

## 초임계 유체를 이용한 직접메탄올 연료전지용 복합막의 제조

변정연, 김화용\*  
 서울대학교 화학생물공학부  
 (hwayongk@snu.ac.kr\*)

## Preparation of Composite Membranes for DMFCs using Supercritical Fluids

Jungyeon Byun, Hwayong Kim\*  
 Chemical and Biological Engineering, Seoul National University  
 (hwayongk@snu.ac.kr\*)

## 서론

직접메탄올 연료전지(DMFC)는 고효율, 높은 에너지 밀도, 낮은 유해가스 배출 등의 여러가지 장점으로 인하여 대체에너지로써 주목 받아오고 있다. 특히 요즘에는 DMFC를 적용한 노트북이나 핸드폰 등의 휴대용 제품들이 제안되고 있다. 그러나 이 직접메탄올 연료전지가 상용화되기에는 아직 몇 가지 문제점이 있다. 낮은 촉매 활성과 메탄올의 크로스오버 현상이 그것이다. 메탄올의 크로스오버 현상은 공기극 포텐셜 감소를 이끄는 뿐만 아니라 전체 연료전지의 효율에도 손실을 입힌다. 수소 연료전지에 있어서 고분자 전해질 막으로 적합하다는 상용막인 듀폰사의 나피온 같은 과불소계 이온 교환 고분자조차도 높은 메탄올 투과현상으로 직접메탄올 연료전지에는 적합하지 못하다. 그렇기 때문에 현재 연구추세는 가격 감소와 메탄올 크로스오버 현상을 줄일 수 있는 새로운 전해질막을 개발하는데 초점을 맞추고 있다 [1,2].

초임계 유체분야에서 가장 널리 쓰이는 초임계 이산화탄소(scCO<sub>2</sub>)는 상대적으로 싸고, 무독성이며, 비인화성이다. 새로운 고분자 재료를 만들기 위하여, 높은 확산도, 낮은 표면 장력, 용매 회수의 용이함 등의 장점을 갖는 초임계 이산화탄소를 이용한 고분자 재료의 합침이 주목받고 있다. 초임계 이산화탄소는 합침 공정 동안에 빠른 물질전달 특성을 갖는다. 팽윤물질로 초임계 이산화탄소를 사용하면 합침 동안의 고분자의 열응력(thermal stress)과 경화현상 없이도 개질된 고분자를 얻을 수 있다 [3]. 본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 사용하여 폴리프로필렌 막에 스타이렌을 라디칼 중합시켜 술폰화함으로써, 폴리프로필렌 막에 이온전도도를 부여하고, 메탄올의 투과현상을 줄여, 전지 성능을 향상시키는 고분자 전해질 막을 제조하는 연구를 수행 하였다.

## 본론

## 1. 재료

폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 막은 평균분자량 534000인 PVdF 파우더(Aldrich)를 디메틸포름아마이드(N,N-Dimethylformamide, DMF, 99.9+, Aldrich)에 녹인 용액을 캐스팅하여 사용하였다. 스타이렌 단량체(Styrene, 99.5%, JUNSEI)는 알루미나 칼럼(column)을 통과시켜 단량체 내의 반응 억제제를 제거한 후, 질소퍼지로 녹아있던 산소를 제거하였다. 개시제로는 아조이소부티로니트릴(AIBN, Aldrich)을 메탄올에서 두번 재결정하여 사용하였다. 가교제로는 디비닐벤젠(DVB, 80%, Aldrich)을 사용하였다.

## 2. PVdF와 폴리스타이렌 복합막(PVdF/PS)의 제조

우선 DMF를 용매로 하여 PVdF 파우더를 녹인 용액을 유리판에 캐스팅하여 기본 PVdF 막을 만든다. 합침 중합 실험은 상부에 하나의 창을 갖는 30 ml 의 SUS316 반응기에서 수행되었고, 이 창을 통하여 내부의 상변과가 관찰되었다. 이산화탄소는 가압펌프

(Maxpro Technologies Inc. Model DLE75-1)에 의해 공급되었다.

실험은 두 단계로 이루어졌다. 먼저 함침 공정에서는 PVdF 막과 스타이렌 단량체, 개시제(AIBN), 가교제(DVB)등을 반응기에 넣었다. 스타이렌 단량체는 0.75 g으로 고정하고, 가교제인 DVB를 스타이렌 단량체의 2.5 ~ 10 wt%로 조절하여 넣었다. 이때 개시제는 스타이렌 단량체의 1 wt% 를 넣어 실험하였다. 그런 다음 반응기의 온도를 40℃로 유지하고 압력이 15 MPa 가 되도록 이산화탄소를 주입하여, 초임계 상태에서 함침이 되도록 하였다. 이렇게 4 시간동안의 함침 공정이 끝난 후, 반응기 안의 이산화탄소를 일부 배출시킨 다음, 온도를 80℃까지 올림으로써 중합공정을 시작하였다. 이때의 압력은 10 MPa 가 되도록 하였다. 4시간의 중합공정이 끝난 후 반응기의 온도를 임계 온도인 31℃ 이하로 낮추고, 이산화탄소를 모두 배출시킨 후, 반응기를 열고 중합된 막을 회수하였다.

### 3. PVdF/PS 막의 술폰화

술폰화제로는 황산(95~98 %, Aldrich)을 사용하였다. PVdF/PS 복합막을 95℃ 의 황산에 3시간동안 담가 술폰화 시켰다. 이 술폰화 과정이 끝난 다음 복합막을 초순수에서 pH가 중성이 될 때까지 씻어낸 후 오븐에서 건조시켰다.

### 4. 막특성화

제조된 막의 ATR 결과는 그림 1과 같다. 세 가지 스펙트럼에서 보면 PVdF/PS 막에서는 3063  $\text{cm}^{-1}$ 에서 aromatic C-H 결합에 의한 봉우리가 나타나고 1487  $\text{cm}^{-1}$  부근에서는 aromatic C=C 결합에 의한 봉우리가 나타나며 697  $\text{cm}^{-1}$  부근에서는 벤젠링에 의한 봉우리가 나타난다. PVdF/PSSA 막에서는 1150  $\text{cm}^{-1}$ 에서 S=O에 의한 봉우리가 관찰되었고, 650  $\text{cm}^{-1}$  부근에서는 S-O 결합에 의한 봉우리가 관찰되었다. 이 결과 PVdF에 폴리스타이렌을 함침·중합한 결과 폴리스타이렌이 PVdF 내부에 들어있으며, 술폰화 공정을 거쳐 이온전도성을 가지는  $\text{SO}_3^-$  기가 존재함을 알 수 있어 술폰화가 제대로 이루어졌음을 확인 할 수 있었다.

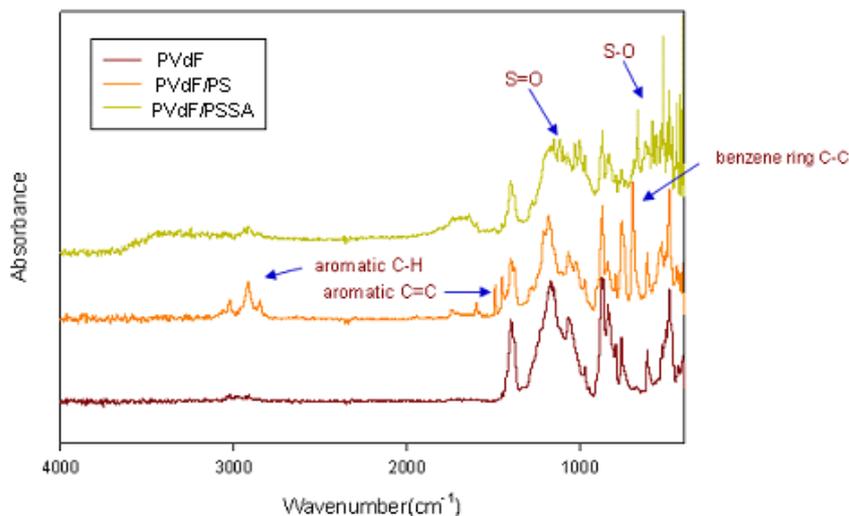


그림 1. PVdF, PVdF/PS, PVdF/PSSA의 ATR 스펙트럼

그림 2는 가교제의 양에 따른 제조된 PVdF/PSSA막의 IEC(Ion Exchange Capacity)와 water uptake를 측정된 그래프이다. 가교제의 양이 증가할수록 IEC 값과 water uptake 값은 감소하는 것을 알 수 있었으며, 특히 가교제가 2.5~7.5 wt% 일 경우, Nafion115보다 매우 높은 IEC값을 보였지만, uptake 역시 높은 값을 나타냈다.

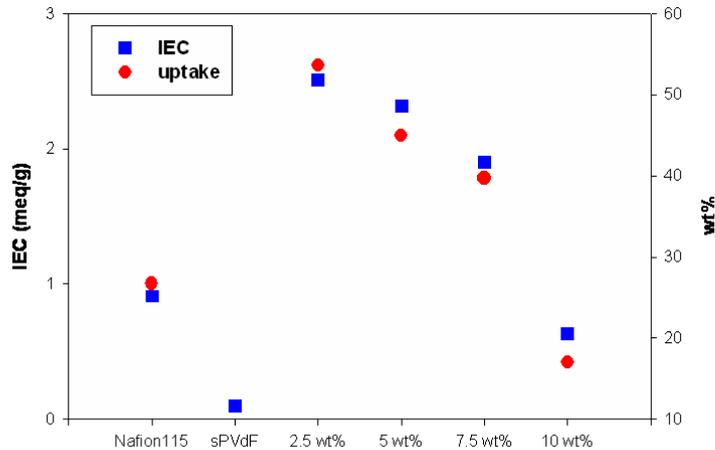


그림 2. 가교제의 양에 따른 IEC 및 water uptake

표1은 제조된 PVdF/PSSA 복합막을 SAXS(Small Angle X-ray Scattering) 분석을 통해 얻은  $q_{max}$  값과 이를 가지고 계산을 통해 얻은 cluster size인  $d_{max}$  값을 Nafion 115 값과 비교한 것이다. 전체적으로 제조된 복합막은 Nafion에 비해 큰 cluster를 가지고, 그 크기는 가교제의 양이 증가할수록 약간씩 감소하는 경향을 보였다.

표 1. SAXS 분석을 통한 cluster size

	Nafion 115	2.5 wt%	5 wt%	7.5 wt%	10 wt%
$q_{max} (nm^{-1})$	1.3520	0.1992	0.2275	0.2419	0.2705
$d_{max} (nm)$	4.6	31.5	27.6	25.9	23.2

표 2. PVdF/PSSA 막의 이온 전도도 및 메탄올 투과도

	Ion conductivity (S/cm)	Methanol permeability( $cm^2/s$ )
Nafion 115	0.074	$1.22 \times 10^{-6}$
2.5 wt%	0.126	$1.62 \times 10^{-6}$
5 wt%	0.107	$1.27 \times 10^{-6}$
7.5 wt%	0.088	$8.10 \times 10^{-7}$
10 wt%	0.010	$1.78 \times 10^{-7}$

표2는 상온에서의 이온 전도도 및 메탄올 투과도를 비교한 것이다. 이온 전도도는 IEC의 결과와 마찬가지로 가교제의 양이 증가할수록 감소하는 추세를 보였으며, 가교제의 양이 7.5 wt% 일 때까지는 Nafion의 값보다 높았다. 메탄올 투과도 역시 가교제의 양이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 이는 가교제의 양이 증가하면, 숄폰기의 양이 적어지고, 또한 chain의 mobility가 떨어지게 되므로 이온전도도가 감소하지만, 이는 메탄올의 투과도를 감소시키는 원인이 되기 때문이다.

그림 3은 제조된 막의 전지 성능 평가를 수행한 결과이다. 그림에서와 같이 가교제의

양이 7.5 wt% 일때 가장 좋은 성능을 보였지만, 그 성능은 Nafion 115 와 비슷한 값을 보였다. 이는 이온 전도도 및 메탄올 투과도는 Nafion 115에 비해 향상되었지만, Nafion 115에 비해 높은 uptake로 인해 전극과 전해질 간의 계면 저항이 증가했기 때문으로 판단된다. 또한 성능 측정에 사용된 전극에 바인더를 모두 nafion을 사용하였으므로 제조된 PVdF/PSSA 복합막의 경우, 전해질과의 물성 차이로 인한 계면 저항 역시 성능 저하의 원인이라 할 수 있다.

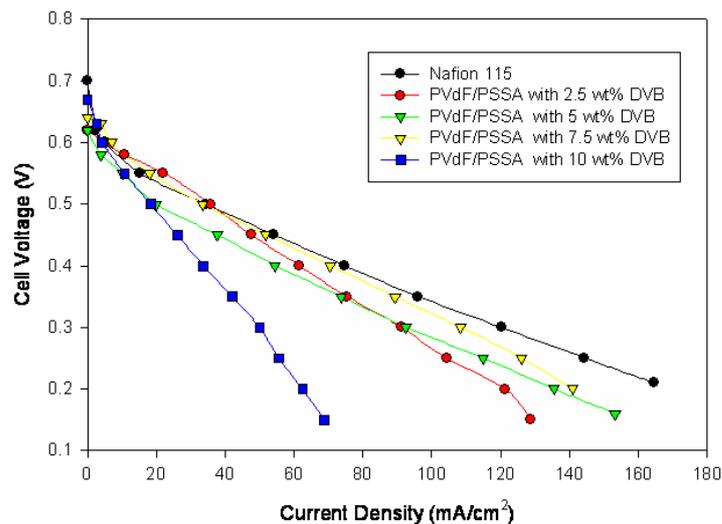


그림 3. 가교제의 양에 따른 PVdF/PSSA 막의 전지 성능 평가

### 결론

초임계 이산화탄소를 이용하여 PVdF 막에 스타이렌을 함침, 중합시켜 IPN 구조의 PVdF/PS 막을 제조하고 이를 술폰화시켜 이온전도도가 있는 PVdF/PSSA 복합막을 제조하였다. 제조된 막의 특성화를 위해, ATR, SAXS 등의 분석이 수행되었으며, IEC, water uptake, 이온 전도도와 메탄올 투과도를 측정하였다. 가교제의 양이 증가할수록 이온 전도도 및 메탄올 투과도가 감소하는 경향을 보였으며, 특히 가교제의 양이 7.5 wt% 일 때 이온 전도도 및 메탄올 투과도 모두 Nafion 115 보다 좋은 값을 얻었다. 전지 성능평가 결과, 가교제의 양이 7.5 wt% 일 때의 PVdF/PSSA 막이 가장 좋은 성능을 얻었으며, 그 값은 Nafion 115 와 비슷한 값을 보였다. 이는 높은 이온 전도도 및 낮은 메탄올 투과도에도 불구하고 PVdF/PSSA 복합막의 높은 uptake로 인하여 전극-전해질 간의 계면 저항의 증가 때문으로 사료된다.

### 참고문헌

- [1] Lei Li, Jun Zhang, Yuxin Wang., "Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell". *Journal of Membrane Science*, 226, 159-167 (2003)
- [2] M.P. Hogarth, G.A. Hards, "Direct methanol fuel cells, technological advances and further requirements" *Platinum Metals Review*, 40(4), 150-159(1996)
- [3] E. J. Beckman. "Supercritical and near-critical CO<sub>2</sub> in green chemical synthesis and processing", *The Journal of Supercritical Fluids*, 28,121-191(2004)