and Hydrolytic Stability of SPAES-silica Nanocomposite Membranes

Sample	MEA adhesion test (hr)	수화안정성(hr)
hl-5-5X1-2	10	720 (중단)
hl-5-5X1-6	19	720 (중단)
hl-5-1X5-2	62	720 (중단)
hp-5-1X5-2	170 (중단)	720 (중단)

**Fig. 7.** Electrochemical single fuel cell performance of SPAES-silica nanocomposite membranes.

비하여 월등히 높은 접합성을 나타냈으며, 그에 따라 170 hr (약 1주일)이 넘는 시점에서 더 이상 비교 실험이 필요없다고 판단, 실험을 종료하였다. 또한, 실리카가 도입된 모든 복합막의 수화 안정성은 매우 우수한 것으로 나타났으며, 720 hr (약 100일)이 넘는 시점에서도 분해가 되는 현상을 발견할 수 없어서 시험을 종료하였다.

4. 결론

표면처리된 SPAES-실리카 복합막을 만들기 위해 다양한 제조 방법을 비교, 분석하여 우수한 성능의 복합막을 제조할 수 있었다. 복합막 제조 시, 실리카가 도입된 SPAES-실리카 용액의 degassing 시간은 제조된 막에 존재하는 실리카의 분산도에 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 2시간 동안만 degassing을 거친 복합막의 경우, 막 내부에 제거되지 못한 기포들이 아직 남아있는 것으로 확인되었다. 그 결과로, 6시간 동안 degassing된 hl-5-5x1-6은 2시간 동안 degassing된 hl-5-5x1-2

에 비하여, 모든 성능에서 우위를 나타내었다. 또한, 도입된 실리카/분산제 용액의 농도 및 용량도 최종 복합막의 성능에 큰 영향을 미쳤다. 1 wt% 용액 다섯배가 도입된 복합막은 5 wt% 실리카/분산제 용액이 한번에 도입된 복합막에 비하여, 실리카가 훨씬 고르게 분산되어 있는 이미지를 나타내었다. 또한, 기계적 물성면에서 월등한 수치를 보였는데, 이는 고분자 전해질막에 적용할 때에 매우 긍정적으로 작용할 것이다. 함수율 및 치수안정성 결과에서도 농도 및 실리카의 종류에 따라 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 특성들은 수소이온 전도도에도 영향을 미쳐, 실리카의 분산이 잘 이루어진 것으로 생각되어지는 hl-5-5x1-6의 경우, 지나치게 함수율이 높은 hl-5-1x5-2에 비하여 상대적으로 낮은 함수율을 가지고 있어, 치수 안정성을 고려하였을 때 결과적으로 높은 수소이온 전도도를 보인 것으로 생각되어진다. 따라서, hl-5-5x1-6은 우수한 전기화학 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, hl-5-1x5-2의 경우, 상대적으로 높지 않은 복합막의 성능에도 불구하고, 전기화학 결과는 가장 높은 것으로 조사되었는데, 이는 접합성 실험 결과를 바탕으로 생각하였을 때, 소수성 촉매층과 소수성 실리카 간의 접합성 향상 때문인 것으로 설명할 수 있다.

Reference

1. A. Hamnett, "Handbook of fuel cells-fundamentals, technology and applications", John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK (2003).
2. M. Kim, Y. Lee, J. Kim, H. Kim, T. Lim, and I. Moon, "Multiscale modeling and simulation of direct methanol fuel cell", *Membrane Journal*, **20**, 29 (2010).

3. C. H. Park, C. H. Lee, M. D. Guiver, and Y. M. Lee, "Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)", *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 1443 (2011).
4. K. S. Yoon, J. H. Choi, J. K. Choi, S. K. Hong, Y. T. Hong, and H. S. Byun, "Fabrication and characterization of partially covalent-crosslinked poly(arylene ether sulfone)s for use in a fuel cell", *Membrane Journal*, **18**, 274 (2008).
5. D. J. Kim, H. Y. Hwang, and S. Y. Nam, "Characterization of composite membranes made from sulfonated poly(arylene ether sulfone) and vermiculite with high cation exchange capacity for DMFC applications", *Membrane Journal*, **21**, 389 (2011).
6. E. Vallejo, G. Pourcelly, C. Gavach, R. Mercier, and M. Pineri, "Sulfonated polyimides as proton conductor exchange membranes. Physicochemical properties and separation $H^+/M(z^+)$ by electro-dialysis comparison with a perfluorosulfonic membrane", *J. Membr. Sci.*, **160**, 127 (1999).
7. R. Wycisk and P. N. Pintauro, "Sulfonated polyphosphazene ion-exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **119**, 155 (1996).
8. J. Y. Kim, S. Mulmi, C. H. Lee, H. B. Park, Y. S. Chung, and Y. M. Lee, "Preparation of organic-inorganic nanocomposite membrane using a reactive polymeric dispersant and compatibilizer: Proton and methanol transport with respect to nano-phase separated structure", *J. Membr. Sci.*, **283**, 172 (2006).
9. H.-Y. Jung, K.-Y. Cho, K. A. Sung, W.-K. Kim, and J.-K. Park, "The effect of sulfonated poly(ether ether ketone) as an electrode binder for direct methanol fuel cell (DMFC)", *J. Power Sources*, **163**, 56 (2006).
10. F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, "Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **197**, 231 (2002).
11. C. H. Lee, S. Y. Lee, Y. M. Lee, and J. E. McGrath, "Chemically tuned anode with tailored aqueous hydrocarbon binder for direct methanol fuel cells", *Langmuir*, **25**, 8217 (2009).
12. K.-K. Lee, T.-H. Kim, T.-S. Hwang, and Y. T. Hong, "Novel sulfonated poly(arylene ether sulfone) composite membranes containing tetraethyl orthosilicate (TEOS) for PEMFC applications", *Membrane Journal*, **20**, 278 (2010).
13. D. J. Kim, H. Y. Hwang, and S. Y. Nam, "Characterization of composite membranes made from sulfonated poly(arylene ether sulfone) and vermiculite with high cation exchange capacity for DMFC applications", *Membrane Journal*, **21**, 389 (2011).
14. D. J. Kim and S. Y. Nam, "Research trend of organic/inorganic composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cell", *Membrane Journal*, **22**, 155 (2012).
15. C. H. Lee, S. Y. Hwang, J. Y. Sohn, H. B. Park, J. Y. Kim, and Y. M. Lee, "Water-stable cross-linked sulfonated polyimide-silica nanocomposite containing interpenetrating polymer network", *J. Power Sources*, **163**, 339 (2006).
16. C. H. Lee, K. A. Min, H. B. Park, Y. T. Hong, B. O. Jung, and Y. M. Lee, "Sulfonated poly(arylene ether sulfone)-silica nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell (DMFC)", *J. Membr. Sci.*, **303**, 258 (2007).
17. C. H. Park, H. K. Kim, C. H. Lee, H. B. Park, and Y. M. Lee, "Nafion[®] nanocomposite membranes: Effect of fluorosurfactants on hydrophobic silica nanoparticle dispersion and direct methanol fuel cell performance", *J. Power Sources*, **194**, 646 (2009).