

## Nafion-ORMOSIL composite을 이용한 methanol permeability의 개선

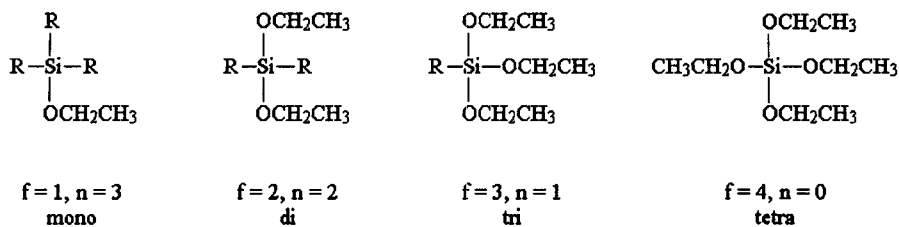
김여진, 최원춘, 우성일\*, 홍원희\*  
한국과학기술원 생명화학공학과

### 서론

직접 메탄올 연료전지는 수소 개질 없이 메탄올을 직접 연료로 사용하는 차세대 연료 전지이다. 고분자 전해질 연료 전지나 직접 메탄올 연료 전지는 전해질로 고분자 막을 사용하는데, 보통 이들은 고정된 음이온을 가지고 있어 양이온이 음극에서 양극으로 이동하도록 한다. 대표적으로는 perfluorosulfonated 고분자 계열의 Nafion이 상용화되어 많이 사용된다. 직접 메탄올 연료 전지용 고분자 전해질은 좋은 양이온 전도성 이외에도 추가적으로 메탄올의 음극에서 양극으로의 이동을 막는 역할을 해야 한다. 메탄올은 연료로 주입되어 물과 더불어 고분자 전해질을 통과하여 양극으로 이동하는데 이는 혼합 전위차(mixed potential)현상을 일으켜 전지 성능을 크게 떨어뜨린다. 특히 상용으로 사용되는 Nafion의 경우 높은 메탄올 투과성을 보이므로 개선이 요구된다. Nafion은 탄화수소 주사슬에  $SO_3^-$ 기가 고정되어 있으며 이로 인하여 수화된 Nafion의 경우 친수 영역과 소수 영역 사이의 강한 상 분리가 일어난다. 이 상 분리에 의해 발생하는 채널을 통해 수화된 양이온이 이동하므로 높은 양이온 교환성을 보이는 반면, 동시에 물과 메탄올이 용이하게 통과할 수 있는 통로를 제공하는 역할을 하게 된다

따라서 본 연구에서 organically modified silicate(ORMOSIL)을 이용하여 Nafion의 methanol permeability를 개선하고 hydration 상태에서의 급격한 팽창에 따른 morphology 변화를 개선하였다.

ORMOSIL monomer는 Si와 같은 metal core에 reactive alkoxy groups이 연결되어 있는 형태로 되어 있다. 이러한 monomer들을 사용하여 제어된 pore 크기를 갖는 hybrid material을 만들 수 있다.



위의 그림에서 n 는 silicon molecule 에 연결되어 있는 organic group 의 수 f 는 reactive alkoxy group 의 수이다. 즉 f 의 수에 따라 silica gel 의 connectivity 가 증가하며 반면 n 의 수와 성질에 따라 silica gel 의 소수성과 친수성을 조절하거나 특정 function 을 도입하는 것이 가능하다.

## 실험

Nafion은 다음과 같은 전처리 과정을 거친다. 10 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution 에 Nafion을 1hr 동안 80°C에서 세척한 뒤, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10wt% solution에 80°C로 1hr 동안 가열하여 H<sup>+</sup> form으로 완전히 전환한다.

일정의 organic silane coupling agent와 TEOS을 alcohol 용액과 섞은 뒤 silane에 포함된 -OH 기와 같은 mole 비의 water를 첨가한다. diethoxydimethylsilane (DEDMS), vinyltriethoxysilane (TEVS), Diethoxydiphenylsilane (DEDPS), Triethoxysilylpropyl-isocyanate (TECS) 를 silane agent로 사용하였다.

Nafion membrane을 용액에 담근 뒤에 sonication하여 용액을 Nafion 내부로 함침시킨다. 함침된 solvent의 evaporation 온도를 조절하여 Nafion membrane의 morphology를 유지하면서 gelation을 진행한 뒤 140 °C 이상에 1hr 동안 gelation을 완료시킨다.

Silane monomer 용액의 Sorption시간을 조절하여 간단히 membrane 내부의 ORMOSIL 양을 조절할 수 있으며 ORMOSIL의 양과 종류에 따라 solvent sorption, methanol permeability, proton conductivity를 측정하였다.

## 결과

Organic alkyl group이 포함된 silane monomer로는 TEOS, TEOS-DEDMS, TEOS-TEVS, TEOS-DEDPS를 사용하였다.

TEOS를 제외한 나머지 silane monomer solution의 경우 membrane에 sorption 되는 양이 시간에 따라 평형에 도달하며 최대 sorption 시점에서도 membrane의 flexibility가 유지된다. TEOS의 경우는 sorption 양이 40 wt% 이상 증가하면 membrane이 brittle 해진다.

solvent sorption은 composite된 gel의 양이 증가할수록 감소한다. methanol permeability는 nafion의  $2.6 \times 10^{-6}$ 에 비해 gel의 양이 증가할수록 크게 감소한다. Conductivity는 Nafion(0.017S/cm at 20°C)과 거의 비슷한 order의 값을 유지한다.

Water-sorption 양은 사용된 organo-silane coupling agent의 organic moiety의 수(R)에 영향을 강하게 받는다. 즉 membrane에 형성된 gel에 organic group이 포함된 수가 많을수록 Nafion 내부에 nanochannel을 막는 gel의 소수성이 증가한다.

methanol sorption의 양은 소수성이 증가하였음에도 불구하고 형성된 gel의 connectivity가 가장 높은 TEOS의 경우가 가장 작았다. 이는 connectivity가 클수록 형성되는 pore의 크기가 작기 때문으로 볼 수 있다.

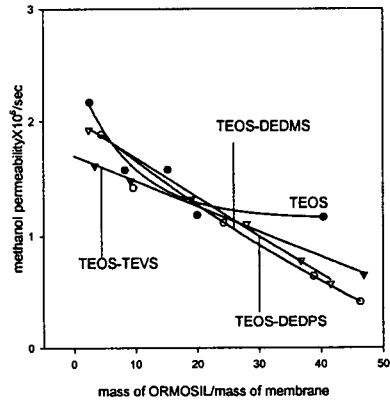
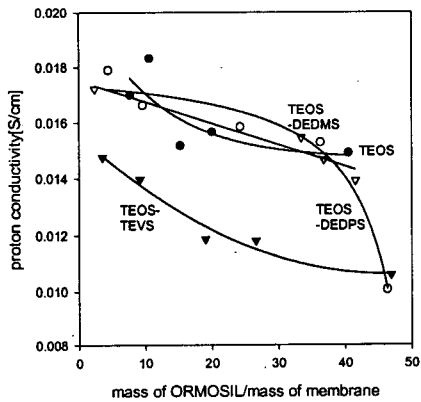
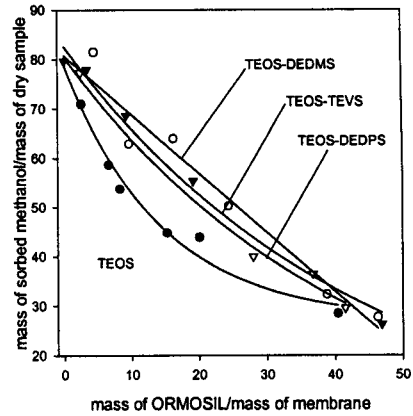
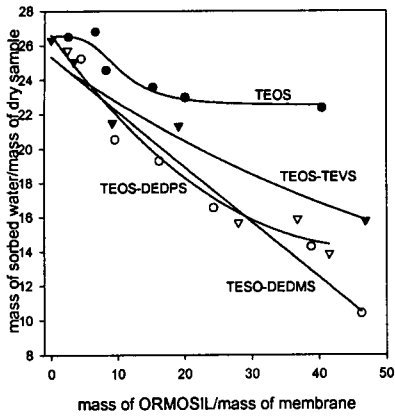
그러나 methanol permeability와 proton conductivity는 methanol sorption이나 water sorption 어느 한 쪽의 경향성을 따르지 않는다.

TEOS의 gel의 양이 일정이상 늘어나면 methanol permeability가 줄어들지 않는 반면, gel의 organic group의 수가 증가하면 gel의 양이 증가할수록 큰 permeability의 감소를 보인다.

Proton Conductivity는 TEOS-TEVS system의 경우가 TEOS에 비해 전체적으로 감소하며, TEOS-DEDMS system은 threshold behavior를 보인다.

## 토론

Nafion-ORMOSIL composite을 통해 Nafion의 methanol permeability와 conductivity를 개선하였으며 Composite의 양과 pore, 소수성에 의해 Nafion의 성질을 조절하는 것이 가능하다.



### 참고문헌

1. Baradie B, Dodelet JP and Guay D, Journal of electroanalytical chemistry, 489, 101, 2000
2. Deng Q, Moore RB and Mauritz KA, Journal of applied polymer science, 68, 747, 1997

### Acknowledgements

본 연구는 한국과학재단 지정 초미세화학공정시스템 연구센터와 산업기술평가원의 산업기반기술개발사업(삼성 종합기술원, LG 화학, 한국타이어, 한국전지, 해송 P&C)의 지원으로 진행되었습니다.