

설폰화 폴리설폰을 이용한 직접메탄올연료전지용 이온교환막의 제조 및 특성 연구

신 현 수 · 이 충 섭 · 전 지 현 · 정 선 영 · 임 지 원[†] · 남 상 용*

한남대학교 공과대학 화학공학과 · [†]국립경상대학교 공과대학 고분자공학과
(2002년 10월 7일 접수, 2002년 11월 18일 채택)

Preparation and Characterization of Ion Exchange Membrane for Direct Methanol Fuel Cell(DMFC) Using Sulfonated Polysulfone

Hyun Su Shin, Choong Sup Lee, Ji Hyun Jun, Sun Young Jung, Ji Won Rhim[†], and Sang Yong Nam*

Department of Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 306-791, Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

(Received October 7, 2002, Accepted November 18, 2002)

요 약 : 직접메탄올연료전지에 사용가능한 이온교환막을 개발하기 위하여 본 연구에서는 폴리설폰을 설폰화시켜 양이온교환막을 제조하였고 그에 대한 특성을 150℃에서 열처리 전과 후를 통해 메탄올 투과도, 이온전도도, 이온교환용량 그리고 함수율 등에 대하여 평가하였다. 폴리설폰 고분자의 단량체와 설폰화제의 몰비가 1.4일 때 메탄올 투과도는 $2.87 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (열처리 안함), $1.52 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (열처리함)과 이온전도도는 $1.10 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ (열처리안함), $0.87 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ (열처리함)을 각각 보여 주었다. 그 이후의 몰비에서는 거의 증가하지 않았으며, 이러한 경향은 함수율과 이온교환용량에서도 같은 경향을 보여주었다.

Abstract : In order to develop the ion exchange membranes which would be used in direct methanol fuel cell (DMFC), the polysulfone polymer was sulfonated using chlorosulfonic acid (CSA) and trimethylchlorosilane(TMCS). It has been characterized in terms of ion conductivities, methanol crossover, swelling degree and ion exchange capacities for the heat untreated and treated membranes at 150℃. Typically, the methanol permeability and ion conductivity at the mole ratio of 1.4 between polysulfone repeating unit and sulfonating agents showed $2.87 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (without heat treatment), $1.52 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (with heat treatment) and $1.10 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ (without heat treatment), $0.87 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ (with heat treatment), respectively. After the mole ration of 1.4 both values indicated mild increase.

Keywords : direct methanol fuel cell, cation exchange membrane, sulfonation polysulfone, methanol permeability, ion conductivity

[†] 주저자(e-mail : jwrhim@mail.hannam.ac.kr)

1. 서 론

고분자전해질 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 고분자막을 전해질로 사용하여 전지로서의 특성이 높고 출력 에너지밀도가 큰 특징이 있기 때문에 전기자동차의 배터리를 대체하는 수송용 동력원을 비롯하여 이동 및 비상용 전원, 현지설치형 전원, 군사용 전원 등으로 연구 개발을 활발히 진행하고 있다. 그러나 이 전지는 수소를 연료로 사용하기 때문에 일반 연료로부터 수소 연료를 만들어 주는 연료개질기 또는 순수수소 저장 설비가 별도로 필요하다. 이러한 부가설비가 필요 없는 직접메탄올 연료전지(Direct methanol fuel cell, DMFC)는 물/메탄올 혼합액체를 연료로 사용하며, 연료의 취급이 용이하고 운전온도가 낮기 때문에 초소형화가 가능하다. DMFC는 이와 같은 장점으로 인하여 극한 상황에 대한 적응성이 뛰어나지 못하고 폐기 시 환경공해 물질이 되는 1차 및 2차 배터리를 대체하기 위한 최적동력원으로 주목을 받고 있다. 최근의 연구보고에 의하면 DMFC를 이용하여 휴대용 전화기를 대기신호 상태에서 몇 주일 동안 켜놓을 수 있고, 니켈-카드뮴 배터리보다 50배의 긴 수명을 가질 수 있는 배터리 대체 연료전지의 개발을 예고하고 있다[1].

그러나 기존의 고분자전해질 연료전지에 비해 현재까지 연구된 DMFC에서의 주된 문제점은 전력밀도가 기존의 연료전지 시스템에 비해 낮다는 것과 막-전극 접합체(membrane-electrode assembly)에 사용되고 있는 Nafion과 같은 기존의 고분자 전해질막이 DMFC의 운전조건에 최적화 되지 않았으며, 상업적으로 이용할 만한 경제적인 고분자전해질막이 전세계적으로 개발되지 않고 있다는 점에 있다. 또한 기존의 고분자전해질막을 DMFC에 사용하는데 있어 주된 문제점이 되는 것은 연료가 되는 메탄올이 상당량 anode에서 cathode로 고분자전해질막을 투과하여 cathode 전극과 상호반응을 일으키는 것이다. 이러한 상호반응으로 인해서 cathode전위가 감소하며 전지전압의 손실이 발생하게 된다[2]. 따라서 DMFC 성능을 개선시키기 위한 연구의 주된 영역은 고분자 전해질막에 있으며 이온전도도 및 methanol crossover에 대한 영향을 최소화시킬 수 있는 소재개발이 우선적으로 요구되는 실정이다. DMFC 원리 및 이에 사용가능한 양이온교환막에 대하여 참고문헌 3과 4

에 자세히 나와 있다.

폴리설펜은 한외여과와 기체분리 공정에서 높은 기계적 물성과 좋은 성능으로 많이 이용되어져 왔으며, 특히 화학적 안정성으로 인해 한외여과와 역삼투막 공정에서 투과성 개선을 위한 설펜화 연구가 이루어졌다[5]. Ohya 등[6]은 PSf과 폴리페닐렌설펜화이드설펜(polyphenylenesulfidesulfon)과의 공중합체로 양이온교환막을 제조하였으며, Kerres 등[7]은 PSf-SO₃H 과 PSf-SO₂H를 가교시킨 블렌딩 막을 제조하여 고분자전해질막으로서의 특성 평가 실험을 수행하였으며, 또한, Kerres 등[8]도 dihalogenoalkanes를 이용한 alkylation에 의한 가교된 PSf-SO₃H와 PSf-SO₂H 이온교환막을 제조하여 그 특성을 평가하였다. Koter 등[9]은 HCl, NaCl, KCl 용액에서 설펜화된 PSf 막에 대하여 연구하여 이를 Nafion 막과 비교하였다. 또한 Poinsignon 등[10]은 ClSO₃H(CSA), SO₃-complex 그리고 trimethylsilylchlorosulfonate (TMSCS) (CSA와 trimethylchlorosilane(TMCS)의 반응 결과물) 등을 이용한 폴리설펜의 설펜화를 제조하여 고유점도 및 기계적 강도 측정을 통하여 폴리설펜 주사술에 대한 영향을 조사하였다. CSA만을 단독으로 사용했을 경우 점도가 낮아져 폴리설펜의 주사술이 분해됨을 알 수 있었으며, CSA-TMCS의 경우에는 점도가 증가하여 주사술에 영향이 없는 것으로 결론을 맺었다. 또한 김용욱 등[11]도 위의 Poinsignon 등과 유사하게 설펜화 폴리설펜 막을 제조하여 점도 및 열적 측정을 통하여 CSA-TMCS의 고분자 주사술에 대한 영향을 조사하였는데 설펜화 증가에 따라 점도가 약간 감소하는 결과를 얻었다.

따라서 본 연구에서는 설펜화시 CSA의 부식성을 완화시키고 또한 저온(0℃)에서 반응시키던 것을 중간매개질을 사용하여 상온(30℃)에서 반응이 가능하며 부반응을 최소화 할 수 있는 CSA-TMCS 설펜화제를 이용하여 설펜화 폴리설펜이온교환막을 제조하였다. 이 때 설펜기의 치환도를 높이기 위해 고분자 단량체에 대한 설펜화제 CSA-TMCS의 몰비를 증가(1.0~2.0)시키면서 막을 제조하였으며 메탄올투과도, 이온전도도, 이온교환능력 그리고 함수율 등을 측정하여 직접메탄올 연료전지 적용에 가능 여부를 파악하고자 하였다. Ismail 등[12]은 폴리설펜 막에 대한 열처리효과를 80℃~180℃ 까지 20℃ 간격으로 이산화탄소와 메탄 기체에 대하여 조사하였다. 전 온도범위에서 비응축성 기체인 메탄에 대해서는 가

압 압력에 따른 투과도에 대한 영향은 발견되지 않았으며 응축성 기체인 이산화탄소에 대해서도 낮은 온도인 80~120℃까지는 투과도 감소효과는 보였으나 압력에 대해 완만한 증가를 보였다. 특히 열처리 온도가 140 및 160℃에서는 현저한 투과도 감소와 압력에 따른 투과도가 완만한 감소를 나타냄을 보여주었다. 따라서 열처리 통해 막소재의 안정화가 가능한 150℃에서 1시간 동안 처리된 막들에 대하여 특성 조사를 한 후 열처리를 하지 않은 막의 결과와 비교하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 시약

Polysulfone(PSf, Udel P-3500, Amico)은 60℃에서 24시간 이상 건조하여 사용하였다. 설폰화제로는 chlorosulfonic acid(CSA, 99% Aldrich)와 chlorotrimethylsilane(TMCS, 98% Aldrich)를 사용하였다. 용매는 1,2-dichloroethane(DCE, 99% Aldrich)와 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP, 99.5% Aldrich)를 사용하였다. 또한, 그 외의 시약으로 methanol(MeOH, 99.85%, Hayman), HCl(35%, Junsei), NaOH(97%, Aldrich) 그리고 H₂SO₄(95%, Merck)을 사용하였다.

2.2. 설폰화 폴리설폰제조 [11, 13, 14]

건조된 PSf 10 g을 용매인 DCE 100 mL에 12시간 이상 교반하여 용해한다. 설폰화제는 CSA와 TMCS를 몰비 1:1로 혼합하여 제조한다. 준비된 PSf용액에 설폰화제를 고분자의 단량체 몰비에 대하여 1(4.27 g)~2(8.54 g)배까지 0.2(0.854 g)배씩 증가시켜 천천히 투여하여 8시간동안 반응을 시킨 후 MeOH 200 mL을 투여하여 24시간 이상 교반하여 침전시킨다. 침전된 설폰화된 폴리설폰은 초순수와 MeOH를 부피비 1:1로 제조된 세척액으로 24시간 이상 충분히 세척하여 미반응물을 제거한다. 제조된 설폰화 PSf은 60℃에서 24시간 이상 건조 후 진공건조기에서 3일간 건조한다. 이에 대한 반응식은 참고문헌 [11, 13, 14]에 잘 나와 있다.

2.3. 막제조

SPSf을 NMP와 함께 10 wt.% 용액을 제조한다. 제조된 용액은 유리판 위에 Gardner knife를 이용하여 casting한 후 60℃에서 8시간동안 건조하였다. 또한

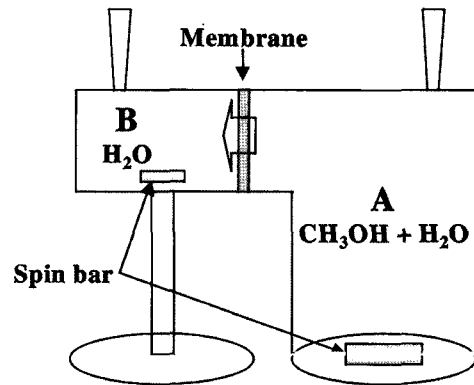


Fig. 1. Diffusion cell for methanol permeability measurement.

일부는 열처리 효과를 알아보기 위하여 60℃에서 8시간 건조 후 150℃에서 1시간 동안 열처리를 하였다. 제조된 막은 초순수에 하루 이상 침적하여 충분히 팽윤된 후 사용하였다.

2.4. 메탄올투과도

메탄올 투과도 실험은 Fig. 1과 같이 Diffusion cell을 이용하여 측정하였다. 2M의 원료시료액이 채워지는 V_A는 실험 중 메탄올이 막을 통하여 초순수가 채워진 다른 쪽 방(V_B= 35 mL)으로의 투과로 인한 농도 변화를 억제하기 위하여 250 mL의 용량으로 제작하였다. 셀의 온도를 유지하기 위하여 셀을 항온수조에 담겼으며 두 방의 균일 용액성을 유지하기 위하여 교반하였다. 두 방 사이에 위치한 막의 유효면적은 7.02 cm²이었으며 메탄올 농도 측정은 Porapak Q 컬럼이 장착된 Gas chromatography (영린 Model 690D)를 이용하였다.

메탄올 투과도는 시간에 따른 농도변화를 측정하여 아래 식의 기울기로부터 계산하였다[15,16].

$$C_B(t) = \frac{AP}{V_B L} C_A(t - t_0)$$

여기서, C_B(t)는 시간 t에서의 chamber B의 메탄올 농도, C_A는 chamber A의 메탄올 농도, V_B는 chamber B의 부피, L은 막의 두께, A는 막의 유효면적, 그리고 P는 permeability이다.

2.5. 이온전도도

이온전도도를 측정하기 위하여 이온전도도 측정

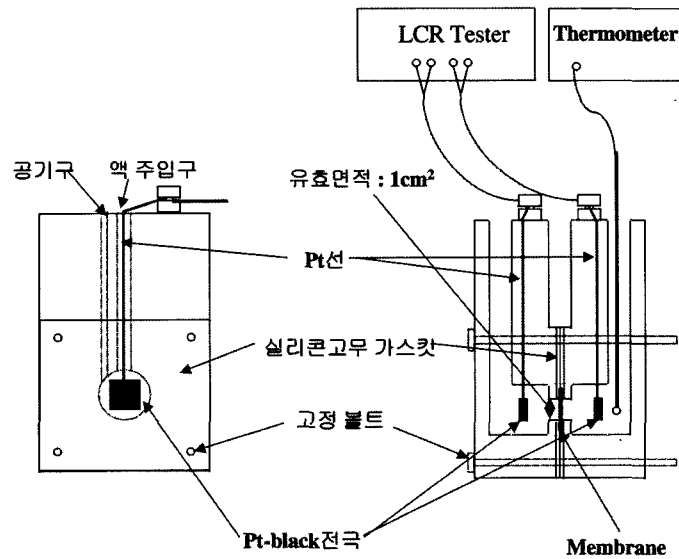


Fig. 2. Schematic diagram of ion conductivity measurement apparatus.

용 셀을 Fig. 2와 같이 제작하였다. 먼저 제조된 막을 물 속에서 하루 이상 침적시킨 후 다시 측정용액인 1M H₂SO₄수용액에 24시간 침적하였다. 준비된 막을 그림과 같이 셀 중앙에 위치시키고 양쪽 방에 1 M H₂SO₄수용액을 채워준 뒤 항온수조 내에서 온도를 평형에 도달하게 하였다. 실험에 사용된 전극은 Pt-black(1×1 cm²)으로 직접 제작하여 사용하였으며, 주파수 1000Hz, 전압 1V에서 LCR Hitester (Reactance Capacitor Resistor tester, Hioki Model 3522)로 전기저항을 측정하였으며(R₁), 그리고 1M H₂SO₄수용액의 저항을 측정하였다(R₂). 막의 전기저항 R은 (R₂-R₁)으로부터 구하였다. 이렇게 구한 막의 저항값을 이용하여 아래의 식으로부터 이온전도도 K 값을 구하였다[17].

$$K = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot S}$$

- where, K = 이온전도도
- ρ = 비저항
- l = 막의 두께
- R = 막의 전기저항
- S = 막의 유효면적

2.6. 이온교환용량(Ion exchange capacity, IEC)

이온교환용량을 측정하기 위해 산염기의 적정반

응을 이용하는 Fisher의 역적정법을 사용하였다. 준비된 시료막을 적당한 크기로 자른 후 무게를 측정하여 0.1 N NaOH 수용액 100 mL에 침적시킨다. 하루 이상 -SO₃H⁺형태가 -SO₃Na⁺형태로 치환되도록 한 후 50 mL를 취하여 0.1 N HCl을 이용하여 NaOH의 감소량을 측정해서 아래의 식으로부터 이온교환용량 값을 구하였다.

$$\text{이온교환용량 (IEC)} = \frac{2 \times (50 \times N_{NaOH} - Y \times N_{HCl})}{g \text{ Membrane}} [meq/g \text{ membrane}]$$

- where, Y : 소모된 HCl의 양
- N_{NaOH} : NaOH의 노르말농도
- N_{HCl} : HCl의 노르말 농도

2.7. 함수물(Water content)

시료막을 준비하여 초순수에 하루이상 충분히 침적한 후 꺼내어 여과지로 표면에 부착한 수분을 빨리 닦아내어 밀폐용기에 넣고 무게를 측정하였다. 이를 10회 이상 반복하여 평균값을 취하였다. 다음으로 이것을 진공건조기에 3일 이상 넣어 수분을 완전히 제거한 후 밀폐용기에 옮겨 다시 무게를 측정하였다. 건조 탈수에 의한 질량 감소량을 건조막 1 g 기준으로 하여 함수율을 구하였다.

$$\text{함수율}(W) = \frac{g \text{ H}_2\text{O}}{g \text{ dry membrane}}$$

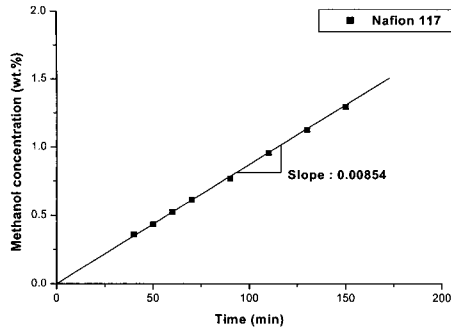


Fig. 3. Diffusion graph of Nafion 117.

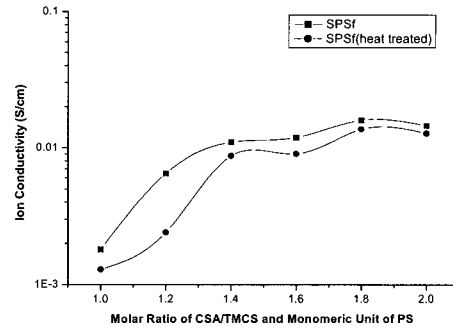


Fig. 5. Ion conductivity vs. sulfonating agent molar ratio at 25°C.

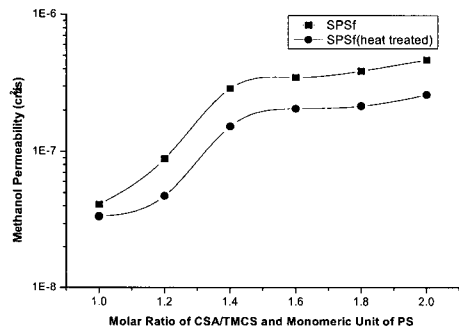


Fig. 4. Methanol permeability vs. sulfonating agent molar ratio at 25°C.

및 2.0일 때 메탄올 투과도는 각각 $4.09 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, $4.64 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이었으며, 열처리한 막의 경우에는 각각 $3.37 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 과 $2.58 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 값을 보여주었다. Ismail 등[12]은 앞서 ‘서론’ 부분에서 언급한 140 및 160°C에서의 폴리설펜 막에 대한 열처리 효과는 막소재 사슬의 packing과 재배열을 야기시키며 결국 막을 안정화시킨다고 말하고 있다. 이와 같이 사슬의 재배열 또는 packing이 이루어지면 투과물질의 크기와 모양에 따라 차별화를 일으킨다고 말하고 있다. 따라서 본 연구 결과에서도 보여주듯이 열처리를 했을 경우 메탄올투과도의 감소는 사슬의 재배열 및 packing으로 인한 효과로 사료된다.

또한 설펜화제 몰비가 1.4까지는 비교적 증가 추세를 보이다가 이후부터 완만한 증가세를 보여주고 있는데 이는 탁 등[5]의 연구 결과와 매우 유사한 경향을 보여주고 있다. 즉, 몰비가 1.4 이상에서는 기존의 설펜화가 된 위치가 존재하는데 설펜화되지 않은 설펜화 가능한 위치들과 설펜제 간에 경쟁적 반응 관계에 있게 되면서 나온 결과로 사료된다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 메탄올 투과도

Fig. 3은 DMFC에 사용되고있는 상용화된 막인 Nafion 117의 시간에 따른 메탄올 농도변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 선형적 결과를 얻었으며 기울기(0.00854)로부터 계산된 25°C에서의 메탄올 투과도는 $2.11 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로서 기존의 논문에서 발표된 투과도 값인 상온에서 $2.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [18], 20°C에서 $1.72 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [19] 등과 비교했을 때 비교적 유사한 값을 얻어 본 실험장치로부터 측정된 값이 신뢰가 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 설펜화제의 농도 변화에 의한 열처리한 막과 열처리를 하지 않은 막에 대한 메탄올 투과도를 나타낸 것이다. 열처리를 하지 않은 막의 경우 설펜화제의 농도가 폴리설펜의 단량체의 몰비로 1.0

3.2. 이온전도도

제조된 막의 이온전도도 측정은 1M H₂SO₄를 전해질 용액을 사용하였으며, 이 용액에 대한 Nafion 117의 이온전도도의 측정결과는 25°C에서 $8.24 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 를 나타내어 일반적으로 알려진 $1.0 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ [18]와 유사한 값을 얻었다.

Fig. 5에서와 같이 설펜화제의 농도가 1.0일 때 $1.81 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 를 나타냈으며, 2.0인 경우에는 $1.45 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 를 나타내고 있다. 특히 설펜화제 몰비 1.4까지는 이온전도도가 증가 추세를 보이다가 몰비가

1.4 이상에서는 완만히 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 메탄올 투과도에서와 같이 유사한 결과를 나타내고 있다. 수소이온의 막 내의 이동은 크게 나누어 2가지가 있는데 첫째로 'Grotthus' 또는 'jump' 메커니즘이라 불리우는 것으로 이는 수소이온이 물 분자 한 쪽에 붙어 있다가 인근의 다른 물분자의 측면에 붙으면서 이동한다는 것이며 다른 하나는 수소이온이 용매 분자들과 착이온(H_3O^+ , $CH_3OH_2^+$)을 형성하여 이동한다는 'vehicle' 메커니즘이 있다 [18]. 따라서 몰비 1.4 이상에서의 메탄올 투과도의 완만한 증가는 이온전도도의 완만한 증가를 낳게 되는 것으로 사료된다. 참고로 Nafion 막의 경우 두 가지 메커니즘이 모두 작용하는 것으로 알려져 있다[20]. 또한 열처리한 설폰화 폴리설폰막의 경우 열처리하지 않은 막보다 낮은 이온전도도 값을 보여주고 있으며 설폰화제의 몰비 1.4인 막을 기준으로 증가하는 경향이 열처리 막의 경우처럼 똑같은 경향을 나타내고 있다. 메탄올 투과도의 경우에는 고분자 막내에서의 자유부피 감소로 인하여 감소한다고 위에서 설명했는데 수소이온의 이동이 단순히 수소이온이 물분자에 붙어 이동하는 'jump' 메커니즘일 경우 별로 방해받지 않을 것으로 사료되어 이온전도도는 열처리하지 않은 경우와 유사해야 함에도 불구하고 낮은 이유는 'vehicle' 메커니즘을 따른다고 생각할 수 있다. 즉, H_3O^+ , $CH_3OH_2^+$ 과 같은 착이온 또는 이보다 더 큰 $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, 그리고 $H_9O_4^+$ 의 큰 분자형태로 이동할 경우 열처리로 인한 자유부피의 감소는 이온전도도 감소를 야기시키는데 기인한다고 할 수 있다. 그러나 이에 대해서는 각 수소이온에 대한 이동 물분자수로 정의되는 소위 'electroosmotic drag' 실험을 수행해야 보다 더 정확한 메커니즘을 밝힐 수 있다.

3.3. 이온교환용량

Fig. 6은 이온교환용량을 나타내고 있는데 설폰화제의 몰비 증가에 따라 이온교환용량도 같이 증가하는 경향을 나타내고 있으며 설폰화제의 몰비가 1.0 및 2.0인 경우 각각 0.453 meq/g membrane과 1.05 meq/g membrane을 나타내었다. 또한 메탄올 투과도나 이온전도도의 경우에서와 마찬가지로 설폰화제 몰비가 1.4이상에서는 이온교환용량의 증가가 완만함을 보이고 있다. 또한 열처리한 경우와 열처리하지 않은 경우가 서로 거의 차이가 없었으며,

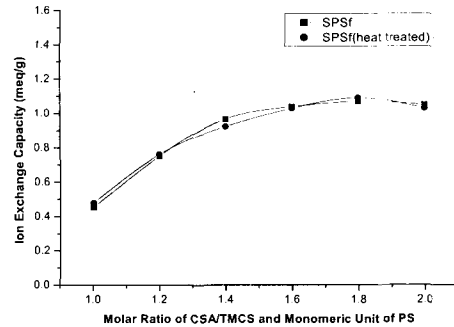


Fig. 6. Ion exchange capacity vs. sulfonating agent molar ratio at 25°C.

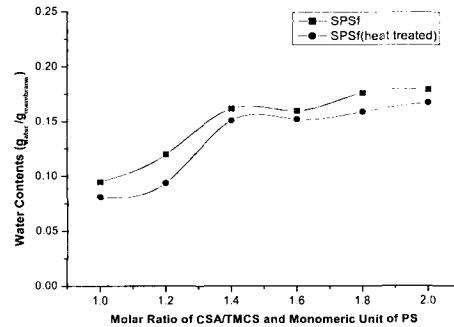


Fig. 7. Water content vs. sulfonating agent molar ratio at 25°C.

이는 열처리로 인해 막내의 자유부피가 감소하여도 이온교환용량에는 영향이 없음을 나타내고 있다.

3.4. 함수율

Fig. 7에 나타낸 설폰화제 몰비에 대한 함수율 영향은 메탄올 투과도, 이온전도도와 같은 경향을 가짐을 알 수 있었다. 함수율의 범위는 0.095~0.179 g H₂O/g membrane로 나타났으며, 열처리한 막의 경우 자유부피감소로 인해 열처리하지 않은 막보다 함수율이 감소한 것이라 사료된다.

일반적으로 함수율이 낮은 것은 막의 swelling 효과가 적다는 것을 의미하는 것으로 전해질의 막내로의 침투가 어렵지만 선택적인 투과에 유리함을 의미한다. 참고로 Nafion 117의 경우 함수율은 0.37 g H₂O/g membrane로 알려져 있다[21].

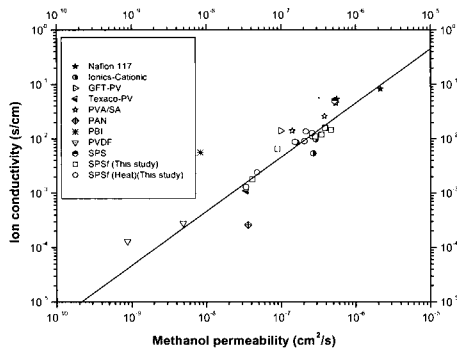


Fig. 8. Comparison between methanol permeability and ion conductivity. Nafion 117 (DuPont)
 Ionics-Cationic : CR 61 CMP, CR 61 CXMP, CR 61 CZR and CR 67 HMR
 Texaco-PV : Texaco's ethanol-dehydration membrane
 GFT-PV : GFT PV 1000, GFT PV 1005 (Zenon Environmental)
 PVA/SA : Poly(vinyl alcohol)/Succinic anhydride
 PAN : Polyacrylonitrile
 PBI : Polybenzimidazole
 PVDF : Poly(vinylidene fluoride)
 SPS : Sulfonated polystyrene
 SPSf : Sulfonated polysulfone (this study)
 SPSf (Heat) : Sulfonated polysulfone (Heat treated) (this study)

3.5. 메탄올 투과도와 이온전도도의 관계

본 연구에서 제조된 설펀화된 폴리설펀 막은 메탄올투과도와 이온전도도가 비례 관계에 있음을 보여주고 있다. Fig. 8은 상용화된 양이온교환막과 DMFC에 적용을 위해 연구된 막들의 메탄올투과도와 이온전도도의 관계를 나타낸 것으로서 Cussler 등[18]이 제안한 것을 변형한 것이다. 이의 기울기는 로그좌표 계에서 1의 값을 지니며 y축의 값인 이온전도도 값을 x 축의 값인 메탄올 투과도로 나누었을 때 '선택도'로 정의하며 큰 값이 DMFC에서 추구하는 막이 될 것이다. 현재까지 연구된 막 가운데 Nafion 막이 그림 상에서 가장 크며 PBI 막도 좋은 후보가 될 수 있으리라 여겨진다. 또한 막의 위치가 대각선을 중심으로 좌상 쪽에 있다면 DMFC에 있어서 이상적인 막이 될 것이라 사료된다. 본 연구에서 얻어진 결과를 Fig. 8에 삽입하였는데 아직 대각선상 중상 부분에 위치하고 있음을 알 수 있어 더 많은 연구가 필요함을 요구한다.

4. 결 론

본 연구에서는 폴리설펀을 CSA와 TMCS를 볼비 1:1로 혼합하여 제조한 설펀화제를 이용하여 설펀화시킨 폴리설펀 막에 대하여 DMFC에 적용가능한지를 알아보기 위하여 메탄올 투과도, 이온전도도, 이온교환용량, 그리고 함수율 등을 측정하였으며 이로부터 다음과 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 메탄올 투과도, 이온전도도, 이온교환용량, 그리고 함수율은 설펀화제 몰비에 비례하여 증가하였다. 설펀화제의 몰비가 1.0~1.4까지는 크게 증가하여 1.4일 때 메탄올 투과도 $2.87 \times 10^{-07} \text{ cm}^2/\text{s}$ (열처리 안함), $1.52 \times 10^{-07} \text{ cm}^2/\text{s}$ (열처리함), 이온전도도는 $1.10 \times 10^{-02} \text{ S/cm}$ (열처리안함), $0.87 \times 10^{-02} \text{ S/cm}$ (열처리함)으로 나타났으며 이후에는 완만히 증가하는 경향을 보였다.
- (2) 열처리한 막은 열처리하지 않은 막보다 메탄올 투과도, 이온전도도, 함수율이 감소하는 경향을 나타냈으며 이온교환용량은 변화가 없음을 나타내었다. 메탄올 투과도의 경우 감소 이유는 열처리로 인한 자유부피의 감소로 인한 것으로 사료되었으며 이온전도도의 경우는 'jump' 메커니즘보다는 'vehicle' 메커니즘을 따르는 것으로 추정되나 이에 대해서는 더 세심한 연구가 필요하다.
- (3) 본 연구에서 제조된 막들에 대하여 여러 양이온교환막과 더불어 이온전도도 vs. 메탄올 투과도에 그린 결과 대각선상의 중상 부분에 위치하고 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 논문은 2001년도 정보통신부에서 지원하는 대학기초연구지원사업으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. K. Dyer, "Replacing the battery in portable electronics," *Scientific American*, July, **281**(1), 88 (1999).
2. M. P. Hogarth and G. A. Hard, "Direct Methanol

- Fuel Cell," *Platinum Met. Rev.*, **40**(4), 150 (1996).
3. Y. M. Lee and H. B. Park, "Development of membrane materials for direct methanol fuel cell," *Membrane J.* **10**(3), 103 (2000).
 4. C. S. Lee, H. S. Shin, J. H. Jun, S. Y. Jung, and J. W. Rhim, "Recent development trends of cation exchange membrane materials," *Membrane J.*, **12**(1), 1 (2002).
 5. S. J. Kim, J. Y. Jeon, S. H. Koo, and T. M. Tak, "Preparation of sulfonated Polysulfone membranes," *Membrane J.*, **6**(1), 10 (1996).
 6. Gab-Jin Hwang, Haruhiko Ohya, and Toshiyuki Nagai, "Ion exchange membrane based on block copolymers. Part III: preparation of cation exchange membrane," *J. Membr. Sci.*, **156**, 61 (1999).
 7. Jochen Kerres and Wei Cui, Martin Junginger, "Development and characterization of crosslinked ionomer membranes based upon sulfinated and sulfonated PSU/Crosslinked PSU blend membranes by alkylation of sulfinic acid groups with dihalogenoalkanes," *J. Membr. Sci.*, **139**, 227 (1998).
 8. Jochen Kerres, Wei Cui, and Ralf Disson, Wolfgang Neubrand, "Development and characterization of crosslinked ionomer membranes based upon sulfinated and sulfonated PSU Crosslinked PSU blend membranes by disproportionation of sulfinic acid groups," *J. Membr. Sci.*, **139**, 211 (1998).
 9. S. Koter, P. Piotrowski, and J. Kerres, "Comparative investigations of ion-exchange membranes," *J. Membr. Sci.*, **153**, 83 (1999).
 10. P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinsignon, and J. Y. Sanchez, "Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphoantimonic acid," *J. Membr. Sci.*, **185**, 59 (2001).
 11. I. S. Byun, G. C. Park, S. H. Cha, C. O. Kwon, J. W. Seo, and Y. W. Kim, "Dehydration behavior of Water-butanol solutions through asymmetric sulfonated polysulfone membrane," *Membrane J.*, **9**(3), 170 (1999).
 12. A. F. Ismail, and W. Lorna, "Suppression of plasticization in polysulfone membranes for gas separations by heat-treatment technique," *Sep. Purif. Technol.*, in press (2002)
 13. R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer, and R. Mulhaupt, "Partially sulfonated poly(arylene ether sulfone) - A versatile proton conducting membrane material for modern energy conversion technologies," *J. Membr. Sci.*, **83**, 211 (1993).
 14. C. I. Choi, "Preparation and characterization of cation exchange membrane using sulfonated polysulfone," M. S. Thesis, Yonsei Univ. (1996).
 15. Vincenzo Tricoli, "Proton and Methanol Transport in Poly(perfluorosulfonate) Membranes Containing Cs⁺ and H⁺ Cations," *J. Electrochem. Soc.*, **145**(11) (1998).
 16. E. L. Cussler, "Diffusion," Cambridge University Press (1984)
 17. 中垣正幸, 膜學實驗法, 喜多見書房 (昭和 59 年)
 18. B. R. Pivovar, Y. Wang, and E. L. Cussler, "Pervaporation membranes in direct methanol fuel cell," *J. Membr. Sci.*, **154**, 155 (1999).
 19. K. Scott, W. M. Taama, and P. Argyropoulos, "Performance of the direct methanol fuel cell with radiation-grafted polymer membranes," *J. Membr. Sci.*, **171**, 119 (2000).
 20. K. D. Kreuer, Proton conductivity: materials and applications, *Chem. Mater.*, **8**, 610 (1996).
 21. T. Lehtinen and G. Sundholm, "Effect of crosslinking on the physicochemical properties of proton conducting PVDF-g-PSSA membranes," *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 677 (1999).