

## 지지체 종류에 따른 음이온 교환 함침막 특성 변화

전 상 환·최 선 혜·이 별 님\*·손 태 양\*·남 상 용\*·문 선 주\*\*·  
박 상 현\*\*·김 지 훈\*\*·이 영 무\*\*·박 치 훈<sup>†</sup>

경남과학기술대학교(GNTECH) 에너지공학과, \*경상대학교 나노신소재융합공학과, 공학연구원, \*\*한양대학교 에너지공학과  
(2017년 8월 24일 접수, 2017년 8월 29일 수정, 2017년 8월 29일 채택)

### Property Changes of Anion Exchange Pore-filling Membranes According to Porous Substrates

Sang Hwan Jeon, Seon Hye Choi, Byeol-Nim Lee\*, Tae Yang Son\*, Sang Yong Nam\*, Sun Ju Moon\*\*,  
Sang Hyun Park\*\*, Ji Hoon Kim\*\*, Young Moo Lee\*\*, and Chi Hoon Park<sup>†</sup>

Department of Energy Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology (GNTECH),  
Junju 52725, Korea

\*Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute,  
Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

\*\*Department of Energy Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Korea

(Received August 24, 2017, Revised August 29, 2017, Accepted August 29, 2017)

**요 약:** 전해질막을 사용하는 알칼라인 연료전지는 최근 들어서 시스템 구성이 비슷하고 전해질막의 종류만 다른 기존의 양이온 교환막 연료전지를 대체할 수 있을 것으로 기대를 모으고 있다. 특히, 알칼라인 연료전지에서는 비백금계 저가 촉매가 사용 가능하여 많은 연구들이 진행되고 있다. 본 연구에서는 이러한 알칼라인 연료전지 시스템에 적용하기 위한 고성능, 고내구성 음이온 교환막을 제조하기 위하여, 두 종류의 다공성 지지체인 폴리벤조옥사졸 지지체와 폴리에틸렌 지지체에 Fumion FAA 이오노머를 함침시켜, 기존의 Fumion 시리즈의 막보다 우수한 기계적 강도를 가지면서 높은 이온전도도를 유지할 수 있는 함침막을 제조하고자 하였다. 이를 통하여 최종적으로 지지체-함침막이 성공적으로 제조되었고, 이온 전도도와 기계적 특성이 지지체의 성질에 따라 서로 다른 결과를 보여 주었다. PE 지지체에 Fumion 이오노머를 함침시킨 함침막에서는 우수한 기계적 특성이 얻어졌지만, 이온전도도는 감소하였으며 특히 높은 온도에서 성능감소가 더욱 증가하였다. 반면에 PBO 지지체에 Fumion 이오노머를 함침 시킨 경우에는 PBO의 높은 염기성으로 인하여 함침 후에 높은 이온 전도도를 보였지만, Fumion-PE막에 비하여 상대적으로 낮은 기계적 특성을 나타내었다. 결과적으로 지지체-함침막 제조 시 알칼라인 연료전지의 운전조건에 따라 지지체의 특성을 충분히 고려하여 연구를 진행할 필요가 있다는 결론을 얻었다.

**Abstract:** Alkaline fuel cells using polymer electrolyte membranes are expected to replace proton exchange membrane fuel cells, which have similar system configurations. In particular, in alkaline fuel cells, a low-cost non-platinum catalyst can be used. In this study, to fabricate high performance and high durability anion exchange membranes for alkaline fuel cell systems, two kinds of supports, polybenzoxazole and polyethylene supports, were impregnated with Fumion FAA ionomer, by which we tried to fabricate the support-impregnated membrane which has higher mechanical strength and higher ion conductivity than the Fumion series. Finally, the Pore-filling membranes were successfully fabricated and ionic conductivity and mechanical properties were different depending on the properties of the supports. In the pore-filling membranes with Fumion ionomer on the PE support, excellent mechanical properties were obtained, but ionic conductivity decreased. On the other hand, when the PBO support was impregnated with Fumion ionomer, high ionic conductivity was shown after impregnation due to high basicity of PBO, but the mechanical strength was relatively low as compared with Fumion-PE membrane. As a result, it was concluded that it is necessary to consider the characteristics of the support according to the operating conditions of the alkaline fuel cell during the preparation of the pore-filling membranes.

**Keywords:** alkaline fuel cells, support-impregnated membrane, Fumion, PE support, PBO support

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [chpark@gntech.ac.kr](mailto:chpark@gntech.ac.kr), <http://orcid.org/0000-0002-5601-065X>)

## 1. 서 론

최근 화석연료의 사용에 따른 온실효과로 인한 지구 온난화 문제가 심화되면서 친환경 에너지에 대한 관심이 커졌다[1,2]. 그에 따라 세계적으로 온실가스를 배출하지 않는 친환경 에너지를 위한 연구개발이 이루어지고 있다. 그중에서 연료전지는 수소가스를 산화전극에 공급하면, 산화전극의 촉매층에 의해 수소가스와 전자로 산화되어 전해질을 통해 환원전극으로 수소가음이 이동하게 되고 전자는 외부회로를 통해 이동하며 전류를 생성한 후에, 환원전극에 공급된 산소와 결합하여 물을 생성시키는 시키게 된다[3,4]. 따라서, 화석에너지를 연소시켜 얻은 동력을 전기로 변환하는 기존의 에너지 변환 방식과는 달리 화학에너지를 전기화학 촉매반응을 이용하여 전기에너지로 직접 변환함으로써 고효율, 고출력, 무공해, 무소음, 다연료, 모듈화 용이, 열 병합 가능 등의 특징을 가지고 있다[5,6].

다양한 연료전지 중 자동차에는 주로 고분자 전해질 연료전지를 사용하는데 전해질로 사용되는 고분자 전해질 막이 성능에 많은 영향을 미친다[3]. 현재는 불소계 고분자 전해질 막인 Dupont사의 Nafion이 대표적으로 이용되고 있는데 Nafion은 수소가음을 선택적으로 투과하는 양이온 교환막이다[7,8]. 이러한 양이온 교환막이 적용된 고분자 전해질 막 연료전지에는 귀금속류에 속하는 백금촉매가 사용하게 되는데, 이로 인하여 전체 연료전지 시스템의 가격을 상승시키는 원인이 되고 있다. 반면에 음이온 교환막을 사용하는 알칼리연료전지는 연료전지 시스템의 가격에 상당한 비율을 차지하는 백금촉매 대신 Ni, Mn 등 저가의 금속을 촉매로 사용할 수 있고, 기존 고분자 전해질 연료전지 시스템에 적용이 가능하다는 장점으로 인하여 최근 들어 다양한 연구가 진행되고 있다[9].

특히, 연료전지 시스템이 자동차 분야를 중심으로 상용화 단계에 진입함에 따라서, 저가습 조건에서 자가습을 통한 우수한 성능을 가지면서도 높은 내구성을 유지할 수 있는 전해질 막이 요구되고 있다[1]. 이를 해결하기 위한 방안으로 다공성 지지체에 고분자 이온오머를 함침 시켜서 기계적 강도 및 열적 안정성을 높임과 동시에 얇은 막 두께를 달성하기 위한 강화복합막 혹은 지지체-함침막 기술이 각광을 받고 있다[5,10-13].

본 연구에서는 서로 다른 기계적 특성을 갖는 두 중

류의 다공성 지지체인 폴리벤조옥사졸(Polybenzoxazole) 지지체와 폴리에틸렌(Polyethylene) 지지체에 음이온 교환 능력을 갖고 있는 이온오머인 Fumion FAA를 함침시켜, 기존의 Fumion 시리즈의 막보다 우수한 기계적 강도를 가지면서 높은 이온전도도를 유지할 수 있는 함침막을 제조하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 재료

함침막을 제조하기 위한 지지체로 전기방사한 폴리벤조옥사졸(Polybenzoxazole) 다공성 막을 한양대에서 제공받았고[14], 다공성 폴리에틸렌(Polyethylene) 막을 (주)W-SCOPE Co., Ltd.로부터 제공받아 사용하였다[15]. 함침용 이온오머는 Fumion FAA-3-SOLUT-10 (anion-exchange polymer solution 10 wt% in NMP)를 FUMATECH에서 구입하여 사용하였다. 용매 및 친수 처리용으로 사용된 NMP와 황산용액(sulfuric acid, 98%)은 (주)대정화금에서 구입하여 사용하였고, 초순수는 MERCK MILLIPORE사의 Direct-Q5 UV를 사용하여 제조하였다.

### 2.2. Fumion 함침막 제조

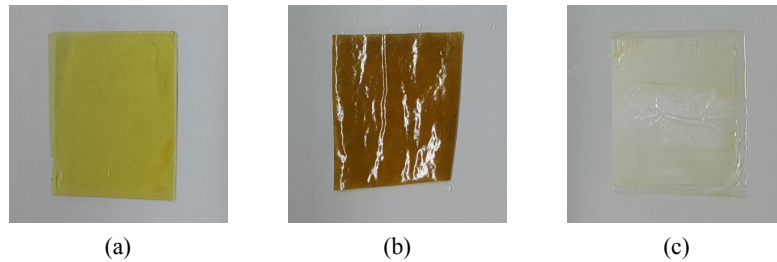
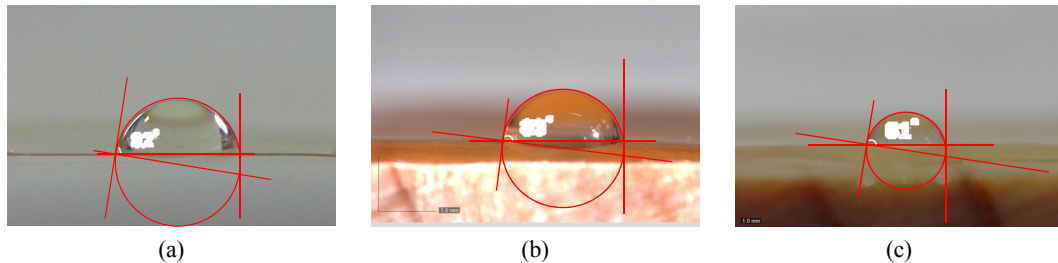
폴리벤조옥사졸(Polybenzoxazole) 다공성 막 및 폴리에틸렌(Polyethylene) 다공성 막을 황산용액에 3시간 동안 처리하고, 상온의 초순수에 3시간 동안 교반하면서 1시간 간격으로 초순수를 교체하여 잔여 황산용액을 제거해준 후, 70°C 진공오븐에서 8시간 동안 건조시킨다. 건조된 막을 Fumion FAA-3-SOLUT-10 (anion-exchange polymer solution in NMP 10 wt%)와 NMP를 1 : 1의 무게비로 희석시켜 만든 5 wt% 용액에 담귀 1시간 동안 Sonication 처리한다. 80°C의 가열판 위에 유리판을 올려 후 유리판에 막이 밀착되도록 펴고, 평붓을 이용하여 5 wt% 용액을 추가로 각각의 다공성 막에 도포하고 건조시키는 과정을 막이 투명해질 때까지 반복하여 함침한 후, 가열판의 온도를 100°C로 높여 5분간 건조시킨 후 80°C 진공에서 8시간 동안 건조한다.

### 2.3. Fumion FAA 평막 제조

Fumion FAA-3-SOLUT-10 (anion-exchange polymer solution in NMP 10 wt%)와 NMP를 3 : 7의 무게비로 희석하여 패트리 디쉬에 적당량을 부은 후, 온도가

**Table 1.** Contact Angles of (a) Fumion, (b) Fumion-PBO and (c) Fumion-PE

Name	Polymer	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Porosity (%)
PE support	HDPE	20	182	178	70-80
PBO support	TR-PBO	15-20	26.9	10.4	55-61

**Fig. 1.** Images of (a) Fumion, (b) Fumion-PBO and (c) Fumion-PE membranes.**Fig. 2.** Contact angles of (a) Fumion, (b) Fumion-PBO and (c) Fumion-PE.

60°C로 설정된 진공오븐에서 12시간 동안 건조시킨 후, 막을 뒤집어 다시 12시간가량 건조시켜 잔여 NMP를 제거한다.

## 2.4. 분석 및 평가

### 2.4.1. 접촉각(Contact Angle)

제조된 막을 60°C의 진공오븐에서 건조시켜 수분을 완전히 제거한 후 고정시키고 1 cc 주사기로 초순수를 막의 표면에 한방울 떨어뜨린다. 디지털현미경(Dino-Lite Digital Microscope, Dino-Lite)을 이용하여 막과 수평이 되는 각도로 사진을 찍고 함침막과 물방울이 이루는 접촉각을 측정한다.

### 2.4.2. 이온전도도(Hydrogen Ion Conductivity)

이온전도도는 SP-300 electrochemical impedance spectroscopy (Bio Logic Science Instruments, UK)를 이용하여 10  $\mu\text{Hz}$ 에서 1 MHz의 frequency range에서 four-probe AC impedance법으로 측정하였다. 4개의 백금 전극이 연결되어 있는 테프론 셀에 막 샘플을 고정

시켜 100% 가습조건에서 저항을 측정하였다.

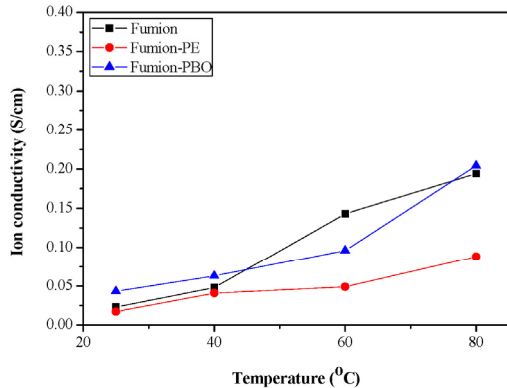
### 2.4.3. 기계적 특성

기계적 특성은 완전히 건조된 막을 0.5 cm  $\times$  3 cm 규격으로 잘라서 사용하였으며, Q800 dynamic mechanical analyzer (TA Instruments, USA)를 사용해 0.5 N/min의 측정 속도로 18 N까지 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 함침막 제조

본 연구에서 지지체로 사용된 다공성 막의 특성을 Table 1에 제시하였다. 또한, 지지체의 효과를 더 자세히 비교하기 위하여, 지지체가 도입되지 않은 Fumion 평막을 제조하여 성능을 비교하였다. 최종적으로 얻어진 PBO 및 PE지지체에 Fumion을 함침시킨 함침막은 각각 Fumion-PBO 및 Fumion-PE로 명명하였으며, Fumion 평막은 Fumion으로 본 논문에 표기를 하였다. 최종적으로 얻어진 함침막(Fig. 1)은 두 종류의 지지체 모두에

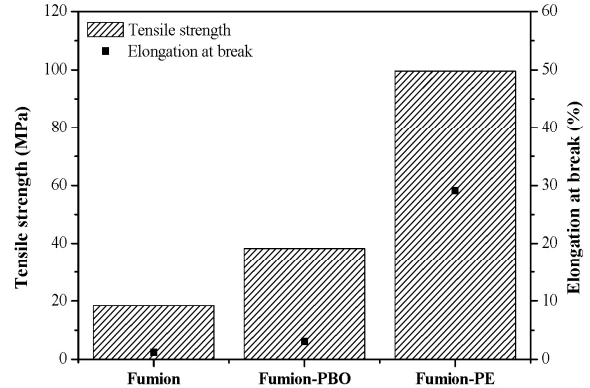


**Fig. 3.** Ion conductivities of Fumion, Fumion-PBO and Fumion-PE.

서 함침이 잘 이루어졌음을 보여주고 있으며, 이는 Fig. 2의 접촉각 측정 결과에서 확인할 수 있다. Fumion 평막의 경우 접촉각은 82°로 측정이 되었는데, Fumion-PBO 함침막은 83°의 접촉각을 나타내었고, Fumion-PE 함침막은 81°의 접촉각을 나타내었다. 즉, 지지체가 없는 평막과 거의 접촉각에서 차이가 나지 않았으며, 이를 통하여 두 지지체 모두에 Fumion이 잘 함침이 된 것을 알 수 있다.

### 3.2. 이온 전도도

Fig. 3은 평막 및 제조된 함침막의 이온 전도도 결과를 보여 주고 있다. Fumion-PE막의 경우 Fumion 및 Fumion-PBO막에 비하여 가장 낮은 성능을 나타내었다. 특히, 60°C부터는 절반 이하의 전도도를 보이며 큰 차이를 나타냈는데, 이는 PE의 낮은 Tg로 인한 온도에 따른 열적 안정성의 감소로 인하여 함침된 ionomer와의 결합력이 약화되어 이오노머가 녹아나오는 현상이 발생하기 때문인 것으로 판단된다. 반면에, Fumion-PBO막의 경우에는 25°C에서 0.043 S/cm, 40°C에서 0.063 S/cm, 60°C에서 0.096 S/cm, 80°C에서 0.20 S/cm의 이온 전도도 값을 보이며, Fumion 평막의 이온 전도도인 25°C에서 0.023 S/cm, 40°C에서 0.048 S/cm, 60°C에서 0.14 S/cm, 80°C에서 0.19 S/cm보다 오히려 높은 결과를 나타내었다. 이는 일반적으로 널리 알려져 있는, 지지체-함침막이 지지체가 없는 평막보다 전도도가 낮다는 결과와 상충되는 결과로서, 매우 중요한 의미를 갖는다. PBO의 경우 benzoxazole 고리의 화학적 특성으로 인하여 pKa = 24로 강한 염기성을 띠고 있는데, 이로 인하여 지지체-함침막 제조 시에 이온전도도



**Fig. 4.** Tensile strength and Elongation at break of Fumion, Fumion-PBO and Fumion-PE.

의 감소 없이 Fumion과 거의 비슷하거나 저온에서는 오히려 높은 성능으로 보여주고 있는 것으로 판단된다.

### 3.3. 기계적 특성

Fig. 4은 평막 및 제조된 함침막의 대표적 기계적 특성인 Tensile strength와 Elongation at break 결과를 보여 주고 있다. 본 연구에서 기계적 특성은 이온 전도도와 함께 함침막을 제조하기 위한 또 하나의 선택 지표로 제시되었다. 즉, 적용 대상의 운전 조건에 따라서 고 성능을 요구하는 환경과 높은 기계적 강도를 요구하는 환경은 다를 수 있으며, 경우에 따라서는 둘을 동시에 필요로 하는 조건도 있을 수 있다. Fig. 4에서 확인할 수 있는 것처럼, 지지체가 없는 평막인 Fumion에 비하여 두 종류의 지지체-함침막 모두 향상된 기계적 특성을 보여 주었다. 특히, Fumion-PE막의 경우 특히 월등히 높은 성능 향상을 보여 주었는데, Tensile strength와 Elongation at break 결과에서 Fumion막의 18.4 MPa 및 1.21%에 비하여 99.6 MPa 및 29.06%로 각각 약 5.5배 및 24배에 이르는 값을 나타내었다. Fumion-PBO막의 경우에는, Tensile strength에서는 2배의 성능 향상을 보여주었으나, Elongation at break 결과에서는 2.6배의 성능 향상을 보여 Fumion-PE막에 비해서 훨씬 낮은 성능 증가율을 보여 주었다. 이는 지지체 자체의 특성이 반영된 것으로, 기계적 특성, 특히 Elongation at break 값이 원래 매우 높았던 PE 지지체의 경우, 이러한 특성이 함침막 제조 이후에도 긍정적인 영향을 주어서 최종 제조된 막의 기계적 특성이 우수하게 나오는 것을 알 수 있다. PBO 지지체의 경우에는 Tensile strength는 높은 편이나 Elongation at break가 낮기 때문에 결과

적으로 최종 함침막인 Fumion-PBO의 Elongation at break 값도 낮게 나왔으며, 이는 Tensile strength에도 영향을 미쳐서 PE지지체 보다 높은 값을 갖고 있음에도 불구하고 Fumion-PBO 함침막 제조 시에는 Tensile strength 값이 Fumion-PE 함침막의 절반에도 못 미치는 결과를 보여 주었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 얻어진 바와 같이, 지지체-함침막 제조 시에 지지체의 선택은 최종 얻어진 함침막의 성능 및 특성을 결정하는 매우 중요한 요소이다. 두 종류의 지지체 PBO와 PE 다공성 막을 이용하여 Fumion 이오노머를 함침 시켰을 때, 최종 지지체-함침막이 성공적으로 제조되었고, 이온전도도와 기계적 특성이 지지체의 성질에 따라 서로 다른 결과를 보여 주었다. 지지체로 PE를 사용하고 Fumion 이오노머를 함침시킨 Fumion-PE 막에서는 PE의 우수한 Tensile strength와 Elongation at break 특성으로 인하여 최종 함침막의 기계적 특성도 매우 우수한 결과가 얻어졌지만, 이온 전도도는 감소하는 결과를 얻을 수 있었고 특히 고온에서 성능 감소가 두드러졌다. 하지만, PBO 지지체에 Fumion 이오노머를 함침 시킨 Fumion-PBO 막에서는 PBO의 높은 염기성으로 인하여 함침 후에도 이온전도도를 높게 유지할 수 있었지만, Tensile strength와 Elongation at break 결과는 Fumion-PE막에 못 미치는 결과를 얻었다. 따라서, 요구되는 알칼라인의 운전조건에 따라, 예를 들어 고온 운전 및 높은 성능을 요구할 경우에는 PBO 지지체가, 고온이 필요하진 않지만 기계적 물성이 요구되는 운전 조건에서는 PE 지지체를 선택적으로 사용하는 등 지지체-함침막 제조 시 지지체의 특성을 충분히 고려하여 연구를 진행할 필요가 있다.

#### 감 사

이 논문은 미래창조과학부의 재원으로 연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2015M1A2A205 8028).

#### Reference

1. C. H. Park, S. Y. Lee, D. S. Hwang, D. W. Shin, D. H. Cho, K. H. Lee, T.-W. Kim, T.-W. Kim, M. Lee, D.-S. Kim, C. M. Doherty, A. W. Thornton, A. J. Hill, M. D. Guiver, and Y. M. Lee, "Nanocrack-regulated self-humidifying membranes", *Nature*, **532**, 480 (2016).
2. M. S. Whittingham and T. Zawodzinski, "Introduction: Batteries and fuel cells", *Chem. Rev.*, **104**, 4243 (2004).
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. M. Winter and R. J. Brodd, "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?", *Chem. Rev.*, **104**, 4245 (2004).
5. S. E. Kang and C. H. Lee, "Perfluorinated sulfonic acid ionomer-PTFE pore-filling membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells", *Membr. J.*, **25**, 171 (2015).
6. Q. Li, R. He, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum, "Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100°C", *Chem. Mater.*, **15**, 4896 (2003).
7. S. Y. Lee, H.-J. Kim, S. Y. Nam, and C. H. Park, "Synthetic strategies for high performance hydrocarbon polymer electrolyte membranes (PEMs) for fuel cells", *Membr. J.*, **26**, 1 (2016).
8. K. A. Mauritz and R. B. Moore, "State of understanding of nafion", *Chem. Rev.*, **104**, 4535 (2004).
9. B. Bae, E. Kim, S. Lee, and H. Lee, "Research trends of anion exchange membranes within alkaline fuel cells", *New. Renew. Ener.*, **11**, 52 (2015).
10. H. Y. Lee, H. K. Hwang, S. S. Park, S. W. Choi, and Y. G. Shul, "Nafion impregnated electrospun polyethersulfone membrane for PEMFC", *Membr. J.*, **20**, 40 (2010).
11. I. H. Kim, S. P. Kim, H. M. Lee, C. J. Park, J.

- W. Rhim, and S. I. Cheong, "Preparation and characterization of the impregnation to porous membranes with PVA/PSSA-MA/THS-PSA for fuel cell applications", *Membr. J.*, **21**, 299 (2011).
12. C. S. Lee, H. S. Shin, J. H. Jun, S. Y. Jung, and J. W. Rhim, "Recent development trends of cation exchange membrane materials", *Membr. J.*, **12**, 1 (2002).
  13. J. Ahn and C. H. Lee, "Preparation and characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymer reinforced membranes for fuel cells", *Membr. J.*, **26**, 146 (2016).
  14. M. J. Lee, J. H. Kim, H.-S. Lim, S. Y. Lee, H. K. Yu, J. H. Kim, J. S. Lee, Y.-K. Sun, M. D. Guiver, K. D. Suh, and Y. M. Lee, "Highly lithium-ion conductive battery separators from thermally rearranged polybenzoxazole", *Chem. Commun.*, **51**, 2068 (2015).
  15. Y. H. Park and S. Y. Nam, "Characterization of polyolefin separator support membranes with hydrophilic coatings", *Membr. J.*, **27**, 92 (2017).