

플라즈마를 이용한 표면개질 나피온 막 및 나피온 복합막의 특성분석

Surface Modified Nafion & Nafion Composite Membranes through Plasma Treatment

배병찬, 하홍용*, 오인환*, 김덕준

성균관대학교 화학공학과, 한국과학기술연구원 연료전지센터*

1. 서론

직접메탄을 연료전지에서의 메탄을 투과현상은 양극의 산화반응과 연료 손실을 발생시켜 연료전지의 성능을 감소시키고있다 [1]. 이 현상을 극복하기 위하여 많은 연구들이 메탄을 투과도를 줄이는 방향으로 진행되고 있다 [2-6]. 이러한 방법 중 나피온 막의 표면처리는 기존 상용막의 장점을 이용할 수 있다는 측면에서 여러 연구가 진행되어져왔다 [7,8]. 그 중에서 플라즈마 표면처리는 고분자 벌크성질에 영향을 미치지 않으면서 표면성질만 개질 할 수 있는 장점을 가지고 있다 [9,10].

본 연구에서는 기존 상용막의 메탄을 투과도를 줄이기 위하여 플라즈마 처리를 통하여 나피온 표면에 메탄을 비투과 성질을 부여하고자 하였다. 첫 번째 방법으로 나피온막의 표면을 아르곤 플라즈마를 이용하여 나피온 막의 표면 성질을 개질하였고 두 번째 방법으로 플라즈마 유도고분자 반응을 이용하여 메탄올에 저항성을 가지고 있는 가교 폴리스타이렌 (polystyrene, PS)을 그래프팅 시킨 SPS-g-Nafion 막을 제조하여 직접메탄을 연료전지 성능에 직접적인 영향을 미치는 메탄을 투과도, 이온전도도 등을 분석하였다.

2. 실험방법

나피온의 플라즈마 표면처리는 아르곤 플라즈마를 사용하여 처리 시간과 플라즈마 파워를 바꾸어가며 실시하였다. 플라즈마 처리하기 전에 나피온막은 과산화수소와 초순수를 사용하여 정제하였고 24동안 진공오븐에서 완전히 수분을 제거하였다. 플라즈마장비는 13.56 MHz 교류 파워 제너레이터(generator)와 오토매칭네트워크 (automatching network, Auto electronics. co., Korea)를 사용하여 5 - 200W 의 파워로 시간에 따라 플라즈마 처리하였고, 이때 진공실안의 아르곤 기체의 압력은 0.3 Torr로 유지되었다.

PS-g-Nafion 막은 200W 의 파워로 2분간 플라즈마 처리하여 표면에 라디칼을 생성시킨 후 플라즈마 처리된 나피온막은 곧바로 아르곤 퍼지하에 스타이렌과 DVB (divinyl benzene) 혼합용액(DVB 0, 0.5, 1, 2, 5 mol % 스타이렌 용액)에 담구어 각각 6, 12시간동안 교반하에 진행하였다. PS 그래프팅이 끝난 나피온막은 아세트 설페이트(acetic sulfate)를 사용하여 아세트 설페이트/1,2-dichloroethane 용액에서 6시간동안 50℃에서 질소 분위기하에서 진행하였다. 제조된 2가지 막에 대하여 impedance spectroscopy (IM-6, Zahner Co., Germany)를 사용하여 이온전도도를 측정하였고 메탄을 투과도는 refractive index장치를 이

용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

아르곤플라즈마 처리된 나피온 - 그림 1과 2에 아르곤 플라즈마 처리된 막의 메탄올 투과도와 이온전도도를 도시하였다. 플라즈마 처리 파워가 증가할수록 메탄올 투과도가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

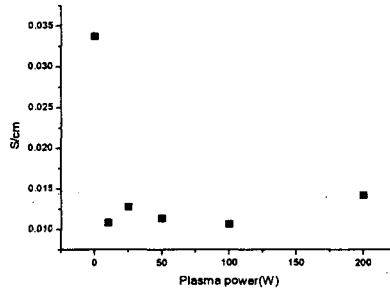
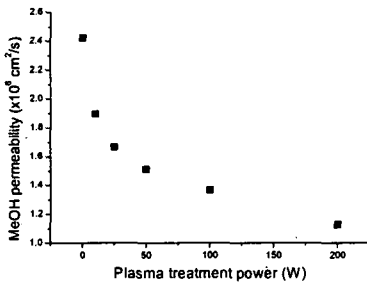
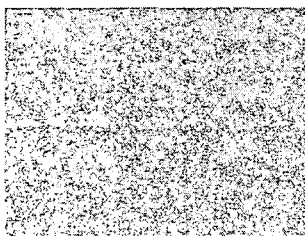


그림 1. 플라즈마 처리파워에 따른 나피온 막의 메탄올 투과도.

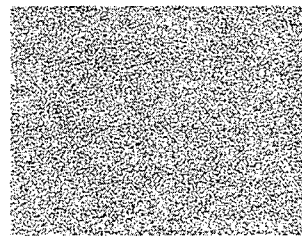
그림 2. 플라즈마 처리 파워에 따른 나피온막의 이온전도도.

순수 나피온의 메탄올 투과도는 약 $2.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 를 나타내었고 200W의 아르곤 플라즈마로 5분간 처리된 나피온의 경우는 약 $1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 정도의 값을 보여주었다. 나피온의 이온전도도는 약 0.033 S/cm의 값을 나타내었고 플라즈마 처리된 막은 대략 0.013 S/cm의 일정한 이온전도도를 나타내었다. 이것은 L. J. Hobson et al의 결과에 따르면 나피온 표면의 설피온기가 플라즈마 처리에 의해서 사라진 것으로 생각된다 [12].

그림 3에 플라즈마 처리 전후의 나피온 표면의 전자현미경 사진을 나타내었다. 플라즈마 처리 전 나피온 표면은 매우 매끄러운 면(그림 3 (a))을 나타내었으나 플라즈마 처리 후(그림 3 (b)) 표면적이 증가한 것을 보여주고 있다. 이 현상은 플라즈마의 의한 고분자 표면의 에칭현상으로 실제 연료전지 응용 시 전극과의 접촉면적을 넓혀 긍정적인 요소로 작용할 수 있을 것으로 예상된다 [7].



(a)



(b)

그림 3. 플라즈마 처리된 나피온 막의 표면의 전자현미경 사진; (a) 순수 나피온, (b) 200W 플라즈마로 처리된 나피온.

Sulfonated PS(PS)-g-Nafion - SPS-g-Nafion 복합막은 가교제(DVB)의 함량이 증가함에 따라 그래프팅 층의 두께가 감소하는 경향을 보여주었다. 이것은 가교제양이 많아짐에 따라 표면에 그래프팅된 폴리스타이렌 층의 반응성이 줄어들어 폴리스타이렌 층이 얇아진 것으로 보인다. 그림 4에 SPS-g-Nafion 복합막의 이온전도도를 DVB 함량에 따라 나타내었다. DVB 함량이 늘어남에 따라 이온전도도가 증가하는 경향을 보여주었고 이것은 가교제 함량이 증가함에 따라 그래프팅 막의 두께가 감소하여 이온전도도가 증가하였다. 5 mol% DVB 함유한 스타이렌 모노머 용액을 사용한 경우에는 나피온 이온전도도의 약 90% 값인 0.03 S/cm의 값을 나타내었다.

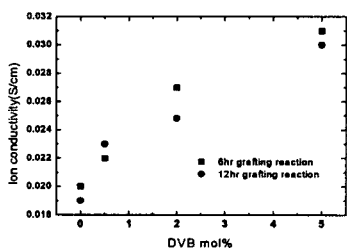


그림 4. DVB 함량에 따른 SPS-g-Nafion 복합막의 이온전도도 변화.

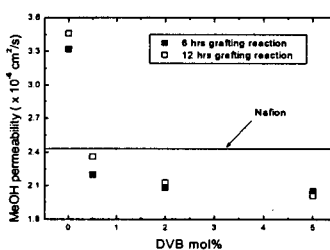


그림 5. DVB 함량에 따른 SPS-g-Nafion 복합막의 메탄올 투과도.

SPS-g-Nafion 막의 메탄올 투과도를 그림 5에 나타내었다. DVB의 함유량이 증가함에 따라 메탄올 투과도가 줄어드는 것을 보여주고 있다. 이것은 DVB에 의해 가교된 SPS 층의 가교도(crosslinking density)가 증가함에 따라 이온전도막의 퍼콜레이션 크기를 줄여 메탄올 투과도가 감소된 것으로 생각된다.

4. 결론

플라즈마를 이용하여 나피온 표면을 개질하고 SPS-g-Nafion 복합막을 제조하였다. 플라즈마 표면처리는 메탄올 투과도를 줄였으나 이온전도도를 감소시켰다. 또한 나피온 표면적을 넓혀주는 물리적효과를 가져왔다. SPS-g-Nafion 복합막은 DVB 함량이 증가함에 따라 이온전도도가 증가하고 메탄올 투과도를 줄여주는 효과를 보여주었다.

5. 참고문헌

- [1] A. Heinzl et al., *J. Power Sources*, **84**, 70 (1999).
- [2] Q. Guo et al., *J. Membr. Sci.*, **154**, 175 (1999).
- [3] N. Carretta et al., *J. Membr. Sci.*, **166**, 189 (2000).
- [4] J. S. Wainright et al., *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L121 (1995).
- [5] M. Rikukawa et al., *Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000).
- [6] R. Zeng et al., *J. Electroanal. Chem.*, **490** 102 (2000).
- [7] W. C. Choi et al., *J. Power Sources*, **96**, 411 (2001).

- [8] M. Walker et al., *Surf. Coat. Technol.*, **116-119**, 996 (1999).
- [9] C.-M. Chan, *Polymer surface modification and characterization*, Hanser, Kösel, 1994.
- [10] B. Bae et al., *Polymer*, **42**, 7879 (2001).
- [11] W. W. Lee et al., *Plasma deposition and treatment of polymers: Symposium proceedings volume 544*, Material Research Society, USA, 1999.
- [12] L. J. Hobson et al., *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1185 (2001).