

온도에 따른 고분자 전해질막의 기계적 특성에 관한 연구

여준우¹ · 김승환¹ · 서영진² · 고희종² · 황철민³ · 정영관^{2*}

¹금오공과대학교 대학원 기계공학과, ²금오공과대학교 기계공학과, ³(주)자연에너지연구소

A Study on the Mechanical Properties of Polymer Electrolyte Membrane according to Temperature

JUNWOO EO¹, SEUNGHWAN KIM¹, YOUNGJIN SEO², HYUNGJONG KO², CHULMIN HWANG³, YOUNGGUAN JUNG^{2*}

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

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

³Natural Energy Lab. Co.,Ltd, 61 Daehak-ro, Gumi 39177, Korea

*Corresponding author :

jjg_kr@kumoh.ac.kr

Received 28 September, 2022

Revised 13 October, 2022

Accepted 25 October, 2022

Abstract >> In this study, the mechanical properties of the polymer electrolyte membrane according to the temperature were studied. The test specimens of polymer electrolyte membrane were heat treated at 40°C, 60°C, 80°C, 100°C, and 120°C, and then the tensile tests were performed. As results of this study, the residual stress of the polymer electrolyte membrane was removed by the heat treatment and the elastic modulus decreased due to the decrease in internal energy. In addition, in the plastic region, the mechanical properties and crystallization rate of the polymer electrolyte membrane increased in proportion according to increase of the heat treatment temperature.

Key words : Polymer electrolyte membrane(고분자 전해질막), Nafion(나피온), Tensile(인장), Crystalline(결정질), Amorphous(비정질), Heat treatment(열처리), Glass transition temperature(유리전이온도)

1. 서론

산업화에 의한 대기 중의 이산화탄소 농도는 약 49% 증가하여¹⁾ 지구온난화를 가속화시키고 있으며, 세계 각지에서 극심한 가뭄과 홍수 등의 이상기후를 발생시키고 있다. 또한 러시아의 우크라이나 침공으로 인한 러시아산 화석연료에 대한 제재에 의해 발생된 화석에너지 공급망 불안으로, 에너지의 거의 대

부분을 수입에 의존하고 있는 한국의 경우 재생에너지에 대한 기술개발과 보급의 중요성과 필요성이 증가하고 있다.

태양광과 바람 등의 자연의존성이 매우 높은 재생에너지원들의 최대 단점인 낮은 공급안정성을 해결할 수 있는 방법으로는 재생에너지의 잉여 전기를 열을 이용한 수소의 생산과 저장 그리고 연료전지를 통한 수소의 전기나 열로 변환공급을 위한 신에너지

원인 수소연료전지에 대한 연구 개발과 보급이 진행되고 있다.

다양한 수전해 수소생산 방법들과 연료전지 종류 중에서 특히 핵심요소로 상온에서 사용이 가능한 고분자전해질막(polymer electrolyte membrane)에 대한 다양한 제품의 상용화는 물론 수전해와 연료전지에 적용한 상품화가 활발하게 이뤄지고 있다^{2,4)}.

이 고분자전해질막은 수소양이온(hydrogen ion)만을 통과시키는 특징이 있으며, Dupont 사(Wilmington, DE, USA)의 Nafion이 대표적인 상품명으로 다양한 종류의 제품이 보급되고 있다^{3,4)}.

장시간 작동을 위한 높은 안정성이 요구되는 고분자전해질막은 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylen, PTFE)에 술폰산(sulfonica acid, -SO₃H)을 가진 퍼플루오르바이닐이써(perfluoro vinyl ether)로 술폰화하여 공중합체된 고분자 구조(morphology)로 그 복잡한 구조에 대한 안정성을 확인할 수 있는 다양한 환경 조건에서의 기계적 특성에 관한 연구^{2,5-7)}가 부족하다.

따라서 본 연구에서는 고분자전해질막의 제작 및 사용 환경에서 발생할 수 있는 온도에 따른 기계적 특성에 관한 연구를 수행하였다.

2. 온도에 따른 고분자전해질막의 기계적 특성에 관한 시험 방법

2.1 고분자전해질막 인장 시험편 제작

온도에 따른 고분자전해질막의 기계적 특성에 관한 시험에 사용된 고분자전해질막으로는 Dupont 사의 Nafion 117을 이용하였으며, Fig. 1에 나타난 형상으로, Table 1에 표기한 것과 같은 KS M ISO 527-3(2011)의 직사각형 2호 규격을 적용하여 인장 시험편을 제작하였다.

아울러, 인장시험 중에 장비에서 발생할 수 있는 허용값 이상의 신장률이 발생할 경우를 대비하여 장비에 장착되는 그립 거리(L)를 50 mm로 제작하였다.

2.2 고분자전해질막의 열처리

Fig. 2는 강제순환건조기(forced convection oven, JEIO TECH, Daejeon, Korea)이며, 고분자전해질막 시험편의 열처리(heat treatment)에 사용되는 장치이다.

고분자전해질막 시험편의 열처리는 상온(23℃)에서 각각 40℃, 60℃, 80℃, 100℃, 120℃의 온도로 상승시키고, 1시간 동안 각각의 온도를 유지한 후, 상온까지 공랭을 수행하였다.

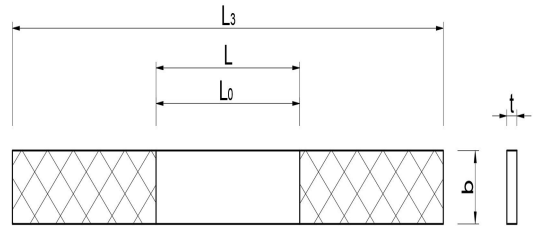


Fig. 1. Standard for the tensile test specimen of polymer electrolyte membrane

Table 1. Specification of specimens

Properties	Standards
Specimen thickness (mm, t)	0.183
Specimen width (mm, b)	15
Gauge length (mm, Lo)	50
Grips length (mm, L)	50
Specimen length (mm, L3)	150



Fig. 2. Heat treatment system

2.3 고분자 전해질막의 인장시험 방법

고분자 전해질막의 기계적 특성을 측정하기 위한 인장시험은 Fig. 3에서 볼 수 있는 만능재료시험기 (universal testing system, INSTRON, Norwood, MA, USA)를 사용하였다.

고분자 전해질막의 인장시험 수행환경은 온도 $23 \pm 2^\circ\text{C}$, 습도 $55 \pm 2\%$ 의 항온, 항습 상태에서 진행하였으며, 5 mm/min 인장속도로 시험을 수행하였다.



Fig. 3. Tensile testing system

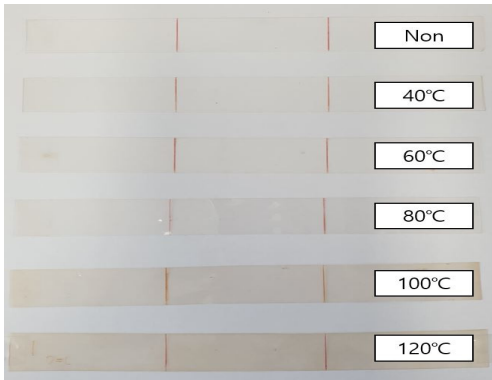


Fig. 4. Surface of polymer electrolyte membrane according to heat treatment temperature

3. 시험 결과 및 고찰

3.1 온도에 따른 고분자 전해질막의 기계적 특성

3.1.1 노출 온도에 따른 고분자 전해질막의 표면 변화

Fig. 4는 상온(23°C)방치, 40°C , 60°C , 80°C , 100°C , 120°C 에서 열처리된 고분자 전해질막 시험편의 표면을 보여주고 있다.

열처리된 Nafion 117 고분자 전해질막의 경우 열처리 온도가 증가할수록 변색으로 인한 막의 표면 색 농도가 증가하면서 투명도가 낮아지는 것을 알 수가 있다. 특히 20°C 간격의 열처리에 따른 막의 표면 색 농도 변화는 육안으로 구분할 수 있을 정도의 변화가 나타났다.

3.1.2 노출 온도에 따른 고분자 전해질막의 폭 변화

Fig. 5는 40°C , 60°C , 80°C , 100°C , 120°C 에서 열처리된 고분자 전해질막과 비열처리 고분자 전해질막 시험편의 폭(width)을 측정된 결과이다.

40°C 와 60°C 에서 열처리된 고분자 전해질막 시험편의 폭 변화율은 비열처리된 시험편과 비교하여 각각 0.49%, 0.48%로 증가하였으나, 40°C 와 60°C 열처리 온도 차이에 의한 폭의 길이 변화는 거의 유사한 것을 알 수 있다. 80°C , 100°C 에서 열처리된 고분자

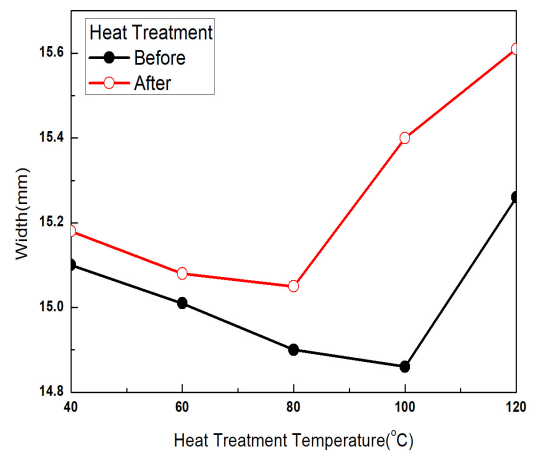


Fig. 5. Increase rate in the specimen width before and after heat treatment

전해질막 시험편의 폭 변화율은 비열처리된 시험편과 비교하여 각각 1.05%, 3.68%로 변화율이 크게 증가하였다.

그러나 120°C에서 열처리된 시험편은 비열처리된 시험편과 비교하여 2.28%로, 100°C에서 열처리된 시험편과 비교하여 다시 감소하였다.

3.1.3 노출 온도에 따른 고분자전해질막의 기계적 특성 변화

Fig. 6은 비열처리 및 열처리된 고분자전해질막과 고분자전해질막에 대한 인장시험을 수행하여 측정된 응력-변형률 선도의 탄성 영역(elastic region) 부분을 보여주고 있다.

비열처리 및 열처리된 고분자전해질막은 모두 변형률 0.03 mm/mm에서 탄성한도가 나타난 것을 확인하였다.

40°C, 60°C, 80°C, 100°C에서 열처리된 고분자전해질막의 탄성계수는 비열처리된 고분자전해질막과 비교하여 탄성한도가 각각 5.55%, 7.22%, 9.74%, 6.06% 감소하였다. 그러나 120°C에서 열처리된 고분자전해질막은 비열처리 고분자전해질막과 비교하여 3.35% 탄성계수가 증가하였다.

Fig. 7은 비열처리 및 열처리된 고분자전해질막의 하중-변위 선도의 탄성 영역을 나타낸 것이다. 응력-변형률 선도의 탄성한도 0.03 mm/mm에 해당하는 변위는 1.5 mm에서 40°C, 60°C, 80°C, 100°C에서 열처리된 고분자전해질막의 하중의 세기는 비열처리

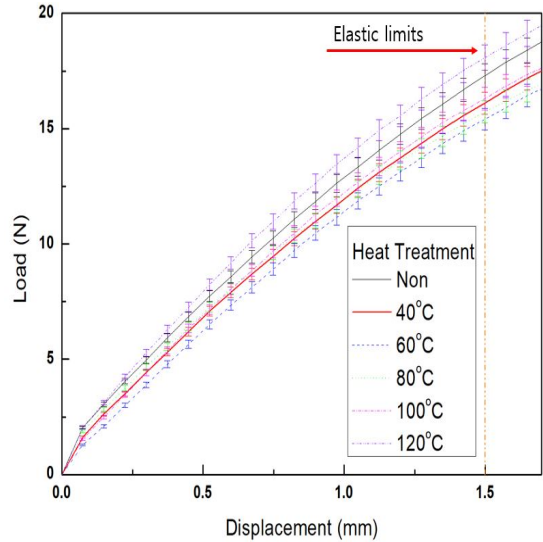


Fig. 7. The elastic region in load-displacement curve of polymer electrolyte membrane by heat treatment

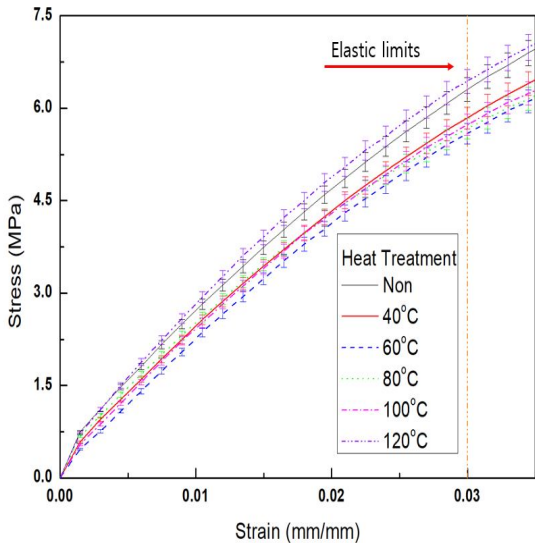


Fig. 6. The elastic region in stress-strain curve of polymer electrolyte membrane by heat treatment

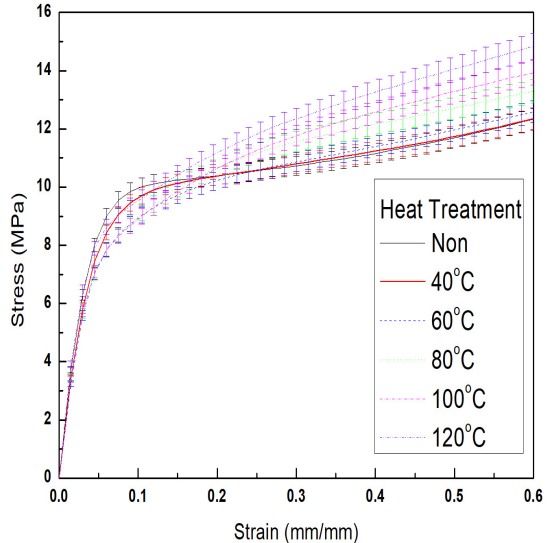


Fig. 8 Stress-strain curve of polymer electrolyte membrane by heat treatment

고분자 전해질막과 비교하여 각각 6.81%, 10.89%, 9.13%, 5.64% 감소하였다. 그러나 120°C에서 열처리된 고분자 전해질막은 비열처리 고분자 전해질막과 비교하여 4.51% 하중의 세기가 증가하였다.

Fig. 8은 비열처리 및 열처리된 고분자 전해질막의 응력-변형률 선도를 나타낸 것이다. 소성 영역의 변형률 0.1 mm/mm에서는 40°C, 60°C, 80°C, 100°C, 120°C로 열처리된 고분자 전해질막은 비열처리 고분자 전해질막과 비교하여 각각 3.32%, 10.28%, 9.73%, 10.84%, 4.30% 응력이 감소하였다.

그러나 변형률 0.3 mm/mm에서는 40°C, 60°C, 80°C, 100°C, 120°C로 열처리된 고분자 전해질막은 비열처리 고분자 전해질막과 비교하여 각각 0.56%, 1.21%, 7.69%, 9.69%, 15.00% 응력이 증가하였으며, 변형률 0.5 mm/mm에서는 각각 0.32%, 2.23%, 8.74%, 13.64%, 20.25% 응력이 증가하였다.

Fig. 9는 비열처리 및 열처리된 고분자 전해질막의 하중-변위 선도를 나타낸 것이다.

소성영역의 변형률 0.1 mm/mm에 해당하는 지점은 변위 5 mm로, 40°C, 60°C, 80°C, 100°C, 120°C의 열처리된 고분자 전해질막은 비열처리 고분자 전해질막과 비교하여 각각 2.84%, 9.85%, 8.79%, 7.57%,

2.12% 하중이 감소하였다.

그러나 열처리된 고분자 전해질막은 비열처리 고분자 전해질막과 비교하여 변위 15 mm (변형률 0.3 mm/mm에 해당)에서 각각 1.04%, 1.70%, 8.82%, 13.72%, 17.63% 하중이 증가하였으며, 변위 25 mm (변형률 0.5 mm/mm에 해당)에서는 각각 0.81%, 2.72%, 9.88%, 17.81%, 23.00% 하중이 증가하였다.

3.2 온도에 따른 고분자 전해질막의 기계적 특성 분석

3.2.1 노출 온도에 따른 고분자 전해질막의 표면 변화 분석

고분자 전해질막은 반결정성(semi-crystalline) 고분자로 결정질(crystalline)과 비결정질(amorphous) 사이에 무수한 경계선에서 빛이 산란하는 광학적 성질을 지니고 있다⁸⁾. 결정질과 비결정질의 비율을 결정하는 결정화도(crystallinity)에 의해 투명도가 결정되며 결정화도가 높을수록 경계선의 밀도가 증가하여 불투명해진다⁸⁾. 또한, 열처리 온도가 유리전이온도(glass transition temperature, Tg)에 근접할수록 결정화도가 증가하는 특성을 가지고 있다⁹⁾.

즉, Fig. 4에 보이는 것과 같이 고분자 전해질막의 표면 색농도가 증가하면서 투명도가 낮아지는 것은 열처리 온도가 증가할수록 고분자 전해질막의 결정화도가 증가하였기 때문이다.

3.2.2 노출 온도에 따른 고분자 전해질막의 폭 변화 분석

고분자의 비결정질은 온도의 증가에 따라서 분자의 활동성이 증가하여 분자간의 결합력을 감소시켜 자유부피(free volume)가 증가하는 특성을 가지고 있다⁹⁾.

고분자 전해질막은 온도가 100°C까지 증가할수록 분자의 활동성이 증가하고, 자유부피의 증가의 영향으로 인한 고분자 전해질막의 폭의 증가는 Fig. 5에서 확인할 수 있다. 그러나 유리전이온도에 근접한 120°C에서는 결정화도가 증가하여 분자운동이 발생하는 비결정질의 수가 감소하여 열처리된 고분자 전해질막의 폭이 비열처리 고분자 전해질막과 비교하여 감소한 것이다.

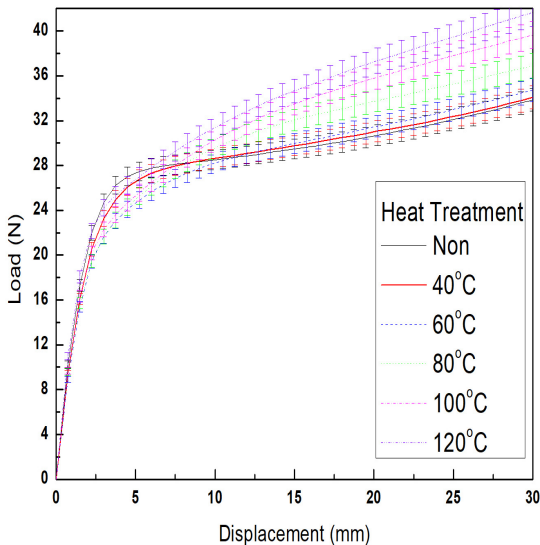


Fig. 9. Load-displacement curve of polymer electrolyte membrane by heat treatment

3.2.3 노출 온도에 따른 고분자 전해질막의 기계적 특성 변화 분석

Fig. 10은 인장시험 전 비열처리 및 열처리된 고분자 전해질막에 대한 온도 범위 30-210°C, 승온 속도 10°C/min으로 수행한 시차주사열량법(differential scanning calorimetry, DSC) 분석 결과이다.

고분자 전해질막의 유리전이온도는 DSC 분석 결과 134.3-138.5°C의 범위이다. 40°C, 60°C, 80°C, 100°C, 120°C로 열처리된 고분자 전해질막의 엔탈피 변화량(ΔH)은 비열처리 고분자 전해질막의 엔탈피 변화량 13.57 J/g과 비교하여 각각 8.57%, 14.38%, 38.91%, 58.69%, 34.62% 엔탈피 변화량이 낮게 나타났다. 이는 온도의 변화에 따라서 고분자 전해질막의 내부에너지(U)가 변화해 엔탈피 변화량에 영향을 주는 것이 원인이다.

아울러, 내부에너지의 변화는 열처리에 의한 잔류응력(residual stress)의 감소와 결정화도의 증가로 생각할 수 있다^{10,11)}.

PTFE 계열의 고분자 전해질막은 주로 압출성형(extrusion cast) 제조로 막 내부에 잔류응력이 발생하며 가공에 의한 잔류응력은 열처리를 통해 제거될

수 있다¹⁰⁾. 즉, 열처리 온도가 증가할수록 더 많은 잔류응력이 제거되어 고분자 전해질막의 내부에너지는 감소한다.

한편, 고분자 전해질막은 열처리 온도가 유리전이 온도에 근접할 경우 결정화도가 증가하여 분자 간의 결합력 증가에 의하여 내부에너지가 증가하게 된다¹¹⁾. 따라서 40°C, 60°C, 80°C, 100°C에서 열처리된 고분자 전해질막은 잔류응력 제거에 의한 영향으로 내부에너지가 감소하여 비열처리 고분자 전해질막과 비교하여 엔탈피 변화량이 감소한 것으로 생각할 수 있다.

그러나 120°C에서 열처리된 고분자 전해질막은 유리전이온도에 근접해 잔류응력 제거의 영향보다는 결정화도 증가의 영향이 크게 작용하여 내부에너지의 증가로 100°C에서 열처리된 고분자 전해질막과 비교하여 엔탈피 변화량이 증가한 것으로 생각할 수 있다.

3.3 온도에 따른 고분자 전해질막의 기계적 특성 변화

Fig. 11은 열처리 온도에 따른 고분자 전해질막의 인장시험을 통한 기계적 특성인 응력-변형률 선도의 형태를 비열처리 고분자 전해질막의 기계적 특성 형태와 비교하였다.

탄성영역(A)에서는 비열처리 고분자 전해질막과 비교

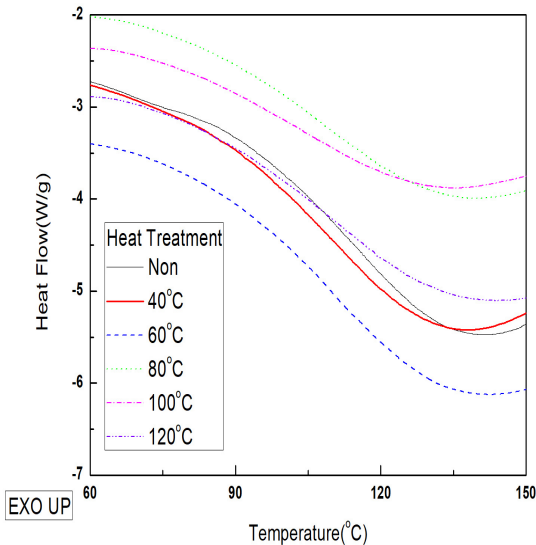


Fig. 10. DSC analysis before tensile test on polymer electrolyte membranes by heat treatment

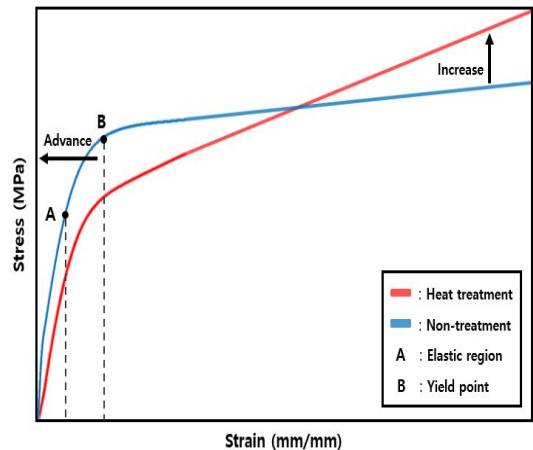


Fig. 11. Comparison of stress-strain curve of non heat treatment and heat treatment polymer electrolyte membrane

하여 열처리 온도가 증가할수록 탄성계수가 감소하지만, 유리전이온도에 근접할 경우 고분자전해질막은 결정화도의 증가로 탄성계수가 증가로 탄성계수가 증가한다. 탄성영역을 지나 항복점에 도달하기 전까지의 소성영역은 탄성영역과 유사하다.

항복점(B)에서는 인장에 의한 결정화가 크게 발생하는 지점으로 열처리 온도가 증가할수록 낮은 변형률에서 항복점이 나타나며, 이는 열처리 온도가 증가할수록 인장에 의한 결정화 속도가 크게 증가하기 때문이다.

항복점을 지난 소성영역에서는 열처리 온도의 증가와 비례하여 인장에 의한 결정화 속도가 점진적으로 증가한다.

이상의 결과로부터 Fig. 11에 나타난 응력-변형률 선도를 유도할 수 있었으며, 온도에 따른 고분자전해질막의 기계적 특성의 변화를 예측할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 온도에 따른 고분자전해질막의 기계적 특성의 변화를 실험적으로 연구하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1) 온도가 증가할수록 고분자전해질막의 결정화도가 증가하여 표면 색농도가 증가하고, 투명도가 낮아진다.

2) 온도가 증가할수록 고분자전해질막의 분자의 활동성 증가로 인한 자유부피가 증가해 폭의 길이가 늘어난다. 유리전이온도에 근접한 온도에서는 결정화도가 증가하고, 분자운동이 발생하는 비정질의 수가 감소해 고분자전해질막의 길이가 줄어든다.

3) 고분자전해질막의 탄성한도는 변형률 0.03 mm/mm (변위 1.5 mm)에서 나타났으며, 100°C까지 온도가 증가할수록 탄성계수는 감소하나, 120°C로 열처리된 고분자전해질막의 탄성계수는 증가한다.

4) 고분자전해질막은 소성영역 변형률 0.1 mm/mm (변위 5 mm)에서는 온도가 증가할수록 인장강도는 감소하나, 변형률 0.3 mm/mm (변위 15 mm), 0.5 mm/mm (변위 25 mm)에서는 온도가 증가할수록

인장강도가 증가한다.

5) DSC 측정을 통해 고분자전해질막은 온도가 100°C까지 증가할수록 잔류응력 감소의 영향으로 내부에너지가 감소해 엔탈피 변화량이 감소하나, 유리전이온도에 근접한 120°C에서는 잔류응력 제거의 영향보다 큰 결정화도 증가에 의한 영향으로 엔탈피 변화량이 증가한 것으로 생각할 수 있다.

6) 비열처리된 고분자전해질막과 비교하여 고분자전해질막의 온도 증가에 따른 기계적 특성인 응력-변형률 선도의 변화를 예측할 수 있다.

References

1. World Meteorological Organization, "WMO greenhouse gas bulletin: the state of greenhouse gases in the atmosphere based on global observations through 2020", World Meteorological Organization, No. 17, 2021, pp. 1-10. Retrieved from <https://reliefweb.int/report/world/wmogreenhouse-gas-bulletin-state-greenhouse-gases-atmosphere-based-global-2>.
2. 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>.
3. S. Oh, J. W. Yang, C. H. Chu, I. C. Na, and K. P. Park, "Degradation evaluation of PEM water electrolysis by method of degradation analysis used in PEMFC", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 59, No. 1, 2021, pp. 1-5, doi: <https://doi.org/10.9713/kcer.2021.59.1.1>.
4. 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>.
5. 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>.
6. 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>.
7. C. S. Brazel and S. L. Rosen, "Fundamental principles of polymeric materials", 3rd ed, Wiley, USA, 2012.

8. J. Y. Lee and S. S. Park, "Annealing effect in the cold-plastic deformation of amorphous PET material", *Polymer(Korea)*, Vol. 25, No. 1, 2001, pp. 55-62. Retrieved from <https://www.koreascience.or.kr/article/JAKO200115875833009.pdf>.
9. N. Ramesh, P. K. Davis, J. M. Zielinski, R. P. Danner, and J. L. Duda, "Application of free-volume theory to self diffusion of solvents in polymers below the glass transition temperature: a review", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 49, No. 23, 2011, pp. 1629-1644, doi: <https://doi.org/10.1002/polb.22366>.
10. J. W. Woo and M. Y. Lyu, "Relationship between residual stress in the surface of an injection molded specimen and chemical crack", *Polymer(Korea)*, Vol. 39, No. 5, 2015, pp. 827-829, doi: <http://dx.doi.org/10.7317/pk.2015.39.5.827>.
11. D. C. Park, C. W. Park, D. H. Shin, and Y. H. Kim, "A Study on crystallization of thermoplastic aromatic polymer", *Composites Research*, Vol. 31, No. 2, 2018, pp. 63-68, doi: <http://dx.doi.org/10.7234/composres.2018.31.2.063>.