

DMFC용 PVDF/SPEEK/TiO₂ 하이브리드 막의 수분함량과 메탄올 전이현상

유선경 · 김한주 · 박수길[†]

충북대학교 공업화학과

(2005년 11월 13일 접수 : 2005년 11월 23일 채택)

Liquid Uptake and Methanol Transport Behaviour of PVDF/SPEEK/TiO₂ Hybrid Membrane for DMFC

Sun-Kyung You, Han-Joo Kim, and Soo-Gil Park[†]

Department of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk National University

(Received November 13, 2005 : Accepted November 23, 2005)

초 록

유·무기 혼성 막의 계열은 티타늄 디옥사이드 나노파티클 함량의 체계적인 변화에 의해 조절된다. 유·무기 혼성 막의 수분함량, 메탄올 투과도와 전자 전도 특성은 무기 산화물의 함량의 기능에 따라 연구된다. 그 결과 망상구조의 무기 산화물은 전자 전도 특성과 수분함량의 감소를 보였다. 또한 무기 산화물의 함량이 증가 할수록 메탄올 투과도도 감소함을 나타내었다. 형태학적인 관점에서 막은 폴리머 기반과 무기영역 사이에 균일하고 잘 점착됨을 보여준다. 혼성 막의 특성은 나피온막과 비교 실험되었다.

Abstract : A series of inorganic-organic hybrid membranes were prepared with a systematic variation of titanium dioxide nano particles content. Their liquid uptake, methanol permeability and proton conductivity as a function of inorganic oxide content were investigated. The results obtained show that the inorganic oxide network decreases the proton conductivity and liquid uptake. It is also found that increase in inorganic oxide content leads to decrease of methanol permeability. In terms of the morphology, membranes are homogeneous and exhibit a good adhesion between inorganic domains and the polymer matrix. The properties of the composite membranes are compared with the standard nafion membrane.

Keywords: SPEEK, TiO₂, Liquid uptake, Methanol permeability.

1. 서 론

현대산업이 발전함에 따라 고갈되어가는 화석에너지의 대체 에너지로써 연료전지에 대한 인식이 높아지고 있다. 친환경적인 연료전지로서 많은 기대를 받고 있는 직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)는 원료를 메탄올을 이용함으로써 환경오염이 없다고 할 수 있다. 직접 메탄올 연료전지는 연료의 취급이 용이하고 운전온도가 낮아서 초소형화가 가능하며 그 가치가 증대되고 많은 연구가 시행되고 있다. 이에 따라 직접 메탄올 연료전지의 대한 연구는 연료전지의 전극이나 막(membrane), 촉매에 대한 세부적인 사항에 대해 각각의 물질의 성분이나 제조 방법, 크기 등 세부적으로 발전하고 있다.

기존에 상용화된 막으로는 Nafion[®]이 전도성이 좋다는 장점이 있다. 이와 다르게 작동온도의 제한성과 낮은 기계적 강도,

열적 안정성의 저하, 비싼 가격과 methanol crossover라는 많은 문제점을 가지고 있다. 가장 큰 문제점인 methanol crossover는 고농도의 메탄올을 사용할 경우 연료와 공기 사이에서 일어나는 반응감소 효과가 발생하여 출력이 감소되고 연료가 낭비되며 cathode를 극성화 시켜 에너지 효율과 전체 사용 전력이 줄어든다. 이로 인해 새로운 고분자 전해막으로써 기계적 강도와 열적 안정성이 좋은 PEEK (poly ether ether ketone)를 이용하여 고분자 전해막을 만들고자 한다. 단일로서의 PEEK는 전도성이 떨어지기 때문에 PEEK를 설폰화시켜 제조된 SPEEK (sulfonated poly ether ether ketone)로 낮은 전도성을 보정해주었다. 그러나 sulfonation으로 생성되는 acidic group으로 인해 liquid uptake이나 membrane weeks를 증가하게 된다. 이는 Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)(PVDF-HFP)를 첨가하여 그 효과를 감소시킬 수 있다. 본 연구는 PVDF/SPEEK 막의 적절한 수분 함유 정도와 성능을 평가하기 위해

[†]E-mail: sgpark@chungbuk.ac.kr

TiO₂를 첨가하여 (0.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 wt.%) 메탄올 투과도와 liquid uptake 및 전자 전도 특성의 변화를 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약

Poly(ether ether ketone)(PEEK 450 PF)은 Victrex[®]. Ti(OiPr)₄을 사용하였고 설펜화제의 진한 황산(순수한 97%)은 구입하여 사용하고, PVdF 계열의 Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP)를 사용하였다. 용매 N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)는 법인 Aldrich Chemical을 사용하였다. TiO₂ 제작은 ethanol과 titanium isopropoxide을 사용하여 제작하였다.

2.2. 하이브리드 막의 제조

Victrex[®]에서 구입한 PEEK의 함유된 수분을 제거하기 위해 100°C에서 수분이 완전 제거되도록 건조시킨 후 진한 황산에서 PEEK가 완전히 용해 될 때까지 교반시킨다. 용해된 용액은 열음물에 첨가하여 냉각시키고 하얀 침전으로 생성되는 SPEEK는 증류수로 수차례 세척하면서 pH가 중성이하가 되면 침전물을 실온에서 건조시키고 후 50°C, 70°C, 135°C에서 각각으로 차례로 건조 시킨다.용액에 잘 용해되지 않을 정도의 DS를 유지하기 위하여 DS(Degree of sulfonation)은 57%로 제조한다.⁸⁾

본 연구에서 사용된 TiO₂는 sol-gel 공정을 도입하여 물과 ethanol을 1대 1의 비율로 혼합하고 질소가스를 주입하면서 교반 시킨 후 이때 여기에 titanium isopropoxide와 ethanol을 혼합하여 만든 용액을 천천히 부어주면서 교반한다. 이 교반된 용액은 filtering 후 건조시키면 TiO₂의 particle은 100 nm의 size로 제조된다.⁹⁾

건조시킨 SPEEK와 동일한 양의 PVdF-HFP를 NMP에 넣고 SPEEK와 PVDF가 완전히 용해될 때까지 교반한다. 교반된

용액은 SPEEK를 기준으로 TiO₂의 wt.%(0.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 wt.%)를 달리하여 150분간 sonication 해주어 TiO₂의 입자가 용액 안에 고르게 분산되게 한다. 세 가지 물질이 섞인 혼합용액은 유리판에 퍼주어 실온에서 24시간 동안 건조 시킨 후 70°C, 100°C, 120°C에서 각 각 건조시킨다.

2.3. 분석 방법

막의 표면 형태를 알아보기 위하여 SEM(JEOL 6400F)을 측정하고, PEEK에서 SPEEK로의 구조적 변화를 알아보기 위해 FT-IR을 측정한다. 막의 수분흡수 능력을 알아보기 위하여 liquid uptake를 테스트하는데 막의 사이즈는 1×1 cm로 120°C 정도에서 24시간 건조시킨다. 후에 실온의 이온수를 이용해 막에 충분히 수분이 흡수되도록 함침 시킨다. 24시간 후에 표면의 수분을 티슈로 제거한 후 무게를 다시 측정 한 후 본 테스트는 5번 이상 측정하여 평균값을 이용하여 오차가 줄어들도록 한다. 메탄올 투과도는 실험 측정 전에 샘플을 실온의 이온수에 3일 동안 담가둔 후 실온에서 1M의 메탄올로 측정한다. 마지막으로 전자 전도 특성은 1×1 cm²의 막으로 50% 정도의 습도의 실온에서 AC 임피던스를 이용하여 10-10⁷ Hz 사이의 진동수와 50-500 mV의 전압으로 교류시켜 측정한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 막의 표면 관찰

본 연구에서 얻어진 막의 두께는 일관적으로 50 μm 정도를 나타내었다.(TiO₂ 0.0%: 55 μm, 5.0%: 54 μm, 10.0%: 53 μm, 12.5% : 56 μm ± 5) 본 실험에서 두께는 막 자체의 특성을 결정하는데 큰 영향을 미친다. 두께와 마찬가지로 막의 표면의 형태를 따라 막 각각의 특성이 다르게 나타난다.

Fig. 1은 막의 표면을 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 (a)는 SPEEK와 PVDF만 첨가된 즉, 고체산화물인 TiO₂가 첨가

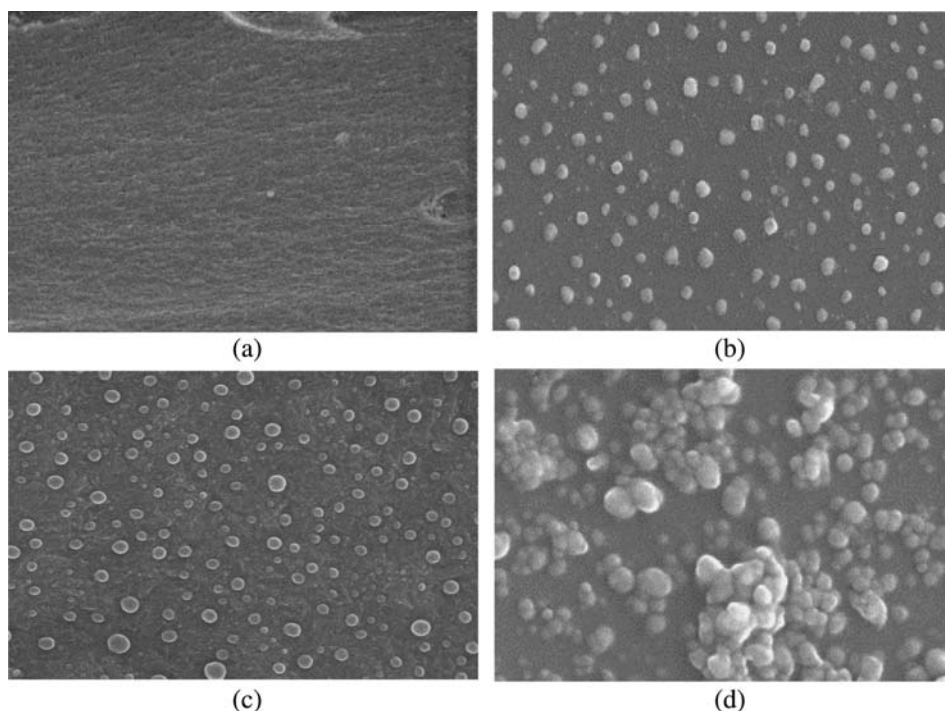


Fig. 1. Scanning electron micrograph of PVDF/SPEEK/TiO₂ composite membrane. (a) 0.0% TiO₂, (b) 5.0%, (c) 10.0%, (d) 12.5%

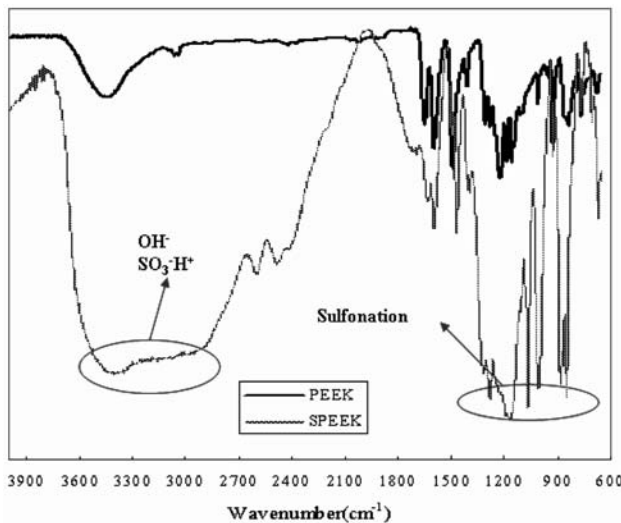


Fig. 2. FT-IR of PEEK(line) & SPEEK(dotline).

되지 않은 매끄러운 막의 형태를 나타낸다. (b)~(d)는 SPEEK의 양에 비례하여 TiO_2 의 함량(5.0, 10.0 12.5%)을 점차 증가 시킨 형태의 막이다. 참고적으로 (d)의 12.5%의 TiO_2 함량을 가진 막의 표면도 관찰하였다.

아래의 이미지를 체적으로 보게 되면 TiO_2 의 함량이 증가함에 따라 막의 표면에 각각의 표면에 TiO_2 particle의 size에 다소 차이가 있기는 하지만 TiO_2 가 동질적으로 밀집되어 더 넓이 분포됨을 알 수 있다. 이는 %가 증가 할수록 TiO_2 의 성능이 증가하여 막의 기능에 많은 영향을 미치게 되는 것을 다음 테스트로 알아본다.

3.2. SPEEK의 구조분석

PEEK에서 SPEEK로의 구조적 변화를 알아보기 위해 FT-IR을 측정하였다. Fig. 2에서 보는바와 같이 $3500\sim3000(\text{cm}^{-1})$ 피크 사이에서 acidic group을 확인할 수 있었고, $1500\sim1000(\text{cm}^{-1})$ 피크 사이에서는 설폰화됨을 알 수 있었다.

아래의 구조는 PEEK에서 SPEEK로의 구조변화를 구조식으로 표현한 것이다. 벤젠기 말단에 acidic group의 생성을 통해 PEEK의 단점인 전도성을 보정하는데 설폰화됨의 확인으로 알 수 있다.



3.3. 수분 함량 비교

혼성 막과 Nafion® 115의 차이는 Fig. 3에 나타내었다. liquid uptake의 결과는 아래의 식을 이용하여 구한다.²⁾

$$\text{Liquid uptake} = (L_{\text{wet}} - L_{\text{dry}}) / L_{\text{dry}} \times 100 \quad (1)$$

L_{wet} 과 L_{dry} 는 막의 건조전과 건조후의 무게이다.

Nafion®의 liquid uptake는 10~30 wt.%로 다양하게 나타났고 혼성 막은 물에 대해서 TiO_2 가 0.0%일 때 33.14%이고

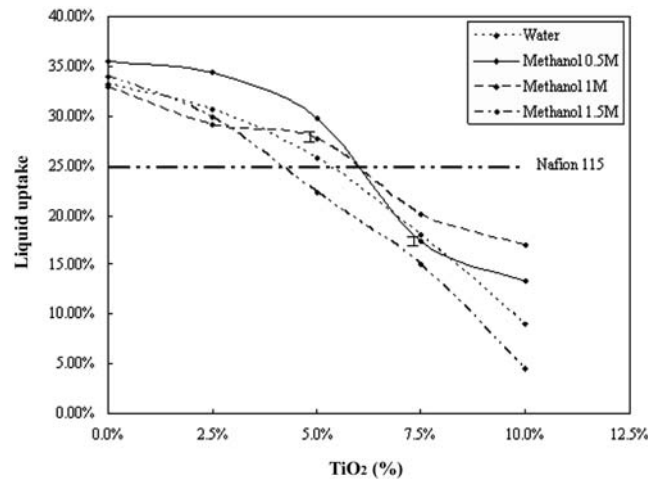


Fig. 3. Liquid uptake of SPEEK/PVDF composite membranes as a function of the TiO_2 weight percentage: Nafion-115 membrane (25 ± 5)

TiO_2 의 함량이 증가함에 따라 비례적으로 감소하여 10.0%가 되었을 때 9.06%로 나타난다.

메탄올 0.5 M에서는 TiO_2 의 양이 10.0%일 때 13.4를 1 M일 때에는 16.9를 1.5 M일 때 4.54로 각각의 최저점을 나타내었고 Nafion® 115와 비교 했을 때 기존에 보고된 25 ± 5 와 유사한 값으로 18~22 wt.%의 다양한 값을 나타내었다. 그리고 최저 값으로 메탄올 1.5 M에서 4.54과 물에서 9.1로 최저 값으로 10% 이하를 나타내었다.

따라서 물이나 메탄올에 대한 정도는 TiO_2 의 양이 많아질수록 수분 함유량이 감소하는 결과를 나타내었다. 각각의 양은 Table 1에 자세히 나타내었다.

3.4. 메탄올 투과도 성능

메탄올 투과도는 메탄올을 투과했을 경우의 투과성을 알아보기 위하여 수행되었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 TiO_2 의 함량이 증가할수록 메탄올 투과도는 감소하는 경향을 나타낸다.

본 특성은 수분 함량과 전자 전도 특성과 같이 TiO_2 의 양이 증가함에 따라 비례적으로 감소하게 된다.

본격적인 실험전에 DMFC에 사용되고 있는 상용화된 고분자 전해질 막인 Nafion® 115를 사용하여 메탄올 투과도를 측정하면 실온에서 $2.32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 값으로 기존에 보고된 값과 본 실험에서 얻을 수 있는 값으로 $0.10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \sim 3.00 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 사이에서 나타나는 것을 확인하였다.

Table 1. Liquid uptake of SPEEK/PVDF composite membranes as a function of the TiO_2 weight percentage

$\text{TiO}_2(\%)$	Water	Methanol 0.5M	Methanol 1.0M	Methanol 1.5M.
0.0	33.1	35.5	29.9	34.0
2.5	30.6	34.3	29.1	29.8
5.0	25.8	29.7	27.6	22.2
7.5	18.0	17.3	20.0	15.00
10.0	9.1	13.4	16.9	4.5
Nafion115	18.5	18.7	20.1	22.2

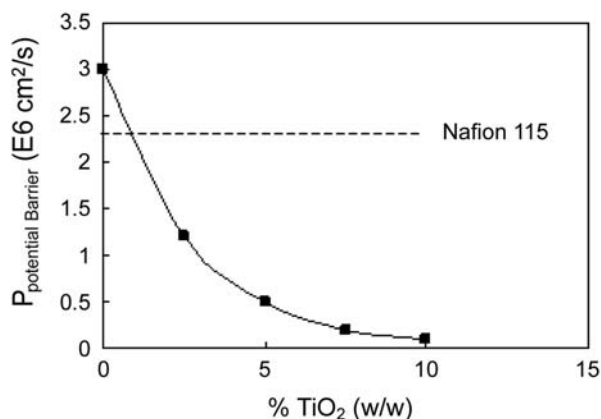


Fig. 4. Methanol permeability of PVDF/SPEEK composite membranes as a function of the TiO₂ weight percentage.

Table 2. Methanol permeability and Proton conductivity of SPEEK / PVDF composite membranes as a function of the TiO₂

TiO ₂ content (wt.%)	메탄올 투과도 성능 (E6 cm/s) - Fig. 4.	전자 전도 특성 (E3s/cm) - Fig. 5.
0.0	3.0	10
2.5	1.2	5.2
5.0	0.5	1.9
7.5	0.2	0.5
10.0	0.1	0.1
Nafion 115	2.3	8.2

본 실험 결과를 통해 메탄올 투과도에 대한 결과는 Nafion® 115보다 TiO₂의 함량이 2.5% 이상일 때 더 효과적이라고 사료된다.

3.5. 전자 전도 특성

Fig. 5는 혼성 막에 TiO₂를 혼합시킨 후의 전자 전도 특성 효과를 보여준다.

본 측정 결과는 막의 수분함량과 메탄올 투과도에서는 감소하는 경향을 나타내는 반면 전자 전도 특성은 TiO₂가 첨가되지 않은 상태의 값이 Nafion® 115보다 높은 값을 나타내었다. 이는 TiO₂의 반도체적 특성 중 절연체의 특성을 더 많이 함유하고 있기 때문이며 TiO₂의 함량이 증가 할수록 높은 저항을 받기 때문에 감소하는 경향을 나타내었다.

4. 결 론

설폰화된 PEEK (sulfonated poly ether ether ketone)에 PVDF와 TiO₂ 첨가에 따른 liquid uptake, 메탄올 투과도, 전자 전도 특성을 조사하였다. TiO₂의 함량이 증가함에 따라 각각의 양도 비례적으로 감소함을 보였다. Liquid uptake는 Nafion® 115보다 최대 5배 이하로 감소시켰고, 메탄올 투과도의 성능 또한 기존

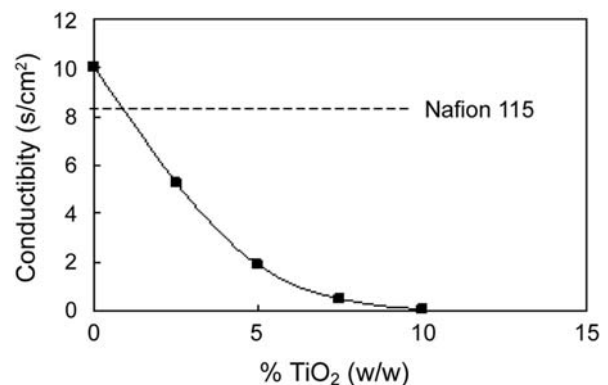


Fig. 5. Proton conductivity of PVDF/SPEEK composite membranes as a function of the TiO₂ weight percentage.

의 Nafion 115의 $2.32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 에서 TiO₂의 함량이 10%일 때 $3.33 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 감소함을 나타내었다. 이에 따라 TiO₂의 함량이 증가함에 따라 전체적인 질량이 증가하여 막의 방어적 특성이 강하게 되고, liquid uptake와 메탄올 투과도의 결과는 DMFC의 고분자 전해 막으로의 사용은 유용할 것으로 보인다. 그러나 전자 전도 특성은 TiO₂의 반도체적 특성 중 절연체의 특성이 강하게 나타남에 따라 감소된 것으로 보아 전자 전도성을 보정해주는 전도성 물질의 첨가나 합성방법에 대해 더 많이 연구해야 할 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구 및 충북대학교 부설 유비쿼터스 바이오정보 연구센터의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- H. S. Cheon, M. Oh, and S. U. Hong, *J. Membrane*, **13**(1), 47-53 (2003).
- J. D. Kwon, C. J. Lee, and Y. K. Kang, *J. Korea electrochemical Society*, **7**(2), 89-93 (2004).
- V. S. Siva, B. Ruffmann, H. Silva Y. A. Galleo, A. Menes, L. M. Madeirab, and S. P. Nues, *J. of Power Sources*, **140**, 34-40 (2005).
- M. H. Oh, Y. S. Yoon, and S. G. Park, *J. Electrochimica Acta*, **50**, 777-780 (2004).
- V. Baglio, A. S. Arico, A. Di Blasi, V. Antonucci, P. L. Antonucci, S. Licoccia, E. Traversa, and F. Serraino Fiory, *Electrochimica Acta*, **50**, 1241 (2005).
- L. Li, L. Xu, and Y. Wang, *Mater. Lett.*, **57**, 1406 (2003).
- S. Ren, C. Li, X. Zhao, Z. Wu, S. Wang, G. Sun, Q. Xin, and X. Yang, *J. Membr. Sci.*, **247**, 59 (2005).
- P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine, *J. Membr. Sci.*, **229**, 95 (2004).
- V. Baglio, A. S. Arico, A. Di Blasi, V. Antonucci, P. L. Antonucci, S. Licoccia, E. Traversa, and F. Serraino Fiory, *Electrochimica Acta*, **50**, 1241 (2005).