

고분자 전해질형 연료전지를 위한 TEOS가 함유된 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰 복합막의 제조 및 특성

이근규^{***} · 김태호^{*} · 황택성^{**} · 홍영택^{*†}

*한국화학연구원 에너지소재연구센터, **충남대학교 화학공학과
(2010년 9월 27일 접수, 2010년 10월 4일 수정, 2010년 10월 7일 채택)

Novel Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) Composite Membranes Containing Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) for PEMFC Applications

Keun-Kyu Lee^{***}, Tae-Ho Kim^{*}, Taek-Sung Hwang^{**}, and Young Taik Hong^{*†}

*Energy Materials Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Daejeon 305-600, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received September 27, 2010, Revised October 4, 2010, Accepted October 7, 2010)

요약: 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰(SPAES) 고분자 전해질막은 상온(25°C, 100%RH)에서 우수한 수소이온전도도를 나타내는 반면 고온-저가습(120°C, 48%RH) 조건에서 나피온212 보다 낮은 수소이온전도도 값을 나타낸다. 이러한 단점을 극복하기 위해 수분 보유능력이 뛰어난 tetraethyl orthosilicate (TEOS)를 50, 100, 150, 200% 포함하는 SPAES 복합막을 제조하고 각각의 특성을 고찰하였다. FT-IR 및 TEM을 이용한 분석 결과 복합막 내에서 TEOS가 축합반응을 통하여 Si-O-Si 형태로 연결되었음을 확인하였으나, 입자 형태가 성장되지 않고 oligomer 형태로 이루어져 있음을 확인하였다. 또한 이러한 silicon dioxide 화합물이 복합막 내에서 균일하게 잘 분산되어 있음을 EDS 분석을 통해 확인하였다. TEOS를 함유한 복합막의 경우, TEOS의 수분 유지능력에 의해 높은 온도까지 휘발되지 않는 bound water의 함량이 증가함에 따라 고온에서도 높은 전도도를 유지할 수 있었다. 이에 따라 TEOS 200% 함유된 복합막(ST200)은 120°C, 48%RH에서 나피온보다 높은 수소이온 전도도(0.015 S/cm)를 나타내었다. 또한 순수 SPAES (ST0) 단일막 보다 무기물 첨가로 인해 열 안정성이 증가하였음을 알 수 있었다.

Abstract: A series of composite membranes based on sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPAES) were prepared via addition of tetraethyl orthosilicate (TEOS) and solution casting method. The morphological structure, water uptake, proton conductivity of the resulting composite membranes were extensively investigated as function of the content of TEOS. By the sol-gel reaction, TEOS molecules were not completely converted to SiO₂ particles, but formed only oligomer-type. Also, EDS confirms that the resulting silicon dioxide was homogeneously distributed in the composite membranes. As the content of TEOS increased, the prepared membranes increased water uptake and proton conductivity at high temperature and low relative humidity condition. In particular, considerably high proton conductivity (0.015 S/cm) at 120°C and 48%RH was demonstrated in the composite membrane containing 200% TEOS, which is 10 times greater than that of unmodified SPAES membrane. Also, the composite membranes were found to have enhanced thermal stability compared to the unmodified membrane.

Keywords: sulfonated poly(arylene ether sulfone), tetraethyl orthosilicate, sol-gel reaction, composite membrane, PEMFC

[†]주저자(e-mail: ythong@kRICT.re.kr)

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 일반적으로 구동 온도가 증가할수록 연료와 전극과의 반응속도가 증가하고 불완전 연소에 의해 생성되는 일산화탄소로 인한 백금 촉매의 피독 현상을 줄일 수 있어 전지의 성능을 향상시킬 수 있다. 이 외에도 전지의 냉각효율이나 열 에너지 회수율 측면에서도 많은 장점이 있다[1-3].

현재 상용화되어 있는 연료전지용 이온전도체는 대표적으로 미국 듀폰(Dupont)사의 불소계 고분자인 나피온(Nafion™)이 있으며 이 전해질 막은 상온(25°C) 뿐만 아니라 100°C 이상의 고온과 100%RH 이하의 저습에서도 우수한 수소이온 전도도를 유지한다. 특히, 온도에 따라 100%RH에서 0.07~0.23 S/cm로 높은 이온 전도도를 보일 뿐 아니라 산화, 환원 대응성 측면에서도 화학적 안정성이 우수하여 현재 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 나피온 막은 우수한 성능에 비해 가격이 높아 산업용으로서 이용에 제약이 있다는 것이 가장 큰 문제점이며 이러한 문제점들을 해결할 수 있는 새로운 이온전도체 개발 연구가 절실히 요구된다[4-12].

이에 따라 고가의 나피온을 대체할 목적으로 저렴하면서도 뛰어난 성능을 구현할 수 있는 고분자 이온전도체 개발을 위해 방향족 주쇄에 술폰산기(sulfonic acid)가 도입된 술폰화 탄화수소계 고분자에 관한 연구가 이루어지고 있다. 이에 종류로는 폴리에테르술폰(poly ether sulfone)계[13-16], 폴리에테르케톤(poly ether ketone)계[17], 폴리이미드(polyimide)계[18], 폴리페닐렌설파이드(poly phenylene sulfide)계 등 주로 특수 엔지니어링 플라스틱을 중심으로 행해지고 있다. 또한 다양한 구조의 단량체 합성을 통하여 새로운 탄화수소계 고분자를 제조하는 연구도 진행되고 있다. 특히, 대표적인 탄화수소계 고분자 전해질인 술폰화 폴리(아릴렌)에테르술폰의 경우 다양한 화학 구조로 합성되어 이온 전도체로 응용되고 있으나 고온-저습환경에서는 수소이온 전도도가 크게 감소한다는 단점이 있다. 이러한 단점을 개선하고자 여러가지 유-무기물질들을 이용한 화합물 변형 및 nanocomposite, in-situ, ex-situ, sol-gel반응, pore-filling 법 등을 이용한 여러 연구가 진행되고 있다[19-32].

본 연구에서는 이러한 결점을 극복하기 위해 탄화수소계 고분자 sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPAES)를 기초로 하고 수분 보유 능력이 뛰어난 tet-

raethyl orthosilicate (TEOS)를 포함하는 복합막을 제조함으로써 고온, 저습 환경에서도 막 내의 함수율을 유지하여 수소이온전도도를 향상시키고자 하였다. 제조된 복합막의 구조와 조성, 모폴로지를 FT-IR, TEM, EDS, AFM 등으로 확인하였으며, 함수율, 치수안정성, 수소 이온전도도 등의 분석을 통해 연료전지 전해질막으로서의 성능을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 시약

SPAES 복합체로 사용된 테트라에틸 올쏘실리케이이트(TEOS; tetraethyl orthosilicate reagent grade 98%)는 Aldrich사에서 구입하였으며 단량체로 사용된 바이페닐 술폰(BP; 4,4-biphenyl sulfone)과 디클로로디페닐술폰(DCDPS; 4,4'-dichlorodiphenylsulfone)은 TCI사(Tokyo Chemical Industry, Japan)로부터 공급되었으며, 사용에 앞서 에탄올(ethanol)로부터 재결정한 후 감압건조하여 사용하였다. 반응 및 혼합용매로 사용된 엔메틸피롤리디논(NMP; N-methyl-2-pyrrolidinone, Junsei Chemical, Japan)는 수소화칼슘 질소 분위기에서 사용 시까지 보관하였다. Aldrich사의 탄산칼륨(K₂CO₃, potassium carbonate)은 250°C의 불활성 분위기(inert atmosphere)에서 48시간 이상 구워(baking)졌으며, 동일 제조사의 무수 톨루엔(toluene, anhydrous) 및 발연황산(fuming sulfuric acid, 65% free SO₃) 등 기타 시약들은 더 이상 정제 없이 사용되었다.

2.2. 술폰화 단량체(SDCDPS: disulfonated DCDPS) 합성

냉각기(condenser)와 기계적 교반기(mechanical stirrer)가 장착된 유리 소재의 3구 플라스크를 건조된 질소(N₂)가스로 충분히 퍼징(purging)한 후 DCDPS와 65% 발연황산을 1 : 3.3의 몰 비율로 넣고 120°C에서 6시간 이상 반응시켰다. 이 반응용액을 물-얼음 혼합물에 붓고 과량의 NaCl을 첨가하여 침전시킨 후 감압 건조함으로써 백색 침상의 고체 분말을 얻을 수 있었다. 이 생성물을 탈(脫) 이온수(deionized water)에 다시 용해시키고 2 N 수산화나트륨 수용액으로 중화한 후 상기의 침전-여과-건조 과정을 거치면 나트륨 염 형태의 SDCDPS 단량체가 생성된다[33]. 제조된 SDCDPS 단량체의 최종 수율은 91.6%였다.

Table 1. Principal Properties of the SPAES-50 Copolymer

Sample code	Mixing ratio of monomers (mole)			Yield (%)	Degree of sulfonation (%)
	BP	DCDPS	S-DCDPS		
SPAES-50	100	50	50	97	50.55

Table 2. Properties of SPAES Composite Membranes

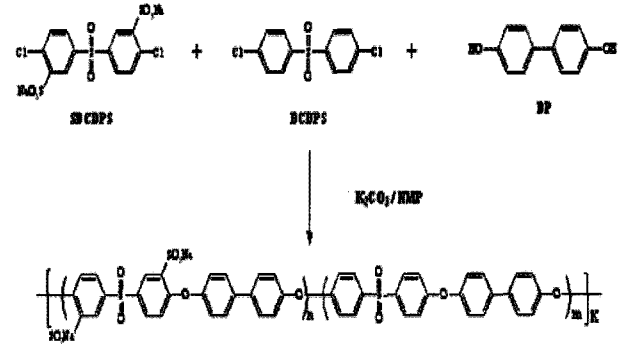
membrane	TEOS (%)	Thickness (μm)	Proton Conductivity (S/cm)		Dimensional change (%)	Water uptake (%)
			25°C	120°C		
			100%RH	48%RH		
Nafion 212	-	75	0.100	0.012	76.120	29.340
ST0	0	70	0.120	0.001	158.160	127.170
ST50	50	65	0.114	0.003	195.120	190.660
ST100	100	57	0.111	0.005	220.280	204.350
ST150	150	62	0.108	0.008	227.550	207.150
ST200	200	63	0.106	0.015	235.750	211.210

2.3. 직접 중합법에 의한 SPAES-50 공중합체

가지달린 둥근 플라스크에 가스 주입구, 온도계, Dean-Stark 트랩(trap), 냉각기(condenser) 및 교반기를 설치하고, 질소 분위기에서 수 분 동안 공기 및 불순물을 제거하였다. 여기에, 에탄올로부터 재결정을 통하여 정제된 BP와 DCDPS, SDCDPS 및 무수 K_2CO_3 를 일정한 비율로 혼합하여 넣은 후, NMP와 톨루엔의 혼합용액 내에서 최소 1시간 이상 교반시켜 투입된 단량체를 모두 용해시켰다. 이후, 톨루엔을 반응온도 130°C 에서 4시간 동안 환류(reflux)시켜 반응 부산물인 물을 제거한 다음, 다시 190°C 로 승온시켜 잔류 톨루엔을 완전 제거한 상태로 16시간 이상 반응시켰다. 반응이 종료되면 NMP로 반응용액을 희석시켜 여과함으로써 불용성의 잔류 반응물 및 염을 제거한 후, 여과된 반응용액을 순수한 물에 부어 팽윤된 섬유 형태로 침전시킨 후 여과하여 분리하였다. 분리된 반응 생성물을 120°C 의 감압 건조기에서 12시간 이상 건조시킴으로써, 친핵성 치환 반응에 의한 SPAES-50 공중합체를 제조하였다.

2.4. SPAES 복합막 제조

제조된 SPAES-50과 TEOS의 함량을 산술식 (1)을

**Scheme 1.** Synthesis of sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer (SPAES-50).

토대로 각각 50, 100, 150, 200%의 비율로 하여 NMP에 넣고(10.0 w/v-%) 이를 충분히 교반하여 완전히 용해시킨 후 깨끗한 유리판에 붓고 질소분위기 하에서 적외선 램프로 가열하여 성형(casting)하였다. 과도한 용매 증발로 인하여 발생할 수 있는 핀-홀(pin-hole) 등의 내부 손상을 억제하기 위하여 초기 12시간 동안 유리판의 온도를 약 60°C 로 유지하여 용매의 증발속도를 최소화하였으며, 이후 약 12시간에 걸쳐 120°C 까지 서서히 온도를 높여 잔류 용매를 모두 제거한 후 복합막을 제조하였다. 이 SPAES 복합막들은 나트륨 염($-\text{SO}_3\text{Na}$) 형태이므로 $-\text{SO}_3\text{H}$ 그룹의 산(acid) 형태로 전환하기 위하여 0.5M 황산 수용액에 넣고 80°C 에서 2시간 이상 반응시켰다. 제조된 최종 전해질 막의 평균 두께는 $65 \pm 5 \mu\text{m}$ 로 측정되었으며 제조된 각각의 복합막을 ST0, ST50, ST100, ST150, ST200으로 명명하였다.

$$\text{TEOS Content (\%)} = \frac{(\text{Weight TEOS})}{(\text{Weight SPAES-50})} \times 100 \quad (1)$$

2.5. 분석 및 평가

2.5.1. 적외선 분광분석(FT-IR; Fourier Transform Infrared Spectrometer)

복합막 내의 변화된 TEOS 구조를 해석하기 위해 FT-IR (TGF-IR) MAGNA 560 E.S.P 분석 장비를 이용하여 분석하였다.

2.5.2. 투과전자 현미경(TEM; Transmission Electron Microscope) 분석

복합막 내의 TEOS의 분포를 확인하기 위해 Tecnai G2 20, Lab6, 200k 장비를 이용하여 분석하였다.

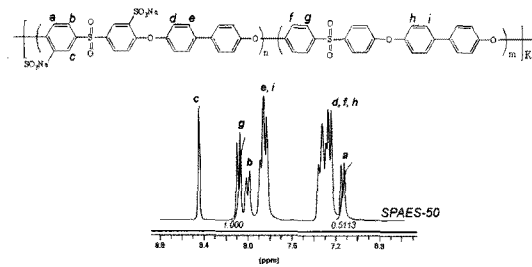


Fig. 1. ¹H NMR spectra of sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer (SPAES-50).

2.5.3. 에너지 분산형 X선 분광계(EDS; Energy Dispersive X-ray Spectrometer)

복합막 내의 Si의 분포를 확인하기 위해 Bruker Quantax 200 EDS 분석 장비를 이용하여 시료의 단면을 측정하였다.

2.5.4. 원자현미경(AFM; Atomic Force Microscope) 분석

모폴로지 분석은 AFM SystemVeeco Asia DI NS4A-02 분석 장비를 사용하여 시료의 표면을 측정하였다.

2.5.5. 치수안정성 및 물 흡수율(Dimensional change and Water uptake)

고분자 전해질 막의 치수안정성 및 물 흡수율은 건조 전·후의 막 질량(W; weight) 변화를 기초하여 다음의 식 (2)와 식 (3)으로부터 산출되며, 산술식에 사용된 dry 및 wet의 첨자는 각각 완전 건조상태 및 100% 팽윤(swelling)된 상태에서의 측정값을 의미한다.

$$\text{Dimensional change (\%)} = (V_{\text{wet}} - V_{\text{dry}}) / V_{\text{dry}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Water uptake (\%)} = (W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}} \times 100 \quad (3)$$

2.5.6. 시차주사열량계(DSC; Differential Scanning Calorimetry) 측정

열량 분석은 TA Instrument 2950 DSC Q1000 분석 장비를 사용하여 측정하였다.

-30°C에서 온도에서 30분 방치 후 질소분위기에서 -30°C~30°C 까지 10 °C/min의 속도로 가열하면서 0°C 부근에 나타나는 흡열피크 열량을 측정하였다.

2.5.7. 수소이온전도도(Proton Conductivity)

전해질 막을 측정 셀(cell)에 고정된 후 Solatron-1260

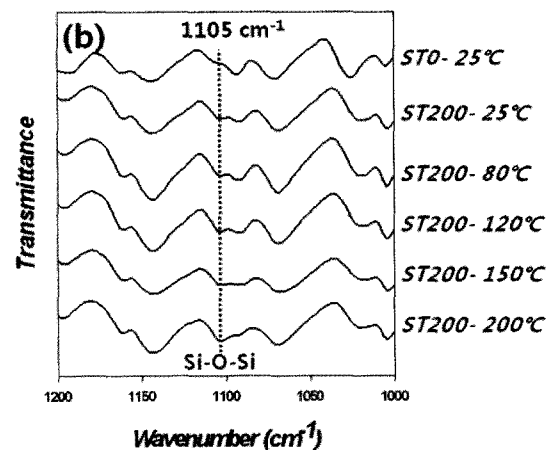
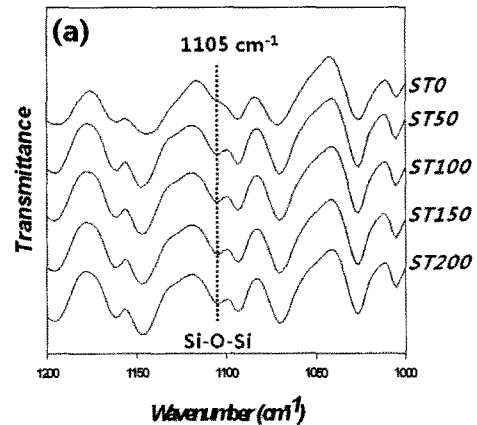


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) SPAES-50 and composite membranes with various TEOS feed ratio, and (b) ST0 and ST200 membranes annealed at various temperatures.

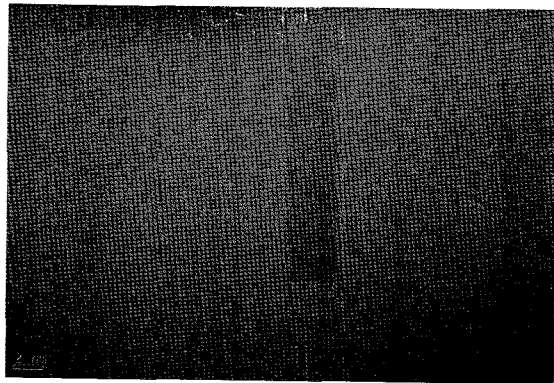
impedance/gain-phase analyzer를 이용, 측정 온도는 25 ~120°C, 상대습도 48~100%RH 및 주파수 10~10,000 Hz에서 4-단자법(4-probe method)을 통한 수소 이온 전도도 측정이 시행되었다. 산술식은 다음의 식 (4)와 같다.

$$\text{Proton Conductivity (S/cm)} = (1/R) \times (L/A) \quad (4)$$

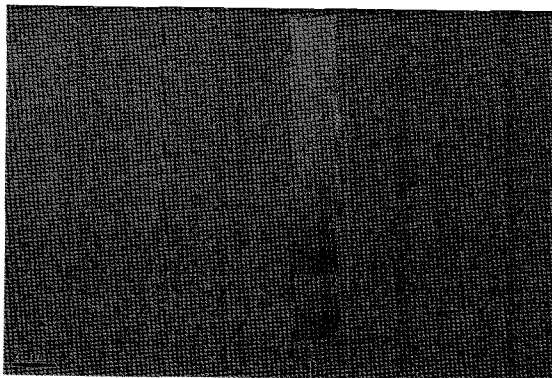
여기서, R은 측정 저항(ohm), L은 측정 전극 사이의 길이(cm), A는 측정에 사용된 고분자 전해질 막의 단면적(cm²)이다.

2.5.8. 열중량 분석기(TGA; Thermo Gravimetric Analyzer) 측정

열분석은 TA Instrument 2950 TGA Q500 분석 장비



(a)



(b)

Fig. 3. TEM images of (a) ST0 and (b) ST200 membranes (cross-section).

를 사용하여 측정하였다. 시료는 10 mg 이하로 사용하였으며 공기중 실온에서 800°C 까지 10°C/min 속도로 승온하면서 온도에 따른 시료의 무게 감소를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 술폰화 단량체 제조 및 공중합체 합성

친핵성 치환반응에 기초하는 직접 공중합 반응을 통하여 SPAES-50 공중합체를 제조하는 과정을 Scheme 1에 개략적으로 나타내었다. 직접 공중합 반응에서는 술폰화 단량체의 순도가 전체 반응의 최종 중합도 (degree of polymerization)에 큰 영향을 미치는데, 이는 단량체 내 존재하는 -SO₃Na 벌크(bulk) 치환그룹에 의한 입체장애(steric hinderance)로 SDCDPS의 반응성이 상대적으로 낮을 뿐 아니라, 단량체 제조과정에서 사용된 NaCl 등의 불순물로 잔류함에 따라 반응 양론비 (stoichiometric balance)를 일정하게 유지할 수 없기 때

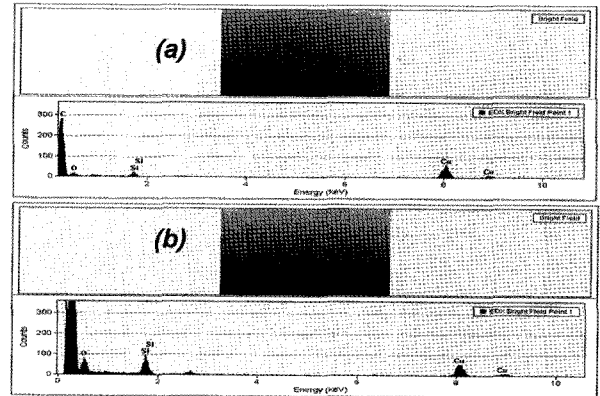


Fig. 4. STEM/EDS images of (a) ST0 and (b) ST200 membranes (cross-section).

문이다. 결국, 높은 중합도의 공중합체 합성을 위해서는 무엇보다도 술폰화 단량체의 제조 및 정제과정에 깊은 주의가 요구되며, 이러한 선행 조건이 만족되지 못하는 경우 연료전지용 고분자 전해질 막으로의 적용에 요구되는 최소 강도 이상의 기계적 특성 확보가 어렵다[34]. 최종 공중합체의 술폰화도는 BP의 단위 몰수에 대한 DCDPS와 SDCDPS의 전체 혼합 몰수를 일정하게 고정하고, DCDPS에 대한 SDCDPS의 상대적인 비율은 1 : 1로 조절되었다.

Fig. 1에 SPAES-50 공중합체의 ¹H NMR 분석결과를 도시하고, 아래의 산술식 (5)를 토대로 각 공중합체의 술폰화도를 산술하였다.

$$\begin{aligned} \text{Degree of sulfonation (\%)} \\ = (A/2) / (A/2 + G/4) \times 100 \end{aligned} \tag{5}$$

여기서, A와 G는 Fig. 1의 ¹H NMR 분석 결과로부터 산술된 각 대상 피크의 적분 값이며 실제 얻어진 술폰화도의 산술 값은 50.55% 이었다. 이러한 결과로 술폰화 단량체의 합성 및 정제과정 모두 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있다. SPAES-50의 중합 결과를 Table 1에 정리하였다.

3.2. 복합막의 제조 및 모폴로지

제조된 복합막의 FT-IR 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 복합막 제조시 사용된 TEOS의 함량에 따른 FT-IR 결과를 살펴본 결과, TEOS가 도입되지 않은 경우와 비교하여 TEOS 함량이 증가함에 따라 Si-O-Si 결합에 해당하는 1,105 cm⁻¹ 영역의 피크가 점차 증가하는 것을

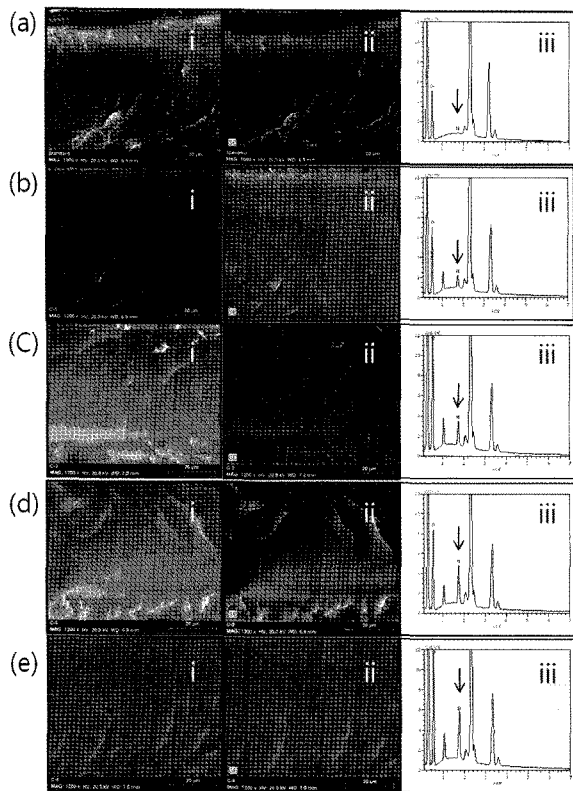


Fig. 5. Cross-section images of composite membranes (a) ST0 (b) ST50 (c) ST100 (d) ST150 (e) ST200 ; (i) backscattered electron image (ii) EDS mapping of Si (iii) EDS spectra.

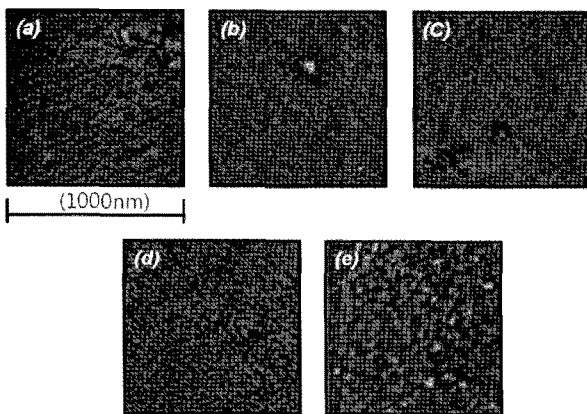


Fig. 6. AFM photography of surface morphology for the SPAES composite membranes (a) ST0 (b) ST50 (c) ST100 (d) ST150 (e) ST200.

관찰할 수 있었다(Fig. 2(a)). 이는 복합막 제조 과정 중에 TEOS가 졸-겔(sol-gel) 반응을 통해 축합되었음을 알 수 있다.

또한 복합막 내에 존재하는 silicon dioxide 성분이 어

떠한 형태로 형성되었는지 보다 자세히 살펴보기 위해 제조된 복합막 ST200을 추가 열처리한 후 FT-IR분석을 진행해 보았다. Fig. 2(b)에 나타난 바와 같이 ST200 복합막을 상온, 80도, 120도, 150도, 200도에서 24시간 동안 열처리한 결과, 열처리 온도가 증가함에 따라 1,105 cm^{-1} 부근의 Si-O-Si 피크가 추가적으로 점차 증가함을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 복합막 내에 존재하는 silicon dioxide 성분이 본격적인 겔화반응을 통해 입자 형태로 성장되지 않고 일종의 oligomer 타입으로 존재하고 있음을 나타낸다. 만약 복합막 제조 과정 중에 TEOS가 충분한 축합반응을 통해 완전한 겔화가 이루어졌다면 추가적인 열처리를 진행한다면 하더라도 더 이상의 축합반응이 발생하지 않기 때문에 Si-O-Si 피크의 증가가 미미할 것이기 때문이다. 이러한 결과는 아래에 제시한 TEM, STEM/EDS 분석을 통해서도 추가적으로 확인되었다.

복합막 내에 존재하는 silicon dioxide 성분의 구조와 형태를 보다 명확하게 규명하기 위해 투과전자현미경(TEM)을 이용한 분석을 수행하였다(Fig. 3). 복합막의 단면을 분석하였으며, Fig. 3(a)는 TEOS가 전혀 포함되지 않은 ST0 단일막, Fig. 3(b)는 복합막 제조시 TEOS가 200% 첨가된 ST200 복합막의 결과이다. 분석결과, ST200 복합막의 경우 TEOS가 200% 도입되었음에도 불구하고 ST0 단일막의 결과와 대비하여 SiO₂ 입자가 전혀 관측되지 않는 것을 알 수 있었다. 다른 연구자에 의해 수행된 SiO₂ 복합막 제조 연구 결과를 살펴보면, 일반적으로 충분한 졸-겔 반응을 통해 생성된 SiO₂ 입자는 작게는 3 nm에서 수십 nm 이상까지의 크기를 가지기 때문에 TEM 분석을 통해 잘 관찰될 수 있었다[9,32]. 그러나 본 연구에서는 TEM 분석 결과 이러한 크기의 SiO₂ 입자가 전혀 관찰되지 않았으며, 이를 상기의 FT-IR결과와 함께 살펴볼 때 복합막 제조시 첨가된 TEOS가 졸-겔 반응을 일으켰으나 완전히 겔화가 된 SiO₂ 입자 형태가 아닌 아주 미세한 oligomer 형태로 존재하고 있다는 결과를 도출할 수 있었다. 이와 같이 본 연구에서 제조된 silicon oxide가 기존 문헌에서 일반적으로 제조된 결과와 다르게 oligomer 형태로 얻어지는 이유는 졸-겔 반응을 위한 반응조건에 차이가 있기 때문인 것으로 판단된다. 기존 문헌에 따르면 TEOS를 이용하여 졸-겔 반응을 진행시, 일반적으로 물을 첨가하거나 메탄올 또는 에탄올 등의 알코올을 물과 동시에 첨가하여 가수분해 시킨 후, 염산 및 질산 등의 촉매를

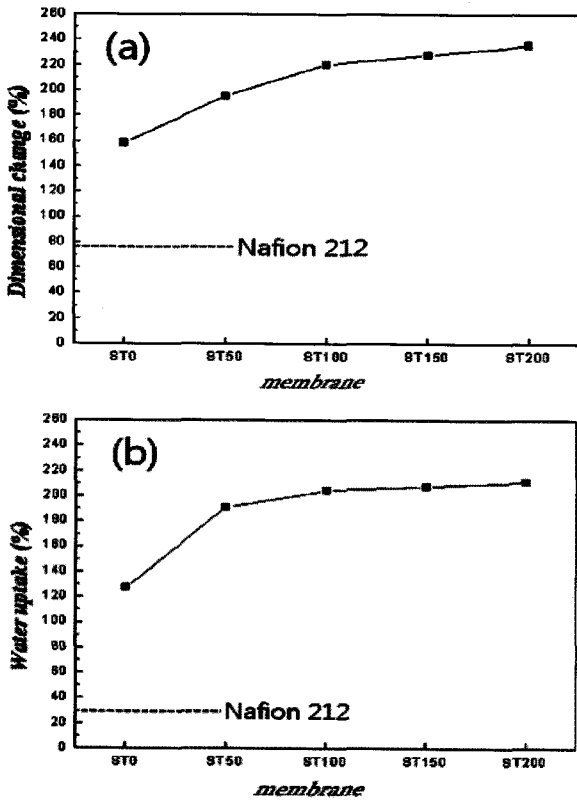


Fig. 7. (a) Dimensional change (b) Water uptake of the SPAES composite membranes at room temperature.

첨가하여 상온 이상부터 200°C 이하 사이에서 겔이 되도록 반응시킨다[7,24,26]. 그러나 본 연구에서는 가수분해 반응을 위한 물 또는 알코올과 축합을 위한 촉매를 전혀 첨가하지 않고 먼저 SPAES-50고분자와 TEOS만을 섞어 용액을 제조한 후 필름을 캐스팅하게 된다. 이러한 과정 중에는 가수분해 및 축합반응이 매우 제한되며, 본격적인 졸-겔 반응은 필름 제조한 후 SPAES-50을 나트륨 염(-SO₃Na)형태에서 -SO₃H 그룹의 산(acid) 형태로 치환하기 위해 0.5 M 황산처리하는 과정과 산처리 이후 물로 washing하고 건조하는 과정 중에 발생할 수 있게 된다. 즉, 졸-겔 반응이 고체상인 필름 안에서 발생되게 됨에 따라 극히 부분적인 oligomer 형태로 제한되게 된 것으로 판단된다.

제조된 복합막 내에 존재하는 silicon dioxide의 함량을 살펴보기 주사투과전자현미경(STEM/EDS) 분석을 수행하였다(Fig. 4). Fig. 4(a)의 경우 TEOS가 전혀 첨가되지 않았음에도 불구하고 극미량의 Si peak이 검출되었으나, 이는 복합막 제조시 유리판을 기판(substrate)으로 사용하였기 때문인 것으로 판단된다. 이 때 검출

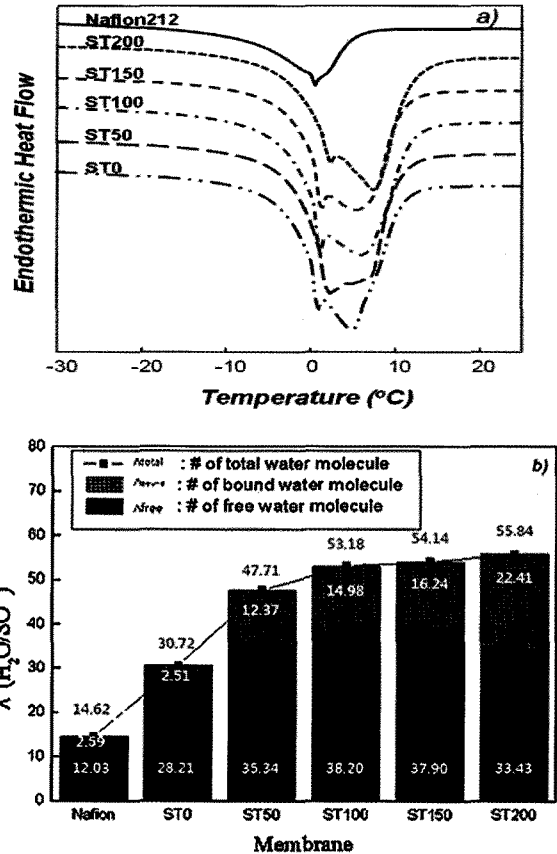


Fig. 8. (a) DSC thermograms at a heating rate of 10°C/min (b) The number of total water molecules, free water molecules, and bound water molecules per a sulfonic acid group.

된 Si원소의 양은 언제나 유사하게 극미량으로만 검출됨을 반복 실험을 통해 재현할 수 있었다. 그러나 ST200막의 경우 Fig. 4(b)에 나타난 바와 같이 ST0막 대비 Si 원소의 함량이 크게 증가한 것을 알 수 있었다. 또한 복합막 내에 silicon dioxide 성분이 고루 분산되어 있는지를 살펴보기 위해 EDS를 통한 Si mapping 분석을 수행하였다(Fig. 5). Fig. 5(a)~(e)는 TEOS 함량이 각각 0, 50, 100, 150, 200% 함유된 복합막의 단면 분석 결과이다. (i)는 복합막 단면의 SEM이미지이며, (ii)는 이를 바탕으로 한 Si mapping 분석 사진, (iii)는 Si mapping 분석결과를 통해 나타난 EDS spectra 분석 결과이다. 분석 결과 (ii)에서 보여진 바와 같이 Si 원소가 복합막 내에 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있었으며, 그 함량 또한 초기에 첨가한 TEOS의 함량에 잘 비례하고 있음을 알 수 있었다(iii)분석 결과. 이와 같은 내용을 바탕으로 SPAES공중합체와 TEOS을 이용한

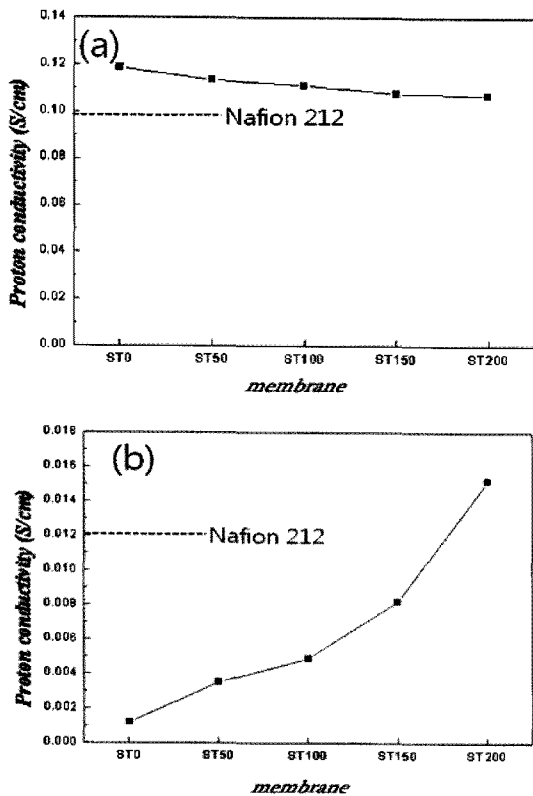


Fig. 9. Proton conductivity of the SPAES composite membranes at (a) 25°C, 100%RH and (b) 120°C, 48%RH.

복합막 제조가 기대한 바와 같이 원하는 함량과 균일한 분산도를 보이며 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있었다.

복합막의 모폴로지 변화를 관찰하기 위해 AFM 분석 사진을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)~(e)는 TEOS 함량이 각각 0, 50, 100, 150, 200% 함유된 복합막의 단면 사진이다. 이미지의 노란색으로 표시되는 부분 전해질막의 hydrophobic한 성분을 나타내며 검은색으로 표시되는 부분은 전해질막의 hydrophilic한 성분을 나타낸다. TEOS를 전혀 첨가하지 않은 ST0과 비교해 볼 때, 첨가되는 TEOS의 함량이 증가함에 따라 hydrophilic 부분의 점진적으로 증가하며 영역의 크기 또한 확대되고 있음을 알 수 있다. 즉, 친수성인 silicon dioxide 성분이 도입됨에 따라 복합막의 친수성 영역이 향상되었음을 알 수 있다. 이러한 특성은 이후 설명할 물 흡수율 향상과 고온에서의 수분 보유력 향상, 그리고 이를 통한 고온에서 수소이온 전도도의 향상 결과와 일치하는 결과라 볼 수 있다.

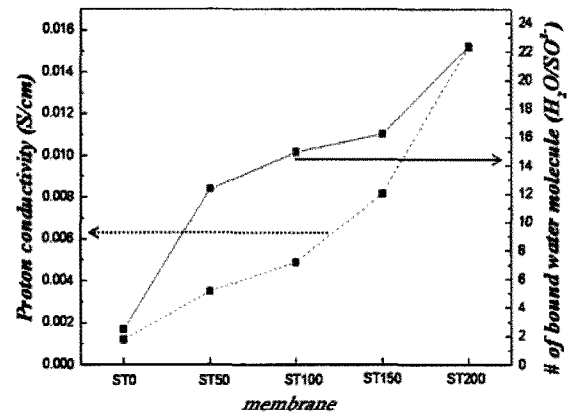


Fig. 10. Dependence of proton conductivity on the number of bound water molecules ($\lambda_{\text{bound}}(\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-)$) per a sulfonic acid group.

3.3. 물흡수율과 치수안정성

복합막의 물흡수율과 치수안정성을 Fig. 7 및 Table 2에 나타내었다. TEOS가 첨가되지 않은 ST0막의 경우 127%의 물흡수율을 보였으나, 첨가된 TEOS의 함량이 50, 100, 150, 200%로 점차 증가함에 따라 최대 211%까지 크게 증가함을 알 수 있다. 이는 앞서 언급한 AFM 분석결과와 같이 친수성인 silicon dioxide 성분이 첨가됨에 따라 막의 친수성이 향상된 결과로 판단된다. 그러나 물흡수율의 증가에 따라 복합막의 치수변화 역시 증가하였는데 ST200 복합막의 경우 236%의 상당히 큰 값을 가짐을 알 수 있다. 복합막 내에 존재하는 수분의 상태를 보다 자세히 알아보기 위해 DSC 분석을 수행하였다. 일반적으로 전해질막 내에 존재하는 물분자는 고분자의 술폰산기에 영향을 받지 않은 free water molecule 성분과 술폰산기에 강하게 영향을 받고 있는 bound water molecule 성분으로 나눌 수 있으며, free water molecule의 경우 0°C에서, bound water molecule의 경우 그 이상의 온도에서 용융점을 가지는 것으로 알려져 있다[35]. 본 연구에서 제조된 복합막을 -30°C부터 30°C까지 10°C/min의 속도로 승온하면서 0~10°C 근처에서 복합막 내의 물분자가 용융됨에 따라 발생하는 흡열피크를 측정하여 Fig. 8(a)에 나타내었다. 이러한 결과를 바탕으로 술폰산기 한 개당 포함된 물분자의 개수를 계산하였고[36], 두 개의 흡열피크 분석을 통해 bound water molecule와 free water molecule의 성분으로 나누어 Fig. 8(b)에 나타내었다. 술폰산기 한 개당 존재하는 free water molecule의 개수를 살펴보면 TEOS 함량이 0, 50, 100, 150, 200%로 증가함에 따라 각각

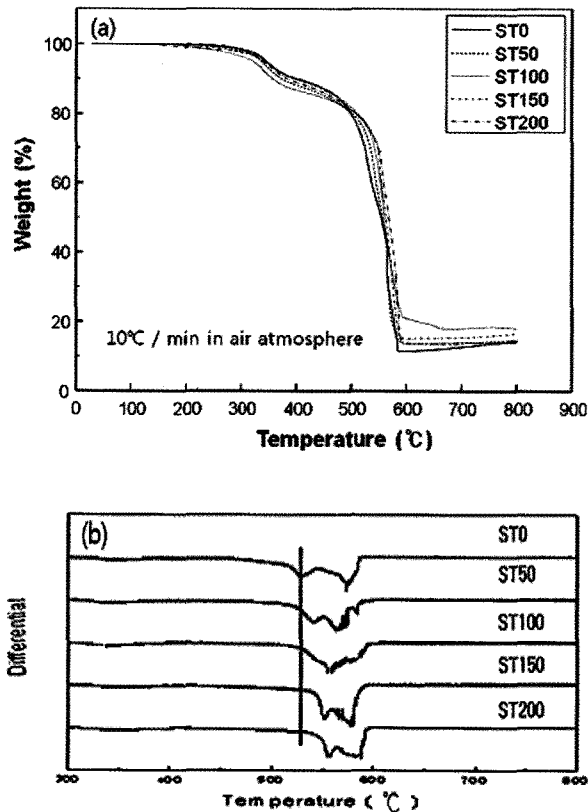


Fig. 11. Thermograms of SPAES composite membranes (a) Graph of TGA (b) Differential graph of TGA.

28.21, 35.34, 38.20, 37.90, 33.43개로 TEOS 100%까지는 계속 증가하다가 150, 200%에서 약간의 감소, 혹은 유지되는 경향을 보였다. 반면, bound water molecule의 수는 각각 ST0의 경우 2.51, ST50은 12.37, ST100은 14.98, ST150은 16.24, ST200은 22.41개로 지속적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 따라서 TEOS첨가에 따른 복합막의 물흡수율을 증가하는 free water molecule의 증가보다는 주로 bound water molecule의 증가로 인한 것임을 알 수 있다.

3.4. 수소이온전도도

상온 및 고온에서 복합막의 수소이온전도도를 측정하여 Fig. 9에 나타내었다. TEOS가 첨가되지 않은 SPAES-50 단일막(ST0)의 경우 25°C, 100%RH 조건에서 0.12 S/cm의 수소이온전도도를 보였으나 TEOS첨가량이 증가함에 따라 0.11 S/cm까지 소폭 감소함을 알 수 있다. 이는 앞서 TEOS 첨가량이 증가함에 따라 물흡수율이 대폭 증가하는 결과와 상반되는 결과로, 이러한 현상의 원인은 TEOS 첨가에 의해 형성된 무기물이

복합막 내에 존재하는 수소 이동통로를 방해하기 때문인 것으로 추측된다[37]. 그러나 이러한 수소이온전도도 값은 동일 조건에서의 나피온과 비교하였을 때 여전히 높은 값을 알 수 있었다. Fig. 9(b)는 120°C, 상대습도 48%RH 조건에서 측정된 복합막의 수소이온전도도 결과이다. 앞서 상온에서의 결과와는 달리 고온, 저습 조건(120°C, 48%RH)에서는 TEOS 함량이 증가할수록 수소이온전도도도 역시 지속적으로 증가함을 보였다. 특히 TEOS 첨가량이 200%인 ST200복합막의 경우에는 0.015 S/cm 이상의 매우 향상된 값을 보였으며 이는 TEOS를 첨가하기 전 ST0막(0.001 S/cm) 대비 약 10배 증가한 결과이고 동일한 조건에서의 Nafion의 값에 비해서도 개선된 결과이다. 이러한 수소이온전도도 증가 현상은 앞서 명시한 바와 같이 복합막 내에 bound water함량의 증가, 즉 silicon dioxide 성분으로 인해 고온, 저습 조건에서 수분을 유지할 수 있는 능력이 보다 향상되었기 때문으로 판단된다. Fig. 10에 120°C, 48%RH 조건에서의 수소이온전도도와 bound water의 상관관계를 도시하였으며, bound water 함량 증가에 따른 경향이 수소이온전도도 증가 경향과 매우 유사함을 다시 한번 확인할 수 있다. 복합막의 물리적, 전기화학적 특성을 Table 2에 정리하였다.

3.5. SPAES 복합막의 열 안정성 분석

복합막의 열 안정성을 TGA를 이용하여 측정하여 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11(a)는 승온에 따른 무게감소를 나타낸 그래프이며, 대부분의 막이 300°C 부근부터 술폰산기의 이탈로 인해 서서히 분해가 시작되고 500°C 부터에서는 SPAES 주쇄의 분해가 시작됨을 알 수 있다. 복합막의 열분해 특성을 보다 명확하게 살펴보고자 각각의 열분해 커브를 미분하여 Fig. 11(b)에 나타내었다. TEOS 함량이 증가함에 따라 열분해가 시작되는 온도가 보다 높은 온도로 이동되어졌음을 명확하게 알 수 있다. 즉 무기물 도입에 의해 복합막이 단일막에 비해 열 안정성이 개선되는 경향을 보였다.

4. 결 론

다양한 조성을 가지는 유무기 복합 고분자막을 제조하고 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)용 전해질막으로서 평가하였다. 먼저 친핵성 치환반응을 이용하여 높은 중합도를 갖는 sulfonated poly(arylene ether sulfone),

SPAES) 고분자를 합성하였고, 이러한 술폰화 고분자에 수분보유능력이 뛰어난 TEOS를 첨가함으로써 혼성화된 고분자 복합 전해질막을 제조하였다. 제조된 복합막을 FT-IR 및 TEM을 이용한 분석한 결과 복합막 내에서 TEOS가 축합반응을 통하여 Si-O-Si 형태로 연결되었음을 확인하였으며, 형성된 silicon dioxide 성분은 완전히 겔화된 입자 형태가 아닌 oligomer 형태로 이루어져있음을 확인하였다. 또한 silicon dioxide 화합물이 복합막 내에서 균일하게 잘 분산되어 있음을 EDS 분석을 통해 확인하였다. 복합막 내의 무기물 함량이 증가함에 따라 복합막 내의 hydrophilic한 부분이 증가하고 물 흡수율이 점차 증가하였는데, 이러한 물 흡수율의 증가는 주로 bound water molecule 함량의 증가에 의한 것임을 알 수 있었다. 결과적으로 TEOS 함량이 증가 할수록 고온에서의 수분보유능력이 향상됨에 따라 120°C, 상대 습도 48%RH 조건에서 측정 시 수소이온전도도 역시 크게 향상되는 경향을 보였다. 또한, TEOS 도입으로 인해 복합막의 열분해온도가 증가하여 단일막보다 우수한 열 안정성을 가짐을 확인하였다. 이와 같이 본 연구에서 제조된 복합막은 특히 고온에서 우수한 수분보유력과 수소이온전도도, 열안정성을 겸비함으로써 향후 PEMFC 전해질 막으로 적용 가능할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. J. M. Bae, I. Honma, M. Murata, T. Yamaoto, M. Rikukawa, and N. Ogata, "Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cell", *Solid State Ionics*, **147**, 189 (2002).
2. M. J. Escudero, E. Hontanon, S. Schwartz, M. Boutonnet, and L. Daza, "Development and performance characterization of new electro catalysts for PEMFC", *J. Power Sources*, **106**, 206 (2002).
3. S. Gottesfeld and T. A. Zawodzinski, "In advances in electrochemical science and engineering", R. C. Alkire, H. Gerischer, D. M. Kolb, and C. W. Tobias, Eds, **5**, pp. 195, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1997).
4. F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, "Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random(statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes", *Membrane Journal*, **197**, 231 (2002).
5. M. K. Mistry, N. R. Choudhury, N. K. Dutta, R. Knott, Z. Shi, and S. Holdcroft, "Novel Organic-Inorganic Hybrids with Increased Water Retention for Elevated Temperature Proton Exchange Membrane Application", *Chem. Mater.*, **20**, 6857 (2008).
6. K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, "Investigation of PEMFC operation above 100°C employing perfluorosulfonic acid silicon oxide composite membranes", *J. Power Sources*, **109**, 356 (2002).
7. S. Sambandam and V. Ramani, "SPEEK/functionalized silica composite membranes for polymer electrolyte fuel cells", *J. Power Sources*, **170**, 259 (2007).
8. L. M. D. Carvalho, A. R. Tan, and A. D. S. Gomes, "Nanostructured membranes base on sulfonated poly(arylene sulfone) and silica for fuel-cell applications", *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1690 (2008).
9. Y. C. Chen, C. C. Tsai, and Y. D. Lee, "Preparation and properties of silylated PTFE/SiO₂ organic-inorganic hybrids via sol-gel process", *J. polym. Sci., Part A*, **42**, 1789 (2004).
10. R. Q. Fu, J. J. Woo, S. J. Seo, J. S. Lee, and S. H. Moon, "Sulfonated polystyrene/polyvinyl chloride composite membranes for PEMFC applications", *Membrane Journal*, **309**, 156 (2008).
11. Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, and X. G. Jian, "Synthesis and characterization of sulfonated poly(phthalazinone ether ketone) for proton exchange membrane materials", *J. polym. Sci., Part A*, **41**, 497 (2003).
12. C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, "Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells", *J. Power Sources*, **103**, 1 (2001).
13. F. Lufano, G. Squadrito, A. Patti, and E. Passalacqua, "Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells", *J. Appl. Polym.*

- Sci.*, **77**, 1250 (2000).
14. C. Hasiotis, V. Deimede, and C. Kontoyannis, "New polymer electrolytes based on blends of sulfonated polysulfones with polybenzimidazole", *Electrochimica Acta*, **46**, 2401 (2001).
 15. M.-H. Chen, T.-C. Chiao, and T.-W. Tseng, "Preparation of sulfonated polysulfone/polysulfone and aminated polysulfone/polysulfone blend membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1205 (1996).
 16. J. Kerres, W. Cui, and S. Reichle, "New sulfonated engineering polymers via the metalation, Route. 1: Sulfonated poly(ethersulfone) PSU Udel via Metalation-Sulfonation-Oxidation", *J. Polym. Sci.: Part A Polymer chemistry*, **1**, 2421 (1996).
 17. M. Rikukawa and K. Sanui, "Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers", *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000).
 18. C. Geniesa, R. Merciera, B. Silliona, N. Corneth, G. Gebelb, and M. Pineric, "Souble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes", *Polymer*, **42**, 359 (2001).
 19. M. Rodgers, Z. Shi, and S. Holdcroft, "Transport Properties of Composite Membranes Containing Silicon Dioxide and Nafion[®]", *J. Membr. Sci.*, **325**, 346 (2008).
 20. K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, "Silicon oxide nafion composite membranes for proton-exchange membrane fuel cell operation at 80~140°C", *J. Electrochem. Soc.*, **149**, 256 (2002).
 21. S. K. Yong and K. A. Mauritz, "Nafion[®]/ ("organically modified silicate) nanocomposites via polymer in situ sol-gel reaction: Mechanical tensile properties", *J. polym. Sci., Part B*, **40**, 2237 (2002).
 22. B. Ladewig, R. Knott, J. Hill, D. Riches, W. White, J. Martin, C. D. Costa, and G. Q. Lu, "Physical and electrochemical characterization of nanocomposite membranes of nafion and functionalized silicon oxide", *Chem. Mater*, **19**, 2372 (2007).
 23. J. Xi, Z. Wu, X. Qiu, and L. Chen, "Nafion/SiO₂ hybrid membrane for vanadium redox flow battery", *J. Power Sources*, **166**, 531 (2007).
 24. W. Chen, Y. Su, L. Zhang, Q. Shi, J. Peng, and Z. Jiang, "In situ generated silica nanoparticles as por-forming agent for enhanced permeability of cellulose acetate membranes", *Membrane Journal*, **348**, 75 (2010).
 25. C. J. Brinker, "Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure", *J. Noncrystalline solids*, **100**, 31 (1988).
 26. N. Miyake, J. S. Wainright, and R. F. Savinell, "Evaluation of a sol-gel derived nafion/silica hybrid membrane for proton electrolyte membrane fuel cell applications", *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A898 (2001).
 27. I. D. Stefanithis and K. A. Mauritz, "Microstructural evolution of a silicon oxide phase in a perfluorosulfonic acid inomer by in situ sol gel reaction. 3. thermal analysis studies", *Macromolecules*, **23**, 2397 (1990).
 28. N. H. Jalani, K. Dunn, and R. Datta, "Synthesis and characterization of Nafion[®]-MO (M=Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells", *Electrochimica Acta*, **51**, 553 (2005).
 29. M. Aparicico, Y. Castro, and A. Duran, "Synthesis and characterisation of proton conducting styrene-co- methacrylate-silica sol-gel membranes containing tungstophosphoric acid", *Solid State Ionics*, **176**, 333 (2005).
 30. M. Aparicico, J. Mosa, and A. Duran, "Hybrid organic-inorganic nanostructured membranes for high temperature proton exchange membranes fuel cells (PEMFC)", *J. Sol-Gel. Sci. and Tech.*, **40**, 309 (2006).
 31. K. Li, G. Ye, J. Pan, H. Zhang, and M. Pan, "Self-assembled nafion/metal oxide nanoparticles hybrid proton exchange membranes", *Membrane Journal*, **347**, 26 (2010).
 32. H. Tang, Z. Wan, M. Pan, and S. P. Jiang, "Self-assembled nafion-silica nanoparticles for elevated-high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells", *Electrochem. Communi.*, **9**, 2003 (2007).

33. M. Sankir, V. A. Bhanu, W. L. Harrison, H. Ghassemi, H. B. Wiles, T. E. Glass, A. E. Brink, M. H. Brink, and J. E. McGrath, "Synthesis and characterization of 3,3'-disulfonated-4,4'-dichlorodiphenyl sulfone (SDCDPS) monomer for proton exchange membrane (PEM) in fuel cell applications", *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 4595 (2006).
34. J.-Y. Park, J.-K. Choi, K.-J. Choi, T. S. Hwang, H. J. Kim, and Y. T. Hong, "Effects of Mixed Casting Solvents on Morphology and Characteristics of Sulfonated Poly(aryl ether sulfone) Membranes for DMFC Application", *Membrane Journal*, **18**, 282 (2008).
35. Y. S. Kim, L. Dong, M. A. Hickner, T. E. Glass, V. Webb, and J. E. McGrath "State of water in disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer (nafion) and its effect on physical and electrochemical properties", *Macromolecules*, **36**, 17 (2003).
36. S. Y. SO, Y. T. Hong, S. C. Kim, and S. Y. Lee, "Control of Water-Channel Structure and State of Water in Sulfonated Poly(arylene ether sulfone)/Diethoxydimethylsilane *in-situ* Hybridized Proton Conductors and Its Influence on Transport Properties for DMFC Membranes", *J. Membr. Sci.*, **346**, 131 (2010).
37. D. H. Jung, S. Y. Cho, D. H. Peck, D. R. Shin, and J. S. Kim, "Performance evaluation of a nafion/silicon oxide hybrid membrane for direct methanol fuel cell", *J. Power Sources*, **106**, 173 (2002).
38. K. D. Kreuer, "On the development of proton conducting materials for technological applications", *Solid State Ionics*, **97**, 1 (1997).
39. K. D. Kreuer, "On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells", *Membrane Journal*, **185**, 29 (2001).
40. B. C. H. Steel and A. Heinzel, "Materials for fuel-cell technologies", *Nature*, **414**, 345 (2001).
41. I. Honma, H. Nakajima, O. Nishikawa, T. Sugimoto, and S. Nomura, "Organic/inorganic nano-composites for high temperature proton conducting polymer electrolytes", *Solid State Ionics*, **162**, 237 (2003).
42. B. J. Battersby, G. A. Lawrie, A. P. R. Johnston, and Matt Trau, "Optical barcoding of colloidal suspensions: application in genomics, proteomics and drug discovery", *Chem. Comm.*, 1435 (2002).
43. F. X. Quinn, E. Kampff, G. Smyth, and V. J. McBrierty, Water in hydrogels 1, "A study of water in poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/methyl methacrylate) copolymer", *Macromolecules*, **21**, 3191 (1988).
44. L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process", *Chem. Rev.*, **90**, 33 (1990).
45. C. H. Park, C. H. Lee, Y. S. Chung, and Y. M. Lee, "Preparation and characterization of cross-linked block and random sulfonated polyimide membranes for fuel cell", *Membrane Journal*, **4**, 241 (2006).
46. H. N. Ko, J. Y. Park, J. K. Choi, S. U. Kim, H. J. Kim, and Y. T. Hong, "Double-layered polymer electrolyte membrane base on sulfonated poly(aryl ether sulfone)s for direct methanol fuel cells", *Membrane Journal*, **19**, 291 (2009).
47. J. K. Koh, D. K. Roh, R. Patel, Y. G. Shul, and J. H. Kim, "Preparation and characterization of graft copolymer/TiO₂ nanocomposite polymer electrolyte membranes", *Membrane Journal*, **20**, 1 (2010).