

DMFC용 PVdF/SPEEK/TiO<sub>2</sub> 하이브리드 막의 수분함량과 메탄올 전이현상

유선경, 김한주, 김영재\*, 박수길  
충북대학교, 새한에너지\*

Liquid uptake and Methanol Transport Behaviour of PVdF/SPEEK/TiO<sub>2</sub> Hybrid Membrane for DMFC

Sun-Kyung You, Han-Joo Kim, Young-Jae Kim\*, Soo-Gil Park  
Chungbuk National University, Saehan Energetch\*

**Abstract** - A series of inorganic-organic hybrid membranes were prepared with a systematic variation of titanium dioxidenanoparticles content. Their liquid uptake, methanol permeability and proton conductivity as a function of inorganic oxide content were investigated. The results obtained show that the inorganic oxide network decreases the proton conductivity and liquid uptake. It is also found that increase in inorganic oxide content leads to decrease of methanol permeability. In terms of the morphology, membranes are homogeneous and exhibit a good adhesion between inorganic domains and the polymer matrix. The properties of the composite membranes are compared with the standard nafion membrane.

1. 서 론

현대산업의 발전함에 따라 연료전지는 일상에서 사용하는 기본적인 에너지 단계로 발전되고 있다. 그 중에서도 직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)는 친환경적인 연료전지로서 연료의 취급이 용이하고 운전온도가 낮아서 초소형화가 가능하여 그 가치가 증대되고 있다. 이에 따라 직접 메탄올 연료전지의 대한 연구는 연료전지의 전극이나 Membrane, 촉매에 대한 세부적인 사항에 대해 발전하고 있다. 직접 메탄올 연료전지 막으로써 Nafion은 전도성이 좋다는 장점 이외에 작동온도의 제한성과 낮은 기계적 강도, 열적 안정성의 저하, 비싼 가격, Methanol crossover가 있다. 가장 큰 문제점인 Methanol crossover는 고농도의 메탄올을 사용할 경우 연료와 공기 사이에서 일어나는 반응 감소 효과가 발생하여 출력이 감소되고 연료가 낭비되며 cathode를 극산화시켜 에너지 효율과 전체 사용 전력이 줄어든다. 이로 인해 새로운 고분자 전해막으로써 기계적 강도와 열적 안정성이 좋은 PEEK (poly ether ether ketone)을 설폰화시켜 SPEEK (sulfonated poly ether ether ketone)으로 낮은 전도성을 보정해 주었다. 그러나 sulfonation으로 생성되는 Acidic group으로 인해 liquid uptake이나 Membrane weeks를 증가하게 된다. 이는 PVdF를 첨가하여 그 효과를 감소시킬 수 있다. 본 연구에서는 TiO<sub>2</sub>를 첨가하여 (0, 2.5, 5, 7.5, 10wt.%) 메탄올 투과도와 liquid uptake 및 프로톤 전도도의 변화를 측정하였다.

2. 실험

2.1 시약

Poly(ether ether ketone)(PEEK 450 PF)은 Victrex®. Ti(OiPr)<sub>4</sub>을 사용하였고 설폰화제의 진한 황산(순수한 95~98%)은 구입하여 사용하고, PVdF계열의Poly

(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP)를 사용하였다. 용매 N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)는 법인 Aldrich Chemical을 사용하였다. TiO<sub>2</sub> 제작은 ethanol과 titanium isopropoxide을 사용하여 제작하였다.

2.2. SPEEK(sulfonated poly ether ether ketone)의 제조

먼저 구입한 PEEK 12g을 100℃에서 24시간 건조시킨 다음 진한 황산 200ml에 55℃에서 24시간 동안 교반하여 용해시키는데 이때의 DS(Degree of sulfonation)은 57%이다. 용해된 용액을 얼음물에 첨가하면 하얀 침전이 생기게 되는데 이 침전물을 증류수로 수차례 세척하면서 pH가 중성이하가 되면 침전물을 건조시킨다. 생성된 SPEEK를 1차로 실온에서 24시간 건조시킨 후 50℃에서 3시간, 70℃에서 3시간 135℃에서 7시간을 차례로 건조시킨다.

2.3. TiO<sub>2</sub>의 제조

본 연구에서 사용된 TiO<sub>2</sub>는 sol-gel공정을 도입하여 물과 ethanol을 1대1의 비율로 혼합하고(total 100ml) 질소가스를 주입하면서 교반 시킨다. 여기에 Titanium isopropoxide 8ml과 ethanol 92ml를 혼합하여 만든 용액을 천천히 부어주면서 교반한다. 이 교반된 용액은 filtering 후 건조시켜 100nm의 size로 제작한다.

2.4. Membrane의 제조

먼저 차례로 건조시킨 SPEEK와 동일한 양의 PVdF-HFP를 넣고 NMP에 용해시켜 24시간 정도 교반한다. 교반된 용액은 SPEEK를 기준으로 TiO<sub>2</sub>의 wt.%(0, 2.5, 5, 7.5, 10wt.%)를 달리하여 150분간 sonication해주어 TiO<sub>2</sub>의 입자가 용액 안에 고르게 분산되게 한다. 세가지 물질이 섞인 혼합용액은 유리판에 퍼주어 실온에서 24시간 동안 건조 시킨 후 70℃에서 5시간, 100℃에서 5시간 120℃에서 over night시킨다.

2.5. 분석 방법

Membrane의 형태를 알아보기 위하여 JEOL 6400F 장치를 이용해 SEM을 측정하고, PEEK에서 SPEEK로의 구조적 변화를 알아보기 위해 FT-IR을 측정한다. Membrane의 수분흡수 능력을 알아보기 위하여 water swelling을 측정하는데 membrane을 1cm×1cm로 120℃정도에서 24시간 건조시킨다. 후에 19℃의 이온수를 이용해 membrane에 충분히 수분이 흡수되도록 담궈준다. 24시간 후에 표면의 수분을 티슈로 제거한 후 무게를 다시 잰다. 본 테스트는 3번 이상 측정하여 평균값을 이용한다. 메탄올 투과도는 실온에서 1M의 메탄올로 측정한다. 본 실험 측정 전에 샘플을 실온의 이온수에 3일 동안 담가둔다. 프로톤 전도도는 AC 임피던스를 10-10<sup>7</sup> Hz 사이의 진동수와50- 500mV의 전압으로 교류시켜 측정한다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Membrane의 표면 관찰

본 연구에서 얻어진 membrane의 두께는 일관적으로 50 $\mu$ m정도를 나타내었다. Fig. 1.에서 보는 바와 같이 (a)는 SPEEK과 PVdF만 첨가된 즉, 고체산화물인 TiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 membrane의 형태이고 (b)~(e)는 TiO<sub>2</sub>의 함량을 점차 증가 시킨 형태의 membrane이다. 참고적으로 (f)의 12.5%의 TiO<sub>2</sub>함량을 가진 membrane의 표면도 관찰하였다. 아래의 사진을 전체적으로 보게 되면 TiO<sub>2</sub>의 함량이 증가함에 따라 membrane의 표면에 TiO<sub>2</sub>가 동질적으로 밀집되어 더 넓은 분포됨을 알 수 있다.

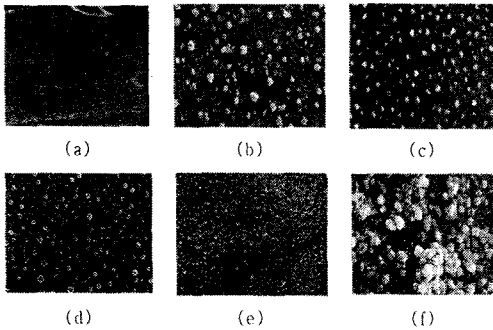


Fig. 1. Scanning electron micrograph of PVdF/SPEEK/TiO<sub>2</sub> composite membrane. (a)0.0% TiO<sub>2</sub>, (b)2.5%,(c)5.0%, (d)7.5%, (e)10.0%,(f)12.5%

#### 3.2. SPEEK의 구조분석

PEEK에서 SPEEK로의 구조적 변화를 알아보기 위해 FT-IR을 측정하였다. Fig. 2.에서 보는바와 같이 3 500~3000(cm<sup>-1</sup>) 피크사이에서 acidic group을 확인할 수 있었고, 1500~1000(cm<sup>-1</sup>) 피크 사이에서는 선풀화됨을 알 수 있었다. 아래의 그림은 PEEK에서 SPEEK로의 구조변화를 구조적으로 표현한 것이다. 벤젠기 말단에 acidic group의 생성을 통해 sulfonation됨을 확인할 수 있다.

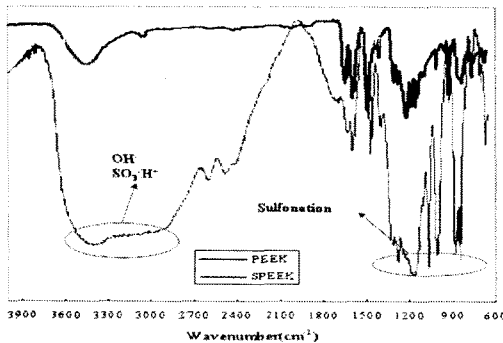


Fig. 2. FT-IR of PEEK & SPEEK

#### 3.3. 흡습성 비교

혼성 membrane과 Nafion 115의 차이는 Fig. 3.에 나타내었다. liquid uptake의 결과는 아래의 식(1)을

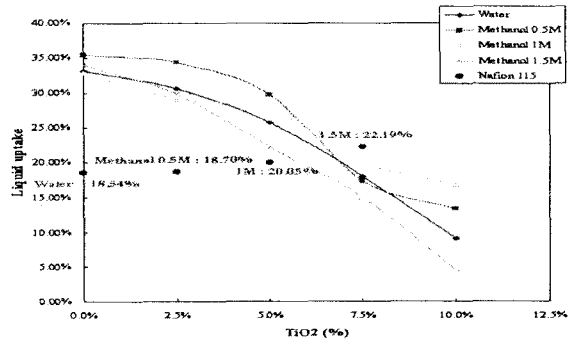


Scheme 1

이용하여 구할 수 있다.

$$\text{Liquid uptake} = \frac{(L_{\text{wet}} - L_{\text{dry}})}{L_{\text{dry}}} \times 100 \quad (1)$$

L<sub>wet</sub> 과 L<sub>dry</sub>는 membrane의 건조전과 후의 무게이다. Nafion의 liquid uptake는 20wt.% 전후반이고 혼성 membrane은 Water에 대해서 TiO<sub>2</sub>가 0.0%일 때 18.54%이고 TiO<sub>2</sub>의 함량이 증가함에 따라 비례적으로



감소하여 10.0%가 되었을 때 9.06%로 최저점을 나타내었다. 메탄올에 대한 정도는 농도가 짙어질수록 수분 함유량이 감소하는 양상을 띠었다.

Fig.3. Water uptake of SPEEK/PVdF composite membranes as a function of the TiO<sub>2</sub> weight percentage: (●) Nafion-115 membrane(25 ±5)

(◆) water, (■) Methanol 0.5M, (▲)1M, (X)1.5M) SPEEK/PVdF-TiO<sub>2</sub> composites

Table1. PVdF/SPEEK/TiO<sub>2</sub> 하이브리드 membrane과 Nafion 115의 Liquid uptake.

TiO <sub>2</sub> (%)	Water	Methanol 0.5M	Methanol 1.0M	Methanol 1.5M.
0.0	33.14	35.46	29.97	34.01
2.5	30.62	34.33	29.13	29.83
5.0	25.77	29.73	27.63	22.22
7.5	18.04	17.30	20.04	15.00
10.0	9.06	13.37	16.92	4.54
Nafion115	18.54	18.70	20.05	22.19

#### 3.4. 메탄올 투과도 성능

메탄올 투과도는 Fig. 4.에서 보는바와 같이 TiO<sub>2</sub>의 함량이 증가할수록 메탄올 투과도는 감소하는 경향을 나타낸다. 본 특성은 liquid uptake와 전자 전도 특성과 같이 비례적으로 감소하게 된다. 실온에서 2.32×10<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>/s의 Nafion<sup>®</sup> 115와 비교하면 0.10×10<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>/s~3.33×10<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>/s 사이에서 나타나는 것으로 보아 메탄올 투과도에 대한 테스트는 더 효과적임을 나타내었다.

#### 3.5. 전자 전도 특성

Fig. 5.는 혼성 membrane에 TiO<sub>2</sub>를 혼합시킨 효과를 보여준다. 프로톤 전도도는 TiO<sub>2</sub>의 함량이 증가할수록 기존의 고분자 전해 membrane으로서의 수치보다 적게 측정되었다. 이는 TiO<sub>2</sub>의 함량이 증가 할수록 높은 저항을 받기 때문이다.

연구 및 충북대학교 부설 유비쿼터스 바이오정보 연구센터의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

[참고 문헌]

[1] Hun Sang Cheon, Min Oh, and Seong Uk Hong, *J. Membrane* Vol.13, No.1 March, 47-53 2003  
 [2] Jeongdon Kwon, Changjin Lee, Yongku Kang, *J. Korea Electrochemical Society* Vol. 7. No. 2. 89-93 2004  
 [3] V.S. Siva, B. Ruffmann, H. Silva Y.A. Galleo, A. Menes, L.M Madeirab, S.P. Nues, *J. of Power Sources* 140 34-40 2005  
 [4] M.H. Oh, Y.S. Yoon, S.G. Park *J. Electrochem Acta* 50 777-780 2004  
 [5] V. Baglio, A.S. Aricò, A. Di Blasi, V. Antonucci, P.L. Antonucci, S. Licocchia, E. Traversa and F. Serraino Fiory. *Electrochimica Acta*, 50 1241. 2005  
 [6] Lei Li, Li Xu and Yuxin Wang, *Mater. Lett.* 57, 1406.2003  
 [7] Suzhen Ren, Chennan Li, Xinsheng Zhao, Zhimo Wu, Suli Wang, Gongquan Sun, Qin Xin and Xuefeng Yang., *J.Membr. Sci.*, 247, 59. 2005

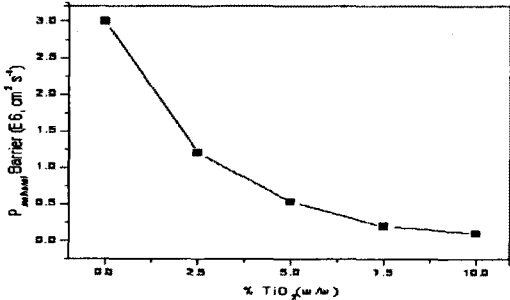


Fig. 4. Methanol permeability of PVdF/SPEEK composite membranes as a function of the TiO<sub>2</sub> weight percentage

Table2, 메탄올 투과도 성능과 전자 전도 특성

TiO <sub>2</sub> content (wt.%)	메탄올 투과도 성능 (E6cm <sup>2</sup> /s) - Fig.4.	전자 전도 특성 (E2s/cm) - Fig.5.
0.0	3.00	1
2.5	1.20	0.52
5.0	0.52	0.19
7.5	0.19	0.05
10.0	0.10	0.01
Nafion 115	2.32	0.82

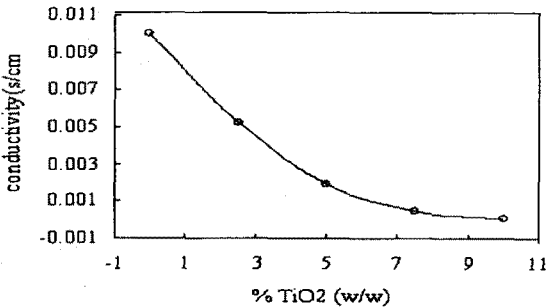


Fig.5. Proton conductivity of PVdF/SPEEK composite membranes as a function of the TiO<sub>2</sub> weight percentage.

4. 결 론

설폰화된 PEEK (sulfonated poly ether ether ketone) 에 PVdF와 TiO<sub>2</sub> 첨가에 따른 liquid uptake와 methanol permeability의 특성을 조사하였다. TiO<sub>2</sub>의 함량이 증가함에 따라 각각의 양도 비례적으로 감소함을 보였다. Liquid uptake와 methanol permeability의 성능이 향상됨에 따라 DMFC의 고분자 전해 막으로의 사용은 유용할 것으로 보인다. 그러나 proton conductivity가 떨어지는 문제점은 TiO<sub>2</sub>의 특성상 전도도가 낮으므로 낮은 전도성을 보전해주는 전도성 물질의 첨가가 필요할 것으로 보인다.

앞으로의 연구방향은 전도성을 향상 시킬 수 있는 물질을 찾거나 제조하는 것에 중점을 두어 더욱 효과적으로 DMFC용 membrane으로 사용할 수 있도록 하는 것이 앞으로의 과제이다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의