

연료전지 응용을 위한 실리카 성분을 함유하며 표면불소화된 PVA/PSSA-MA 막의 제조 및 특성 연구

김대훈 · 이보성 · 임지원[†]

한남대학교 생명·나노과학대학 나노생명화학공학과

(2010년 6월 7일 접수, 2010년 7월 9일 수정, 2010년 8월 27일 채택)

Preparation and Characterization of PVA/PSSA-MA Electrolyte Membranes Containing Silica Compounds and Surface Fluorination for Fuel Cell Applications

Dae Hoon Kim, Bo Sung Lee, and Ji Won Rhim[†]

Department of Chemical Engineering, Hannam University,

461-6 Junmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-811, Korea

(Received June 7, 2010; Revised July 9 2010; Accepted August 27, 2010)

초록: 본 실험실에서 연구되어진 poly(vinyl alcohol) (PVA)/poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA) 이온교환막에 메탄올 투과도 감소를 위하여 실리카기를 함유하고 또한 프로톤 도너 역할을 할 수 있는 3-(tri-hydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid (THS-PSA)를 도입하여 가교된 PVA/PSSA-MA/THS-PSA 막을 제조하였다. 제조된 막의 내구성 향상을 위하여 500 ppm F₂ 기체를 이용하여 시간에 따라 직접불소화를 실시하였으며, 불소기의 도입에 따른 막의 물리화학적 변화를 관찰하기 위하여 접촉각 측정, 열 중량분석 및 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 통해 확인하였다. 표면불소화된 PVA/PSSA-MA/THS-PSA막의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 함수율, 이온교환용량, 이온전도도, 메탄올 투과도 측정을 실시하여 상용화된 Nafion 115와 비교하였다. 불소화 시간이 증가함에 따라 도입된 불소의 함량은 최고 4.3%의 함량과 50 nm의 침투 깊이를 나타내었다. 불소화 시간이 60분 경과했을 때 이온전도도는 0.036 S/cm으로 Nafion 115의 0.024보다 향상되었으며, 메탄올 투과도는 9.26E-08 cm²/s으로 Nafion의 1.17E-06보다 감소되었음을 확인하였다. 또한 MEA를 제작하여 전류밀도에 따른 셀 전압을 측정하였다.

Abstract: In this manuscript, in order to reduce methanol permeability and, at the same time, to increase proton conductivity THS-PSA containing silica compound, responsible for methanol permeability reduction, and sulfonic acid, responsible for proton conductivity enhancement, was applied onto PVA/PSSA-MA membranes. And in order to improve durability, the resulting membranes, PVA/PSSAMA/THS-PSA, were exposed to 500ppm F₂ gas at varying reaction times. The surface-fluorinated membranes were characterized through the measurement of contact angles, thermo-gravimetric analysis, and X-ray photoelectron spectroscopy to observe the physico-chemical changes. For the evaluation of the electro-chemical changes in the resulting membranes, its water contents, ion exchange capacity, proton conductivity, and methanol permeability were measured and then compared with the commercial membrane, Nafion 115. Finally, the membran electrode assembly (MEA) was prepared and the cell voltage against the current density was measured. As fluorination time increased, the contents of F₂ increased up to maximum 4.3% and to depth of 50 nm. At 60 min of fluorination, the proton conductivity was 0.036 S/cm, larger than Nafion 115 at 0.024 S/cm, and the methanol permeability was 9.26E-08 cm²/s, less than Nafion 115 at 1.17E-06 cm²/s.

Keywords: poly(vinyl alcohol), 3-(tri-hydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid, polymer electrolyte membrane, membrane electrode assembly, surface fluorination.

서 론

연료전지는 연소반응 없이 높은 효율과 적은 오염물질을 배출하며, 화학적 에너지를 전기 에너지로 직접 전환이 가능하다.^{1,2}

오늘날, PEMFC에 사용되는 Dupont사의 Nafion막은 소수성을 띠는 불화탄소 기본사슬과 강한 친수성을 띠는 분자내의 설폰산 작용기 그룹을 지니고 있는 불소계 고분자로 연료전지에 응용하기 좋은 화학적, 물리적 특성을 가지고 있다. Nafion이 수분과 접촉했을 때, 가수분해된 양성자들(SO₃⁻H₃O⁺)은 막을 통하여 이동하게 된다.² 그러나 온도에서의 낮은 전도도, 높은 메탄올 투과도 등 셀효율을 감소시키

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jwrhim@gmail.com

는 세가지의 기술적 제한을 가지고 있다.³ 이러한 문제의 해결을 위하여 최근의 연료전지 분야는 높은 이온전도도와 낮은 메탄올투과도를 만족시키며, 저가의 전해질막을 개발하려는 다양한 연구가 진행되고 있다. 이러한 연구들은 크게 비불소계 내열성 고분자에 설펀기 도입을 통한 새로운 소재 개발에 관한 연구 분야와 블록 공중합체(block-copolymer)나 도핑(doping), 블렌딩(blending)을 통하여 기존 소재의 특성 향상에 관한 연구가 이루어지고 있다.^{2,4-8} 또한 Pivovar 등은⁹ 투과증발 막분리 공정에서 메탄올 저장체로 잘 알려진 폴리(비닐 알코올) (poly(vinyl alcohol), PVA)을 이용한 전해질 막 연구를 수행하여 수분에 대한 선택적 투과로 인한 메탄올 투과도를 저해시킬 수 있는 결과를 발표한 바 있으며, Rhim 등은^{10,11} 그의 연구에서 높은 친수적 특성을 나타내면서 막으로서의 높은 장애역할(barrier)을 하는 PVA를 PSSA-MA, PAA 등과 함께 섞어 가교에 의한 치수안정성과 이온교환 능력을 갖는 고분자 전해질막을 제조하여 가교도를 조절함으로써 막의 이온전도도 향상과 메탄올 투과도 감소 효과를 얻었으며, PVA와 PSSA-MA를 섞어 제조한 막을 Nafion과 비교했을 때, 좁은 이온채널을 가지고 있어서 이로 인한 메탄올 투과도의 감소에 기인한다는 결과를 나타낸 바 있다.¹² 이러한 많은 연구를 통하여 상용화된 막과 유사하거나 높은 성능을 갖는 소재들에 대한 연구결과가 발표되고 있다.

이전의 연구에서 설펀산기와 silica기를 함유한 THS-PSA(3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid)의 도입을 통하여 $1.8\text{E}-07\text{ cm}^2/\text{s}$ 의 메탄올 투과도와 0.035 S/cm 의 이온전도도를 나타내어 동일한 조건에서 실험한 Nafion 115($1.17\text{E}-06\text{ cm}^2/\text{s}$, 0.024 S/cm)보다 높은 성능을 갖는 막을 제조한 바 있으나 MEA를 제조할 때 전류가 발생되지 않는 문제점을 나타낸 바 있다.¹³ 이는 기존의 MEA 제조 공정이 소수성을 갖는 비불소계 소재에 맞추어 제조되기 때문이다. 그리하여 본 연구에서는 높은 반응성을 갖는 불소기체를 이용하여 막의 표면에 불소분자를 도입하는 직접불소화법을 이용하여 이러한 문제를 해결하고자 한다.

실험

막 제조와 표면불소화. 주사슬 고분자(base polymer)는 완전히 가수화된 PVA(>99%, 평균분자량 89000~98000 g/mol)와 $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ 그룹으로 인하여 가교와 친수성기 공여체(donor) 역할을 하는 PSSA-MA(sodium salt, styrene(Sty)-sulfonic acid: maleic acid=3:1, 평균분자량 20000 g/mol)는 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, USA에서 구매하여 정제과정 없이 사용하였으며, 설펀산기를 포함하는 실리카 화합물인 THS-PSA(3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulfonic acid, 평균분자량 202.36)은 GELEST Inc., USA에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. 실험에 사용된 초순수는 Young lin Pure Water System(Seoul, Korea)으로 생산하여 사용하였으며, 메탄올은 Merck(Darmstadt, Germany)에서 구입하여 사용하였다.

막을 제조하기 위하여 건조시킨 PVA를 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 6시간 동안 교반하여 10 wt% PVA 수용액을 제조하였다. PSSA-MA는 $-\text{SO}_3\text{R}$ 기를 차지하는 Na^+ 또는 H^+ 를 완전한 $-\text{SO}_3\text{H}$ 형태로 치환하기 위해 황산을 당량비로 첨가하여 탈염시켜 10 wt% PSSA-MA 수용액으

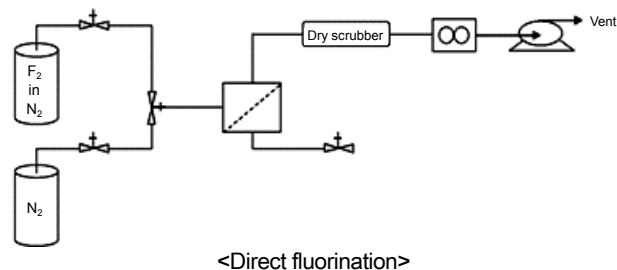


Figure 1. Schematic diagram direct fluorination process.

로 제조한 후에 PVA에 대하여 7 wt%를 첨가하여 상온에서 12시간 이상 교반을 실시하였다. 이렇게 제조된 균일용액에 PVA에 대하여 5 wt%의 THS-PSA를 첨가하고 상온에서 하루 이상 교반하여 PVA/PSSA-MA/THS-PSA 수용액을 제조하였다. 이렇게 제조된 용액을 gardner knife를 이용하여 유리판 위에 도포한 다음 상온에서 하루 이상 건조시켜 용매를 제거하여 막을 유리판으로부터 떼어낸 후 항온 건조기를 이용하여 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 가교하여 $90\sim 110\text{ }\mu\text{m}$ 두께의 막을 제조하였다. PVA와 PSSA-MA의 반응 메커니즘은 이전의 연구에서 보고되었다.¹⁰

직접 불소화 반응시 수분과 산소는 반응 중의 산화반응을 발생하여 막의 표면에 불소화 산소의 치환을 동시에 유발시키기 때문에 이러한 현상을 방지하기 위하여 직접 불소화 반응 전에 수분과 산소를 제거한 진공 분위기($6.7\times 10^{-1}\text{ torr}$)를 조성한 뒤 실험을 실시하였으며, 반응시의 온도는 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 실험을 진행하였다. 반응 시간에 따른 투과 거동을 관찰하기 위하여 질소와 혼합된 500 ppm의 농도를 갖는 불소 가스를 10~60분 동안 막 표면에 직접 불소화를 실시하였다. Figure 1은 직접 불소화 장치의 모식도를 나타내고 있다.

제조된 막은 VST, 표면불소화된 막은 FVST 'XX'라 명명하였다. 'XX'는 불소화를 진행한 시간(min)을 나타내었다.

표면개질된 막의 물리/화학적 변화 관찰. 표면불소화된 막의 불소 도입 여부를 확인하기 위하여 ESCA-LAB 250 spectrometer(VG Scientific, UK)를 사용하였으며, X-ray source로는 $\text{Al K}\alpha$ (1486.6 eV)를 사용하였다.

VST막의 표면불소화 처리 전/후의 변화를 관찰하기 위하여 함수율, TGA, DSC, 이온교환용량, 메탄올 투과도, 이온전도도를 실시하였다.

접촉각은 0.1 mL의 증류수를 sessile drop method로 건조시킨 막의 표면에 떨어뜨린 후 Rame-Hart goniometer(CA-X, Kyowa, Kaime nkagaku Co., Tokyo, Japan)를 사용하여 형성된 각을 5초 이내에 측정하였다. 각 시편에 대해서는 10회 이상 측정하여 그 평균 값을 취하였으며 실험 오차는 $\pm 9\%$ 이내로 하였다.

열중량분석(thermo gravimetry analysis, TGA)을 통하여 제조된 막의 온도변화에 따른 무게 손실률을 측정하였다. 실험은 TA Instruments TGA 2050(New Castle, DE, USA)을 이용하여 질소 대기 하에서 측정하였으며, $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 으로 열을 가하여 $50\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 범위에서 측정하여 확인하였다. DSC 2920 시차열중량 분석기를 이용하여 각 샘플들의 녹는점(T_m)을 측정하였다. 질소대기 하에서 샘플의 분해온도보다 낮은 온도에서 부터 시작하여 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 의 속도로 열을 가해준 뒤 다시 같은 속도로 냉각시켜 측정하였다.

막의 물 흡수율 및 표면의 젖음성은 건조 전·후의 막 질량(W);

weight) 및 넓이(A; area)의 변화를 기초하여 산출되어졌다. 일정한 크기(5 cm×5 cm)의 시료 막을 준비하여 25 °C에서 초순수에 하루이상 충분히 침적시킨 후 꺼내어 여과지로 유리 수분을 제거하고, 밀폐용기에 넣고 칭량하였다. 다음으로 이것을 진공오븐에 넣어 수분을 완전히 제거하고 밀폐용기에 옮겨 건조 무게를 칭량하였다. 건조/함수에 의한 질량 변화량은 다음의 식으로부터 산출되어졌으며, 산술식에 사용된 dry 및 wet의 첨자는 각각 완전 건조된 상태 및 100% 팽윤(swelling)된 상태에서의 측정값을 의미한다.

$$\text{Water uptake (-)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}}$$

막 표면의 젖음성 역시 25 °C의 초순수에 하루이상 충분히 침적시킨 후의 막의 기하학적인 면적 변화에 기초하여 산출되어진다. 팽윤도는 다음의 식으로부터 산출되어졌으며, 각 시편에 대해서는 5회 이상 측정하여 그 평균값을 취하였으며 실험 오차는 ±5% 이내로 하였다.

$$\text{Swelling ratio (\%)} = \frac{A_{\text{wet}} - A_{\text{dry}}}{A_{\text{dry}}} \times 100$$

이온교환용량(ion exchange capacity, IEC)은 0.01 M NaOH와 페놀프탈레인을 검출시약으로 사용하는 적정법을 사용하였다.

제조된 막의 이온전도도는 상대습도 100%의 상태에서 4-point probe를 이용하여 측정하였다. 막의 임피던스는 주파수응답 분석기 1260과 전기화학 인터페이스 1287로 구성된 Solatron Analytical Full Material Impedance System 12608W를 사용하여 측정되어졌다. 이온전도도(σ)는 다음의 식을 이용하여 산출되어졌다.

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S}$$

σ 는 이온전도도(S/cm), l 은 전극사이의 거리(1 cm), R 은 막의 전기저항(Ω), S 는 막의 유효단면적(cm^2)을 나타낸다. 각 샘플 막의 전도도는 재현성을 위해 5번 이상 측정하였다.

메탄올 투과도 실험은 확산 셀을 이용하여 측정하였다. 확산 셀은 두 개의 방을 포함하고 있으며, 각 방의 용량은 60 mL 정도이다. 두 방 사이에 위치한 막은 클램프를 이용하여 기밀을 유지하였으며, 실험을 진행하는 동안에는 교반을 시켜주었다. 실험 시작 전에 평형을 위하여 제조된 막을 물속에서 12시간 이상 침적시킨 후 측정을 실시하였다. 먼저 한 쪽 방은(V_A) 2 M 메탄올 수용액을 채우고 다른 쪽 방(V_B)에는 초순수를 채웠다. V_B 에서의 시간에 따른 메탄올 농도의 변화를 가스 크로마토그래피를 이용하여 측정하였다. 가스 크로마토그래피 측정에서 1- μL 의 샘플을 Shimadzu GC-14B 가스 크로마토그래프를 사용하여 분석하였다. 투과실험을 진행하는 동안, 온도를 ± 1 °C 이내로 조절하기 위하여 자동온도 조절장치를 사용하여 제어하였다. 시간의 함수인 챔버의 메탄올 농도 $C_B(t)$ (mol m^{-3})는 다음의 식을 이용하여 산출되어졌다.¹⁴

$$P = DK = \frac{1}{A} \frac{C_B(t)}{C_A(t-t_0)} V_B L$$

A 와 L 은 각각 막의 표면적(cm^2)과 두께(cm), D (diffusivity coefficient)와 K (partition coefficient)는 각각 메탄올의 확산계수와 분배계수를 나타내며 P 는 메탄올 투과도($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)이다. 여기서, $D = \text{const}$, K 는 메탄올 농도에 의존하지 않는다.

표면불소화를 통하여 제조된 FVST 막의 전기화학적 특성을 측정하기 위하여 다음과 같이 MEA를 제조하였다.³ 전극은 촉매작용을 하지 않는 carbon paper를 사용하였다. 반면에 기체 확산층(gas diffusion layer, GDL)과 촉매층은 막의 표면에 직접 코팅하였다. 기체 확산층은 카본층의 코팅 전에 PTFE 용액을 이용해 소수화시켰으며, 양극(anode)의 촉매층은 50% Pt/50% Ru black을 사용하였으며, 음극(cathode)은 40% Pt/C를 사용하였다. 촉매용액은 MEA의 기하학적 특성 중에서 전자 수용체와 바인더 역할을 하도록 하기 위하여 극성용매, 물, 촉매와 30 wt% Nafion 용액을 혼합하여 사용하였다. Nafion은 촉매 입자들과 촉매의 활성을 연결해 주는 것 이외에도 촉매와 막의 상호작용을 하게 하는 전극촉매로도 널리 알려져 있다. 나노사이즈의 촉매 입자들을 완전히 분산시키기 위하여 모든 구성요소들을 혼합한 뒤 탈기와 작업을 실시하였다. 분산방법은 코팅층을 탄소종이에 침적시키는 방법을 사용하였다. 5개의 층을 가진 MEA는 120 °C의 가스 확산층을 막의 양쪽에서 압력을 가해 제조하였다. 음극과 양극에 침적된 촉매의 양은 각각 4 mg/cm^2 이다. 제조된 MEA는 전기적인 I-V 수행을 특성화하기 위하여 투명한 아크릴 단일 셀에 고정하여 설치 후 실시하였다.

결과 및 토론

PVA/PSSA-MA/THS-PSA 막의 표면불소화. 비불소계 고분자막의 표면불소화를 위하여 직접 불소화를 통한 불소 치환을 실시하였다. 실험은 500 ppm의 불소 농도를 갖는 N_2/F_2 혼합기체에 VST막을 노출시켜 시간에 따른 변화를 관찰하였다. 할로젠 원소는 반응성이 매우 높게 나타나며 불소의 경우 전기음성도가 가장 높은 원자이다. 또한 표면불소화는 무작위 반응성을 나타내기 때문에 균일한 불소화 결과를 얻기 위해서는 농도에서 시간 조절을 통하여 실험을 실시해야 한다. Figure 2에서 보는 것과 같이 막의 표면불소화를 통하여 표면 변화를 관찰할 수 있으며, 불소화 시간이 길어짐에 따라 높은 반응성으로 막의 고분자 사슬 분해 현상이 발생될 수 있다.

Table 1에서 불소의 막 내부로의 침투 깊이를 보면 약 3 nm 이후에서는 불소의 함량이 급속히 감소되는 것을 관찰할 수 있다. 불소화는 막의 조밀도와 극성에 따른 차이로 막에 따라서 매우 큰 차이를 나타낸다.

불소화 전/후의 막 두께는 동일하였으며, 실험에는 100 μm 두께의 VST막을 사용하였다. 본 연구에서는 500 ppm(F_2/N_2)에서 1시간 이상 불소화를 실시하였을 때 막이 부분적으로 손상되어지기 시작하였다.

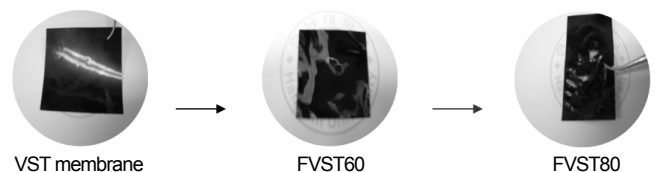
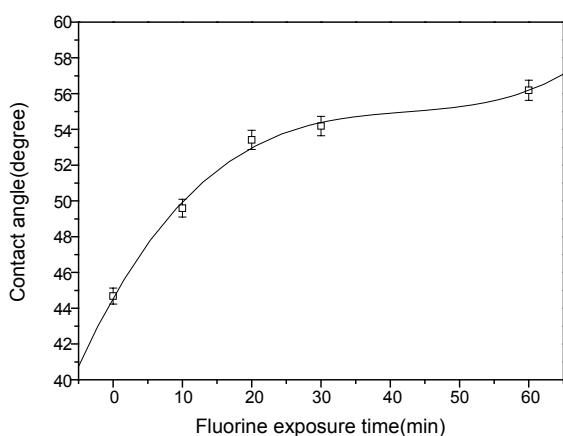


Figure 2. The visible change of the membrane according to the fluorination time.

Table 1. The Atomic Percent Change for the Detected Elements with Fluorination Time

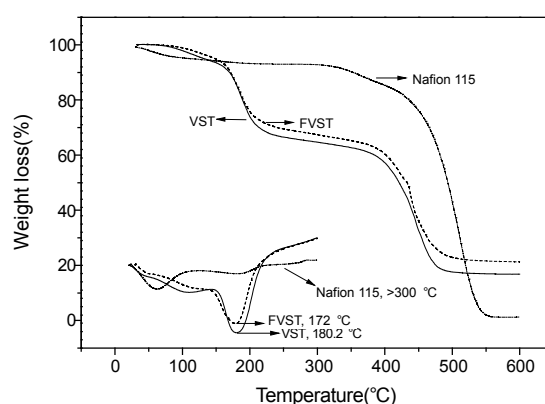
Depth (nm)	Atomic percent (%)														
	VST membrane					FVST30					FVST60				
	C	O	S	Si	F	C	O	S	Si	F	C	O	S	Si	F
0	44.2	27.5	24.3	4.0	—	53.6	27.9	7.4	6.1	3.9	48.9	32.8	6.9	6.3	4.3
2	—	—	—	—	—	41.9	29.8	20.9	7.1	0.3	40.4	30.9	20.7	7.2	0.8
5	—	—	—	—	—	39.6	30.0	23.4	6.8	0.2	39.4	30.8	22.4	7.0	0.4
9	—	—	—	—	—	37.8	30.3	25.3	6.5	0.1	38.5	30.3	24.1	6.9	0.2
14	—	—	—	—	—	37.8	29.7	26.5	5.8	0.2	36.4	31.0	25.9	6.5	0.2
19	—	—	—	—	—	40.1	28.2	26.1	5.4	0.2	37.2	30.1	26.5	6.0	0.2
24	—	—	—	—	—	42.2	27.2	25.4	4.8	0.4	37.7	29.3	27.1	5.7	0.2
29	—	—	—	—	—	43.5	26.9	25.2	4.1	<0.1	38.7	28.9	26.8	5.2	0.4
39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	41.3	27.9	26.3	4.2	0.3
49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	44.7	26.1	25.1	3.9	<0.1

**Figure 3.** The static contact angle change according to fluorination time.

그리하여 불소화 시간을 1시간까지만 실시하였으며 실험을 통하여 FVST30의 경우 약 30 nm까지 불소가 관찰되었으며, FVST60의 경우 약 50 nm의 깊이까지 불소가 도입되었음을 확인하였다.

표면불소화된 막의 표면 변화를 관찰하기 위하여 접촉각을 측정하였다. 반응성이 큰 불소가 막과 접촉하면 고분자 구조 중의 수소이온을 불소이온으로 치환하여 보다 결합력이 강한 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 결합으로 변화시키며 동시에 $-\text{OH}$, $-\text{O}-$, $=\text{O}$ 등의 결합을 깨 후 이차 축합결합을 일으켜 막의 소수성을 향상시킨다.^{15,16} 접촉각 실험결과 Figure 3에서 나타는 것과 같이 불소화(fluorination) 시간이 늘어날수록 접촉각이 증가하는 것을 알 수 있는데, 이러한 결과에서 막 표면이 불소개질이 이루어졌음을 알 수 있으며, 불소화 시간에 따른 표면에서의 불소개질 반응정도가 점차적으로 증가하여 불소화 시간을 60분 동안 진행하였을 때, 표면 접촉각이 41°에서 56°로 최고 37% 증가하였다. Figure 4는 VST, FVST, Nafion 115의 TGA와 DSC의 결과를 나타내고 있다. DSC의 결과에서 Nafion의 경우 녹는점(T_m)이 $>300^\circ\text{C}$ 이상을 나타내었고 VST막의 경우 180.2°C , FVST의 경우 172°C 로 불소화를 통하여 막의 물성은 크게 바뀌지 않음을 알 수 있다.

불소화 전후의 막의 TGA 결과는 크게 차이가 나지 않았으며, 가교온도가 높아짐에 따라 막의 기계적인 강도가 강해져서 무게 손실이 작게 나타나는 전형적인 결과의 경향을 볼 수 있었다. 무게의 손실은

**Figure 4.** TGA and DSC curve of VST, FVST membrane in comparison with Nafion 115.

$150\sim 200^\circ\text{C}$ 부근에서 한번 나타나며, $350\sim 450^\circ\text{C}$ 사이에서 나타나고 있다. 처음 약 150°C 까지는 막내에 존재하는 free water의 증발과 함께, ester 반응에 의해 발생된 물의 증발이 동반되어 첫 번째 무게 손실을 나타내는 것으로 보이며, 2차 무게 손실이 있기 전(350°C 부근)까지 탈황반응(desulfurization)에 의해 PSSA-MA의 설폰산기와 카르복실기의 손실인 가교결합 파괴가 이루어졌을 것으로 생각되어진다. 그리고 $350\sim 450^\circ\text{C}$ 부근에서의 2차 무게 손실은 가교된 막의 PVA/PSSA-MA/THS-PSA의 사슬의 분해(decomposition)로 인한 것으로 생각된다.

흡수율 및 젖음성. 불소화 전/후의 막의 물성변화를 확인하였다. 서론에 포함된 이전의 연구결과를 포함하여 THS-PSA의 함량과 열가교 온도와의 관계에 따라서 3가지 부류의 결과를 Figure 5에 나타냈다. 첫 번째 부류(group-1)는 상대적으로 낮은 THS-PSA 함량과 열가교 조건에서 제조된 막으로 높은 흡수율과 2배 이상의 높은 표면적의 증가를 나타내고 있으며, 두 번째 부류(group-2)는 적은 THS-PSA 함량에서 높은 가교 또는 높은 THS-PSA 함량에서 낮은 열가교로 제조된 막을 나타내고 있으며, 불소화를 진행한 FVST막이 속하는 그룹이다. 세 번째 부류(group-3)는 높은 THS-PSA 함량에서 높은 온도로 제조된 막으로 높은 반응성으로 인하여 막이 매우 쉽게 부서지는 현상을 나타내었다.

이러한 결과를 토대로 실험결과 막의 흡수율 거동은 이온화된 작용

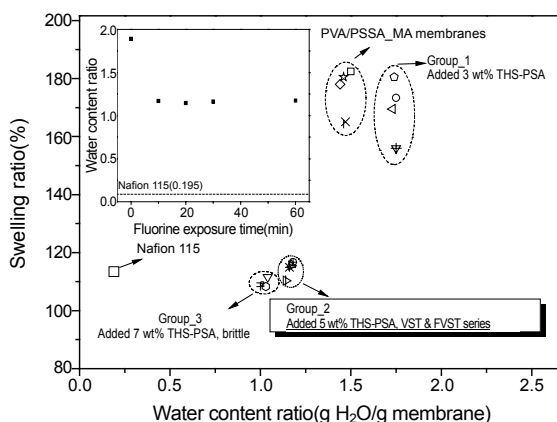


Figure 5. Water content versus swelling ratio of FVST membranes.

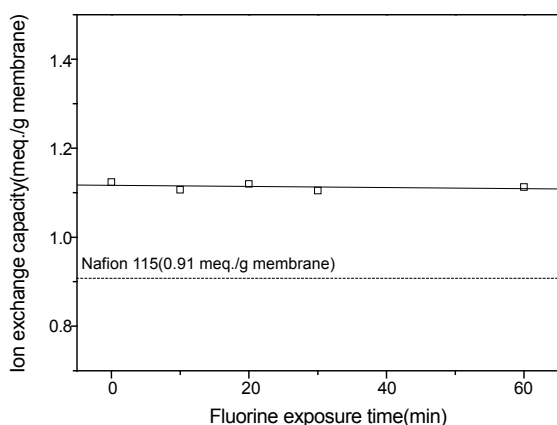


Figure 6. Ion exchange capacity according to the fluorination time.

기(charged group, $-\text{SO}_3^-$ 혹은 $-\text{COO}^-$)와 하이드록시기(hydroxyl, $-\text{OH}$)의 반응성에 의존함을 알 수 있었다. PVA의 $-\text{OH}$ 와 PSSA-MA, THS-PSA의 $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$ 는 열 가교에 의한 물리적 가교로 에스테르화 반응에 의한 수소결합을 이루게 된다. 따라서 이온화된 작용기의 증가는 하이드록시기 그룹과 물리적 가교 증가로 이어져 결과적으로 THS-PSA의 함량비가 증가할수록 함수율은 감소되어, 실리카의 함량이 함께 증가되어 이러한 현상을 더욱 증가시킬 것이다. 또한 열에 의한 물리적 가교 조건 변화는 함수율에 있어 하이드록시기 그룹과 이온화된 작용기들간의 반응성을 높여 고분자 사슬을 통한 물 분자의 유동성(mobility)과 자유체적(free volume)이 감소하게 되는 결과를 나타내는 것으로 생각된다.

Nafion 115와 비교하여 막의 수분 함량은 크게 증가되면서 단면적이 거의 비슷한 증가율을 나타내어 막의 물에 대한 치수 안정성이 확인되었다. FVST막과 VST막을 비교하였을 때 함수율과 단면적 변화에서는 감소한 결과를 나타내었다.

이온교환용량 및 이온전도도. 이온교환용량과 이온전도도는 불소화시간에 따른 막의 전기화학적 특성을 관찰하기 위하여 상온에서 측정하였다. 앞선 실험에서 불소화에 따라서 막의 water content와 팽윤비 그리고 접촉각에서 큰 변화를 나타냈다. 하지만 Figure 6과 Table 2에서 보는 것과 같이 이온교환용량의 경우 전혀 변화를 나타

Table 2. The Physico-Chemical Property Values of FVST Series, VST and Nafion 115 Membranes

	VST	FVST10	FVST20	FVST30	FVST60	Nafion115
Water content(-)	1.9	1.16	1.14	1.16	1.17	0.19
Swelling ratio(%)	111.6	108.3	108.3	109.6	109.7	113.4
Contact angle (degree)	44.78	49.69	53.4	54.2	56.2	-
IEC(meq/g)	1.12	1.11	1.12	1.10	1.11	0.91
MeOH permeability (cm^2/s)	$1.8\text{E}-7$	$2.98\text{E}-7$	$1.20\text{E}-7$	$1.06\text{E}-7$	$9.26\text{E}-8$	$1.17\text{E}-6$
Proton conductivity ($\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$)	0.035	0.031	0.034	0.039	0.036	0.024

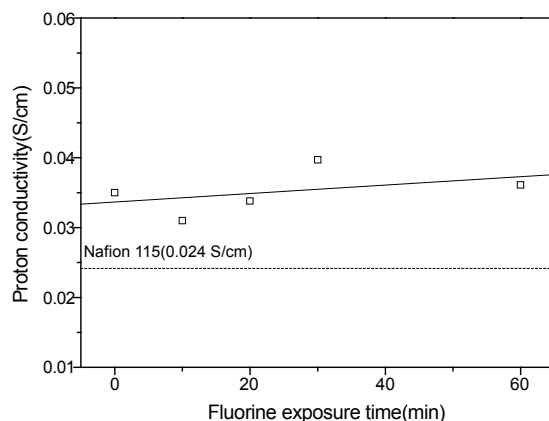


Figure 7. Proton conductivity at 25 °C according to the fluorination time.

내지 않고 있다. 이는 표면불소화가 막의 소수성 향상에 기인할 뿐 막이 갖는 고유의 특성은 변화시키지 않는다는 것을 나타낸다. 그러나 불소화 시간에 따른 이온전도도의 결과는 Figure 7에 나타난 것처럼 이온교환용량의 결과와 완전히 다른 경향을 보인다. 불소화 시간 증가에 따라 막의 이온전도도는 0.031~0.036 S/cm으로 증가하는 경향을 보인다. 비록 불소화에 따라 물에 대한 저항성 증가로 water content가 감소하나 1.14~1.17로 Nafion과 비교하여 매우 높은 수치를 나타내고 있기 때문에 막의 내부에서 수소 이온의 이동을 위한 수분은 충분히 존재할 것이다.

또한 불소 분자 도입에 따라 표면의 음이온 분위기를 나타내어 불소계 고분자와 같이 이온화된 수소의 용해도가 증가하였기 때문으로 생각된다.

메탄올 투과도. 불소화에 따라서 막의 메탄올 투과도는 감소되는 경향을 나타낸다. PVA와 PSSA-MA를 섞은 막의 메탄올 투과도는 Nafion보다 낮았다.¹³ 이는 PVA가 갖는 물과 메탄올에 대하여 선택성을 PSSA-MA 가교를 통하여 극대화시키기 때문이다. 이러한 막에 실리카를 도입하게 되면 메탄올 투과도는 낮아지지만, 부서지기 쉽고 연료전지의 성능이 감소하게 된다.^{2,12}

그리하여 본 연구에서는 이러한 문제점의 해결을 위하여 높은 친수성을 나타내는 실콘산기를 함유한 THS-PSA 도입하였으며 이전의 실험을 통하여 5 wt%의 THS-PSA 함량에서 적절한 기계적 강도와 화학적 특성을 나타냄을 확인하였다.¹²

VST 막의 불소화에 따라 메탄올 투과도 변화를 Figure 8에 나타

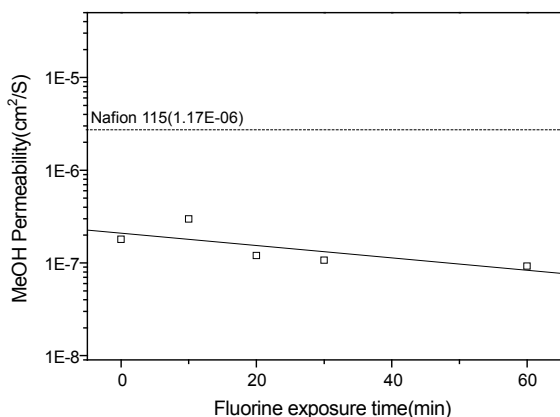


Figure 8. Methanol permeability at 25 °C according to the fluorination time.

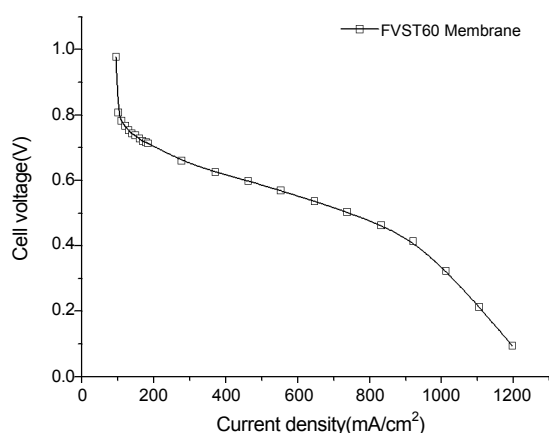


Figure 9. I - V cell performance curves of FVST60 at 80 °C.

내었다. 불소화 처리를 하지 않은 VST 막의 경우 $1.8\text{E}-07\text{ cm}^2/\text{s}$ 로 함께 측정된 Nafion의 $1.17\text{E}-06\text{ cm}^2/\text{s}$ 보다 낮은 메탄올 투과도를 나타낸다. 불소화를 통하여 메탄올 투과도는 감소하는 경향을 나타내며, 불소화 시간이 10에서 60분으로 증가함에 따라 $2.98\text{E}-07$ 에서 $9.26\text{E}-08\text{ cm}^2/\text{s}$ 로 감소된다. 메탄올 투과는 막의 친수성 영역을 통해 발생하는 것으로 알려져 있다. 결과적으로 불소화를 통한 소수성의 증가로 인하여 메탄올 투과도가 감소하게 된다.

연료전지의 성능. 80 °C에서 수소연료극과 공기극에서의 불소화를 통한 PVA/PSSA-MA/THS-PSA막에 대한 단일전지의 전압/전류밀도 곡선을 Figure 9에 나타내었다. 실험결과 FVST60막은 0~1200 mA/cm^2 의 전류밀도 범위에서 0.98~0.09 V의 변화를 나타내었으며, 이는 수소연료 PEMFC에서 사용가능한 성능을 나타내고 있다.

결 론

PVA에 설펜산기를 함유한 PSSA-MA와 실리카기를 함유한 THS-PSA를 도입하여 메탄올 크로스오버 현상을 감소하고 동시에 이온전도도를 향상시키고자 하였다. 제조된 막의 내구성 향상과 낮은 접착문제를 해결하고자 500 ppm의 농도를 갖는 N_2/F_2 혼합기체에 제조된 막

을 10~60분 동안 각각 노출하여 불소화를 실시하여 물리/화학적 특성 변화를 측정하였다.

XPS를 이용하여 원소분석을 실시하여 불소화 시간 증가에 따라 도입된 불소의 함량 및 침투 깊이가 증가하는 것을 확인했으며, FVST60 막에서 4.3%의 함량과 50 nm의 침투깊이를 확인하였다. 이렇게 제조된 막의 접촉각과 함수율 측정을 통하여 불소화시간이 증가함에 따라 막 표면에서의 소수성이 증가하는 경향을 확인하였으며 최고 56.2°로 37% 증가된 접촉각과 38% 감소된 함수율을 나타냈다. 하지만 TGA와 DSC 측정을 통하여 막의 고유의 물성은 크게 바뀌지 않는 것을 확인하였다.

불소화 반응은 불규칙성을 띠기 때문에 불소분자가 치환되어지는 과정에서 분자크기가 수소분자보다 큰 불소분자가 치환되어짐을 알 수 있었다. 이로 인하여 막내부의 자유부피의 증가로 인하여 이온전도도는 불소화 시간 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내어 0.031에서 0.036 S/cm 범위를 나타내었다.

메탄올 투과도 측정결과 직접 불소화로 인한 막의 표면 소수성 증가로 인한 메탄올 투과도의 감소를 확인하였으며, 불소화하지 않은 VST 막의 경우 $1.8\text{E}-7\text{ cm}^2/\text{s}$ 의 투과도를 나타내어 Nafion 115의 $1.17\text{E}-6$ 의 투과도보다 적은 값을 나타내었다.

이온전도도와 메탄올 투과도의 비인 VST막의 ϕ 값은 $19(10^4\text{ S cm}^{-3}\text{ s})$ 이었으며 표면불소화가 60분 동안 진행된 FVST60의 ϕ 값은 $39(10^4\text{ S cm}^{-3}\text{ s})$ 로 Nafion 115의 $2(10^4\text{ S cm}^{-3}\text{ s})$ 보다 향상된 선택도 값을 나타내었다.

표면불소화된 FVST60 막을 이용하여 MEA를 제조하고 80 °C에서 전류 밀도의 변화에 따른 전압의 변화를 관찰하였다. FVST60의 개회로전압(OCV)은 0.98 V를 나타내었으며, 이는 연료전지에 적용이 가능한 성능을 나타내었다.

감사의 글: 본 논문은 2010년도 한남대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. C. H. Steele and A. Heinzel, *Nature*, **414**, 345 (2001).
2. N. W. Deluca and Y. A. Elabd, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44**, 2201 (2006).
3. K. Miyatake, H. Iyotani, K. Yamamoto, and E. Tsuchida, *Macromolecules*, **29**, 6969 (1996).
4. C. H. Lee, C. H. Park, and Y. M. Lee, *J. Memb. Sci.*, **313**, 199 (2008).
5. *Fuel Cell Handbook*, sixth ed., B/T Books, Orinda, CA (2002).
6. Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, X. Jian, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine, *J. Memb. Sci.*, **227**, 39 (2003).
7. K. Scott, W. M. Taama, and P. Argyropoulos, *J. Memb. Sci.*, **171**, 119 (2000).
8. Y. A. Elabd, E. Napadensky, J. M. Sloan, D. M. Crawford, and C. W. Walker, *J. Memb. Sci.*, **217**, 227 (2003).
9. B. S. Pivovar, Y. Wang, and E. L. Cussler, *J. Memb. Sci.*, **154**, 155 (1999).

10. D. S. Kim, H. B. Park, J. W. Rhim, and Y. M. Lee, *Solid State Ionics*, **176**, 117 (2005).
11. D. S. Kim, M. D. Guiver, T. I. Yun, M. Y. Seo, and J. W. Rhim, *J. Memb. Sci.*, **281**, 156 (2006).
12. M. S. Kang, J. H. Kim, J. Won, S. H. Moon, and Y. S. Kang, *J. Memb. Sci.*, **247**, 127 (2005).
13. D. H. Kim, B. S. Lee, B. S. Lee, S. W. Yoon, J. W. Rhim, and H. S. Byun, *Korean Membrane Journal*, **18**, 336 (2008).
14. D. S. Kim, H. I. Cho, D. H. Kim, B. S. Lee, B. S. Lee, S. W. Yoon, Y. S. Kim, G. Y. Moon, H. S. Byun, and J. W. Rhim, *J. Memb. Sci.*, **342**, 138 (2009).
15. A. P. Kharitonov, R. Taege, G. Ferrier, V. V. Teplyakov, D. A. Syrtsova, and G. H. Koops, *J. Fluor. Chem.*, **126**, 251 (2005).
16. A. Tressaud, E. Durand, C. Labrugere, A. P. Kharitonov, and L. N. Kharitonova, *J. Fluor. Chem.*, **128**, 378 (2007).