

연료전지용 설폰화 폴리스타이렌-나피온 복합막의 제조 및 특성

배병찬, 하홍용*, 오인환*, 김덕준
 성균관대학교 화학공학과
 한국과학기술연구원 연료전지 센터*

Preparation and characterization of sulfonated polystyrene grafted Nafion membranes

Byungchan Bae, Heung Yong Ha*, In-Hwan Oh*, and Dukjoon Kim

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Kyungki 440-746,
 South Korea

Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791, South
 Korea*

서론

우수한 고분자 연료전지의 개발의 핵심이 될 수 있는 고분자 전해질막 (polymer electrolyte membrane)에 대한 연구는 그 동안 선진국을 중심으로 활발히 진행되어 왔으며 현재까지 상업적으로 인정을 받고 있는 고분자 전해질막은 불소화탄화수소 (perfluorocarbon) 계열의 이온 교환막이 주류를 이루고 있다 [1]. 그러나 메탄올 연료전지(DMFC)에서의 재료특성 상 메탄올의 투과(crossover)를 제어하기가 불가능하다는 점 등의 문제점이 지적되고 있다. 이 메탄올 투과현상은 연료전지 작동 시 연료 손실과 장기적 성능에 많은 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다 [2, 3].

이러한 불소화 탄화수소 중의 하나인 나피온막 (Nafion)의 메탄올 투과 현상을 해결하기 위하여 나피온막의 표면을 플라즈마를 이용하여 가교 폴리스타이렌(polystyrene, PS)으로 개질 하였고 이온전도도를 향상시키기 위하여 PS의 벤젠그룹을 설폰네이션(sulfonation)시켰다.

실험

나피온막의 표면에 PS의 그래프팅을 유도하기 위하여 나피온막의 표면에 아르곤기체를 사용하여 플라즈마 처리하였다. 플라즈마 처리하기 전에 나피온막은 과산화수소와 초순수를 사용하여 정제하였고 24동안 진공오븐에서 완전히 수분을 제거하였다. 플라즈마장비는 13.56 MHz 교류 파워 제너레이터(generator)와 오토매칭네트워크 (automatching network, Auto electronics. co., Korea)를 사용하여 200W 의 파워로 2분간 플라즈마 처리하였고, 이때 진공실안의 아르곤 기체의 압력은 0.3 Torr로 유지되었다.

플라즈마 처리된 나피온막은 곧바로 스타이렌과 DVB (Divinyl benzene) 혼합용액(DVB 0.1, 0.5, 1, 2, 5 mol % 스타이렌 용액)에 담구었고 이때 공기와 접촉을 막기 위해서 아르곤으로 퍼지하였다. 스타이렌과 DVB 용액은 인히비터(inhibitor) 제거칼럼(Aldrich Co., USA)을 사용하여 정제하였고, 용액반응전에 스타이렌 용액 내에 잔존할 수 있는 공기를 제거하기 위하여 스타이렌 용액은 1시간 동안 질소퍼지 하에서 교반하였다(degassing).

스타이렌 그래프팅 반응은 항온조에서 50°C에서 질소 퍼지하에 교반시키면서 각각 6, 12

시간동안 진행하였다. 반응 종결 후 잔존하는 모노머와 그래프팅되지 않은 호모폴리머(homopolymer)를 제거하기 위하여 1,2-dichloroethane에 12시간 동안 담근 후 다시 행군 후 초순수(deionized) 물에 보존하였다.

반응 전후의 무게변화와 두께변화의 측정은 측정 직전에 진공실에서 시료를 5×10^{-3} Torr까지 진공을 유지해 나피온막 내에 존재하는 수분을 완전히 제거한 후 측정하였다.

PS 그래프팅이 끝난 나피온막은 아세트릭 설페이트(Acetic sulfate)를 사용하여 설펜네이션 반응을 진행하였다. 아세트릭 설페이트는 스타이렌 당량의 5배의 아세트릭 안하이드라이드(acetic anhydride)와 황산을 사용하여 1°C에서 제조한 후 즉시 설펜네이션 반응제로 사용하였다. 이때 아세트릭 설페이트/1,2-dichloroethane 용액에서 6시간동안 50°C에서 질소 분위기하에서 교반하였다. 설펜네이션 후의 나피온막은 다시 1,2-dichloroethane과 초순수 물(deionized water)을 사용하여 각각 12시간 이상 동안 행군 후 초순수 물에 보관하였다.

스타이렌 반응후 표면의 화학종 분석을 위하여 attenuated total reflection - fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR, Spectrum GX, PerkinElmer, USA)를 사용하여 분석하였고 크리스탈은 Zn-Se (45°)를 사용하였다. 시료의 이온전도도는 Solartron 1260 Impedance spectroscopy를 사용하여 측정하였다. 측정하기 전 시료는 초순수물에 24시간 이상 담근 후 상온(25°C)에서 측정하였다.

결과 및 토론

합성된 복합막의 반응여부를 ATR-FTIR을 사용하여 분석한 결과를 그림 1에 나타내었다. 나피온에 표면반응 시킨 후에 진동수 699cm^{-1} 부근에서 스타이렌과 DVB의 벤젠에 의한 피크가 나타나고 있다. 이 피크는 반응 시간이 증가함에 따라 크기가 커짐을 보여주고 있다. 이것으로 나피온 표면에 PS 그래프팅반응이 일어난 것을 확인할 수 있었다. 또한 PS 그래프팅 이후의 단면의 물폴로지 분석결과를 그림 2에 나타내었다. 나피온 표면에 약 10 μm 정도의 PS 층이 그래프팅되어 있는 것을 사진으로 확인할 수 있었다. DVB 함량이 증가할수록 나피온 표면에 그래프팅 되는 양이 줄어들었고, 그래프팅 반응 후의 두께 변화 역시 줄어들음을 확인할 수 있었다.

이와 같이 제조된 복합막을 설펜네이션 시킨 후 DVB 양에 따른 이온전도도를 분석하였다. DVB 함량이 증가함에 따라 이온전도도가 감소하는 경향을 보여주었다. 나피온 막의 60 ~ 90% 가량의 이온 전도도를 나타내었고 이 결과를 그림 3에 도시하였다. 설펜화되지 않은 막의 경우 이온 전도도가 많이 감소함에 반하여 설펜네이션후에는 이온전도도가 향상됨을 알 수 있었다.

결론

PS-나피온 복합막을 가교제를 사용하여 가교 이온전도성 고분자를 플라즈마 유도반응을 통하여 나피온 표면에 합성하였다. 합성한 고분자막은 ATR-FTIR을 이용하여 PS-나피온 복합막의 합성여부를 확인하였고, DVB 함량에 따른 이온전도도를 측정하였다. DVB의 양이 증가함에 따라 이온전도도는 감소하는 경향을 보여주었다.

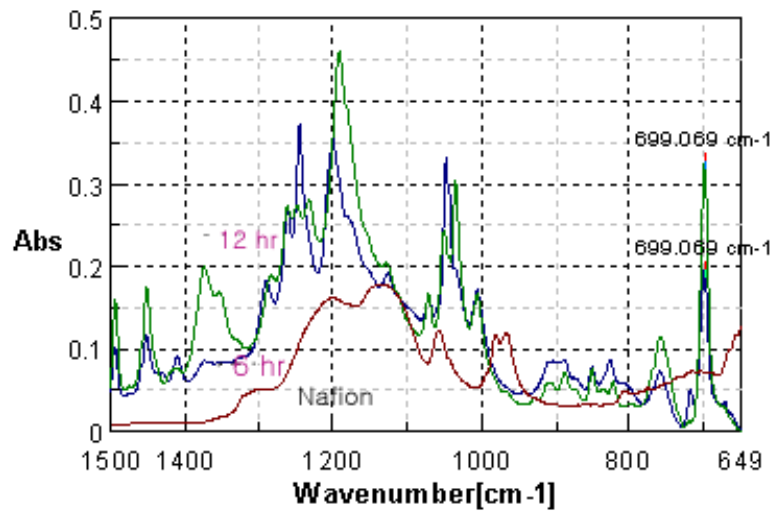


Fig. 1. FTIR-ATR spectra of composite membranes and Nafion, respectively.

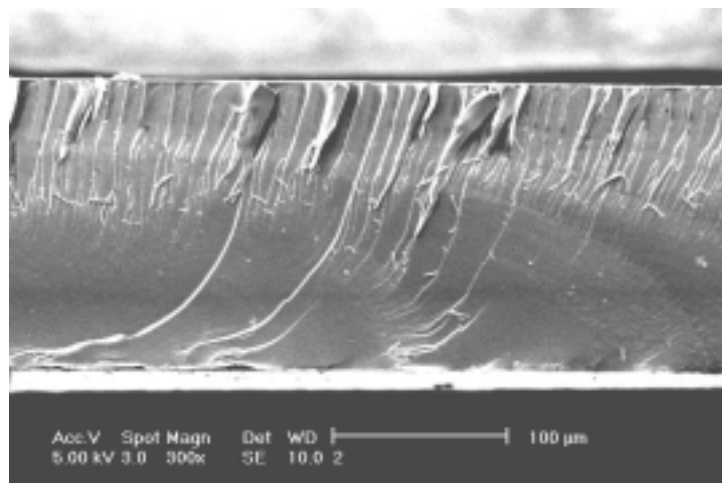


Fig. 2. Cross-sectional morphology of PS-DVB grafted Nafion membranes.

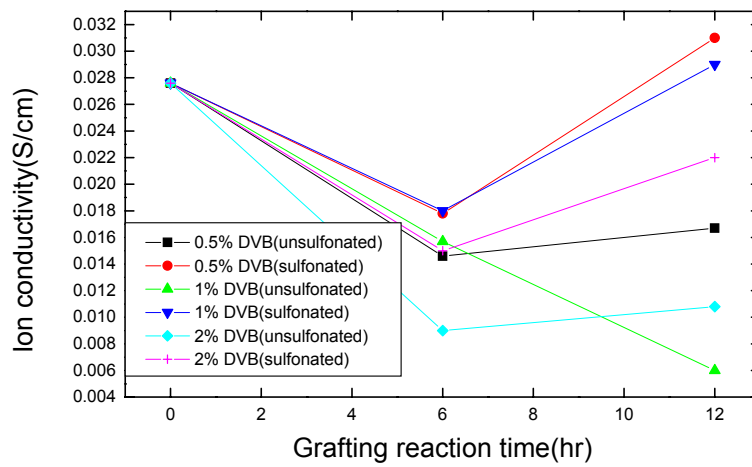


Fig. 3. Ion conductivity of composite membranes according to DVB mol% and reaction time.

참고문헌

1. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, "Membrane Handbook", New York: Van Nostrand Reinhold, pp. 236-237, 1992.
2. K. Scott and W. Taama, *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 289(1998).
3. A. Hamnett and G. L. Troughton, *Chem. Ind.*, 480(1992).