초임계 이산화탄소 함침을 이용한 연료전지용 폴리스타이렌/폴리프로필렌 복합막의 제조

*변정연, 석준호, 신우균, 김화용**

서울대학교 공과대학 화학생물공학부

(접수일자 : 2005. 7. 25 / 채택일자 : 2005. 8. 16)

Preparation of Polypropylene Grafted Polystyrene Sulfonic Acid Membranes for DMFCs in Supercritical CO_2

Jungyeon Byun, Junho Sauk, Wookyun Synn, Hwayong Kim
School of Chemical and Biological Engineering & Institute of Chemical Processes,
Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

요 약

초임계 이산화탄소를 용매 및 팽윤제로 사용하여 함침 및 라디칼 중합으로 폴리프로필렌막에 스타이렌(styrene)을 그래프팅 시켰다. 모노머인 스타이렌의 양을 변수로 조절해가면서 막을 제조하였다. 초임계 함침, 중합 공정을 통해 만들어진 술폰화된 폴리스타이렌을 그래프팅한 폴리프로필렌 막 (PP-g-pssa)을 다양한 방법으로 특성화하였다. SEM과 EDS를 통하여 그래프팅 막의 표면 및 구조, 술폰화 여부를 분석하였다. 모노머의 양이 증가할수록 메탄올 투과도는 감소하고 이온 전도도와 전지 성능은 증가하다가, 스타이렌 모노머의 양이 1.5 g이상에서 제조된 막의 메탄올 투과도, 이온 전도도 및 전지 성능은 거의 유사한 값을 보였다.
주제어 : 직접메탄올 연료전지, 초임계 이산화탄소, 폴리프로필렌, 스타이렌

ABSTRACT : The composite membranes were made by grafting using supercritical carbon dioxide (scCO2) impregnation and polymerization procedures. The membranes were synthesized by changing amount of monomer. The polypropylene grafted polystyrene sulfonic acid (PP-g-pssa) membranes were characterized with various methods. The morphology and structure of PP-g-pssa membranes were analyzed with scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). As amount of monomer was increased, ion conductivity, cell performance was increased and methanol permeability was decreased. However PP-g-pssa membranes with 1.5g monomer and over had similar values of methanol permeability, ion conductivity and cell performance.
Key words : DMFC, supercritical carbon dioxide, polypropylene, styrene

† Corresponding author : hwayongk@snu.ac.kr

서 론

직접메탄올 연료전지(DMFC)는 고효율, 높은 에너지 밀도, 낮은 유해가스 배출 등의 여러가지 장점으로 인하여 대체에너지로써 주목 받아오고 있다[1-3]. 특히 요즘에는 DMFC를 적용한 노트북이나 핸드폰 등의 휴대용 제품들이 제안되고 있다. 그러나 이 직접메탄올 연료전지가 상용화되기에는 아직 몇 가지 문제점이 있다. 낮은 촉매 활성과 메탄올의 크로스오버 현상이 그것이다. 메탄올의 크로스오버 현상은 공기극 포텐셜 감소를 이끌 뿐만 아니라 전체 연료전지의 효율에도 손실을 입힌다[4-6]. 수소 연료전지에 있어서 고분자 전해질막으로 적합하다는 상용막인 듀폰사의 나피온 같은 과불소계 이온 교환 고분자 조차도 높은 메탄올 투과현상으로 직접메탄올연료전지에는 적합하지 못하다. 그렇기 때문에 현재 연구추세는 가격 감소와 메탄올 크로스오버 현상을 줄일 수 있는 새로운 전해질막을 개발하는데 초점을 맞추고 있다.

초임계 유체분야에서 가장 널리 쓰이는 초임계 이산화탄소($scCO_2$)는 상대적으로 싸고, 무독성이며, 비인화성이다. 새로운 고분자 재료를 만들기 위하여, 높은 확산도, 낮은 표면 장력, 용매 회수의 용이함 등의 장점을 갖는 초임계 이산화탄소를 이용한 고분자 재료의 함침이 주목받고 있다[7]. 초임계 이산화탄소는 함침 공정 동안에 빠른 물질전달 특성을 갖는다. 팽윤물질로 초임계 이산화탄소를 사용하면 함침 동안의 고분자의 열응력(thermal stress)과 경화현상 없이도 개질된 고분자를 얻을 수 있다[8]. 본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 사용하여 폴리프로필렌 막에 스타이렌을 라디칼 중합시켜 술폰화함으로써, 폴리프로필렌 막에 이온전도도를 부여하고, 메탄올의 투과현상을 줄이려는 연구를 수행 하였다.

실 험

1. 재료

폴리프로필렌(PP, Celgard®) 시료는 미세다공성 막으로 Celanese로부터 구입하여 사용하였다. PP 막의 두께는 25.4 ㎛ 이고, 기공율은 47 %이다. 셀가드 상용막은 열적, 기계적, 화학적으로 안정하다고 알려져 있기 때문에 이 막을 기본 막으로 사용하였다[9]. 이 막은 에탄올에서 하루 동안 담갔다가 상온에서 건조시킴으로써 오염물 등을 제거하였다. 스타이렌 단량체(99.5%, JUNSEI)는 알루미나 칼럼을 통과 시켜 단량체 내의 반응 억제제를 제거한 후, 질소퍼지로 녹아있던 산소를 제거하였다. 개시제로는 아조이소부티로니트릴(AIBN, Aldrich)을 메탄올에서 두번 재결정하여 사용하였다. 가교제로는 디비닐벤젠(DVB, 80%, Aldrich)을 사용하였다.

2. 폴리스타이렌/폴리프로필렌 복합막(PP-g-ps)의 제조

그래프팅 실험은 Figure 1 에서 처럼 상부에 하나의 창을 갖는 30 ml의 SUS316 반응기에서 수행되었고, 이 창을 통하여 내부의 상변화가 관찰되었다. 이산화탄소는 가압펌프(Maxpro Technologies Inc. Model DLE75-1)에 의해 공급되었다. 펌프의 변동을 최소화하고 안정된 이산화탄소의 주입을 위해 펌프와 반응기 사이에 300 ml 저장용기를 사용하였다.

실험은 두 단계로 이루어졌다. 먼저 함침 공정에서는 폴리프로필렌 막과 스타이렌 단량체, 개시제(AIBN), 가교제(DVB)등을 반응기에 넣었다. 이전의 연구의 결과를 바탕으로 가교제인 DVB의 양은 스타이렌 모노머의 5 wt%, 개시제인 AIBN은 1 wt%로 고정하고, 스타이렌 단량체의 양을 0.5 ~ 3 g으로 변화시켜 가면서 실험을 수행하였다[10]. 그런 다음 반응기의 온도를 38 ℃로 유지하고 압력이 12 MPa이 되도록 이산화탄소를 주입하여, 초임계 상태에서 함침이 되도록 하였다. 이렇게 16시간동안의 함침 공정이 끝난 후, 반응기 안의 이산화탄소를 일

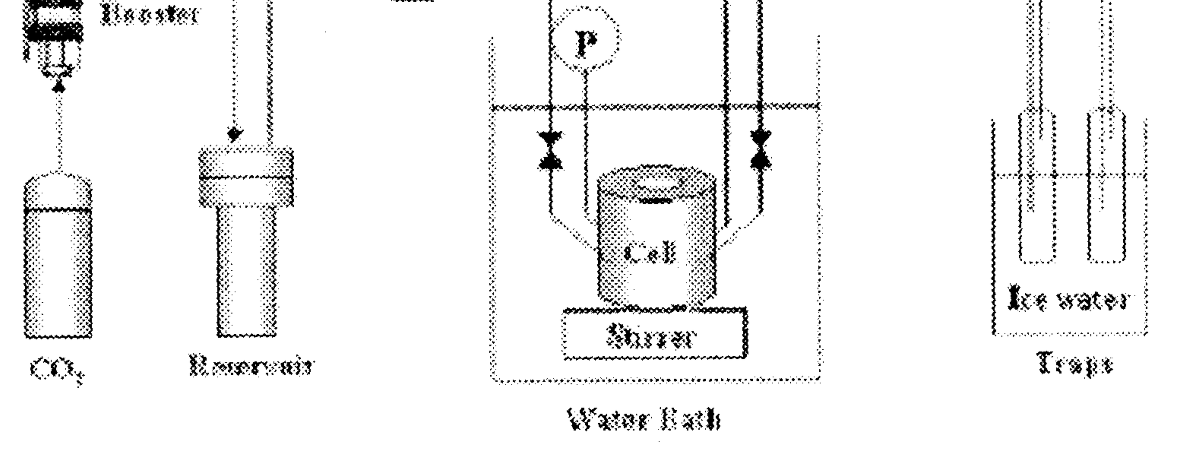

Fig. 1. Schematic diagram of the impregnation and polymerization apparatus (P=pressure gauge ; T=temperature gauge ; PR=pressure regulator).

부 배출시킨 다음 온도를 78 ℃까지 올림으로써 중합공정이 시작된다. 이때의 압력은 11 MPa이 되도록 하였다. 8시간의 중합공정이 끝난 후 반응기의 온도를 임계 온도인 31 ℃ 이하로 낮추고, 이산화탄소를 모두 배출시킨 후, 시료를 꺼내 70 ℃의 진공오븐에서 건조시켰다.

3. 폴리스타이렌/폴리프로필렌 복합막의 술폰화

술폰화제로는 황산(>98%, Aldrich)을 사용하였다. 그래프팅 반응이 끝난 후에 폴리스타이렌/폴리프로필렌 복합막(PP-g-ps)을 95 ℃의 황산에 4시간동안 담가 술폰화 시켰다. 이 술폰화 과정이 끝난 다음 복합막을 초순수에서 pH가 중성이 될 때까지 씻어낸 후 진공오븐에서 건조시켰다.

4. 막 특성화

함침 및 중합 공정 후의 그래프팅된 막의 표면과 단면 특성은 전계방출주사전자현미경 (FE-SEM, JSM-6700F)으로 관찰하였다. 막의 표면은 방전을 피하기 위하여 백금으로 코팅하였다. 폴리스타이렌이 그래프팅된 폴리프로필렌 막(PP-g-ps)이 술폰화가 되었는지 여부를 확인하기 위하여 술폰화된 폴리스타이렌 그래프팅 폴리프로필렌 막 (PP-g-pssa)의 표면 및 단면에 에너지분산형분광계(EDS)분석을 하였다. EDS분석은 제조된 막의 황(S) 원소의 분포도를 보여준다.

각 시료의 이온 전도도는 상온에서 AC 임피던스 측정기 (EG&G model 273A potentiostat/galvanostat)로 측정하였다. AC 전압의 진폭은 10 mV로 하였다. 이 실험에서는 막의 면적 저항을 결정하기 위하여 4-탐침법을 이용했다[11]. 구해진 면적 저항을 가지고, 아래의 식을 가지고 이온전도도를 계산하였다.

$$\sigma = \frac{L}{RWd}$$

여기에서 는 이온 전도도이고, L은 임피던스를 측정하기 위한 전극 사이의 거리이며, W, d는 측정할 막의 넓이, 두께이다.

5. 적층막의 제조

제조된 PP-g-pssa 막은 공기극 쪽에서의 기체 투과를 막기 위하여 PP-g-pssa 막에 공기극 방향으로 나피온 112 막을 적층하여 핫프레싱 하였다.

6. 메탄올 투과도 평가

나피온 적층 PP-g-pssa 막들의 메탄올의 투과도는 직접 제작한 셀을 이용하여 상온에서 측정되었다. 한 쪽에는 물을 20 ml를 채워놓고, 다른 한 쪽에는 메탄올 20 ml 를 넣은 후, 2시간이 지난 후에 물을 채운 쪽의 막을 타고 이동한 메탄올의 농도를 굴절계(NAR-3T, ATAGO)를 이용하여 측정하여, 다음과 같은 식에 의해 계산하였다.

$$c_B = \frac{A}{V_B}\frac{P}{L}c_A(t-t_0)$$

여기서 C는 메탄올의 농도, A는 막의 면적, V는 부피, P는 투과도, L은 막의 두께 이다[12].

7. 연료전지 실험

막-전극 접합체(Membrane-Electrode Assembly, MEA)는 만들어진 술폰화된 폴리스타이렌-폴리프로필렌 복합막(PP-g-pssa) 과 양극에 백금전극,. 음극에 백금-루테늄 전극을 두어 125 ℃에서 13.8 MPa로 2분간 핫프레싱하여 제조하였다. 이때 전근은 E-TEK으로부터 구입하여 사용하였다. PP-g-pssa 막은 다음과 같은 연료전지 조건에서 전해질로서의 성능이 측정되었다. 메탄올의 농도는 2 M, 작동 온도는 90 ℃, 양극과 음극 사이의 압력은 2 kg_f/cm^2 이었으며, 공기의 유량은 질량유속 조절기(300 ml/min)로 조절되었다.

결과 및 토론

1. 막 특성화

모든 함침공정은 38 ℃에서, 중합공정은 80 ℃에서 이루어졌다. Liu 등의 논문에서처럼 함침공정에서의 압력은 12 MPa을 유지하였다[13]. 모노머 양에 따른 최적 조건을 찾기 위하여, 모노머의 양을 변화시켜가면서 실험을 하였고, 그 결과는 아래와 같았다. Figure 2 에서는 모노머 양의 변화에 따른 PP-g-pssa 막의 표면 형태의 모습을 나타내었다. 모노머 양이 1g 이하인 실험에서는 여

전히 많은 기공을 가지고 있는 모습이 확인되었고, 그 이상의 모노머를 넣은 경우에는 폴리스티렌이 잘 그래프팅 되어 모든 기공을 채운 것을 확인 할 수 있었다.

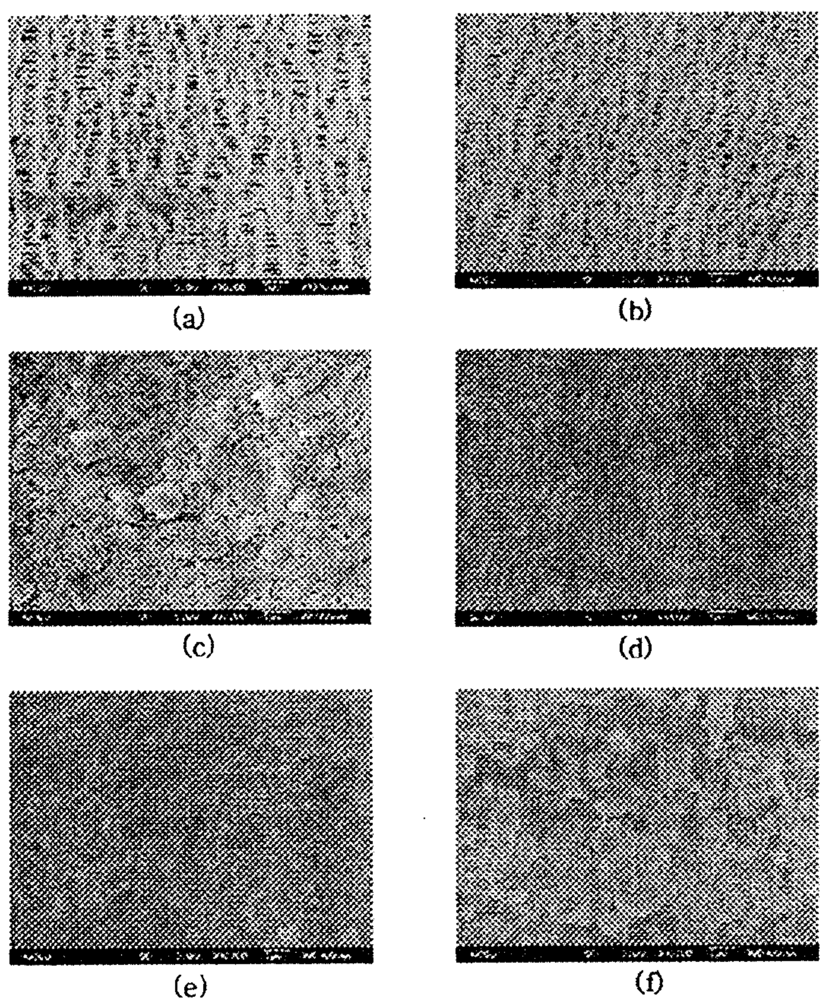

Fig. 2. The surface morphology of PP-g-pssa membrane with amount of styrene monomer : (a) raw PP, (b) 0.5 g, (c) 1 g, (d) 1.5 g, (e) 2 g, (f) 3 g.

Figure 3 은 PP-g-pssa 막의 단면의 형태적 특성을 나타낸다. 스타이렌의 양이 1 g 일 경우에는 표면과 달리 단면은 그래프팅이 잘 이루어지지 않아 내부까지 많은 기공을 가지고 있는 것이 확인되었다. 이 경우에서는 모노머의 양이 1g 이상일 때 그래프팅이 잘되었던 표면과는 달리 모노머의 양이 1.5g 이상일 경우부터 막의 내부까지 그래프팅이 잘 이루어진 것을 확인 할 수 있었다.

술폰화 공정 후에 PP-g-pssa 막은 막 내의 SO^{3-}기의 존재를 확인하기 위하여 EDS분석을 수행하였다. Figure 4는 EDS 분석으로 복합막 표면에 황 원소의 분포를 나타냄으로써 술폰화가 잘 수행되었는지를 파악할 수 있게 해주며, 보는 바와 같이 황 원소가 고르게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. EDS 분석 역시 표면뿐만 아니라 단면에서도 수행하였으며 그 결과는 Figure 4(b)와 같다. 단면 역시 표면과 마찬가지로 황 원소가 매우 고르게 분포되었음을 보여주며, 이로써 제조된 막은 술폰화가 잘 이루어져 이온교환능력을 가졌을 것으로 파악된다.

2. 이온전도도 및 메탄올 투과도

Figure 5는 제조된 PP-g-pssa 막의 이온 전도도는 나타내었다. 단량체의 양이 많아지면 증가하다가, 단량체

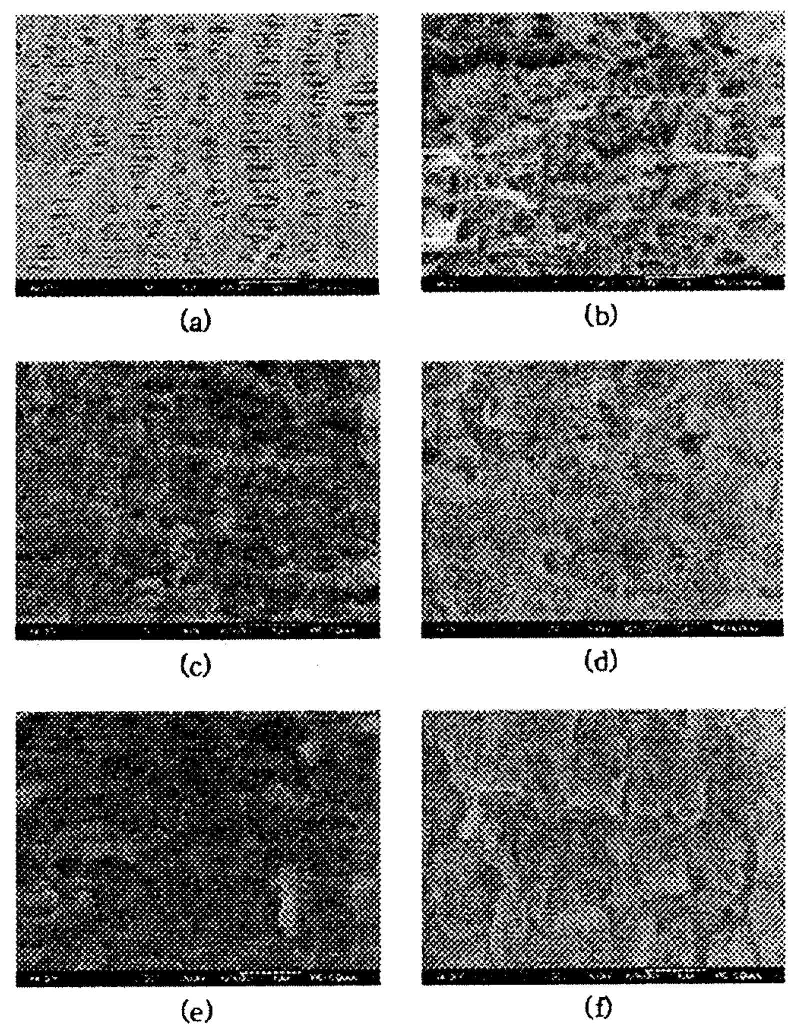

Fig. 3. The cross-sectional morphology of PP-g- pssa membrane with amount of styrene monomer ; (a) raw PP, (b) 0.5 g, (c) 1 g, (d) 1.5 g, (e) 2 g, (f) 3 g.

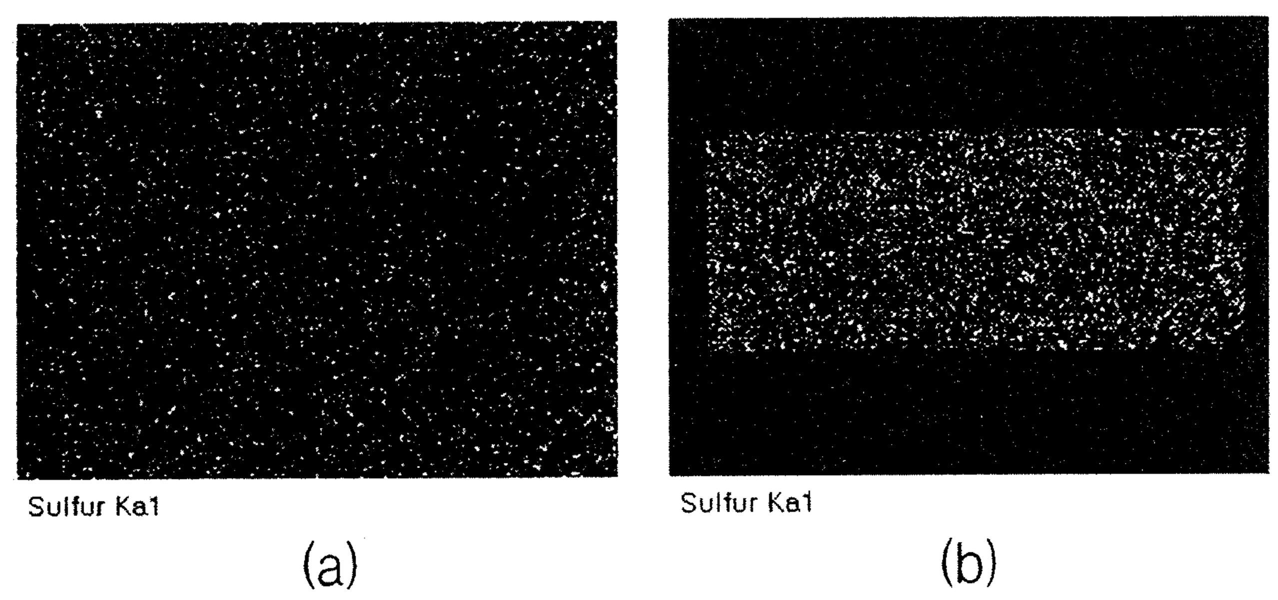

Fig. 4. Mapping of sulfur element at (a) surface, (b)cross-section of PP-g-pssa membrane with 5 wt% DVB by EDS analysis.

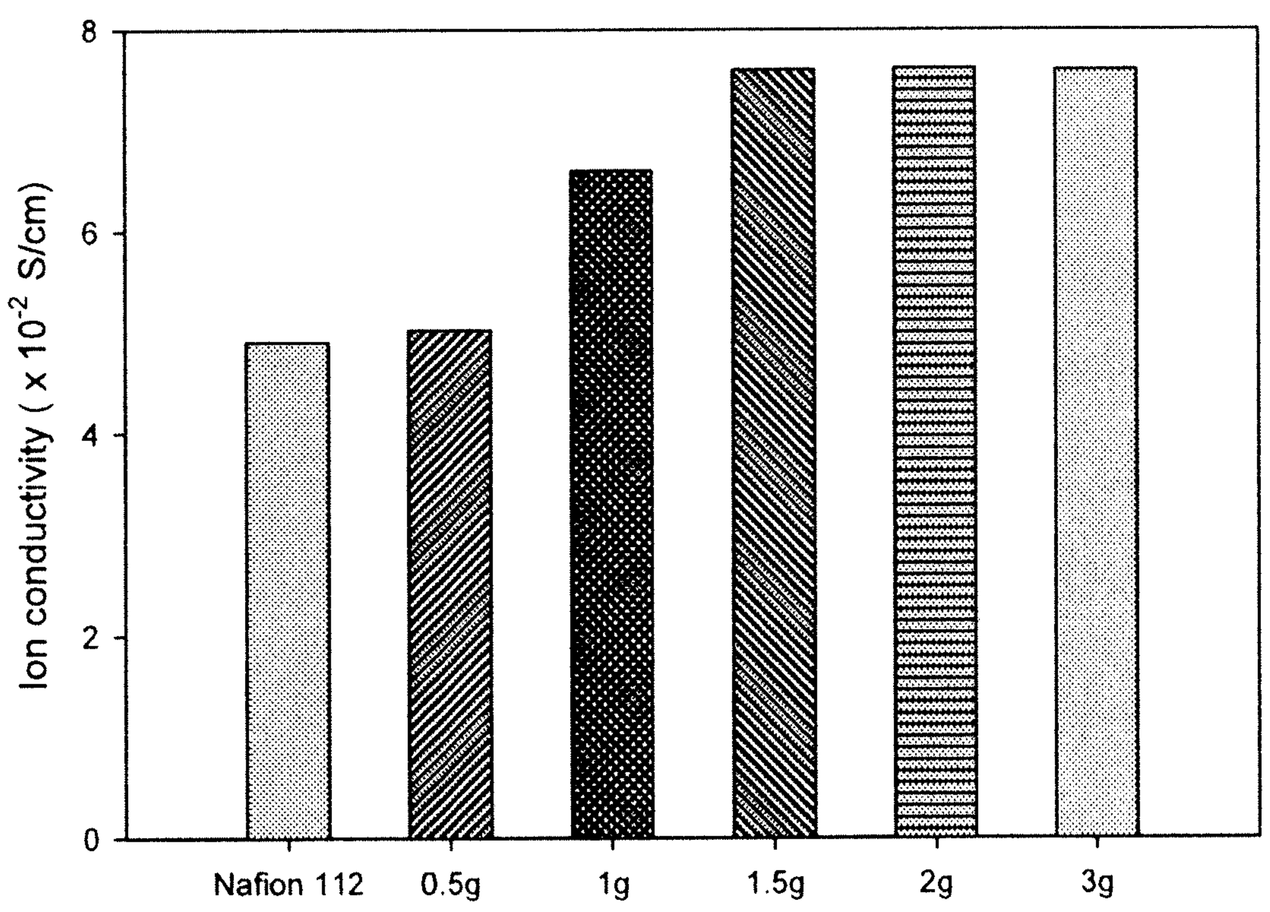

Fig. 5. Ion conductivity of Nafion 112 and PP-g-pssa membranes with amount of styrene monomer.

의 양이 1.5 g 이상에서 거의 비슷한 값을 얻을 수 있었다. 이것으로 단량체의 양이 1.5 g 부터는 그래프팅이 최대로 이루어져, 스타이렌 단량체의 양이 증가하여도 PP 막에 그래프팅 되는 폴리스티렌 양은 더 이상 증가하지 않은 것으로 판단된다.

메탄올 투과도는 나피온 적층 PP-g-pssa 막으로 측정하였고, 결과는 Figure 6 에 나타내었다. 메탄올 투과도 역시 이온 전도도와 마찬가지로 스타이렌 단량체 1.5 g 까지는 감소하다가1.5 g 이상에서는 유사한 결과를 보였다. 이로써 스타이렌 단량체의 양은 증가하더라도, 일정량을 넘으면 더 이상 PP 막에 폴리스타이렌이 그래프팅 되지 않음을 알 수 있었다.

3. 전지 성능 평가

Figure 7은 모노머 양에 따른 제조된 막의0.35V에서의 전지 성능을 보여준다. 전지 성능 역시 스타이렌 단량체가 1.5 g 이상에서 모두 같을 것으로 예상되었고, 실제 결과도 Figure 7 처럼 그 예상과 일치했다.

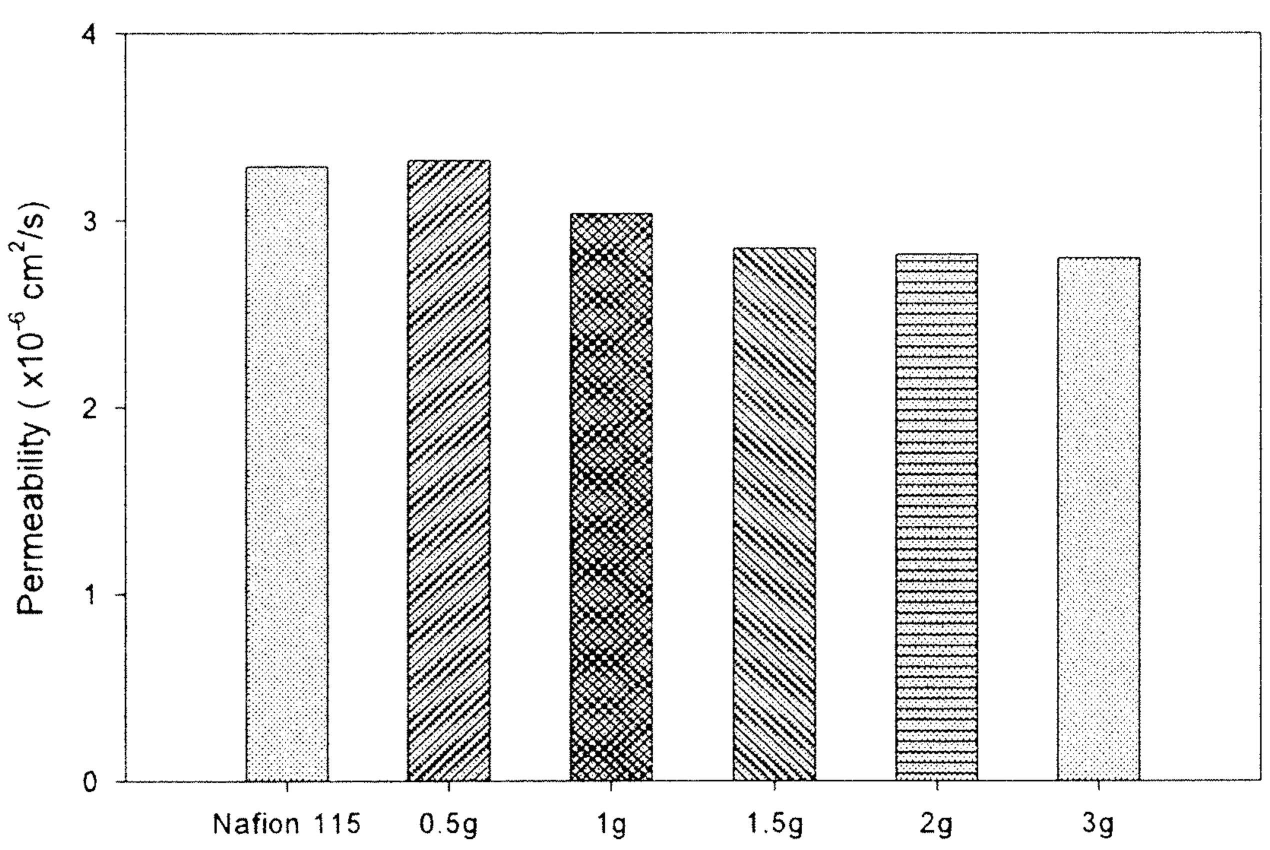

Fig. 6. Methanol permeability of Nafion 115 and PP-g-pssa/Nafion 112 laminated membranes as amount of styrene monomer.

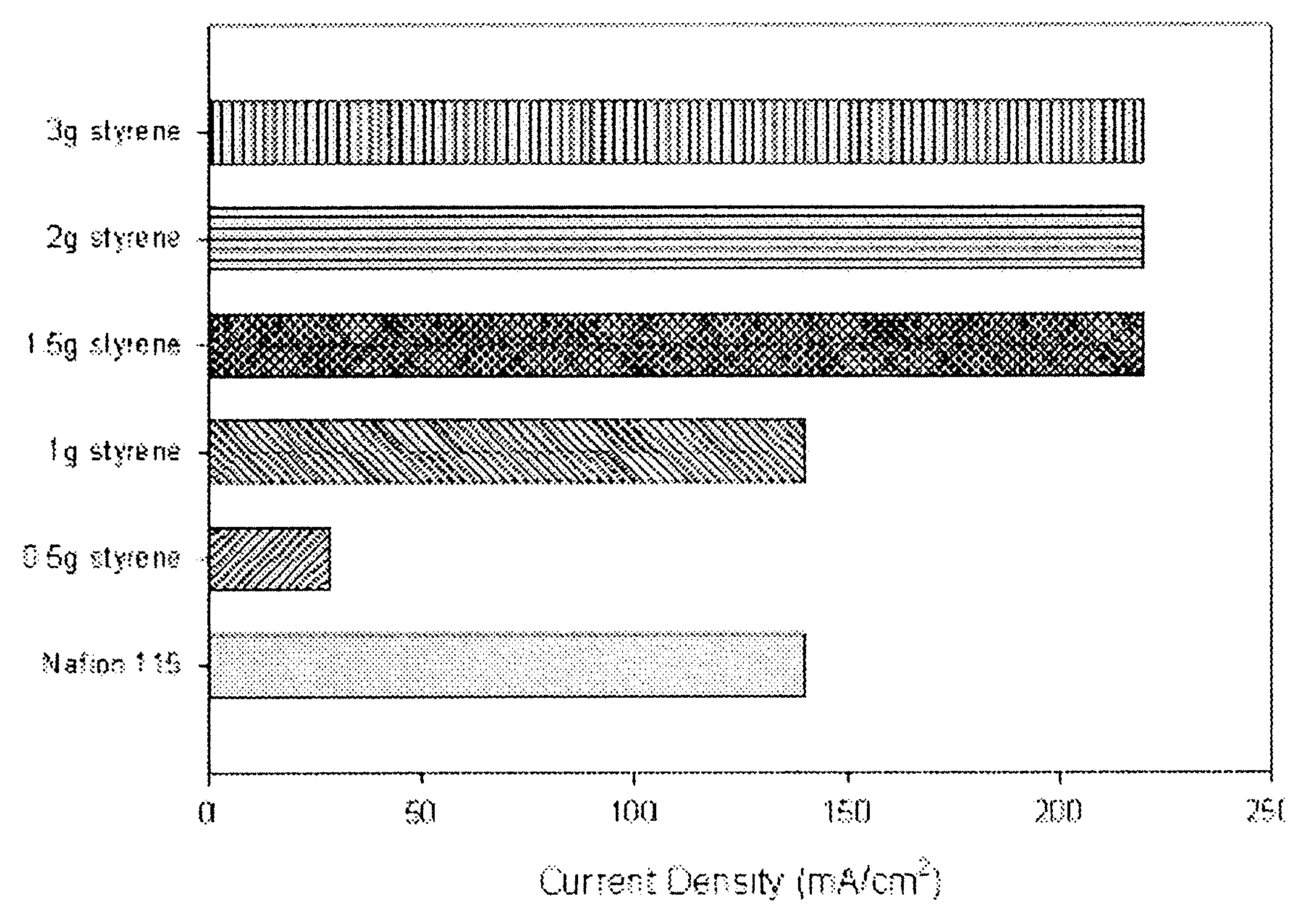

Fig.. 7. Cell performances of PP-g-pssa/ Nafion112 laminated membranes according to amount of styrene monomer at 0.35V.

그래프에서처럼 0.5 g 의 스타이렌 단량체를 넣었을 경우의 나피온 적층 PP-g-pssa 막의 성능은 나피온 115에 비해 현저히 낮았으나, 단량체의 양이 증가할수록 성능은 증가하였고, 단량체 양이 1.5 g 이상에서는 모두 220 mA로 더 이상 전류밀도가 증가하지 않았다. 이로써 이온 전도도 및 전지 성능은 그래프팅이 많이 될수록 증가하다가 더 이상 그래프팅 양이 늘지 않은 경우 이후에는 유지됨을 확인할 수 있었다.

결 론

초임계 함침 및 중합을 이용하여 폴리프로필렌 막에 폴리스타이렌을 그래프팅하고 그 다음 술폰화시켜서 PP-g-pssa 양이온 교환막을 제조하였다. 모노머인 스타이렌의 양을 조절하면서 제조한 막들은 특성화와 전지 성능테스트가 수행되었다. SEM을 통하여 그래프팅된 막의 형태를 파악할 수 있었고, EDS 분석을 통하여 제조된 그래프팅 막의 술폰화가 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 만들어진 PP-g-pssa막은 모노머의 양이 1.5 g일 때 최적의 성능을 나타냈고, 그 이상에서는 모노머의 양이 증가하더라도 더 이상 그래프팅 되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 연료전지 핵심원천기술개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] Li, L., Zhang, J., Wang, Y. : Journal of Membrane Science 226, 159(2003)

[2] Hogarth, M.P., Hards, G.A. : Platinum Metals Review 40(4), 150(1996)

[3] Surampudi, S., Narayanan, S.R., Vamos, E., Frank, H., Halpert, G., LaConti, A., Kosek, J., Surya, G.K., Olah, G.A. : Journal of Power Sources 47, 377(1994)

[4] Wang, J. , Wasmus, S. , Savinell R.F. : Journal of Electrochemical Society 142, 4218(1995)

[5] Otsuka, K., Yamanaka, I. : Applied Catalysis 26,

401(1986)

[6] Parsons, R., VanderNoot, T. : Journal of Electroanalytical Chemistry 257, 9(1988)

[7] Kazarian, S. G. : Polymer Science, Ser. C 42, 78(2000)

[8] Beckman, E. J. : The Journal of Supercritical Fluids 28, 121(2004)

[9] Bae, B. C., Kim, D.J. : Journal of Membrane Science 220, 75(2003)

[10] Sauk, J. H., Byun, J. Y., Kang, Y. C., Kim, H. Y : Korean J. Chem. Eng., 22(4), 605(2005)

[11] Woo, Y., Oh, S. , Kang, Y., Jung, B. : Journal of Membrane Science 220, 31(2003)

[12] Tricoli, V. , Carretta, N., Bartolozzi, M. : Journal of The Electrochemical Society 147(4), 1286(2000)

[13] Liu, Z., Dong, Z., Han, B., Wang, J. : Chemistry of Materials 14, 4619(2002)