

직접 메탄올 연료전지를 위한 술폰화 폴리스티렌/테플론 복합막 제조 및 특성연구

신정필·김정훈[†]·박인준·이수복·서동학*

한국화학연구원 화학기술연구부, *한양대학교 화학공학과
(2004년 5월 26일 접수, 2004년 6월 19일 채택)

Sulfonated Polystyrene/PTFE Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell

Jeong-Pil Shin, Jeong-Hoon Kim[†], In-Jun Park, Soo-Bok Lee, and Dong-Hak Seo*

Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

*Dept. of Chemical Engineering College of Engineering, Hanyang University

(Received May 26, 2004, Accepted June 19, 2004)

요약: 술폰화 폴리스티렌/테플론(Polystyrene/Teflon, 이하 'PS/PTFE'로 칭함) 복합막을 제조하여 직접 메탄올 연료전지용 막에 관한 특성을 조사하였다. 복합막은 다음과 같이 제조되었다. 먼저 다공성 테플론 필름에 styrene 단량체와 가교제인 divinyl benzene (이하 'DVB'로 칭함)의 비율을 달리하면서, 개시제 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN)와 함께 합침시킨 후 열을 가해 폴리스티렌/테플론 복합막을 제조하였다. 그 후 술폰화제인 chlorosulfonic acid와 1,2-dichloroethane 혼합용액을 사용하여 술폰화된 복합막을 제조하였다. 제조된 복합막의 술폰화 전과 후의 물리화학적 구조는 ATR-FTIR, SEM, THF 및 물에 대한 함유율, 이들의 이온교환량을 통하여 확인하였다. 이러한 결과로부터 스티렌/디비닐벤젠의 비율에 따라 복합막이 성공적으로 제조되었음을 확인하였다. 또한 가교제인 디비닐벤젠의 함량이 높을수록, 가교도가 증가하여 물 및 THF에 대한 함유율이 감소하였다. 이온전도도, 메탄올투과도를 조사한 결과, 디비닐벤젠의 함량 증가와 함께 이온전도도는 감소하였으며, 메탄올 투과도가 감소하였다. 제조된 술폰화된 폴리스티렌/테플론 복합막은 Nafion[®]과 비교할 만한 높은 이온 전도도(0.11~0.08 S/cm, 25°C)를 보이면서 훨씬 낮은 메탄올 투과도($6.6 \times 10^{-7} \sim 1.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$)를 나타내었다. 이러한 결과들은 본 연구에서 개발된 복합막이 직접 메탄올 연료전지에 적용될 가능성이 높다는 것을 보여준다.

Abstract: For the application of direct methanol fuel cell (DMFC), sulfonated polystyrene/teflon (PS/PTFE) composite membranes were developed by changing monomer ratio of styrene and DVB. The composite membranes were prepared as follows: first, the monomer mixtures consisting of styrene, divinyl benzene and AIBN were impregnated in porous PTFE film and then, polymerized under 80°C to give PS/PTFE membranes. Finally, the membranes were reacted with chlorosulfonic acid in 1,2-dichloroethane to give the sulfonated composite membranes. The measurements of ATR-FTIR, SEM, solvent uptake test and ion exchange capacity (IEC) were done for the resulting membranes before or after sulfonation, respectively, which showed the composite membranes with proper crosslinking degree and sulfonic acid content were prepared well as a function of styrene/DVB ratio. Ion conductivity and methanol permeability were studied for the sulfonated membranes. It was found that with decreasing the ratio of styrene/DVB, methanol permeability decreased from 6.6×10^{-7} to $1.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, which are much lower values than that of Nafion[®]117 ($1.02 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$). Under the same monomer condition, ion conductivity decreased from 0.11 S/cm (25°C) to 0.08 S/cm (25°C), which are similar or a little higher values compared with Nafion[®]117 ($1.02 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, 0.0824 S/cm). These two results confirmed the composite membranes prepared could be applied successfully to DMFC.

Keywords: DMFC, composite membrane, PTFE, sulfonated polystyrene

[†]주저자(e-mail : jhoonkim@kriict.re.kr)

1. 서론

고분자 전해질형 연료전지(polymer electrolyte fuel cell)는 다른 유형의 연료전지에 비해 에너지변환 특성과 전력밀도 특성이 우수하고 저온작동이 가능하며 기계적인 충격에 대한 안정성으로 자동차 및 전자부품의 동력원으로 각광을 받고 있다. 이러한 고분자 전해질막은 높은 이온전도성과 높은 산화환원에 대한 안정성, 높은 기계적인 강도 등이 요구되는데, 현재 전불소계(fully fluorinated) 이온교환막인 Dupont사의 Nafion[®], Asahi Chemical사의 Aciplex[®] 같은 전불소계의 연료전지 막들이 이러한 요건을 충족하여 상용화되었다[1-5]. 그러나 직접메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell)에 사용하였을 경우, 이러한 전불소계 폴리머들은 높은 메탄올 크로스오버(methanol crossover) 현상, 높은 가격, 고온에서의 탈수에 따른 낮은 이온 전도도 등의 문제로 아직 상용화되지 않았으며, 이러한 과불소계 막을 대체하려는 연구가 다양하게 진행중에 있다[6, 7].

최근 진행되는 관련된 연구들은 크게 3가지로 분류될 수 있다. 첫째로는 새로운 탄화수소계 고분자 전해질막의 합성이다. 탄화수소계 고분자는 다음과 같은 몇 가지 장점을 가지고 있다[8]. 즉 과불소계 고분자보다 값이 싸고, 다양한 종류의 물질들이 상업적으로 이용 가능하며 탄화수소계 고분자의 극성그룹은 광범위한 온도범위에서 높은 수분함유율을 가지며 흡수된 물을 쉽게 잃지 않는 성질을 가진다. 이러한 예로 polyphosphazene (PPS), sulfonated polystyrene (SPS), polybenzimidazole (PBI), sulfonated polyimide (SPI) 등이 있다[9-11]. 둘째로는 전불소계 폴리머들의 개질과 막 전극 접합체(MEA)의 구성 요소인 전극과 전극 촉매의 개질 또는 대체, 전극과 막 사이의 표면개질이 있다[12-15]. 마지막으로 테플론과 같이 기계적, 내산화성, 내열성이 우수한 얇은 다공성의 지지체를 사용하여 그 기공에 Nafion 용액과 같은 불소계 전해질이나 탄화수소 계열의 고분자전해질을 함침시키는 복합막에 관한 연구이다[16].

이러한 연구분야에서 복합막의 형태는 박막화에 따른 불소계 전해질막의 가격을 낮출 수 있고, 탄화수소계 막소재의 가장 큰 단점인 내산화환원성, 열적/기계적 성질, 지나친 친수성 이온기의 부가로 인한 과도한 팽윤도에 따른 메탄올 크로스오버를 개선할 수 있는

장점을 가지고 있다. 상업화된 예로 W. L. Gore & Associate사의 Goreselect[®]로 같은 EW(1100) 값을 가지면서도, 60~200 μm 의 두께의 Nafion[®] 117, 112와 비교해서 Goreselect[®]의 경우는 얇은 5~20 μm 의 두께를 갖고 있기 때문에 연료전지 성능면에 있어서 Nafion보다 우수한 좋은 성능 및 제조단가를 보여주고 있다. 그러나 직접메탄올연료전지에 적용되는 경우 메탄올 크로스오버가 심각하여 아직 상용화되지 못하고 있다.

본 연구에서는 이러한 복합막의 우수한 특성들을 살려 탄화수소계의 스티렌과 디비닐벤젠 단량체 용액을 테플론 지지체에 함침하여 공중합시킨 다음 유기용매와 혼합한 클로로술포닉에시드(chlorosulfonic acid)와 황산(sulfuric acid)을 술포화 용매로 사용하여 술포화 반응을 시켜 강산기인 술포기(-SO₃H)를 도입하여 복합막을 제조한 뒤 복합막의 직접메탄올 연료전지에서 요구하는 특성에 관해 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 실험재료

지지체로 사용된 다공성 폴리테트라플루오루에틸렌(Polytetrafluoroethylene, Pall사, 이하 'PTFE' 또는 '테플론'으로 칭함)을 실온에서 30 min 동안 에탄올에 담가 세척한 뒤 50~60°C 오븐에 넣어 20 min 동안 건조시킨 후 사용하였다. 중합반응에 사용된 단량체로 스티렌(styrene, C₆H₅CH=CH₂, FW 104.15, mp -31°C, bp 145-146°C, Aldrich, 99+)을 가교제로는 디비닐벤젠(divinylbenzene, C₆H₄(CH=CH₂)₂, FW 130.19, fp 64°C, Aldrich, 80%)을 사용하였다. 단량체에 함유된 중합 억제제 4-tert-butylcatechol을 제거하기 위해 10%의 수산화나트륨(NaOH) 용액에 10:1의 비율로 단량체를 섞어 처리하고 증류수로 세척하는 과정을 3회 반복하여 분액깔때기를 이용하여 분리한 후 진공오븐에서 건조한 분자체를 사용하여 수분을 제거한 뒤 저온 보관하였다. 중합개시제로 사용된 2,2-azobis(isobutyronitrile) ((CH₃)₂C(CN)N=NC(CH₃)₂CN, FW 164.21 mp. 103-105°C, Aldrich, 98%, 이하 'AIBN'이라 칭함)는 재결정하여 사용하였다. 술포화제로는 chlorosulfonic acid(Janssen Chemical, 99%)와 황산(sulfuric acid, 동양화학, 98%) 그리고 염산(hydrochloric acid, HCl, Junsei, 1 N)과 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane, C₂H₄Cl₂, FW, 동양화학)을 사용하였다.

Table 1. Styrene/DVB Ratio of Monomer Solutions for Polymerization.

	Monomer ratio [wt.%]			
Styrene	95	93	90	85
Divinyl benzene	5	7	10	15
AIBN	1 wt.% of total monomer weight			

2.2. 폴리스티렌/테플론 복합막의 제조

삼구 플라스크에 정제된 단량체와 중합 개시제를 정량하여 넣고 질소 퍼지 후 질소 분위기 하에서 마그네틱 바를 이용하여 개시제가 녹을 때까지 교반하여 중합을 위한 단량체 용액을 준비하였다. 중합을 위한 용액은 스티렌 단량체 85~100 wt%와 가교제인 디비닐벤젠 0~15 wt%를 함유하고 있고 단량체 용액의 총 중량부에 대해 중합 개시제 AIBN이 1 wt% 함유되었다. Table 1에는 단량체 용액들의 조성비를 나타내었다. 전처리한 테플론 지지체를 준비한 단량체 용액과 접촉시켜 테플론에 단량체 용액이 충분히 스며들어 기공을 완전히 포화시키도록 초음파 발생기 내에서 30 min 유지한 다음 실온에서 3~5 h 유지하였다. 중합 반응은 50 μm 깊이 113.04 cm² 넓이로 홈을 낸 스테인레스판(아랫부분)과 O-ring, 5 두께의 테플론판, 베어클레이트 위판으로 제작된 중합 보조 장치에서 실시하였다(Fig. 1). 이 반응 장치에 단량체 용액을 담지한 테플론 필름을 넣은 후 볼트로 조여 오븐에서 80°C로 12 h 충분히 반응시켰다. 중합반응 완료 후 제조된 복합막을 반응기로부터 분리하기 위해 충분한 양의 tetrahydrofuran (THF)에 반응기를 담가 가교된 PS/PTFE 복합막이 손상없이 떨어질 수 있도록 하였으며 동시에 미 반응 단량체를 제거하였다. 그리고 에탄올을 이용하여 세척한 뒤 복합막을 진공오븐에 넣어 진공상태 하에서 120°C로 약 12 h 동안 유지하여 복합막에 남아 있는 잔여 용매를 완전히 제거하였다.

2.3. 술폰화 폴리스티렌/테플론 복합막 제조

제조된 PS/PTFE 기저막을 디클로로에탄올을 이용하여 3 h 이상 유지하여 팽윤시킨 후 99% 클로로술폰산(30 vol%)/디클로로에탄올(70 vol%) 혼합용액을 이용하여 질소 분위기 하에서 90°C, 12 h 이상 충분히 술폰화하여 시간에 따른 술폰화의 영향을 배제하였다. 술폰화 반응이 완료된 복합막을 바로 물에 넣을 경우 희석열 (134 kcal/mole K₂SO₄)과 삼투압충격에 의해 막의 세

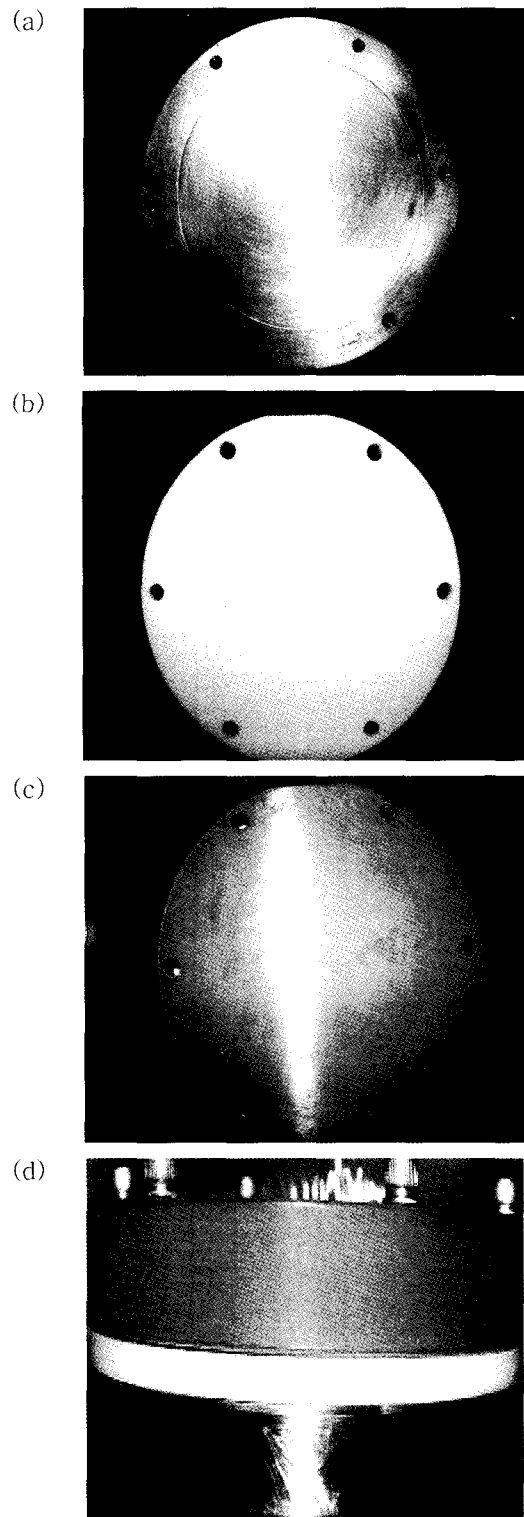


Fig. 1. Reaction equipment for the preparation of composite membranes. (a) lower plate (stainless steel, area 113.1 cm²×depth 50 μm), (b) middle plate (teflon, thickness 5 μm), (c) upper plate, (d) entire reaction equipment.

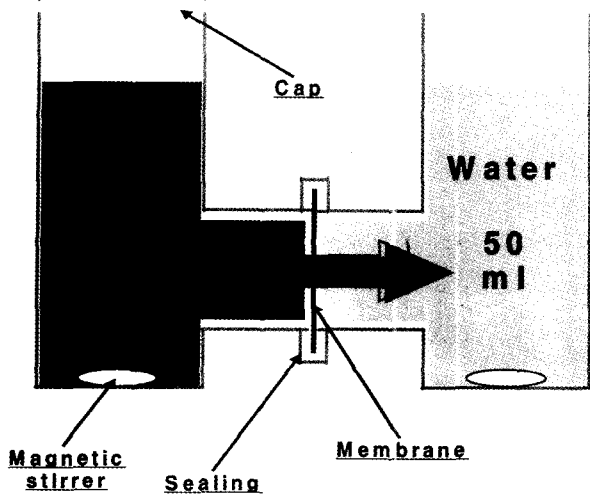


Fig. 2. Glass diffusion cell for the measurement of methanol permeability.

공이 파괴되거나 표면에 균열이 생기게 된다[17]. 이에 따라 술폰화된 후에 황산농도를 서서히 희석되도록 60% 황산수용액에서 1 h, 40%의 황산수용액에서 30 min 동안 방치시키고, 1 M HCl에서 30 min 동안 방치한 후 마지막으로 초순수(18.2 MΩ.cm, 25°C)에서 수차례 세척하여 강산기인 술폰기(-SO₃H)가 도입된 SPS/ PTFE 복합막을 제조하였다.

2.4. 구조분석(SEM/ATR-FT-IR)

다공성지지체인 테플론의 표면과 단면 그리고 중합 후 술폰화된 SPS/PTFE 복합막의 표면과 단면층을 SEM (scanning electron microscopy, JEOL JSM-840A)을 사용하여 관찰하였다. 복합막을 ATR-FTIR을 이용하여 합성이 성공적으로 되었는지의 여부를 확인하였다.

2.5. 용매 함유율 측정(Degree of solvent uptake)

술폰화 반응 전인 PS/PTFE 복합막을 폴리스티렌의 양용매(good solvent)인 THF에 24 h 이상 침적 후 꺼내어 막의 표면에 부착한 용매를 닦아내고 팽윤된 막의 무게증가를 측정하였다. 그리고 이것을 24 h 동안 120°C의 진공 오븐에 건조 시킨 후 건조무게를 측정하였다. THF에 대한 함유율은 다음 식(1)에 의해 계산하였다. 술폰화된 SPS/PTFE 복합막의 물 함유율에 관한 실험도 THF에 대한 실험과 비슷한 조건에서 수행하였으며 물함유율 역시 동일한 식 (2)를 이용하여 계산 하였다.

$$\text{유기용매(또는 물) 함유율} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{wet}} \times 100 \quad (1)$$

2.6. 메탄올 투과도(Methanol permeability) 측정

Methanol crossover 측정은 DMFC에서 중요한 현상 중 하나이다. 본 연구에서는 glass diffusion cell을 이용하여 메탄올 투과도를 측정하였다. Fig. 2는 glass diffusion cell을 나타낸다. 두 개의 셀로 나뉘어 있으면 각각의 셀에는 초순수와 5 M의 메탄올 용액을 50 mL 씩 채웠다. 두 셀 간의 막 유효면적은 4.9 cm²이고 클램프를 이용하여 기밀을 유지하였다. 각 셀 내에 있는 용액의 균일성을 유지하기 위해 마그네틱 바를 이용하여 교반을 시켜주었다. 그리고 메탄올 농도 측정은 매 10 min마다 120 min까지 초순수를 채운 셀 쪽에서 100 μm씩 샘플링하여 Porapak Q 칼럼이 장착된 GC (영린 Model 600D)로 확인하였다. 위와 같은 방법을 통해서 메탄올농도를 측정함으로써 메탄올 투과도(permeability) 즉 methanol crossover 현상을 측정하였다[18].

2.7. 이온교환 능력(Ion exchange capacity) 측정

이온교환 용량의 측정을 산염기의 적정반응을 이용한 Fisher의 적정법을 이용하였다. 준비한 시료 막을 0.1 N NaOH 수용액 100 mL에 24 h 침적하여 술폰화된 공중합체 말단기의 술폰산기인 -SO₃H⁺ 형태가 -SO₃Na⁺ 형태로 치환되도록 한 후 50 mL를 채취하여 0.1 N HCl을 이용하여 적정함으로써 NaOH의 감소량을 측정하여 아래의 식 (3)으로부터 이온교환량 E(meq/g)를 구하였다.

$$E(\text{meq/g}) = \frac{(V_{NaOH} \times N_{NaOH} - V_{HCl} \times N_{HCl})}{\text{g dry membrane}} \quad (3)$$

[meq/g dry membrane]

V_{NaOH} (=50 mL), V_{HCl}는 소모된 HCl의 양이고 N_{NaOH}는 NaOH의 노르말 농도, N_{HCl}은 적정에 사용된 HCl의 노르말 농도이다.[19]

2.8. 이온 전도도(ion conductivity) 측정

이온전도도를 측정하기 위하여 이온전도도 측정용 셀을 Fig. 3과 같이 제작하였다[20]. 제조된 술폰화 복합막을 그림과 같이 셀 중앙에 위치시키고 양쪽 chamber

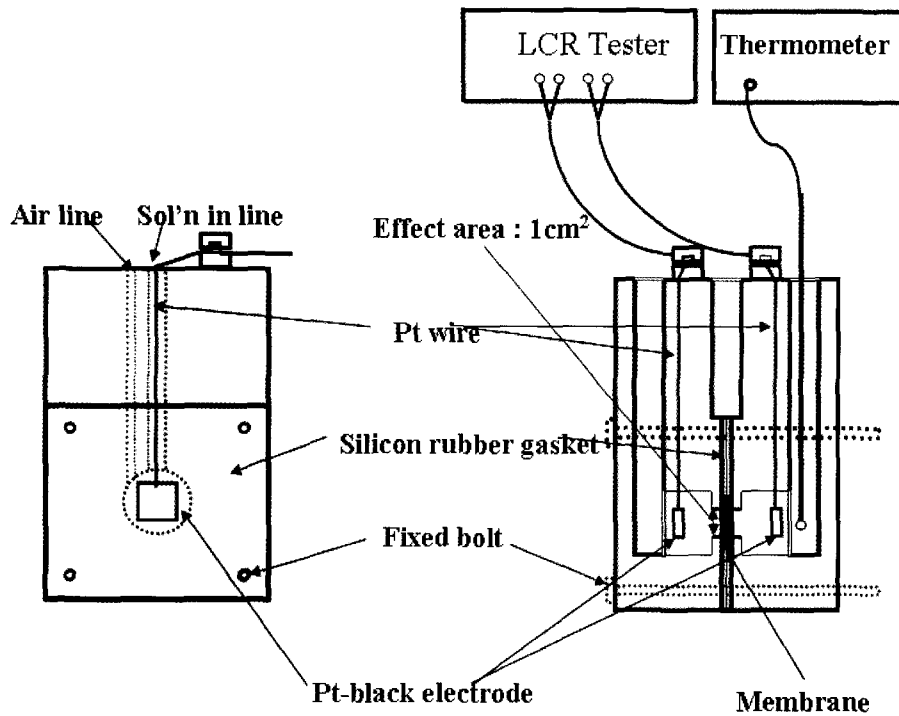


Fig. 3. Experimental apparatus for measuring conductivity.

에 1 M H₂SO₄ 수용액을 채운 뒤 항온수조 내에서 온도를 평형에 도달하게 하였다. 실험에 사용된 전극은 Pt-black (1×1cm)으로 직접 제작하여 사용하였으며 주파수 1000 Hz, 전압 1 V에서 LCR tester (Reactance Capacitor Resistor tester, Hioki Model 3522)로 전기저항을 측정하였다(R1). 다음으로 막을 장착하지 않은 1 M H₂SO₄ 수용액만의 저항을 측정하였다(R2). 막의 전기저항 R은 R1-R2로부터 구하였다. 이렇게 구한 막의 저항 값을 이용하여 이온전도도 κ값을 구하는 식 (4)는 아래와 같다.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot S} \quad (4)$$

3. 결과 및 토론

3.1. 지지체 테플론 및 복합막 SEM 분석

복합막의 지지체로, 두께는 40 μm이고 다공도(porosity), 45%, 기공 크기는 0.2 μm인 다공성 테플론 필름을 사용하였다. Fig. 4는 SEM (Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-840A)을 이용한 테플론의 표면 및 단면 사진을 나타내었다. 본 실험에서 사용한

막들의 두께는 Nafion막의 경우 120 μm(일본 Kett 사의 LZ-200W CH-7을 이용하여 실측한 평균값)인 반면에 본 연구에서 제조한 복합막은 50 μm 미만의 두께를 보이는 것으로 확인되었다. Fig. 5는 다공성 테플론 지지체에 단량체를 함침하여 중합한 후 숄폰화 반응을 한 복합막의 표면과 단면을 SEM을 이용하여 촬영한 것이다. 테플론 지지체는 원래 거칠고 다공성의 표면 및 단면구조였지만 숄폰화 복합막의 표면은 기공이 전혀 관찰되지 않는 평활한 모습을 보였다. 숄폰화 복합막의 단층면 사진으로부터도 막의 다공성의 기공들이 숄폰화 공중합체로 완전히 충전되었음을 확인할 수 있었다. 또한 모노마의 비율에 따라 제조된 복합막은 조성에 관계없이 Fig. 5와 유사한 표면구조를 보였다. 그러나 가교제를 전혀 넣지 않은 폴리스티렌의 경우는 중합 반응 후 반응틀로부터 분리시 용매인 THF을 사용하기 때문에 지지체로부터 많이 떨어져 나가는 현상이 발생하며, 숄폰화 후에도 폴리스티렌이 소실되는 것을 육안 및 SEM 사진을 통해 확인할 수 있었다.

3.2. ATR-FTIR 분석

Fig. 6은 PS/PtFE 막 그리고 숄폰화 반응을 시킨 SPS/PtFE 막의 ATR-FTIR 스펙트럼을 보여주고 있다. 각

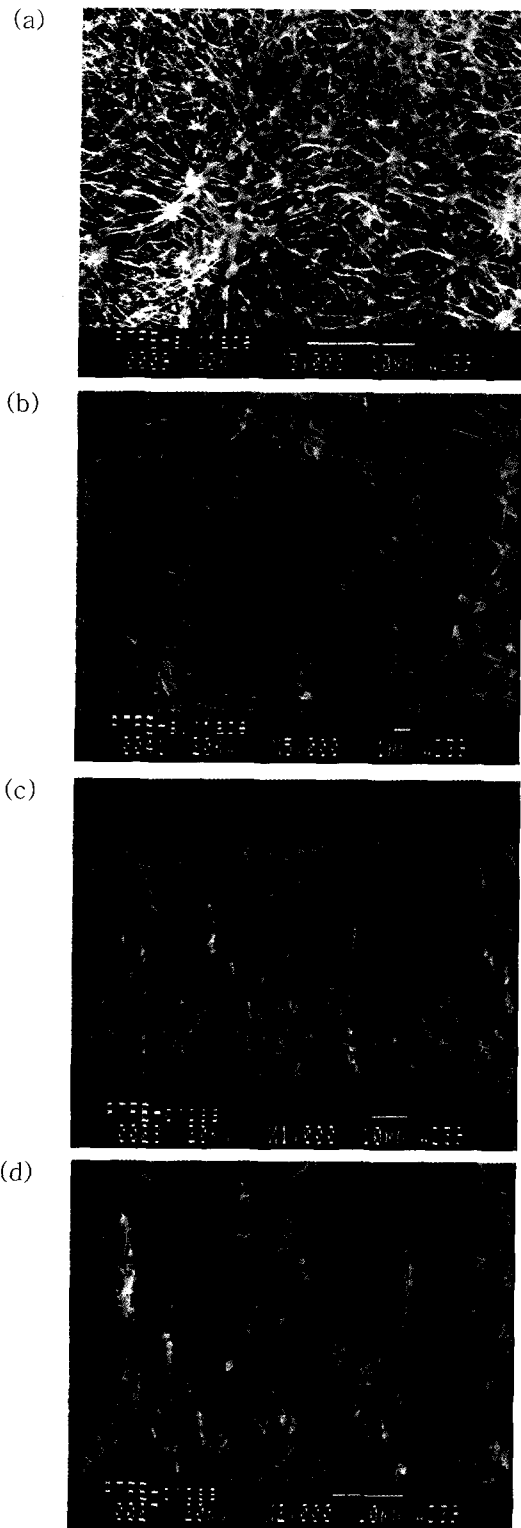


Fig. 4. SEM images of PTFE substrate membranes. (a) surface ($\times 3000$), (b) surface ($\times 5000$), (c) cross-section ($\times 1000$), (d) cross-section ($\times 2000$).

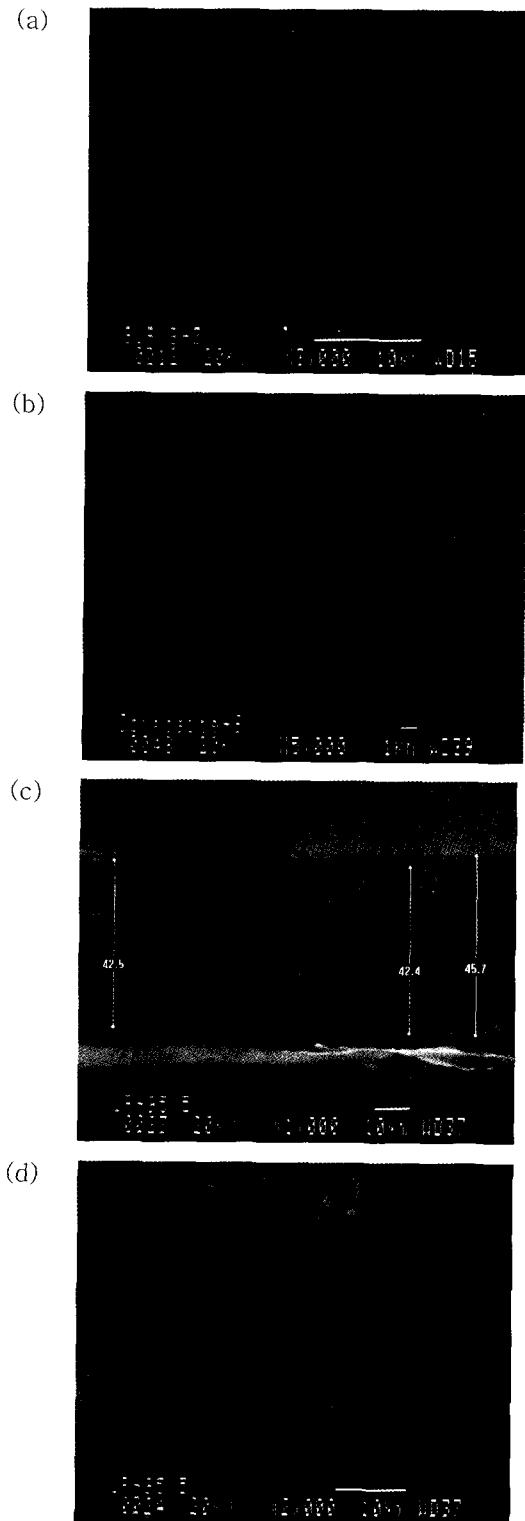


Fig. 5. SEM images of composite membranes. (a) surface ($\times 3000$), (b) surface ($\times 5000$), (c) cross-section ($\times 1000$), (d) cross-section ($\times 2000$).

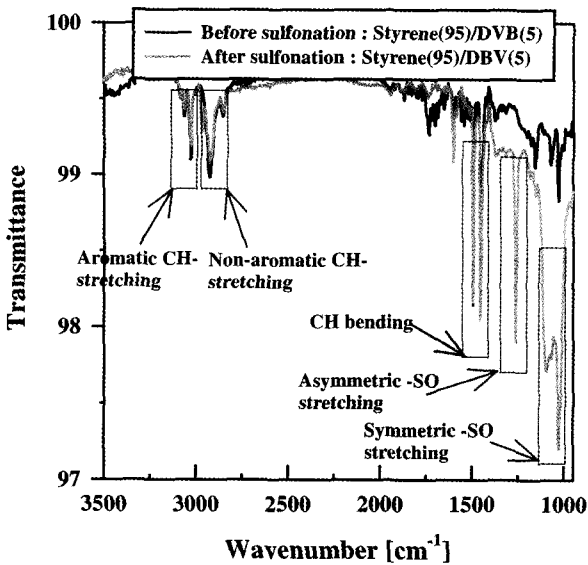


Fig. 6. ATR-FT-IR spectra of PS/PTFE and sulfonated PS/PTFE composite membranes.

시료들은 윗면과 아랫면 모두 측정하였으며 복합막의 윗면과 아랫면 모두에서 다음과 같은 동일한 결과를 얻었다. 3000 cm⁻¹ 이상에서 스티렌과 디비닐벤젠의 도입을 나타내는 방향족 CH-stretching이 3000 cm⁻¹ 미만에서는 지방족 CH-stretching 피크가 PS/PTFE 막과 SPS/PTFE 막 모두 관찰되었다. 또한 SPS/PTFE 막의 경우는 1350~1342 cm⁻¹, 1165~1150 cm⁻¹에서 술폰산 그룹(-SO₃⁻)의 특성피크가 관찰되었다. 따라서 다공성 테플론 지지체에 단량체 용액 함침법에 의해 SPS/PTFE 복합막이 제조되었음을 확인할 수 있다.

3.3. 유기용매 및 물의 함유율(Solvent uptake)

폴리머의 가교도는 단분자에 존재하는 간단한 고분자 네트워크에 대해 Flory와 Rehner에 의해 아래의 식 (5)와 같이 crosslinks와 네트워크 체인간 분자량인 M_c 향으로 제안되어진 팽윤 이론 방정식에 의해서 구해질 수 있다.

$$M_c = - \frac{\rho V_1 v_{2c}^{-1/3} (v_2^{1/3} - \frac{1}{2} \frac{v_2}{v_{2c}})}{\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2} \quad (5)$$

v₂는 팽윤되어진 질량에 대한 고분자의 부피 분율이고, V₁은 용매의 분자 부피, x₁은 Flory-Huggins 고분자-용매 무차원 상호작용 항, ρ는 네트워크 밀도, v_{2c}는

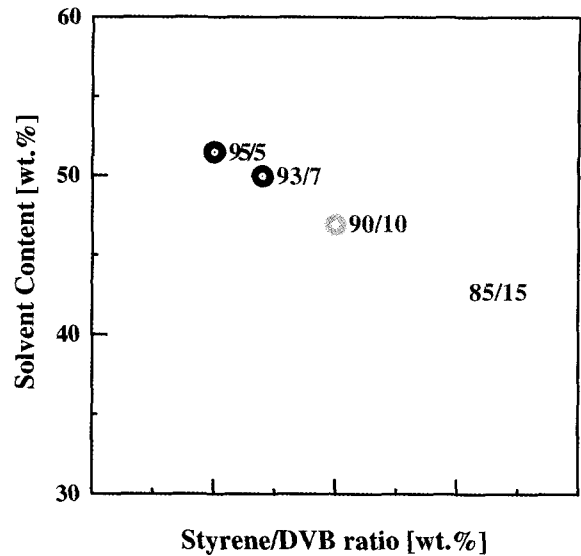


Fig. 7. Effect of styrene/DVB ratio on THF uptake content of composite membranes.

네트워크 형성하는 동안 존재하는 고분자의 부피 분율이다. Flory-Rehner 방정식에 따르면 M_c값이 작아질수록 가교도는 증가한다. 본 실험 역시 가교제의 양이 증가할수록 네트워크 체인간의 거리가 짧아지므로 즉, M_c값이 작아지므로 가교도가 증가하는 것을 간접적으로 알 수 있다. 본 실험에서는 이러한 배경 아래 가교제의 증가량에 따른 복합막의 물 및 유기용매에 대한 팽윤량을 측정하여 그 거동을 살펴봄으로써, 가교의 정도 및 물의 함유량을 살펴보았다.

Fig. 7은 술폰화를 시키기 전인 PS/PTFE 기저 막들의 용매인 THF에 대한 함유율을 나타낸다. 가교제인 디비닐벤젠의 함량이 7%, 10%, 15% 순으로 증가할수록 PS/PTFE 막이 THF에 대한 함유율이 감소하는 결과를 보여 주었으며 이로 보아 예측한대로 디비닐벤젠의 양에 따라 가교도가 증가하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 8은 가교제의 함량에 따른 술폰화 반응을 시킨 SPS/PTFE 복합막과 Nafion 막의 물 함유율을 나타낸다. THF 대신 물을 사용한 이유는 술폰화로 인해 막의 물성이 소수성에서 친수성으로 변화하였기 때문이다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 가교제의 함량이 증가함에 따라 복합막의 물 함유율이 감소하였다. styrene/DVB의 함량이 95/5에서 제조된 복합막의 경우 가장 높은 물 함유율을 나타내었으며, 가교제인 DVB의 양이 7%, 10%, 15% 순으로 증가할수록 물 함유율은 감소

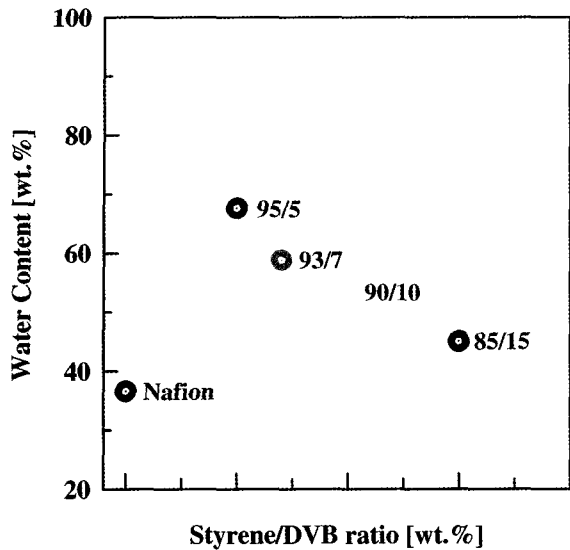


Fig. 8. Effect of styrene/DVB ratio on water uptake content of composite membranes.

함을 알 수 있었다. 이는 가교제의 양이 증가할수록 가교도의 증가로 인하여 막 내의 자유 체적의 감소로 인한 것이다. 모든 술폰화된 SPS/PTFE 복합막들은 Nafion보다 물에 대한 함유율이 높았는데, 이것은 Nafion보다 친수성인 고분자 전해질을 테플론 기공 속에 많이 함유하고 있기 때문이다. 또한 위와 같은 결과로부터 소수성인 다공성 테플론 필름과 중합에 사용된 단량체, 가교제의 양을 임의로 조절하게 되어지면 methanol crossover 및 전도도에 중요한 영향을 미치는 물의 함유율을 원하는 값으로 조절할 수 있음을 알 수 있다.

3.4. 이온교환 능력(Ion Exchange Capacity)

전기화학적으로 중요한 특성 중에 하나인 이온교환용량(IEC)을 통해 막 내의 친수성기인 양이온 교환기의 포함정도를 알 수 있다. Fig. 9는 DVB의 함량에 따른 이온교환용량(IEC)을 나타낸다. Fig. 9에서 보는 것과 같이 가교제 양이 증가함에 따라 IEC 값이 감소하는 경향을 보였다. 가교제의 함량에 따라 IEC 값이 감소하는 경향은 함유율에서 보인 것과 같은 경향으로 가교도가 증가할수록 폴리스티렌 사슬 간에 자유 공간이 좁아져서 클로로술폰산의 스티렌의 내부접근이 어렵게 되어 스티렌의 벤젠링에 술폰기가 붙을 수 있는 기회가 줄어들어 양이온 교환기를 적게 포함하기 때문이라고 보여진다.

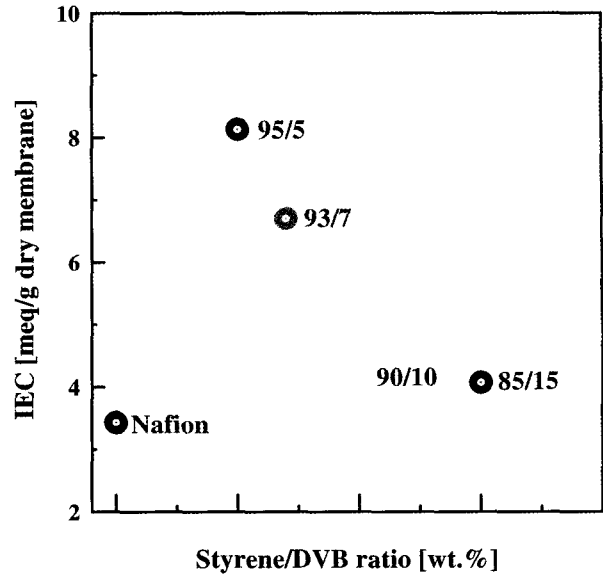


Fig. 9. Effect of styrene/DVB ratio on ion exchange capacity of composite membranes.

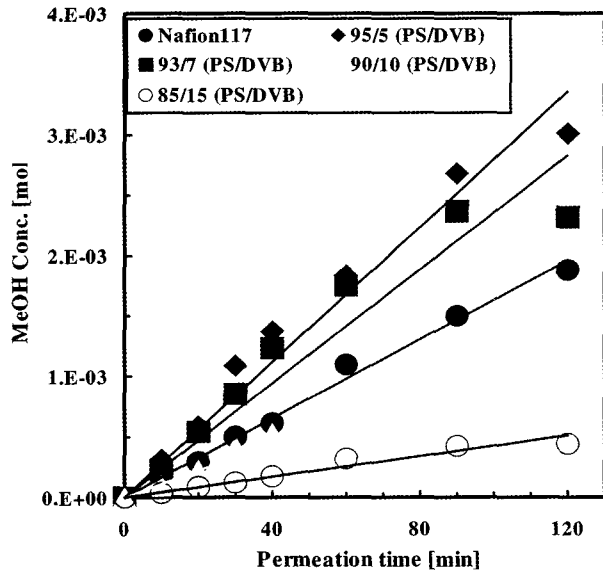


Fig. 10. Effect of styrene/DVB ratio on methanol concentration of composite membranes at 25°C.

3.5 메탄올 투과도(Methanol crossover)

Fig. 10은 시간에 따른 Nafion막과 가교제 함량을 달리한 술폰화된 SPS/PTFE 복합막의 메탄올 농도를 GC를 이용하여 측정된 것이다. Fig. 11과 Table 2를 통해서 본 실험에서 제조한 모든 복합막들은 Nafion과 비교하여 낮은 Methanol crossover 현상을 보였다. 메탄

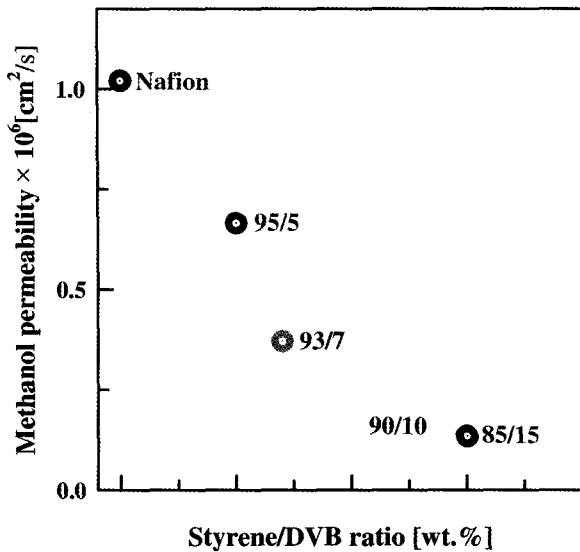


Fig. 11. Effect of styrene/DVB ratio on methanol permeability on composite membranes at 25°C.

Table 2. Methanol Permeability of Sulfonated PS/PTFE Composite Membranes and Nafion® 117

		Methanol permeability [cm ² /s]
Styrene	95/5	6.65×10^{-7}
	93/7	3.71×10^{-7}
Divinyl benzene	90/10	1.57×10^{-7}
	85/15	1.34×10^{-7}
AIBN		
Nafion® 117		1.02×10^{-6}

을 투과도(P)는 시간에 따른 농도 변화를 측정하여 그 그래프로부터 각각 막들의 기울기 값을(α) 구하여서 Troicoli로부터 제안된 아래의 식 (6)으로 계산하였다[18].

$$C_B(t) = \frac{A}{V_B} \times \frac{P}{L} C_A(t - t_0), \quad P = \alpha \frac{V_B}{A} \times \frac{L}{C_A} \quad (6)$$

위 식에서, C_A 는 메탄올 용액의 초기 메탄올 농도 $C_B(t)$ 는 시간 t 에서 초순수쪽 셀에서 채취한 메탄올 농도, V_B 는 초순수의 부피(50 mL), L 은 막의 두께, A 는 막의 유효면적, 그리고 P 는 투과도이다. 단량체인 styrene/ DVB의 비가 90/10, 85/15의 조건에서 제조된 막은 Nafion®보다 낮은 메탄올 농도값과 낮은 메탄올 투과도 값을 보였다. 95/5 조건과 93/7 조건에서 제조된 복합막은 Nafion보다 높은 메탄올 농도를 나타내었

지만, 복합막들의 두께는 50 μm 미만인 반면 사용한 Nafion 막은 120 μm 이기 때문에, 최종적으로는 낮은 메탄올 투과도를 보였다. 복합막들의 메탄올 투과도는 가교제 함량에 따라 각각 95/5 막의 경우 $6.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 93/7 막은 $3.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 90/10 막은 $1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 85/15 막은 $1.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 값을 나타내었다. 참고로 2 M 용액에서의 Nafion 117의 메탄올 투과도는 $3.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [21], $2.38 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [22]로 보고되었으며, glass diffusion cell을 이용한 본 실험에서는 Nafion 막의 투과도가 $1.02 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (5 M, 25°C)의 값을 나타내었다. 복합막들의 메탄올 투과도는 가교제의 함량이 증가할수록 감소하였으며, 본 실험에서 제조한 모든 복합막들이 Nafion®보다 낮은 메탄올 투과도를 보였다. 이것은 물에 대한 팽윤을 억제하는 소수성인 테플론 지지체 및 높은 가교도에 따른 높은 이온기의 밀집도에 따른 것으로 보인다. 즉 다공성의 테플론 필름의 기공에 충전되어진 술폰화 공중합체의 고분자 사슬들이 가교되어짐에 따라 물에 대한 팽윤이 억제되고, 메탄올과 친화성이 부족한 술폰산기가 밀집되어 물분자들만의 크러스터 형성을 방해하고 이에 따라 메탄올의 동반투과를 억제하였기 때문이다.

3.6. 이온 전도도(Ion conductivity)

복합막과 Nafion막의 이온전도도는 1 M H₂SO₄를 전해질 용액으로 측정하였다. 이 전해질을 이용하여 Nafion의 이온전도도 실험을 해본결과 0.0824 S/cm(25°C)로 일반적으로 알려진 Nafion 117 막(0.1 S/cm)과 유사한 결과를 가졌다[24]. Fig. 12는 가교제의 함량에 따른 복합막과 Nafion의 이온전도도를 나타낸다. 가교제의 함량이 증가할수록 이온전도도는 감소하였으며, 이는 DVB 함량이 5~15%로 증가할수록 가교도의 증가로 인하여 술폰화 복합막의 함수율 감소와 양이온 교환기인 술폰산기의 함량 감소에 기인하여 95/5 조건에서의 복합막은 측정 온도 25°C에서 0.11 S/cm의 값을 보였으며, 93/7 조건의 복합막은 0.09 S/cm, 90/10 조건의 복합막은 0.09 S/cm, 85/15 복합막은 0.08 S/cm의 결과를 보였다. 이러한 결과는 제조된 복합막이 Nafion막과 비교하여 비슷하거나, 우수한 괄목할 만한 전도도를 보인다는 것을 입증하고 있다.

3.7. 메탄올 투과도와 이온전도도의 관계

일반적으로 탄화수소계 고분자막에서는 메탄올투과

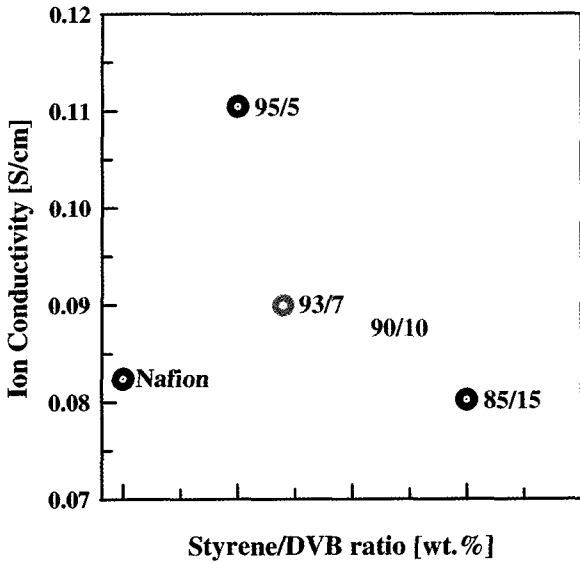


Fig. 12. Effect of styrene/DVB ratio on conductivity of composite membranes at 25°C.

도가 이온전도도와 비례하는 경향을 보인다. 본 연구에서도 비슷하게 이온전도도가 증가하면 메탄올투과도 역시 증가하는 경향을 보이며, 이온전도도가 감소하면 메탄올투과도 역시 감소하는 결과를 보였다. 이러한 이유는 양이온 교환기인 술폰산기가 증가함에 따라 메탄올 투과도가 증가하였기 때문인데, 이온기가 증가함으로 해서 막이 지나치게 팽윤함으로써 물분자의 클러스터 형성이 증가하였기 때문이라고 볼 수 있다. 따라서 탄화수소계 고분자 막의 DMFC 적용에 있어 동시에 고려해야 할 두 인자인, 메탄올 투과도와 이온전도도의 관계를 통해 다른 막과의 특성을 비교할 수 있는 척도로 특성 인자(characteristic factor)가 사용되는데 다음 식(7)을 이용하여 계산되어진다[18].

$$\phi = \frac{\sigma}{P} \times \left(\frac{1}{1000} \right) \quad (7)$$

실험을 통해 제조한 복합막을 위식을 이용하여 평가한 결과는 Fig. 13에 나타난다. 이온전도도가 높은 95/5 (styrene/DVB) 조건의 복합막은 2배, 93/7 조건의 복합막은 Nafion[®]과 비교하여 3배의 높은 값을 보였으며, 메탄올 투과도가 낮은 90/10 조건과 85/15 조건의 복합막은 7배 정도 아주 높은 값을 나타내었다. 따라서 본 연구에서 개발된 막은 Nafion[®]막과 특성 인자를 고려하면 아주 DMFC에 적합한 막이라고 볼 수

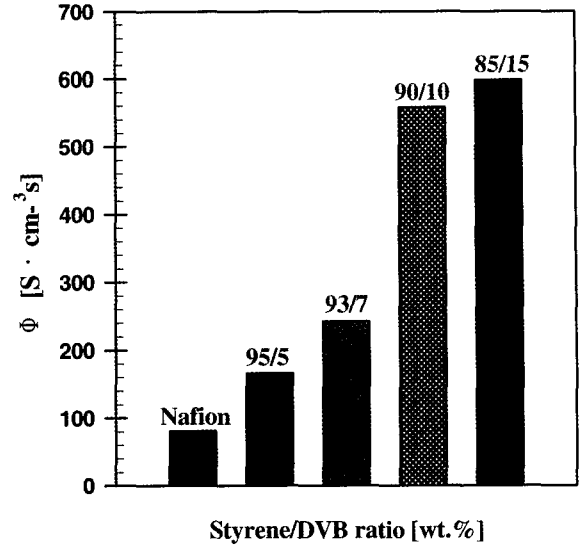


Fig. 13. Comparison of ϕ factor between Nafion and composite membranes.

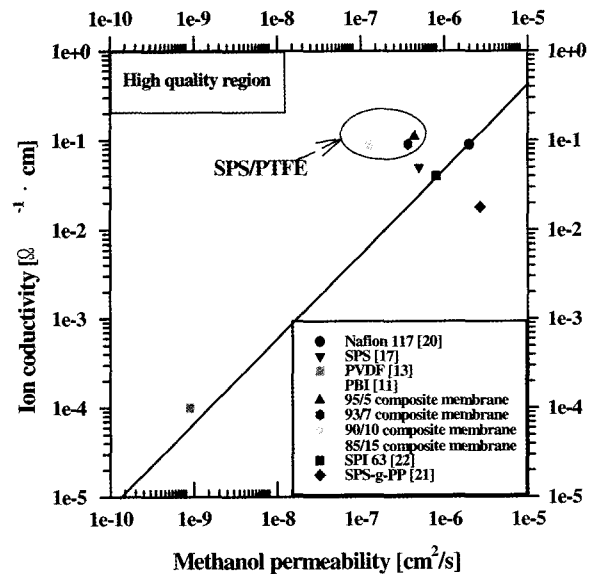


Fig. 14. Comparison of ion conductivity and methanol permeability between the present composite membranes and other various membranes reported.

있다.

마지막으로, Fig. 14는 상용화 또는 문헌에 발표된 DMFC용 고분자 전해질막의 메탄올 투과도와 이온전도도의 관계를 나타낸 것으로, 본 연구에서 개발된 복합막의 특성도 같이 비교하였다. 고분자 전해질 막의 DMFC 적용에 있어서 좋은 성능을 발휘하려면 고분자 막은 왼쪽 대각선 상단 영역에 존재하는 막이어야 한

다. 즉 낮은 메탄올 투과도 및 높은 이온전도도를 동시에 가지는 막이어야 한다. 최근에 많은 주목을 받고 있는 PBI (polybenzimidazole)막과 PVDF (polyvinylidene-fluoride) 복합막을 제외한 대부분의 막들이 대각선 부근에 존재하고 있으며, 본 연구에서 제조한 복합막들은 다른 막들보다 대각선 위쪽 영역에 위치하며 좀 더 왼쪽 영역에 있음을 알 수 있었다. 앞에서 얻어진 우수한 이온전도도와 낮은 복합막의 제조비용, 낮은 메탄올투과도 등을 고려하면 본 연구에서 개발된 막들이 DMFC용으로 충분히 적용 가능성을 보여준다.

5. 결론

본 연구에서는 숄폰화된 폴리스티렌/테플론 복합막을 제조하여 직접 메탄올 연료전지에서 요구되는 막의 특성을 조사하였다. 그 결과 제조된 복합막은 가교제인 DVB의 함량이 높을수록, 이온전도도는 감소하였으며, 메탄올투과도가 감소하는 경향을 보였으며 Nafion[®]과 비교할 만한 높은 이온 전도도($0.11 \sim 0.08$ S/cm, 25°C) 및 낮은 메탄올 투과도($6.6 \times 10^{-7} \sim 1.3 \times 10^{-7}$ cm²/s)를 나타내었다. 이러한 결과를 특성인자 등을 통해 Nafion막을 포함한 기존에 발표된 연구결과를 비교분석한 결과 개발된 복합막은 직접메탄올 연료전지에 적용될 수 있는 우수한 이온전도도 및 메탄올 투과특성을 보였다. 현재 제조된 복합막을 가지고 MEA를 제작하여 성능실험을 수행중에 있다. 향후 이러한 복합막의 제조기술이 MEA의 생산에 도입한다면, 저렴한 제조비용과 함께 우수한 DMFC용 MEA가 개발될 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. W. Y. Hsu, J. R. Barkley, and P. Meakin, Ion percolation and insulator-to-conductor transition in Nafion perfluorosulfonic acid membranes, *Macromolecules*, **13**, 198 (1980).
2. G. Scibona, C. Fabiani, and B. Scuppa, Electrochemical behavior of Nafion type membrane, *J. Membr. Sci.*, **16**, 37 (1983).
3. R. S. Yeo, H. L., and Yeager, Structural and transport properties of perfluorinated ion-exchange membrane, *Mod. Aspects Electrochem.*, **16**, 437 (1985).
4. P. C. Rieke and N. E. Vanderborgh, Temperature dependence of water content and proton conductivity in polyperfluorosulfonic acid membranes, *J. Membr. Sci.*, **32**, 313 (1987).
5. T. V. Nguyen and N. Vanderborgh, The rate of isothermal hydration of polyperfluorosulfonic acid membranes, *J. Membr. Sci.*, **143**, 235 (1998).
6. C. Pu, W. Huang, K. L. Ley, and E. S. Smotkin, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 119 (1995).
7. G. T. Burstein, C. J. Barnett, A. R. Kucernak, and K. R. Williams, *Catal. Today*, **38** (1997).
8. J. Wei, C. Stone, and A. E. Steck, US Patent no. 5,422,411 (1995).
9. K. D. Kreuer, on the development of proton conducting polymers membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *J. Membr. Sci.*, **185**, 29 (2001).
10. V. Deimede, G. A. Voyiatzis, J. K. Kallitsis, L. Qingfeng, and N. J. Bjerrum, Miscibility behavior of polybenzimidazole/sulfonated polysulfone blends for use in fuel cell applications, *Macromolecules* **33**, 7609 (2000).
11. C. Hasiotis, V. Deimede, and C. Kontoyannis, New polymer electrolytes based on blends of sulfonated polysulfones with polybenzimidazole, *Electrochimica Acta* **46**, 2401 (2001).
12. N. P. Berezina, S. V. Timofeev, and N. A. Kononenko, Effect of conditioning techniques of perfluorinated sulphocationic membranes on their hydrophilic and electrotransport properties, *J. Membr. Sci.*, **209**, 509 (2002).
13. M. K. Song, Y. T. Kim, J. M. Fenton, H. R. Kunz, and H. W. Rhee Chemically-modified Nafion[®]/poly(vinylidene fluoride) blend ionomers for proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, **117**, 14 (2003).
14. A. H. C. Sirk, J. M. Hill, S. K. Y. Kung, and V. I. Birss, Effect of Redox State of Pt-Ru Electrocatalysts on Methanol Oxidation Activity, *J. Phys. Chem.*, **B 108**, 689 (2004).

15. T. Yang, G. G. Park, P. Pugazhendhi, W. Y. Lee, and C. S. Kim, Performance improvement of electrode for polymer electrolyte membrane fuel cell, *Korean J. Chem. Eng.*, **19(3)**, 417 (2002).
16. Stefan Haufe, Ulrich Stimming, Proton conducting membranes based on electrolyte filled microporous matrices, *J. Membr. Sci.*, **185**, 95 (2001).
17. Y. Tran, P. Auroy, Synthesis of poly(styrene sulfonate) brushes, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 119 (2001).
18. V. Tricoli, Proton and methanol transport in poly(perfluorosulfonate) membranes containing Cs^+ and H^+ cations, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3798 (1998).
19. H. S. Byum, Preparation of pore-filled ion-exchange membranes using poly(vinylbenzyl ammonium salt), *Membr. J.*, **11(3)**, 109 (2001).
20. 전지현, 임지원, 폴리비닐알콜을 이용한 직접메탄올 연료전지용 이온교환막 제조에 관한 연구, 한남대학교 석사학위 논문, 中垣正幸, 膜學實驗法, 喜多見書房, (昭和 59年) (2003).
21. B. Bae and D. Kim, Sulfonated polystyrene grafted polypropylene composite electrolyte membranes for direct methanol fuel cells, *J. Membr. Sci.*, **220**, 75 (2003).
22. Y. Woo, S. Y. Oh, Y. S. Kang, and B. Jung, Synthesis and characterization of sulfonated polyimide membranes for direct methanol fuel cell, *J. Membr. Sci.*, **220**, 31 (2003).
23. J. Kerres, A. Ullrich, T. Häring, Preidel, M. Baldauf, and U. Gebhardt, Preparation, characterization, and fuel cell application of new acid-base blend membranes, *J. Mater. Electrochem Syst.*, **3**, 229 (2000).