

Sulfated ZrO₂를 함침한 SPAES 연료전지막의 특성 평가

김 미 내^{*,**} · 최 영 우^{*,†} · 김 태 영^{*} · 이 미 순^{*} · 양 태 현^{*} · 김 창 수^{*} · 남 기 석^{**}

*한국에너지기술연구원 연료전지센터, **전북대학교 수소연료전지 특성화 대학원
(2010년 9월 15일 접수, 2010년 12월 28일 수정, 2011년 3월 5일 채택)

Characterization of Sulfonated Poly(aryl ether sulfone) Membranes Impregnated with Sulfated ZrO₂

Mi-Nai Kim^{*,**}, Young-Woo Choi^{*,†}, Tae-Young Kim^{*}, Mi-Soon Lee^{*}, Chang-Soo Kim^{*}, Tae-Hyun Yang^{*},
and Ki-Seok Nam^{**}

*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea.

**Specialized Graduate School of Hydrogen and Fuel Cells, Chonbuk National University, Chonbuk 561-756, Korea

(Received September 15, 2010, Revised December 28, 2010, Accepted March 5, 2011)

요 약: 고온 무가습 조건에서 고분자 전해질 막의 수화성 및 수소이온 전도도 향상을 위해 sulfonated poly(aryl ether sulfone) 전해질 고분자에 sulfated ZrO₂ (s-ZrO₂)를 함침시킨 유-무기 복합막을 제조하였다. X-ray diffraction를 통해 s-ZrO₂의 구조적 특징과 입자크기를 확인하였으며 추가적으로 FT-IR 분석을 통해, s-ZrO₂입자에 술폰산기가 화학적으로 결합되어 있음을 확인 할 수 있었다. 다양한 s-ZrO₂ 조성비를 가진 유-무기 복합막의 이점을 확인하기 위해서 이온교환능력, 함수율, 수소이온 전도도를 측정하였다. 실험결과, s-ZrO₂의 조성비를 달리한 유-무기 복합막의 수소이온 전도도는, 5 wt% s-ZrO₂를 함유한 유-무기 복합막의 경우에서, 상온 수화조건 뿐만 아니라 100°C 이상의 무가습 조건에서 매우 높은 수소 이온 전도도를 나타내었다. 특히 120°C 무가습 조건에서도 5 wt% s-ZrO₂를 함유한 유-무기 복합막이 0.0018 S cm⁻¹의 매우 높은 전도도를 나타냄으로써 100°C 이상의 고온에서도 높은 수화도를 유지하는 유-무기 복합막의 제조가 가능하였다.

Abstract: Composite membranes based on sulfonated poly(aryl ether) sulfone (SPAES) with different sulfated zirconia nanoparticles (s-ZrO₂) ratio are synthesized and investigated for the improvement of the hydration and the proton conductivity at high temperature and no humidification for fuel cell applications. X-ray diffraction technique is employed to characterize the structure and the size of s-ZrO₂ nanoparticles. The sulfation effect of s-ZrO₂ nanoparticles is verified by FT-IR analysis. The properties of the SPAES composite membranes with the various s-ZrO₂ ratio are evaluated by ion exchange capacity and water content. The proton conductivities of the composite membranes are estimated at room temperature with full hydration and at the various high temperature without external humidification. The composite membrane with 5 wt% s-ZrO₂ shows the highest proton conductivity. The proton conductivities are 0.9292 S cm⁻¹ at room temperature with full hydration and 0.0018 S cm⁻¹ at 120°C without external humidification, respectively.

Keywords: high temperature fuel cell, sulfated zirconia, humidification, composite membrane

1. 서 론

고분자 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 높은 전력 밀도, 빠른 시동, 높은 에너지 효율 때문에 전 세계적으로 수송용과 거치용 전원장

치로 활용하기 위해서 현재까지 활발한 연구가 진행되고 있다[1]. 그러나 PEMFC의 여러 가지 장점에도 불구하고, PEMFC의 물과 열관리로 인해 발생하는 시스템 성능 저하 문제, 낮은 농도의 일산화탄소 피독 현상에 의한 촉매 성능 저하 문제, 느린 cathode kinetics 문제로 인해서 아직도 해결해야 할 부분들이 많이 남아있는 상태이다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해서 100°C

[†]주저자(e-mail: cozm0z67@kier.re.kr)

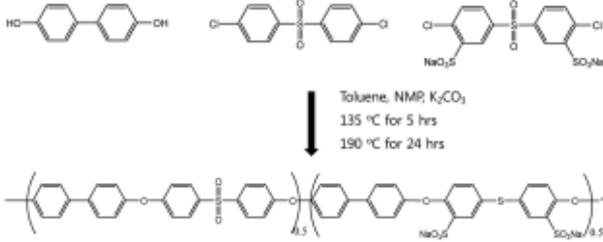


Fig. 1. Schematic representation of the preparation of SPAES.

가 넘는 고온조건에서 운전할 수 있는 고온형 PEMFC 개발이 반드시 필요하다. 고온형 PEMFC는 높은 온도로 인해 양쪽 전극의 전기화학적 반응속도가 증가하며, 액체상태의 물로 인해서 발생하는 문제가 PEMFC 내부의 높은 온도로 인해서 수증기로 변화되면서 해결되고, 연료전지 스택과 coolant사의 높은 온도차이로 인해서 냉각시스템이 간소화되며, 가장 큰 장점으로 높은 일산화탄소 농도를 가지는 개질된 수소를 연료로 사용하더라도 고온형 PEMFC에서는 높은 일산화탄소에 견디는 능력이 급격하게 증가하게 된다.

연료전지에서 일반적으로 사용되고 있는 고분자막은 크게 Nafion과 같은 perfluorosulfonated polymer와 aromatic hydrocarbon electrolyte로 구분된다. Nafion과 같은 과불소계 고분자 전해질 막들은 제조과정에서 발생하는 중간 독성 생성물로 인하여 심각한 환경오염이 야기될 수 있을 뿐 아니라 제조비용이 상대적으로 높고 장기 운전시 막의 변화가 발생하는 등의 문제점을 수반한다. 또한 90°C가 넘는 온도조건에서는 전해질 막의 탈수현상으로 수소이온 전도도가 크게 떨어지게 되며 열적 안정성 또한 크게 감소하게 된다[2-7]. 반면에 hydrocarbon electrolyte는 Nafion에 비해 싼 가격과 높은 열적 안정성 때문에 큰 관심을 끌고 있지만, 고분자막의 수소이온 전도도가 가습조건에 따라 크게 좌우되는 경향을 가지고 있다[8-12]. 본 연구에서는 높은 온도 (> 100°C) 및 무가습 조건에서 높은 열적 안정성과 수소이온 전도도가 높은 고분자 전해질 막을 제조하였다. 직접 중합법(direct polymerization)을 통하여 술폰화도가 50%인 탄화수소계 술폰화 폴리아릴에테르술폰(sulfonated poly(aryl ether sulfone); SPAES) 공중합체를 합성한 후, 전해질 막내의 물과 binding energy를 증가시키고 열적 안정성을 향상시키기 위해 고분자/용매 계의 캐스팅 용액에 황산화 ZrO₂ (sulfated zirconia,

s-ZrO₂)를 함침시켜 유-무기 복합 막을 제조하였다. 제조된 복합막은 수소이온 전도도, 함수율, 이온교환용량, FT-IR, 열 무게 측정 분석 등을 통해 s-ZrO₂가 고온 무가습 조건에서 SPEAS막에서 수소이온전도에 미치는 영향을 고찰하여 고온 PEMFC 운전을 위한 고분자 막으로써의 적용 가능성을 평가하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 술폰화 단량체의 제조

3구 플라스크에 SPAES의 합성에 필요한 단량체 중에서 술폰산기를 갖는 단량체를 다음과 같은 방법으로 직접 술폰화 하여 사용하였다. 디클로로디페닐술폰(dichlorodiphenylsulfone, DCDPS)과 발연황산을 넣고 질소 분위기 하에서 110°C에서 6시간 이상 반응시켰다. 반응이 완료된 혼합 용액을 차가운 NaCl 포화용액에 넣어 반응물을 침전시켰다. 감압여과 후 증류수에 다시 침전물을 녹여주고 2 M NaOH 용액으로 중화적정을 한 다음, 반응물의 결정화를 유도하기 위해 적당량의 NaCl을 넣고 교반시켰다. 결정화 침전물을 Isopropyl alcohol (IPA)에 다시 녹인 후 저온조건에서 침전시키는 것을 두 번 반복한 다음, 생성된 최종 결정체를 120°C에서 24시간 진공 오븐에 넣어 감압 건조하여 di-sulfonated 4,4-dichlorodiphenylsulfone (SDCDPS)을 얻었다.

2.2. 직접중합방법에 의한 SPAES 합성

3구 플라스크에 질소 가스 주입구(gas sparge tube), 단-스탁(Dean-Stark) 트랩과 냉각기(condenser), 온도센서(Thermocouple)를 설치하여 바이페닐술폰(4,4-biphenyl sulfone, BP), DCDPS, SDCDPS, K₂CO₃, 톨루엔과 N-methylpyrrolidinone (NMP)를 넣고 130°C에서 교반하며 톨루엔을 5시간 이상 환류(reflux)시켜 부산물인 물을 제거하였다. 이후에 195°C까지 온도를 올리고 24시간 반응시켜 SPAES 고분자를 얻었다. 반응이 완료되면 온도를 상온까지 냉각시킨 후 증류수에 침전시켰다. 세척 및 여과를 통하여 고분자를 분리한 후 120°C에서 24시간 이상 감압 건조하여 고분자를 얻었다. Fig. 1에 직접중합법을 통한 SPAES 합성 과정을 나타내었다. 이때 SPAES의 술폰화도를 50%로 고정하였는데, 이는 SPAES 고분자의 높은 수소이온 전도도를 확보할 수 있기 때문이다.

Table. 1. Classification of the Prepared Composite Membranes in This Study

Denomination	s-ZrO ₂ (wt%)
Z0	0
Z1	1
Z3	3
Z5	5
Z7	7
Z9	9
Z10	10
Z15	15
Z20	20

2.3. ZrO₂의 황산화

s-ZrO₂는 화학적으로 매우 안정한 무기물로서 결정격자 내에서 SO₄의 높은 전기음성도로 인하여 Zr 원자는 부분적인 양전하를 띠게 된다. 입자표면에서 양전하를 띠는 Zr 원자는 음전하를 띠는 물 분자의 산소원자와 쉽게 결합한다[13]. 이러한 s-ZrO₂의 친수성 표면은 전해질 막 내에서 s-ZrO₂의 입자 표면에 물 분자를 흡착 시킴으로써 함수 능력을 향상시킬 뿐만 아니라 막의 이온 전도도를 향상시킨다. 이러한 s-ZrO₂의 화학적 구조는 기존의 많은 연구자들에 의해 다양한 형태로 모델이 제시되어 있으나 본 연구에서는 한 가지 모델로 특정하지 않고 다만 수화성 향상이라는 목적에 부합하도록 물 친화력이 높은 구조로만 추정하였다[14].

본 연구에서는 Aldrich사에서 구입한 ZrO₂ (nanopowder, particle size <100 nm)를 3 M 황산 수용액에 24시간 이상 교반시킨 후, 여과하여 120°C로 진공 건조시킨 다음, 620°C로 2시간 동안 유지시키며 소결하였다[13,15]. 이렇게 소결된 sulfated ZrO₂ (s-ZrO₂) 나노입자는 고분자막의 이온 전도성과 전기화학적 안정성을 증가시킨다고 보고되고 있다[15].

2.4. 유-무기 복합막 제조

적당량의 합성된 SPAES 고분자를 NMP 용매와 함께 비이커에 넣어 녹인 후 무기물인 s-ZrO₂를 무게 농도비로 첨가하여 24시간 이상 교반시켰다. 분산된 적정 용액을 유리기관 위에 붙고 닥터블레이드 방법을 이용하여 cast막을 제조하였다. 용매를 제거하기 위해 120°C

진공건조 오븐에 24시간 건조시킨 후 2 N HCl 용액을 이용 과정을 이용하여 막을 완전히 H⁺형태로 치환한 다음 분석 및 평가에 사용하였다. 무기물의 함량에 따라 제조된 유-무기 복합막의 시료명을 Table 1에서와 같이 정의하여 사용하였다.

2.5. 분석 및 평가

2.5.1. 이온교환용량

유-무기 복합막의 이온교환용량(Ion-exchange capacity, IEC)을 측정하기 위해 산염기적정반응을 이용하는 Fisher 적정법을 사용하였다. 준비된 시료를 가로 세로 각각 5 cm 크기로 자른 후 건조된 전해질 막의 무게를 측정한다. 다음, 3 M의 NaCl 용액에 전해질 막을 24시간 이상 넣어 치환시켜 둔다[14]. SO₃H형태가 SO₃Na형태로 치환되도록 0.01 M의 NaOH 용액으로 적정하여 양을 측정 후 식 (1)에 대입하여 계산하였다. IEC는 수소이온 전도도와 매우 밀접한 관계를 가지며, 대개의 경우 이온교환능이 클수록 함수량이 증가하고 이는 높은 수소이온 전도도를 나타낸다.

$$IEC = \frac{V \times M}{m_{dry}} \quad (1)$$

여기서, V는 적정을 위해서 투입된 NaOH의 부피 (mL), M는 NaOH의 molar 농도, m_{dry}은 건조된 막의 무게(g)이다.

2.5.2. 함수율

유-무기 복합막의 함수율을 측정하기 위해서 상온에서 24 시간 이상 충분히 팽윤(swelling) 시켜 무게를 측정한다. 막의 함수율 및 치수안정성은 건조 전·후의 막 질량 변화를 토대로 식 (2)에 의해 계산된다.

$$\text{water content} = \frac{(W_{wet} - W_{dry})}{W_{dry}} \times 100 (\%) \quad (2)$$

여기서, W_{wet}은 막을 충분히 팽윤시킨 후 측정된 무게, W_{dry}는 건조된 막의 무게를 나타낸다.

2.5.3. 수소이온 전도도

자체 제작한 2 전극체계의 측정 셀(cell)을 이용하여 상온조건에서는 막이 수화된 상태에서 측정하였으며,

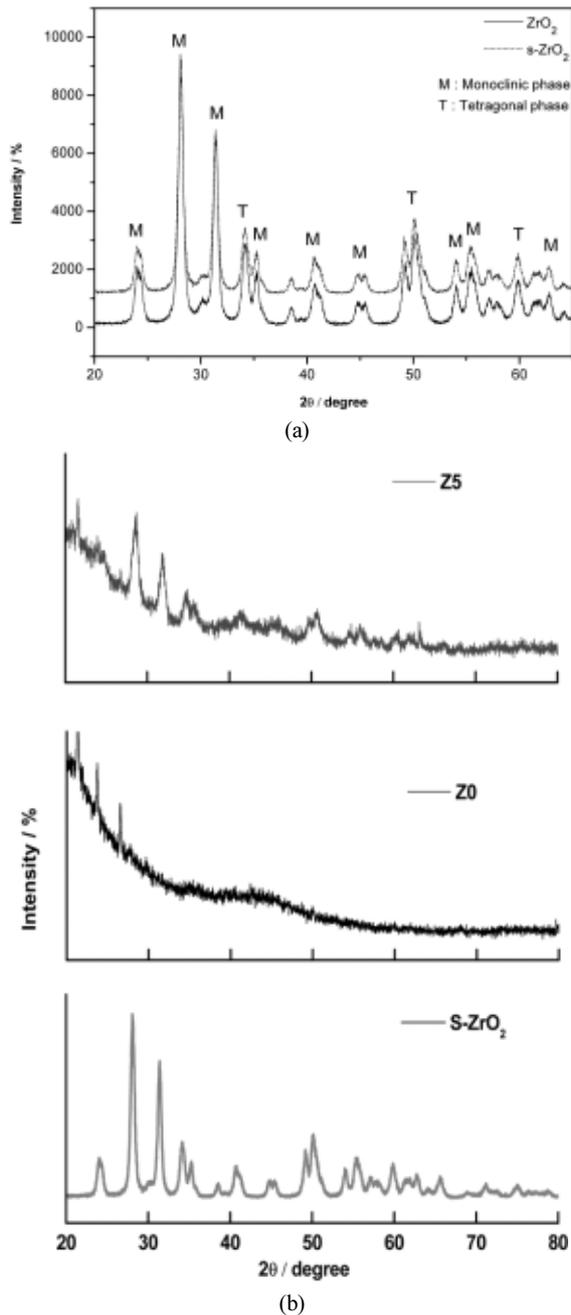


Fig. 2. (a) XRD analysis of ZrO₂/s-ZrO₂. (b) XRD analysis of the prepared composite membranes.

고온 무가습 조건에서도 2 전극체계를 사용하여 일정 압력을 가진 챔버 안에서 1시간 간격으로 측정을 하였다. 모든 결과는 임피던스를 5번 측정한 후 평균값을 사용했으며 막의 두께, 전극 사이의 거리, 단면적, 저항을 측정하여 식 (3)에 대입하여 계산하였다.

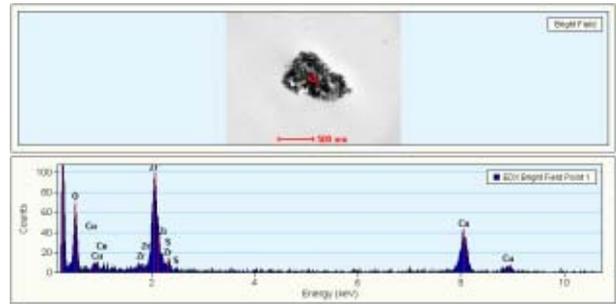


Fig. 3. TEM element analysis of the prepared composite membranes.

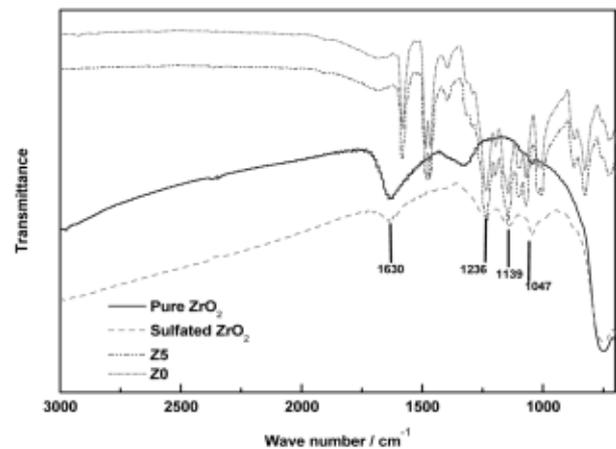


Fig. 4. FT-IR analysis of the prepared composite membranes.

$$\text{proton conductivity} = \frac{1}{R} \times \frac{L}{A} (\text{Scm}^{-1}) \quad \text{식 (3)}$$

여기서, R은 측정 저항(ohm), L은 측정 전극 사이의 길이(cm), A는 측정에 사용된 고분자 전해질-막의 두께 방향의 단면적(cm²)이다. 또한 챔버(chamber) 내에 막을 넣고 측정하고자 하는 온도를 셋팅 후 충분한 시간(약 1시간 이상) 동안 막을 노출시킨 다음 전도도를 측정하였다. 단, 본 연구에서 측정된 전도도는 동일한 조건(시간)에서 진행되었다.

2.5.4. 막 특성 분석

유-무기 복합막의 미세구조를 알아보기 위하여 TEM (Fecnai g²t-20s, FEI4, Netherland)을 이용하였다. 또한 시료의 결정구조와 크기를 확인하기 위해서 XRD (D max 2500 PC, RICA KU, Japan)를 실온에서 측정하였고, scattering angle은 $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ 의 영역으로 관찰하였다. 제조된 유-무기 복합막의 온도 변화에 따른 열적

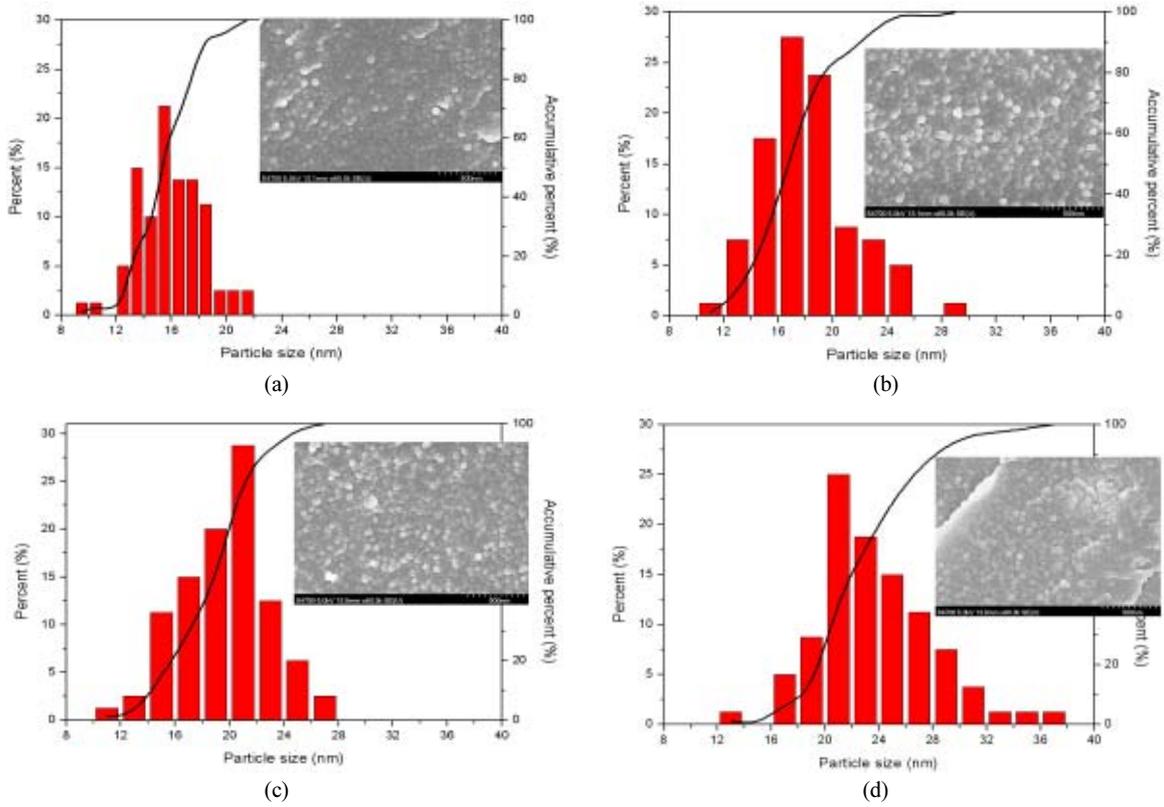


Fig. 5. SEM Particle size analysis of the prepared composite membranes. (a) Z0, (b) Z5, (c) Z10, (d) Z20.

무게 변화 거동을 측정하여 분석하는 방법으로 열 무게 측정 분석(Thermogravimetric analysis, Setaram92-18, Setaram, France)을 수행하였다. 또한 제조된 막의 화학적 구조를 확인하기 위해 FT-IR (NICOLET 5700, Thermo electron corporation, USA)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. $ZrO_2/s-ZrO_2$ 의 특성 비교

3.1.1. XRD를 통한 구조 분석 및 입자 크기 확인

우선, XRD를 통해서 시료의 성분을 분석하였다(Fig. 2(a) 참조). 실험에 사용한 상용 ZrO_2 가 30 theta 부근과 50 theta 부근에서 뚜렷한 ZrO_2 의 두 개의 peak를 확인하여 ZrO_2 의 구조를 확인하였다. 또한, sulfated 실험 후 측정된 시료에서도 peak의 위치에는 변함이 없어 구조적인 변화는 확인할 수가 없었지만, 상용입자와 같은 결정구조를 가지고 있다는 것을 peak의 위치로 확인할 수가 있었다. 또한, XRD를 통해서 술폰산기와 결합된 s- ZrO_2 의 평균 크기는 13.2 nm라는 것을 분석결과 확

인 할 수 있었다. 또한 Fig. 2(b)의 그래프 분석 결과로부터 s- ZrO_2 이 포함된 SPAES 전해질 막에도 상용 ZrO_2 의 peak이 존재하므로 복합막으로 제조 후에도 결정 구조의 변화는 없는 것으로 확인하였다.

3.1.2. ZrO_2 의 S(황)확인

Fig. 3의 TEM 원소분석 결과를 살펴보면 전해질 막에 들어있는 무기물인 s- ZrO_2 의 분석결과 술폰기라고 예상할 수 있는 S의 결합이 2.3~2.4 keV 영역에서 확인 되었고 그 결과 3 wt%의 S를 확인하였다. 620°C로 소결시킨 뒤에도 ZrO_2 에 술폰산기가 화학적으로 안정적인 결합을 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

술폰기 도입여부를 좀 더 명확히 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 수행하였다. Fig. 4로부터 1,047, 1,139, 1,236 cm^{-1} 부근에서 S = O peak가 관찰되었으며, 이러한 술폰산기 stretching vibration band로부터 ZrO_2 에 술폰산기가 도입되었음을 확인할 수 있었다. 또한 SPAES 전해질 막에서도 같은 흡광도 부분에서 peak가 관찰되는 것으로 보아 고분자 사슬 구조에서도 술폰산기를 확

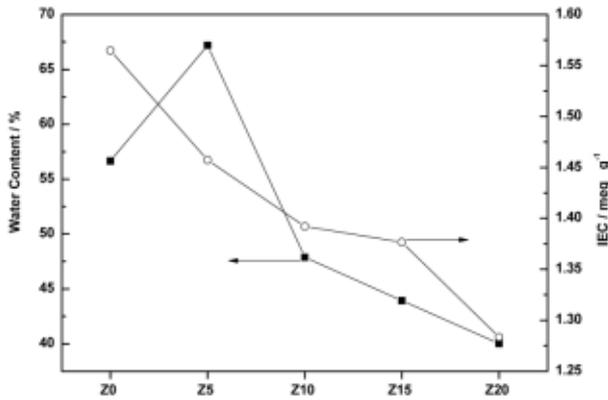


Fig. 6. IEC and water content of the prepared composite membranes at room temperature.

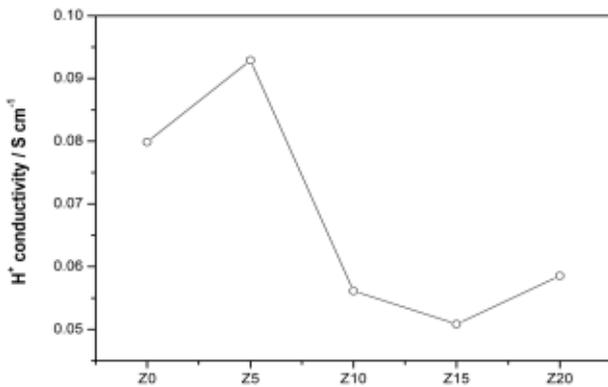


Fig. 7. H⁺ conductivity at room temperature under the full hydration condition.

인 할 수 있었다. s-ZrO₂이 함유된 SPAES 전해질 막의 경우에서, s-ZrO₂이 함유 되지 않은 SPAES 전해질 막의 술폰산 peak보다 더 크고 뚜렷하게 관찰되는데 이는 고분자인 SPAE와 s-ZrO₂의 술폰산기가 겹쳐 있기 때문이라고 판단된다.

3.2. 전해질 막 특성 분석

3.2.1. 이온교환용량과 함수율

추가적으로 s-ZrO₂ 함량비에 따른 막의 단면을 SEM 사진과 입자들의 크기 변화를 Fig. 5에 제시하였다. 결과적으로 함량비가 증가할수록 입자들의 응집(aggregation)이 일어나는 것이 관찰되었고. 이 때문에 무기물 함량이 높을수록 고분자막의 술폰산기 주변에 고르게 분산되지 못할 것으로 판단되었다.

Fig. 6 그래프를 살펴보면 Z0막이 가장 크고 무기물 함량 비율이 커질수록 IEC가 낮아지는 경향을 볼 수

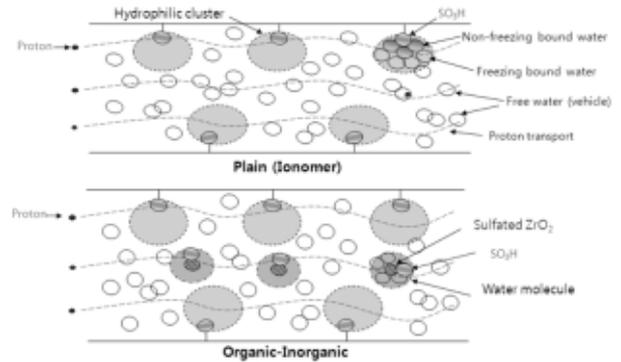


Fig. 8. H⁺ conducting mechanism in the prepared composite membrane (Vehicular & Hopping).

있다. 함수율을 살펴보면 Z5를 제외하고는 Z0보다 작아지는 경향을 볼 수 있었다. 결과적으로 본 실험에서 제조된 복합막의 경우 Z5를 제외하고는 함수율 및 이온 전도도가 Z0막보다 낮게 나타났다. IEC가 감소되는 이유는 첨가된 s-ZrO₂ 비율이 커질수록 전해질 막의 단위질량당 포함된 -SO₃H가 감소되기 때문이다. 그러나, 함수율의 경우, s-ZrO₂의 무게 비율이 5 wt%일 때 다른 s-ZrO₂의 무게비들보다 고분자막 내에서 -SO₃H기에 결합된 물과 s-ZrO₂에 공유 결합된 물이 효과적으로 water 클러스터를 형성시켜 전해질 막의 함수율을 높였을 것으로 판단된다. 이에 반하여 s-ZrO₂의 무게비가 증가할수록 함수율이 감소하는 것은 s-ZrO₂의 전기적 인력 때문에 s-ZrO₂가 서로 결합되는 경향이 높아져 고분자와 s-ZrO₂가 뚜렷하게 구분되어 water 클러스터 형성에 방해를 주는 것으로 판단된다.

3.2.2. 수소 이온전도도

Fig. 7은 상온 수화조건에서 무기물인 s-ZrO₂의 양은 0~20 wt%로 달리 할 때의 수소이온 전도도를 나타내고 있다. 다양한 무게비들 중에서 5 wt% s-ZrO₂이 함수율 경향성과 마찬가지로 SPAES막에 포함되었을 때가 0.09292 S cm⁻¹로 가장 높은 수소이온 전도도가 측정되었다. 이는 s-ZrO₂의 양보다는 고분자 막 내에서 s-ZrO₂의 분산성이 막의 수소이온 전도도에 미치는 영향이 더 크다는 것을 의미한다. 결국, 적당한 무게비(5 wt%)의 s-ZrO₂가 전해질 막에 고르게 분산되면 Fig. 8에서 묘사된 것처럼 무기물인 s-ZrO₂이 함유되지 않은 전해질 막보다 -SO₃H 함량이 다소 낮아지더라도(IEC가 낮아지더라도) s-ZrO₂ 주위에 물과 쉽게 결합할 수 있

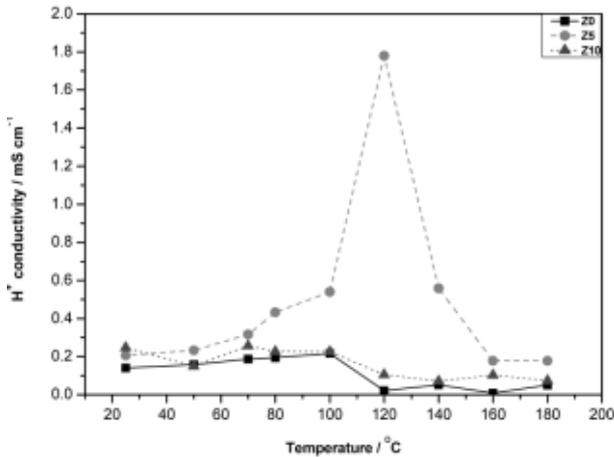


Fig. 9. H^+ conductivity at the various temperature with no humidification.

는 Lewis acid가 고르게 형성된다. 물과 쉽게 결합할 수 있는 Lewis acid로 인해 전해질 막 내에 포함된 free water와 bound water 함량이 증가하게 된다. 이 때문에 s-ZrO₂ 주위 물과 -SO₃H에 결합된 물이 수소이온을 용이하게 지나갈 수 있도록 water cluster를 생성시켜 전해질 막의 수소이온 전도도가 높아지는 것으로 판단된다. 추가적으로 s-ZrO₂이 고르게 분산된 막에 물이 존재할 경우, Lewis acid에 결합된 물은 수소이온을 공급할 수 있는 Brønsted acid로 변화되어 수소이온 전도도가 높아지게 된다.

고분자 막 내에 도입된 s-ZrO₂으로 인해 고분자의 술폰산과 s-ZrO₂의 Lewis acid 사이에 강하게 흡착된 물 분자가 100°C 이상의 고온 무가습 조건에서도 존재한다면 고온 영역에서도 높은 수소이온 전도성이 확보될 것으로 예측된다. 이에 따라, 무가습 조건에서 무기물의 양이 0~10 wt% 포함된 복합막을 준비하고 상온, 50, 70, 80, 100, 120, 140, 160, 180°C의 다양한 온도 조건에서 수소이온 전도도를 각각 측정하였으며 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 고온 무가습 조건에서도 상온 100% 가습조건에서의 결과와 마찬가지로 s-ZrO₂이 5 wt% 함침된 Z5막이 가장 높은 수소이온 전도도를 나타내는 것을 확인하였으며 특히 120°C에서 가장 높은 수소이온 전도도 값을 나타내었다. 이것은 100°C 이상에서는 free water가 증발 하더라도 Z5 전해질 막의 술폰산기 주변에 효과적으로 둘러쌓인 bound water의 존재로 인해 수소이온이 용이하게 이동할 수 있기 때문으로 생각된다. 또한 Z5 전해질 막의 120°C 온도 부근까

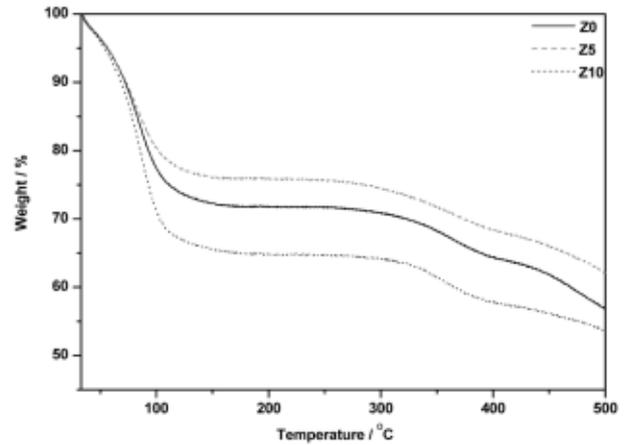


Fig. 10. TG analysis of the prepared composite membranes.

지는 고분자 주 사슬의 유동성 증가로 인해 술폰산기의 활동도가 증가하기 때문에 bound water가 가소제 역할을 하게 되어 수소이온을 쉽게 이동시킬 수 있었을 것으로 판단되며, 그 이상의 온도에서는 bound water가 증발 감소하여 수소이온 전도도가 급격히 감소하는 것으로 사료된다[16].

3.2.3. 열적 안정성 평가

열 무게 측정 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)은 온도 변화에 따른 복합막의 질량 변화를 연속적으로 측정한다. TGA에 의한 온도-무게 변화량의 곡선으로부터 시료의 열안정성(thermal stability)과 난연성(flame retardancy) 등의 성질을 쉽게 파악할 수 있다. Fig. 10 결과로부터, 약 100°C까지는 복합막에 포함된 free water의 증발로 인한 질량 변화를 관찰할 수 있었고, 술폰산기가 분해되기 시작하는 약 280°C 이전 온도에서는 그래프의 기울기가 일정해지는데 이를 통해 본 연구에서 제조된 복합막의 열안정성을 확인할 수 있었다. 일반적으로 유-무기 고분자 복합막의 경우에는 중합법 등으로 완벽한 분산이 이루어지는 경우에는 내열성의 증가가 보고되고 있으나, 분산성이 떨어지는 경우에는 내열성의 증가가 다소 둔화되거나 오히려 감소한다고 보고 있다[17].

이에 따라 Fig. 10의 결과를 살펴보면, 5 wt% s-ZrO₂ 함량을 제외하고 s-ZrO₂의 함량이 증가할 때 100도 미만에서 초기 질량 변화폭이 더 크게 나타남으로써, bound water가 고분자막의 술폰산기와 효과적으로 결합되지 못하고 100도 이전에서 없어지는 free water 형

태로 대부분 존재하고 있을 것으로 사료되었다.

참 고 문 헌

4. 결 론

본 연구에서는 고온 무가습 조건에서 높은 열적 안정성을 유지하면서도 전해질 막의 수소이온 전달 저항을 낮추기 위해 hydrocarbon 계통인 SPAES 전해질 막에 무기물인 s-ZrO₂를 첨가한 유-무기 복합막을 제조하였다. 상온 100% 수화조건에서 s-ZrO₂의 함량변화에 따른 함수율, IEC, 수소이온 전도도를 측정된 결과 s-ZrO₂이 5 wt% 포함된 복합막이 s-ZrO₂이 포함되지 않은 전해질 막에 비해 IEC가 낮음에도 불구하고 함수율이 더 높게 나타났으며 수소이온 전도도 또한 0.08 S cm⁻¹에서 0.093 S cm⁻¹로 향상되었다. 120°C 무가습 조건에서도 s-ZrO₂이 5 wt% 포함된 복합막이 수소이온 전도도가 0.0018 S cm⁻¹로 상대적으로 매우 높은 값을 나타내는 것으로 확인되었다. 또한 고온 무가습 조건에서의 수소이온 전도도와 SEM의 결과를 살펴보면 응집(aggregation)이 잘 일어나지 않는 5 wt% s-ZrO₂ 조건에서 술폰산기 주변으로 bound water가 효과적으로 결합되어 있는 조밀한 클러스터를 형성시켜 수소이온 전도도가 높아 졌을 것으로 판단된다. 이러한 이유는 s-ZrO₂의 함량이 높아질수록 입자들 사이의 인력으로 인해서 응집(aggregation)이 일어나게 되고 이렇게 될 경우 SPAES 내의 술폰산기와 s-ZrO₂ 사이에 충분한 bound water가 형성되지 못하여 효과적인 proton path를 만들지 못하는 것으로 사료된다. 본 실험 방법을 통해 제조된 복합막이 s-ZrO₂과 같은 전도성 입자의 첨가를 통해 고온에서도 높은 함수율과 수소이온전도도를 가질 수 있을 것으로 판단된다. 또한 TGA 결과를 통하여 제조된 막은 250°C 이하에서도 열적으로 안정하여 우수한 내열 특성의 장점을 가지고 있는 것으로 확인되었다. 결론적으로 본 연구를 통해서 제조된 유-무기 복합막은 120°C 고온 저가습 조건에서 운전되는 고분자 연료전지에 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(2009301003003A 및 20103020030020).

1. H. S. Kim, S. U. Hong, W. S. Choi, and J. H. Kim, "Characterization of Carbon Composite Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", *Membrane Journal*, **15**, 141 (2005).
2. V. Ramani, H. R. Kunz, and J. M. Fenton, "Investigation of Nafion/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation", *J. Membr. Sci.*, **232**, 31 (2004).
3. D. Lu, W. Lu, C. Li, J. Liu, and J. Xu, "Proton conducting composite membranes derived from poly(2,6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) doped with phosphosilicate gels", *Solid State Ionics*, **177**, 1111 (2006).
4. S. L. Chena, A. B. Bocarsly, and J. Benziger, "Nafion layered sulfonated polysulfone fuel cell membranes", *J. Power Sources*, **152**, 27 (2005).
5. S. L. Chen, L. Krishnan, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, "Ion exchange resin/polystyrene sulfonate composite membranes for PEM fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **243**, 327 (2004).
6. J. Jeong, K. Yoon, J. k. Choi, Y. J. Kim, and Y. T. Hong, "Preparation and Characterization of the H₃PO₄-doped Sulfonated Poly(aryl ether benzimidazole) Membrane for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell", *Membrane Journal*, **16**, 276 (2006).
7. M. C. Yoo, B. J. Chang, J. H. Kim, S. B. Lee, and Y. T. Lee, "Sulfonated Perfluorocycobutyl Biphenylene Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells", *Membrane Journal*, **15**, 355 (2005).
8. M. Rikukawa and K. Sanui, "Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymer", *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000).
9. Q. Guo, P. N. Pintauro, H. Tangb, and S. O'Connor, "Sulfonated and crosslinking polyphosphazene-based proton-exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **154**, 175 (1999)
10. W. Essafi, G. Gebel, and R. Mercier, "Sulfonated polyimide ionomers: A structural study", *Macromo-*

- lecules*, **37**, 1431 (2004).
11. R. Y. M. Huang, P. Shao, C. M. Burns, and X. Feng, "Sulfonation of poly(ether ether ketone) (PEEK) : Kinetic study and characterization", *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2651 (2001).
 12. R. Souzy, B. Ameduri, B. Boutevin, G. Gebel, and P. Capron, "Functional fluoropolymers for fuel cell membranes", *Solid State Ionics*, **176**, 2839 (2005).
 13. S. Hara and M. Miyayama, "Proton conductivity of superacidic sulfated zirconia", *Solid State Ionics*, **168**, 111 (2004).
 14. X. Li, K. Nagaoka, and J. A. Lercher, "Labile sulfates as key components in active sulfated zirconia for *n*-butane isomerization at low temperatures", *J. Catal.*, **227**, 130 (2004).
 15. S. Tominaka, T. Momma, B. Scrosati, and T. Osaka, "Sulfated zirconia as a proton conductor for fuel cells: Stability to hydrolysis and influence on catalysts", *J. Power Sources*, **195**, 4065 (2010).
 16. B. S. Pivovar, Y. Wang, and E. L. Cussler, "Per-vaporation membranes in direct methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **154**, 155 (1999).
 17. M. A. Navarra, F. Croce, and B. Scrosati, "New, high temperature superacid zirconia-doped NafionTM composite membranes", *J. Mater. Chem.*, **17**, 3210 (2007).