

## 고분자 전해질막의 수화에 의한 기계적 특성의 변화 연구

여준우<sup>1</sup> · 정영관<sup>2</sup> · 서영진<sup>2</sup> · 이동배<sup>3</sup> · 황철민<sup>4</sup> · 김승환<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>금오공과대학교 대학원 기계공학과, <sup>2</sup>금오공과대학교 기계공학과, <sup>3</sup>한국폴리텍대학진주캠퍼스 산업설비과, <sup>4</sup>(주)자연에너지연구소

## A Study on the Changes in Mechanical Properties by the Hydration of Polymer Electrolyte Membrane

JUNWOO EO<sup>1</sup>, YOUNGGUAN JUNG<sup>2</sup>, YOUNGJIN SEO<sup>2</sup>, DONGBAE LEE<sup>3</sup>, CHULMIN HWANG<sup>4</sup>, SEUNGHWAN KIM<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Mechanical Engineering, Kumoh National Institute of Technology, 61 Daehak-ro, Gumi 39177, Korea

<sup>2</sup>Department of Mechanical Engineering, Kumoh National Institute of Technology, 61 Daehak-ro, Gumi 39177, Korea

<sup>3</sup>Department of Industrial Installation, Jinju Campus of Korea Polytechnics, 299 Modeok-ro, Jinju 52766, Korea

<sup>4</sup>Natural Energy Lab. Co.,Ltd, 61 Daehak-ro, Gumi 39177, Korea

†Corresponding author :

kseungh0551@naver.com

Received 23 May, 2022

Revised 10 June, 2022

Accepted 13 June, 2022

**Abstract >>** In this study, as one part of the studies on the mechanical properties of the polymer electrolyte membrane, a study was conducted on the change in the mechanical properties due to hydration before and after aging of the polymer electrolyte membrane. The mechanical properties of the polymer electrolyte membrane changes due to hydration were confirmed through tensile tests of hydrated and non-hydrated Nafion 117. As results of this study, non-hydrated membrane showed higher mechanical properties than hydrated thing in the elastic region and some plastic regions. But, it was confirmed that hydrated membrane exhibited higher mechanical properties than non-hydrated thing in the large plastic region. Hydrated membrane has a lower glass transition temperature than non-hydrated thing due to the role of water as a plasticizer. In addition, the number of ion aggregates decreases, but the size increases, and the hydrated Nafion 117 is thought to have different mechanical properties from that of the non-hydrated thing due to the characteristic that the internal attraction is strengthened.

**Key words :** Polymer electrolyte membrane(고분자 전해질막), Nafion(나피온), Tensile(인장), Crystalline(결정질), Amorphous(비정질), Aging(노후화), Hydration(수화), Non-hydration(미수화), Ion cluster(이온 집합체)

### 1. 서론

산업사회의 에너지 근간인 화석에너지는 우크라이

나 전쟁에 따른 국제사회의 러시아산 화석에너지에 대한 제재로 인하여 가격 급등과 수급 불안으로 이어지면서, 지역적 편차가 적은 재생에너지에 대한 필요

성과 중요성이 다시 주목을 받고 있다. 특히 한국과 같이 화석에너지원의 거의 대부분을 해외로부터 수입하여, 제품을 가공하고 수출하는 에너지 빈국의 경우는 에너지 가격 급등에 의해서 무역수지적자와 환율 급등 그리고 주가 하락 등의 국가경제에 미치는 불안정성이 매우 높아, 신재생에너지원의 연구개발을 통한 에너지 자립화가 시급한 실정이다. 주로 자연조건에서 에너지를 변환하여 발전하는 대체 및 청정 에너지원인 태양광발전과 풍력발전 등과 같은 재생에너지원은 자연의존성이 높아, 수소에너지와 연료전지의 신에너지원을 통한 대규모의 전기에너지 공급조절이 필요하다.

최근 리튬이온전지자동차와 함께 상용화가 활발한 고분자전해질막연료전지<sup>1-3)</sup> 자동차는 물론 가정/상업용 연료전지발전시스템의 보급과 함께 알칼리수 전해보다 효율이 높아 연구개발 및 상업화가 진행되고 있는 고분자전해질막수전해시스템의 핵심 전해질인 고분자전해질막(polymer electrolyte membrane)에 대한 다양한 제품이 출시되고 있으며, 이 중에서 친수성/소수성 상 분리가 명확하고, 양성자(proton) 전도성이 높은 Dupont 사(Wilmington, DE, USA)의 나피온(Nafion)<sup>1-7)</sup>이 널리 사용되고 있다.

그러나 온도, 용매, 배향(orientation) 등이 Nafion의 기계적 특성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으나<sup>8-11)</sup>, 상세한 연구 보고가 미비한 실정이며, 수전해용 및 발전용 막으로 장기적 성능과 안전성의 유지를 예측하기 위한 고분자전해질막의 기계적 특성에 관한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 고분자전해질막의 기계적 특성<sup>11)</sup>에 관한 연구의 일환으로, 고분자전해질막의 노후화 전후, 수화에 의한 기계적 특성의 변화를 연구하였다.

## 2. 고분자전해질막의 기계적 특성에 관한 시험 방법

### 2.1 고분자전해질막 시험편 제작

본 연구에 사용된 고분자전해질막은 2008년(13년

차)과 2021년(0년차)에 구매한 Dupont 사의 Nafion 117을 사용하였으며, 미수화(non-hydration) 막과 함께 전처리 과정으로 수화(hydration)시킨 수화 막으로 제작하여 기계적 특성 시험을 하였으며, 고분자전해질막의 노후화에 미치는 수화에 의한 기계적 특성 변화를 연구하였다.

기계적 특성 확인을 위한 고분자전해질막의 인장시험용 시험편은, Fig. 1과 같이, KS M ISO 527-3 (2011) 규격의 직사각형(2호)을 적용하였다.

Table 1과 같은 재료의 인장시험 시험편 규격으로 제작되는 고분자전해질막의 낮은 마찰계수로 인한 미끄럼 방지를 위해 그림 사이의 초기 길이를 50 mm 까지 조정하였다<sup>8-11)</sup>.

Fig. 2(a)의 미수화 고분자전해질막 인장시험 시험편

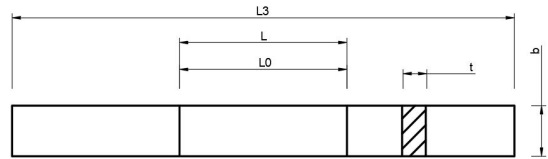


Fig. 1. The tensile test specimen of the Nafion 117

Table 1. Specimen specifications of the Nafion 117

Properties	Standards (mm)
Total length (L3)	150
Initial distance between grips (L)	50
Gage length (L0)	50
Width (b)	15
Thickness (t)	0.183

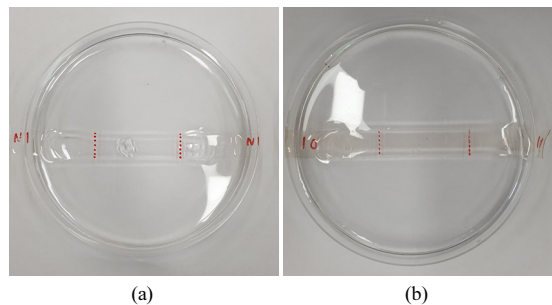


Fig. 2. Photographs of specimens of the Nafion 117. (a) Non-hydration and (b) hydration.

을 Fig. 2(b)와 같이 상온(23±2°C)의 증류수에 24시간 수화시켜 상대습도 100% 상태의 수화된 고분자 전해질막의 시험편을 제작하였다.

## 2.2 시험 방법

Fig. 3은 고분자 전해질막의 인장시험기로 인장 속도는 5 mm/min으로 온도 23±2°C, 습도 50±10%의 실험실 환경에서 인장시험을 수행하였다.



Fig. 3. Tensile testing apparatus for the Nafion 117

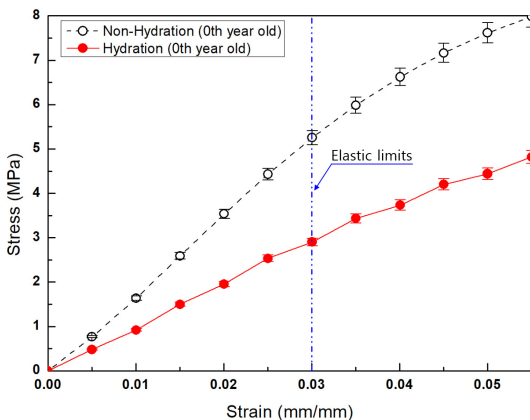


Fig. 4. Mechanical properties of the elastic region on the 0th year old non-hydrated and hydrated Nafion 117

## 3. 시험 결과 및 고찰

### 3.1 고분자 전해질막의 기계적 특성

#### 3.1.1 0년차 고분자 전해질막의 수화에 의한 기계적 특성의 변화

Fig. 4는 0년차의 미수화 및 수화 고분자 전해질막에 대한 인장시험 결과인 응력-변형률 곡선의 탄성영역 주변을 보여주고 있다. 0년차 미수화 및 수화 고분자 전해질막의 탄성한도는 모두 변형률 0.03 mm/mm로 확인하였다. 탄성계수는 0년차 미수화 고분자 전해질막이 0년차 수화 고분자 전해질막보다 43.93% 높은 것을 확인하였다.

Fig. 5는 0년차의 미수화 및 수화 고분자 전해질막의 기계적 특성을 보여주는 응력-변형률 곡선을 나타내고 있다.

소성영역의 변형률인 0.04 mm/mm, 0.12 mm/mm, 0.20 mm/mm에서 0년차 수화된 고분자 전해질막이 0년차 미수화된 고분자 전해질막과 비교하여 각각 77.37%, 33.76%, 13.71% 응력이 낮은 것이 확인되었으며, 외부로부터 작용하는 외력에 견디는 저항이 낮다는 것을 알 수 있다. 그러나, 소성 변형률이 큰 0.8 mm/mm, 1.4 mm/mm, 2.0 mm/mm에서는 0년차 수화된 고분자 전해질막이 0년차 미수화된 고분자 전해질막보다 각각 11.27%, 14.58%, 16.96% 응력이 높다는 것을

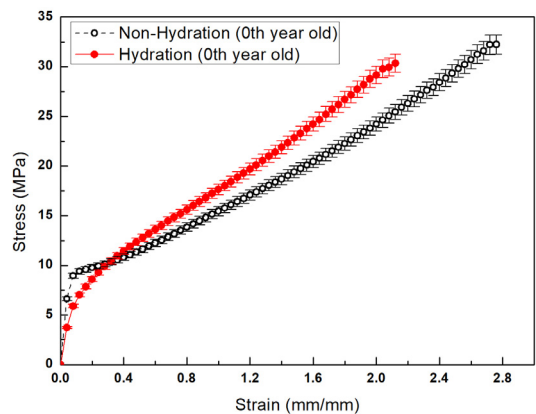


Fig. 5. Mechanical properties on the 0th year old non-hydrated and hydrated Nafion 117

볼 수 있으며, 변형률이 증가할수록 그 차이가 더 커지는 것을 알 수 있다.

또한, 0년차 수화된 고분자전해질막은 0년차 미수화된 고분자전해질막과 비교하여 30.19% 낮은 변형률에서 파단이 발생한다는 것을 볼 수 있다.

### 3.1.2 13년차 노후 고분자전해질막의 수화에 따른 기계적 특성의 변화

Fig. 6은 13년차의 미수화 및 수화 고분자전해질막에 대한 인장시험 결과인 응력-변형률 곡선의 탄성영역 주변을 보여주고 있다. 13년차 미수화 및 수화 고분자전해질막의 경우도 탄성한도는 모두 변형률 0.03 mm/mm로 확인되었으며, Fig. 4의 0년차 고분자전해질막과 탄성한도가 같다는 것을 알 수 있다. 탄성계수는 13년차 미수화된 고분자전해질막이 13년차 수화된 고분자전해질막보다 36.15% 높은 것을 확인 하였으나, 이는 Fig. 4의 0년차 고분자전해질막의 43.93%보다 탄성계수가 저하된 것을 알 수 있으며, 막의 노후화에 따라서 고분자전해질막의 탄성계수가 저하된다는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 7은 13년차 미수화된 고분자전해질막과 13년차 수화된 고분자전해질막의 기계적 특성을 나타낸 응력-변형률 선도이다.

소성영역의 변형률인 0.04 mm/mm, 0.12 mm/mm, 0.20 mm/mm에서 13년차 수화된 고분자전해질막이

13년차 미수화된 고분자전해질막과 비교하여 각각 60.88%, 31.87%, 12.37% 응력이 낮은 것이 확인되었으며, 외부로부터 작용하는 외력에 견디는 저항이 낮다는 것을 알 수 있으며, Fig. 5의 0년차 고분자전해질막의 각각 77.37%, 33.76%, 13.71% 응력이 낮은 것을 통해 막의 노후화에 따라서 고분자전해질막의 기계적 성질이 소성영역 시작부에서 크게 저하된다는 것을 알 수 있다.

그러나, 소성 변형률이 큰 0.8 mm/mm, 1.4 mm/mm, 2.0 mm/mm에서는 13년차 수화된 고분자전해질막이 13년차 미수화된 고분자전해질막과 비교하여 각각 15.88%, 19.82%, 22.37% 응력이 높은 것과 변형률이 증가할수록 그 차이가 더 커지는 것을 볼 수 있으며, Fig. 5의 0년차 고분자전해질막의 각각 11.27%, 14.58%, 16.96% 응력차와 비교하여 응력값의 차이가 더 크게 난다는 것을 알 수 있다.

또한, 13년차 수화된 고분자전해질막은 13년차 미수화된 고분자전해질막과 비교하여 24.57% 낮은 변형률에서 파단이 발생하였다. 이는 Fig. 5의 0년차 고분자전해질막의 파단률 차이인 30.19%보다 낮은 것을 알 수 있으며, 막의 노후화에 따른 고분자전해질막의 파단시점의 파단률이 크게 낮아진다는 것으로 생각할 수 있다.

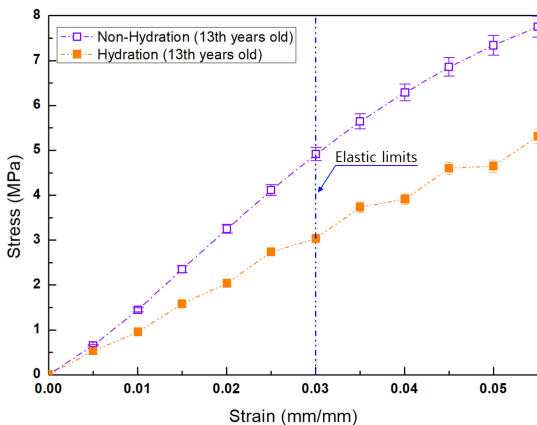


Fig. 6. Mechanical properties of the elastic region on the 13th years old non-hydrated and hydrated Nafion 117

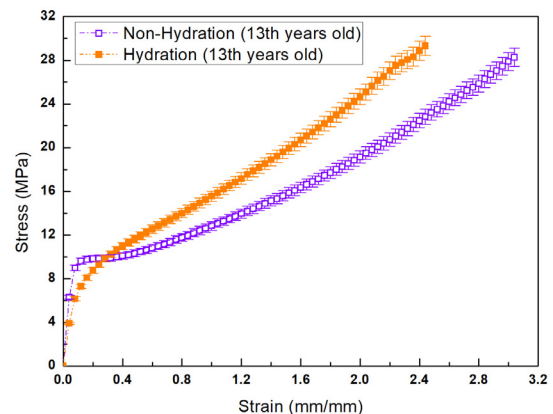


Fig. 7. Mechanical properties on the 13th years old non-hydrated and hydrated Nafion 117

### 3.1.3 13년차 노후 고분자전해질막의 수화에 의한 기계적 특성의 변화

Fig. 8은 0년차와 13년차의 미수화 및 수화 고분자 전해질막의 응력-변형률 선도의 탄성영역 부근만을 나타낸 그래프이다.

0년차 미수화된 고분자전해질막이 13년차 수화된 고분자전해질막에 비해 탄성계수가 42.38% 높은 것을 확인하였다.

Fig. 9는 0년차와 13년차의 미수화 및 수화 고분자 전해질막의 기계적 특성을 나타내는 응력-변형률 선도이다.

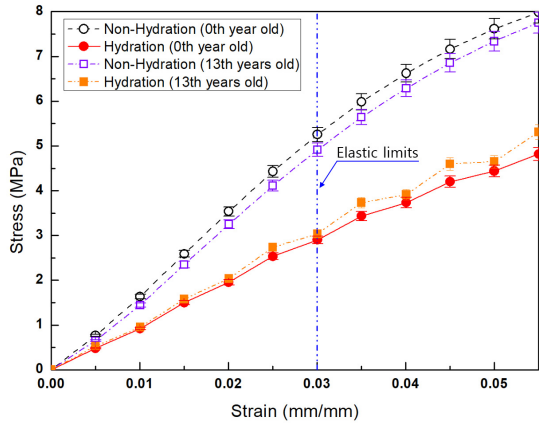


Fig. 8. Mechanical properties of the elastic region on the 0th and 13th years old Nafion 117

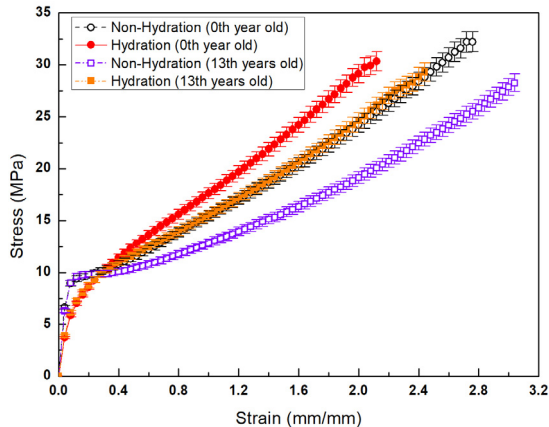


Fig. 9. Mechanical properties on the 0th and 13th years old Nafion 117

소성 변형률이 큰 0.8 mm/mm, 1.4 mm/mm, 2.0 mm/mm에서 13년차 미수화된 고분자전해질막이 0년차 미수화된 고분자전해질막과 비교하여 각각 17.76%, 23.51%, 26.57% 응력이 감소하였으나, 13년차 수화된 고분자전해질막은 0년차 미수화된 고분자 전해질막보다 각각 0.94%, 0.98%, 1.75% 응력이 높아지는 것을 알 수 있다.

한편, 13년차 미수화된 고분자전해질막은 0년차 미수화된 고분자전해질막과 비교하여 9.20% 높은 변형률에서 파단되었으나, 13년차 수화된 고분자전해질막은 0년차 미수화된 고분자전해질막보다 13.11% 낮은 변형률에서 파단되었다.

### 3.2 수화에 따른 고분자전해질막의 기계적 특성 변화의 원인 분석

Figs. 8, 9를 통해 0년차 미수화 및 수화 고분자 전해질막과 13년차 미수화 및 수화 고분자전해질막의 기계적 특성 변화는 유사한 경향이 나타났으며 다음과 같다.

- 탄성계수: 미수화>수화
- 소성 변형률 0.04-0.20 mm/mm: 미수화>수화
- 소성 변형률 0.8-2.0 mm/mm: 미수화<수화
- 파단 변형률: 미수화>수화
- 파단 응력: 미수화<수화

수화된 고분자전해질막의 이온 영역은 비등방성 (anisotropy)이며 비균질(heterogenous)한 분포를 나타낸다<sup>8)</sup>. 또한 극성 용매인 물이 첨가될 경우 표면자유에너지를 최소화하기 위해 이온 집합체(ion cluster)는 뭉치게 된다<sup>8)</sup>. 즉, 물의 함유량이 증가할 경우 이온 집합체는 뭉쳐져 그 수는 감소하나, 그 크기는

Table 2. Weight of Nafion 117 before and after hydrating

State	Time (years)	Weight (g)
Before hydration	0	0.036
	13	0.032
After hydration	0	0.040
	13	0.037



증가하게 된다<sup>8)</sup>.

Table 2는 0년차와 13년차 Nafion 117 고분자전해질막의 수화 전과 후의 중량을 측정한 것이다.

0년차 고분자전해질막의 수화 후 중량은 0년차 고분자전해질막의 수화 전 중에 비해 10% 증가하였다. 그러나 13년차 고분자전해질막의 수화 후에 중량은 수화 전의 중량과 비교하여 13.5% 증가하였다.

또한 13년차 수화된 고분자전해질막은 0년차 미수화된 고분자전해질막에 비해 2.7% 중량이 증가하였다.

고분자전해질막의 경우 미수화 상태에서 고분자 주사슬의 유리전이온도는 수화 상태의 유리전이온도에 비해 높다. 이는 물이 고분자의 유리전이온도를 낮추는 가소제 역할을 하는 것이다<sup>8)</sup>.

즉, 탄성영역과 소성 변형률 0.04-0.20 mm/mm에서는 0년차와 13년차 미수화 고분자전해질막은 인장 시에 고분자 집합체가 먼저 배향되며 이온 집합체의 배향까지 도달하지 않고 미수화 상태가 수화 상태보다 유리전이온도가 높아 인장강도가 수화된 고분자전해질막에 비해 높은 것이 그 원인으로 생각할 수 있다.

소성 변형률이 큰 0.8-2.0 mm/mm에서는 0년차와 13년차 수화된 고분자전해질막은 수화로 인하여 이온 집합체의 크기가 증가하며 서로 연결된 상태(percolation pathway)로 형성되어 있어 내부 인력이 강해 인장강도가 증가한 것으로 생각할 수 있다.

0년차와 13년차 수화된 고분자전해질막의 파단이 미수화된 고분자전해질막에 비해 빠른 것은 수화로 인한 이온 집합체의 내부 인력이 강하고 수화되어도 결정성이 유지되는 고분자전해질막의 특성으로 인하여 미수화된 고분자전해질막보다 강성이 높아 변형이 안되고 빠른 시점에서 파단이 발생한 것으로 볼 수 있다.

## 4. 결론

본 연구에서 고분자전해질막의 기계적 특성에 관한 연구의 일환으로, 고분자전해질막의 노후화 전후, 수화에 의한 기계적 특성의 변화를 연구한 결과는

다음과 같다.

1) 0년차와 13년차 미수화 및 수화 고분자전해질막은 탄성영역과 소성 변형률 0.04-0.20 mm/mm에서 미수화된 고분자전해질막의 인장강도가 높았으나, 소성 변형률 0.8-2.0 mm/mm에서 인장강도는 수화된 고분자전해질막이 높았다.

2) 0년차와 13년차 고분자전해질막의 파단은 수화된 고분자전해질막이 미수화된 고분자전해질막에 비해 빠른 시점에서 파단이 발생한다.

3) 탄성영역과 소성영역에서 0년차와 13년차 모두 미수화된 고분자전해질막의 인장강도가 높았으며, 이는 인장 시 고분자 집합체가 먼저 배향되며 이온 집합체의 배향까지 도달하지 않고 미수화 상태가 수화 상태에 비해 유리전이온도가 높아 인장강도가 수화된 고분자전해질막에 비해 높은 원인으로 생각할 수 있다.

4) 소성 변형률 0.8-2.0 mm/mm에서 0년차와 13년차 수화된 고분자전해질막은 수화에 의한 이온 집합체의 크기가 증가하였으며 서로 연결된 상태로 형성되어 있어 내부 인력이 강해 인장강도가 증가한 것으로 생각된다.

5) 0년차와 13년차 수화된 고분자전해질막의 파단이 미수화된 고분자전해질막에 비해 빠른 것은, 수화에 의한 이온 집합체의 내부 인력이 높아지고, 수화되어도 결정성이 유지되는 고분자전해질막의 특성으로 인해 미수화된 고분자전해질막에 비해 강성이 높아 빠른 시점에서 파단이 발생한 것으로 생각할 수 있다.

## References

1. M. C. Yoo, B. J. Chang, J. H. Kim, S. B. Lee, and Y. T. Lee, "Sulfonated perfluorocyclobutyl biphenylene polymer electrolyte membranes for fuel cells", Membrane Journal, Vol. 15, No. 4, 2005, pp. 355-362. Retrieved from <https://scienceon.kisti.re.kr/commons/util/originalView.do?cn=JAKO200511722531612&oCn=JAKO200511722531612&dbt=JAKO&journal=NJOU00023047>.
2. H. K. Lee and K. S. Han, "Effect of surface-modified carbon fiber on the mechanical properties of carbon/epoxy composite for bipolar plate of PEMFC", Trans Korean Hydrogen New Energy Soc, Vol. 31, No. 1, 2020, pp. 49-56, doi:

- <https://doi.org/10.7316/KHNES.2020.31.1.49>.
- W. K. Lee and H. K. Lee, "Mechanical property of Nafion membrane incorporated with Pd nanocatalyst and the performance of PEMFC", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 27, No. 3, 2016, pp. 270-275, doi: <http://dx.doi.org/10.7316/KHNES.2016.27.3.270>.
  - M. S. Shin, M. S. Kang, and J. S. Park, "Preparation and characterizations of sulfonated graphene oxide (sGO)/Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells", *Membrane Journal*, Vol. 27, No. 1, 2017, pp. 53-59, doi: [https://doi.org/10.14579/MEMBRANE\\_JOURNAL.2017.27.1.53](https://doi.org/10.14579/MEMBRANE_JOURNAL.2017.27.1.53).
  - H. J. Kwon, H. N. Kim, and J. H. Kang, "Improvement of mechanical properties of IPMC through developing a degree of dispersion of SWCNT/Nafion composite", *Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers*, Vol. 10, No. 5, 2011, pp. 131-136. Retrieved from <https://www.koreascience.or.kr/article/JAKO201108163160954.page>.
  - K. Park, J. H. Chun, D. W. Choi, and S. H. Kim, "A characterization study on Nafion<sup>®</sup>/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite membranes for PEMFC operation at high temperature and low humidity", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 22, No. 1, 2011, pp. 60-68. Retrieved from [http://tjournal.hydrogen.or.kr/upload/papers/742676272\\_0b19dd3f\\_KHNES.Vol.22CNo.1-08.pdf](http://tjournal.hydrogen.or.kr/upload/papers/742676272_0b19dd3f_KHNES.Vol.22CNo.1-08.pdf).
  - D. Choi, Y. S. Lee, K. H. Yoon, S. W. Kim, and D. H. Ha, "Mechanical and flame retardant properties of SAN coated PC/PTFE composite", *Polym. Korea*, Vol. 44, No. 6, 2020, pp. 747-752, doi: <https://doi.org/10.7317/pk.2020.44.6.747>.
  - K. A. Mauritz and R. B. Moore, "State of understanding of Nafion", *Chem. Rev.*, Vol. 104, No. 10, 2004, pp. 4535-4586, doi: <https://doi.org/10.1021/cr0207123>.
  - C. S. Brazel and S. L. Rosen, "Fundamental principles of polymeric materials", 3rd ed. Wiley, USA, 2012.
  - E. R. Cho and K. C. Shin, "Polymer engineering", DREAMPLUS, Korea, 2015.
  - S. H. Kim, J. W. Eo, Y. J. Seo, C. M. Hwang, and Y. G. Jung, "A study on the change of mechanical property according to the aging of polymer electrolyte membrane", *Trans Korean Hydrogen New Energy Soc*, Vol. 33, No. 2, 2022, pp. 176-182, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2022.33.2.176>.