

술폰화 폴리스티렌/폴리비닐리덴플로라이드 복합막의 제조 및 특성에 관한 연구

정 연구·박형수*·변홍식·홍영택[†]

계명대학교 화학시스템공학과, *한국화학연구원 화학소재연구단
(2006년 10월 18일 접수, 2006년 12월 4일 채택)

A Study on the Preparation and Characterization of Sulfonated PS/PVdF Composite Membranes

Yeongu Jung, Hyung Su Park*, Hongsik Byun, and Young Taik Hong*[†]

Department of Chemical System Technology, Keimyung University

*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Yusong, Daejeon 305-600, South Korea
(Received October 18, 2006, Accepted December 4, 2006)

요약: 다공성 비대칭막인 polyvinylidene fluoride (PVdF) 기질막을 상전환법으로 제작하였다. Styrene과 divinylbenzene (DVB)의 비율을 달리하여 가교시킨 후 술폰산 용액인 황산을 사용하여 SO₃⁻기를 도입시켜 최종적으로 PVdF 이온전도성 복합막을 제작한 후 FTIR, SEM, EDS로써 SO₃⁻기를 확인하였다. 가교도가 증가할수록 용매의 함유율이 감소하였으며, 이온교환용량도 감소하였다. 또한 전기전도도 및 메탄올투과도도 가교도의 증가에 따라 감소하였으나 Nafion 117보다 우수한 값을 나타내었다. DVB 함량이 8%일 때 5.58×10⁻⁵ S/cm의 전기전도도로써 Nafion 117과 유사한 전기 전도도(6.03×10⁻⁵ S/cm)를 나타내었으나 Nafion 117보다 낮은 메탄올투과도(1.0×10⁻⁶ cm²/sec)를 보여 주었다.

Abstract: Porous asymmetric membranes based on PVdF as a nascent membrane were prepared by using a phase inversion method. PVdF ion conductive composite membranes were finally made by introducing SO₃⁻ from sulfuric acid after cross-linked PS with various DVB contents in the pores of PVdF. Final PVdF composite membranes were characterized by FTIR, SEM, EDS to verify SO₃⁻. It was revealed that the solvent contents and ion exchange capacity (IEC) decreased with increase of the degree of cross-linking. As the degree of crosslink increases both the electric conductivity and methanol permeability decreased, which was showing the better values than Nafion 117. When DVB content was 8%, its electric conductivity (5.58×10⁻⁵ S/cm) was similar to Nafion 117 (6.03×10⁻⁵ S/cm). But the lower methanol permeability (1.0×10⁻⁶ cm²/sec) than that of Nafion 117 was obtained.

Keywords: PVdF, composite membrane, sulfonated polystyrene, DMFC

1. 서론

최근 휴대전화의 실용화와 컴퓨터, 전자, 통신 산업의 급속한 발달로 인해 휴대용 전자기기를 장시간 사용할 수 있고, 전자 기기의 다기능화에 따른 고성능화된 대체에너지의 개발에 세계적인 관심사로 부각되고 있다. 이러한 문제에 대한 해결 방안으로 연료전지는 배

터리와 같은 전력 공급원을 대체할 수 있는 새로운 에너지 소자로서 각광을 받기 시작했다.

연료전지란 연료가 가진 화학에너지를 전기적 에너지로 변환시키는 에너지 변환기를 말하며, 그 원리는 물의 전기 분해를 역으로 이용한 것이다. 즉 연료전지의 각각의 전극에 수소 또는 메탄올과 산소를 공급하면 공급된 연료에서 수소이온과 전자로 분리하고 분리된 전자는 음극으로 이동하여 전기를 발생시키며, 수소이온은 전해질을 통해 반대편 전극으로 움직여 산소와 결

[†]주저자(e-mail : ythong@kriect.re.kr)

합하면서 물 그리고 열을 발생시킨다[1]. 이들 연료전지 가운데 각각 메탄올과 수소를 연료로 하여 작동되는 직접메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell: DMFC)와 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte fuel cell: PEMFC)가 여러 장점(저온에서 동작가능 및 고에너지 밀도)으로 인하여 많은 각광을 받고 있다. 이러한 연료전지의 상용화를 가능하게 한 것은 여러 부품 중에서도 핵심 부품인 연료전지 막의 개발에 있다. 연료전지용 막은 현재 과불소계 이온교환막인 Dupont사의 Nafion, Asahi Chemical사의 Aciplex 같은 막들이 연료전지에서 요구하는 요건을 충족하여 상용화 되었다[2-4]. 그러나 위의 막을 직접메탄올연료전지에 사용하였을 경우 과불소계 폴리머들은 높은 가격, 메탄올 투과 현상 등의 단점이 노출되었다[5-8]. 특히 촉매의 활성화와 메탄올의 투과 현상, 촉매와 전해질의 높은 가격은 연료전지의 일반적인 활용을 막는 걸림돌이 되고 있다[9-11]. 따라서 메탄올투과현상으로 인한 전지성능 저하를 방지하고 높은 가격을 줄이며, 뛰어난 이온교환능을 가진 전해질막의 개발에 연구가 집중되고 있다[12].

과불소계 막을 대체하려고 최근 진행되는 연구들 중 크게 3가지로 분류 할 수 있다. 첫째로는 새로운 탄화수소계 고분자 전해질 막의 합성이다[13]. 탄화수소계 고분자는 과불소계 고분자보다 값이 싸고, 다양한 종류의 물질들이 상업적으로 이용가능하며 탄화수소계 고분자의 극성그룹은 광범위한 온도범위에서 높은 수분 함유율을 가지며 흡수한 물을 쉽게 잃지 않는 장점을 가지고 있다[14]. 둘째로는 과불소계 폴리머들의 개질과 MEA (membrane electrode assemble)의 구성 요소인 전극과 전극촉매의 개질 또는 대체, 전극과 막 사이의 표면개질이 있다[15]. 셋째로는 테플론과 PVdF (polyvinylidene fluoride)와 같이 기계적, 내열성이 좋고 얇으면서 다공성인 지지체를 사용하여 기공에 Nafion 용액과 같은 불소계 전해질 탄화수소 계열의 고분자 전해질을 함침시키는 복합막에 관한 연구이다.

본 연구에서 사용되어진 PVdF는 1969년 Kawai가 고전계로 분극 처리하여 우수한 압전 특성을 보고한 이후, 우수한 전기적 특성들을 지니고 있음이 밝혀지면서 더욱 관심이 집중되고 있는 물질이다. 따라서 복합막의 형태는 박막화에 따른 불소계 전해질막의 가격을 낮출 수 있고, 탄화수소계 막소재의 가장 큰 단점인 내산화환원성, 열적성질, 지나친 친수성 이온기의 부가로 인한

Table 1. The Physical Properties of Nascent Membranes

Nascent membrane	Pore diameter [μm]	Thickness [μm]
Asymmetric PVdF	0.2	90~120

Table 2. Styrene/DVB Ratio of Monomer Solution for Polymerization

	Monomer ratio [wt%]			
	90	92	94	96
Styrene	90	92	94	96
Divinyl benzene	10	8	6	4
AIBN	1 wt% of total monomer weight			

과도한 팽윤도에 따른 메탄올투과도를 개선할 수 있는 장점을 가지게 된다. 본 논문에서는 이러한 복합막의 우수한 특성들을 살려 탄화수소계의 styrene과 DVB 단량체 용액을 PVdF 기질막에 함침하여 침투 시킨 다음 황산을 이용하여 술폰기(-SO₃H)를 도입하여 복합막을 제조한 뒤 직접메탄올 연료전지에서 요구하는 특성에 관해 논하고 Nafion 막과 비교하여 연료전지로서의 성능을 분석하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 시약

PVdF 막을 만들기 위하여 PVdF pellet (Kynar 761), tetrahydrofuran (THF), dimethylacetamide (DMAc)을 구입하여 정제 없이 사용하였다. 고분자 단량체로는 styrene을 사용하였으며, 가교제로 DVB, 반응개시제로 AIBN (2,2-azobis(isobutyronitile))을 사용하였다. 단량체와 가교제는 중합방지제를 제거한 후 중합시켰다. PS/PVdF 복합막에 술폰산기(-SO₃H)를 도입하기 위하여 황산(sulfuric acid, 96%)을 사용하였다.

2.2. PVdF 기질막의 제조

본 연구에서 사용하는 다공성 기질막인 PVdF막의 제조는 다음과 같다. PVdF pellet (Kynar 761)을 준비하여 용매인 DMAc와 THF를 이용하여 24시간 이상 교반하여 완전히 녹인다. 그 후 유리판에 casting하여 PVdF 막을 상온에서 3분 증발시킨다. 이는 THF가 DMAc보다 상대적으로 물과의 친화력이 낮아 상분리 속도를 증가시켜 표면의 기공을 줄여 비대칭성막을 만들기 위해서이다. PVdF막의 기공크기와 두께는 Table 1에 나

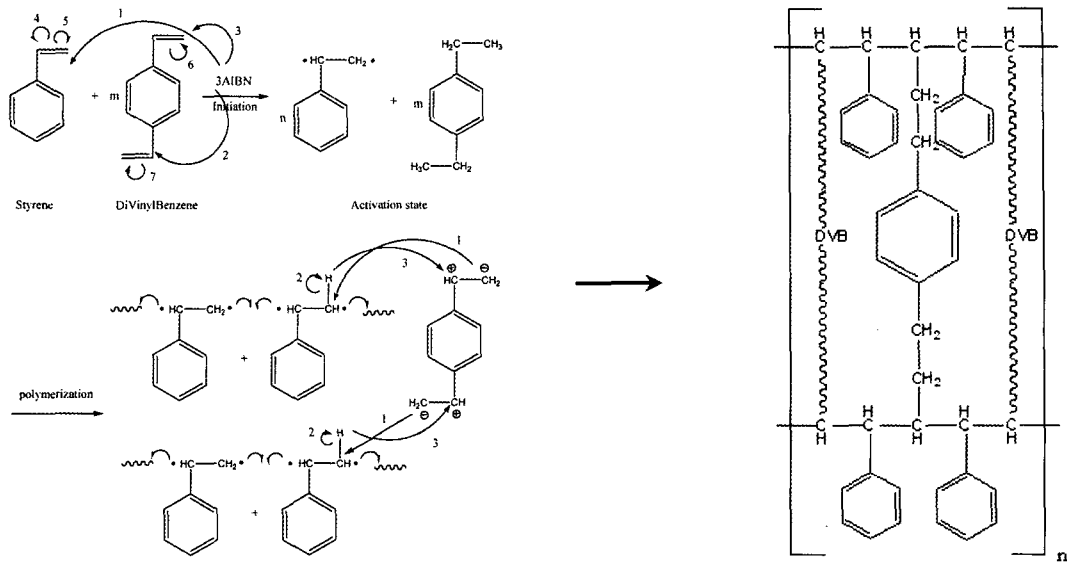


Fig. 1. Reaction scheme for PS-DVB cross-linking.

타내었다.

2.3. 술폰화 PS/PVdF 복합막의 제조

술폰화 PS/PVdF 복합막을 제조하기 전에 먼저 PS/PVdF를 제조하였다. 가교도의 변화를 주기 위하여 PS와 DVB의 비율을 Table 2와 같이 조절하였다. 먼저 에탄올로 세척하고 완전히 건조시킨 PVdF 막을 Table 2의 조성비를 가진 단량체 용액에 실온에서 24시간 동안 합침시켜 기공을 완전하게 포화시켰다. 충분히 팽윤된 PVdF막을 꺼낸 후 알루미늄 판에 놓고 볼트로 조여 80°C의 오븐에서 20시간 두고 110°C의 오븐에 1시간 동안 반응시켰다. 중합반응이 끝나고 제조된 PS/PVdF 복합막을 THF 용액에 담귀 중합반응하지 않은 단량체를 제거한 후 분리한 PS/PVdF 복합막을 에탄올에 세척한 뒤 잔여 용매를 완전히 제거하기 위하여 100°C 오븐에 24시간 이상 진공상태로 보관하였다. PVdF 막내에서의 styrene과 DVB의 가교반응 개략도는 Fig. 1과 같다. 제조된 PS/PVdF 복합막을 술폰화시키기 위하여 24시간 동안 황산용액에 침적시켰다. 술폰화 반응이 완료된 복합막은 바로 물에 넣을 경우 희석열과 삼투압 충격에 의해 막의 세공이 파괴되거나 표면에 균열이 생기게 되므로 희석한 황산 용액을 활용하여 삼투압의 효과를 최대한 억제시켰다. 제조된 SPS/PVdF 복합막을 증류수에 반복하여 세척한 후 건조시켜 저장하였다.

2.4. 구조 규명(ATR-FTIR, SEM, EDS)

SPS/PVdF 복합막에 친수성기인 술폰산기(-SO₃H)가 network에 침투하였는지의 여부를 관찰하기 위하여 ATR-FTIR와 EDS (energy dispersive spectroscopy)를 이용하여 관찰하였다. 실험 전 외부의 물질로 인한 구조의 변화를 막기 위하여 수차례 세척 후 진공오븐에 충분히 건조시켜 수분을 완전히 제거한 후 술폰산기의 존재 유무를 관찰하였으며, SPS/PVdF막의 기공 및 막의 표면 그리고 단면의 변화는 SEM (scanning electron microscope)을 이용하여 관찰하였다.

2.5. 물 및 용매 함유율 측정

제조된 SPS/PVdF 복합막을 초순수(및 THF)에 24시간동안 침적시킨 후 표면의 물(및 THF)을 완전히 제거하고 무게를 측정한다(W_{wet}). 이후 에탄올로 세척하고 110°C의 오븐에 건조시켜 물(및 THF)을 제거한 후 건조된 복합막의 무게(W_{dry})를 측정하여 식 (1)을 이용하여 함유율을 구하였다. 위의 실험을 3회 반복한 후 평균값으로 함유율을 나타내었다. 물의 함유율과 용매 함유율은 직접메탄올 연료전지의 동작 중 막의 팽윤 및 프로톤의 전도도, 막의 유연성의 문제와 관련되어있다. 전해질막의 지나친 물의 함량은 연료전지의 효율을 저해하는 원인이 되고 적은 물의 함량 또한 전극과 전해질막 사이의 접촉을 감소시켜 막의 수축이 발생하여 전

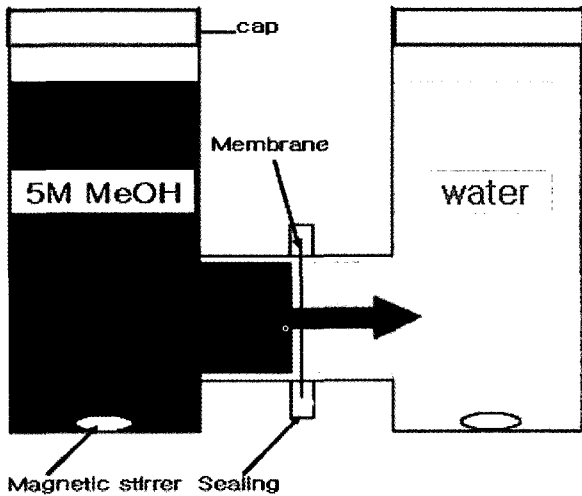


Fig. 2. Experimental setup for methanol crossover.

지의 성능을 저하시키는 원인이 되기 때문이다.

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

2.6. 이온교환용량(Ion Exchange Capacity, IEC)

이온교환용량은 전기화학적으로 중요한 특성 중에 하나이고 제조된 막내의 친수성기인 양이온 교환기의 포함 정도를 알 수 있다. 이온교환용량의 측정에는 산염기의 적정반응을 이용한 Fisher의 적정법을 이용하였다. 제조되어진 SPS/PVdF 막을 0.1 N 수산화나트륨 수용액 80 mL에 24시간 침적하여 술폰화된 공중합체 말단기의 술폰산기인 $-SO_3H^+$ 형태가 $-SO_3Na^+$ 형태로 치환되도록 한 후 50 mL를 채취하여 0.1 N 염산을 이용하여 적정함으로써 수산화나트륨의 감소량을 측정하였다. 식 (2)를 이용하여 이온교환용량 E (meq/g)를 구하였다. 이 식에서 V_{NaOH} 는 50 mL이고 V_{HCl} 은 사용된 HCl의 양이며 N_{NaOH} 는 수산화나트륨의 노르말 농도이고 N_{HCl} 은 적정에 사용된 염산의 노르말 농도이다[16].

$$E = \frac{(V_{NaOH} \times N_{NaOH} - V_{HCl} \times N_{HCl})}{g \text{ dry membran}} [meq/g \text{ dry membrane}] \quad (2)$$

2.7. 전기전도도 측정

제조된 SPS/PVdF 복합막은 이온교환막으로써 전해질을 함유하고 있어 전기전도도 값을 측정할 수 있다. 표면저항 측정기(CMT-SR100N)를 이용하여 측정하였

으며 제조된 SPS/PVdF 복합막을 4×4 cm로 자른 후 진공 오븐에 건조 시킨 후 6회씩 반복하여 측정하여 평균값으로 나타내었다.

2.8. 메탄올 투과도 측정

고분자 전해질막 연료전지에 있어서 메탄올 투과 현상은 전지의 성능에 중요한 영향을 끼치는 현상중 하나이다. 따라서 메탄올 투과도에 대한 SPS/PVdF 복합막의 성능을 알아보았다. Fig. 2와 같이 메탄올 투과도 측정은 두개의 glass diffusion cell을 이용하여 그 사이에 SPS/PVdF막을 두고 시간에 경과에 따라 측정하였다. 각각의 glass diffusion cell에는 5 M의 메탄올 용액 40 mL와 초순수를 채웠다. 2시간 동안 10분마다 50 μL의 초순수를 빼내어서 GC (영린 6850)로 메탄올 농도를 측정하였다[17]. 이때 두 공간사이에 위치한 전해질 막의 유효면적은 3.14 cm²이며 아크릴 지지대를 이용하여 고정하였고 실험 중 교반을 계속하여 메탄올 투과도를 측정하였으며, 그래프로부터 각각의 막들의 기울기(a)를 구하여 troicoli의 식 (3)으로 계산하였다.

$$C_B(t) = \frac{A}{V_B} \times \frac{P}{L} C_A(t-t_0), \quad P = \alpha \frac{V_B}{A} \times \frac{L}{C_A} \quad (3)$$

식 (3)에서의 C_A 는 메탄올 용액의 초기 메탄올 농도, $C_B(t)$ 는 시간에 따른 초순수쪽 cell에서 채취한 메탄올 농도, V_B 는 초순수의 부피(40 mL), L은 막의 두께, A는 막의 유효면적, P는 메탄올 투과도이다. 단량체인 styrene과 가교제인 DVB 비율을 96/4, 94/6, 98/2, 98/10로 제작한 SPS/PVdF 복합막에 따른 메탄올투과도를 Nafion 117막과 비교하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PVdF 및 SPS/PVdF 복합막의 표면(SEM)분석

제조한 비대칭 PVdF막을 지지막으로 사용하였으며 이 막의 두께는 90 μm이고 기공의 크기는 평균적으로 0.2 μm이다. Fig. 3에 SEM을 이용하여 PVdF 막의 표면과 단면 사진을 나타내었다. 실험으로 만들어진 막들의 두께는 Nafion 117막의 두께와 비교했을 시 막의 두께가 작음을 알 수 있다. 중합 과정을 거친 비대칭 PVdF 기질막을 술폰화 시킨 PVdF 복합막의 표면과 단

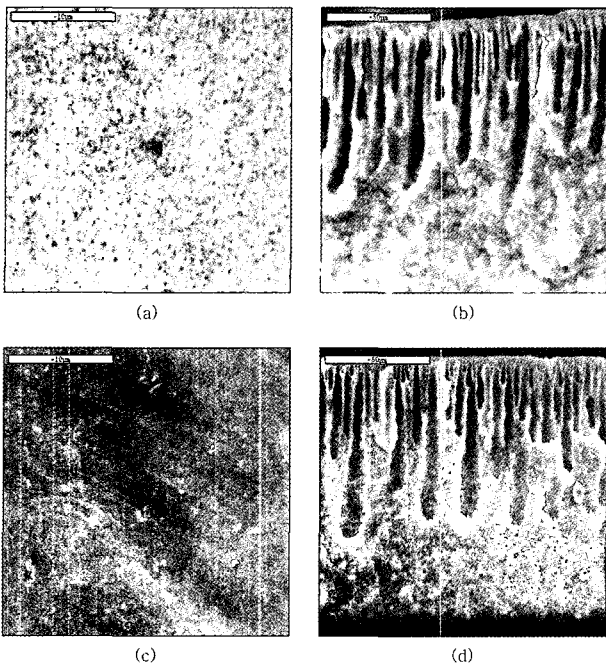


Fig. 3. SEM micrographs of the top and cross-section of PVdF and SPS/PVdF composite membrane (a) PVdF surface (×5000), (b) PVdF cross-section (×1000), (c) SPS/PVdF surface (×5000), (d) SPS/PVdF cross-section (×1000).

면의 사진에서 PVdF 기질막은 다공성의 표면 및 단면 구조이지만 중합반응 후 술폰화 시킨 SPS/PVdF 복합막은 표면과 단면이 충전되었음을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 가교도의 변화와 상관없이 표면과 단면 구조가 유사하게 나타났다. 또한 SPS/PVdF 단면에서 crack의 발생이 없는 것으로 보아 술폰화과정에서 발생할 수 있는 삼투압현상이 억제되었음을 알 수 있었다.

3.2. PVdF 및 SPS/PVdF 복합막의 ATR-FTIR 분석
기질막인 PVdF 막과 SPS/PVdF 복합막을 ATR-FTIR을 이용하여 분석하고 Fig. 4와 같이 결과를 비교하여 나타내었다. 결과에 따르면 DVB의 함량에 크게 변화 없이 모든 결과 피크가 비슷하게 나타났으며 3000 cm⁻¹ 정도에서 styrene과 DVB의 방향족인 CH-stretching 피크와 지방족 CH-stretching 피크가 관찰되었다. PS/PVdF 복합막에서 관찰되지 않은 술폰산 그룹(SO₃)이 SPS/PVdF 복합막에서는 1340~1360 cm⁻¹, 1150~1170 cm⁻¹에서 관찰되었다. 이로써 PVdF 기질막이 술폰산 용액에 함침되어 이온전도성을 가진 술폰기가 존재함을 알았으며 따라서 술폰화된 SPS/PVdF 복합막이 제조되었음을 확인할 수 있었다.

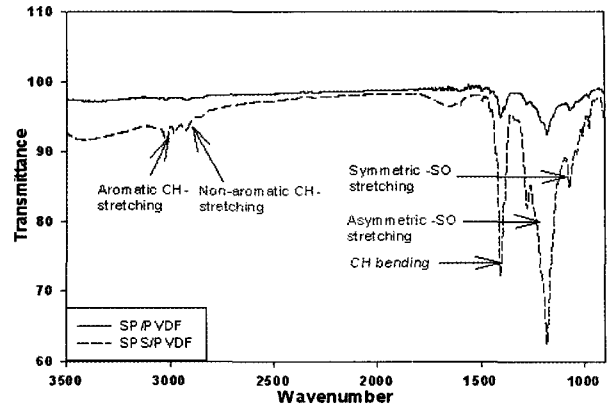


Fig. 4. ATR-FTIR spectra of PS/PVdF and sulfonated PS/PVdF composite membranes.

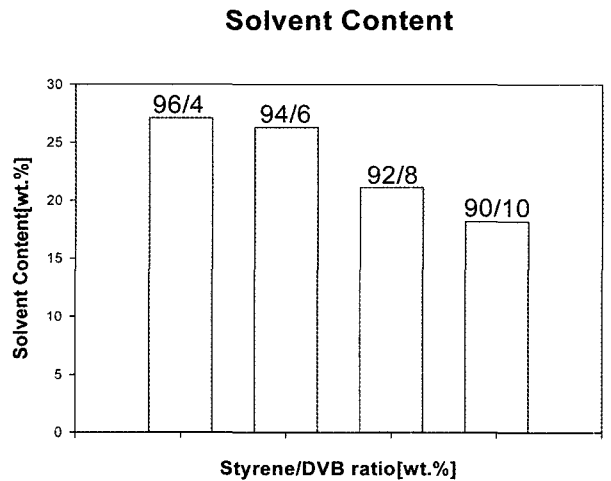


Fig. 5. Effect of styrene/DVB ratio on THF uptake content of SPS/PVdF composite membranes.

3.3. 용매 및 물의 함유율

가교제의 함량에 따른 용매의 함유율 변화 및 물의 함유율 변화는 Fig. 5와 Fig. 6에서 나타났다. 가교제의 함량이 증가할수록 물의 함유율이 27.1 wt%, 26.3 wt%, 21.1 wt%, 18.1 wt%로 떨어짐을 확인할 수 있었다. 이는 가교제의 양이 증가하면 분자 체인간의 거리가 짧아져서 팽윤이 감소되며, 따라서 함유율이 감소된 결과이다. 물의 함유율 결과도 마찬가지로 가교제의 양이 증가할수록 함유율이 감소하였으며, 용매함유율의 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 그러나 모든 SPS/PVdF 복합막의 함유율은 Nafion 117막의 물의 함유율(17.19 wt%)보다 높게 나왔으며 이는 연료전지에서 필요시 되는 물의 함유율을 가교제의 함량에 따라 적절히 조절하여 연료전지의 성능향상에 기여할 수 있

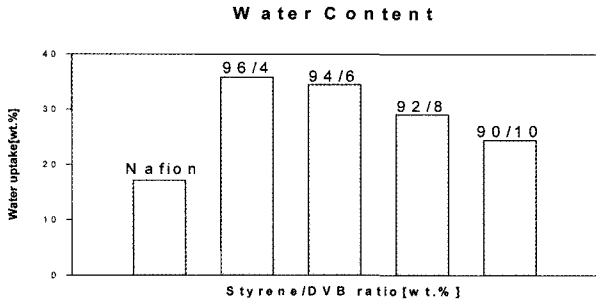


Fig. 6. Effect of styrene/DVB ratio on water uptake content of SPS/PVdF.

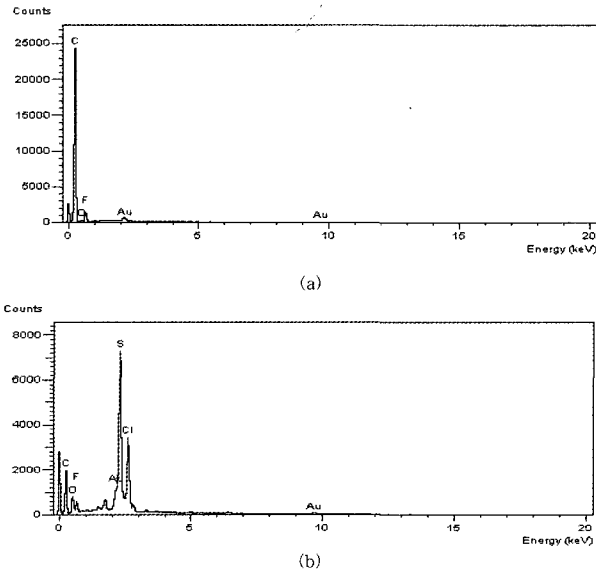


Fig. 7. EDS spectra : (a) PVdF (b) SPS/PVdF (DVB 4%).

다고 사료된다.

3.4. EDS 분석

PVdF 기질막과 술폰화 과정을 거친 SPS/PVdF 복합막 내부에 술폰기기의 존재의 유무와 성분분석 및 특정 원소 분포도를 분석하기 위하여 EDS 분석을 수행하였다. PVdF 기질막에서 발견되지 않은 황(S)기를 SPS/PVdF 복합막에서는 발견되었으며, 이를 Fig. 7에 나타내었다. 가교제의 함량이 증가할수록 술폰기들이 약간 감소하나 큰 차이는 없었다. 술폰기의 약간의 감소는 DVB의 증가로 인한 styrene monomer 비율의 감소 원인으로 있다고 생각된다.

3.5. 이온교환용량 측정

이온교환용량은 막 내의 친수성기인 양이온 교환기의

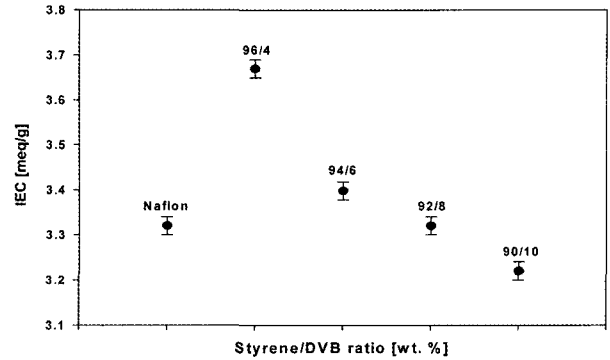


Fig. 8. Effect of styrene/DVB ratio on IEC of SPS/PVdF composite membranes.

포함 정도를 알 수 있으며 전기화학적으로 중요한 특성을 나타낸다. Fig. 8에서는 가교제의 함량에 따른 이온교환용량을 나타내었다. 가교제의 양이 증가할수록 이온교환용량은 감소한 결과가 나타났다. 그러나 Nafion 117막의 이온교환용량보다 높게 나타났으며 styrene/DVB가 92/8에서는 Nafion 117막과 유사한 이온교환용량(5.58×10^{-5} S/cm)이 나타났다. 가교제의 함량에 따라 이온교환용량이 감소하는 것은 가교도가 증가할수록 PS간의 자유공간이 좁아져 styrene의 벤젠링에 술폰기가 붙을 수 있는 기회가 줄어 양이온 교환기(SO₃)를 적게 포함하고 있기 때문이라 생각된다. 또한 DVB의 함량이 증가할 경우 styrene의 함량이 감소되는 것도 원인이 된다고 사료된다.

3.6. 전기전도도 측정

SPS/PVdF 복합막의 표면저항을 측정하여 전기전도도 값을 측정하여 Nafion 117막과 비교하여 보았다. Fig. 9에서와 같이 가교제의 양이 4%, 6%, 8%, 10% 순으로 증가함에 따라 전기전도도 값이 감소하였으며, 이는 이온교환용량의 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. Styrene과 DVB가 94/6, 92/8에서는 Nafion 117막과 유사한 전기전도도 값(6.3×10^{-5} S/cm)을 보여주었다. 이는 Nafion 117막을 대신하여 SPS/PVdF 복합막이 연료전지에 사용가능하다는 것을 보여준다. 특히 DVB의 양이 4%일 경우 Nafion막과 비교하여 약 70% 향상된 전기전도도를 보여주었다.

3.7. 메탄올 투과도 측정

메탄올 투과도 측정 장치를 이용하여 DVB 함량에 따라 각각 측정하였으며, 시간에 대한 메탄올 농도 변

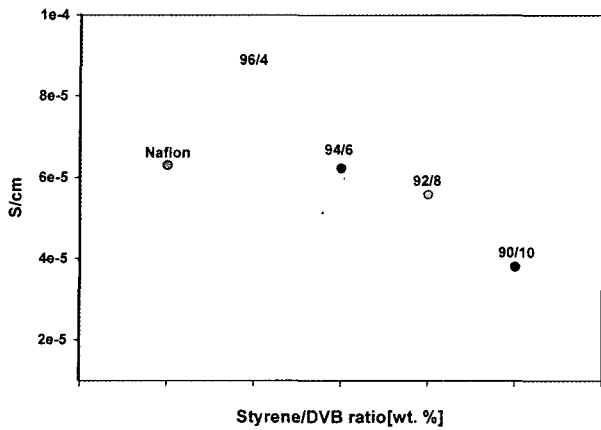


Fig. 9. Electric conductivity of SPS/PVdF composite membranes at various Styrene/DVB ratio.

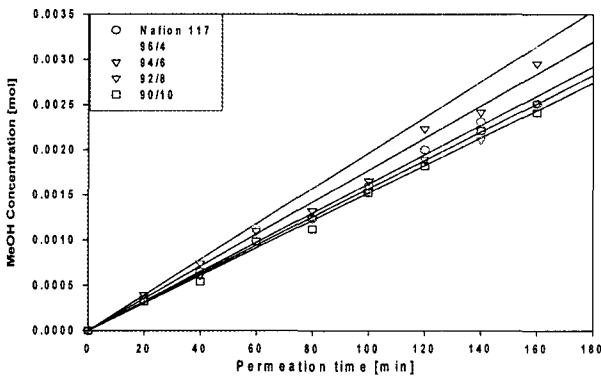


Fig. 10. Effect of styrene/DVB ratio on methanol concentration of composite membranes.

화를 Fig. 10에 나타내었다. DVB 함량의 증가와 시간의 증가에 따라 메탄올 농도변화는 증가하였다. 그러나 Nafion 117막과 비교하였을 때 유사하거나 더 낮게 나타났다. 메탄올 투과도도 Fig. 11에서와 같은 결과가 나타났다. Nafion 117막과 비교하여 유사한 투과도 값 ($1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$)이 나타났다. 그러나 DVB가 10%일 경우 메탄올투과도가 Nafion에 비하여 1% 감소됨을 알 수 있었다. SPS/PVdF 복합막의 두께가 80~120 μm 에 비하여 사용되어진 Nafion 117막의 두께는 180 μm 이므로 더 얇은 두께임에도 유사하거나 낮은 메탄올투과도를 보이는 것은 제조된 SPS/PVdF 복합막이 Nafion의 단점인 메탄올투과 현상을 보완 할 수 있는 새로운 연료전지용 막으로 활용될 수 있음을 보여준다.

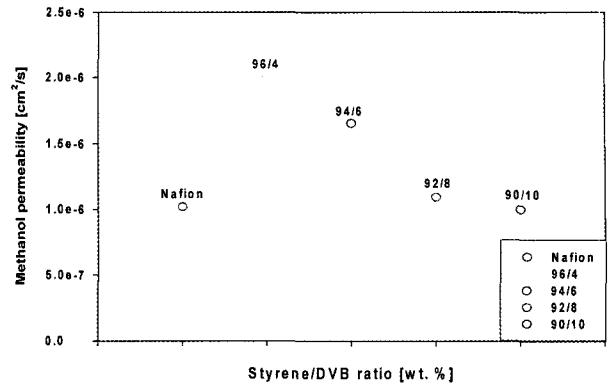


Fig. 11. Methanol permeabilities of Nafion and SPS/PVdF composite membranes of composite membranes.

4. 결 론

본 연구에서는 기존의 전해질막의 단점을 보완하고자 PVdF를 이용한 비대칭막을 제조한 후 술폰화공정을 거쳐 이온교환복합막을 제조하였다. EDS와 ATR-FTIR, SEM을 이용하여 술폰기들이 기공에 존재함을 알았으며, styrene과 가교제의 함량을 달리하여 연료전지에서 필요시하는 메탄올투과도, 물과 용매의 함유율, 이온전도도, 전기 전도도 값의 조절이 가능한 것을 알아보았다. 실험결과 다음과 같은 결론을 내렸다.

- 1) PVdF를 기질막으로 SPS/PVdF 복합막을 제조하였으며 이를 SEM, EDS, ATR-FTIR를 이용하여 PVdF 기질막 안에 SO₃기의 충전과 기공 내에 존재함을 확인할 수 있었다.
- 2) DVB의 함량을 달리하여 가교도의 변화에 따른 특성을 분석한 결과 물과 용매 함유율 및 이온교환용량이 DVB 함량이 증가할수록 감소하는 경향이 나타났다. 함유율은 Nafion 117막과 비교하였을 시 40~100%정도의 높은 값이 나타났으며, 이온교환용량도 Nafion 117막(0.9 meq/g)보다 3~4배 향상되었다.
- 3) DVB의 함량에 따라 전기전도도 값은 떨어졌지만 전체적으로 Nafion 117막($6.3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$)과 비교하여 우수하게 나타났다. Styrene/DVB가 92/8에서는 $5.58 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 의 전기전도도, 즉 Nafion 117막의 전기전도도 값과 유사한 값이 나타났다.
- 4) 복합막의 DVB의 함량이 증가할수록 분자간의 체인이 짧아져 메탄올 투과도가 감소하였다. 가교제의 함량이 8~10% 정도에서 Nafion 117막보다 적은 메탄올 투과도가 나타났다. 이러한 결과는 연료전지에서 치명

적인 단점인 메탄올 투과현상을 어느 정도 보완하여 Nafion의 대체막으로 활용될 수 있다는 것을 보여준다. 특히 본 연구에서 개발된 SPS/PVdF 복합막은 Nafion 117막보다 두께가 적음에도 불구하고 유사하거나 낮은 메탄올 투과도를 나타내는 것은 또 다른 SPS/PVdF 복합막의 장점이라 할 수 있다. PVdF 막의 우수한 기계적 성질로 장시간 연료전지의 가동으로 인한 열적변형 등의 문제가 감소될 것이라 사료되며 저렴한 제조비용으로 인하여 직접메탄올 연료전지의 전해질 막의 사용에도 기대가 된다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. 박병규, 홍병표, 여광수, 윤무홍, 변홍식, 강남주, 멤브레인, **14**, 108 (2004).
2. W. Y. Hsu, J. R. Barkley, and P. Meakin, "Ion percolation and insulator-to-conductor transition in Nafion perfluorosulfuric acid membrane", *J. Membr. Sci.*, **12**, 13 (1980).
3. G. Scibona, C. Fabiani, and B. Scuppa, "Electro-chemical behavior of Nafion type membrane", *J. Membr. Sci.*, **16**, 37 (1983).
4. T.V. Nguyen and N. Vanderborgh, "The rate of isothermal hydration of polyperfluorosulfonic membranes", *J. Membr. Sci.*, **143**, 235 (1998).
5. J.-P. Shin, J.-H. Kim, D.-H. Seo, "Sulfonated Polystyrene/PTFE composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell", *J. Membr. Sci.*, **251**, 247 (2005).
6. V. Antonucci, "Direct methanol fuel cells for mobile applications : A strategy for the future", *Full cells Bulletin*, **2**(7), 6 (1999).
7. M. Shen and S. Roy, "Grafted polymer electrolyte membrane for direct methanol fuel cell", *J. Membr. Sci.*, **251**, 122 (2005).
8. S. Wasmus and A. Kuver, "Methanol oxidation and direct methanol fuel cells : a selective review", *J. Am. Chem. Soc.*, **461**, 14 (1999).
9. A. S. Arico, S. Srinivasan, and V. Antonucci, "DMFCs : From Fundamental Aspects to Technology Development", *Full cells Bulletin*, **1**(2), 133 (2001).
10. V. Antonucci, "Direct methanol fuel cells for mobile applications : A strategy for the future", *Full cells Bulletin*, **2**(7), 6 (1999).
11. S. Wasmus and A. Kuver, "Methanol oxidation and direct methanol fuel cells : a selective review", *J. Electrochem Soc.*, **461**, 14 (1999).
12. G. K. Surya, "High efficiency direct methanol fuel cell based on poly(styrene sulfonic) acid (PSSA) poly(vinylidene fluoride) (PVDF) composite membranes", *J. Flu. Chem.*, **125**, 1217 (2004).
13. 신정필, 김정훈, 멤브레인, **14**(2), 174 (2004).
14. J. Wei, C. Stone, and A. E. Steck, US Patent no. 5,422,411 (1995).
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. 변홍식, 멤브레인, **11**, 109 (2001)
17. V. Tricoli, "Proton and methanol transport in poly(perfluorosulfonate) membranes containing Cs⁺ and H⁺ cations", *J. Electrochem Soc.*, **145**, 3798 (1998).