

# 고분자 전해질막의 노후화에 따른 기계적 특성 변화에 관한 연구

김승환<sup>1</sup> · 이준우<sup>1</sup> · 서영진<sup>2</sup> · 황철민<sup>3</sup> · 정영관<sup>2†</sup>

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

## A Study on the Change of Mechanical Property According to the Aging of Polymer Electrolyte Membrane

SEUNGHWAN KIM<sup>1</sup>, JUNWOO EO<sup>1</sup>, YOUNGJIN SEO<sup>2</sup>, CHULMIN HWANG<sup>3</sup> YOUNGGUAN JUNG<sup>2†</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>Natural Energy Lab. Co.,Ltd, 61 Daehak-ro, Gumi 39177, Korea

†Corresponding author :  
jyg\_kr@kumoh.ac.kr

Received 31 March, 2022  
Revised 13 April, 2022  
Accepted 18 April, 2022

**Abstract >>** Since the various characteristics of the polymer electrolyte membrane are not clearly identified, it is difficult to predict and design applications for various conditions. In this study, as a previous study on the aging of the polymer electrolyte membrane, a study was conducted on the change of mechanical properties according to the aging of the polymer electrolyte membrane. Through the tensile test of Nafion 117, the mechanical properties change due to aging was confirmed. As a result of the tensile test, it was confirmed that the aged Nafion 117 had reduced tensile strength. Through DSC measurement, aged Nafion confirmed that the glass transition temperature and enthalpy change were low, which is thought to be the effect of molecular motion and transition due to the lapse of time. The effect is thought to cause a difference in the amount of change in enthalpy, resulting in a difference in mechanical properties during tension.

**Key words :** Polymer electrolyte membrane(고분자 전해질막), Nafion(나피온), Tensile (인장), Crystalline(결정질), Amorphous(비정질), Aging(노후화)

### 1. 서 론

지구촌의 이상기후와 우크라이나 전쟁으로 인한 화석에너지의 공급망 불안으로 재생에너지에 대한 필요성이 높아지고 있다. 재생에너지원은 자연환경에 의존한 에너지 획득으로 인하여, 에너지원의 필수

조건에 해당하는 공급안전성이 취약한 큰 문제점을 가지고 있다. 재생에너지원의 공급안전성 문제를 해결할 수 있는 대표적인 방법으로 신에너지원인 수소 에너지와 연료전지에 대한 연구개발과 보급이 활발히 이루어지고 있다.

특히 최근 친환경 자동차로 전기자동차와 함께 연

료전지자동차의 보급이 늘어나고 있다. 자동차를 포함한 모빌리티용 연료전지로는 polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC)이 주로 연구, 개발되고 있으며<sup>1-3)</sup>, PEMFC의 고분자전해질막(polymer electrolyte membrane)으로는 DuPont 사(Wilmington, DE, USA)의 나피온(Nafion)<sup>4,6)</sup> 등이 널리 사용되고 있다.

나피온은 공중합체(copolymer)로 유기 중합체 계열에 속하는 불소 수지계인 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)의 골격<sup>7)</sup>에 술폰산기(sulfonic acid, -SO<sub>3</sub>H)를 가진 퍼플루오르 바이닐 이써(perfluoro vinyl ether)가 술폰화한 것<sup>1)</sup>으로, 친수성과 소수성 상 분리가 명확히 이루어지며, 양성자(proton) 전도성이 높아, 연료전지의 전해질로 사용되고 있다<sup>1-7)</sup>.

그러나 나피온은 복잡한 고분자 구조(morphology)로 이루어져 있으며, 이러한 고분자 구조로 인한 여러 가지 특성이 명확히 밝혀져 있지 않다<sup>8-10)</sup>.

나피온에 대한 다양한 특성이 명확하게 밝혀지지 않았으며, 이 중에서 내구재인 연료전지스택에서 수소와 산소의 압력차와 유동으로 인한, 분리막으로써의 적합성을 파악하는 데 필요한 기계적 특성에 대한 연구는 매우 부족한 실정이다.

나피온의 제조는 화학 구조와 이온 당량을 다양하게 할 수 없어 대부분 기계적 특성이 유사하고 수화 상태에서 높은 기계적 특성이 나타난다고 알려져 있다<sup>1)</sup>. 또한 온도, 용매, 배향(orientation) 등 나피온의 고분자 구조에 영향을 미치는 요소가 작용할 경우 기계적 특성이 변화된다<sup>8-10)</sup>.

따라서 본 연구는 고분자전해질막의 다양한 환경 조건에 따른 기계적 특성 변화에 대한 연구의 일환으로, 고분자전해질막의 장시간 방치에 의한 노후화에 따른 기계적 특성 변화에 관한 연구를 수행하였다.

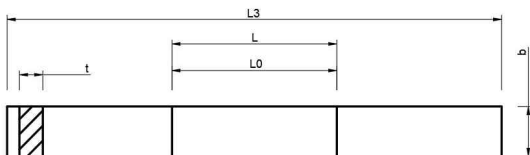


Fig. 1. Tensile test specimen for polymer electrolyte membrane

## 2. 고분자전해질막의 기계적 특성 시험 방법

### 2.1 고분자전해질막용 인장 시험편 제작

본 연구의 노후화에 따른 고분자전해질막의 기계적 특성 연구에 사용된 고분자전해질막은 2008년(13년차)과 2021년(0년차)에 구매한 나피온 117을 사용하였다. 본 실험에 사용된 고분자전해질막인 나피온 117은 당량 1,100과 막의 두께 0.183 mm로 0년차 고분자 전해질막은 구매 후 곧바로 인장시험에 사용되었으며 13년차 고분자전해질막은 양면에 보호필름이 부착되어 온도(상온)와 습도, 빛이 들어오지 않는 실험실 보관장에 보관된 것을 사용하였다.

Fig. 1은 고분자전해질막의 기계적 특성을 확인하기 위한 인장시험용 시험편의 형상을 보여주고 있다.

Table 1은 고분자전해질막의 기계적 특성을 확인하기 위한 인장시험용 시험편을 위한 제원이다. 고분자 전해질막용 인장시험용 시험편은 KS M ISO 527-3 (2011)의 규격을 참고하였으며, 폭 15 mm, 길이 150 mm로 제작하였다.

아울러 나피온은 PTFE 계열로 매우 낮은 마찰계수를 가지고 있으므로 인장시험 중에 발생할 수 있는 미끄러움을 방지하고자 게이지 길이는 규격의 최소 길이인 50 mm로 제작하였다<sup>8-10)</sup>.

### 2.2 고분자전해질막의 인장시험 방법

Fig. 2는 고분자전해질막의 기계적 특성을 시험하기 위해 본 연구에서 사용한 인장시험장치(5900 Series

Table 1. Specifications of specimens for polymer electrolyte membrane

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

Universal Testing System, INSTRON, Norwood, MA, USA)이다. 인장시험은 온도  $23\pm 2^\circ\text{C}$ , 습도  $50\pm 10\%$ 의 환경에서 수행하였으며, 인장시험편에 인장속도  $5\text{ mm/min}$ 을 적용하여 시험을 수행하였다.

### 3. 고분자전해질막의 기계적 특성에 관한 시험 결과와 고찰

#### 3.1 고분자전해질막의 노후화에 따른 기계적 특성

Fig. 3은 0년차 고분자전해질막과 13년차 고분자전해질막의 기계적 특성을 알 수 있는 인장시험의 결과를 나타내고 있으며, Fig. 4는 Fig. 3의 인장시험 결과에서 탄성영역만을 보여주고 있다.

인장시험의 결과로, 탄성영역은 0년차와 13년차 고분자전해질막 모두 연신율이 3%인 변형률  $0.03\text{ mm/mm}$ 까지로 일치하였으며, 이후 소성영역 나타나는 것을 알 수 있다.



Fig. 2. Tensile testing apparatus for specimens of polymer electrolyte membrane

그러나 Fig. 4에 나타낸 0년차와 13년차의 인장시험의 탄성영역에 대한 결과에서 알 수 있듯이, 노후화가 진행된 13년차의 고분자전해질막이 0년차의 고분자전해질막과 비교하여 탄성계수가 4.34% 정도 감소하였다는 것을 알 수 있다.

소성영역에서의 경우, 13년차 고분자전해질막은 0년차 고분자전해질막과 비교하여 변형률  $0.5\text{ mm/mm}$ ,  $1\text{ mm/mm}$ ,  $1.5\text{ mm/mm}$ ,  $2\text{ mm/mm}$ 에서 각각 10.41%, 20.52%, 24.69%, 26.57%로 응력이 감소된 것을 알 수 있었다.

아울러 노후화된 13년차 고분자전해질막은 0년차 고분자전해질막과 비교하여 9.84% 높은 변형률에서

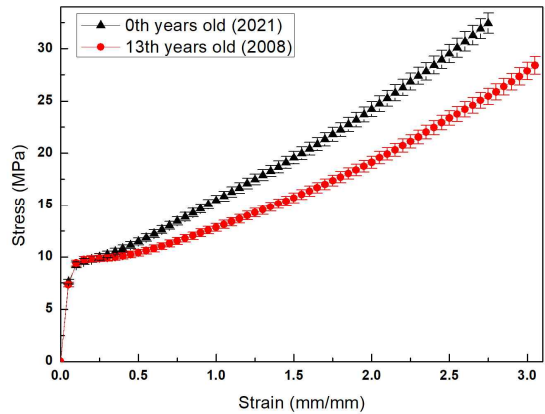


Fig. 3. Mechanical property of 0th and 13th years old polymer electrolyte membrane

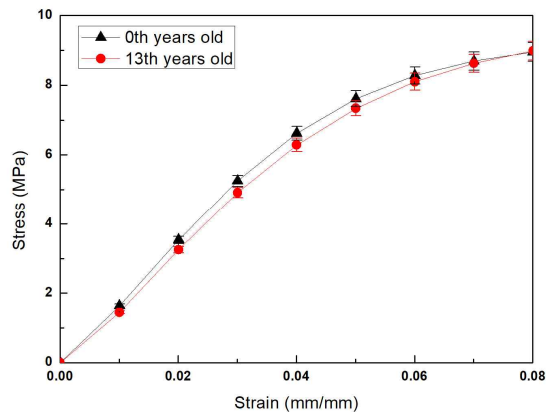


Fig. 4. Mechanical property on the elastic regions of the 0th and 13th years old polymer electrolyte membrane

파단이 발생하였으나 파단응력은 14.30% 낮아 13년차 고분자전해질막은 0년차에 비해 인장강도가 크게 감소한 것을 확인하였다.

### 3.2 노후화에 의한 기계적 특성 변화 원인 분석

#### 3.2.1 분자 운동과 전이에 의한 기계적 특성 변화

Fig. 5는 0년차와 13년차 고분자전해질막의 인장 시험 전의 시험편에 대한 시차주사열량법(differential scanning calorimetry, DSC) 분석 결과를 나타낸 것이다. 고분자전해질막의 DSC 분석을 위한 측정 온도 범위는 30-200°C에서 수행하였으며, 10°C/min 간격으로 측정하였다.

DSC 분석 결과로 0년차 고분자전해질막은 142.55°C에서 유리전이온도(glass transition temperature,  $T_g$ )가 나타났으며 13년차 고분자전해질막은 0년차 고분자전해질막과 비교하여 2.66% 낮은 138.76°C에서 유리전이온도가 나타났다. 또한 0년차와 13년차 고분자전해질막의 엔탈피 변화량( $\Delta H$ )은 각각 15.98 J/g, 14.34 J/g으로 0년차 고분자전해질막의 엔탈피 변화량이 13년차 고분자전해질막과 비교하여 10.26% 높은 결과로 나타났다.

DSC 측정을 통하여, 13년차 고분자전해질막이 0년차 고분자전해질막과 비교하여 낮은 유리전이온도와 엔탈피 변화량이 나타나는 원인으로 결정체 영역에

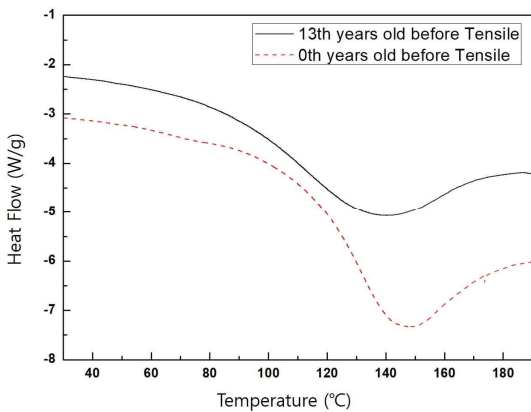


Fig. 5. The DSC result on the 0th and 13th years old polymer electrolyte membrane before tensile

서의 분자 운동과 전이로 생각할 수 있다<sup>9,10</sup>.

분자의 에너지는 Boltzmann distribution (볼츠만 분포)을 따르나, 매우 긴 시간 동안에 걸쳐 유리전이 온도보다 낮은 온도에서는 분자 운동과 다른 형태의 전이가 결정체 영역에서 나타날 수 있다<sup>9,10</sup>. 이러한 분자 운동과 전이는 오랜 시간의 경과로 고분자 사슬이 풀리고 유연해질 수 있게 할 수 있다<sup>9,10</sup>.

즉, 오랜 시간에 걸친 분자 운동과 전이로 고분자 사슬이 풀리고 유연해지며 상호작용하는 힘이 낮아져 13년차 고분자전해질막이 0년차 고분자전해질막에 비해 낮은 유리전이온도와 엔탈피 변화량 그리고 인장강도로 나타난 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 6은 인장을 수행하기 전에 0년차와 13년차 고분자전해질막의 표면을 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 측정한 결과를 보여주고 있다. 0년차 고분자전해질막이 13년차 고분자전해질막과 비교하여 막의 표면이 거칠게 보이는 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 거칠게 보이는 원인은 이온 집합체(ion cluster)에 의한 것으로 추측할 수 있으며, 13년차 고분자전해질막의 경우는 오랜 시간의 경과에 따른 이온집합체 사이에서 상호작용하는 힘이 감

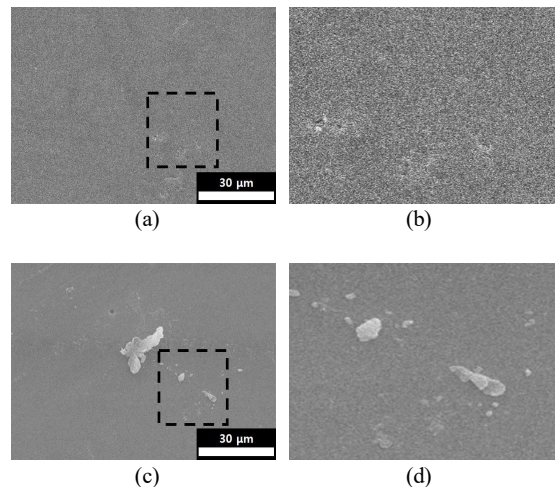


Fig. 6. SEM photographs on the 0th years old and 13th years old polymer electrolyte membrane surface before tensile test. (a) Surface of 0th years old. (b) Surface magnification of 0th years old. (c) Surface of 13th years old. (d) Surface magnification of 13th years old.

소하여 이온집합체가 분산된 것<sup>8)</sup>으로 사료된다.

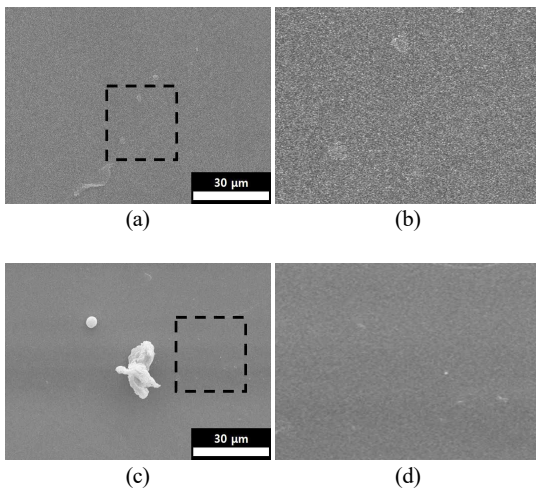
### 3.2.2 인장에 의한 기계적 특성 변화

고분자 전해질막은 결정체와 이온집합체 영역 그리고 고분자 집합체가 있는 구조로 되어 있다<sup>8)</sup>. 고분자 전해질막이 인장될 경우 결정체와 이온집합체 영역이 배향(orientation)이 된다.

고분자 전해질막의 인장 시에는 먼저 고분자 집합체가 배향되어 연신집합체(elongated aggregates)를 형성하며 연신집합체에서 이온집합체 영역이 배향된다. 지속적으로 인장을 가할 경우 연신집합체가 인장 방향으로 고분자 사슬이 풀어지고 정렬되어 결정체를 형성하게 된다<sup>8)</sup>.

Fig. 7은 0년차와 13년차 고분자 전해질막의 인장 후의 표면을 SEM으로 측정된 결과를 보여주고 있다. 0년차와 13년차 고분자 전해질막은 모두 인장에 의해 표면에 변화가 발생한 것을 알 수 있으며, 이것은 인장에 의하여 고분자 전해질막에서 이온집합체가 배향되어 분산된 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 8은 인장시험을 수행한 후에 0년차와 13년차 고분자 전해질막의 시험편에 대한 DSC 분석 결과를



**Fig. 7.** SEM photographs on the 0th years old and 13th years old polymer electrolyte membrane surface after tensile test. (a) Surface of 0th years old. (b) Surface magnification of 0th years old. (c) Surface of 13th years old. (d) Surface magnification of 13th years old.

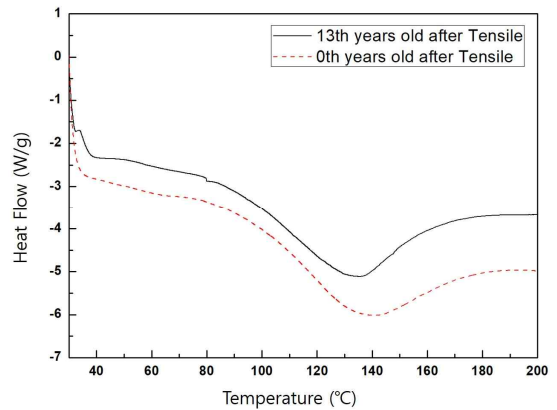
나타낸 것이다. 0년차 고분자 전해질막과 13년차 고분자 전해질막의 인장을 수행한 이후에 엔탈피 변화량은 각각 16.99 J/g, 17.02 J/g으로 측정되었으며, 인장시험 전의 0년차 고분자 전해질막과 비교하여 5.94%, 인장시험 전의 13년차 고분자 전해질막과 비교하여 15.74%의 엔탈피 변화량이 증가하였다.

노후화된 13년차 고분자 전해질막은 0년차 고분자 전해질막과 비교하여 인장시험 후에 엔탈피 변화량이 크게 증가하였으며, 이는 인장시험 시에 낮은 응력과 높은 변형률로 나타나는 인장강도가 낮은 것이 그 원인으로 볼 수 있다.

### 3.3 고분자 전해질막의 노후화 예측 모델 제시

0년차와 13년차 고분자 전해질막의 기계적 특성의 결과를 이용하여 노후화 진행의 정도를 알 수 없는 고분자 전해질막의 노후화 기간과 그에 따른 기계적 특성 변화를 예측하기 위한 모델에 관한 연구가 필요하다.

Figs. 3, 4를 통하여 고분자 전해질막은 노후화 연차가 증가할수록 탄성영역과 소성영역에서 인장강도가 감소한다는 것을 확인할 수 있었고, 아울러 고분자 전해질막의 파단 시의 연신율은 노후화된 연차가 증가할수록 증가된다는 것을 알 수 있었다. 즉, 본 연구에서 수행한 고분자 전해질막의 노후화 연차별 기



**Fig. 8.** The DSC result on the 0th and 13th years old polymer electrolyte membrane after tensile test

계적 특성의 분석을 통하여 고분자전해질막의 인장 시험을 이용하여 노후화된 연차 등을 추정할 수 있다고 생각할 수 있다.

또한 유추된 특정 연차의 고분자전해질막의 응력-변형률의 관계를 이용하여 발생하는 응력과 파단 시점은 추가적인 노후화 시험편들을 통한 신뢰성의 확인이 필요하지만, 식(1) ~ 식(3)과 같은 예측식을 유도하여 보았다.

다음과 같이 유도된 식(1)을 이용하여 탄성영역 내에서 특정 연차의 변형률을 통해 응력을 유추할 수 있다. 1차 방정식의 형태로 나타나는 탄성영역은 노후화 연차  $Y$ 와 변형률  $\epsilon_{lin}$ 을 통해 발생하는 응력  $\sigma_{lin}$ 을 확인할 수 있다.

$$\sigma_{lin} = (181 - 0.5786 Y)\epsilon_{lin} + (-0.1551 - 0.0093 Y) \quad (1)$$

다음과 같이 유도된 식(2)를 이용하여 소성영역 내에서 특정 연차의 변형률을 통해 응력을 유추할 수 있다. 1차 방정식인 식(1)의 탄성영역과는 달리 2차 방정식으로 나타나는 소성영역은 노후화 연차  $Y$ 와 변형률  $\epsilon_{non}$ 을 통해 발생하는 응력  $\sigma_{non}$ 을 확인할 수 있다.

$$\sigma_{non} = (1.0289 + 0.00833 Y)\epsilon_{non}^2 + (5.8672 - 0.21961 Y)\epsilon_{non} + (8.4477 + 0.01390 Y) \quad (2)$$

다음과 같이 유도된 식(3)을 이용하여 파단이 발생하는 변형률  $\epsilon_{fail}$ 을 확인할 수 있으며 파단이 발생하는 응력은 식(2)를 통해 확인할 수 있다.

$$\epsilon_{fail} = (2.7 + 0.02307 Y) \quad (3)$$

추가적인 시험편을 통한 신뢰성 검증이 필요하지만, 이상의 결과를 통하여, 인장시험의 결과를 이용하여 고분자전해질막의 노후화 정도를 예측할 수 있다고 생각할 수 있다.

## 4. 결 론

본 연구는 고분자전해질막의 다양한 환경 조건에 따른 기계적 특성 변화에 대한 연구의 일환으로, 고분자전해질막의 노후화에 따른 기계적 특성 변화에 관한 연구와 아울러 시험의 결과를 이용하여 노후화 정도의 예측에 필요한 연구를 수행하였으며, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) 고분자전해질막의 탄성영역이 연신율 3%인 변형률 0.03 mm/mm인 것을 알 수 있었으며, 노후화된 13년차 고분자전해질막은 0년차와 비교하여 탄성계수가 최대 4.34% 정도 감소하였다.

2) 소성영역에서 13년차 고분자전해질막은 0년차와 비교하여 9.84% 높은 변형률과 14.30% 낮은 응력에서 파단이 발생하였으며, 노후화에 따른 기계적 특성의 감소를 확인하였다.

3) 0년차 고분자전해질막은 13년차 고분자전해질막과 비교하여 유리전이온도와 엔탈피 변화량은 각각 2.66%와 10.26% 높게 나타났다.

4) 고분자전해질막의 기계적 특성 변화의 원인은 유리전이온도보다 낮은 온도에서 오랜 시간에 걸친 분자 운동과 전이로 인한 고분자 사슬이 풀리고 유연해지며, 상호작용하는 힘이 낮아져 13년차 고분자전해질막은 0년차와 비교하여 유리전이온도와 엔탈피 변화량 그리고 인장강도가 낮은 값으로 나타난다.

5) 13년차 고분자전해질막은 0년차 고분자전해질막과 비교하여 인장력을 받은 후에 엔탈피 변화량이 크게 증가하였으며, 이것은 인장 시에 낮은 응력과 높은 변형률이 나타나는 인장강도가 낮은 것이 그 원인으로 볼 수 있다.

6) 추가적인 시험편을 통한 신뢰성 확인이 필요하지만, 0년차와 13년차 고분자전해질막을 통해 노후화 예측 모델 식(1) ~ (3)을 제시하였다. 특정 연차의 고분자전해질막의 변형률에 따라 발생하는 응력과 파단 시점을 예측 모델을 통해 확인할 수 있다. 또한, 인장시험을 통해 응력과 변형률을 알 경우 노후화 연차를 수식적으로 확인할 수 있을 것으로 사료된다.

## 후 기

본 연구는 금오공과대학교 학술연구비의 지원을 받아 수행한 연구과제(2021년)입니다.

## References

1. M. C. Yoo, B. J. Chang, J. H. Kim, S. B. Lee, and Y. T. Lee, "Sulfonated perfluorocyclobutyl biphenylene polymer electrolyte membrane 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>.
3. 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>.
4. 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 cell", *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).
5. 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>.
6. 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://journal.hydrogen.or.kr/upload/papers/742676272\\_0b19dd3f\\_KHNES.Vol.222CNo.1-08.pdf](http://journal.hydrogen.or.kr/upload/papers/742676272_0b19dd3f_KHNES.Vol.222CNo.1-08.pdf).
7. 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>.
8. 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>.
9. C. S. Brazel and S. L. Rosen, "Fundamental principles of polymeric materials", 3rd ed. Wiley, USA, 2012.
10. E. R. Cho and K. C. Shin, "Polymer engineering", DREAMPLUS, Paju, 2015.