

직접 메탄올 연료전지용 술폰화 폴리아릴에테르술폰 전해질 막의 혼합 캐스팅 용매에 따른 형태 및 특성

박지영^{*,**} · 최준규^{*} · 최국중^{***} · 황택성^{***} · 김형중^{**} · 홍영택^{*,†}

*한국화학연구원 에너지소재연구센터, **공주대학교 고분자공학과, ***충남대학교 화학공학과
(2008년 12월 3일 접수, 2008년 12월 23일 채택)

Effects of Mixed Casting Solvents on Morphology and Characteristics of Sulfonated Poly(aryl ether sulfone) Membranes for DMFC Applications

Ji-young Park^{*,**}, Jun-kyu Choi^{*}, Kuk-Jong Choi^{***}, Taek Sung Hwang^{***},
Hyung Joong Kim^{**}, and Young Taik Hong^{*,†}

*Energy Materials Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT)

**Department of Advanced Materials Engineering, Kongju National University

***Advanced Materials Synthesis Lab., Chungnam National University

(Received December 3, 2008, Accepted December 23, 2008)

요약: 친전자성 치환반응으로 제조된 술폰화 단량체, 비(非)술폰화 단량체 및 탄산칼륨을 이용하는 직접 중합법을 통하여 높은 점도의 술폰화 폴리아릴에테르술폰 공중합체를 합성하고, 이들을 원료로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)과 디메틸아세트아미드(DMAc)의 혼합 용매 상에서 직접 메탄올 연료전지용 고분자 전해질 막을 제조하였다. 막 제조 시의 용매 효과에 주목하여, 혼합 용매의 부피 비는 0~100%로 변화시키고 공중합체의 술폰화도는 50%로 고정하였다. 이온 전도도 및 메탄올 투과도 측정을 통하여 최종 전해질 막의 기본 특성을 파악하고, 주사전자현미경 및 원자간력현미경분석을 통한 표면 분석 결과와 비교함으로써 이들의 상관관계를 고찰하였다. 막 제조 시의 용매 혼합 비율을 적절히 조절함에 따라 최종 전해질 막의 이온 전도도를 크게 향상시킬 수 있음이 확인되었는데, 25°C의 100% 가습 환경에서 측정된 수소 이온 전도도는 NMP : DMAc 50 : 50 부피/부피-%에서 최대 1.38×10^{-1} S/cm이었다.

Abstract: Partially sulfonated poly(aryl ether sulfone) membranes were prepared from the sulfonated sulfone monomer, which was synthesized by a nucleophilic substitution, non-sulfonated monomers and potassium carbonate by a direct polymerization method and a subsequent solution casting technique with mixed solvents of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) and dimethylacetamide (DMAc). To investigate the effect of mixed solvent, the volume ratios of NMP and DMAc were varied in the range of 0~100% and the degrees of sulfonation of the copolymers were fixed as 50%. The surface properties of the resulting membranes were examined by scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM), and a comparative study of the morphology changes and the physicochemical properties such as proton conductivity and methanol permeability was achieved. It was found that proton conductivities depend on the volume ratio of NMP-DMAc mixed solvents, and the proton conductivity determined at the condition of 25°C and 100% relative humidity was 1.38×10^{-1} S/cm for the membrane prepared in the 50 : 50 v/v-% of NMP : DMAc mixed solvent.

Keywords: proton exchange membrane, DMFC, poly(aryl ether sulfone), casting solvent

†주저자(e-mail : ythong@kRICT.re.kr)

1. 서 론

전자산업의 급격한 발달로 노트북 컴퓨터, 스마트폰 등과 같은 다기능 휴대기기의 개발 및 보급이 확대되면서 높은 전류밀도를 나타내면서도 소형화가 가능한 직접 메탄올 연료전지(DMFC; Direct Methanol Fuel Cell)에 대한 관심이 증가하고 있는데, DMFC와 같이 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC; Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)로 분류되는 연료전지 시스템의 경우 전해질 막으로 채용되는 수소 이온 교환막(PEM; Proton Exchange Membrane)이 연료전지 시스템의 전체적인 성능 및 효율을 크게 좌우한다[1-3].

현재까지 상용화된 여러 형태의 고분자 전해질 막 가운데, 높은 이온 전도성, 우수한 화학적 안정성 및 기계적 특성을 바탕으로 나피온(Nafion[®])과 플레미온(Flemion[®]) 등의 과불소계 고분자 전해질 막이 대부분의 DMFC에 채용되고 있다[4]. 그러나 이러한 과불소계 전해질 막은 복잡한 제조 공정 및 높은 제조비용, 고온에서의 급격한 이온 전도도 감소 등으로 그 사용범위가 제한적임이 보고되고 있으며, 따라서 최근 이들을 대체할 수 있는 새로운 형태의 전해질 막 개발에 관심이 집중되고 있다. 폴리술폰(PS; polysulfone)계 및 폴리에테르술폰(PES; polyethersulfone)계[5-9], 폴리에테르케톤(PEK; polyetherketone)계 및 폴리에테르에테르케톤(PEEK; polyetheretherketone)계[10,11], 폴리이미드(PI; polyimide)계[12] 등과 같은 비불소계 내열성 고분자에 술폰기를 도입시킨 새로운 이오노머(ionomer) 형태의 탄화수소계 고분자 전해질 막 개발 등이 상기 관련 연구의 대표적인 예이다[13-19].

한편, 기 언급된 탄화수소계 고분자 전해질 막들의 경우 전해질 막 제조 및 공중합체 구조제어가 용이하고 높은 이온 전도도를 나타내는 등의 장점을 가지고는 있으나, 상대적으로 높은 흡수율(water uptake)로 막을 통한 메탄올 연료의 투과 정도가 크고, 열적·기계적 안정성 면에서 아직까지 만족할 만한 수준을 확보하지 못하고 있다는 문제점도 함께 지닌다[20-23]. 이러한 탄화수소계 전해질 막의 성능 향상을 위한 시도 가운데, 다관능성(multi-functional) 작용기에 의한 공유가교(covalent crosslinking)[24], 산-염기성 고분자의 이온가교(ionic crosslinking)[25] 및 다층(multi-layered) 전해질 막 개발[26,27] 등의 연구가 최근 주목받고 있으나, 메탄올 투과도 감소 및 기계적 물성 향상을 위한 상기의

시도들은 결과적으로 수소 이온의 전달 통로(ion channel)를 제한함으로써 전해질 막의 이온 전도도를 감소시키는 것으로 보고되었다. 한편, 블록 공중합(block copolymerization)을 통하여 친수성과 소수성 그룹 간에 미세한 구조적 상 분리(phase separation) 현상을 유도함으로써 이온 채널 확장에 의한 이온 전도도 향상이 가능하다고 알려졌으나[28,29], 이 경우 소중합체(oligomer)들의 낮은 반응성으로 인하여 전해질 막의 기계적 안정성 확보에 필요한 높은 점도의 공중합체 제조에 어려움이 있다. 일반적으로, 수소 이온 전도도 향상을 위하여 술폰화도를 높이는 등의 대부분의 조작용은 전해질 막의 친수성 증가를 야기하며, 결과적으로 해당 전해질 막의 흡수율 및 메탄올 투과도 증가, 치수 안정성 저하 등을 유발하여 연료전지 전체 시스템의 효율 및 안정성을 감소시킨다.

따라서 본 연구에서는, 직접 중합법(direct polymerization)[30]을 통하여 술폰화도가 50%인 탄화수소계 술폰화 폴리아릴에테르술폰(SPAES-50; sulfonated poly(aryl ether sulfone)) 공중합체를 높은 중합도로 합성한 후, 이들을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP; N-methyl-2-pyrrolidone)과 디메틸아세트아미드(DMAc; dimethylacetamide)의 혼합 용매 상에서 성형함으로써 DMFC에 적용이 가능한 우수한 특성의 고분자 전해질 막을 제조하고자 하였다. 이를 위하여, 혼합 용매 내의 NMP-DMAc 혼합 부피 비를 0~100%로 변화시켜 각기 다른 특성의 전해질 막을 제조하였고, 이들의 표면 특성 및 물리·화학적 특성을 분석·고찰함으로써 최적의 전해질 막 제조조건을 도출하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약

단량체로 사용된 바이페닐술폰(BP; 4,4-biphenyl sulfone)과 디클로로디페닐술폰(DCDPS; 4,4'-dichlorodiphenylsulfone)은 TCI사(Tokyo Chemical Industry, Japan)로부터 공급되었으며, 사용에 앞서 에탄올로부터 재결정 한 후 감압 건조하여 사용하였다. 반응 및 혼합용매로 사용된 NMP (Junsei Chemical, Japan)와 DMAc (Merck Chemicals, Germany)는 수소화칼슘(CaH₂; calcium hydride) 존재 하에 감압 증류한 후 건조한 질소 분위기에서 사용 시까지 보관하였다. 알드리치사(Aldrich Chemistry, USA)의 탄산칼륨(K₂CO₃; potassium carbonate)은

250°C의 불활성 분위기(inert atmosphere)에서 48시간 이상 구워(baking)졌으며, 동일 제조사로부터 공급된 무수(anhydrous) 톨루엔 및 30% 발연황산(fuming sulfuric acid, 30% free SO₃) 등의 기타 시약들은 더 이상의 정제 없이 사용되었다.

2.2. 술폰화 단량체(SDCDPS; disulfonated DCDPS) 합성

냉각기(condenser)와 기계적 교반기(mechanical stirrer)가 장착된 유리 소재의 3구 플라스크를 건조된 질소(N₂)가스로 충분히 퍼징(purging)한 후 DCDPS와 30% 발연황산을 1 : 3.3의 몰 비율로 넣고 120°C에서 6시간 이상 반응시켰다. 이 반응용액을 물-얼음 혼합물에 붓고 과량의 NaCl을 첨가하여 침전시킨 후 감압 건조함으로써 백색 침상의 고체 분말을 얻을 수 있었다. 이 생성물을 탈(脫) 이온수(deionized water)에 다시 용해시키고 2 N 수산화나트륨 수용액으로 중화한 후 상기의 침전-여과-건조 과정을 거치면 나트륨 염 형태의 SDCDPS 단량체가 생성된다[31]. 제조된 SDCDPS 단량체의 최종 수율은 91.6%였다.

2.3. 직접 중합법에 의한 SPAES-50 공중합

질소 가스 주입구(gas sparge tube), 온도계, 딘-스타크(Dean-Stark) 트랩과 냉각기(condenser)가 설치된 100 mL 용량의 가지 달린 플라스크에 DCDPS (2.994 g, 10.4 mmol), 나트륨 염 형태의 SDCDPS (5.122 g, 10.4 mmol), BP (3.883 g, 20.9 mmol) 및 K₂CO₃ (3.488 g, 25.2 mmol)을 넣은 후 48 mL의 NMP와 32 mL의 톨루엔(NMP/톨루엔 = 3/2, v/v)을 투입하여 100°C에서 1시간 동안 교반시키면서 단량체를 용해시켰다. 용해가 완료되면 반응용액의 온도를 150°C까지 높이고 톨루엔을 4시간 동안 환류(reflux)시켜 부산물인 물을 제거한다. 이후 최종 반응온도인 190°C에서 16시간 동안 반응시켜 높은 정도의 SPAES-50 고분자 용액을 얻었다. 반응이 종료되면 용액의 온도를 상온까지 냉각시킨 후 증류수에 부어 반응용액 내의 공중합체를 팽윤된 섬유형태로 침전시킨다. 세척 및 여과를 통하여 공중합체를 분리한 후 120°C에서 24시간 이상 감압 건조하여 얻은 최종 중합체의 수율은 92.0%였다. 공중합체의 술폰화도 변화에 따른 전해질 막의 특성 변화를 혼합 용매 적용 시의 용매 효과와 비교할 목적으로, 초기 단량체의 혼합 비율만을 적절히 변화시켜 술폰화도가 각각 40%와 60%인 SPAES-40과 SPAES-60 공중합체도 동일한

공정을 기초로 함께 제조하였다.

2.4. 고분자 전해질 막 제조

나트륨 염 형태로 제조된 SPAES-50 공중합체를 0~100% 부피 조성의 NMP-DMAc 혼합 용액에 6.5 w/v-%로 용해시킨 후 깨끗한 유리판에 붓고 질소 분위기 하에서 적외선램프로 가열하여 성형(casting)하였다. 과도한 용매 증발로 인하여 발생할 수 있는 핀-홀(pin-hole) 등의 내부 손상을 억제하기 위하여 초기 12시간 동안 유리판의 온도를 약 60°C로 유지하여 용매의 증발속도를 최소화하였으며, 이후 약 12시간에 걸쳐 120°C까지 서서히 온도를 높여 잔류 용매를 모두 제거하였다. 제조된 SPAES-50 막들을 0.5 M의 황산 수용액에 넣고 80°C에서 2시간 이상 반응시키면 나트륨 염 형태의 -SO₃Na 그룹을 -SO₃H 그룹의 산(acid) 형태로 전환시킬 수 있다. 제조된 최종 전해질 막의 평균 두께는 80±5 μm로 측정되었다. 혼합 용매를 사용하여 제조된 전해질 막과의 특성 비교를 목적으로, 동일한 공정을 통하여 SPAES-40 및 SPAES-60 전해질 막의 제조실험도 함께 수행되었으나, 이 때 사용된 용매는 NMP로만 제한하였다.

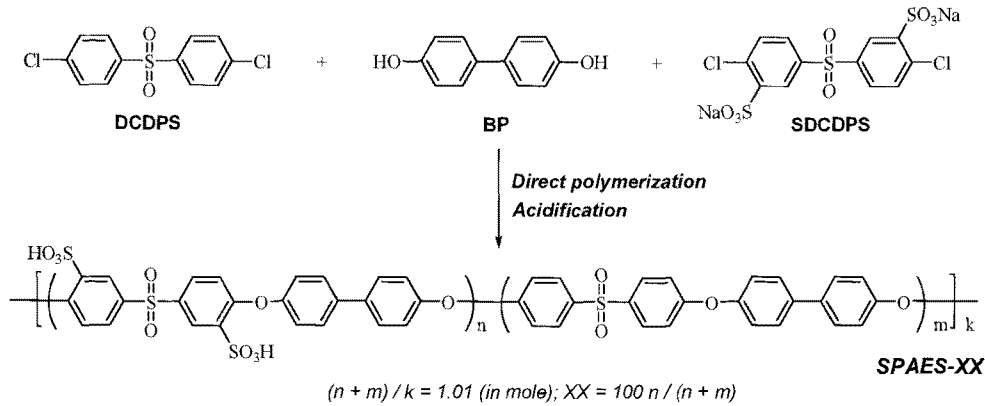
2.5. 분석 및 평가

2.5.1. 공중합체 특성 분석

SPAES-XX 공중합체의 상대적인 분자량 변화를 살펴보기 위하여 각각의 공중합체에 대한 점도 측정을 실시하였다. 이를 위하여 각 공중합체를 정제된 NMP에 0.5 w/v-% 농도로 용해시킨 후 25°C로 고정된 항온조 내의 모세관 점도계에 주입하였으며, 이로부터 용매 및 고분자 용액의 유출시간(efflux time)을 비교 측정 후 고유점도(IV; inherent viscosity)로 산출하였다. 한편, 단량체 및 공중합체 제조반응의 성공적인 진행여부를 확인하기 위하여 단량체 및 공중합체에 대한 양성자 핵자기공명(¹H NMR; nuclear magnetic resonance) 분석도 함께 실시하였다.

2.5.2. 전해질 막 표면 특성 분석

전해질 막 제조 시의 NMP-DMAc 혼합 용매 사용이 SPAES-50 전해질 막의 표면 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 주사전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscope) 및 원자간력현미경(AFM; Atomic Force Microscope) 분석이 수행되었다. 분석에 사용된



Scheme 1. Syntheses of sulfonated poly(aryl ether sulfone) copolymers (SPAES-XX).

장비는 각각 FSM-670F (JEOL Ltd, Japan) 및 Nano-scope-IV (Veeco Instruments, USA)였으며, AFM의 경우 전해질 막 표면 1 μm²의 측정 범위에 대한 탭핑 (tapping) 모드에서의 분석이 이루어졌다.

2.5.3. 이온 전도도(proton conductivity)

대상 전해질 막을 측정 셀(cell)에 고정된 후 Solatron -1260 impedance/gain-phase analyzer를 이용하여 상대 습도 100%, 측정 온도 범위 25~80°C 및 10~10,000 Hz 주파수 범위에서 4-단자법(4-probe method)을 통한 이온 전도도 측정이 시행되었다. 수소 이온 전도도는 다음의 식 (1)로부터 산출되었다.

$$\text{Proton conductivity (S/cm)} = (1/R) \times (L/A) \quad (1)$$

여기서, R은 측정 저항(ohm), L은 측정 전극 사이의 길이(cm), A는 측정에 사용된 고분자 전해질 막의 단면적(cm²)이다.

2.5.4. 메탄올 투과도(methanol permeability)

물 및 메탄올 유체의 유효 투과 면적이 6.15 cm²이며 독립된 두 개의 용기(container)로 구성된 측정 용기의 전단면에 고분자 전해질 막을 5×5 cm로 잘라 장착하고, 양쪽 용기에 2 M의 메탄올 및 물을 각각 넣어 25°C로 범위로 고정된 항온조에 위치시켰다. 영린기기 (Young Lin Instrument, Korea)의 Acme HPLC용 RI detector와 Autochro-3000 데이터 시스템을 통하여 일정시간 동안 전해질 막 투과를 통하여 변화된 메탄올의 농도를 측정된 후, 다음의 식 (2)에 의하여 메탄올 투과

계수를 산출하였다.

$$\text{Methanol permeability (cm}^2\text{/s)}$$

$$= (S \cdot V_B \cdot L) / (A \cdot C_A) \quad (2)$$

여기서, S는 시간-농도 그래프에서의 기울기(slope)이고, V_B는 투과된 메탄올의 부피(cm³), L은 사용된 전해질 막의 두께(cm), A는 전해질 막의 유효 투과 면적(cm²), 그리고 C_A는 사용된 메탄올의 농도이다.

2.5.5. 물 흡수율(water uptake) 및 치수안정성(dimensional stability)

고분자 전해질 막의 물 흡수율 및 치수안정성은 건조 전·후의 막 질량(W; weight) 및 부피(V; volume) 변화를 기초하여 다음의 식 (3)과 식 (4)로부터 산출되며, 산술식에 사용된 dry 및 wet의 첨자는 각각 완전 건조된 상태 및 100% 팽윤(swelling)된 상태에서의 측정값을 의미한다.

$$\text{Water uptake (\%)} = \{(W_{wet} - W_{dry}) / W_{dry}\} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Dimensional stability (\%)} = \{(V_{wet} - V_{dry}) / V_{dry}\} \times 100 \quad (4)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 술폰화 단량체 제조 및 공중합체 합성

합성된 단량체 SDCDPS와 DCDPS 및 BP로부터 SPAES-XX 공중합체를 제조하는 과정을 Scheme 1에

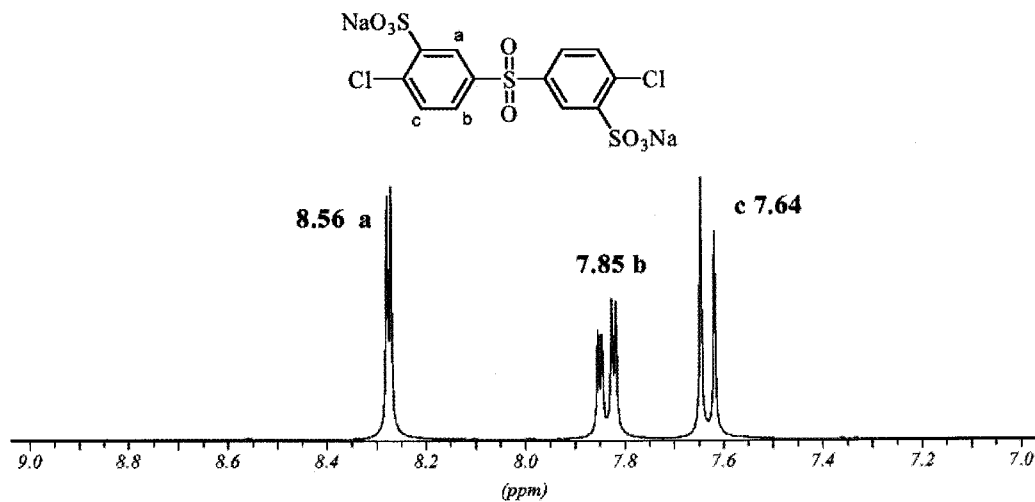


Fig. 1. ^1H NMR Spectrum of a 3,3'-disulfonated-4,4'-dichlorodiphenyl sulfone monomer.

Table 1. Degree of Sulfonation of SPAES-XX Copolymer Determined by the ^1H NMR Analysis

Sample code (SPAES-XX)	Monomer mixing ratio (mole)			Degree of sulfonation (%)	Inherent viscosity (dl/g, 25°C-NMP)
	BP	DCDPS	SDCDPS		
SPAES-40	1	0.6	0.4	39.78	2.39
SPAES-50	1	0.5	0.5	50.55	2.53
SPAES-60	1	0.4	0.6	60.22	2.68

개략적으로 나타내었다. 이와 같은 직접 공중합 반응에서는 술폰화 단량체로 사용된 SDCDPS의 순도가 전체 반응성에 큰 영향을 미치는데, 이는 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 벌크(bulky) 치환그룹에 의한 입체장애(steric hinderance)를 유발하는 SDCDPS의 반응성이 다른 단량체에 비하여 상대적으로 낮을 뿐 아니라, 단량체 제조과정에서 사용된 과량의 NaCl이 완전히 제거되지 않는 경우 반응 양론비(stoichiometric balance)를 일정하게 유지할 수 없기 때문이다. 따라서 높은 점도의 공중합체 합성을 위해서는 무엇보다도 술폰화 단량체의 제조 및 정제과정에 깊은 주의가 요구되며, 이러한 선행 조건이 만족되지 못하는 경우 연료전지용 고분자 전해질 막으로의 적용에 요구되는 최소 강도 이상의 기계적 특성 확보가 어렵다. 본 연구에서는, 친전자성 치환반응을 통하여 제조된 술폰화 단량체를 이소프로판올-물의 6/1 (v/v) 혼합 용매로부터 재결정하여 HPLC (Phenomenex LUNA C18, phosphate buffer/acetonitrile = 30/70 v/v) 분석결과 기준 99.99% 이상의 고순도 SDCDPS를 얻을 수 있었으며, 재결정 시의 수율은 약 75.5%로 확인되었다. 합성된 SDCDPS의 구조 확인을 위하여 ^1H NMR 분석을 시

행하고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

최종 공중합체의 술폰화도는 BP의 단위 몰수에 대한 DCDPS와 SDCDPS의 전체 혼합 몰수를 일정하게 고정하고, DCDPS에 대한 SDCDPS의 상대적인 비율만을 변화시킴으로써 조절되었다. Fig. 2에 도시된 SPAES-XX 공중합체의 ^1H NMR 분석결과와 아래의 식 (5)를 토대로 합성된 각 공중합체의 술폰화도를 산출하고 [32], 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Degree of sulfonation (%)

$$= \{(A/2) / (A/2 + G/4)\} \times 100 \quad (5)$$

여기서, A와 G는 Fig. 2의 ^1H NMR 분석 결과로부터 산출된 각 대상 피크의 적분 값이다.

Table 1에서 확인되는 바와 같이, 산출된 각 공중합체의 술폰화도는 반응물의 초기 혼합비로부터 예측된 값들과 잘 일치함을 알 수 있었다. 또한, 함께 나타난 각 공중합체의 고유점도 측정값으로부터 SDCDPS의 함량이 증가할수록 공중합체의 점도도 비례적으로 증가함이 확인되었는데, 이와 관련하여 술폰 그룹과 같이

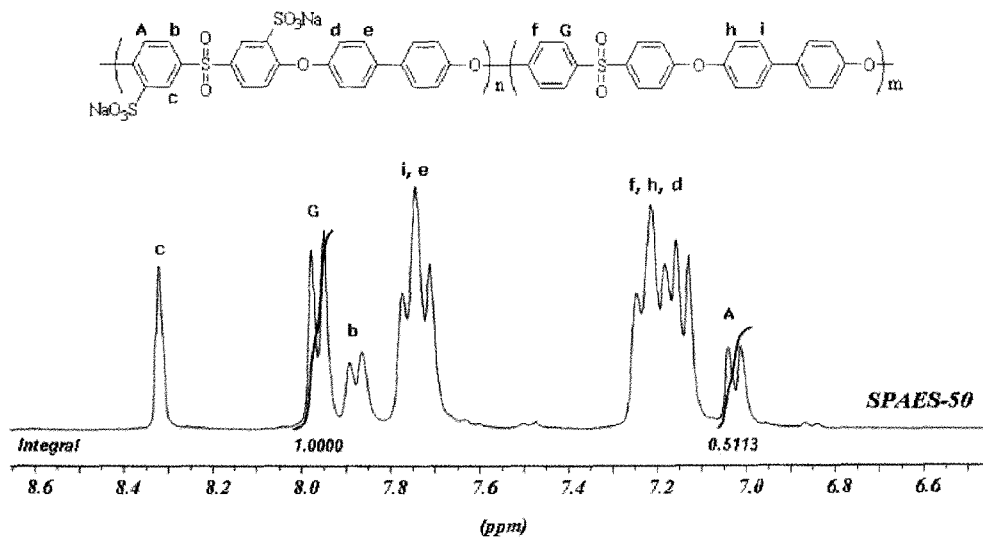


Fig. 2. ^1H NMR Spectrum of a sulfonated poly(aryl ether sulfone) copolymer (SPAES-50).

상대적으로 부피가 큰 그룹이 도입되는 경우 공중합체의 분자량도 비례적으로 증가함이 보고된 바 있다 [33].

3.2. 혼합 용매 사용에 따른 표면 특성 변화

서로 다른 부피 비의 NMP-DMAC 혼합 용매 상에서 제조된 SPAES-50 고분자 전해질 막에 대하여 SEM 및 AFM 분석을 시행하고 그 결과를 Fig. 3에 함께 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 동일한 공중합체를 원료로 사용하여 같은 조건에서 제조된 전해질 막에 있어서도 혼합 용매의 성분 및 부피 비에 따라 각기 다른 표면 특성을 나타내는 것이 확인되었다. 즉, 단일 성분의 용매가 사용된 Fig. 3의 (a) 및 (e)의 경우 매우 균일하고 높은 밀도의 막이 제조된 반면, NMP-DMAC의 혼합 용매 상에서 제조된 (b), (c) 및 (d)의 전해질 막의 경우 입자의 크기가 일정하지 않고 상대적으로 불균일한 표면을 가지는 것으로 관찰된다. 각 전해질 막의 원료로 사용된 공중합체가 동일하므로, 이러한 현상은 공중합체 자체의 특성과는 무관하게 막 제조과정에서 혼합 용매로 사용된 NMP 및 DMAC의 고유한 특성 차이로부터 비롯된 것으로 판단된다. 본 연구에서 적용된 전해질 막의 제조공정, 즉 용액 성형법(solution casting method)에 주목할 때, 막 제조과정에 작용하는 가장 중요한 물리적 현상은 용매의 증발(evaporation)이므로, 혼합된 두 용매가 나타내는 여러 가지 특성 차이 가운데 증기압(vapor pressure)과 밀도(density) 차이의 효과가 특히 우세할 것임이 확실하다.

NMP 혹은 DMAC의 단일 캐스팅 용매 사용만을 전제할 때, NMP만을 사용하여 제조된 Fig. 3의 (a) 전해질 막 표면이 DMAC만을 사용하였던 (e)의 경우보다 한층 균일하며 보다 적은 결함(defect site)을 가지고 있는 것이 확인된다. 이는 동일한 조건의 전해질 막 제조과정에서도 NMP (0.040 kPa, 25°C)에 비하여 한층 높은 증기압을 가지는 DMAC (0.075 kPa)가 상대적으로 빠른 속도로 증발하면서 잔류된 고분자 용액 내에 생성시킨 다량의 공극(pore)들을 낮은 유동점도(kinematic viscosity)의 SPAES-50 고분자 용액이 충분히 채워주지 못했기 때문이다.

NMP-DMAC의 혼합 용매가 사용된 Fig. 3의 (b), (c) 및 (d)의 경우, 이러한 증기압 차이 이외에 각 용매의 밀도 차이 또한 표면 특성을 차별화하는데 기여한다. Fig. 4에 NMP-DMAC 혼합 용매를 사용하여 SPAES-50 고분자 전해질 막을 제조하는 과정 가운데, 상대적으로 높은 증기압의 DMAC만이 선별적으로 증발되는 가상의 중간 과정을 모형화(modeling)하고 이를 간단한 모식도로 나타내었다. Fig. 4에 도시된 바와 같이, NMP (1.03 g/cm^3)보다 낮은 밀도를 가지는 DMAC (0.94 g/cm^3)는 혼합 용매 상에서 상대적으로 상위 층에 존재하게 되며, 성형과정에서의 온도가 증가함에 따라 높은 증기압을 바탕으로 NMP보다 먼저 증발하기 시작한다. 이때 DMAC가 증발됨으로 인하여 초기 농도보다 한층 농축된 고분자 용액은 농도 차이를 구동력(driving force)으로 NMP가 상대적으로 많은 잔류 용매 상으로

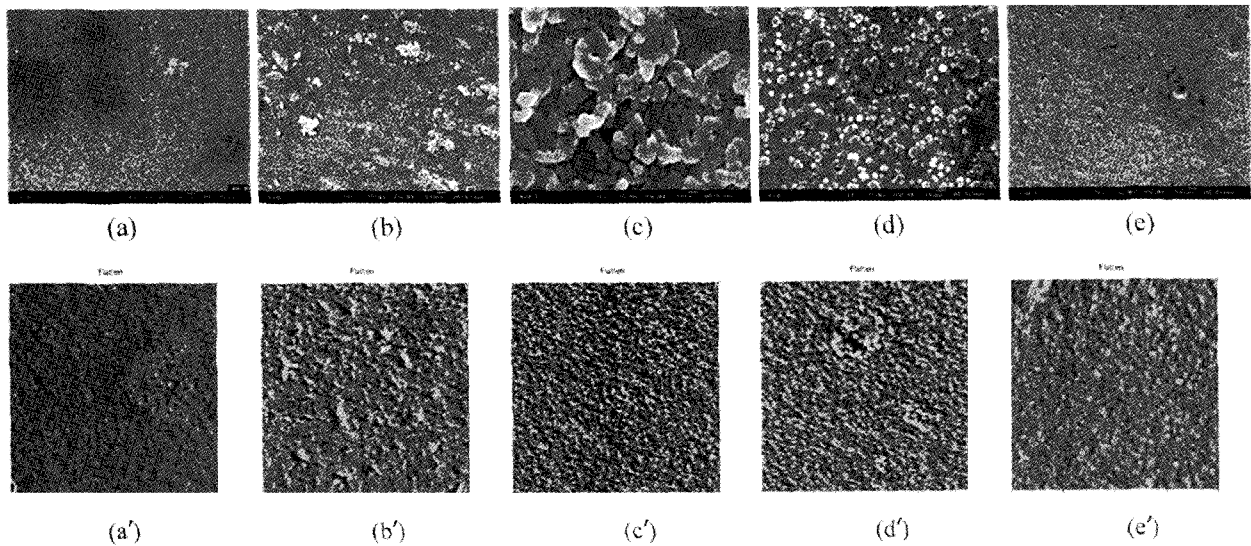


Fig. 3. Surface morphologies of the air-sides of the membranes investigated by SEM and AFM analyses; SPAES-50 (IV = 2.53 dl/g in NMP at 25°C) + NMP-DMAC mixed solvent: (a) DMAC : NMP = 0 : 100 v/v-%, (b) 25 : 75, (c) 50 : 50, (d) 75 : 25 and (e) 100 : 0.

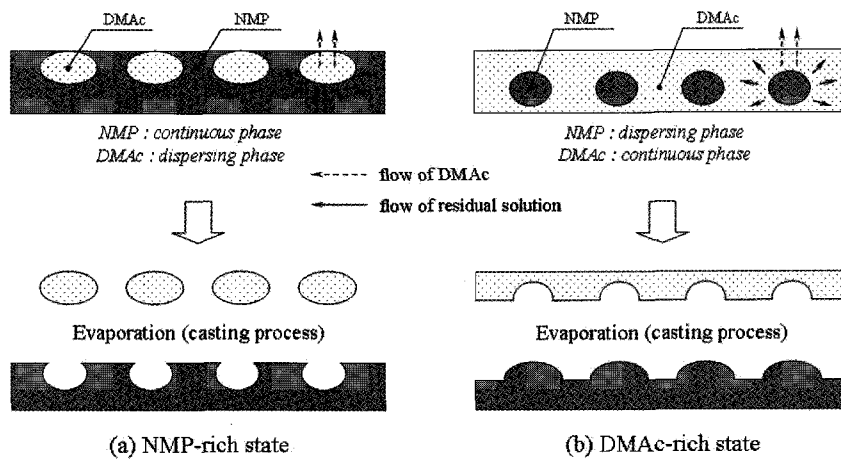


Fig. 4. Modeling approaches for the mass diffusion behavior in a DMAC evaporation step.

확산(diffusion)되며, 이와 동시에 잔류 용매는 이와 반대되는 방향, 즉 용매가 증발되면서 만들어진 여유 공간으로의 확산을 시도한다. 그러나 일차적인 DMAC 증발로 인하여 농도가 증가된 고분자 용액은 유동성(mobility) 감소로 인하여 원활한 확산이 제한받으며, 결과적으로 Fig. 4의 하단 모형과 같이 DMAC가 증발된 후 잔류된 고분자 용액의 모양과 유사한 표면 형태를 가지게 된다. 결과적으로, Fig. 4의 (a)에서와 같이 NMP의 부피 비가 높은 용액(NMP-rich solution)에서는 핀-홀 형태의 결합이, (b)에서와 같이 DMAC의 부피 비가 높은 용액(DMAC-rich solution)에서는 섬 모양(island shape)의

표면 형태가 나타날 것으로 예측되며, 이는 앞서 제시한 Fig. 3의 (b)와 (d)로부터 쉽게 확인할 수 있다. 한편, NMP와 DMAC가 동일한 비율로 사용된 혼합 용매 상에서는, 전술한 두 가지 과정이 복합적으로 작용하여 Fig. 3의 (c)에서와 같이 한층 발달된 산-골짜기(peak-valley) 구조를 나타내었다.

3.3. 혼합 용매 사용에 따른 물리·화학적 특성 변화

3.3.1. 물 흡수율 및 치수 안정성

전해질 막 제조 시의 NMP-DMAC 혼합 용매 사용은 막의 물 흡수율과 치수 안정성에 큰 영향을 미치지 않

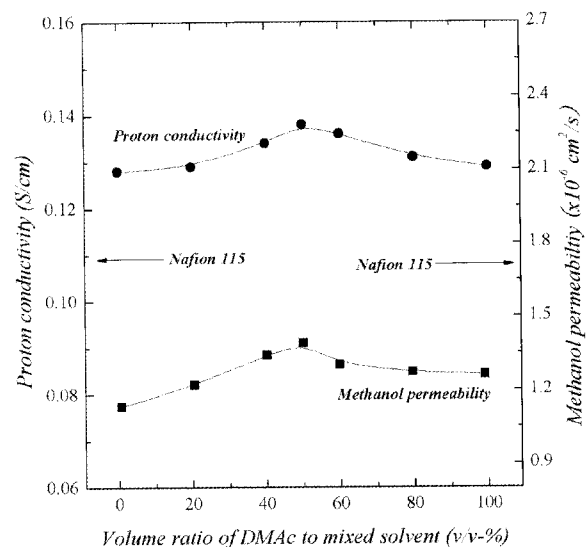
Table 2. Water Uptake and Dimensional Stability of the Membranes Fabricated in Mixed Solvents

Sample code (Polymer-XX-N/D)	Solid content (w/v-%)	Mixing ratio (v/v-%)		Water uptake (%)	Dimensi- onal stability (%)
		NMP	DMAc		
Nafion 115 (Ref.)	-	-	-	38.8	69.2
SPAES-50-NMP	6.5	100	0	100.6	162.6
M-SPAES-50-8/2	6.5	80	20	101.5	162.0
M-SPAES-50-6/4	6.5	60	40	102.5	165.4
M-SPAES-50-5/5	6.5	50	50	103.5	171.3
M-SPAES-50-4/6	6.5	40	60	101.8	166.8
M-SPAES-50-2/8	6.5	20	80	100.9	163.3
SPAES-50-DMAc	6.5	0	100	100.0	164.0

는 것으로 나타났다. 이는 물 흡수율 및 치수 안정성 등의 물리적 특성의 경우 전해질 막의 표면 특성에 크게 영향 받지 않음을 뜻하며, 결과적으로 원료 물질로 사용된 SPAES-50 공중합체의 기본 특성에 의하여 결정됨을 의미한다. Table 2에 각기 다른 조성의 NMP-DMAc 혼합 용매 상에서 제조된 전해질 막의 물 흡수율 및 치수 안정성을 표기하였다. 표에서 알 수 있는 바와 같이, 물 흡수율 및 치수 안정성은 NMP:DMAc의 혼합비가 50:50 v/v-%인 경우의 전해질 막에서 가장 높게 측정되었으나, 모든 측정 대상에 있어서 이러한 전체 측정값은 실험 오차 범위 이내에 존재하는 것으로 판단된다.

3.3.2. 메탄올 투과도

전술한 고분자 전해질 막의 성형과정 모형과 SEM 분석을 통한 표면 특성 비교 결과로부터 각 전해질 막의 메탄올 투과특성을 간접적으로 예측할 수 있다. 일반적으로 전해질 막을 통한 메탄올의 투과정도는 막의 밀도 및 형태, 친수성 그룹의 농도 및 유동성, 고분자 사슬의 결합형태 및 벌크 그룹의 존재 여부 등에 의하여 좌우된다[34-36]. 본 연구에서는 전해질 막의 원료로서 술폰화도가 50%이면서 선형 구조를 가지는 SPAES-50 단일 공중합체를 사용하였으므로, 최종 전해질 막의 밀도 및 형태가 메탄올의 투과 정도를 결정하는 데 가장 유력한 요인으로 작용할 것이다. 따라서 상대적으로 낮은 막 밀도와 불균일한 표면 구조를 가지는 Fig. 3의 (c)의 경우에서 메탄올의 투과 현상이 가장 심할 것이며, 비교적 균일한 형태를 나타내면서 상대적으로 결합이 적은 (a)와 (e)의 막에서 가장 낮은 투과도를 나타낼

**Fig. 5.** Proton conductivities and methanol permeabilities of the membranes fabricated in different NMP-DMAc mixed solvents.

것으로 예측할 수 있다. Fig. 5에 다양한 조성의 NMP-DMAc 혼합 용매 상에서 제조된 고분자 전해질 막의 메탄올 투과도 측정결과를 나타내었다. 앞서 예측한 바와 같이, NMP와 DMAc가 50:50 v/v-%로 혼합된 용매 상에서 제조된 고분자 전해질 막의 메탄올 투과도가 가장 높은 것으로 측정되었으나, 이러한 경우에 한해서도 그 측정값은 최대 $1.39 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로서 Nafion 115의 $1.72 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 에 비하여 여전히 우수한 결과임이 확인되었다.

3.3.3. 수소 이온 전도도

본 연구에서 제조된 모든 전해질 막은 동일 회분 (batch) 반응기로부터 합성된 SPAES-50 공중합체를 원료 물질로 하고 있다. 따라서 사용된 모든 전해질 막의 술폰화도 및 이온 교환 용량(IEC; ion exchange capacity)은 동일하며, 이에 따라 같은 조건에서 측정된 수소 이온 전도도 또한 동등한 값을 나타낼 것으로 예측된다. 그러나 Fig. 5에 도시된 전해질 막의 이온 전도도 측정값을 살펴볼 때, 각 전해질 막의 수소 이온 전도도는 NMP와 DMAc의 혼합 비 차이가 감소함에 따라 점차 증가하다가 두 용매의 혼합 비율이 동등한 경우에 가장 높은 값을 나타내고 있음이 확인되었으며, 이는 함께 표기된 메탄올 투과도의 양상과도 동일하였다. 결과적으로, 각 전해질 막의 수소 이온 전도도는 막 제조 과정에서 사용된 혼합 용매의 부피 비 변화에 큰 영향

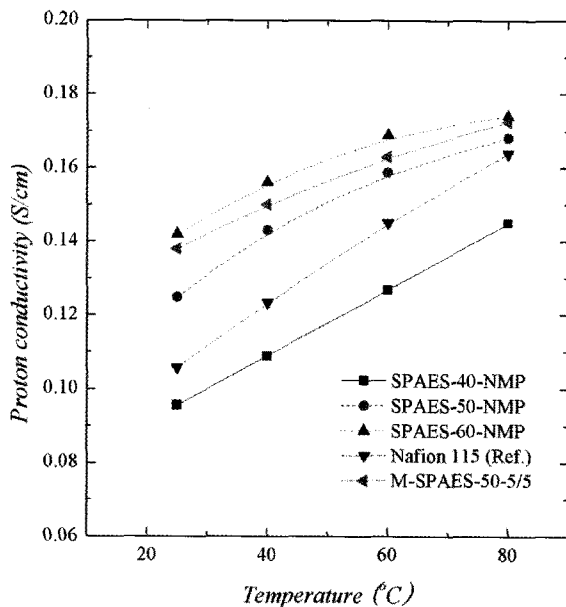


Fig. 6. Proton conductivities of SPAES-XX-NMP, Nafion 115 and M-SPAES-50-5/5 membranes.

을 받게 됨을 알 수 있었으며, 이는 전술한 일반적인 예측과는 다소 거리가 있는 것이다.

제조 공정에서의 NMP-DMAc 용매 혼합 비율이 최종 전해질 막의 수소 이온 전도도에 미치는 원인을 살펴보기 위하여 각 전해질 막에 대한 동일 조건에서의 AFM 분석을 시행하고, 그 결과를 Fig. 3의 (a)~(e)에 함께 나타내었다. 여기서, 어둡게 관찰되는 부분은 보다 큰 위상 지연(phase lag)이 발생하는 부드러운(softer) 친수성 술폰그룹이며, 밝은 부분은 보다 견고한(harder) 소수성의 방향족 사슬구조를 나타낸다. 그림으로부터, 단일 용매가 사용된 Fig. 3의 (a)와 (e)의 경우 혼합 용매가 사용된 (b'), (c') 및 (d')의 경우보다 음영의 배열이 규칙적이며 상대적으로 고른 표면을 나타냄을 알 수 있었다. 이는 불규칙(random) 공중합체로부터 제조된 고분자 전해질 막의 전형적인 표면 형태이며, 각 분자간의 응집(co-aggregation)이나 회합(assembly)이 발생하지 않아 상 분리(phase separation) 현상이 전혀 관찰되지 않는 경우이다[37,38]. 반면, Fig. 3의 (b'), (c') 및 (d')의 경우 친수성 이온그룹(ionic domains)들이 인접된 이온 그룹들과 결합하면서 부분적인 상 분리현상을 야기하였으며, 이에 따라 그림에서와 같이 어두운 이온 클러스터(ion cluster)들이 형성되면서 비이온성 고분자 주 사슬(backbone)과 부분적으로 분리되었다. 혼합 용매를 사용하여 제조된 고분자 전해질 막에서 관찰되는

이러한 현상은 원료 물질로 사용된 SPAES-50 공중합체의 상대적인 용해도 및 물리적 거동이 NMP 상(NMP-rich phase) 및 DMAc 상(DMAc-rich phase)에서 서로 다르기 때문이며, 이로 인하여 혼합 용액 내에 형성되는 SPAES-50/NMP/DMAc 복합 상의 각 계면에서 분자 내의 친수성 및 소수성 부분(moiety)이 선택적인 배향 구조를 형성하였기 때문으로 판단된다. 이와 유사한 형태로, 블록 공중합에 의하여 고분자 전해질 막 내부의 친수성-소수성 그룹을 분리하고자 하는 연구들이 수행되어 왔는데, 최근 이러한 기술을 통하여 고분자 전해질 막 내의 수소 이온 전달 통로를 효과적으로 제어하여 막의 이온 전도도를 성공적으로 향상시킬 수 있다는 연구결과가 보고된 바 있다[39,40]. 한편, 친수성 이온 그룹과 소수성 고분자 사슬 사이에 상 분리 현상이 과도하게 진행되면 오히려 이온 전도도의 감소를 유발할 수 있는데, 이는 양성자 혹은 전자 움직임의 기점이 되는 친수성 이온 그룹들이 고분자 전해질 막 내에 지나치게 불균일하게 분포되면서 이동 경로가 차단되거나 우회(迂廻)되기 때문이다[41].

결론적으로, 고분자 전해질 막 제조 과정에 있어서 NMP와 DMAc를 적절한 비율로 혼합하는 간단한 조작만으로도 최종 전해질 막의 수소 이온 전도도를 크게 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었으며, 이는 본 연구에서 사용된 술폰화 폴리아릴에테르술폰 공중합체 뿐 아니라 유사한 구조의 다른 탄화수소계 고분자 전해질 막 제조 시에도 적극 활용이 가능할 것으로 판단된다. SPAES-50을 원료 공중합체로 하여 NMP : DMAc = 50 : 50 v/v-%의 혼합 용매 상에서 제조된 고분자 전해질 막의 수소 이온 전도도는 25°C, 100% 상대 습도 조건에서 최대 1.38×10^{-1} S/cm로 측정되었다.

혼합 용매 사용에 따른 수소 이온 전도도 향상 효과의 상대적인 평가를 위하여, NMP 단일 용매 상에서 제조된 SPAES-40-NMP, SPAES-50-NMP 및 SPAES-60-NMP 막들과 Table 2에 표기된 M-SPAES-50-5/5 전해질 막의 수소 이온 전도도 측정값을 비교하여 Fig. 6에 함께 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, NMP와 DMAc를 50 : 50의 부피 비로 혼합한 혼합 용매 상에서 제조된 M-SPAES-50-5/5 전해질 막의 경우, 원료 물질의 특성을 그대로 유지하고 있는 SPAES-50-NMP 전해질 막보다 한층 높은 이온 전도도를 나타낼 뿐만 아니라, 술폰화도가 60%인 SPAES-60-NMP 전해질 막에도 거의 근접하는 높은 수준의 이온 전도 특성을 나

타내고 있음이 확인되었다.

4. 결 론

직접 중합법에 의한 친핵성 치환반응을 통하여 높은 술폰화도 및 중합도의 술폰화 폴리아릴에테르술폰 공중합체를 합성한 후, 다양한 부피 조성의 NMP-DMAc 혼합 용매를 사용하여 높은 이온 전도도와 우수한 메탄올 투과특성을 가지는 직접 메탄올 연료전지용 고분자 전해질 막을 제조하였다. 막 제조 시의 혼합 용매 조성을 적절히 변화시킴으로써 전해질 막의 표면 특성을 자유롭게 제어할 수 있음이 확인되었으며, 이로부터 동일한 원료 공중합체를 사용하는 경우에도 최종 전해질 막의 수소 이온 전도도를 크게 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다. 혼합 용매의 사용은 전해질 막의 물 흡수율 및 치수 안정성 등에 큰 영향을 미치지 않았으며, 다만 미세한 수준의 메탄올 투과 특성 변화만이 관찰되었다. 막 제조공정에 NMP와 DMAc의 혼합 용매를 적용하는 간단한 조작만으로, 원료 공중합체의 술폰화도를 최대 10% 가량 향상시키는 것과 동등한 결과를 얻을 수 있었으며, 이로부터 술폰화도 50%인 SPAES-50을 원료 공중합체로 하여 NMP : DMAc = 50 : 50 v/v-% 혼합 용매 상에서 제조된 고분자 전해질 막의 수소 이온 전도도는 25°C, 100% 상대습도 조건에서 최대 1.38×10^{-1} S/cm로 측정되었다. 본 연구에서 개발된 고분자 전해질 막은, 막의 이온 전도도를 현저히 향상시키면서도 낮은 메탄올 투과특성을 그대로 유지하는 것이 가능하여 향후 직접 메탄올 연료전지용 고분자 전해질 막으로의 적용 가능성이 매우 높음을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. M. Bae, I. Honma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa, and N. Ogata, "Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells", *Solid State Ionics*, **147**, 189 (2002).
2. M. J. Escudero, E. Hontanon, S. Schwartz, M. Boutonnet, and L. Daza, "Development and performance characterization of new electrocatalysts for PEMFC", *J. of Power Sources*, **106**, 206 (2002).
3. 이영무, 박호범, "직접 메탄올 연료전지용 고분자 전해질 분리막 소재의 개발", *멤브레인*, **10**, 103 (2000).
4. S. Gottesfeld and T. A. Zawodzinski, "In advances in electrochemical science and engineering", R. C. Alkire, H. Gerischer, D. M. Kolb, C. W. Tobias, Eds., 5, pp. 195, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1997).
5. J. Kerres, W. Cui, and S. Reichle, "New sulfonated engineering polymers via the Metalation, Route. 1.: Sulfonated Poly(ethersulfone) PSU Udel via Metalation-Sulfination-Oxidation", *J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem.*, **1**, 2421 (1996).
6. M.-H. Chen, T.-C. Chiao, and T.-W. Tseng, "Preparation of sulfonated polysulfone/ polysulfone and aminated polysulfone/polysulfone blend membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1205 (1996).
7. J. Kerres, W. Cui, R. Disson, and W. Neubrand, "Development and characterization of crosslinked ionomer membranes based upon sulfinated and sulfonated PSU Crosslinked PSU blend membranes by disproportionation of sulfinic acid groups", *J. Membr. Sci.*, **139**, 211 (1998).
8. C. Hasiotis, V. Deimede, and C. Kontoyannis, "New polymer electrolytes based on blends of sulfonated polysulfones with polybenzimidazole", *Electrochimica Acta*, **46**, 2401 (2001).
9. F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, and E. Passalacqua, "Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells", *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1250 (2000).
10. M. Rikukawa and K. Sanui, "Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers", *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000).
11. T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata, "Proton-conducting polymers derived from poly(ether-etherketone) and poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene)", *Solid State Ionics*, **106**, 219 (1998).
12. C. Geniesa, R. Merciera, B. Silliona, N. Corneth, G. Gebelb, and M. Pineric, "Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton ex-

- change membranes”, *Polymer*, **42**, 359 (2001).
13. K. D. Kreuer, “On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells”, *J. Membr. Sci.*, **185**, 29 (2001).
 14. D. J. Jones and J. Rozière, “Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications”, *J. Membr. Sci.*, **185**, 41 (2001).
 15. 남상용, 박병길, 공성호, 김영진, “직접메탄올 연료 전지용 유기 하이브리드 전해질 - 술폰화된 SEBS (SSEBS)-clay 하이브리드 막의 제조 및 물성”, *멤브레인*, **15**, 165 (2005).
 16. 유민철, 장봉준, 김정훈, 이수복, 이용택, “연료전지를 위한 술폰화된 perfluorocyclobutyl biphenylene 고분자 전해질막”, *멤브레인*, **15**, 355 (2005).
 17. 김정훈, 신정필, 박인준, 이수복, 서동학, “직접 메탄올 연료전지를 위한 술폰화 폴리스티렌/테플론 복합막 제조 및 특성연구”, *멤브레인*, **14**, 173 (2004).
 18. G. Inzelt, M. Pineri, J. W. Schultze, and M. A. Vorotyntsev, “Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects”, *Electrochimica Acta*, **45**, 2403 (2000).
 19. 이영무, 이선용, “설폰산기를 함유한 PVA막의 직접 메탄올 연료전지 응용”, *멤브레인*, **14**, 240 (2004).
 20. S. Saga, H. Matsumoto, K. Saito, M. Minagawa, and A. Tanioka, “Polyelectrolyte membranes based on hydrocarbon polymer containing fullerene”, *J. Power Sources*, **176**, 16 (2008).
 21. M. Rikukawa, D. Inagaki, K. Kaneko, Y. Takeoka, I. Ito, Y. Kanzaki, and K. Sanui, “Proton conductivity of smart membranes based on hydrocarbon polymers having phosphoric acid groups”, *J. Molecular Structure*, **739**, 153 (2005).
 22. M. Kawahara, M. Rikukawa, and K. Sanui, “Relationship between Absorbed Water and Proton Conductivity in Sulfopropylated Poly(benzimidazole)”, *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 544 (2000).
 23. M. Kawahara, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata, “Synthesis and proton conductivity of sulfopropylated poly(benzimidazole) films”, *Solid State Ionics*, **136**, 1193 (2000).
 24. R.-Q. Fu, J.-J. Woo, S.-J. Seo, J.-S. Lee, and S.-H. Moon, “Sulfonated polystyrene/polyvinyl chloride composite membranes for PEMFC applications”, *J. Membr. Sci.*, **309**, 156 (2008).
 25. J. A. Kerres, “Development of ionomer membranes for fuel cells”, *J. Membr. Sci.*, **185**, 3 (2001).
 26. B. Yang and A. Manthiram, “Multilayered membranes with suppressed fuel crossover for direct methanol fuel cells”, *Electrochemistry Communications*, **6**, 231 (2004).
 27. H. Deligöz, S. Yilmaztürk, T. Karaca, H. Özdemir, S. N. Koç, F. Öksüzömer, A. Durmuş, and M. A. Gürkaynak, “Self-Assembled Polyelectrolyte Multilayered Films on Nafion with Lowered Methanol Cross-Over for DMFC Applications”, *J. Membr. Sci.*, *In Press*, Accepted Manuscript, Available online 8 November 2008.
 28. W. L. Harrion, M. A. Hickner, Y. S. Kim, and J. E. McGrath, “Poly(arylene ether sulfone) copolymers and related systems from disulfonated monomer building block: synthesis, characterization, and performance - A topical review”, *Fuel Cells*, **5**, 201 (2005).
 29. J. Meier-Haack, A. Taeger, C. Vogel, K. Schlenstedt, W. Lenk, and D. Lehmann, “Membranes from sulfonated block copolymers for use in fuel cells”, *Sep. & Pur. Tech.*, **41**, 207 (2005).
 30. Y. Chen, Y. Meng, S. Wang, S. Tian, Y. Chena, and A. S. Hay, “Sulfonated poly(fluorenyl ether ketone) membrane prepared via direct polymerization for PEM fuel cell application”, *J. Membr. Sci.*, **280**, 433 (2006).
 31. M. Sankir, V. A. Bhanu, W. L. Harrison, H. Ghassemi, K. B. Wiles, T. E. Glass, A. E. Brink, M. H. Brink, and J. E. McGrath, “Synthesis and characterization of 3,3'-disulfonated-4,4'-dichlorodiphenyl sulfone (SDCDPS) monomer for proton exchange membranes (PEM) in fuel cell applications”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 4595 (2006).
 32. P. J. James, T. J. McMaster, J. M. Newton, and M. J. Miles, “In situ rehydration of perfluorosulfonate ion-exchange membrane studied by AFM”,

- Polymer*, **41**, 4223 (2000).
33. W. L. Harrison, F. Wang, J. B. Mecham, V. A. Bhanu, E. Hill, Y. S. Kim, and J. E. McGrath, "Influence of the bisphenol structure on the direct synthesis of sulfonated poly(arylene ether) copolymers. I", *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **41**, 2264 (2003).
 34. A. Casalegno, and R. Marchesi, "DMFC performance and methanol cross-over: Experimental analysis and model validation", *J. Power Sources*, **185**, 318 (2008).
 35. F. Liu and C.-Y. Wang, "Water and methanol crossover in direct methanol fuel cells - Effect of anode diffusion media", *Electrochimica Acta*, **53**, 5517 (2008).
 36. S. Eccarius, B. L. Garcia, C. Hebling, and J. W. Weidner, "Experimental validation of a methanol crossover model in DMFC applications", *J. Power Sources*, **179**, 723 (2008).
 37. H. S. Huang, C. Y. Chen, S. C. Lo, C. J. Lin, S. J. Chen, and L. J. Lin, "Identification of ionic aggregates in PVDF-g-PSSA membrane by tapping mode AFM and HADDF STEM", *Appl. Sur. Sci.*, **253**, 2685 (2006).
 38. Y. Li, F. Wang, J. Yang, D. Liu, A. Roy, S. Case, J. Lesko, and J. E. McGrath, "Synthesis and characterization of controlled molecular weight disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers and their applications to proton exchange membranes", *Polymer*, **47**, 4210 (2006).
 39. B. Kim, J. Kim, B. J. Cha, and B. Jung, "Effect of selective swelling on protons and methanol transport properties through partially sulfonated block copolymer membranes", *J. Membr. Sci.*, **280**, 270 (2006).
 40. C. K. Shin, G. Maier, B. Andreaus, and G. G. Scherer, "Block copolymer ionomers for ion conductive membranes", *J. Membr. Sci.*, **245**, 147 (2004).
 41. B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, "Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review", *J. Membr. Sci.*, **259**, 10 (2005).