

## Synthesis of Inorganic-Organic Composite Electrolyte Membranes for DMFCs

Eun Hyung Kim, Gug-Ho Yoon, Sung Bum Park, Myung-Hoon Oh, Sungjin Kim, and Yong-il Park<sup>†</sup>

School of Advanced Materials & Systems Engineering, Kumoh National Institute Technology, Gumi 730-701, Korea  
(Received January 14, 2008; Accepted February 22, 2008)

### DMFC용 무기-유기 복합 전해질 막의 합성

김은형 · 윤국호 · 박성범 · 오명훈 · 김성진 · 박용일<sup>†</sup>

금오공과대학교 신소재시스템공학부

(2008년 1월 14일 접수; 2008년 2월 22일 승인)

#### ABSTRACT

The FAS(Fluoroalkylsilane)/Nafion inorganic-organic composite electrolyte membrane was successfully fabricated through sol-gel method. The FAS having hydrophobic functional group and silanol ligands is impregnated in Nafion<sup>®</sup> membrane to reduce methanol crossover. The prepared FAS/Nafion inorganic-organic composite electrolyte membrane consist of the hydrophobic FAS-derived silicate nano-particles and Nafion<sup>®</sup> matrix showed decrease of methanol crossover and reduction of humidity dependence without large sacrifice of proton conductivity. The microstructural analysis of the composite membranes was performed using FESEM and FT-IR. And the effect of the incorporation of the hydrophobic FAS-derived silicate nano-particles into Nafion<sup>®</sup> membrane was investigated via solvent uptake, membrane expansion rate, humidity dependency of proton conductivity and contact angle measurement.

**Key words :** Direct methanol fuel cell, Methanol crossover, Sol-gel method, FAS(Fluoroalkylsilane)

#### 1. 서 론

최근 휴대 전화, 노트북 컴퓨터와 같은 휴대용 기기의 사용량이 증가하고 고성능 및 다기능화 됨에 따라 기존의 전원장치의 한계가 드러나게 되었고, 가볍고 휴대하기 간편하며 장시간 사용할 수 있는 새로운 고용량의 소형 전원공급 장치의 개발이 필요하게 되었다. 메탄올을 연료로 사용하는 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)는 메탄올이 가지는 높은 체적 에너지 밀도와 연료 저장의 안정성, 그리고 수송이 용이한 장점을 가진다. 또한 수소 공급의 인프라가 구축되지 않은 현 상황에서 기존의 연료로부터 수소를 개질시켜 사용할 필요 없이 액체의 메탄올을 직접 연료극(anode)에 공급할 수 있기 때문에 간단한 연료공급 체계를 가지며, 동시에 전체 시스템 장치도 간단해 휴대용 소형 전원공급 장치로서의 사용이 용이하다.<sup>1,2)</sup> 하지만 소형 휴대용 전원공급 장치로써 직접 메탄올 연료전지를 상용화시키기 위해서는 몇 가지 문제점을 해결해야한다. 먼저 메탄올은 그 체적 에너지 밀도는 높지만 전극의 전기화학 반응 활성도가 낮아 메탄올을 산화시키는데 필요한 고가의 백금(Pt) 촉매

의 사용량이 고분자 전해질 막 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)에 비해 많으며, 메탄올 산화 반응 시 생성되는 불완전한 CO나 HCO로 인한 촉매 피독현상이 발생하기 때문에 촉매의 활성을 높이기 위해 루테늄(Ru)과 같은 다른 금속원소와 합금시켜 사용해야하는 어려움이 있다.<sup>3,4)</sup> 또한, 전해질로 사용되는 고분자 막을 통해 연료극(anode)의 메탄올이 공기극(cathode)으로 이동하는 메탄올 크로스오버(methanol crossover) 현상이 발생해 양극간의 전위차를 감소시켜 결국 전지의 성능을 저하시키고 일부 연료가 손실되는 문제점이 있다.<sup>5-7)</sup> 이런 이유로 현재 일반적으로 3~5 wt%의 묽은 메탄올 수용액이 사용되며 이는 낮은 성능을 갖게 하는 주요인이다. 최근 메탄올 크로스오버를 감소시키기 위한 대안으로 Nafion<sup>®</sup> 막과 같은 상용 고체전해질을 matrix로 하여 막에 대한 여러 가지 복합화를 통한 특성개선이 시도되고 있으며, 가장 대표적인 것이 비정질 silica를 졸-겔(sol-gel)법을 이용하여 Nafion 기질 내에 침투시킴으로써 막 내부에 존재하는 나노 채널을 통한 메탄올의 투과를 저하시키는 연구가 진행되고 있다. Nafion/silica 복합체에 관한 연구는 Nafion solution을 사용하여 Nafion/silica 계열 복합체 합성에 대한 연구와 상용 Nafion<sup>®</sup> 막의 수식(modification)에 대한 연구로 나눌 수 있다. Nafion에 대한 silica의 침투 및 석출은 메탄올 투과를 제어함으로써

<sup>†</sup>Corresponding author : Yong-il Park  
E-mail : yipark@kumoh.ac.kr  
Tel : +82-54-478-7743 Fax : +82-54-478-7769

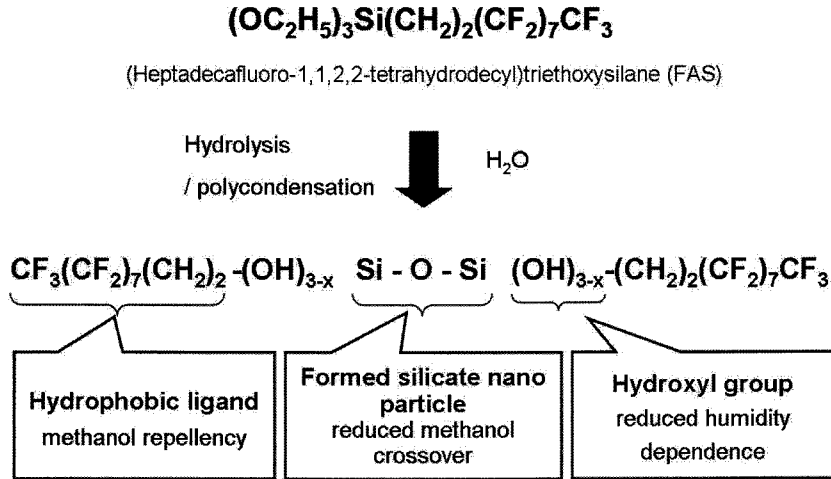


Fig. 1. Suggested chemical reaction and properties of the FAS additive.

DMFC 성능 증가의 긍정적인 효과를 나타내었으나 고농도 메탄올 연료 적용 시에는 여전히 심각한 전위차의 감소를 나타내며 게다가 silica의 투입량에 비례하여 프로톤 전도도가 급속히 저하하는 문제점이 지적되고 있다. Jung 등<sup>8)</sup>은 tetraethoxysilane(TEOS)을 사용하여 졸-겔법을 통해 Nafion/silica on oxide hybrid 막을 제조하여 DMFC에 응용한 결과, 100°C 이하의 실사용 온도영역에서 Nafion 막 중에 침투한 silica에 의한 프로톤 전도성의 저하현상을 보고하였다.

본 연구에서는 메탄올 크로스오버 현상을 감소시키기 위해 직접 메탄올 연료전지의 전해질 막으로 일반적으로 사용되는 Dupont사의 Nafion<sup>®</sup> 112 막을 모재로 기존의 연구에서 silica의 침투원료로 사용되어 오던 silicon-alkoxide계열 대신에, 강한 발수성 작용기를 가지는 FAS(fluoroalkylsilane)계열의 (Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)triethoxysilane<sup>9)</sup>를 졸-겔법을 이용해 합성하여 FAS/Nafion 복합막을 제조하였다. FAS는 Nafion<sup>®</sup> 막 내부의 ion cluster와 같은 빈 공간에 우선적으로 침투하여 가수분해 및 중축합반응을 거쳐 FAS로부터 유도된 silicate 나노입자를 형성시킴으로써, 무기재료의 안정성과 유기재료의 기능성을 함께 갖춘 무기-유기 나노복합체가 제조된다. 침투한 FAS 용액의 기본 반응과 형성되는 작용기의 특성을 Fig. 1에서 나타내었다. Nafion<sup>®</sup> 막의 ion cluster 내에 형성된 silicate 나노입자는 고체 입자 자체로 ion cluster 내부 공간을 부분적으로 막음으로써 공기극으로의 메탄올 이동을 억제하는 장애물로 작용한다. 동시에 나노입자 표면에 강력한 발수성 작용기를 유지함으로써 메탄올의 이동을 더욱 효과적으로 저하시키며, 나노입자 표면에 생성된 hydroxyl group 즉, silanol(Si-OH) 작용기는 저습도 환경에서도 막의 건조를 방지하는 역할을 하기 때문에 100°C 이상의 고온 환경에서 사용할 수 있는 가능성을 확보할 수 있다. 본 연구에서는 제조된 복합막의 미

세구조 및 결합구조, 용매 함유율(solvent uptake)과 막 팽창률(membrane expansion rate) 등을 측정하였으며, 상대습도 변화에 따른 이온 전도도 변화를 측정하여 막의 습도의존성을 확인하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 복합 전해질 막의 제조

Nafion<sup>®</sup> 112 막은 보관을 목적으로 일반적으로 Na<sup>+</sup>의 형태로 공급되므로 불순물 제거 및 이온 전도도 향상을 위해 H<sup>+</sup>를 갖는 술폰산기(-SO<sub>3</sub>H)로 변환시켜주는 전처리 과정이 필요하다. 먼저 90°C의 5 wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 수용액에서

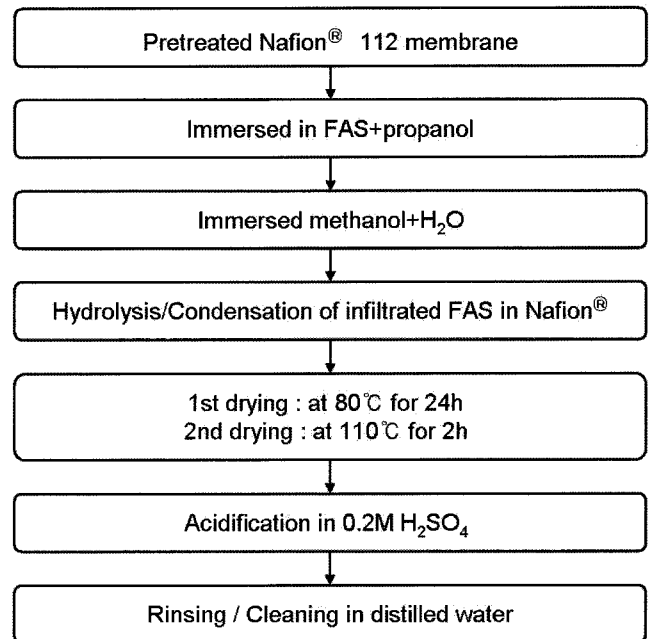


Fig. 2. Flow diagram for the preparation of the FAS/Nafion composite membrane.

1시간 동안 처리 후 증류수로 세척하고 90°C의 증류수에서 1시간 동안 처리한 후 다시 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액으로 90°C에서 1시간 동안 처리하고 증류수로 행군 후 마지막으로 90°C의 증류수에서 1시간 동안 세척하였다.<sup>10,11)</sup> FAS/Nafion 복합 전해질 막의 제조의 전체적인 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. FAS 희석 용액으로써 1:5 (v/v)의 (hepta-decafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)triethoxysilane (GELEST, INC.) : propanol 용액에 전처리된 Nafion<sup>®</sup> 112 막을 상온에서 12시간 동안 담근 후 상온에서 1:2 (v/v)의 water: methanol 수용액에 다시 3시간 동안 담귀 Nafion<sup>®</sup> 막 내부의 ion cluster로 스며든 FAS가 가수분해 및 중축합반응을 통해 소수성의 silicate 나노입자를 형성시키도록 하였다. 그 다음 80°C에서 24시간 동안 1차 건조 후 110°C에서 2시간 동안 2차 건조시키고 0.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 1시간 동안 산성화시킨 다음 마지막으로 초음파 세척을 하여 50°C 건조 상태에서 보관하였다.<sup>8)</sup> 제조된 FAS/Nafion 복합 전해질 막의 FAS 함유량은 21.44 wt%였으며, 복합 막과의 특성 비교를 위해 전처리 후 FAS를 함침시키지 않은 Nafion<sup>®</sup> 112 막을 특성비교 실험에 사용하였다.

## 2.2. 복합 전해질 막의 특성평가

제조한 FAS/Nafion 복합막을 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy, JSM-6500F, JEOL Ltd.) 및 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, INCA Energy, OXFORD)를 통해 복합막 단면에서의 Si(silicon) 원소 분포를 측정함으로써 FAS로부터 유도된 silicate 입자의 분포 정도를 확인하였고, FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectrometer, VERTEX-70, ERUKER OPTICS)을 이용하여 Nafion<sup>®</sup> 112 막과 FAS/Nafion 복합막 내의 분자구조 및 결합구조를 확인하였다. 막 표면의 발수성 정도를 확인하기 위한 접촉각측정은 Contact Angle Meter (DM 700, Kyowa Interface Science Co. Ltd.)를 사용하여 측정하였다. 고분자 전해질 막은 전하를 띤 친수성 작용기(-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>·H<sup>+</sup>)가 고분자에 고정되어 있기 때문에, 막이 용액 내에 있을 때는 삼투현상에 의해 막이 부풀어 오르는 현상이 생긴다. 이때 용액은 막 내부의 간극(interstitial phase)에 존재하므로 기존의 Nafion<sup>®</sup> 112 막과 FAS/Nafion 복합막의 용매 함유율 및 막 팽창률을 측정함으로써 메탄올 침투 정도를 구할 수 있다. 용매 함유율 및 막 팽창률 측정 시, 사용한 용액은 증류수(초순수)와 일반적으로 직접 메탄올 연료전지에서 메탄올 크로스오버를 최소화하는 메탄올 농도인 1.56 M(5 wt%) 메탄올 수용액<sup>12)</sup> 그리고 메탄올과 증류수의 이론적 반응비인 20 M(50 mol%) 메탄올 수용액을 사용하였다. 먼저 각 용액에 대한 막의 용매 함유율 차이를 확인하기 위해 전처리한 Nafion<sup>®</sup> 112 막과 복합막을 각각 용액에 담귀 일정한 시간 간격으로 팽창된 막의 무게( $W_{wet}$ )와 측정 전 70°C 건조기에서 24시

간 이상 건조시킨 건조 상태에서의 막 무게( $W_{dry}$ )를 측정하여 다음 식에 의해 용매 함유율(solvent uptake)을 계산하였다.

$$\text{Solvent uptake (\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100$$

여기서,  $W_{wet}$ 는 팽창된 상태에서의 막 무게이고  $W_{dry}$ 는 건조 상태에서의 막 무게이다. 막 팽창률 역시 동일한 방법으로 측정하였으며 각 용액에 대해 일정한 시간 간격으로 팽창된 막의 면적( $A_{wet}$ )을 측정하여 다음 식에 의해 막 팽창률(membrane expansion rate)을 계산하였다.

$$\text{Expansion rate (\%)} = \frac{A_{wet} - A_{dry}}{A_{dry}} \times 100$$

여기서,  $A_{wet}$ 는 팽창된 상태에서의 막 면적이고  $A_{dry}$ 는 건조 상태에서의 막 면적이다. 막의 이온전도도가 상대습도 변화에 따라 변화하는 정도 즉, 이온전도도의 습도의존성은 Nafion<sup>®</sup> 112 막과 제조한 FAS/Nafion 복합막의 이온전도도를 70°C로 온도를 고정시킨 상태에서 상대습도를 변화시켜 측정하였다. 이온전도도는 AC Impedance analyzer(Solartron, SI 1287, SI 1260, ULVAC KIKO Inc.)를 이용하여 막을 중심으로 양단을 백금 전극으로 고정시켜 0.1~10<sup>7</sup> Hz의 주파수 범위와 10 mV의 가전압 조건에서 막 길이방향으로의 저항 값을 Nyquist plot으로부터 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Nafion<sup>®</sup> 112 막과 제조한 FAS/Nafion 복합막의 단면 SEM 이미지와 EDS 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

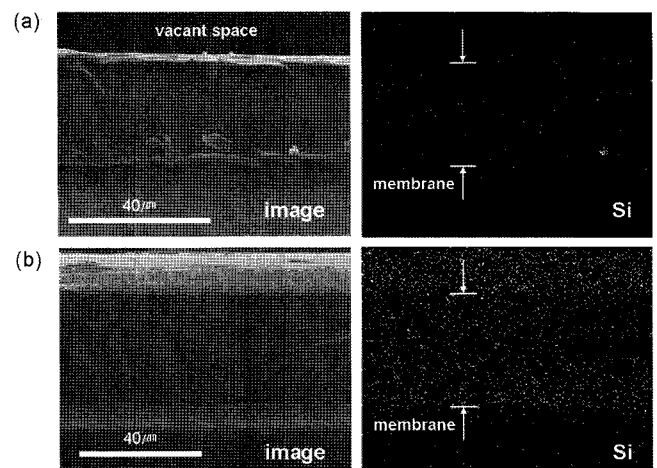


Fig. 3. SEM images and EDS mapping images for the element Si (represented by white dots) of the membranes cross-section (a) Nafion<sup>®</sup> membrane, (b) FAS/Nafion composite membrane (FAS content = 21.44 wt%).

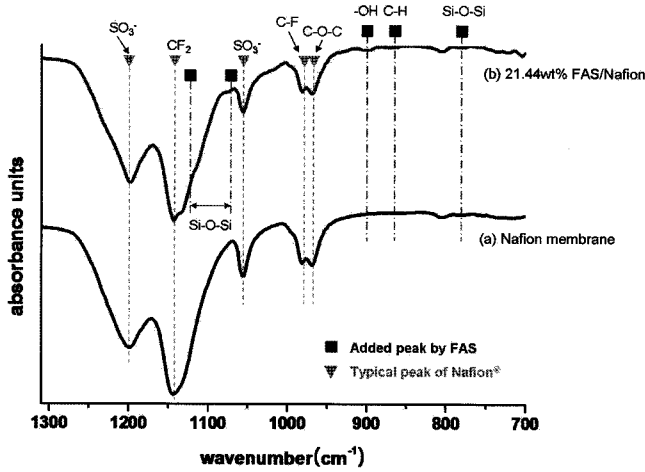


Fig. 4. FT-IR spectra of Nafion<sup>®</sup> membrane and FAS/Nafion composite membrane.

FAS의 구성 원소는 Si, O, C, H, F이고 Nafion<sup>®</sup> 막은 C, F, O, S, H 원소들로 이루어져 있다. 이들 가운데 중첩되는 원소를 제외하면 FAS의 구성원소인 Si 원소가 남게 되고, 이 Si 원소에 대해 mapping을 함으로써 FAS로부터 유도된 입자가 막 내에 균일하게 형성되었는지의 여부를 알 수 있다. 결과적으로 Si 원소가 막의 어느 특정 부위에 편재되어 있지 않고 막 단면 전체에 걸쳐 균일하게 분포되어 있는 것으로 보아, 이는 Nafion<sup>®</sup> 막 내부에 존재하는 직경 1 nm 크기의 channel로 연결된 직경 4 nm 크기의 ion cluster<sup>13)</sup> 내에 FAS로부터 유도된 silicate 나노 입자가 성공적으로 석출된 결과로 보여 진다. 따라서 수소이온(H<sup>+</sup>) 이동에 필수조건인 수분의 이동통로인 동시에 연료극 연료인 메탄올의 이동통로인 ion cluster 내에 석출된 입자가 장애물 역할을 함으로써 메탄올 크로스오버 감소에 기여한 것으로 생각된다.

Fig. 4는 Nafion<sup>®</sup> 112 막과 FAS/Nafion 복합막의 FT-IR 스펙트럼 분석결과이다. 1200, 1147, 1060, 980, 970 cm<sup>-1</sup> 위치의 peak들은 Nafion<sup>®</sup> 막에서 나타나는 전형적인 peak<sup>14)</sup>로 FAS/Nafion 복합막에서도 동일하게 나타났다. 이외에 FAS를 첨가함으로써 생성되는 추가적인 peak들은 Nafion<sup>®</sup> 막에서는 발견되지 않고, FAS/Nafion 복합막에서만 측정되었다. 780 cm<sup>-1</sup> 위치<sup>15)</sup>와 1060~1120 cm<sup>-1</sup> 위치<sup>16,17)</sup>에서 나타난 siloxane(Si-O-Si) 신축 진동 peak를 통해 복합막 내의 silicate 입자의 존재를 확인할 수 있으며, 870 cm<sup>-1</sup> 위치<sup>8)</sup>에서 나타난 C-H 결합기 역시 FAS에서 얻어질 수 있는 peak이다. 900 cm<sup>-1</sup> 위치<sup>16)</sup>에서 FAS의 alkyl group (-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)의 가수분해 후 생성되는 hydroxyl group(-OH)이 확인되므로 이는 막 내에서 물 분자(H<sub>2</sub>O)와 쉽게 결합해 저습도 조건에서도 막의 습도를 유지시켜 주는 역할을 할 것으로 예상된다.

Fig. 5는 막 표면의 발수성 정도를 확인하기 위해 초순

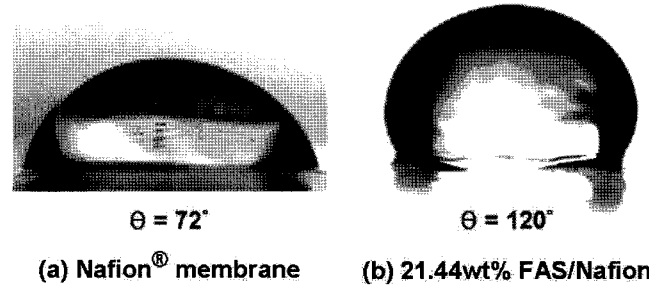
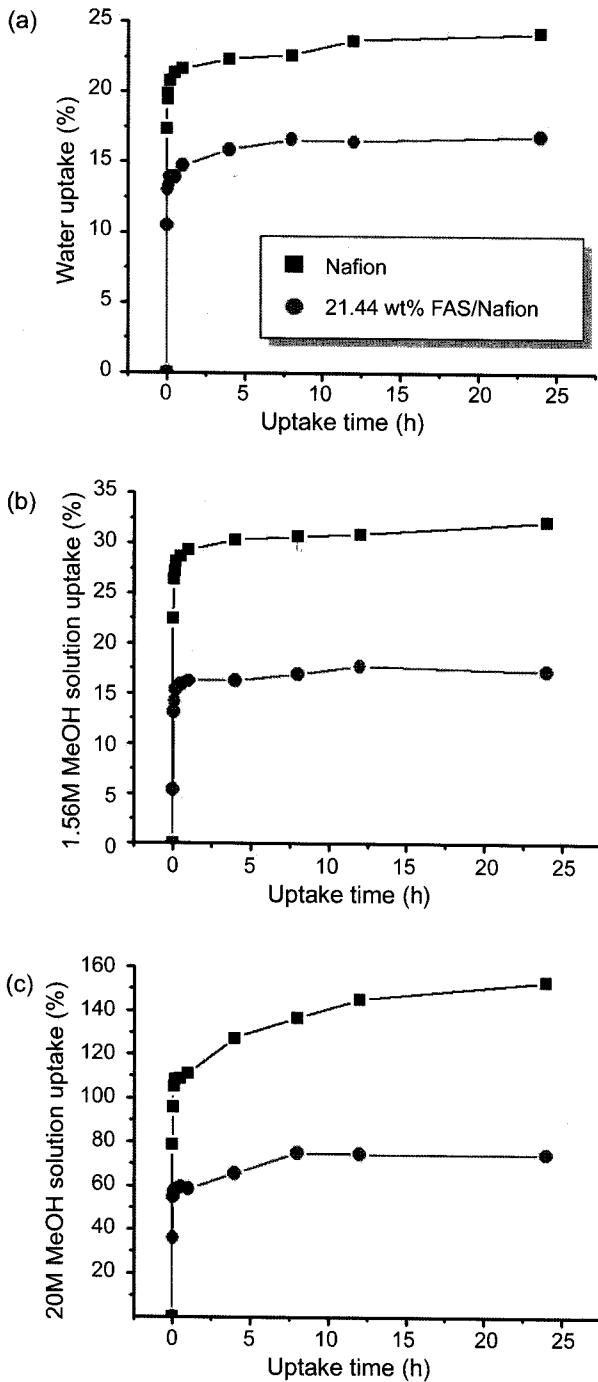


Fig. 5. Contact angles of membranes measured by water droplet.

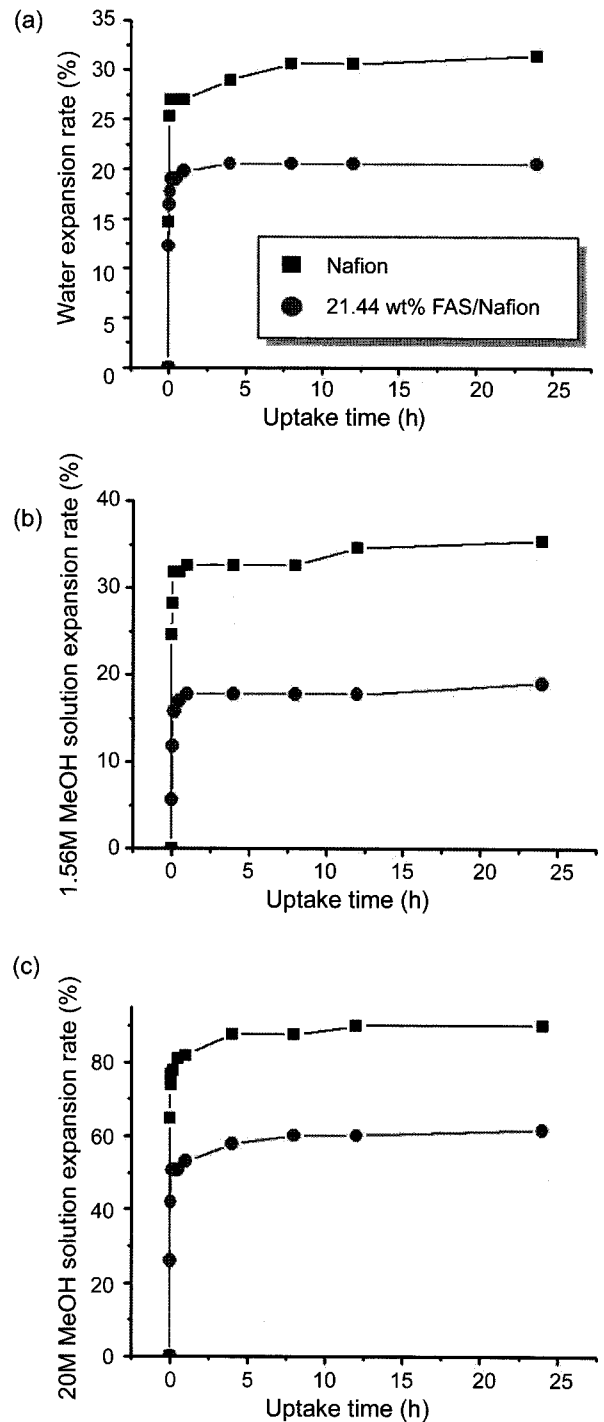
수를 적하하고 30초가 경과한 후의 막 표면을 관찰한 접촉각 측정 결과이다. 일반적으로 접촉각이 0°<θ<90°이면 그 표면은 친수성(hydrophilic)이며, θ>90°이면 소수성(hydrophobic) 특성을 갖는다. Nafion<sup>®</sup>막의 접촉각은 72°로 그 표면이 친수성인데 반해 FAS/Nafion 복합막의 경우는 접촉각이 120°로 높은 수치를 가지므로 발수성이 크게 증가되어 있음을 알 수 있다. 따라서 복합막 표면의 발수성질은 메탄올의 투과를 막 내부에서 뿐만 아니라 표면에서도 저하시키는 결과를 얻을 것으로 추측된다. 하지만 직접 메탄올 연료전지 운용특성평가를 위해, MEA 제조 시 전해질 막과 전극을 서로 접촉할 때 고온, 고압만으로는 접착이 되지 않으므로 ‘바인더(또는 ionomer)’라고 하는 일종의 접촉용액이 사용된다. Nafion 전해질의 경우 전극과 접촉시키기 위해 5 wt% Nafion solution을 바인더로 사용하여 전해질 막과 전극 사이의 계면저항을 최소화해야 한다. 이는 전해질 막과 바인더가 동일 물질이기 때문에 가능한 것으로 FAS/Nafion 복합막 표면의 발수 특성은 메탄올의 투과를 감소시키는데 기여를 하겠지만 Nafion 고분자 바인더와는 잘 섞이려 하지 않을 것이다. 따라서 Nafion solution을 바인더로 사용하여 MEA를 제조할 경우, 복합 전해질 막과 전극 사이의 계면저항에 의해 Nafion<sup>®</sup> 전해질 막에 비해 전지 성능이 상당히 저하될 것으로 추측되므로 바인더로 다른 용액을 사용하여 계면저항을 최소화하는 추가적인 공정의 개발이 필요할 것으로 사료된다.

Nafion<sup>®</sup> 112 막과 제조한 FAS/Nafion 복합막의 uptake 시간에 따른 용매 함유율을 증류수(초순수) 및 메탄올 수용액에 대해 측정하였다. Fig. 6에서 Nafion<sup>®</sup> 막과 FAS/Nafion 복합막 모두 시간이 경과됨에 따라 함유율이 급격히 증가하며 1시간 이후에서는 그 변화량이 미비했다. 전체적으로 각각의 용매에 대한 막의 용매 함유율은 Nafion<sup>®</sup> 막에 비해 FAS/Nafion 복합막이 모두 낮은 값을 가졌고, 메탄올 농도가 증가함에 따라 더 높은 함유율을 얻었으며 Nafion<sup>®</sup> 막과 복합막 간의 함유율 차이가 뚜렷이 나타났다. Nafion<sup>®</sup> 막의 초기 함유율 값은 증류수에 대해 17.35%로, FAS/Nafion 복합막이 0.6배나 낮은 초기 함유



**Fig. 6.** Solvent uptake of Nafion<sup>®</sup> membrane by incorporation of FAS in (a) water, (b) 1.56 M methanol solution, (c) 20 M methanol solution.

을 가진다. 1.56 M 메탄올 수용액에 대한 Nafion<sup>®</sup> 막의 초기 함유율은 22.45%이며 복합막은 그보다 0.24배 낮아졌다. 마지막으로 20 M 메탄올 수용액에 대해서는 Nafion<sup>®</sup> 막이 78.74%인데 반해 복합막은 0.46배 낮은 함유율을 가졌다. 또한 함침한 후 24시간이 지나 함유율이 안정화된 후에 비교한 결과 역시 Nafion<sup>®</sup> 막에 비해



**Fig. 7.** Membrane expansion rate of Nafion<sup>®</sup> membrane by incorporation of FAS in (a) water, (b) 1.56 M methanol solution, (c) 20 M methanol solution.

FAS/Nafion 복합막이 각각의 용매에 대해 더 낮은 용매 함유율을 가졌다. 이와 같은 결과의 이유는 첫째 ion cluster 내부에 석출된 FAS의 발수성 작용기를 가지는 silicate 나노입자의 메탄올에 대한 소수성질 때문이며, 둘째는 석출된 소수성의 silicate 나노입자가 cluster 공간을

부분적으로 막음으로써 메탄올의 이동을 저해하는 장애물 역할을 하기 때문으로 추측된다.

Fig. 7은 Nafion<sup>®</sup> 112 막과 FAS/Nafion 복합막의 증류수(초순수), 1.56 M 메탄올 수용액, 20 M 메탄올 수용액과 같은 각각의 용액에 대해 시간 변화에 따른 막 면적의 변화 즉, 막 팽창률 측정 결과로 앞서 언급한 용매 함유율과 비슷한 경향을 보인다. Nafion<sup>®</sup> 막의 초기 팽창률은 각 용매에 대해 각각 14.67%, 24.67%, 74.32%의 팽창률을 가지며, 21.44 wt%의 FAS 함침량을 가지는 FAS/Nafion 복합막 경우에는 Nafion<sup>®</sup> 막에 비해 증류수에 대해선 0.85배, 1.56 M 메탄올 수용액에 대해선 0.23배, 20 M 메탄올 수용액에 대해선 0.35배 낮은 초기 팽창률을 가졌다. 이러한 막 팽창률의 차이는 함침 시간이 5분 이상이 되면 더욱 뚜렷해지고, 메탄올의 농도가 증가함에 따라서 그 차이가 분명해진다. 또한 FAS/Nafion 복합 전해질 막은 Nafion<sup>®</sup> 막에 비해 각 용매에 대해 낮은 막 팽창률을 가진다. 이와 같은 결과를 통해 Nafion<sup>®</sup> 막에 FAS의 첨가에 따른 메탄올 투과도의 저하효과가 증명되었다.

Nafion<sup>®</sup> 112 막과 FAS/Nafion 복합막에 대한 이온 전도도의 습도 의존성 측정 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 70°C, 상대습도 99%에서 측정된 Nafion<sup>®</sup> 112 막의 이온전도도는 0.0981 S/cm로 가습조건 하에서 일반적인 Nafion<sup>®</sup> 막 이온전도도 값인 0.1 S/cm에 상응하는 값을 얻었다. 먼저 높은 상대습도에서 Nafion<sup>®</sup> 막은 높은 이온전도도 값을 가지는 반면 FAS를 합성시킨 FAS/Nafion 복합막의 경우는 낮은 이온전도도 값을 나타냈다. Nafion<sup>®</sup> 막 내부에 존재하는 ion cluster는 이온 전도 통로 뿐 아니라 메탄올의 이동 통로도 작용하는 것으로 보고되고 있다.<sup>18)</sup> 따라서 cluster 내부에 석출된 소수성의 silicate 나노입자가 메탄올 이동에 대해 장애물의 역할을 함으로써 메탄올 투

과도는 감소하는 효과가 있으나, 동시에 이온의 이동을 저해하기 때문에 FAS/Nafion 복합막의 이온전도도가 감소한 것으로 보인다. 직접 메탄올 연료전지의 전해질 막으로서의 적용을 위해 이러한 이온전도도 감소 문제는 차후 새로운 복합막의 제조를 통해 높은 이온 전도성을 유지하면서 동시에 낮은 메탄올 투과도를 갖도록 개선해야 할 과제라 생각된다. 하지만 상대습도에 따른 각 전해질 막의 이온전도도 변화 즉, 이온전도도의 습도의존성은 Nafion<sup>®</sup> 막보다 FAS/Nafion 복합막이 더 낮으며, 상대습도가 50%일 때를 기준으로 이보다 낮은 습도조건에서 Nafion<sup>®</sup> 막보다 우수한 이온전도도 값을 가진다. 이는 ion cluster 내에 형성된 FAS로부터 유도된 나노입자의 특성 때문으로 생각된다. 즉, 나노입자는 소수성 작용기 외에도 FAS의 alkyl group(-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)의 가수분해 후 생성되는 hydroxyl group(-OH) 즉, silanol(Si-OH)기를 가지므로 이 hydroxyl기들이 물 분자(H<sub>2</sub>O)와 쉽게 결합해 저습도 조건에서도 막의 습도를 유지시켜 주는 역할을 하는 것이다. 따라서 기존의 Nafion<sup>®</sup> 막이 물의 함량에 따라 이온전도도가 큰 영향을 받기 때문에 막이 건조되지 않고 물을 항상 함유할 수 있도록 80°C 이하의 온도에서 사용해야 하는 한계를 극복하고 100°C 이상의 고온 환경에서도 사용할 수 있는 가능성을 확보하였다.

4. 결 론

직접 메탄올 연료전지의 메탄올 크로스오버 현상을 감소시키기 위해 일반적으로 사용되는 전해질 막인 Nafion<sup>®</sup> 112 막을 모재로 하여 발수성 작용기를 가지는 silane인 FAS를 sol-gel법을 통해 Nafion<sup>®</sup> 막 내부에 함침시켜 FAS/Nafion 유기-무기 복합 전해질 막을 제조하였다. 막의 미세구조 분석 결과 FAS로부터 유도된 silicate 나노 입자가 막 전체에 걸쳐 균일하게 석출되었음을 확인할 수 있었다. 증류수, 1.56 M(5 wt%) 메탄올 수용액, 20 M(50 mol%) 메탄올 수용액의 용매 함유율 및 막 팽창률 측정 결과, 모든 용액에서 제조된 FAS/Nafion 복합막은 Nafion<sup>®</sup> 112 막에 비해 매우 낮은 값을 나타내었다. 이는 Nafion<sup>®</sup> 막의 ion cluster 내부에 석출된 silicate 나노입자가 고체 입자 자체로 cluster 공간을 부분적으로 막음으로써 메탄올의 이동을 저해하는 장벽으로 작용함과 동시에 입자 표면에 FAS의 발수성 작용기를 유지함으로써 소수 특성이 메탄올 투과에 대해 더 큰 저항성을 가졌기 때문이다. 또한 상대습도 50% 이하의 저습도 조건에서 복합막의 이온 전도도가 유지된 것은 silicate 나노입자 표면에 hydroxyl group 즉, silanol(Si-OH) 작용기가 존재하여 막의 습도의존성을 감소시킨 것이다. 결과적으로 고온(>100°C) 특성 증진 및 메탄올 투과를 효과적으로 제어하였다. 하지만 FAS를 첨가한 FAS/Nafion 복합 전해질 막의 이온

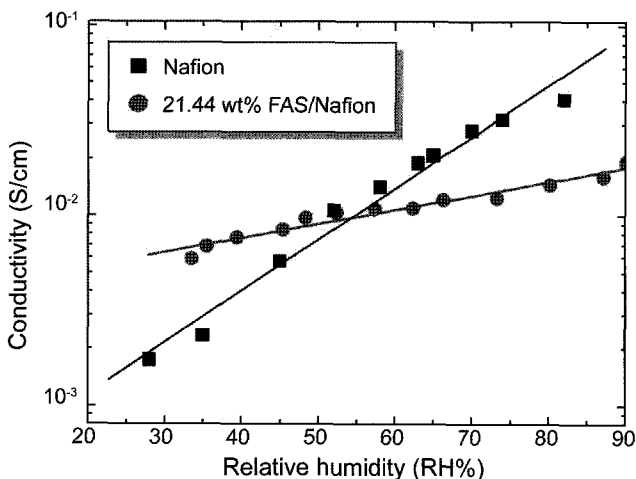


Fig. 8. Conductivity of Naifon<sup>®</sup> membrane and FAS/Nafion composite membrane under different relative humidity at 70±1°C.

전도도가 고습도 조건에서 Nafion<sup>®</sup> 막보다 낮은 것은 cluster 내에 석출된 silicate 나노입자가 메탄올 이동을 억제함과 동시에 수소이온 전도를 저해하기 때문인 것으로 이들 문제점은 FAS 희석용액의 조성 조절을 통해 최적의 FAS 함침량을 확인하고, 고 프로톤 전도성 물질의 추가적인 결합에 의해 해결되어야 할 것이다.

### Acknowledgment

이 연구는 금오공과대학교 연구비 지원(2005-104-067)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. B. R. Rauhe, Jr., F. R. McLarnon, and E. J. Cairns, "Direct Anodic Oxidation of Methanol on Supported Platinum/Ruthenium Catalyst in Aqueous Cesium Carbonate," *J. Electrochem. Soc.*, **142** [4] 1073-84 (1995).
2. K. Strasser, "Mobile Fuel Cell Development at Siemens," *J. Power Sources*, **37** [1-2] 209-19 (1992).
3. C. Pu, W. Huang, K.L. Ley, and E.S. Smotkin, "A Methanol Impermeable Proton Conducting Composite Electrolyte System," *J. Electrochem. Soc.*, **142** [7] L119-20 (1995).
4. G. T. Burstein, C. J. Barnett, A. R. Kucernak, and K. R. Williams, "Aspects of the Anodic Oxidation of Methanol," *Catal. Today*, **38** [4] 425-37 (1997).
5. R. Parsons and T. Vandernoot, "The Oxidation of Small Organic Molecules A Survey of Recent Fuel Cell Related Research," *J. Electroanal. Chem.*, **257** [1-2] 9-45 (1988).
6. M. K. Ravikumar and A. K. Shukla, "Effect of Methanol Crossover in a Liquid-Feed Polymer-Electrolyte Direct Methanol Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc.*, **143** [8] 2601-06 (1996).
7. A. Heinzl and V. M. Barragan, "A Review of the State-of-the-art of the Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cells," *J. Power Sources*, **84** [1] 70-4 (1999).
8. D. H. Jung, S. Y. Cho, D. H. Peck, D. R. Shin, and J. S. Kim, "Performance Evaluation of a Nafion/silicon Oxide Hybrid Membrane for Direct Methanol Fuel Cell," *J. Power Sources*, **106** [1] 173-77 (2002).
9. T. Oota et al, Jpn. Kokai JP 06,293,782, 1993; CA 112: 136317d, (1995).
10. M. C. Wintersgill and J. J. Fontanella, "Complex Impedance Measurements on Nafion," *Electrochimica Acta*, **43** [10-11] 1533-38 (1998).
11. O. J. Murphy, G. Duncan, and D. J. Manko, "High Power Density Proton-exchange Membrane Fuel Cells," *J. of Power Sources*, **47** [3] 353-68 (1994).
12. J. Larminie and A. Discks, "Fuel Cell Systems Explained"; 2/e pp. 183-195,, Ed. by John Wiley & Sons, Ltd., England, 2003.
13. T. D. Gierke, G. E. Munn, and F. C. Wilson, "The Morphology in Nafion Perfluorinated Membrane Products, as Determined by Wide- and Small-angle X-ray Studies," *J. Polym. Sci.*, **19** [11] 1687-704 (1981).
14. M. Ludvigsson, J. Lindgren, and J. Tegenfeldt, "FTIR Study of Water in Cast Nafion Films," *Electrochem. Acta*, **45** [14] 2267-71 (2000).
15. C.-Y. Chen, J. I. Garnica-Uodriguez, M. C. Duke, R. F. Dallla Costa, A. L. Dicks, and J. C. Diniz da Costa, "Nafion/polyaniline/silica Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Application," *J. of Power Sources*, **166** [2], 324-30 (2007).
16. M. Nandi, N. K. Mal, and A. Bhaumik, "Novel Polyether-inorganic Hybrid Mesoporous Silica Synthesized through in Situ Incorporation of Organic Functionality," *J. of Non-crystalline Solids*, **352** [50-51] 5408-12 (2006).
17. K. A. Mauritz, "Organic-inorganic Hybrid Materials: Perfluorinated Ionomers as Sol-gel Polymerization Templates for Inorganic Alkoxides," *Mater. Sci. Eng.*, **6** [2-3] 121 (1998).
18. B. S. Pivovar, Y. Wang, and E. L. Cussler, "Pervaporation Membranes in Direct Methanol Fuel Cells," *J. Membr. Sci.*, **154** [2] 155-62 (1999).