

고농도의 Silica Nanoparticle을 함유한 Silica/polymer 나노복합체 : 실리카 표면 특성에 따른 수소이온 전도성 및 수팽윤도 변화

김주영 · 김승진* · 나재식**.†

강원대학교 공학대학 신소재공학과, *한국건설자재시험연구원 신뢰성평가센터, **광운대학교 화학공학과
(2010년 4월 22일 접수, 2010년 7월 28일 채택)

Silica/polymer Nanocomposite Containing High Silica Nanoparticle Content : Change in Proton Conduction and Water Swelling with Surface Property of Silica Nanoparticles

Ju Young Kim, Seung Jin Kim*, and Jae Sik Na**.*.†

Department of Advanced Materials Engineering, College of Engineering, Kangwon National University, Gangwon-Do 245-711, Korea

*Reliability Assessment Center, Korea Institute of Construction Materials, Kyungki-Do 443-270, Korea

**Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received April 22, 2010; Accepted July 28, 2010)

Solvent-casting 공정을 통해서 제조되는 전형적인 Proton Exchange Membrane (PEM)과는 달리, 일종의 Bulk-Molding Compounds (BMC) Process와 유사한 공정을 사용하여 실리카 나노 입자들이 나노 크기로 분산된 PEM을 제조하였다. 즉, 반응성 분산제인 Urethane Acrylate Nonionmer (UAN)와 Styrene, Styrene Sulfonic Acid (NaSS), 실리카 나노입자를 Dimethyl Sulfoxide (DMSO) 단일 용매에 혼합시키고 라디칼 개시제 존재 하에서 Mold내에서 공중합을 수행하면, 표면 특성이 각기 다른 실리카 나노 입자들이 나노 크기로 분산된 Poly(urethane acrylate-styrene-styrene sulfonic acid) random copolymer Membrane 즉 일종의 실리카/고분자 Nanocomposite Membrane이 제조될 수 있었다. 실리카 나노 입자들의 Membrane에서의 분산성은 TEM을 이용하여서 확인할 수 있었다. 제조된 Membrane은 분산된 실리카 나노입자들의 표면 특성에 따라서 각기 다른 수팽윤도 및 수소이온전도도 변화 거동을 나타내었다. Membrane에 친수성 실리카 나노 입자들이 분산된 경우에는, Membrane의 수팽윤도가 다소 증가되었지만 거의 일정한 수소 이온 전도도를 나타내었다. 그러나 Membrane의 메탄올 투과도는 상대적으로 크게 감소되었다. 반면에 Membrane에 분산된 소수성 실리카 나노 입자들이 분산된 경우에는, 수팽윤도는 크게 감소되었지만 수소 이온전도도는 거의 변화하지 않았다. 즉 소수성 실리카 나노입자들은 소수성 도메인에 분산되어서 친수성 도메인이 팽윤되는 것을 억제시키지만 수소 이온전도성에는 영향을 미치지 않기 때문이다. 따라서 membrane의 수팽윤도와 수소이온전도성을 실리카 나노 입자들의 표면 특성을 이용하여서 자유로이 조절이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 흥미로운 것은 실리카 나노 입자를 membrane에 분산시키는 것만으로도 수소 이온 전도성을 유지시키면서 수팽윤도를 현저하게 저하시킬 수 있다는 것이다.

A new one-shot process was employed to fabricate proton exchange membranes (PEMs) over conventional solvent-casting process. Here, PEMs containing nano-dispersed silica nanoparticles were fabricated using one-shot process similar to the bulk-molding compounds (BMC). Different components such as reactive dispersant, urethane acrylate nonionmer (UAN), styrene, styrene sulfuric acid and silica nano particles were dissolved in a single solvent dimethyl sulfoxide (DMSO) followed by copolymerization within a mold in the presence of radical initiator. We have successfully studied the water-swelling and proton conductivity of obtained nanocomposite membranes which are strongly depended on the surface property of dispersed silica nano particles. In case of dispersion of hydrophilic silica nanoparticles, the nanocomposite membranes exhibited an increase in water-swelling and a decrease in methanol permeability with almost unchanged proton conductivity compared to neat polymeric membrane. The reverse observations were achieved for hydrophobic silica nanoparticles. Hence, hydrophilic and hydrophobic silica nanoparticles were effectively dispersed in hydrophilic and hydrophobic medium respectively. Hydrophobic silica nanoparticles dispersed in hydrophobic domains of PEMs largely suppressed swelling of hydrophilic domains by absorbing water without interrupting proton conduction occurred in hydrophilic membrane. Consequently, proton conductivity and water-swelling could be freely controlled by simply dispersing silica nanoparticles within the membrane.

Keywords: silica nanoparticles, nanocomposites, water swelling, proton conductivity

† 교신저자 (e-mail: najaesik@kw.ac.kr)

1. 서 론

최근 나노 입자를 이용한 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중에서도 고분자 분야에서는 무기 나노 입자들을 고분자에 나노 크기로 분산시켜서 고분자의 기계적 물성이나 내열성을 증가시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이러한 목적으로 주로 사용되는 무기 나노 입자들 중에서 가장 널리 사용되고 있는 무기 나노 입자는 실리카 나노 입자와 Clay 나노 입자들이다. 그러나 무기 나노 입자들은 본질적으로 유기 고분자와 상용성이 없기 때문에 무기 나노 입자들을 고분자 내에 나노 크기로 분산시키기 위해서, 무기 나노 입자의 표면에 유기물을 화학적으로 결합시키거나 분산제를 사용하는 공정이 가장 널리 사용되고 있다[1,2].

양자교환막(PEM, proton exchange membrane)은 Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)이나 Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)의 가장 핵심적인 부품으로 높은 화학적 안정성, 내열성, 수소 이온 전도성을 가지고 있어야 할 뿐만 아니라 발생하는 기체, 연료 등의 전극간 이동을 적절하게 억제할 수 있어야 한다. 이러한 물성을 얻기 위하여 최근 실리카 나노 입자들과 같은 무기 나노 입자들이 고분자 Membrane에 분산된 일종의 Nanocomposite 형태의 Membrane들이 PEM으로 연구되고 있다[3-7]. 본 연구진은 이전의 연구 논문에서 실리카 나노입자를 나노 크기로 분산시키면서 비닐기를 가지는 단량체들과 라디칼 공중합을 할 수 있는 반응성 분산제인 양친성 반응성 올리고머를 사용하여서 내열성 및 메탄올 투과도 등이 개선된 Nanocomposite 형태의 Proton Exchange Membrane (PEM)을 제조하는 공정을 보고하였다[8,9].

대부분의 PEM은 용매에 일정 농도로 용해시킨 후, 주형공정을 통해서 제조되는 것이 일반적이지만, 본 연구진은 반응성 분산제인 Urethane Acrylate Nonionomer (UAN)과 소수성 단량체인 Styrene, Sulfonic Acid기를 함유한 단량체인 Styrene Sulfonic Acid (NaSS)을 DMSO 단일 용매에 용해시키고 Bulk Mold Casting (BMC) Process와 유사한 One-shot 공정으로 수소 이온전도성을 가지면서 Nanophase-separated 구조를 가지고 있는 새로운 형태의 PEM을 제조하는 공정을 개발하고 그 결과를 보고하였다. UAN은 Polyethylene Oxide-based 친수성 세그먼트와 Polypropylene Oxide-based 소수성 세그먼트를 가지고 있으면서 반응성 비닐기를 가지고 있는 올리고머이다. 따라서 UAN은 계면활성제와 같은 양친성(Amphiphilicity)을 가지고 있으므로 서로 상용성이 전혀 없는 Styrene, NaSS이 단일 용매인 DMSO에서 공중합이 가능하게 하는 역할을 하면서 이 단량체들과 공중합되어서 Poly (urethane acrylate-styrene-styrene sulfonic acid) random 공중합체를 형성할 수 있다. 이 공중합체는 친수성 도메인이 소수성 도메인에 분산된 형태의 Nano-phase Separated 구조를 가지고 있었다.

본 연구에서는 이러한 Nano-phase Separated 구조를 가지고 있는 PEM에 서로 다른 표면 특성을 가지고 있는 두 가지 종류의 실리카 나노 입자들을 분산시켜서 실리카 나노 입자의 표면 특성이 실리카 나노 입자들의 PEM에서의 분산성에 미치는 영향, PEM의 수평윤도와 수소 이온 전도성에 미치는 영향을 보고하려고 한다. 이를 위하여 우선 실리카 나노 입자가 나노 크기로 분산된 PEM제조에 대한 내용을 서술하고 이후 실리카 나노 입자의 표면 특성, 첨가량에 따른 PEM의 수평윤도, 수소 이온 전도도, 메탄올 투과도 변화에 대한 결과를 서술하여서 이들 변화 인자와 물성과 상호관계를 기술하였다.

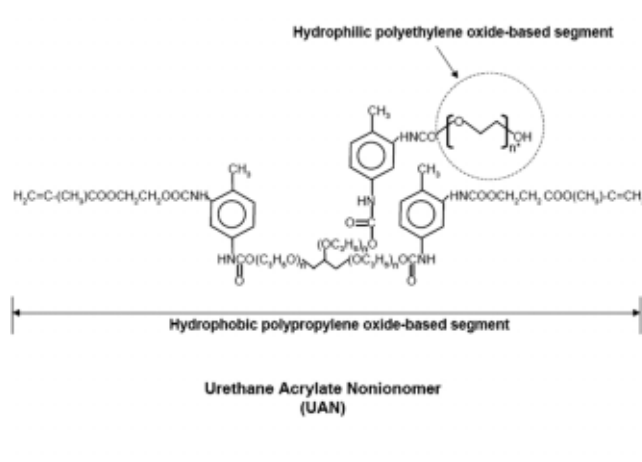


Figure 1. Schematic presentation of chemical structure of UAN.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

양친성 반응성 올리고머 합성에는 Toluene Diisocyanate (TDI), Glycerol Propoxylate (GP, Mw = 1000 g/mol), 2-hydroxy ethylmethacrylate (2-HEMA), Polyethylene Glycol (PEG, Mw = 1500 g/mol)이 사용되었으며, 모두 Sigma Co., Ltd (St. Louis, USA)에서 구입하였다. GP, PEG는 감압하 80 °C에서 24 h 동안 건조시킨 후 사용하였다. 단량체인 Styrene, Styrene Sulfonic Acid (NaSS), 개시제인 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN), 용매 Dimethylsulfoxide (DMSO)도 Sigma Co., Ltd (St. Louis, USA)에서 구입하였으며 정제 없이 사용하였다. 실험에 사용한 Silica Nano-powder는 Aerosil 200과 Aeroil R 972이며 모두 Degussa Co. Ltd (Germany)에서 구입하였으며 응집 되기 전의 입자크기는 각각 12 nm와 16 nm로 보고되어 있다.

2.2. 양친성 반응성 올리고머(Amphiphilic Reactive Oligomer)의 합성

본 연구에서는 실리카 나노 입자의 분산 및 고분자 매트릭스 형성을 위해서는 양친성 반응성 올리고머를 합성하여서 사용하였다. 양친성 반응성 올리고머는 소수성인 폴리프로필렌 옥사이드(Polypropylene oxide, PPO) 세그먼트와 친수성인 폴리에틸렌 옥사이드(Polyethylene oxide, PEO) 세그먼트를 한 분자 내에 가지고 있으며 소수성 세그먼트에는 반응성 비닐기를 가지고 있는 분자구조를 가지고 있다. TDI, Glycerol propoxylate, 2-HEMA, PEG가 사용되었으며, 합성 몰비는 GP : TDI : 2-HEMA : PEG = 1 : 3 : 2 : 2 이다. 합성된 양친성 반응성 올리고머는 Urethane Acrylate Nonionomer (UAN)이라고 명명하였다. 자세한 합성 공정 및 조건은 이전의 논문에서 자세히 보고되었으며 분자량은 4700 g/mol이다[10,11]. 예상되는 화학구조는 Figure 1에 나타내었다.

2.3. Nanocomposite Membrane의 제조

실리카 나노 입자가 분산된 Nanocomposite Membrane는 다음과 같은 공정을 통해서 제조되었다.

1) UAN이 용해되어 있는 DMSO 용액에 다양한 농도의 Silica Nano-powder를 천천히 첨가하고 상온에서 기계식 교반기를 이용하여서 혼합한다. 상온에서 약 1 h 동안 혼합하며 반투명한 용액이 제조되었다.

Table 1. Recipe for Fabrication of Nanocomposite Membranes and Their Methanol Permeability

Sample	UAN	Styrene	NaSS	DMSO	Aerosil 200	Aerosil 972	Methanol permeability (cm ² /sec)
PUSSN-1	2 g	3 g	1.0 g	7 g	-	-	9.39 × 10 ⁻⁸
PUSSN-hl-1	2 g	3 g	1.0 g	7 g	0.05 g	-	
PUSSN-hl-2	2 g	3 g	1.0 g	7 g	0.10 g	-	
PUSSN-hl-3	2 g	3 g	1.0 g	7 g	0.15 g	-	4.88 × 10 ⁻⁸
PUSSN-hl-4	2 g	3 g	1.0 g	7 g	0.20 g	-	
PUSSN-hl-5	2 g	3 g	1.0 g	7 g	0.25 g	-	
PUSSN-hp-1	2 g	3 g	1.0 g	7 g	-	0.05 g	
PUSSN-hp-2	2 g	3 g	1.0 g	7 g	-	0.10 g	
PUSSN-hp-3	2 g	3 g	1.0 g	7 g	-	0.15 g	6.68 × 10 ⁻⁸
PUSSN-hp-4	2 g	3 g	1.0 g	7 g	-	0.20 g	
PUSSN-hp-5	2 g	3 g	1.0 g	7 g	-	0.25 g	
PUSSN-2	2 g	3 g	1.5 g	7 g	-	-	9.34 × 10 ⁻⁷
PUSSN-hp-1	2 g	3 g	1.5 g	7 g	-	0.30 g	
PUSSN-hp-2	2 g	3 g	1.5 g	10 g	-	0.50 g	
PUSSN-hp-3	2 g	3 g	1.5 g	15 g	-	0.75 g	4.88 × 10 ⁻⁷
PUSSN-hp-4	2 g	3 g	1.5 g	15 g	-	1.00 g	
PUSSN-hp-5	2 g	3 g	1.5 g	15 g	-	1.30 g	2.98 × 10 ⁻⁷

2) 제조된 용액에 NaSS, Styrene, AIBN을 첨가하고 다시 상온에서 12 h 이상 혼합하였다.

3) 제조된 용액에서 기포를 제거하고 Silicone Rubber-packed Mold 에 주입하고 60 °C 오븐에서 12 h 동안 경화시켰다.

4) 얻어진 Membrane은 상온에서 Acetone Bath에 첨가하여서 미반 응물을 제거하고 건조하여서 실험에 사용하였다.

실리카 나노 입자들의 표면 특성 및 분산량이 Nanocomposite Membrane의 물성에 미치는 영향을 조사하기 위하여서 두 가지 종류의 실리카 나노 입자 즉 친수성 실리카 나노입자(Aerosil 200)와 소수성 실리카 나노입자(Aerosil R 972)를 사용하였으며, 실리카 나노 입자의 분산량은 1.0~16.67 wt%까지 변화시켜서 Membrane을 제조하였다. 자세한 Membrane 제조 조성은 Table 1에 나타내었다.

2.4. 수팽윤도와 수소 전도도 측정

합성된 Nanocomposite Membrane을 수팽윤도를 측정하기 위해서, Membrane인을 탈이온화된 증류수에 24 h 동안 첨가하고 방치하였다. 이후 Membrane 표면의 물기를 조심스럽게 제거하고 무게를 측정하여서 무게 변화를 측정하고 다음 식을 이용하여서 수팽윤도를 측정하였다.

$$\text{수팽윤도} = \frac{(W_{wet} - W_{dry})}{W_{dry}} \times 100(\%) \quad (1)$$

이 식에서 W_{dry} , W_{wet} 은 건조된 Membrane의 무게, 물을 흡수하여서 팽윤된 Membrane의 무게를 각각 나타낸다. 수팽윤도는 동일한 종류의 Membrane을 5회를 측정하여서 평균값을 취하였다.

Frequency Response Analyzer (Solatron 1260)와 Electrochemical Interface (Solatron 1287, Farnborough Hampshire, ONR, UK)이 연결된 Electrode System을 이용하여서 Membrane (1.0 cm width × 4.0 cm length)의 수소이온전도도를 측정하였다. 측정 전에 Membrane들은 1 M H₂SO₄에 1일 이상 담지 시키고 이후 탈이온 증류수에 1일 동안

담지 시켜서 충분히 수화시켰다. Four-point Probe AC Impedance Spectroscopic technique을 사용하였으며, 항온 항습 Chamber (상대습도 95%, 온도 60 °C), 내에 설치된 측정 셀에 Membrane을 고정시키고 측정하였다. 일정한 AC 전류가 바깥쪽 두 전극사이를 통과하고, 안쪽 전극사이의 AC 전위차이로부터 발생하는 Membrane의 저항을 계산하는 방식이다. 이러한 측정 방식에 대한 자세한 내용은 연구진의 이전 연구보고에 자세히 기술되어 있다[7-9]. 수소이온 전도도는 다음과 같은 식을 이용하여서 구하였다.

$$\sigma = \frac{L}{(R \times S)} \quad (2)$$

이 식에서 σ 는 수소이온 전도도(S cm⁻¹)이며 L은 Membrane의 두께이며, R과 S는 각각 저항(Ω)과 수소 이동에 대한 Membrane의 유효면적(cm²)이다.

2.5. TEM 및 TGA 측정

Transmission Electron Microscope (TEM, JEM 2020CX, JEOL)를 사용하여서 제조된 Nanocomposite Membrane에서의 Silica Nanoparticle들의 분산성을 측정하였다. 200 kV의 Acceleration Voltage를 사용하였다. SPI에서 공급받은 Epon-812 에폭시 수지에 Membrane을 Embedding 시켜서 시료를 제조하고, Ultracut R (Leica) Ultramicrotome을 이용하여서 -60 °C에서 약 70 nm의 두께로 Ultra-thin Section형태로 제조하였다. TEM 측정 중, 전자들이 표면에 축적되는 것을 방지하기 위해서 탄소층은 감압 증발시켰다.

또한 제조된 Membrane의 열안정성은 Thermogravimetric Analyzer (TGA ; TA Instrument TGA 2050, New Castle, DE, USA)를 이용하여서 측정하였다. 질소분위기에서 10 °C/min의 온도상승 속도로 20~700 °C 온도범위에서 측정을 수행하였다.

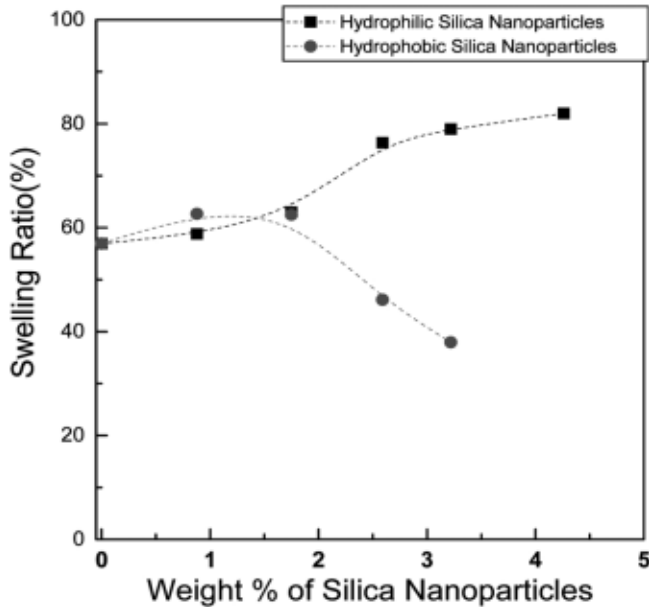


Figure 2. Water swelling ratio of the nanocomposite membranes fabricated with various amount of hydrophilic or hydrophobic silica nanoparticles.

2.6. 메탄올 투과도 측정

제조된 Membrane의 메탄올 투과도는 Two-chamber Diffusion Cell을 사용하여 측정하였다. 측정에 앞서 Membrane을 탈이온 증류수에 1일 동안 담지하여서 충분히 수화시켜서 사용하였다. 35 mL-Chamber에는 각각 10 M농도의 Methanol 용액(Chamber A)과 탈이온 증류수(Chamber B)를 첨가하였다. 유효면적이 7.02 cm²인 Membrane을 en Chamber사이 위치시키고 클램프로 고정시키고 Methanol의 농도 변화를 Thermal Conductivity Detector (TCD)가 설치된 GC-14B Gas Chromatograph (Shimadzu, Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였다. 메탄올 투과도는 다음 식을 이용하여서 구하였다.

$$P = DK = \frac{C_B(t)}{AC_A(t-t_0)} V_B L f \quad (3)$$

이 식에서 D는 Methanol Diffusivity, K는 Membrane과 용액사이의 Partition Coefficient이다. L, A는 각각 Membrane의 두께, 유효면적이다. C_A(t), C_B(t)는 각각 시간 t에서의 Chamber A, Chamber B에서의 Methanol의 농도이다. V_A, V_B는 각각 Chamber A와 B의 부피이다. f는 GC Calibration을 통해서 얻어진 Conversion Factor이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실리카 나노 입자의 표면 특성에 따른 분산성 및 Membrane 물성변화

Figure 2는 각기 다른 표면 특성을 가지는 실리카 나노 입자들을 이용해서 제조된 Membrane의 수소 이온 전도도 측정 결과이다. 실리카 나노 입자들이 함유되지 않은 Membrane과 실리카 나노 입자들이 함유된 Membrane 모두 10⁻³ S/cm의 수소 이온 전도도를 나타내었다. 실리카 나노 입자들이 함유된 Membrane의 수소 이온 전도도는 실리카 나노 입자들이 함유되지 않은 Membrane에 비교해서 거의 유사한 수소 이

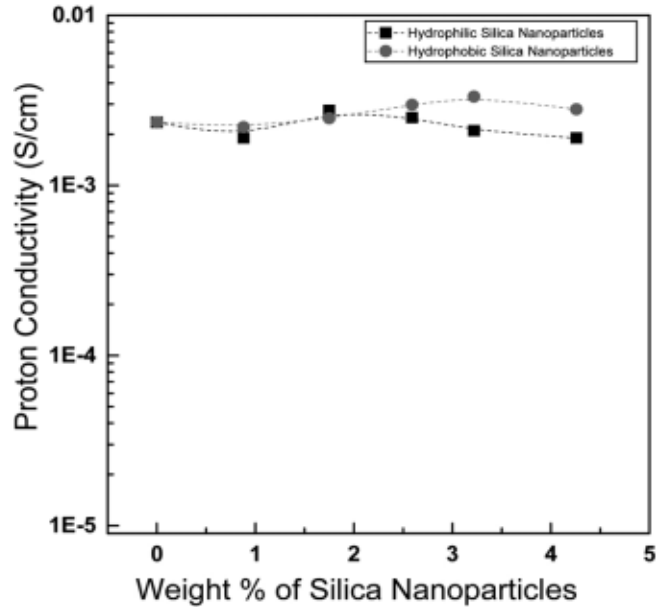


Figure 3. Proton conductivity of the nanocomposite membranes fabricated with various amount of hydrophilic or hydrophobic silica nanoparticles.

온 전도도를 가지고 있었다. 또한 친수성 실리카 나노 입자와 소수성 실리카 나노 입자의 첨가량이 0.83 wt%에서 4.00 wt%로 증가하여도 Membrane들은 거의 유사한 수소 이온 전도도를 나타내었다. 측정에 사용된 Membrane은 동일한 UAN / Styrene / NaSS 조성비로 제조되었으므로 화학적으로 동일한 구조를 가지고 있으며 동일한 Sulfonic Acid 함량을 가지고 있다. 따라서 친수성 실리카 나노입자들과 소수성 실리카 나노입자들은 Membrane의 수소 이온전도에는 그다지 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

이러한 수소 이온 전도도를 나타낸 Membrane들의 수팽윤도를 측정한 결과는 Figure 3에 나타내었다. 친수성 실리카 나노 입자들이 첨가된 Membrane은 실리카 나노 입자들이 함유되지 않은 Membrane과 비교해서 다소 증가된 수팽윤도를 나타내었으나, 소수성 실리카 나노 입자들이 첨가된 Membrane은 실리카 나노 입자들이 함유되지 않은 Membrane과 비교해서 낮은 수팽윤도를 나타내었다. 또한 첨가량이 증가함에 따라서 수팽윤도는 감소하는 결과를 나타내었다. 따라서 친수성 실리카 나노 입자들은 Membrane의 흡수율을 증가시키는 작용을 하는 것으로 생각되며, 소수성 실리카 나노 입자들은 물을 흡수하여서 Membrane이 팽창되는 것을 억제하여서 수팽윤도를 감소시키는 것으로 생각된다.

Table 1에 실리카 나노 입자가 2.44 wt% 첨가된 Membrane들의 메탄올 투과도를 나타내었다. 실리카 나노 입자가 함유되지 않은 Membrane에 비해서 실리카 나노 입자들이 2.44 wt% 첨가된 Membrane은 상대적으로 낮은 메탄올 투과도를 나타내었다. 소수성 실리카 나노 입자들이 함유된 Membrane의 낮은 메탄올 투과도는 상대적으로 낮은 수팽윤도로 설명될 수 있다. 실리카 나노 입자들이 함유되지 않은 Membrane과 비교해서 상대적으로 높은 수팽윤도를 나타내었던 친수성 실리카 나노 입자 함유 Membrane이 가장 낮은 메탄올 투과도를 나타내는 것은 친수성 실리카 나노 입자들이 친수성 도메인을 통해서 발생하는 메탄올 투과를 물리적으로 저해하는 일종의 Barrier 역할을 하는 것으로 해석될 수 있다.

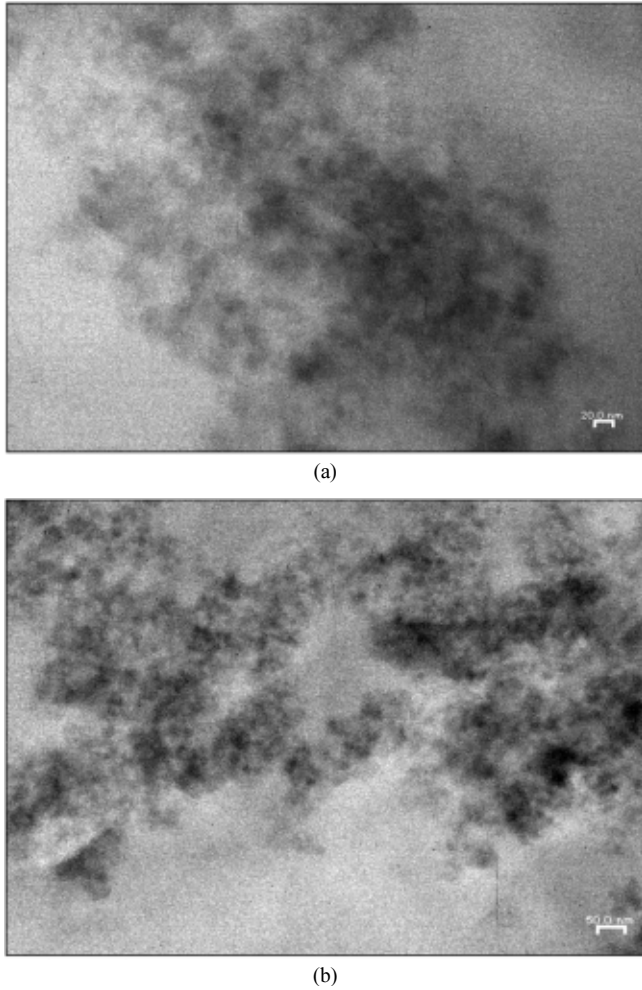


Figure 4. TEM images of the nanocomposite membranes containing hydrophobic (a) and hydrophilic (b) silica nanoparticles.

Figure 4는 친수성 실리카 나노 입자와 소수성 실리카 나노 입자가 분산된 Membrane의 TEM사진이다. 생산자인 Degussa Co., Ltd.의 자료에 의하면, 실험에 사용된 실리카 나노 입자들의 크기는 각각 12 nm와 16 nm이다. 그러나 실리카 나노입자들은 상온 공기 중에서 매우 불안정하므로 실리카 나노입자들이 고도로 응집되어 있어서 실제로 공급될 때에는 마이크론 크기의 미세 파우더 형태를 취하고 있다. 게다가 무기물질인 실리카 나노 입자들은 본질적으로 유기물질인 고분자와 상용성이 없으므로, 고도로 응집된 실리카를 나노 크기로 분산시키기 위해서는 적절한 분산공정이나 화학적 표면처리 공정이 반드시 요구된다. 본 연구를 통해서 제조된 Membrane들은 TEM 사진에 나타난 것처럼, 실리카 나노입자들이 검은 점 형태로 분산되어 있으며, 그 크기는 20~30 nm 정도이다. 따라서 고도로 응집된 실리카 나노 입자들이 Poly(urethane acrylate-styrene-styrene sulfonic acid) random copolymer로 이루어진 고분자 매트릭스에 성공적으로 나노 크기로 분산되었다는 것을 알 수 있다. 고도로 응집된 실리카 나노 입자가 나노 입자로 재분산된 것은 양친성 올리고머인 UAN이 분산제로 작용하였기 때문이다.

본 연구진의 이전 실험 결과에 의하면 UAN은 실리카의 분산제로 작용할 뿐만 아니라, Styrene과 NaSS의 반응성 상용화제로 작용한다 [9]. 즉 UAN은 응집된 실리카 나노입자들을 UAN / Styrene / NaSS /

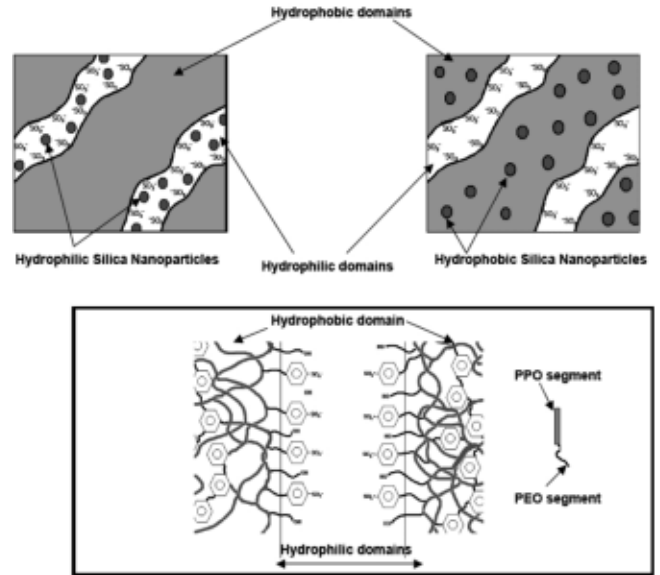


Figure 5. Schematic illustration of nanostructure of the nanocomposite membranes.

DMSO 용액에 나노 크기로 재분산 시키는 역할과 공중합 과정에서 Styrene과 NaSS가 상분리되지 않고 공중합이 될 수 있도록 하는 역할을 동시에 수행한다. 따라서 표면 특성이 각기 다른 친수성, 소수성 실리카 나노입자들도 Poly(urethane acrylate-styrene-styrene sulfonic acid) random copolymer로 이루어진 고분자 매트릭스에 성공적으로 나노 크기로 분산될 수 있었다고 생각된다.

실리카 나노 입자의 분산 상태를 비교하면, 친수성 실리카 나노입자가 소수성 실리카 나노입자보다 다소 응집된 상태로 분산된 것으로 보인다. 이러한 결과가 나타난 것은 친수성 실리카 나노입자와 소수성 실리카 나노입자가 각기 다른 도메인에 분산된 것으로도 생각될 수 있다. 즉 친수성 실리카 나노입자들은 주로 친수성 도메인에 분산이 되고, 소수성 실리카 나노입자들은 소수성 도메인에 분산된 것으로 생각된다. 본 연구진의 이전 연구 결과에 의하면, Poly(urethane acrylate-styrene-styrene sulfonic acid) random copolymer로 이루어진 Membrane은 Figure 5의 모식도에 나타난 것처럼, 친수성 도메인이 소수성 도메인에 나노크기로 분산된 형태의 Nanophase-separated 구조를 가지고 있었다. 건조 상태에서 11.24~33.97 nm의 친수성 도메인들이 서로 연결된 형태를 가지고 있었으며, 이러한 친수성 도메인을 통해서 수소이온 전도가 이루어지는 것으로 생각되었다.

이러한 Nanophase-separated 구조를 가지는 것은 UAN, Styrene, NaSS가 서로 공중합되면서 Membrane형성 과정 중에서 친수성 세그먼트와 소수성 세그먼트가 서로 회합하여서 각각의 도메인을 형성하기 때문이다. 즉 UAN, Styrene, NaSS가 서로 공중합하면서 Poly(UAN), Polystyrene, PolyNaSS를 각각 형성하는 과정 중에서, Poly(UAN)의 친수성 세그먼트인 PEO 세그먼트와 Poly(NaSS)의 친수성 세그먼트인 Sulfonic acid가 서로 회합하면서 친수성 도메인을 형성하고, 동시에 UAN의 소수성 세그먼트인 PPO-based 세그먼트와 Polystyrene가 서로 회합하면서 소수성 도메인을 형성하는 것으로 생각된다. 따라서 표면이 친수성인 실리카 나노 입자들은 친수성 도메인을 형성하는 세그먼트들과 상대적으로 더 높은 친화성을 가지고 있으므로, 친수성 도메인에 주로 위치할 것으로 생각된다. 소수성 실리카 나노 입자들은 이와 반대로 소수성 세그먼트들과 더 높은 친화성을 가지므로 주

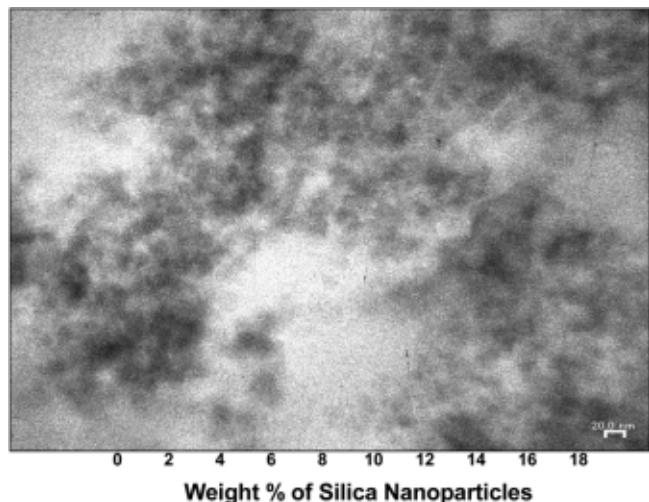


Figure 6. TEM image of the nanocomposite membranes containing 10.34 wt% of hydrophobic silica nanoparticles.

로 소수성 도메인에 위치할 것으로 생각된다.

따라서 친수성 도메인에 분산된 실리카 나노 입자들은 물분자에 대해서 상대적으로 친화성을 가지고 있으므로, 친수성 도메인의 물 흡수량을 증가시켜서 수팽윤도를 증가시키는 결과를 나타내는 것으로 생각된다. 그러나 메탄올이 친수성 도메인을 통해서 투과될 때에는 친수성 도메인에 위치하고 있는 실리카 나노 입자들이 메탄올의 이동을 저해하는 작용을 하기 때문에 상대적으로 높은 수팽윤도를 나타냄에도 불구하고 메탄올 투과도는 오히려 감소시키는 결과는 나타내는 것으로 생각된다. 소수성 도메인에 분산된 실리카 나노 입자들은 친수성 도메인들이 물을 흡수하여서 팽윤되는 것을 억제하는 역할을 하기 때문에 Figure 3에 나타난 것처럼, 소수성 실리카 나노입자들이 첨가됨에 따라서 Membrane의 수팽윤도는 감소되는 결과가 나타나는 것으로 해석될 수 있다. 전형적인 Proton Exchange Membrane들의 경우, 수팽윤도가 감소하면 수소 이온 전도도는 감소하는 것이 일반적이고 전형적인 현상이다. 그러나 소수성 실리카 나노 입자들이 분산된 Membrane들은 수팽윤도가 감소하여도 거의 일정한 수소 이온 전도도를 나타내었다. 이러한 결과를 통해서 알 수 있는 것은 소수성 실리카 나노 입자들은 친수성 도메인을 통해서 발생하는 수소 이온전도에는 영향을 미치지 않으면서 Membrane의 수팽윤을 억제하는 역할을 할 수 있다는 것이다. 이러한 실리카 나노입자의 표면 성질에 대한 Membrane 내에서의 분산 상태에 대한 가설을 Figure 5에 그림으로 나타내었다.

3.2. 고농도의 소수성 실리카 나노입자 분산에 따른 Membrane 물성변화

Sulfonic Acid를 가지고 있는 Proton Exchange Membrane (PEM)의 수소이온 전도도는 수팽윤도와 매우 밀접한 관계를 가지고 있다. Sulfonic Acid를 가지고 있는 PEM에서의 수소 이동 메커니즘은 주로 Vehicle 메커니즘과 Hopping 메커니즘으로 설명되고 있다. Vehicle 메커니즘에 의하면, 수소 이온들은 물 분자들과 결합하여서 H_3O^+ 과 같은 Complex Ion들을 형성하고, 수소 이온들은 형성된 Complex Ion들을 따라서 이동할 수 있다는 것이다. 따라서 PEM의 수팽윤도는 수소 이온 전도도에 매우 밀접한 관계가 있다[12-14]. 즉 높은 수팽윤도는 일반적으로 높은 수소 이온 전도도를 야기한다. 높은 수소 이온

전도도를 얻기 위해서는 PEM은 높은 수팽윤도를 가지고 있어야만 한다. 그러나 높은 수팽윤도는 PEM의 기계적 물성을 저하시킬 뿐만 아니라 메탄올 투과도와 같은 연료의 전극간 이동을 크게 증가시켜서 결과적으로는 PEM의 성능을 저하시키게 된다. 따라서 우수한 PEM의 성능을 발휘하기 위해서는 가능한 낮은 수팽윤도를 유지하면서 높은 수소 이온 전도도를 유지하여야만 한다.

일반적으로 수팽윤도를 낮추기 위해서는 PEM의 Sulfonic Acid 함량을 감소시켜야 하지만, Sulfonic Acid 함량을 낮추면 수소 이온 전도도가 낮아지는 결과가 얻어지기 때문에, 적절한 Sulfonic Acid 함량을 가지는 PEM 제조 공정이 요구된다. Figure 2와 3의 결과를 보면, 소수성 실리카 나노 입자들이 분산되는 경우에는, Poly(urethane acrylate-styrene-styrene sulfonic acid) random copolymer로 이루어진 Membrane의 수소 이온 전도도를 감소시키지 않고도, 수팽윤도를 감소시킬 수 있었다. 그러나 Figure 2에 나타난 것처럼, Membrane의 수소 이온 전도도는 대부분 10^{-3} S/cm를 나타내었다. 이러한 수소 이온 전도도는 일반적으로 연구되고 있는 PEM들에 비해서 다소 낮은 수소 이온 전도도 값이다. 따라서, Membrane에서의 Sulfonic acid 함량을 증가시키고, 소수성 실리카 나노 입자들의 첨가량을 더 증가시켜서 멤브레인을 제조하여서 수팽윤도와 수소이온 전도도를 측정하였다. 즉 Sulfonic Acid기를 가지고 있는 NaSS의 함량을 16.67 wt%에서 23.07 wt%로 증가시켜서 고정시키고, 실리카 나노 입자 첨가량을 4.44 wt%에서 16.67 wt%로 변화시켜서 실리카 나노 입자들이 매우 높은 농도로 분산된 멤브레인을 제조하였다. 자세한 조성은 Table 1에 나타내었다.

실리카 나노입자들은 입자 크기가 나노 크기이므로 매우 큰 표면적을 가지고 있으므로 수 wt%만 첨가되어도 매우 큰 물성 향상을 나타낼 수 있다. 동시에 수 wt% 이상이 첨가되는 경우에는 큰 점도 증가를 야기하여서 물리적으로 혼합이 어려워져서 균일한 분산이 어렵게 되기도 한다. 따라서 본 연구에서도 실리카 나노입자의 첨가량이 10 wt% 전후에서는 균일한 혼합을 위해서는 용매인 DMSO의 첨가량을 증가시켜야만 했다. 실리카 나노 입자의 첨가량이 4 wt% 이하인 경우에는 제조되는 Membrane은 거의 투명하였지만, 실리카 나노 입자 첨가량이 10 wt% 이상이 되면서 Membrane의 투명도가 다소 감소하였지만 전체적인 균일성을 유지하고 있었다. Figure 6은 소수성 실리카 나노 입자가 10.34 wt% 첨가된 Membrane의 TEM image이다. 다소 응집된 것처럼 보이지만 실리카 나노 입자들이 20 nm 정도로 분산되어 있다는 것을 나타내고 있다.

Figure 7은 실리카 나노 입자들이 함유되지 않은 Membrane과 다양한 함량의 실리카 나노 입자들로 제조된 Membrane들의 수팽윤도를 나타낸 것이다. NaSS의 함량이 23.07 wt%으로 증가시켜서 제조된 Membrane이므로 16.67 wt%의 NaSS 함량으로 제조된 Membrane (Figure 3)에 비해서 매우 높은 수팽윤도를 나타내었다. 즉 NaSS 함량이 16.67 wt%에서 23.07 wt%로 증가함에 따라서, 실리카 나노 입자가 포함되지 않은 Membrane의 수팽윤도는 58%에서 154.69%로 크게 증가하였다. 그러나, 소수성 친수성 실리카 나노입자의 첨가됨에 따라서 Membrane의 수팽윤도는 크게 감소하였다. 즉 154.69%의 수팽윤도를 나타내는 Membrane에 16.67 wt%의 소수성 실리카 나노 입자가 분산됨에 따라서 그 팽윤도가 24.22%로 매우 급격하게 감소하였다. 이러한 팽윤도는 Figure 3에 나타난 상대적으로 낮은 NaSS 함량으로 제조된 Membrane에 비교해서도 더 낮은 수팽윤도이다.

Figure 8은 소수성 실리카 나노입자들이 고농도로 분산된 Membrane들의 수소 이온 전도도이다. 모든 조성에서 Membrane은 10^{-2} S/cm이

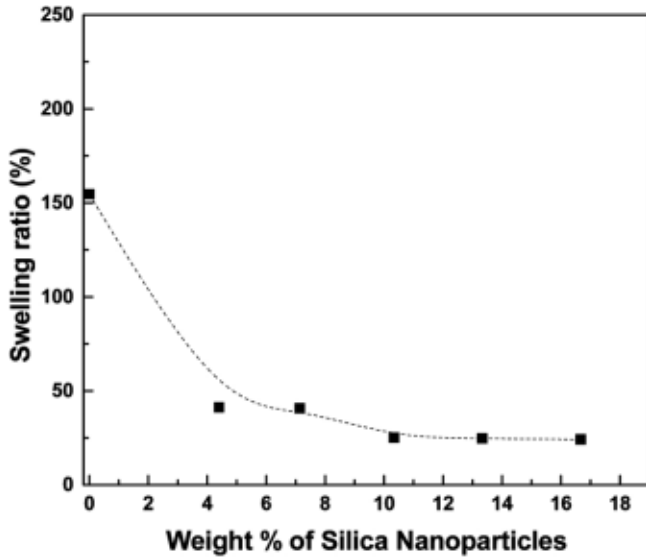


Figure 7. Water swelling ratio of the nanocomposite membranes containing high hydrophilic or hydrophobic silica nanoparticle content.

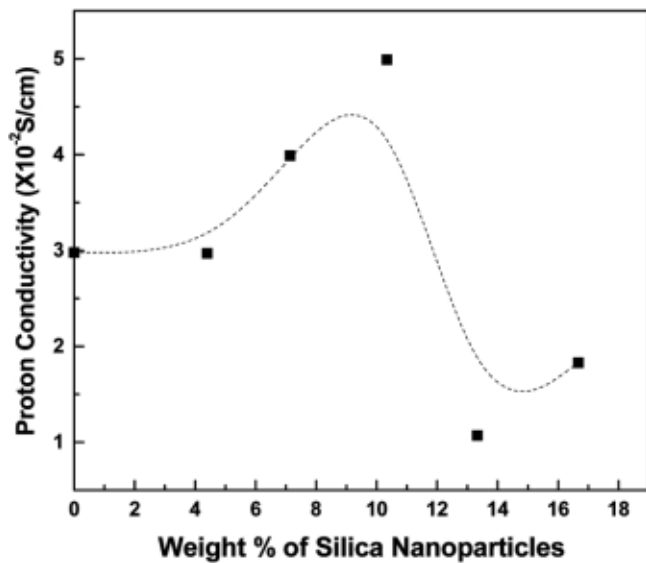


Figure 8. Proton conductivity of the nanocomposite membranes containing high hydrophilic or hydrophobic silica nanoparticle content.

상의 수소 이온 전도도를 나타내었다. 즉 모든 Membrane은 Figure 2에 나타난 결과에 비해서 10배 이상 향상된 수소 이온 전도도를 나타내었다. 이러한 향상된 수소 이온 전도도는 NaSS함량 증가로 인해서, Complex를 형성해서 수소 이온을 운반할 수 있는 Sulfonic Acid기 함량이 Membrane에서 증가되었기 때문이다. 실리카 나노 입자들의 함량이 4.4 wt%에서 16.67 wt%로 증가하여도 거의 일정한 수소 이온 전도도를 나타내었다. 이러한 결과가 의미하는 것은 소수성 실리카 나노 입자들은 Membrane에 존재하는 Sulfonic Acid기들이 수소 이온을 전도하는 것은 방해하지 않는다는 것이다.

Figure 7에 나타난 것처럼 소수성 실리카 나노입자들의 함량을 크게 증가시키기에 따라서 Membrane의 수팽윤도가 크게 감소되었음에도 불구하고 Membrane의 수소 이온전도도는 감소하지 않고 거의 일정한 값을 나타내었다. 모든 Membrane은 동일한 Sulfonic Acid 함량을 가

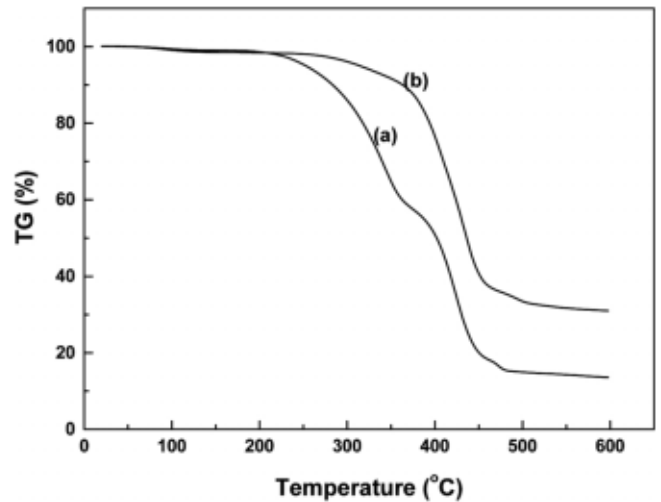


Figure 9. TGA curves of neat organic membrane and the nanocomposite membrane containing 10.34 wt% of silica nanoparticles.

지고 있으므로, 수팽윤도의 감소는 Membrane에 분산된 소수성 실리카 나노입자들에 의한 것으로 해석될 수 있다. 즉 실리카 나노 입자들을 분산시키는 것만으로도 Membrane의 Sulfonic Acid함량을 감소시키지 않고도 수팽윤도를 크게 감소시킬 수 있는 것이다.

소수성 실리카 나노 입자의 첨가량이 크게 증가하여도 수소 이온 전도도가 거의 일정한 결과를 나타내는 것은 소수성 실리카 나노입자들이 주로 Membrane의 친수성 도메인보다도 소수성 도메인에 주로 분산되었다는 것을 의미한다고 생각될 수 있다. 전술한 것처럼, 소수성 실리카 나노 입자들은 소수성 도메인에 분산되어서 존재하다가 친수성 도메인들이 물을 흡수하여서 팽윤되는 것을 물리적으로 억제하여서 수팽윤도를 결과가 얻어지게 하는 것으로 생각된다.

Figure 9는 소수성 실리카 나노입자가 10.34 wt% 첨가된 Membrane과 실리카 나노 입자가 첨가되지 않은 Membrane의 TGA 측정 결과를 나타낸 것이다. 실리카 나노 입자가 첨가되지 않은 Membrane은 열분해 개시 온도가 220 °C이지만 실리카 나노입자가 첨가된 Membrane의 열분해 개시온도는 315 °C로 크게 증가하였다. 따라서 실리카 나노입자들은 수팽윤도를 감소시킬 뿐만 아니라 Membrane의 내열성도 크게 향상시킨다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

표면 특성이 각기 다른 실리카 나노 입자들을 나노 크기로 Poly(urethane acrylate-styrene-styrene sulfonic acid) radom copolymer 분산시켜서 실리카/고분자 Nanocomposite Membrane을 제조할 수 있었다. 제조된 Membrane은 분산된 실리카 나노입자들의 표면 특성에 따라서 각기 다른 수팽윤도 및 수소이온전도도 변화 거동을 나타내었다. 이러한 결과는 실리카의 표면 특성에 따라서 각기 다른 도메인에 분산되었기 때문이라고 생각된다. Membrane에 나노 크기로 분산된 친수성 실리카 나노 입자들은 수팽윤도가 다소 증가시켰지만 수소 이온 전도도에는 영향을 거의 미치지 않았다. 그러나 Membrane의 메탄올 투과도는 상대적으로 크게 감소시켰다. 이러한 결과는 친수성 실리카 나노 입자들이 주로 Membrane의 친수성 도메인에 분산되었기 때문이다. Membrane에 분산된 소수성 실리카 나노 입자들은 수팽윤도는 크게 감소시키면서도 수소 이온전도도는 거의 영향을 미치지 않았다. 즉

소수성 실리카 나노입자들은 소수성 도메인에 분산되어서 친수성 도메인이 팽윤되는 것을 억제시키지만 수소 이온전도성에는 영향을 미치지 않기 때문이다. 결론적으로 Membrane의 수팽윤도와 수소이온 전도성을 실리카 나노 입자들의 표면 특성을 이용하여서 자유로이 조절이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 흥미로운 결론은 실리카 나노 입자를 Membrane에 분산시키는 것만으로도 수소 이온 전도성을 유지시키면서 수팽윤도를 현저하게 저하시킬 수 있다는 것이다.

참 고 문 헌

1. M. Alexandre and P. Dubois, *Materials Science and Engineering*, **28**, 1 (2000).
2. V. Castelvetro and C. D. Vita, *Advances in Colloid and Interface Science*, **108**, 167 (2004).
3. I. Honma, S. Nomura, and H. Nakajima, *J. Membrane Sci.*, **185**, 83 (2001).
4. S. P. Nunes, B. Ruffmann, E. Rikowski, S. Vetter, and K. Richau, *J. Membr. Sci.*, **203**, 215 (2002).
5. Y. M. Kim, S. H. Choi, H. C. Lee, M. Z. Hong, K. Kim, and H. I. Lee, *Electochim. Acta*, **49**, 4787 (2004).
6. N. Miyake, J. S. Wainright, and R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A898 (2001).
7. R. Jiang, H. R. Kunz, and J. M. Fenton, *J. Membr. Sci.*, **272**, 116 (2006).
8. J. Y. Kim, S. Mulmi, S. C. H. Lee, H. B. Park, Y. S. Chung, and Y. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, **283**, 172 (2006).
9. J. Y. Kim, S. Mulmi, C. H. Lee, Y. M. Lee, and K. J. Ihn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 2150 (2008).
10. J. Y. Kim, D. H. Shin, K. J. Ihn, and C. W. Nam, *Macromol Chem Phys*, **203**, 2454 (2002).
11. J. Y. Kim, D. H. Shin, and K. J. Ihn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 2357 (2005).
12. C. H. Lee, H. B. Park, Y. S. Chung, Y. M. Lee, and B. D. Freeman, *Macromolecules*, **39**, 755 (2006).
13. K. D. Kreuer, *Handbook of fuel cells-fundamental technology and application*: John Wiley & Sons: New York, 2003.
14. J. O. Won, H. H. Park, Y. J. Kim, S. W. Choi, H. Y. Ha, I. H. Oh, H. S. Kim, Y. S. Kang, and K. J. Ihn, *Macromolecules*, **36**, 3228 (2003).