

## EPS, SAN, HIPS를 이용한 직접 메탄올 연료전지용 고분자 전해질 막의 제조 및 그 특성에 관한 연구

김희열 · 김종화 · 이 수 · 송주영<sup>†</sup>

창원대학교 화공시스템공학과  
(2005년 9월 28일 접수 ; 2006년 2월 27일 채택)

### A Study on the Characteristic and Preparation of PEM for DMFC using EPS, SAN, HIPS

Hi-Youl Kim · Jong-Hwa Kim · Soo Lee · Ju-Yeong Song<sup>†</sup>

*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University Changwon 641-773, Korea  
(Received September 28, 2005 ; Accepted February 27, 2006)*

**Abstract** : In this study, we prepared porous cation exchange membrane using polystyrene such as, EPS (expanded polystyrene), SAN (styrene acrylonitrile copolymer) and HIPS (high impactive polystyrene). These polystyrenes were sulfonated by acetyl sulfate to make porous cation exchange membrane such as, SEPS, SSAN, SHIPS. SEM was employed to confirm porous structure of membrane, and IR spectroscopy was used to confirm sulfonation rate of ion exchange membrane. Water and methanol content were also increased with amount of sulfuric acid in reactants. SSAN-20 showed the highest value in water and methanol content. Fixed ion concentration and conductivity was also increased with an amount of sulfuric acid in reactants. Methanol permeability for SEPS-20, SSAN-20, SHIPS-20 was found to be  $1.326 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $1.527 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  and  $1.096 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  respectively. From the result of electro dialysis experiment in 0.03 M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  aqueous solution, anion exclusion and cation selection effects were confirmed.

*Keywords* : PEM, DMFC, polystyrene, sulfonation, methanol permeability

#### 1. 서론

21세기 에너지에 대한 중요성이 날로 부각됨에 따라 이를 해결하기 위한 적절한 대체 에너지의 개발을 위해 세계적으로 막대한 연구비가 지원되는 가운데, 연료전지에 의한 에너지 발생

장치는 환경과 에너지의 문제를 동시에 해결한다는 점에서 유망한 미래의 대체 에너지 발생장치로 대두되고 있다. 이 중에서 소형 연료전지 분야에서 가장 기대되고 있는 것이 DMFC (direct methanol fuel cell) 이다. DMFC는 수소를 연료로 사용하지 않고, 메탄올을 연료로 사용함으로써 저장, 운반 등의 연료의 취급이 용이하고, 상온에서 작동될 수 있다는 장점이 있다. 이러한 장점으로 인해서 폐기 시 환경문제

<sup>†</sup> 주저자 (e-mail : jusong@sarim.changwon.ac.kr)

가 심각했던 1차, 2차 전지의 대체 전지로서 연구되고 있다[1-3].

이러한 이점과 가능성이 있는 DMFC의 요소 기술로는 촉매전극과 PEM (polymer electrolyte membrane)이 있다. 이 중에서 PEM은 촉매에서 발생된 양성자와 전자에 대해서 선택적인 투과를 하게하는 역할을 한다. 높은 효율을 얻기 위한 PEM의 요구조건은 다음과 같다. 첫째 작동 조건에서의 화학적 전기적인 안정성, 둘째 기계적인 강도와 안정성, 셋째 반응물에 대한 낮은 투과도, 넷째 전해질에 대한 높은 친화성 및 국부적인 건조현상이 낮을 것, 다섯째 높은 양성자 전도성 및 0에 가까운 전자전도성, 여섯째 생산단가가 낮을 것 등이 있다. 현재까지의 대표적인 상용 PEM으로는 Nafion<sup>(R)</sup>(DuPont), Flemion<sup>(R)</sup>(Asahi Glass), Dow Membrane<sup>(R)</sup>(Dow Chemical), Aciplex<sup>(R)</sup>(Ashi Chemical) 등이 있다. 이들 막은 PTFE (polytetrafluoro ethylene)은 perfluoroether의 결합술에 sulfonic acid를 가지고 있으며, 초기 이온교환막인 PSSA (polystyrene sulfonic acid) 등의 낮은 화학적 안정성과 사용주기가 짧다는 문제점을 개선하기 위해서 개발되었으나, 높은 메탄을 투과도와 생산 단가가 높다는 문제점을 가지고 있다[4]. 특히 Nafion<sup>(R)</sup>과 같은 경우에는 US\$ 600-700/m<sup>2</sup>에 이라며 이로 인해서 이들 PEM을 적용한 휴대형 연료전지 개발에 차질을 일으키고 있다. 이러한 높은 생산단가를 낮추기 위해서 비불소계나 부분적인 불소계 물질을 사용하는 등의 다양한 시도가 있었다. 최근에 Rikukawa와 Sanui[5], Costamagna와 Srinivasan[6,7] 등이 PEM의 높은 가격대를 지적해 왔으며, 세계적으로 이를 해결하려는 다양한 시도가 있어왔다.

본 연구에서는 styrene계 합성수지EPS (expanded polystyrene), SAN (styrene acrylonitrile copolymer)와 HIPS(high impactive polystyrene)를 acetyl sulfate 시약으로 술폰화하여 저렴한 양이온교환 막을 제조하여 DMFC에 적용 가능성을 판단하였다. EPS의 경우에는 polystyrene이 주성분으로 Carretta 등[8]이 polystyrene을 부분적으로 술폰화 시킬 경우 DMFC용 PEM으로서 Nafion<sup>(R)</sup>과 동등 이상의 전기화학적 물성을 가지며, 메탄을 투과도가 Nafion<sup>(R)</sup>보다 70 %이상 낮은 것으로 보

고하고 있다. HIPS의 경우에는 butadiene과 styrene의 공중합체로서 Bashir[9] 등이 HBPS (hydrogenated poly(butadiene - styrene)) 등을 술폰화 시켜서 메탄을 투과도가 낮고 기계적인 물성이 우수한 PEM을 얻었다고 보고하고 있으며, SAN의 경우에는 공중합된 acrylonitrile가 술폰화 될 경우 acrylic acid가 생성되는데, Kim[10] 등은 PVA (polyvinyl alcohol), PAA (polyacrylic acid)과 silica를 이용하여 hybrid membrane를 제조한 결과 10<sup>-3</sup> - 10<sup>-2</sup> S/cm, 10<sup>-8</sup> - 10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>/s의 전도도 및 메탄을 투과도를 갖는 PEM을 얻었다고 보고하고 있다. 본 연구에서 제조되어진 SEPS (sulfonated EPS), SSAN (sulfonated SAN)과 SHIPS (sulfonated HIPS)의 경우에는 양호한 전기화학적인 물성을 갖는 막을 제조할 수 있었다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

EPS는 전자제품의 포장재를 수거하여 증류수로 세척하고 아세톤에 용해시켜 슬러리(slurry) 상으로 만든 다음 막으로 성형한 후 80 °C의 건조기에서 건조 후 분쇄기로 분쇄하여 200 μm의 이하의 것을 시료로 하였다. SAN은 LG chemical co.의 82TR 펠렛(pellet)상을 사용하였고, HIPS는 LG chemical co.의 60HRI 펠렛상을 사용하였다. 모든 시료는 80 °C의 건조기에 6시간이상 건조 후 사용하였다.

술폰화 시약으로는 Duck San Chem, Co.의 acetic anhydride 와 Duck San Chem. Co. 96% sulfuric acid를 0 °C이하에서 혼합하여 acetyl sulfate를 만들어 냉장보관 후 사용 직전에 꺼내어 사용하였다.

### 2.2. 양이온교환 막의 제조

양이온교환 작용기로는 술폰산기를 도입하였다. 먼저 건조된 EPS시료 10g과 1,2-dichloroethane 100 mL를 300 mL 삼구플라스크에 넣은 후 질소가스를 주입하고 실온에서 30분간 교반하면서 완전히 용해시켰다. 술폰화 시약으로는 acetic anhydride 20 mL를 0 °C의 1,2-dichloroethane에 넣고 교반하면서 96 %황

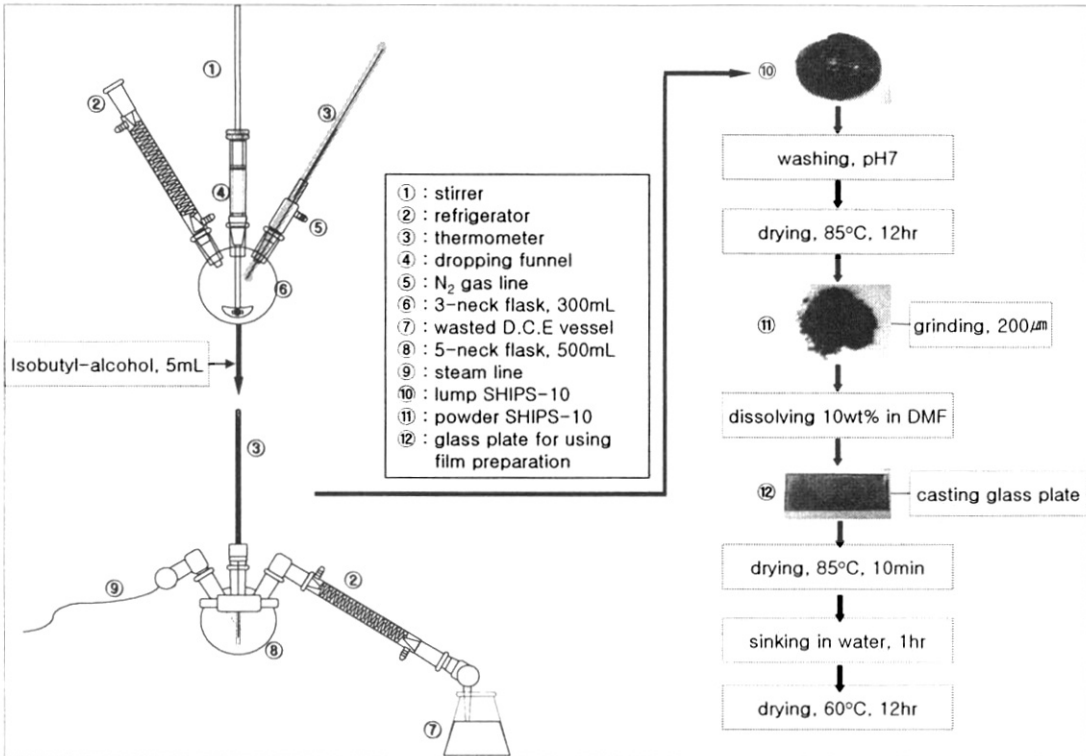


Fig. 1. Schematic diagram of an apparatus for sulfonated polystyrene porous membrane.

Table 1. Feed Material Compositions of Sulfonated Waste Polystyrene at Various Amounts of Sulfuric Acid

Classification	DCE [mL]	PS[g]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mL]	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O[mL]
SEPS-10	110	10	10	20
SEPS-15	15	10	15	20
SEPS-20	100	10	20	20
SSAN-10	110	10	10	20
SSAN-15	105	10	15	20
SSAN-20	100	10	20	20
SHIPS-10	110	10	10	20
SHIPS-15	105	10	15	20
SHIPS-20	100	10	20	20

산 10 mL를 서서히 투입하여 acetyl sulfate를 제조하여 술폰화 반응전까지 0 °C 이하로 냉장 보관하여 사용하였다. EPS가 완전히 용해된 고분자 용액이 들어 있는 삼구플라스크를 50 °C로

승온 시키고 질소가스의 분위기 하에서, 술폰화 시약을 서서히 투입하여 1시간 반응시킨 후 isobutyl alcohol을 투입하여 반응을 정지시키고 반응물을 오구플라스크로 옮긴 후 Fig. 1.에서와 같이 증기 회수 장치를 만들어 고온의 증기를 붙여 넣음과 동시에 dichloroethane를 제거하였으며, 증기 회수 시간은 1시간으로 일정하게 하였고, 이렇게 증기 회수를 하게 되면 SEPS (sulfonated expanded polystyrene)의 고체상이 생기는데 이를 꺼내어 칼로 잘게 절단한 후 증류수로 수회 세척하고 80 °C의 건조기에서 6시간 건조하고 이를 꺼내어 분쇄기로 분쇄한 후 상온의 진공건조기에서 2시간 건조하여 SEPS 분말을 얻었다. SAN과 HIPS도 같은 방법으로 SSAN과 SHIPS를 만들었다. Table 1와 Fig. 1.에 반응물의 조성 및 제조과정을 나타내었다. 이온교환막의 효율을 높이기 위해서 다공성막으로 제조하였다[11]. SEPS-10 분말 3 g을 20 g의 DMF와 10 g의 2-butanol 혼합용액에 넣고 실온에서 완전히 용해시키고, 이 용액을

spacer를 가진 300 mm × 150 mm × 2 mm의 유리판 위에 부은 후 85 °C의 건조기에서 10분간 건조시키고 이 막을 실온의 증류수가 들어 있는 욕조에 넣어 60분간 침적을 시키면 잔류한 용매가 빠져나오면서 다공성 막으로 제조된다. 이 막을 다시 85 °C의 건조기에서 12시간 이상 건조를 시킨 후 막을 H<sup>+</sup> type 이온교환막으로의 재생을 위해서 1M 황산수용액에 3시간 이상 침적시킨 후 증류수로 수회 세척하고 이 막을 다시 65 °C의 증류수 욕조에 두어 실험에 사용하기 직전까지 침적시켜 두었다. SSAN, SHIPS도 같은 방법으로 다공성막을 제조하였다.

## 2.3. 물성측정

### 2.3.1. 이온교환 용량

#### (ion exchange capacity)

제조된 양 이온교환막의 이온교환 용량은 다음과 같이 측정하였다. 우선 시료 막을 증류수로 세척한 후에 1 M HCl 수용액 중에 24시간 이상 침적시킨다. 완전히 H<sup>+</sup>형으로 평형이 된 시료 막을 증류수로 pH 7이 될 때까지 완전히 세척한 후에 0.1 N NaOH 표준용액 200 mL 중에 침전시켰다. 6시간 이상 평형이 될 때까지 방치시켜 H<sup>+</sup>형을 Na<sup>+</sup>형으로 교환시킨다. 이 용액 200 mL 중 50 mL를 채취하여 페놀프탈레인 용액을 1-2방울을 넣고 0.1 N HCl 표준용액으로 적정하고 (1) 식에 의해서 이온교환용량을 계산 하였다.

$$I.E.C. = \frac{200 \cdot N_1 - [4 \times A \times N_2]}{S_d} \quad (1)$$

여기서 N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>은 0.1 N 이다. A는 0.1 N HCl 표준용액의 양(mL)이며, S<sub>d</sub>는 건조된 막의 중량(g)을 나타낸다.

### 2.3.2. 용매 함유율 측정

물과 메탄올에 대한 막의 흡수정도를 알아보기 위해서 실온에서 각 용매에 건조된 시료 막을 정량하여 넣고, 12시간 동안 30 °C의 항온조에 방치한 다음 시료 막을 꺼내어 용매를 압지로 닦은 후 무게(M<sub>f</sub>)를 측정하고, 이 막을 다시 110 °C의 건조기에서 6시간 건조 후 무게(M<sub>i</sub>)를 측정하여 (2)식에 의해서 구하였다.

$$S.C.(%) = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \quad (2)$$

여기서, S.C.은 물과 메탄올에 대한 용매 함유율(solvent content(%))을 나타내며 M<sub>i</sub>는 이온교환막의 건조 질량(g)을 나타내고, M<sub>f</sub>는 이온교환막을 용매에 침적 후의 무게(g)를 나타낸다.

### 2.3.3. 고정 이온농도

#### (fixed ion concentration)

이온교환 용량과 함수율로부터 양이온 교환막 중의 물에 대한 고정 이온농도는 (3)식에 의해 계산하였다.

$$F.I.C. = \frac{IEC}{W.C.} \quad (3)$$

여기서 F.I.C.는 고정 이온농도이고, I.E.C.는 이온교환 용량을 W.C.는 함수율을 나타낸다.

### 2.3.4. 막 저항 및 전기전도도

제조된 이온교환막의 면적저항(A.R., area resistance)은 (3-4)식에 의하여 계산하였다.

$$A.R. = R_2 - R_1 (\Omega) \quad (4)$$

여기서, R<sub>1</sub>은 막이 없을 때의 순수한 1 M KCl 수용액의 전기저항, 그리고 R<sub>2</sub>는 막을 삽입하여 측정된 전기저항이다.

막의 전도도(σ)는 (4)식에서 구한 A.R. (area resistance)과 막의 두께를 이용하여 (5)식에 의해서 구하였다.

$$\sigma = \frac{L}{A.R.} \cdot \frac{1}{S} (S/mm) \quad (5)$$

여기서, L은 막의 두께(mm)를 나타내고, A.R.은 면적저항을 S는 막의 면적(mm<sup>2</sup>)을 나타낸다.

### 2.3.5. 기기분석

막의 화학 구조적인 특성을 알아보기 위해서 Nicolet Co.의 Impact 410 FT-IR을 이용하여

측정하였다. 막의 형태학적인 특성을 알아보기 위해서 JEOL Co.의 JSM-5610 scanning electron microscope를 사용하여 pore의 크기와 분포 및 막의 두께를 확인 하였고, 기계적인 물성을 확인하기 위해서 ASTM-D638 방법에 의해서 United Calibration Co.의 만능시험기 M/C SMF-IE를 사용하여 막의 인장강도를 측정하였다.

### 2.3.6. 양이온 교환 막의 메탄올 투과도

#### 실험

연료전지용 고분자 전해질 막의 특성을 조사하기 위해서 메탄올 투과도를 측정하였다. 메탄올 투과도는 자체적으로 장치를 제작하여 Table 2에서와 같은 조건으로 실험 하였다. 한 쪽 셀에는 40 wt% 메탄올 수용액을 조제하여 넣고, 다른 셀에는 초 순수 용액을 넣어 1시간 동안 액을 순환 시키면서, 막을 통한 메탄올의 투과 특성을 시간에 따른 농도변화를 선형함수로 나타내고 이 함수의 기울기로부터 막의 투과도를 구하였다.

여기서, A와 L은 각각 막의 유효면적과 두께를 나타낸다.  $t_0 = L^2/6D$ 로 나타낼 수 있으며 time lag 함수이며,  $t$ 는 시료의 채취시간을 나타내고,  $V_B$ 는 메탄올 수용액의 부피,  $C_B$ 는 증류수 셀의 메탄올 농도이고,  $C_A$ 는 메탄올 셀 측의 초기 메탄올 농도이며, D는 막의 확산계수, K는 막의 분배계수를 P는 막의 투과도를 나타낸다.

$$C_B(t) = \frac{A}{V_B} \cdot \frac{D \cdot K}{L} \cdot C_A(t - t_0) \quad (6)$$

$$P = D \cdot K = \left( \frac{V_B \cdot L}{C_A \cdot A} \right) \times \left( \frac{dC_B(t)}{dt} \right) \quad (7)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 기기분석의 확인

제조된 양이온 교환 막의 형태학적인 특성을 파악한 결과 Fig. 3.에서와 같이 비교적 기공의 분포가 균일한 다공성막을 얻을 수 있었으며, acetyl sulfated 에 의한 술폰화 결과 Fig. 4.에서와 같은 IR결과를 얻었다. 술폰화 후 EPS와

HIPS의 경우에는  $1126\text{cm}^{-1}$ ,  $1006\text{cm}^{-1}$ 에서 O=S=O의 symmetric band stretching과 C-S band stretching을,  $1413\text{cm}^{-1}$ 에서  $-\text{SO}_3\text{H}$  기의 para-substitution을 확인할 수 있었다[12-15]. SAN의 경우  $2245\text{cm}^{-1}$ 에서  $-\text{C}\equiv\text{N}$ 의 band stretching이 술폰화 반응 후 나타나지 않은 것으로 보아 반응에 의해서 acrylic acid나 acrylic amide로 전환 된 것으로 사료된다[12-15].

### 3.2 기계적인 강도 및 함수율

Figure 5.는 반응물중의 황산의 양의 변화에 따른 다공성막의 인장강도 변화와 함수율 변화를 나타낸 것이다. SEPS-0, SEPS-10, SEPS-15, SEPS-20이 각각  $7.401\text{ N/cm}^2$ ,  $5.094\text{ N/cm}^2$ ,  $5.179\text{ N/cm}^2$ ,  $3.977\text{ N/cm}^2$ 으로 나타났으며, SSAN-0, SSAN-10, SSAN-15, SSAN-20은 각각  $16.764\text{ N/cm}^2$ ,  $9.539\text{ N/cm}^2$ ,  $9.338\text{ N/cm}^2$ ,  $8.356\text{ N/cm}^2$ 을 나타냈고, SHIPS-0, SHIPS-10, SHIPS-15, SHIPS-20은 각각  $14.201\text{ N/cm}^2$ ,  $3.774\text{ N/cm}^2$ ,  $2.094\text{ N/cm}^2$ ,  $1.527\text{ N/cm}^2$ 으로 나타났다. 전체적으로 반응물 중의 황산의 양이 증가할수록 인장강도가 저하되는 경향을 보였으며, SEPS의 경우에는 변화가 적은 반면, SHIPS, SSAN의 경우에는 상당한 강도의 저하를 확인할 수 있었다. HIPS의 경우에는 butadiene과 styrene의 공중합체이고, SAN의 경우에는 acrylonitrile과 styrene의 공중합체로서 이들 공중합체가 황산에 의해서 열화의 진행이 가속되어 이러한 현상이 일어난 것으로 판단된다. 특히 HIPS의 경우에는 주 사슬 중에 에틸기가 잔존할 가능성이 높아 matrix의 절단이 일어날 가능성이 상당히 높을 것이라 판단된다.

함수율의 경우에는 인장강도와는 달리 반응물 중 황산의 량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였으며, SSAN이 가장 높은 함수율을 보였다. 이는 SAN의 경우 아크릴로니트릴기가 산과의 반응에 의한 아미드기, 아크릴산기가 생성되어 이러한 현상이 나타난 것으로 추정된다. 특히 반응 후 생성된 SSAN의 경우에 고분자 matrix 중에 이러한 아크릴산기가 발생되어 높은 함수율을 나타내는 것으로 여겨진다.

Table 2. Experimental Conditions for the Measurement of Methanol Permeability

Classification	Gasket	C.I.M	A-Cell	B-Cell
Length (mm)	140	110	140	140
Thickness (mm)	1	-	128	128
Width (mm)	80	50	80	80
Area (mm <sup>2</sup> )	3621.4	3621.4	3621.4	3621.4
Volume (mL)	-	-	144.85	144.85
Quality	Si-rubber	-	PP	PP
Number	1	1	1	1
MeOH initial conc.	-	-	40wt%	0
Circulating rate	Circulate pump : 100mL/min			
Refractor meter	KRÜSS OPTRONIC Co. Germany, abbe-refractometer AR-2			

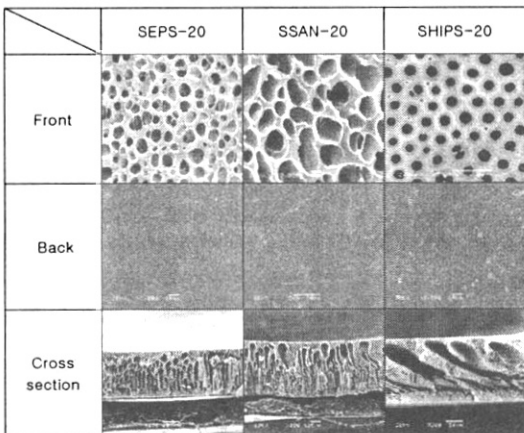


Fig. 2. SEM images of sulfonated polystyrene porous membrane.

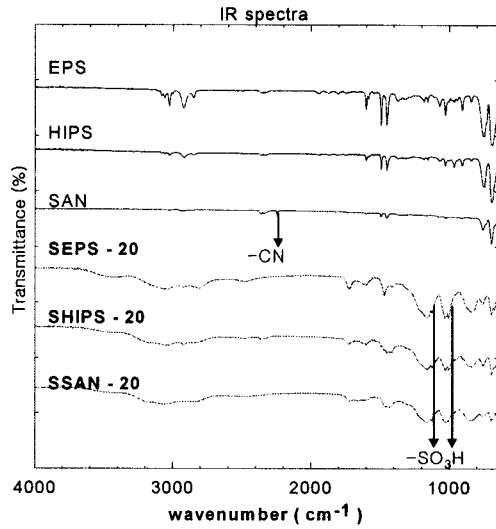


Fig. 3. FT-IR spectrum of each polystyrene and sulfonated polystyrene.

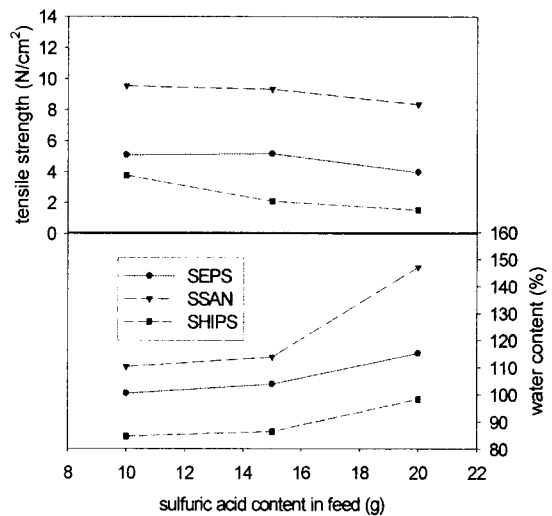


Fig. 4. Tensile strength and water content change of sulfonated polystyrene porous membrane at various H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96wt%) content in feed.

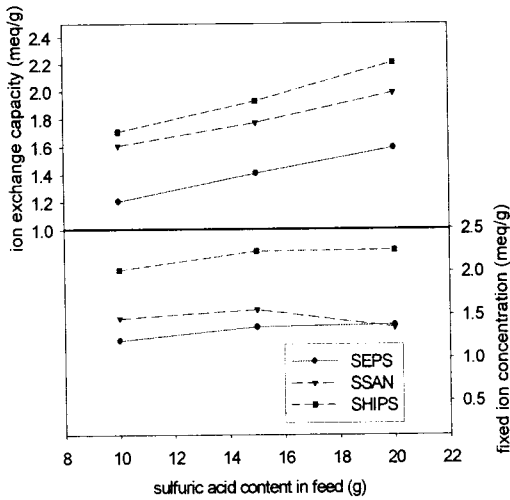


Fig. 5. Fixed ion concentration and ion exchange capacity of sulfonated polystyrene porous membrane at various H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(96wt%) content in feed.

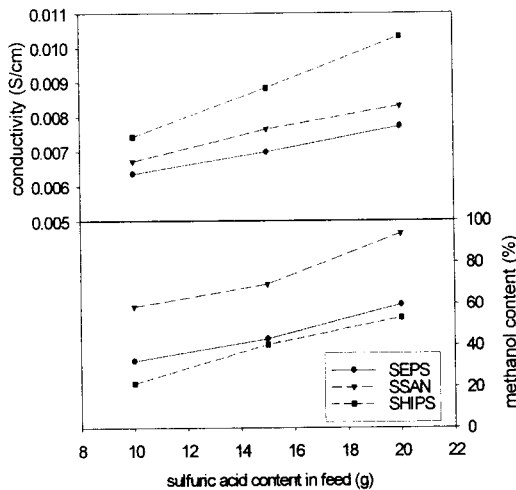


Fig. 6. Conductivity and methanol content of sulfonated polystyrene porous membrane at various H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(96wt%) content in feed.

### 3.3. 이온교환용량 및 고정이온농도

이온교환 용량을 조사한 결과 Fig. 6과 같은 결과를 얻었다. SEPS-10, SEPS-15, SEPS-20의 이온교환 용량은 1.203 meq/g, 1.408 meq/g,

1.591 meq/g으로 나타났으며, SSAN-10, SSAN-15, SSAN-20은 1.607 meq/g, 1.773 meq/g, 1.989 meq/g으로 각각 나타났고, SHIPS-10, SHIPS-15, SHIPS-20은 각각 1.707 meq/g, 1.930 meq/g, 2.209 meq/g으로 나타났다. 전체적으로 반응물 중의 황산의 양이 증가할수록 이온교환 용량이 증가하는 경향을 보였으며, 교환용량은 SHIPS-20이 가장 높게 나타났다.

고정 이온농도는 SHIPS와 SEPS의 경우에는 황산의 양이 증가할수록 고정 이온농도가 증가하는 경향을 나타내었으나, SSAN의 경우에는 SSAN-20에서 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 함수율이 상대적으로 증가하여 수분의 cluster의 생성이 증가하여 이러한 현상이 나타나는 것으로 여겨진다. 즉, 고정된 이온 중에서 상대적인 친수성이 강할 것으로 여겨지는 -COOH기의 작용에 의한 것으로 여겨진다. 고정 이온농도는 막의 이온에 대한 물과 이온에 대한 상대적인 선택성의 척도로서 주로 이용되며, SHIPS가 가장 우수한 경향을 나타내었다.

### 3.4. 전기전도도 및 메탄올 함유율

전기투석용 이온교환막이나 연료전지용 고분자 전해질로서의 특성을 판단하기 위해서 1M KCl 수용액에 대한 막의 삽입 전 후의 막 저항차를 이용하여 전기전도도를 구하여 Fig. 7에 나타내었다. 반응물 중의 황산의 양이 증가할수록 전기전도도가 증가하는 경향을 보였고, 특히 SHIPS가 가장 많은 증가경향을 보였다. 일반적으로 이온교환 용량과 함수율이 증가할수록 전도도가 증가하는 경향을 보이고 있으며, 이는 고정이온인 술폰산기에 의해서 양이온에 대한 선택도가 증가함에 따라 수소이온의 이동이 자유로워 발생한 현상이라 사료된다.

Fig. 7.에서와 같이 메탄올 함유율은 SEPS-10, SEPS-15, SEPS-20은 각각 32.4 %, 43.0 %, 59.5 %를 나타내었고, SSAN-10, SSAN-15, SSAN-20은 58.5 %, 69.5 %, 93.6 %를 각각 나타내었으며, SHIPS-10, SHIPS-15, SHIPS-20은 각각 21.5 %, 40.2 %, 53.1 %를 나타내었다. 함수율의 경우와 같이 반응물 중의 황산의 양이 증가할수록 증가하는 경향을 보였고, SSAN이 전체적으로 높은 메탄올 함유율을 나타내었다. 이는 극성용매인 메탄올과 물에 대한 선택성이 높은 -COOH기의 도입에 의한 것으로 고려된다.

### 3.5. 메탄올투과도 실험

Fig. 8은 SEPS-20, SHIPS-20, SSAN-20의 시간에 따른 B-cell의 메탄올 농도변화를 나타낸 것이며, Table 3은 식(7)에 의해서 계산된 메탄올 투과도를 나타낸 것이다. 직접 메탄올 연료전지용 고분자 전해질의 경우에는 메탄올에 대한 투과도가 낮아야 하는데, 이는 막을 통한 연료의 손실과 투과된 메탄올에 의한 전극의 오염 및 산소의 활성저하 등을 방지하기 위한 것이다. 대표적인 연료전지용 고분자 전해질인 Nafion® 117의 경우에는 30 °C의 항온조에서 메탄올 투과도가  $4.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 인 것으로 보고되고 있다. 본 실험에서는 SEPS-20의 경우에는  $1.326 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 값을 나타내었고, SSAN-20의 경우에는  $1.527 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 값을 나타내었으며, SHIPS-20의 경우에는  $1.096 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 값을 나타내었다. 이온교환용량과 함수율, 고정이온농도가 가장 우수한 SHIPS-20이 가장 우수한 특성을 나타내었으며, 그 다음으로 SEPS-20, SSAN-20인 것으로 나타났다. 상용 적으로 사용되어지는 Nafion® 에 비해서 약간 높은 값을 나타내었는데, 이는 소재의 문제점보다는 고분자 용액을 유리판상에서 도포한 후 필름으로 성형하면서 고분자의 밀집도가 상대적으로 낮아져 이러한 현상이 나타난 것으로 판단된다.

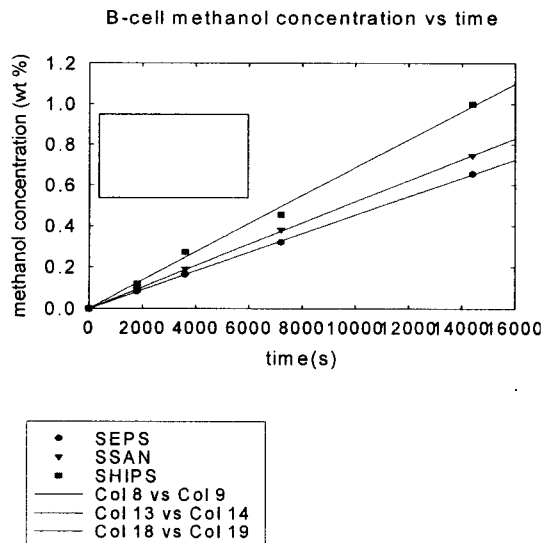


Fig. 7. Methanol concentration change of B-cell at various time elapse.

Table 3. Methanol Permeability of Sulfonated Polystyrene and Nafion®-117 at 30 °C

No.	$(V_{BL})/(AC_A)$	Permeability X $10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)}$
Nafion <sup>(R)</sup> -117	-	0.43
SEPS-20	29.3	1.33
SSAN-20	29.3	1.53
SHIPS-20	16.0	1.11

### 4. 결론

저렴한 양이온교환 막을 제조하기 위해서 폴리스티렌을 고분자 matrix로 선정하여 acetyl sulfate 시약을 사용하여 술폰화반응을 시킨 후 다공성막으로 제조하는 실험을 하였으며, 이 막을 이용하여 DMFC용 PEM으로서의 적용 가능성을 판단하였다. 그 결과 다음과 같은 결론에 도달하였다.

1. IR 분석결과 고정이온(-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)의 도입을 확인할 수 있었고, 폴리스티렌의 황산화가 비교적 용이하다는 것을 확인할 수 있었다.
2. 막의 비표면적을 증가시키기 위해서 건/습식법에 의한 다공성 양 이온교환막을 제조하였고, 건조시간을 10분으로 하는 것이 적당하며, 반응물 중 황산의 양이 증가할수록 막의 두께는 감소하고, 기공의 크기는 증가함을 알 수 있었다.
3. 물리적인 강도를 조사하기 위해서 인장강도를 측정된 결과 반응물 중 황산의 양이 증가함에 따라 인장강도가 감소하는 경향을 보였으며, SHIPS와 SSAN이 특히 많은 강도저하를 보였다.
4. 전기 화학적인 물성을 측정된 결과 고정이온 농도는 SHIPS-20이 가장 우수하였고, SSAN의 경우에는 높은 함수율로 인해서 고정이온 농도가 약간 저하하는 것을 확인할 수 있었다.
5. DMFC용 고분자 전해질 막으로서의 적용가능성을 판단하기 위해서 메탄올 투과도를 측정된 결과 SHIPS-20이 가장 우수한 특성을 보였다.



## 참고문헌

1. C. K. Dyer, Fuel Cells for Portable Applications., *J. of Power Sources*, **106**, 31 (2002).
2. M. Broussely and G. Arcahdale, Li Ion Batteries and Portable Power Source Prospects for the next 5-10 Years, *J. of Power Source*, **136**, 386 (2004).
3. D. H. Jung, Principles of Generation and Status of Development of Direct Methanol Fuel Cells, *Prospect of Industrial Chemistry*, **7(2)** 14 (2004).
4. M. H. Jochen, T. Antje, V. Claus, S. Kornelia, L. Wolfgang, and L. Dieter, Membranes from Sulfonated Block Copolymers for Use in Fuel Cells, *Separation and Purification Technology*, **41**, 207 (2005).
5. M. Rikukawa and K. Sanui, Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membranes Based on Hydrocarbon Polymers, *Progress in Polymer Science*, **25**, 1463 (2000).
6. P. Costamagna, L. Magistri and A. F. Massardo, Design and Part-load Performance of a Hybrid System Based on a Solid Oxide Fuel Cell Reactor and a Micro Gas Turbine, *J. of Power Sources*, **96(2)**, 352 (2001).
7. P. Costamagna, and S. Srinivasan, Quantum Jumps in the PEMFC Science and Technology from the 1960s to the Year 2000: Part II. Engineering, Technology Development and Application Aspects, *J. of Power Sources*, **102**, 242 (2001).
8. N. Carretta, V. Tricoli and F. Picchioni, Ionomeric Membranes Based on Partially Sulfonated Poly(styrene): Synthesis, Proton Conduction and Methanol Permeation, *J. of Membrane Science*, **166**, 189 (2000).
9. H. Bashir, J. L. Acosta and A. Linares, New Proton Conducting Polymer Membranes Based on EPDM and Branched HPBS, *J. of Membrane Science*, **253**, 33 (2005).
10. D. S. Kim, H. B. Park, J. W. Rhim and Y. M. Lee, Proton Conductivity and Methanol Transport Behavior of Cross-linked PVA/PAA/Silica Hybrid Membranes, *Solid State Ionics*, **176**, 117 (2005).
11. H. J. Kim, Y. S. Kang, and J. J. Kim, Polymeric Microporous Membranes, *Polymer Science and Technology*, **2(2)**, 81 (1991).
12. G. Cardenas, M. Carla and C. Hernan, Thermal Properties and TGA-FTIR Studies of Polyacrylic Acid and Polymethacrylic Acid Doped with Metal Clusters, *European Polymer Journal*, **36**, 1091 (2000).
13. W. Shim, "Synthesis and the Spectroscopic Investigation of Metal Containing Polymeric Materials" Brown University(1985).
14. B. S. Jung, B. K. Kim and J. M. Yang, Transport of Methanol and Protons Through Partially Sulfonated Polymer Blend Membranes for Direct Methanol Fuel Cell, *J. of Membrane Science*, **245**, 1-2, 61 (2004).
15. B. Smith, S. Sridhar, and A. A. Khan, Synthesis and Characterization of Proton Conducting Polymer Membranes for Fuel Cells, *J. of Membrane Science*, **225**, 1-2, 63 (2003).