

상온 이온액을 이용한 고온 무수 PEMFC용 고정화 액막의 온도에 따른 이온전도도 거동

변 용 훈*** · 김 범 식*[†] · 박 유 인* · 이 상 학* · 이 정 민* · 구 기 갑**

*한국화학연구원 화학공정연구센터, **서강대학교 화공생명공학과
(2006년 11월 6일 접수, 2006년 12월 13일 채택)

Behaviors of Ionic Conductivity with Temperature for High-Temperature PEMFC Containing Room Temperature Ionic Liquids Under Non-humidified Condition

Yong Hoon Byun***, Beom Sik Kim*[†], You In Park*, Sang Hak Lee*, Jung Min Lee*, and Kee Kahb Koo**

*Chemical Process and Engineering Center, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Daejeon 305-606, Korea

**Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, Seoul 121-724, Korea

(Received November 6, 2006, Accepted December 13, 2006)

요 약: 이온전도도가 높은 상온 이온액을 이용하여 저온, 고온 상분리에 의한 multi-stage phase separation process로 새로운 고정화 이온액 전해질 막(supported ionic liquid electrolyte membranes, SILEMs)을 제조하였다. PVDF와 imidazolium 계 이온액을 각각 분리막 소재와 전해액으로 사용하였다. 이온전도도 특성을 알아보기 위해 SILEMs을 LCR meter를 이용해 30°C부터 130°C까지 실험하였다. 가습조건에서 cast Nafion 막의 이온전도도는 30°C부터 100°C까지는 직선적으로 증가하였으나 그 이후에는 감소하였다. 그러나 SILEMs의 경우 온전도의 증가에 따라 이온전도도가 증가하였다. 또한 SILEMs의 이온전도도 거동은 가습과 관계없이 거의 같았다. SILEMs의 이온전도도는 30°C에서 2.7×10^{-3} S/cm이었고 온도가 130°C까지 증가함에 따라 2.2×10^{-2} S/cm까지 거의 직선적으로 증가하였다. SiO₂를 이용하여 SILEMs의 물리적 성질에 대한 무기첨가제의 영향에 관하여 연구하였다. SILEMs에 SiO₂의 첨가는 비록 약간의 이온전도도 감소는 있으나 SILEMs의 기계적 강도를 향상시킬 수 있었다.

Abstract: Novel SILEMs were prepared by multi-stage phase separation process combined by the low temperature phase separation (LTPS) and the high temperature phase separation (HTPS) using room temperature ionic liquids (RTILs) which have a high ionic conductivity. PVDF and imidazolium series ionic liquids were used as membrane material and electrolyte, respectively. To study the ion conducting properties, the SILEMs were tested using LCR meter at temperature controlled from 30 to 130°C. Under humid conditions, with increasing temperature from 30 to 100°C, the ion conductivity of the cast Nafion[®] membrane increased linearly, but then started to decrease after 100°C. However, in the case of the SILEMs, with increasing operating temperature, the ion conductivity increased. Also, the ion conductivity behaviors of the SILEMs were almost same, regardless of humidity. The ion conductivity of the SILEMs was 2.7×10^{-3} S/cm and increased almost linearly up to 2.2×10^{-2} S/cm with increasing temperature to 130°C. The effects of an inorganic filler on the physical properties of the SILEMs were studied using the SiO₂. The addition of SiO₂ could improve the mechanical strength of the SILEMs, though the ionic conductivity was decreased slightly.

Keywords: high temperature PEMFC, Room temperature ionic liquids, Multi-stage phase separation process, Supported ionic liquid electrolyte membranes

[†]주저자(e-mail : bskim@kriict.re.kr)

1. 서 론

현재 에너지와 환경문제가 대두되는 가운데 수소이온전도성 고분자전해질 연료전지(Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)는 기존 화석연소기관을 대체하기 위한 중요한 기술 중에 하나이다. PEMFC는 다양한 수송용, 분산전원용 연료전지 응용에 적합한 온도와 높은 에너지 효율로 인해 관심이 높아졌다[1]. PEMFC 핵심 부분인 수소이온 전도성 고분자 전해질 막이 갖추어야 할 조건은 전기 전도성을 배제한 proton의 높은 전도도와 기계적·화학적·전기적 안정성이 우수해야 하며 가격도 저렴해야 한다. 현재 전해질 막으로 가장 널리 사용되고 있는 막은 DuPont사의 과-불소계 고분자 전해질 막인 Nafion[®]이다. Nafion[®]은 높은 이온전도도와 화학적 안정성, 기계적 강도가 우수한 장점을 갖고 있지만 제조비용이 높은 단점을 갖고 있다. 또한 전해질 막내에서 Bronsted base 역할을 하는 물에 의해 이온전도도가 이루어지기 때문에 고온에서는 수분증발로 인해 사용이 제한되게 된다[2-4].

PEMFC를 고온에서 작동하게 되면 높은 성능과 많은 장점을 갖게 된다. PEMFC를 100°C 이상에서 운전하게 될 경우 백금 전극 반응을 향상시켜 고가의 백금 촉매 양을 줄일 수 있게 되고, 수소연료 속에 미량 포함된 CO에 의한 촉매표면 피독현상에 대한 내구성을 높일 수 있어 저 온도 수소연료 사용이 가능해 진다. 또한 cathode극에서 부산물로 발생된 물이 가스 확산층(gas diffusion layer, GDL)에서 넘쳐나는 홍수현상을 줄일 수 있게 되어 산소공급이 원활해져 PEMFC 시스템의 전체적인 효율을 높일 수 있게 된다[5]. 또한 무수 상태로 고온에서 PEMFC를 작동하게 되면 가습장치와 수소 연료 개질장치의 부피를 줄일 수 있게 되고 냉각 장치가 간단해져 전체적인 PEMFC 시스템을 단순화할 수 있게 된다.

최근 고온에서 사용 가능한 PEMFC용 전해질 막 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[6,7]. Nafion[®]과 같은 과-불소계 고분자 전해질 막은 외부에서 가습을 통해 공급되는 물 분자와 결합하여 H₃O⁺, H₅O₂⁺ 형태로 anode에서 cathode로 이동해 이온전도가 이루어지나 100°C 이상에서는 물 증발로 인해 사용이 제한된다. 따라서 Nafion[®] 전해질 막의 경우 수소이온 이송 매개체인 물 증발을 막기 위해서 고압으로 작동하거나, 전해

질 막내의 물과 binding energy를 증가시키고 열적 안정성을 향상시키기 위해 SiO₂나 TiO₂와 같은 무기제를 첨가하는 방법 등이 있지만, 고온에서 사용시 Nafion[®]막 자체가 열화현상과 부식성 가스를 배출한다는 단점으로 인해 새로운 막 개발이 요구되어지고 있다. 이와 같은 문제점들을 해결하기 위해 이온전도성 매개체인 물을 다른 물질로 대체하고자 하는 연구로, 자발적으로 이온화 경향이 있는 인산류(phosphoric acid, phosphotungstic, zirconium phosphates etc.)를 기존의 Nafion[®]이나 다른 지지고분자에 첨가시켜 acid-base complexes를 형성시키거나[8-15], 높은 이온전도성을 갖는 이온액을 이용하여 무수 상태의 고온용 PEMFC를 개발하고자 하는 연구들이 많이 수행되고 있다[16,17]. 하지만 이러한 막들은 아직까지 수명이 짧다는 단점을 갖고 있으며 지지막 제조 후 단순히 이온전도성 매개체를 uptake시키거나 제막용액에 첨가해 건조시켜 제조했기 때문에 전해질 막내의 이온전도성 매개체의 고정화 안정성이 문제되고 있다.

본 연구에서는 높은 이온전도도와 고온에서의 안정성이 뛰어난 상온 이온액을 이용해 수소이온 전도성 전해질 막을 제조하였다. 상온 이온액(room temperature ionic liquids, RTILs)이란 Coulombic force에 의해 유지된 이온성 액체를 말한다. 상온 이온액은 비가연성, 고온에서 액체상태, 높은 이온 전도도, 무시될 정도의 증기압 등의 특징을 갖고 있는 신개념 청정 매개체로서 산업분야에 활용 가능성이 매우 크다[18]. 본 연구에서는 다년간 연구하여온 고정화 액막 제조기술을 바탕으로 상온 이온액을 이용해 1,2차 상분리 과정을 통해 고분자가 풍부한 부분과 상온 이온액이 풍부한 부분으로 상분리 됨으로써 이온액 도메인을 통해 proton 이동이 가능케 하는 안정적인 고정화 이온액 전해질 막을 제조하고자 하였다[19]. 새로운 개념의 고정화 이온액 전해질 막(supported ionic liquid electrolyte membrane, SILEM)은 imidazolium계 상온 이온액의 종류와 조성을 변화시켜 제조한 다음 이온전도도 특성을 알아보고, 전해질 막 안정성을 향상시키기 위해 SiO₂를 filler로 첨가해 기계적 강도, 수분 안정성 및 이온전도도 등을 관찰하였다. 또한 고정화 이온액 전해질 막을 무수 상태로 상온에서부터 130°C까지 이온전도도의 거동을 관찰함으로써 고온용 PEMFC로 활용가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

고정화 이온액 전해질 막의 지지고분자로 사용된 polyvinylidene fluoride (PVDF)는 Elf Atochem North America사 제품인 Kynar 500을 구입하여 사용하였다. 공통용매는 Junsei Chemical사 N-methyl- 2-pyrrolidone (NMP)와 1,4-Dioxane을 혼합하여 사용하였다. 이온전도성 매개체로 사용된 imidazolium계 상온 이온액인 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, hexafluorophosphate (BMImBF₄, BMImPF₆)는 국내 씨트리사(C-TRI) 제품을 구입하였고, BMIm hexafluoroantimonate, hexafluorophosphate (BMImNO₄S₆F₆, BMImSbF₆)는 (주) 카이로젠에서 구입하여 사용하였다. 또한 전해질 막의 기계적 안정성을 향상시키기 위해 filler로 첨가된 Silicon dioxide (SiO₂, 10 nm)는 Aldrich사의 제품을 구입하여 사용하였다. 본 연구에 사용된 모든 시약은 정제 없이 사용하였고, 가습에 이용된 물은 초순수(de-ionized water)를 사용하였다.

2.2. 고정화 이온액 전해질 막의 제조

고정화 이온액 전해질 막은 multi-stage phase separation 방법을 이용하여 제작하였다. 제막 용액은 지지고분자인 PVDF와 상온 이온액(BMImBF₄)을 공통용매(NMP/Dioxane = 1, W_N/W_D)를 이용하여 안정한 균일상이 되게 제조하였고, 이때 조성은 PVDF와 용매를 질량비 1.5:8.5로, 이온액을 지지고분자에 대해 0.5, 1, 1.5, 2 질량비(W_I/W_P)로 첨가하였다. SiO₂는 PVDF와 이온액 BMImBF₄를 동일한 조성(W_I/W_P = 1.5)하에 지지고분자 PVDF에 대한 질량비로 0.133~0.300까지 첨가하여 충분히 교반시킨 후 casting하기 전에 high-power sonic tip (sonicskorea, SKB-2000, 2 kW)을 이용해 분산시켰다. 제조된 제막 용액을 항온장치 안에서 수평이 잘 맞춰진 glass petri dish에 일정량을 부은 다음 바로 상분리 과정을 통해 제작하였다.

고정화 이온액 전해질 막의 상분리 과정은 크게 두 단계로 나누어 설명할 수 있다. 첫 단계는 균일하게 도포된 용액을 35°C 항온장치 안에서 1차 저온 상분리시키는 과정으로써 용매를 서서히 증발시켜 불안정한 상을 유도해 각각 이온액과 지지고분자로 상분리시킨다. 그 다음 두 번째 단계로는 2차 고온 상분리 과정으로

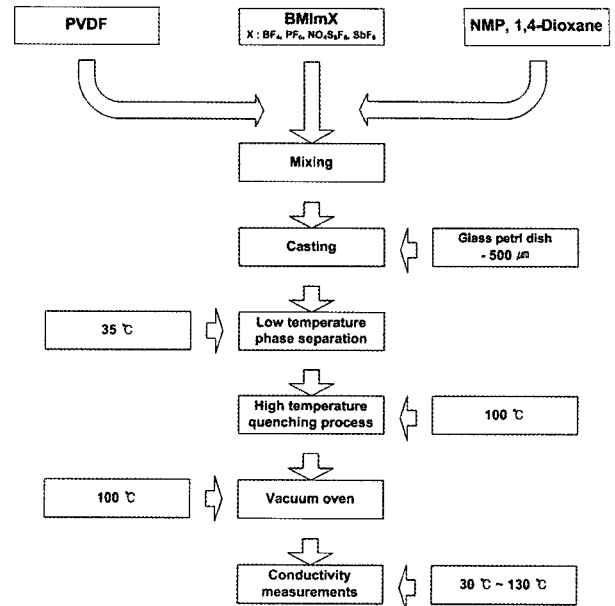


Fig. 1. Schematic diagram for experiments.

적당한 시점에 100°C로 유지된 오븐에 넣어 용매를 급격히 증발시킴으로써 quenching 과정을 통해 이온액 도메인 사이즈를 강제적으로 제어하였다. 이와 같이 1, 2차 상분리 과정을 통해 제작된 고정화 이온액 전해질 막은 80°C 이상의 진공오븐에서 막내에 잔존하는 용매를 제거하였다(Fig. 1 참조).

2.3. 이온전도도 측정

고정화 이온액 전해질 막의 이온전도도 특성을 분석하기 위해 일반적으로 이용되어지고 있는 impedance 측정법을 사용하였다. Impedance 측정법은 전해질 막 양쪽의 전위차가 driving force로 작용되기 때문에 전기 저항 값이 작으면 이온전도도가 크다는 원리를 이용한 것이다. 일반적인 이온교환막의 impedance 측정은 양전극상에 전해질 막을 고정시켜 간단히 측정할 수 있고, 이때 전극 반응에 의한 이온교환막의 손상을 고려하여 일반적으로 교류전원을 이용하게 된다.

본 연구에서는 이온전도도 측정장치를 스테인리스 전극을 이용하여 제작한 후에 고정화 이온액 전해질 막을 고정시킨 다음 4-probe로 연결된 LCR meter (Hioki 3532-50 LCR Hi-Tester, frequency range; 5 MHz - 42 Hz)를 이용해 impedance 값을 간단하게 측정하였고, 식 (1)을 이용해 이온전도도 값을 계산하였다.

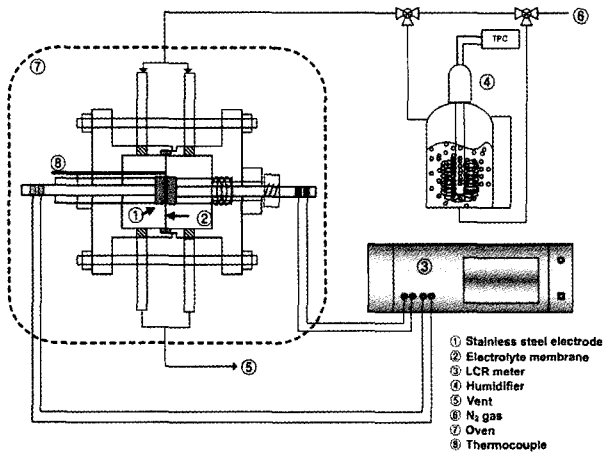


Fig. 2. Experimental apparatus for the measurements of ionic conductivity.

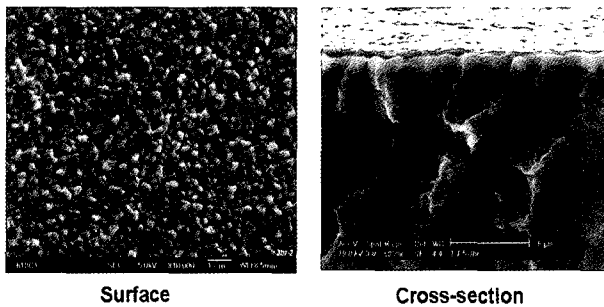


Fig. 3. SEM photographs of the surface and the cross section of the novel supported ionic liquid electrolyte membrane.

$$\sigma = \frac{\ell}{(R_2 - R_1) A} \quad (1)$$

여기서, A와 ℓ 은 측정할 고정화 이온액 전해질 막의 면적(cm^2)과 두께(cm)이고, R_1 과 R_2 는 각각 순수한 셀과 전해질 막을 넣고 측정한 impedance (Ω) 값이다. Fig. 2는 본 실험장치도 및 측정셀을 나타낸 것이다. 이온전도도는 무수상태로 측정부 셀 온도를 30°C 부터 130°C 까지 승온시키며 측정하였고, 또한 N_2 가스를 이용하여 셀 안쪽의 수분량을 조절하였다. 가습실험에서는 N_2 가스를 이용하여 가습장치를 거쳐 셀 안쪽으로 수분을 공급하였고, 전해질 막내부로의 원활한 가습을 위해 전해질 막으로부터 전극을 분리시키고 충분히 가습시킨 후 다시 접촉시켜 정상상태에 도달 하였을 때 impedance 값을 측정하였다.

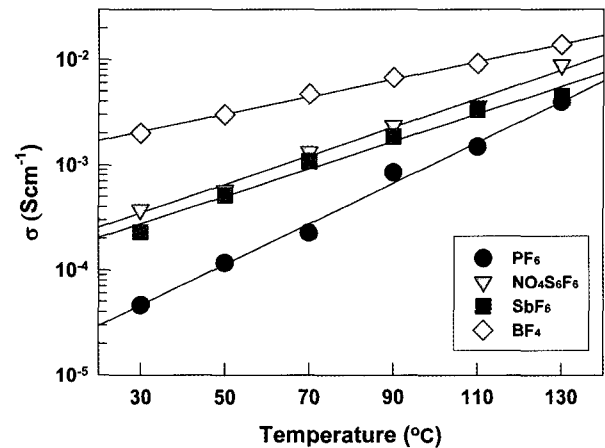


Fig. 4. Ionic conductivity of polymer electrolyte membrane with different ionic liquids for membrane preparation.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고정화 이온액 전해질 막 제작

고정화 이온액 전해질 막은 상온 이온액을 이용해 공통용매를 이용해 안정한 균일상의 용액을 제조한 다음 1, 2차 상분리 과정을 통해 제조할 수 있었다. 1차 저온 상분리 과정을 통해 용매를 증발시킴으로써 제막 용액의 조성요동을 가해줌으로써 이온액이 풍부한 부분과 지지고분자가 풍부한 부분으로 상분리 시킬 수 있었다. 2차 고온 상분리 과정을 통해 상분리 과정을 멈추게 함으로써 이온액 도메인 사이즈를 조절할 수 있었다. Fig. 3에는 BMImBF₄/PVDF = 1.5 (W_l/W_p) 조성으로 1차 저온 상분리 3시간 조건의 고정화 이온액 전해질 막의 표면과 단면의 SEM 이미지를 나타내었다. 1 μm 이하의 매우 균일하고 치밀한 구조를 가짐으로써 고정화 이온액 전해질 막의 안정성이 확보될 것으로 보인다. 또한 낮은 비점의 용매를 공통용매로 혼합하여 사용함으로써 용매 증발을 쉽게 유도해 상분리 시간을 단축시키고 주위환경 영향을 덜 받게 됨에 따라 제막조건을 향상 시킬 수 있었다.

3.2. 이온액 종류 및 조성에 따른 이온전도도 거동

다양한 음이온 종류에 따른 imidazolium계 상온 이온액(BMImBF₄, BMImPF₆, BMImNO₄S₆F₆, BMImSbF₆)을 이용하여 동일한 조성(BMImX/PVDF = 1.5, W_l/W_p)과 상분리 조건으로 고정화 이온액 전해질 막을 제

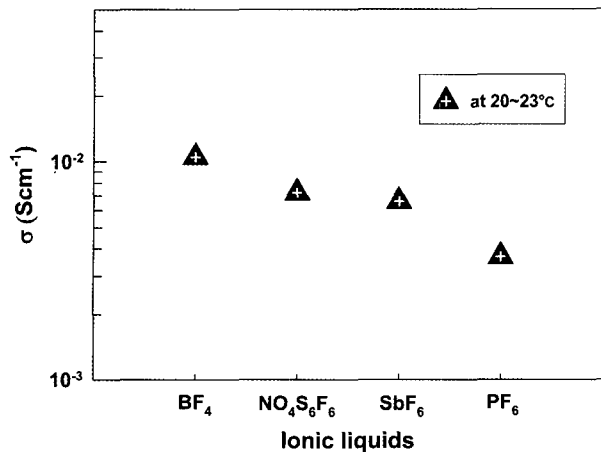


Fig. 5. Ionic conductivity of different ionic liquids (BMImX; X = BF₄, PF₆, NO₄S₆F₆, SbF₆).

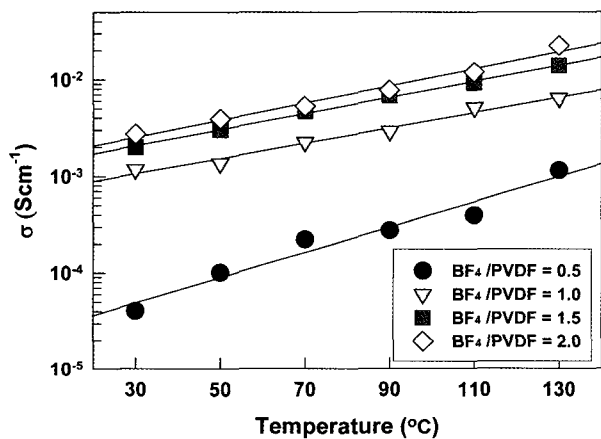


Fig. 6. Ionic conductivity of polymer electrolyte membrane with different ionic liquid (BMImBF₄) contents.

조하여 온도변화에 따른 이온 전도도 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 모든 고정화 이온액 전해질 막은 이온 전도도 셀 측정부 온도가 증가함에 따라 이온전도도 값이 모두 증가하는 동일한 경향을 보였다. 이러한 결과는 막내의 상온 이온액이 온도가 증가함에 따라 점도가 낮아져 mobility ($\mu = q/6\pi\eta r$; q = net charge, r = Stroke's radius, η = viscosity)가 증가되었기 때문에 이온전도도($\sigma = nq\mu$; n = electron concentration) 값이 증가되는 것으로 보여진다. 이와 함께 온도가 증가함에 따라 지지고분자 PVDF의 유동성이 증가해 free volume이 커짐으로써 이온의 움직임이 보다 자유로워져 이온전도도가 증가하는 것으로 보여진다. 상온 이온액 중 BMImBF₄가 포함된 전해질 막이 모든 온도범위에서 가장 높은 이온전도도 값을 보였다. 이는 Fig. 5에서 보는 바와 같이

순수한 상온 이온액에 대한 이온전도도 값을 측정한 결과 본 연구에서 사용한 상온 이온액중 BMImBF₄가 가장 우수한 이온전도성을 갖기 때문이라 보여진다. 따라서 본 연구에서는 상온 이온액으로 BMImBF₄를 사용하여 다음 실험들을 수행하였다.

지지고분자와 상온 이온액의 조성 변화에 따른 이온 전도도 변화를 알아보기 위해 동일한 상분리 조건으로 고정화 이온액 전해질 막을 제조하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 고정화 이온액 전해질 막내의 이온액 조성이 증가하면서 이온전도도는 30°C에서 $4.04 \times 10^{-5} \sim 2.73 \times 10^{-3}$ S/cm, 130°C에서 $1.15 \times 10^{-3} \sim 2.23 \times 10^{-2}$ S/cm의 값을 보여 모든 온도 범위에서 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 고정화 이온액 전해질 막내의 이온액 조성이 증가해 이온 전도성 매개체 수가 증가되었고, 상온 이온액이 막내에서 가소제 역할을 함으로써 이온전도가 용이해져 이온전도도 값이 증가하는 것으로 관찰되어진다. 이러한 결과들을 통해 고정화 이온액 전해질 막은 상온 이온액을 매개체로 이온전도가 이루어진다는 것을 확인 할 수 있었다.

3.3. SiO₂ 첨가에 따른 이온전도도 거동 및 안정성 비교

PEMFC의 막전극접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)는 수소의 leak를 막고 전극과의 접촉을 좋게 하기 위해 양전극사이에 전해질 막을 위치시킨 후 고온고압에서 제조하게 된다. 본 실험에서 사용된 고정화 이온액 전해질 막의 경우 기체 투과 실험에서는 10 kg/cm² 이상의 압력에서도 이온액 유실 없이 장시간 성능이 유지되었고 전극과 고정화 이온액 막의 접촉성도 뛰어나다. 하지만 고정화 이온액 전해질 막은 rubbery한 특성을 갖고 있기 때문에 막 양단에 가해지는 압력으로 인해 이온액이 유실되는 문제가 있어 이를 보완하기 위해 고정화 이온액 전해질 막에 무기물을 첨가하고 그에 따른 안정성 실험을 실시하였다.

본 연구에서는 압력에 의한 이온액 유실을 방지하고 지지고분자인 PVDF와 이온액 간의 친화도를 증가시켜 안정성을 높이기 위해 무기체인 10 nm 크기의 silicon dioxide (SiO₂)를 filler로 첨가하였다. PVDF와 이온액 BMImBF₄를 동일한 조성(W_i/W_p = 1.5)하에 SiO₂를 지지고분자 PVDF에 대한 질량비로 0.133~0.300까지 첨가하였다. SiO₂의 조성 변화에 따라 제조된 고정화 이온액 전해질 막의 이온전도도 값은 Fig. 7에 나타내었다. 막내에서 SiO₂의 양이 증가함에 따라 이온액의

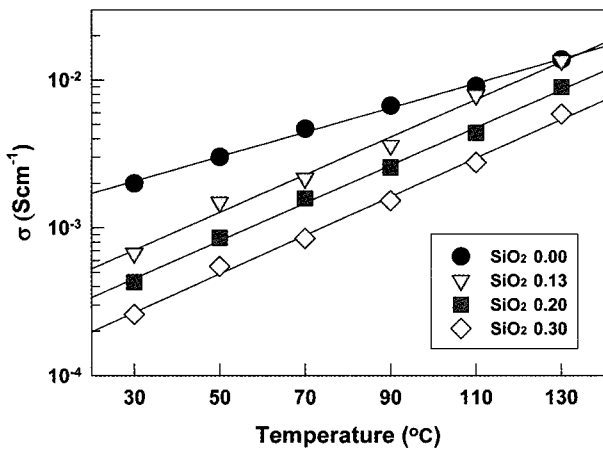


Fig. 7. Ionic conductivity of SILEMs with different SiO₂ contents.

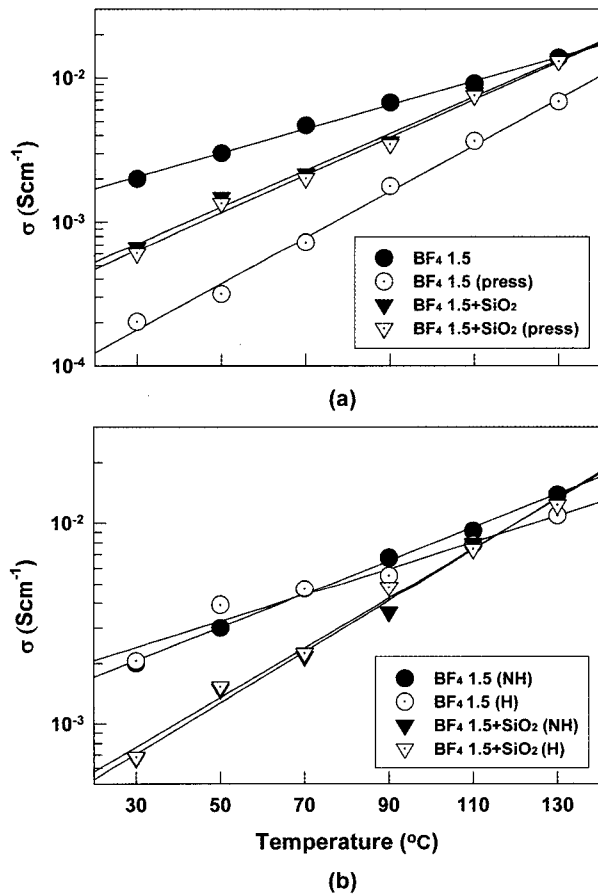


Fig. 8. Effect of SiO₂ to the mechanical strength (a) and the water stability (b) of the SILEMs (H = humidification, NH = non-humidification).

mobility가 감소하고 이온의 이동경로가 길어져 이온전도도는 감소하는 것으로 관찰되었다. 반면, 고정화 이온

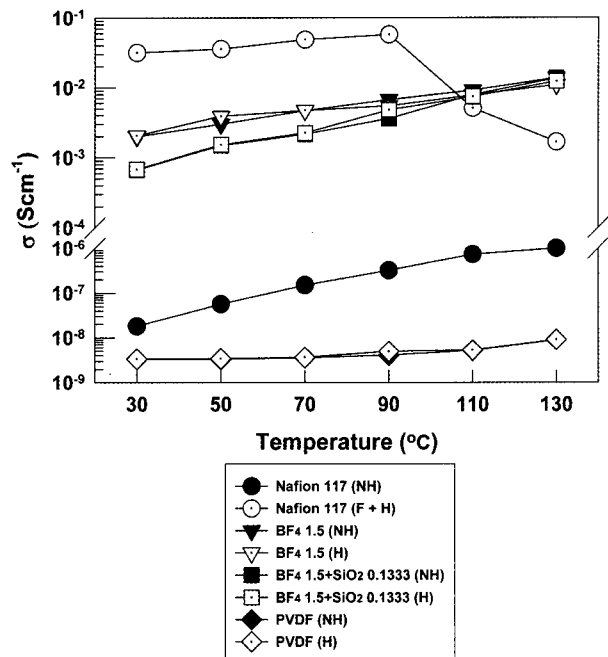


Fig. 9. Ionic conductivities of various polymer electrolyte membranes as a function of temperature. (F + H = full hydration + humidification, H = humidification, NH = non-humidification).

액 전해질 막의 기계적 강도와 수분 안정성 실험을 통해 SiO₂가 고정화 이온액 전해질 막내의 이온액 안정성을 향상시켜 기계적 강도와 수분 안정성이 크게 향상된 것을 알 수 있었다.

Fig. 8에는 SiO₂가 첨가된 고정화 이온액 전해질 막과 첨가하지 않은 고정화 이온액 전해질 막을 filter paper 사이에 넣고 유압 프레스를 이용하여 20 kg/cm² 압력으로 가압한 후 이온전도도를 측정하여 결과를 나타내었다. 그 결과 SiO₂가 첨가된 고정화 이온액 전해질 막의 경우 이온액의 유실 없이 이온전도도 값이 거의 변화가 없었지만, SiO₂를 첨가하지 않은 전해질 막의 경우 이온액이 압력에 의해 유실됨에 따라 이온전도도 값이 감소되는 결과를 얻었다. 따라서 SiO₂가 고정화 이온액 전해질 막의 기계적 강도를 증가시키는 결과를 얻었다. 또한 수분 안정성을 평가하기 위해 가습조건에서 이온전도도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 가습조건에서 실험한 결과 저온에선 수분이 막내로 들어감에 따라 이온전도도 값이 증가하는 결과를 보였지만 고온에서는 수분 증발과 함께 이온액도 함께 유실되어 이온전도도 값이 약간 감소하는 결과를 보였다. 그러나 SiO₂가 포함된 고정화 이온액 전해질 막

의 경우 SiO_2 를 첨가하지 않은 고정화 이온액 전해질 막 경우보다 변화정도가 작아 좀 더 안정적인 것으로 관찰되었으며, 따라서 SiO_2 가 filler로써 고정화 이온액 전해질 막의 안정성을 증진시킬 수 있음을 알 수 있었다.

3.4. Nafion 117과 고정화 이온액 전해질 막의 가습 조건에 따른 이온전도도 거동 비교

Fig. 9에는 PEMFC에 일반적으로 사용되는 과-불소계 고분자 전해질 막인 Nafion[®]과 고정화 이온액 전해질 막의 가습 조건에 따른 이온전도도 거동을 비교하여 나타내었다. 상온 이온액이 포함되지 않은 PVDF 필름을 이용해 가습과 무수 조건에서 측정한 결과 모두 매우 낮은 이온전도도를 보임으로써 이온전도성 매개체가 수분이 아닌 상온 이온액에 의해 이온전도도가 이루어짐을 재확인 할 수 있었다.

Nafion 117 전해질 막의 경우 완전히 hydration시킨 후 초순수를 이용해 가습조건으로 승온시키며 이온전도도를 측정하였다. 또한 이온전도성 매개체인 물을 배제시키기 위해 Nafion 117 전해질 막을 완전히 건조시켜 수분이 제거된 전해질 막을 이용해 무수상태로 동일한 조건하에서 이온전도도를 측정하였다. 가습조건의 Nafion 117 전해질 막의 경우 측정 셀 온도가 증가됨에 따라 이온전도도가 증가하다가 100°C 이상에서는 전해질 막내에서 수분의 증발로 인해 이온전도도가 급격히 감소되는 결과를 보임으로써 100°C 이상에서 사용할 수 없다는 것을 확인할 수 있었다. 무수조건의 Nafion 117 전해질 막의 경우 온도가 증가함에 따라 이온전도도가 증가하는 경향을 보이나 실험을 수행한 온도범위에서 전체적으로 매우 낮은 값을 나타내었다.

반면, 모든 고정화 이온액 전해질 막은 이온 전도성 매개체인 수분 없이도 이온전도가 이루어짐에 따라 무수조건하에서 상온 이온액의 이용 가능성과, 이온액 유실 없이 130°C 까지 이온전도도가 증가함에 따라 고온용 PEMFC로의 응용 가능성을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

지시 고분자인 PVDF와 상온 이온액을 이용해 1, 2차 상분리 과정을 통해 상온 이온액이 풍부한 상과 폴리머가 풍부한 상으로 상분리시킴으로써 안정적인 고정화 이온액 전해질 막을 제조 할 수 있었다. 고정화

이온액 전해질 막을 무수상태로 30°C 에서부터 130°C 까지 승온시키며 이온전도도를 측정한 결과 온도가 증가함에 따라 막내에서 상온 이온액은 mobility가 증가되어 이온전도도 값이 증가하는 결과를 얻을 수 있었고, 또한 BMImBF₄ 이온액이 담지된 전해질막이 가장 우수한 이온전도도 값을 보였다. 이와 함께 상온 이온액 조성 증가에 따른 이온전도도 값을 측정한 결과 상온 이온액의 함량이 증가되면서 이온전도도 값이 증가하는 것을 관찰할 수 있었고, BMImBF₄/PVDF = 2 (W_i/W_p)에서 최고 2.23×10^{-2} S/cm 값을 보였다. 무기첨가제로 SiO_2 의 첨가는 고정화 이온액 전해질 막의 이온전도도를 감소시켰지만 고정화 이온액 전해질 막 기계적 강도와 수분 안정성이 증가되는 결과를 얻을 수 있었다.

무수상태에서 이온전도가 이루어지는 고정화 이온액 전해질 막은 100°C 이상에서도 이온액의 유실 없이 이온전도성을 유지하였고 상온에서부터 130°C 까지 온도 증가에 따라 이온전도도가 증가함에 따라 고온용 PEMFC로 활용 가능성을 확인할 수 있었다. 따라서 앞으로 이온전도도가 더 높은 상온 이온액을 이용할 경우 더 우수한 성능을 지닌 고정화 이온액 전해질 막을 개발할 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. K. Sopian and W. R. Wan Daud, "Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells, Wan Daud", *Renewable Energy*, **31**, 719 (2006).
2. 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).
3. S. L. Chen, A. B. Bocarsly, J. Benziger, "Nafion-layered sulfonated polysulfone fuel cell membranes", *J. Power Sources*, **152**, 27 (2005).
4. 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).
5. 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).
6. C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, “Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells”, *J. Power Sources*, **103**, 1 (2001).
 7. O. Savadogo, “Emerging membranes for electrochemical systems Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications”, *J. Power. Sources*, **127**, 135 (2004).
 8. R. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, *et al.*, “A polymer electrolyte for operation at temperatures up to 200°C”, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 46 (1994).
 9. S. Malhotra, R. Datta. “Membrane-supported non-volatile acidic electrolytes allow higher temperature operation of proton-exchange membrane fuel cells”, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 23 (1997).
 10. G. Alberti, M. Casciola, R. Palombari, “Inorgano-organic proton conducting membranes for fuel cells and sensors ant medium temperature”, *J. Membr. Sci.*, **172**, 233 (2000).
 11. Q. Li, R. He, J. A Gao, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum, “The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200°C”, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 1599 (2003).
 12. S. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson, M. D. Guiver, and S. Kaliaguine, “Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications”, *J. Membr. Sci.*, **173**, 17 (2000).
 13. J. S. Wainright, J.-T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, and M. Litt, “Acid-doped polybenzimidazoles : A new polymer electrolyte”, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 121 (1995).
 14. P. Staiti, F. Lufano, A. S. Arico, E. Passalacqua, and V. Antonucci, “Sulfonated polybenzimidazole membranes- preparation and physico-chemical characterization”, *J. Membr. Sci.*, **188**, 71 (2001).
 15. A. Schechter and R. F. Savinell, “Imidazole and 1-methyl imidazole in phosphoric acid doped polybenzimidazole, electrolyte for fuel cells”, *Solid State Ionics*, **147**, 181 (2002).
 16. M. A. Navarra, S. Panero, and B. Scrosati, “Novel, ionic-liquid-based, gel-type proton membranes”, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **8**, 324 (2005).
 17. R. F. Souza, J. C. Padilha, R. S. Goncalves, and J. Dupont, “Room temperature dialkylimidazolium ionic liquid-based fuel cells”, *Electrochem. Commun.*, **5**, 728 (2003).
 18. H. J. Lee, J. S. Lee, B. S. Ahn, and H. S. Kim, “Technology trend in ionic liquids”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 595 (2005).
 19. P. H. Choi, B. S. Kim, J. M. Lee, C. U. Kim. K. K. Koo, and S. H. Lee, “Gas permeation properties of the novel supported liquid membrane prepared by phase separation technique”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 99 (2004).