

스티렌 유도체를 이용한 비불소계 고분자 전해질막의 산화적 안정성 개선

우 중 제 · 푸 롱 창 · 서 석 준 · 윤 성 현 · 문 승 현[†]

광주과학기술원 환경공학과
(2007년 9월 10일 접수, 2007년 10월 3일 채택)

Improvement of Oxidative Stability for Non-fluorinated Membranes Prepared by Substituted Styrene Monomers

Jung-Je Woo, Rong-Qiang Fu, Seok-Jun Seo, Sung-Hyun Yun, and Seung-Hyeon Moon[†]

Department of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST)
(Received September 10, 2007, Accepted October 3, 2007)

요 약: 비불소계 스티렌 고분자 전해질 막의 산화안정성을 개선하기 위해 *p*-methyl styrene, *t*-butyl styrene, α -methyl styrene과 같은 스티렌 유도체를 단독 또는 복합으로 도입하고 모노머 흡수법을 이용하여 막을 제조하였다. 제조된 막의 특성분석으로 중합무게비, 함수율, 이온교환용량, 수소이온 전도도 및 가속조건에서의 산화안정성을 조사하였다. 사용된 스티렌 유도체의 구조 및 특성에 따라 모노머 흡수, 중합 및 술폰화 단계가 영향을 받는 것으로 나타났다. 산화적으로 안정한 고분자를 형성하는 α -methyl styrene은 중합 단계가 어렵기 때문에 스티렌 또는 *p*-methyl styrene과 공중합하여 제조하였고 *p*-methyl styrene과 공중합된 α -methyl styrene 막은 스티렌과 공중합한 막보다 높은 전도도 및 안정성을 나타내었으나 낮은 분자량으로 인해 안정성의 개선을 크게 보이지 못하였다. 벤젠 고리에 큰 치환기를 갖는 *t*-butyl styrene은 모노머 흡수 및 술폰화과정이 용이하지 않기 때문에 제조된 막의 성능이 감소하였으며 이를 *p*-methyl styrene과 공중합할 때 우수한 성능과 스티렌막보다 크게 개선된 안정성을 보였다.

Abstract: To improve oxidative stability of non-fluorinated styrene-based polymer electrolyte membranes, copolymerized membranes were prepared using styrene derivatives such as *p*-methylstyrene, *t*-butylstyrene, and α -methylstyrene by monomer sorption method. Prepared membrane was characterized by measurement of weight gain ratio, water content, ion-exchange capacity, proton conductivity, and oxidative stability under the accelerated condition. It was found that each step of monomer sorption method including sorption, polymerization and sulfonation could be affected by the properties and the structures of styrenederivatives. Due to difficulty of polymerization, α -methylstyrene was copolymerized with styrene or *p*-methylstyrene. Prepared membrane using α -methylstyrene and styrene showed higher performance and stability comparing to copolymerized membrane with styrene. However, copolymerized membranes with α -methylstyrene did not showed much improved oxidative stability comparing to styrene membrane due to their lower molecular weight. The *t*-butylstyrene membrane showed a low performance due to substituted bulky-butyl group which prevents sorption and sulfonation reaction. However, copolymerized *t*-butylstyrene membranes with *p*-methylstyrene showed good performance and much improved stability than the styrene membranes.

Keywords: polymer electrolyte membrane, fuel cell, styrene derivative, oxidative stability, monomer sorption

[†]주저자(e-mail : shmoon@gist.ac.kr)

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지는 에너지 변환 장치로 수소와 산소의 화학적 반응을 이용해 전기를 발생시킨다. 고분자전해질 연료전지는 내연기관과 비교하여 효율이 뛰어나고 부산물로서 환경에 위해하지 않은 물이 생성되기 때문에 미래형 청정 에너지 시스템으로 많은 관심을 끌고 있다. 연료전지를 이루는 구성품 중 고분자 전해질 막은 시스템의 핵심 요소로 산화극에서 발생하는 수소이온을 환원극으로 이동시키며 공급되는 수소와 산소가 섞이지 않도록 하는 역할을 한다. 지금까지 가장 널리 사용된 고분자 전해질 막은 미국 DuPont사에서 개발된 Nafion 막으로 안정성이 뛰어나고 우수한 수소이온 전도도를 지니고 있어 연료전지 운전 시 장기 안정성과 높은 성능을 나타낸다[1]. 그러나 Nafion 막은 가격이 고가이며(US\$ 800/m²) 제조 공정이 위험하고 환경에 위해한 공정 부산물을 발생시키는 단점이 있다[2]. 고분자 전해질 막의 높은 가격은 연료전지의 가격 경쟁력을 낮추어 상용화를 가로막는 주요한 원인이 되기 때문에 많은 연구자들이 불소계 Nafion 막을 대체할 수 있는 저가의 비불소계 고분자 전해질막 개발을 위해 노력하고 있다[3,4]. 저가의 고분자 전해질 막은 저가의 소재의 사용 및 저가 장비를 이용한 단순한 공정을 통해 이루어질 수 있다.

스티렌은 저가의 고분자 전해질 막 합성에 적절한 소재이며 저렴한 가격, 쉬운 중합, 술폰화 반응을 통한 이온교환 그룹의 도입이 용이하다는 장점이 있다. 기존 연구에서 스티렌을 사용하여 개발된 고분자 전해질 막은 높은 전도도와, 연료전지 운전 시 우수한 성능을 나타내는 것으로 보고되고 있다[5-7]. 그러나 중합된 스티렌 고분자는 연료전지 운전 중 발생하는 하이드록실 라디칼에 의하여 쉽게 분해되며 이는 연료전지의 장기 운전을 불가능하게 한다. 스티렌이 라디칼 공격에 쉽게 분해되는 이유로는 산화적 공격에 약한 알파수소가 원인인 것으로 알려져 있다[8]. 따라서 스티렌을 이용한 막을 연료전지 시스템에 사용하기 위해서는 산화안정성의 개선이 필요하다.

스티렌막의 산화안정성 개선을 위해 두 가지의 접근을 통한 연구가 진행되어 왔다. 먼저 스티렌 고분자 중합 시 가교제를 도입하여 가교도 및 가교제의 종류를 조절하는 방법이다. 일반적으로 스티렌과 사용되는 가

교제인 디비닐벤젠(DVB)의 함량에 따른 산화안정성의 개선 정도에 대한 연구결과가 보고되었다. 합성된 막을 이용한 고분자 전해질 연료전지는 가교 정도를 증가시킬수록 산화안정성이 개선되어 2,400 시간의 장기 안정성을 나타내었다[9]. 높은 가교도가 산화안정성 개선 측면에서는 유리한 반면, 합성된 막의 유연성이 감소하여 막 전극 접합체 제조 과정이나 연료전지 조립 시 가하는 압력에 의해 쉽게 깨어진다. 또한 가교로 인한 수팽창 감소로 낮은 수소이온 전도도를 갖게 되며 이는 연료전지의 성능을 감소시킨다. 산화안정성 개선의 위한 두 번째 접근 방법은 스티렌 분자의 수소가 알킬 그룹으로 치환된 스티렌을 사용하는 것이다. 기존 연구를 통해 스티렌 유도체인 파라메틸스티렌(PMS), 터셔리부틸스티렌(TBS)를 사용하여 그래프팅 방법으로 막을 제조할 경우 산화안정성이 스티렌막보다 개선된 것으로 확인되었다[10,11]. 이론적으로 산화안정성이 가장 뛰어난 스티렌 유도체는 알파메틸스티렌(AMS)으로서 라디칼에 의해 쉽게 공격받는 알파 수소를 메틸 그룹으로 치환한 분자구조를 갖는다. AMS의 경우 뛰어난 안정성에도 불구하고 중합이 쉽게 일어나지 않기 때문에 막 제조가 어렵지만 AMS를 아크릴로니트릴(AN) 또는 메타크릴로니트릴(MAN)과 공중합하면 중합 정도가 향상된다. 기존연구에서 AMS와 MAN을 공중합하여 제조된 막은 가교되지 않는 스티렌 막보다 5배 가량 향상된 연료전지 운전 시간을 보였다[12].

본 연구의 목표는 안정성이 개선된 저가의 비불소계 막을 개발하는 것으로 합성 소재로 스티렌 유도체를 이용하였고 막 합성 방법으로 모노머 흡수법을 사용하였다. 모노머 흡수법은 지지체에 모노머를 흡수시켜 열중합 후 술폰화 반응을 통해 이온교환 그룹을 도입하는 방법으로 공정이 단순하고 저가의 장비가 요구되기 때문에 저가의 고분자 전해질 막 합성 방법으로 적합한 방법이다. 스티렌 유도체를 PVC 필름을 지지체로 하는 모노머 흡수법에 적용하여 고분자 전해질 막을 합성하였고 이때 사용된 스티렌 유도체의 종류 및 함량에 따른 중합무게비, 함수율, 이온교환 용량, 수소이온 전도도 등의 막 특성과 산화안정성을 조사하였다. 스티렌 유도체를 사용하여 합성된 막은 스티렌과 비교하여 우수한 산화안정성과 성능을 나타내었으며 저가의 연료전지용 비불소계 막으로 적절할 것이라 생각된다.

2. 실험 방법

2.1. 재료

지지체로 사용한 두께 80 μm의 PVC 필름은 화신엔지니어링에서 제공받았다. 필름은 노르말 헥산에 24시간 이상 보관하여 불순물을 제거한 후 사용하였다. styrene (ST), α-methyl styrene (AMS), p-methyl styrene (PMS), t-butyl styrene (TBS), divinylbenzene (DVB)는 Aldrich에서 구입 후 정제하여 사용하였다. 열중합 개시제로 사용된 benzoyl peroxide (BPO) (Fluka, USA)는 40°C 오븐에서 24시간 이상 건조한 후 사용하였고 chlorosulfonic acid (CSA) (Aldrich, USA), 1,2-dichloroethane (DCE) (Junsei)는 구입 후 정제과정 없이 사용하였다. 스티렌 유도체의 분자 구조식은 Fig. 1에서 보여주고 있다.

2.2. 고분자 전해질막 합성방법

모노머 흡수법을 이용한 막 합성에 대한 설명을 Fig. 2에 나타내었다[13]. 스티렌 또는 스티렌 유도체와 가교제로 사용되는 DVB, 그리고 열중합 개시제인 BPO를 혼합한 모노머 용액을 준비한 후 지지체로 사용되는

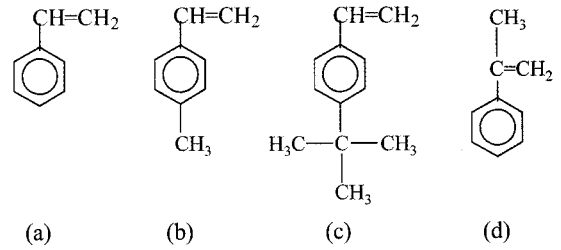


Fig. 1. Structure of styrene and its derivatives: (a) ST, (b) PMS, (c) TBS, (d) AMS.

PVC 필름을 모노머 용액에 함침하여 상온에서 3시간 동안 모노머를 흡수시켰다. 팽윤된 PVC 필름을 폴리에틸렌(PE) 필름 두 장 사이에 두고 밀봉한 후 80°C 오븐에서 가열하여 중합하였다. 중합된 필름을 상온에서 8시간 이상 건조하여 미 반응모노머들을 제거하였다. 준비된 필름에 CSA를 이용한 술폰화 반응으로 이온교환 작용기를 도입하였다. 필름을 DCE에 팽윤시켜 술폰화 용액의 침투를 용이하게 한 후 팽윤된 필름을 DCE로 희석된 2% CSA 용액에 담가 상온에서 1시간 동안 반응시켰다. 술폰화 반응이 끝나면 필름을 DCE와 아세톤에 세척하고 상온에서 12시간 이상 건조한 후 2.5 N NaOH 용액에 4시간, 1.0 N HCl 용액에 2시간 두어 이

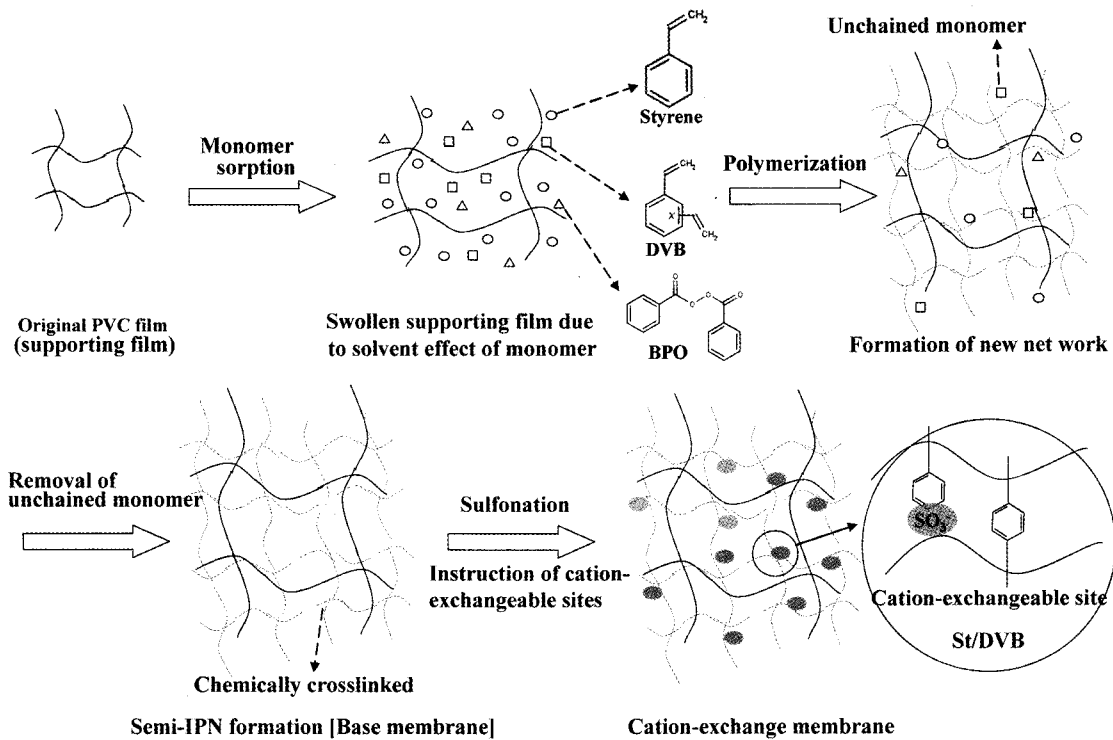


Fig. 2. Concept of the preparation method by monomer sorption [13].

온교환 그룹을 수소 형태로 교환한 후 증류수에 보관하였다. 특별한 언급이 없는 막은 5%의 DVB 조건에서 8 시간 동안 가열하여 중합하였으며 TBS를 사용한 일부 막은 모노머 용액에 *N,N*-Dimethylformamide (DMF) 또는 benzene을 첨가하였다.

2.3. 특성 분석 방법

중합 정도를 나타낼 수 있는 중합 전·후의 무게 변화 비는 다음 식을 이용하여 계산되었다.

$$\Delta w_p = \frac{w_p - w_0}{w_0} \times 100\% \quad (1)$$

이때 w_0 는 지지체로 사용한 PVC 필름의 무게, w_p 는 중합 후 필름의 무게이다. 중합 후 무게는 필름을 DCE에 보관하여 가교되지 않은 고분자를 추출한 후 측정하였다.

함수율은 이온교환 그룹이 수소형태로 치환된 막을 24시간 동안 증류수에 보관 후 젖은 무게와 건조무게를 측정하였다. 함수율(W_U)은 다음 식을 이용하여 얻는다.

$$W_U = \frac{w_{wet} - w_{dry}}{w_{dry}} \times 100\% \quad (2)$$

여기서 w_{wet} 은 젖은 무게, w_{dry} 는 50°C 진공상태에서 건조 후 측정된 건조 무게를 나타낸다.

합성된 막의 이온교환용량은 역적정법을 통해 측정하였다. 수소 형태로 이온교환 그룹이 치환된 막을 0.01 N NaOH 용액에 24시간 동안 보관 후 막이 담겨 있던 용액을 페놀프탈레인을 지시약으로 하여 0.01 N HCl 용액으로 중화점까지 적정하였다. 측정에 사용된 막은 1 N HCl 용액에서 이온교환 그룹을 수소 형태로 치환한 후 50°C 진공 오븐에서 건조하여 무게를 측정하였고 아래 식을 이용하여 이온교환 용량을 계산하였다.

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH} - V_{HCl} \cdot C_{HCl}}{w_{dry}} \quad (3)$$

여기서 V_{NaOH} 는 NaOH 용액의 부피, V_{HCl} 는 적정에 사용된 HCl 용액의 부피, C_{NaOH} 와 C_{HCl} 는 NaOH와 HCl 용액의 농도이다.

수소이온 전도도는 four-probe AC 임피던스법을 이용하여 측정하였다. 임피던스의 저항은 Autolab PGSTAT 30 (Eco Chemie, Netherland)을 이용하여 측정하였다. 1 MHz~50 Hz 주파수 영역에서 수소이온 전도도 κ 는 아래 식에 대입하여 계산하였다.

$$\kappa = \frac{L}{RWd} \quad (4)$$

여기서, R 은 막의 저항, L 은 전압측정 전극간의 거리, W 와 d 는 막의 너비와 두께를 나타낸다.

제조된 막의 산화안정성은 3 wt% 과산화수소 용액에 제조된 막을 담가 60°C 오븐에서 가열하는 가속조건에 실시되었다. 실험 중 일정한 시간 간격으로 막을 과산화수소 용액에서 꺼내어 표면에 있는 물을 제거한 후 젖은 무게 변화를 측정하였고 무게 측정이 끝난 막을 다시 과산화수소 용액에 넣어 60°C로 가열하였다. 상대적인 산화적 안정성은 막의 젖은 무게가 최대가 되는 시간을 기준으로 하였다[11].

3. 결과 및 토론

3.1. PVC/PMS 전해질막

ST의 벤젠 고리 파라자리에 위치한 수소가 메틸 그룹으로 치환된 PMS를 이용하여 고분자 전해질막을 합성하고 특성 및 산화안정성을 기존에 연구된 ST막과 비교하였다[14]. 두 가지 종류의 막 모두 가교제로 사용된 DVB 함량을 1~20%로 조절하여 합성되었으며 그 외 조건은 동일하게 하였다. Table 1에 합성된 PMS 막의 특성이 정리되어 있다. 두 막 모두 DVB의 함량이 증가함에 따라 중합무게비가 증가하였으며 ST막은 46.9~67.9%, PMS 막은 51.7~78.8%로 비슷한 값을 나타내었다. 이는 중합 후 무게 측정 시 가교되지 않은 고

Table 1. Properties for PMS /PVC Membranes

Membrane	Weight-gain ratio (%)	Water uptake (%)	IEC (meq/g)	Proton conductivity (S/cm)
PVC/PMS/1%DVB	51.7	104.4	2.32	0.109
PVC/PMS/5%DVB	65.6	65.6	2.59	0.102
PVC/PMS/10%DVB	72.4	46.3	2.49	0.056
PVC/PMS/20%DVB	78.8	36.7	2.26	0.035

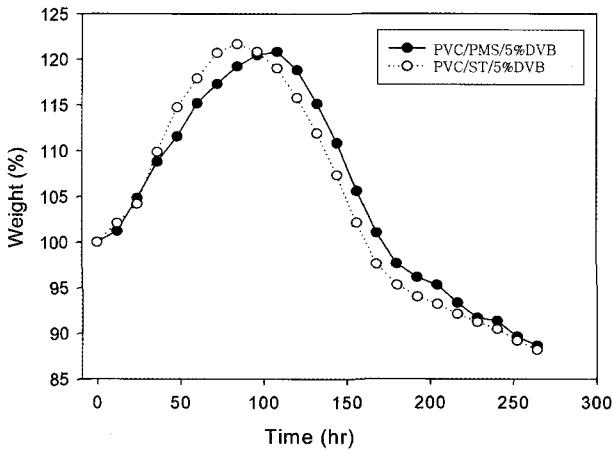


Fig. 3. Oxidative stability of PVC/ST and PVC/PMS membrane.

분자 중 대부분이 DCE에서 추출되기 때문인 것으로 생각된다. 수소이온 전도도는 두 막 모두 DVB 함량 증가에 따라 감소하는 것으로 나타났으며, 그 수치는 ST 막의 경우 0.107~0.045 S/cm, PMS 막은 0.109~0.035 S/cm로 비슷한 값을 보였다.

모노머 흡수법으로 고분자 전해질막을 합성 시 성능에 영향을 미치는 주요한 단계로 모노머 흡수, 중합, 술폰화 단계가 있다. 나머지 합성조건이 동일하다는 가정하에 흡수되는 모노머의 함량이 증가할수록 중합무게비가 증가하며 이온교환 용량 및 수소이온 전도도가 향상되게 된다. 만일 흡수되는 모노머의 함량이 낮은 경우 합성된 막은 이온교환막으로서의 특성보다는 지지체 자체의 물성을 나타내게 된다. ST와 PMS는 중합에 관여하는 작용기의 형태가 같기 때문에 중합 단계에서 단량체에 따른 영향은 작을 것이라 생각된다. 또한 합성된 두 막의 중합무게비가 비슷한 결과로 보아 흡수단계에서 치환된 메틸그룹으로 인한 장애가 거의 없는 것으로 생각된다. 일반적으로 술폰화 시 반응이 일어나는 지점은 입체장애가 가장 적은 ST 벤젠 고리의 파라위치로 알려져 있다. 실험에 사용된 PMS는 파라위치가 메틸 그룹에 의해 점유되어 있기 때문에 술폰화 시 방해받을 것으로 예상되었으나, ST막과 비슷한 수준의 이온교환 용량, 함수율, 그리고 전도도를 나타내는 것으로 보아 파라위치가 아닌 곳에서도 술폰화 반응이 용이하게 일어났음을 알 수 있다.

Fig. 3은 가속조건에서 측정된 ST와 PMS 막의 산화안정성을 나타낸다. 젖은 무게 측정 시 초기 무게가 증가하는 것은 막의 고분자 사슬이 끊어지며 가교도가 감

Table 2. Properties for PVC/ST/AMS and PVC/PMS/AMS Membranes

Membrane	Weight-gain ratio (%)	Proton conductivity (S/cm)
PVC/ST/20%AMS/5%DVB	61.4	0.10
PVC/ST/35%AMS/5%DVB	50.9	0.08
PVC/PMS/20%AMS/5%DVB	65.4	0.11
PVC/PMS/35%AMS/5%DVB	54.4	0.09

소하고 이에 따른 수 팽창 정도의 증가로 인한 것이며 친수성 이온교환 그룹을 갖는 고분자가 라디칼 공격에 의해 분해되어 막의 친수도가 감소함에 따라 젖은 무게는 다시 감소하게 된다. 젖은 무게가 최고가 되는 시간을 기준으로 하여 DVB 함량 5%로 동일하게 가교된 ST막과 PMS 막은 각각 90시간과 110시간의 산화안정성을 나타내었다. 따라서 모노머 흡수법으로 막 제조 시 PMS가 단독으로 사용될 경우 산화안정성 개선에 크게 기여하지 못하는 것으로 생각된다.

3.2. PVC/AMS/ST, PMS 전해질막

산화적 공격에 약한 ST의 알파수소를 메틸그룹으로 치환한 AMS는 우수한 안정성을 갖는 반면 중합이 어렵다는 단점이 있다. 이는 중합 후 형성되는 고분자에서 주쇄(backbone)를 이루는 알파탄소의 양 결정에 위치하는 벤젠고리와 메틸그룹에 의하여 생기는 입체장애 때문으로 AMS의 한 쪽 결정이 작은 수소로 치환되어 있는 ST 또는 PMS와 공중합하면 중합이 보다 용이하게 일어나게 된다. AMS를 이용해 합성된 막의 성능 평가 결과가 Table 2에 나타나 있다. ST를 사용하여 공중합할 경우 AMS 함량이 증가함에 따라 중합무게비와 수소이온 전도도가 감소하게 된다. 여기서 AMS에 따른 중합 무게비의 감소는 모노머 중합 단계에서의 어려움에 기인한다고 생각된다. 실제로 중합 반응이 끝난 후 흡수된 모노머 중 미반응 모노머들이 다량 남아 있는 것을 확인할 수 있었다. 중합된 AMS의 벤젠고리에는 치환된 알킬그룹이 없기 때문에 술폰화 단계에서 ST처럼 쉽게 반응이 일어나게 되어 낮은 중합무게비에서도 비교적 높은 수소이온 전도도를 지니게 된다. AMS의 함량을 20%로 하여 PMS와 공중합할 경우 ST와 비교하여 약간 높은 중합무게비와 수소이온 전도도를 나타내었고 AMS의 함량을 35%로 증가시켰을 때 20%일

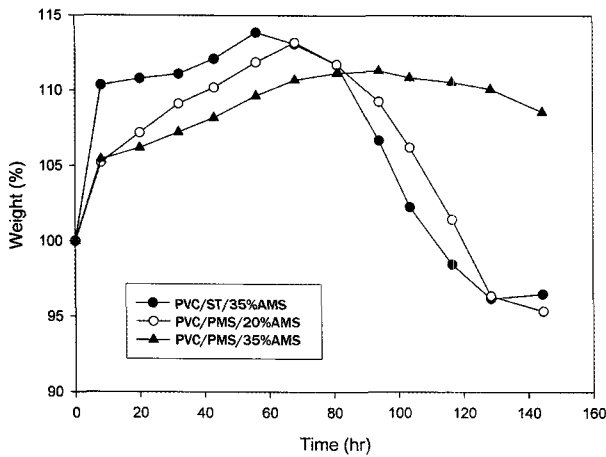


Fig. 4. Oxidative stability of PVC/ST/AMS and PVC/PMS/AMS membranes.

때보다는 약간 낮지만 ST와 공중합한 20% AMS 막과는 비슷한 성능을 나타내었다.

산화안정성 조사를 위한 가속 실험 결과, Fig. 4에서 보이는 바와 같이 동일하게 20%의 AMS가 포함된 PMS 막이 35%의 AMS를 함유하는 ST 막보다 조금 개선된 산화안정성을 나타내는 것으로 보였고 PMS와 공중합하는 AMS의 함량을 35%로 증가시켰을 때 산화안정성이 개선됨을 보였다. PMS가 단독으로 중합되었을 경우 ST와 비슷한 특성 및 산화안정성을 나타내었지만 AMS와 공중합 시에는 AMS가 ST와 공중합된 막보다 우수한 성능 및 안정성을 보이는 것으로 나타났다. 그러나 기대했던 것과는 다르게 AMS가 함유된 막의 산화안정성은 100시간으로 ST 막보다 크게 개선되지 않았으며 오히려 PMS 막보다 낮은 값을 나타내었다. 이것은 AMS가 포함된 고분자의 낮은 분자량 때문인 것으로 생각된다. 고분자 사슬의 길이가 짧으면 동일한 양의 가교제를 사용하였을 때 각 분자가 가질 수 있는 가교 지점의 수가 감소하게 되어 라디칼 공격에 쉽게 분해된다. 따라서 AMS를 이용하여 고분자 전해질 막을 합성할 경우 안정성 개선을 위해 큰 분자량을 갖도록 해야 한다.

3.3. PVC/TBS 전해질 막

PVC 필름에 TBS를 흡수시켜 고분자 전해질 막을 제조하였다. TBS를 사용할 경우 중합무게비가 ST막의 20% 이하로 매우 낮은 수치를 나타내었다. 이렇게 중합무게비가 낮은 이유는 모노머 흡수 단계에서 치환된 부틸그룹으로 인한 입체장애와 TBS에 대한 PVC 필름의 팽창 감소가 원인인 것으로 생각된다. 이렇게 낮은 중

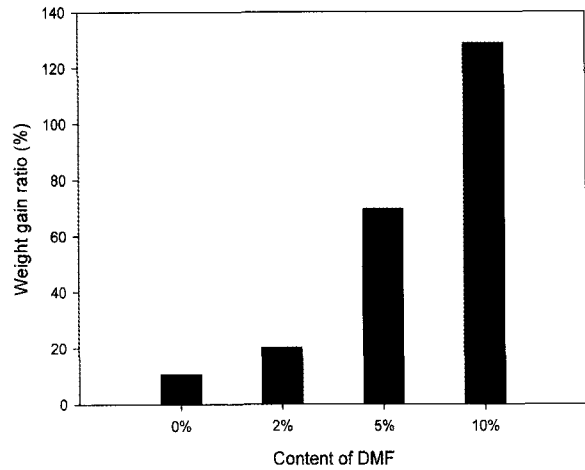
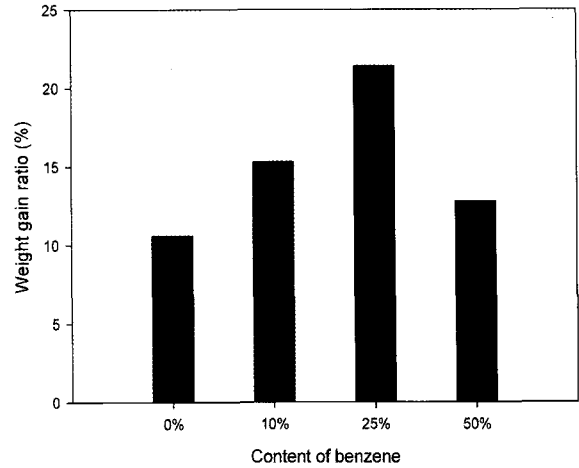


Fig. 5. Weight gain ratio depending on solvent content (left: benzene, right: DMF).

합무게비를 갖는 막은 이온교환 막이 아닌 PVC 필름 자체의 성질을 나타내었다. 모노머 흡수 시 PVC 필름의 팽창 정도를 증가시키기 위하여 모노머 용액에 benzene 또는 DMF를 각각 10~50, 2~10 vol%로 하여 첨가한 후 모노머 흡수를 시도하고 중합한 후 DCE 추출 전 중합무게비를 측정하였다. Fig. 5에서 보이는 바와 같이 모노머 용액에서 benzene의 함량을 0~25%로 증가시키면 따라 중합무게비가 10.6~21.4%로 늘어났으나 benzene 함량 50%에서는 오히려 중합무게비가 12.8%로 감소하였다. 흡수 단계에서 benzene은 PVC 필름 내에 쉽게 흡수되어 필름의 자유체적을 증가시켜 TBS의 침투를 용이하게 한다. 그러나 다량의 benzene이 첨가될 경우 상대적으로 용액 내의 TBS 농도가 감소하게 되어 중합무게비가 감소하게 된다. DMF를 사용할 경우 모노머 흡수 개선 효과가 benzene보다 뛰어

Table 3. Properties for PVC/TBS Membranes

Membrane	Weight-gain ratio (%)	Water uptake (%)	IEC (meq/g)	Proton conductivity (S/cm)
PVC/TBS/5%DMF	69.6	31.5	1.06	0.012
PVC/TBS/10%DMF	128.8	38.7	1.43	0.026

Table 4. Properties for PVC/PMS /TBS Membranes

Membrane	Weight-gain ratio (%)	Water uptake (%)	IEC (meq/g)	Proton conductivity (S/cm)
PVC/PMS/0%TBS	65.6	65.6	2.59	0.102
PVC/PMS/5%TBS	63.6	62.6	2.48	0.097
PVC/PMS/10%TBS	54.9	60.5	2.40	0.090
PVC/PMS/20%TBS	55.2	56.3	2.37	0.076
PVC/PMS/50%TBS	30.0	45.1	1.88	0.054

났으며 DMF를 10% 첨가 시 중합무게비가 128.8%로 크게 증가하였다. DMF를 5, 10% 사용하여 중합된 막들을 술폰화시켜 이온교환 그룹을 도입하고 특성분석을 하였다. Table 3에 나타난 바와 같이 제조된 막의 흡수율, 이온교환용량, 수소이온 전도도가 ST 또는 PMS 막과 비교하여 현저하게 낮았으며 이러한 결과는 벤젠 고리에 치환된 부틸 그룹에 의한 입체장애로 술폰화 반응이 원활히 이루어지지 않았기 때문인 것으로 생각된다.

3.4. PVC/TBS/PMS 전해질 막

TBS만 단독으로 사용할 경우 연료전지 시스템에 응용하기에 부족한 성능을 나타내었고 이를 보완하기 위하여 PMS와 TBS를 공중합하여 고분자 전해질 막을 제조하였다. PVC 필름에 쉽게 흡수되는 PMS는 필름 내 자유체적의 부피를 늘려서 TBS의 흡수를 돕고 술폰화 반응 시 입체 장애가 적기 때문에 이온교환 그룹이 쉽게 도입되며 TBS는 합성된 막의 산화안정성을 개선시키는 역할을 하게 된다. 막 제조 시 TBS를 모노머 용액의 0~50 vol%로 하고 나머지 조건은 PVC/PMS와 같게 하였다. Table 4에서 보는 바와 같이 TBS의 함량을 증가시킬수록 중합무게비, 흡수율, 이온교환용량, 그리고 수소이온 전도도가 감소하는 것으로 나타났다. TBS 함량의 증가에 따라 중합무게비가 감소하는 것으

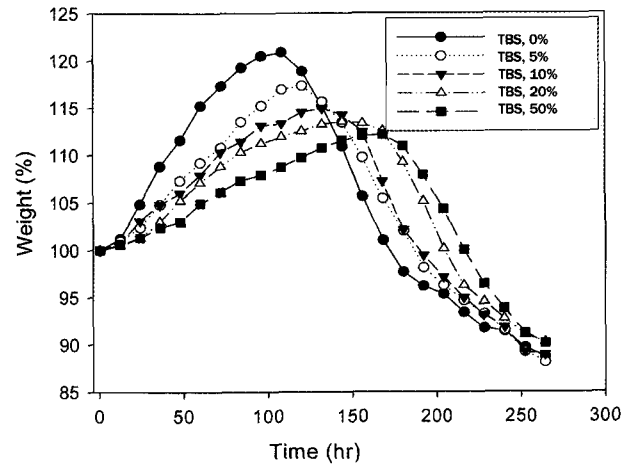


Fig. 6. Oxidative stability of PVC/PMS/TBS membranes.

로 보아 흡수된 TBS가 필름 내 자유체적을 넓게 차지하고 PMS가 더 흡수되는 것을 방해하는 것으로 보인다. 제조된 막은 TBS를 단독으로 사용하여 만들어진 막 보다 낮은 중합무게비를 가짐에도 불구하고 쉽게 술폰화 되는 PMS로 인해 높은 흡수율, 이온교환용량, 수소이온 전도도를 보였다.

Fig. 6은 TBS 함량에 따른 막의 산화안정성 실험 결과로 공중합 되는 TBS가 산화안정성을 높이는 역할을 하는 것이 확인되었다. 제조된 막 중 50% TBS 막은 0.054 S/cm의 우수한 전도도와 함께 170시간의 산화안정성을 보여 ST 막(75시간)보다 크게 개선된 안정성을 갖는 것으로 확인되었다.

4. 결 론

모노머 흡수법을 사용하여 ST보다 산화안정성이 높은 ST 유도체로 산화안정성이 개선된 고분자 전해질 막을 제조하였다. ST 유도체 중 AMS, TBS가 단독으로 도입될 때 모노머의 흡수, 중합, 술폰화 과정에서 문제점이 발생하여 제조된 막의 성능이 크게 저하되었다. 이러한 문제는 AMS와 TBS를 PMS와 적당한 비율로 공중합하여 해결할 수 있었다. PMS가 단독으로 사용된 막은 ST 막과 비슷한 수준의 성능과 안전성을 나타내었으며 AMS와 PMS를 공중합한 막은 낮은 분자량으로 인하여 PMS가 단독으로 사용된 막보다 낮은 수준의 안정성을 보였다. TBS와 PMS를 공중합하여 제조된 막은 ST 막보다 우수한 산화안정성과 연료전지 시스템에 응용 가능한 수준의 성능(0.054 S/cm)을 나타내었다.

감 사

본 연구는 산업자원부의 핵심기술연구센터사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. A. Kerres, "Development of ionomer membranes for fuel cells", *Journal of Membrane Science*, **185**(1), 3 (2001).
2. F. Barbir and T. Gomez, "Efficiency and economics of proton exchange membrane (PEM) fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, **21**(10), 891 (1996).
3. 이영무, 이선용, "설펜산기를 함유한 PVA막의 직접 메탄올 연료전지 응용", *한국막학회지: 멤브레인*, **14**(3), 240 (2004).
4. 임지원, 천세원, 전지현, 남상용, "폴리비닐알콜을 이용한 직접메탄올 연료전지용 이온교환막 제조에 관한 연구", *한국막학회지: 멤브레인*, **13**(3), 191 (2003).
5. A. A. M. F. Filho and A. S. Gomes, "Copolymerization of styrene onto polyethersulfone films induced by gamma ray irradiation", *Polymer Bulletin*, **57**(4), 415 (2006).
6. 김정훈, 신정필, 박인준, 이수복, 서동학, "직접 메탄올 연료전지를 위한 술펜화 폴리스티렌/테플론 복합막 제조 및 특성연구", *한국막학회지: 멤브레인*, **14**(2), 173 (2004).
7. F. N. Buchi *et al.*, "Study of Radiation-Grafted Fep-G-Polystyrene Membranes as Polymer Electrolytes in Fuel-Cells", *Electrochimica Acta*, **40**(3), 345 (1995).
8. R. A. Assink, C. Arnold, and R. P. Hollandsworth, "Preparation of oxidatively stable cation-exchange membranes by the elimination of tertiary hydrogens", *Journal of Membrane Science*, **56**(2), 143 (1991).
9. T. J. Schmidt, K. Simbeck, and G. G. Scherer, "Influence of Cross-Linking on Performance of Radiation-Grafted and Sulfonated FEP 25 Membranes in H[sub 2]-O[sub 2] PEFC", *Journal of the Electrochemical Society*, **152**(1), A93 (2005).
10. J. H. Chen *et al.*, "Preparation and characterization of chemically stable polymer electrolyte membranes by radiation-induced graft copolymerization of four monomers into ETFE films", *Journal of Membrane Science*, **269**(1-2), 194 (2006).
11. J. H. Chen *et al.*, "Improvement of chemical stability of polymer electrolyte fuel cell membranes by grafting of new substituted styrene monomers into ETFE films", *Journal of Materials Science*, **41**(4), 1289 (2006).
12. L. Gubler *et al.*, "Advanced monomer combinations for radiation grafted fuel cell membranes", *Electrochemistry Communications*, **8**(8), 1215 (2006).