

연료전지 응용을 위한 다공성막에 친수성 고분자의 함침을 통한 고내구성 이온교환막의 제조 및 특성 연구

이보성 · 정성경 · 임지원[†]

한남대학교 생명 · 나노과학대학 나노생명화학공학과

(2010년 11월 3일 접수, 2011년 1월 29일 수정, 2011년 2월 21일 채택)

Preparation and Characterization of the Impregnation to Porous Membranes with PVA/PSSA-MA for Fuel Cell Applications

Bo Sung Lee, Sun Kyoung Jung, and Ji Won Rhim[†]

Department of Chemical Engineering, Hannam University,

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

(Received November 3, 2010; Revised January 29, 2011; Accepted February 21, 2011)

초록: 본 연구는 고내구성을 가진 고분자 전해질막을 제조하는 것으로 연료전지에 적용하기 위하여 poly(vinyl alcohol)을 주시슬부로 하여 poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA)를 다공성 polyethylene(PE) 막에 함침시켜 막을 제조하였다. 제조된 막을 함수율, 접촉각, FTIR, 이온교환용량, 이온전도도, 메탄올 투과도, 열 중량분석, 탄성계수 등의 측정을 통해 친수성 고분자가 함침된 막의 특성평가를 실시하였다. 접촉각 측정과 FTIR 분석을 통해 PE 막에 함침된 막에서의 친수성기의 존재를 확인하였다. PSSA-MA의 함량이 10 wt% 함침된 막의 경우, 이온교환용량은 Nafion 115의 0.91보다 향상된 1.2 meq/g dry membrane을 얻었다. 또한, 탄성계수의 경우 PE 막에 비하여 3~3.6배 높은 강도를 나타내었으며, 함수율과 메탄올 투과 실험을 통해 PSSA-MA의 함량이 늘어남에 따라 높은 치수안정성과 낮은 메탄올 투과결과를 확인하였다.

Abstract: This study focuses on the investigation of the impregnation of poly(vinyl alcohol) (PVA) crosslinked with poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA) to porous polyethylene membrane for the fuel cell application. The membranes were characterized by the measurements of the water content, contact angle, FTIR spectra, thermal gravimetric analysis, ion exchange capacity, proton conductivity, methanol permeability and elastic modulus. The existence of hydrophilic moieties in the impregnated membranes was confirmed by contact angle and FTIR measurements. The impregnated PVA/PSSA-MA(90:10) membrane exhibited a higher ion exchange capacity (1.2 meq/g dry membrane) than Nafion membrane (0.91 meq/g dry membrane). Through the elastic modulus measurement, the dimensional stability of the resulting membranes was expected to increase higher than the polyethylene membranes. The methanol crossover and water content decreased even if the PSSA-MA content increased due to the reduction of the free volume.

Keywords: impregnation, poly(vinyl alcohol), poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid), polymer electrolyte membrane, methanol crossover.

서 론

고분자 전해질막을 사용하는 DMFC(direct methanol fuel cells)는 높은 에너지 효율, 저공해, 에너지농도와 시스템의 간단함 때문에 자동차에서 휴대용 전자기기의 가장 유용한 동력원 중의 하나이다.¹⁻³ 직접메탄올 연료전지는 원료가 되는 1몰의 메탄올로부터 6개의 전자를 발생시키며, 전자를 잃은 수소 양이온이 수분과 함께 전해질막을 통

해 물로 배출되는 원리이다.

오늘날까지 DMFC용 전해질막으로 사용되고 있는 Nafion은 소수성을 띠는 불화탄소 기본시슬과 강한 친수성을 띠는 설펜산 작용기 그룹을 지니고 있어 이온전도성과 열에 대한 안정성이 뛰어나다. 이러한 많은 이점에도 불구하고 DMFC의 상업화에 있어서의 문제점은 촉매피독 현상에 의해 전력밀도가 기존의 연료전지 시스템에 비해 낮은 것과 연료가 되는 메탄올이 상당량 음극에서 양극으로 막을 통과하여 전극과 상호작용을 일으키는 메탄올 크로스오버 현상이 일어난다는 것이다.⁴⁻⁹ 이러한 상호반응으로 인해서 음극의 전위가 감소하

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

여 전지전압의 손실이 발생하게 되어 고분자 전해질막의 수명을 단축 시키게 된다. 이를 방지하기 위해 90 °C 이상에서의 연료전지의 운전이 요구되지만 온도가 상승하게 되면 Nafion 전해질막의 물에 대한 젖음성이 낮은 특성으로 급격한 이온전도도 감소가 나타나게 된다. 이러한 문제의 해결을 위하여 최근의 연료전지 분야는 DMFC의 운전 조건과 낮은 비용을 만족시키는 고분자 전해질막의 개발과 함께 메탄올 크로스오버 현상에 대한 영향을 최소화시킬 수 있는 소재개발에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹⁰⁻¹²

Rhim 등은 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 얻을 수 있다는 연구결과를 발표한 바 있으나 PSSA-MA의 함량 증가에 따라 물질간의 반응으로 배출된 수분의 영향으로 취성(brittleness)이 증가하여 10 wt% 이상의 함량에서는 막의 성형이 용이하지 않다는 연구결과를 발표한 바 있다.^{13,14}

이에 본 연구에서는 기공도가 50% 이상인 polyethylene(PE) 다공성막 위에 poly(vinyl alcohol) (PVA)가 주사슬부를 이루면서 poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA)와 블렌딩하여 PSSA-MA의 함량을 높여 제막을 용이하게 하며 치수안정성과 막의 기계적 특성 향상을 통해 고체 고분자 전해질막에 적용하기 위한 연구를 하고자 한다.

실 험

함침된 다공성 고분자막 제조. 주사슬부를 이루는 고분자(base polymer)는 완전히 가수화된 PVA(>99%, 평균분자량 89000~98000 g/mol)와 -SO₃H, -COOH 그룹으로 인하여 가교와 친수성 기 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 사용하였다.

막의 기계적 강도를 높이고 메탄올 투과도 저해를 위하여 기공도가 50% 이상이고 두께 20~23 μm인 PE 막을 구입하여 사용하였으며, 초순수는 Young lin Pure Water System(Seoul, Korea)으로 생산하였다.

함침 용액을 제조하기 위하여 진공오븐에서 수분을 제거한 PVA를 90 °C의 증류수에 6시간 녹여 10 wt% PVA 수용액을 제조하였다. PSSA-MA는 -SO₃R기를 차지하는 Na⁺ 또는 H⁺를 완전한 -SO₃H 형태로 치환하기위해 황산을 당량비로 첨가하여 탈염시켜 10 wt% PSSA-MA 수용액으로 제조한 후에 PVA에 대하여 10~25 wt%를 첨가하여 상온에서 12시간 이상 교반을 실시하였다. 이렇게 제조된 균일용액을 gardner knife를 이용하여 다공성 PE막 위에 도포한 다음 상온에서 하루 이상 건조시켜 막을 떼어낸 후 항온 건조기를 이용하여 130 °C에서 1시간동안 가교하여 50~60 μm 두께의 막을 제조하였다. 실험에 사용된 막은 진공오븐에서 잔류수분 제거를 위해 40 °C에서 12시간 건조한 후 사용하였다.

PVA와 PSSA-MA의 반응 메커니즘은 Figure 1과 같다.

막의 물리/화학적 특성 평가. 막의 함수율 및 표면 젖음성은 건

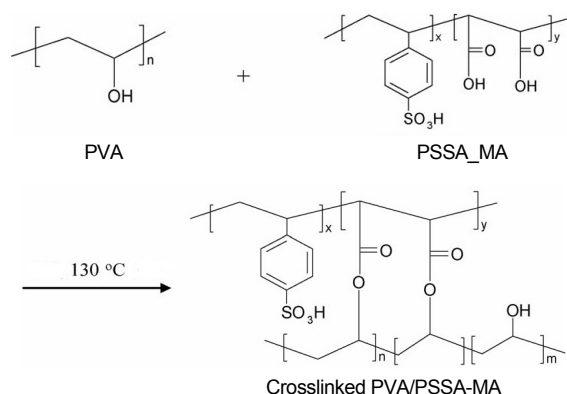


Figure 1. Possible reaction mechanism of PVA and PSSA-MA.

조 전·후의 막 질량(W; weight) 및 넓이(A; area)의 변화를 기초하여 산출되어 졌다. 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 식 (1)로부터 산출되었으며, 산출식에 사용된 dry 및 wet의 첨자는 각각 완전 건조된 상태 및 100% 팽윤(swelling)된 상태에서의 측정값을 의미한다.

$$\text{Water content (g H}_2\text{O/g membrane)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \quad (1)$$

막 표면의 젖음성을 측정하기 위하여 접촉각을 측정하였다. 실험에 사용된 PE막은 일반적으로 매우 높은 표면 에너지를 가지고 있어 소수성의 특성을 나타낸다. 본 연구에서는 친수성 고분자의 함침을 통해 막 표면의 물에 대한 젖음성을 확인하였다. 실험은 NRL C.A. GONIMETER (rame'-hart, inc., U.S.A.)를 이용하여 실시하였으며 상온에서 막을 고정시킨 후 1 μL의 증류수를 막 표면에 떨어뜨려 막과 물방울이 이루는 각을 측정하였다.

메탄올 투과도 실험은 확산 셀을 이용하여 측정하였다. 확산 셀은 두 개의 방을 포함하고 있으며, 각 방의 용량은 V_A=250 mL, V_B=34 mL이다. 두 방 사이에 위치한 막은 클램프를 이용하여 기밀을 유지하였으며, 실험을 진행하는 동안에는 교반을 시켜주었다. 먼저 한쪽 방은(V_A) 2 M 메탄올 수용액을 채우고 다른 쪽 방(V_B)에는 초순수를 채웠다. 셀 사이의 유효단면적은 7.02 cm²이며 실험 시작 전에 평형을 위하여 제조된 막을 물속에서 12시간 이상 침적시킨 후 측정을 실시하였다. V_B에서 1 μL의 샘플을 채취해 시간에 따른 메탄올 농도변화를 가스 크로마토그래피(680D, Younglin)를 이용하여 측정하였다. 투과실험을 진행하는 동안, 온도를 ±1 °C 이내로 조절하기 위하여 자동 온도 조절장치를 사용하여 제어하였다. 시간에 따른 농도변화를 다음의 식 (9)의 기울기로부터 계산하였다.^{15,16}

$$V_B \frac{dC_B}{dt} = AJ \quad (2)$$

$$J = \frac{DK}{L}(C_A - C_B) \quad (3)$$

J =flux per unit area
 D =diffusivity coefficient
 L =membrane thickness
 K =partition coefficient

식 (3) + 식 (4)로부터

$$V_B \frac{dC_B}{dt} = A \frac{DK}{L} (C_A - C_B) \quad (4)$$

만약 $C_A \gg C_B$ 라면

$$V_B \frac{dC_B}{dt} = A \frac{DK}{L} C_A \quad (5)$$

D =constant, K 는 농도에 의존하지 않는다.

$$dC_B = A \frac{DK}{L V_B} C_A dt \quad (6)$$

$$\int_{t_0}^t dC_B = A \frac{DK}{L V_B} \int_{t_0}^t C_A dt \quad (7)$$

$$C_B(t) = A \frac{DK}{L V_B} C_A (t - t_0) \quad (8)$$

여기서 $P=DK$: permeability

$$\therefore C_B(t) = \frac{AP}{V_B L} C_A (t - t_0) \quad (9)$$

이온교환용량(ion exchange capacity, IEC)을 확인하기 위하여 산-염기의 적정반응을 이용하는 Fisher의 역적정법을 이용하였다. 준비된 시료 막을 적당한 크기로 자른 후 무게를 측정하여 0.1 N NaOH의 수용액 100 mL에 침적하여 카르복실기의 H^+ 가 Na^+ 와 치환이 되도록 유도한 후 용액의 일부를 채취하여 0.1 N HCl로 적정하고 NaOH의 감소량을 적량하고 다음의 식 (10)으로부터 이온교환용량을 구하였다.

$$(A_R) = \frac{50 \times N_{NaOH} - Y \times N_{HCl}}{g \text{ Membrane}} [\text{meq./g membrane}] \quad (10)$$

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 12608 W를 사용하여 측정되어졌다. 이온전도도(σ)는 다음의 식 (11)을 이용하여 산출되어졌다.

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} \quad (11)$$

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 전도

도는 재현성을 위해 5번 이상 측정하였다.

PVA/PSSA-MA가 함침된 PE막의 기계적 물성을 확인하기 위하여 Elastic Modulus를 측정하였다. 실험은 Lloyds사의 Universal testing machine(UTM)을 사용하여 막의 모듈러스를 측정하였다. Dumbbell형 시편을 만들고 고무 표면의 Jig를 사용하여 100 N의 load cell로 5 mm/min의 속도를 적용하여 측정하였다.

열 중량 분석(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 °C/min으로 열을 가하여 50~650 °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 °C/min의 속도로 열을 가해준 뒤 다시 같은 속도로 냉각시켜 측정하였다.

결과 및 토론

PVA/PSSA-MA가 함침된 다공성막의 물리/화학적 변화. PSSA-MA의 함량에 따른 막의 함수율을 Figure 2에 나타내었다. PSSA-MA의 함량 증가에 따라 함수율은 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 함수율에 영향을 미치는 요인으로 가교도와 ionic group($-SO_3H$, $-COOH$)의 영향을 들 수 있다. 가교도의 영향이 이온그룹의 영향보다 적다면 함수율은 증가할 것이다. 그러나 Figure 2에서와 같은 결과는 이온그룹의 영향보다 가교도의 영향이 크다는 것을 나타낸다. PVA의 $-OH$ 그룹과 PSSA-MA의 $-SO_3H$, $-COOH$ 그룹은 열 가교에 의한 물리적 가교로 에스테르화 반응에 의한 수소결합을 이루게 된다. 따라서 이온화된 작용기의 증가는 하이드록시기 그룹과 물리적 가교 증가로 이어져 결과적으로 PSSA-MA의 함량비가 증가할수록 함수율은 감소되어지게 된다. 또한 열에 의한 물리적 가교 조건은 함수율에 있어 하이드록시기 그룹과 이온화된 작용기들간의 반응성을 높여 고분자 사슬을 통한 물 분자의 이동과 자유부피가 감소하게 되는 결과를 나타내는 것으로 사료되어진다. 이러한 결과는 이전의 연구결과에서도 유사하게 나타난다.^{17,18}

Figure 3에 PE막과 친수성 고분자가 함침된 막의 접촉각을 나타내었다. PVA/PSSA-MA가 함침되지 않은 PE 막의 경우 82°의 접촉

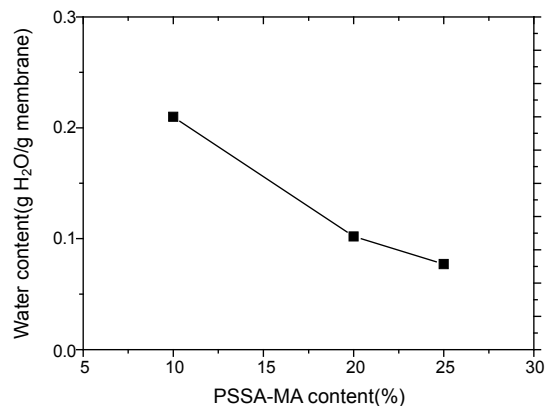


Figure 2. Water content of crosslinked membranes.

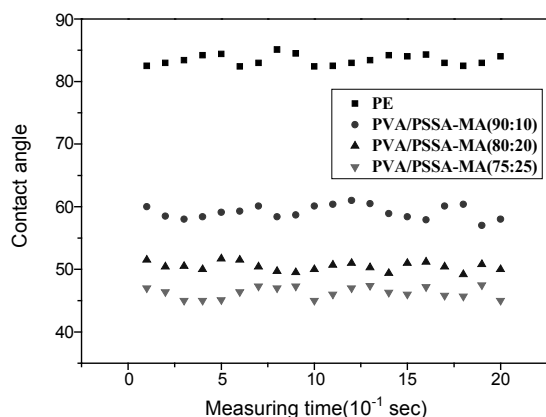


Figure 3. Values of contact angle of crosslinked membranes.

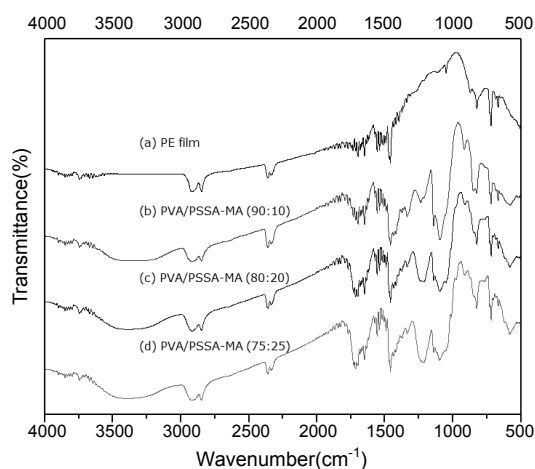


Figure 4. FTIR spectra of (a) PE; (b) PVA/PSSA-MA (90:10); (c) 80:20; (d) 75:25 membranes (crosslinking temperature: 130 °C).

각을 나타내었다. 친수성 고분자를 소수성막 표면에 함침한 막의 경우 PSSA-MA의 함량이 증가할수록 막 표면의 친수성 성질이 점차 증가하는 경향을 나타내었다. PVA/PSSA-MA의 비가 90:10인 막의 경우 59°의 접촉각을 나타내었고, 80:20인 막의 경우 51°의 접촉각을 나타내었으며 75:25의 비율로 제작된 막은 47°의 접촉각을 나타내어 PE 막에 비해 약 42.6% 낮은 접촉각을 나타내었다. 접촉각 측정을 통해 막 표면에 친수성 고분자들이 함침되었음을 확인할 수 있었다.

Figure 4는 친수성 고분자 함침 전/후의 FTIR 결과를 나타낸다. 일반적인 IR 스펙트럼에서 카르보닐기의 파장은 1600~1800 cm^{-1} 에서 나타나며 -OH의 특성피크는 3200~3500 cm^{-1} 에서 나타난다. Figure 4에 나타난 PVA/PSSA-MA에 대한 FTIR 스펙트럼을 보면 1038 cm^{-1} 에서 PSSA의 $-\text{SO}_3^-$ 의 특성 피크가 나타났으며 1234 cm^{-1} 에서는 PVA의 -OH기와 maleic acid의 -COOH 사이의 가교된 -C-O-C의 결합 특성 피크가 나타났다. 또한 1718 cm^{-1} 에서는 PSSA-MA의 카르복실 그룹을 확인할 수 있었으며, 3500 cm^{-1} 에서는 -O-H 결합을 확인할 수 있었다. FTIR을 통해서 PE 막에 함침된 막에서의 친수성기의 존재 유무를 확인할 수 있었다.

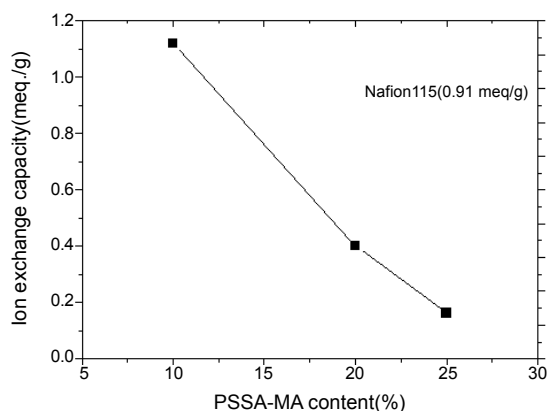


Figure 5. Ionic exchange capacities of crosslinked membranes.

Table 1. Elastic Modulus of PE/PVA/PSSA-MA Membranes

PVA:PSSA-MA	Elastic modulus (MPa)
Polyethylene	151.3
90:10	465.2
80:20	470.2
75:25	554.1

PVA/PSSA-MA가 함침된 다공성막의 이온교환용량. Figure 5는 25 °C에서의 PSSA-MA 함량(%)에 따른 PVA/PSSA-MA막의 IEC를 나타낸 것이다. PSSA-MA의 함량이 증가함에 따라 제조된 막의 이온교환용량은 1.2~0.162 meq/g dry membrane까지 감소하는 경향을 나타내었다. 동일한 조건에서 측정된 Nafion 115의 경우 0.91 meq/g dry membrane을 나타내었다. 이전의 연구에서 PSSA-MA의 함량이 10 wt%까지 증가함에 따라 IEC 값은 증가하는 결과를 나타내었다. 초기에는 PSSA-MA의 함량 증가에 따라 자유부피감소와 양이온교환기 영향 중 후자의 영향이 지배적이며 PSSA-MA의 함량이 10 wt% 이후는 자유부피감소의 영향이 더 지배적인 것으로 나타났다. 이러한 결과는 PSSA-MA의 함량이 증가함에 따라 물질간의 반응으로 배출된 수분의 영향으로 취성이 증가하여 10 wt% 이상의 함량에서는 막의 성형이 용이하지 않은 결과와 유사하게 나타났으며, 이온교환용량의 감소는 막내의 치환기가 많아짐에 따른 이온수송의 제한을 야기하게 되는 현상을 나타내었다.

PVA/PSSA-MA가 함침된 다공성막의 탄성계수. Table 1은 다공성 PE막에 PVA/PSSA-MA의 함침 전/후의 elastic modulus를 측정한 결과이다. PVA/PSSA-MA가 함침되지 않은 다공성 PE 막의 탄성계수는 151.3 MPa를 나타내었고 PSSA-MA가 25 wt%까지 함침된 막의 탄성계수는 554.1 MPa로 72.7%의 기계적 향상을 나타내었다.

PVA/PSSA-MA가 함침된 다공성막의 메탄올 투과도. 실험은 Nafion 117 (2.11E-06 cm^2/s)와 함께 25 °C에서 실시하여 비교하였다. 25 °C에서 2 M의 메탄올을 사용하여 투과 실험을 수행한 결과 PSSA-MA 함량 증가와 관계없이 메탄올이 전혀 투과되지 않는 결과를 얻을 수 있었다. PSSA-MA의 친수성기들의 영향으로 메탄올 투과도가 증가할 것으로 예상되었지만 함수율의 결과와 마찬가지로 이온화된 작용기의 물리적 가교의 증가와 PE 막의 메탄올에 대한 barrier 역할이 크게 작용한 것으로 사료된다. PSSA-MA가 25 wt% 함침된 막

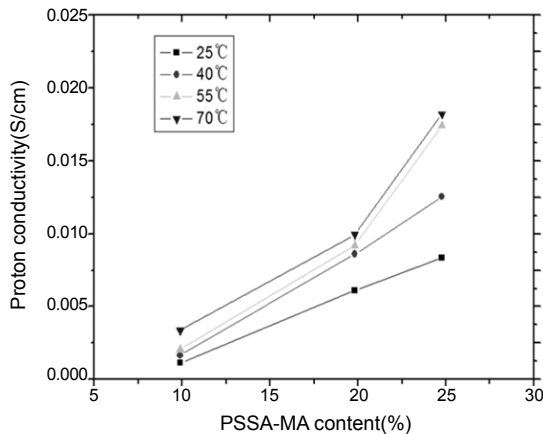


Figure 6. Proton conductivity of PE/PVA/PSSA-MA membranes.

을 사용하여 55 °C의 운전조건에서 메탄올 투과 실험을 측정한 결과 $5.43 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 값을 나타내어 온도가 증가할수록 막의 투과 경로를 넓혀 수분과 메탄올의 이동에 영향을 주는 것으로 생각되어진다.

PVA/PSSA-MA가 함침된 다공성막의 이온전도도. RH 100%에서 1 M H_2SO_4 를 전해질 용액으로 사용하여 PSSA-MA 함량과 25~70 °C에서의 막의 이온전도도 측정 결과를 Figure 6에 나타내었다. 이온교환용량의 감소로 인하여 이온전도도 실험에서의 낮은 이온전도도를 예상할 수 있었다. 하지만 PSSA-MA의 함량이 증가할수록 이온전도도는 상승하는 결과를 나타내었다. PVA와 PSSA-MA의 비율이 90:10인 막의 경우 70 °C에서 $3.43 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 의 값을 나타내었고 80:20, 75:25의 비율로 제작된 막의 경우 70 °C에서 각각, 1.04×10^{-2} , $1.92 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 의 값을 나타내었다. 25 °C에서 실시한 Nafion 115 ($2.4 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$) 막과 비교하였을 때 상대적으로 낮은 전도도 값을 나타내었지만 온도가 증가할수록 이온전도도가 감소하는 Nafion의 특성에 비하여 온도가 증가할수록 이온전도도가 높아질 것이라 사료되어진다.

PVA/PSSA-MA가 다공성 PE 막에 함침되면서 자유부피의 감소가 나타나게 되고 PSSA-MA의 함량이 25%까지 늘어남에 따라 고분자 매트릭스는 더욱 조밀해지게 된다. 그 결과 Na와 같은 비교적 큰 이온반경을 가진 이온들의 수송은 제한되어 지지만 수소이온의 수송에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료되어지며, 가교제의 PSSA-MA의 함량이 증가할수록 해리된 이온이 증가하게 되고 실험 온도가 25 °C부터 70 °C까지 증가된 영향으로 이온전도도의 증가를 가져온 것이라 사료된다.

PVA/PSSA-MA가 함침된 다공성막의 열적 안정성. PSSA-MA 도입에 따른 열 중량 분석 실험 결과를 Figure 7에 나타내었다. 제조된 막은 각 함량에 대하여 130 °C에서 1시간동안 열처리를 실시한 막을 이용하였으며 PE 다공성막에 함침하지 않은 막의 열에 대한 안정성과 비교하여 나타내었다. 실험결과 PVA와 PSSA-MA로 제작된 막의 무게 손실은 170~200, 360~460 °C의 온도 범위에서 나타났다. 첫 번째 무게 손실은 에스테르화 반응으로 생성되어 막 내에 존재하는 수분의 증발로 인한 무게의 손실을 보이며, 두 번째 무게손실은 설폰산기와 카르복실기의 탈기에 의한 손실이 진행되어지며 최종적으로 주사슬부를 이루는 PVA의 분해로 인한 무게손실을 나타낸다. 다공

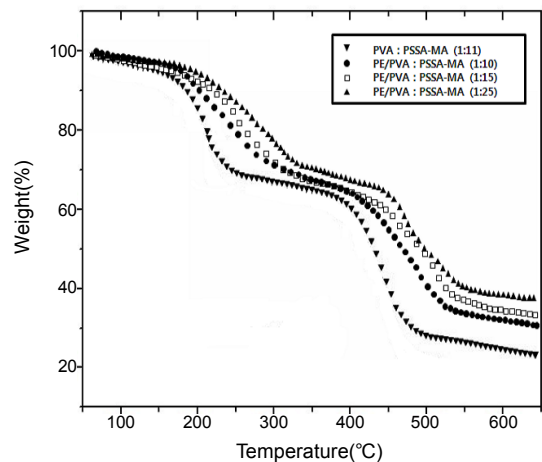


Figure 7. TGA curve of PE/PVA/PSSA-MA membranes.

성막에 함침하여 제조한 막의 경우 무게의 손실 그래프가 완만하게 나타나며 최종적으로 450~500 °C에서 PE막이 분해되는 것으로 생각되어진다. PE의 일반적인 연화점은 80~95 °C로 알려져 있다. 하지만 PE 막의 기공에 PVA와 PSSA-MA가 가교형태를 유지함으로 인해 열적 안정성이 향상되었으며, PSSA-MA의 함량 증가에 따른 가교 반응이 활발해짐으로 인해 실험 전반에 걸쳐 손실률이 감소하는 것으로 생각되어진다.

결론

직접메탄올 연료전지에 적용하기 위한 고분자 전해질막을 제조하기 위하여 PVA에 가교와 이온교환 능력을 부여하기 위해서 10, 20, 25 wt% PSSA-MA를 첨가하고 이를 기공도가 50%인 PE 다공성막 위에 함침을 통해 막을 제조하여 물리/화학적 특성에 관한 연구를 실시하였다.

본 연구에서는 높은 친수성을 가진 고분자들을 제막 시 제한적이었던 PSSA-MA의 함량비를 다공성 고분자막 위에 함침시킴으로써 막의 기계적 강도를 높이고 제막을 용이하게 하며 설폰기와 카르복실기의 반응성을 더욱 높이고자 하였다.

함수율과 메탄올 투과 실험에서 PSSA-MA의 높은 함량과 소수성 다공성막의 barrier 역할로 인하여 고분자 사슬을 통한 물 분자의 이동을 제한하고 자유부피의 감소로 인해 높은 치수안정성과 메탄올 투과를 저해하는 효과를 확인하였으며, 접촉각 측정과 FTIR 분석을 통해 PE 막에 함침된 막에서의 친수성기의 존재를 확인하였다.

이온교환용량과 이온전도도 실험을 통하여 막의 수소 양이온 교환능력을 확인하고자 하였다. PSSA-MA의 함량이 증가함에 따라 설폰기의 증가와 실험온도의 증가로 인해 이온전도도는 향상되어지지만 동일 함량과 상온의 실험조건에서 이온교환능력은 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 PSSA-MA의 설폰산기, 카르복실기와 PVA의 하이드록시기의 반응성이 증가하여 고분자 구조를 더욱 조밀하게 하여 비교적 큰 반경의 이온들의 투과를 저해하는 반면 이온반경이 작은 수소이온의 수송에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타나는 것을 확인하였다.

소수성 다공성막에 PVA와 PSSA-MA를 함침하여 제조한 막의 기계적 강도를 측정하기 위하여 TGA와 elastic modulus를 측정하였다.

열에 대한 안정성 실험을 통하여 PVA와 PSSA-MA로 제조한 막과 비교한 결과 다공성 막에 함침한 막이 열에 대한 안정성이 크게 향상되어짐을 확인할 수 있었으며 modulus 측정으로 PE막의 기계적 강도가 151.3에서 554.1 MPa로 73%까지 향상됨을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 논문은 2011년도 한남대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. L. Carrette, K. A. Friedrich, and U. Stimming, *Fuel cells—fundamentals and application*, Fuel Cell, Germany, Vol **1**, p 5 (2001).
2. C. Lamy, J.-M. Leger, and S. Srinivasan, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, J. O'M. Bockris and B. E. Conway, Editors, Plenum Press, New York, Vol **34**, p 53 (2000).
3. J. Wang, S. Wasmus, and R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 4218 (1995).
4. X. Ren, P. Zelency, S. Thomas, J. Davey, and S. Gottesfeld, *J. Power Sources*, **86**, 111 (2000).
5. M. P. Hogarth and G. A. Hard, *Platinum Met. Rev.*, **40**, 150 (1996).
6. K. Lee and J.-D. Nam, *J. Power Sources*, **157**, 201 (2006).
7. S. Panero, P. Fiorenza, M. A. Navarra, J. R. Owska, and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, 2400 (2005).
8. K. Furukawa, K. Okajima, and M. Sudoh, *J. Power Sources*, **139**, 9 (2005).
9. J. H. Choi, Y. M. Kim, J. S. Lee, K. Y. Cho, H. Y. Jung, J. K. Park, I. S. Park, and Y. E. Sung, *Solid State Ionics*, **176**, 3031 (2005).
10. N. W. Deluca and Y. A. Elabd, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44**, 2201 (2006).
11. K. Scott, W. M. Taama, and P. Argyropoulos, *J. Membr. Sci.*, **171**, 119 (2000).
12. H. B. Park, C. H. Lee, J. Y. Sohn, Y. M. Lee, B. D. Freeman, and H. J. Kim, *J. Membr. Sci.*, **285**, 432 (2006).
13. D. S. Kim, M. D. Guiver, T. I. Yun, S. Y. Nam, M. Y. Seo, S. J. Kim, H. S. Hwang, and J. W. Rhim, *J. Membr. Sci.*, **281**, 156 (2006).
14. S. W. Cheon, J. H. Jun, and J. W. Rhim, *Membrane Journal*, **13**, 191 (2003).
15. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, p 236 (1992).
16. R. E. Kesting, *Synthetic Polymeric Membranes*, John Wiley & Sons, New York, p 348 (1985).
17. D. S. Kim, H. B. Park, J. W. Rhim, and Y. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, **240**, 37 (2004).
18. D. S. Kim, H. B. Park, J. W. Rhim, and Y. M. Lee, *Solid State Ionics*, **176**, 117 (2005).