

직접메탄올연료전지용 술폰화된 폴리이미드 전해질막
Sulfonated Polyimide Membrane
as Polymer Electrolyte Membranes for DMFC

우영태, 오세용, 하응용*, 오인환*, 강용수**, 정범석**

서강대학교 화학공학과, *한국과학기술연구원 전지·연료전지연구센터, **고분자하이브리드 연구센터

1. 서론

DMFC에서의 전해질막은 수소이온에게는 좋은 이동 통로 역할을 하는 동시에 원료인 메탄올에게는 장벽 역할을 하여야 한다. 그러나 지금까지 가장 좋은 전도도를 보이는 Nafion[®]은 상당히 높은 메탄올 투과율을 보이고 있다. anode에서 cathode로 메탄올이 확산에 의해 이동하는 소위 methanol crossover 현상은 기본적으로 연료를 소모시킬 뿐만 아니라, cathode에서 산소와 반응하여 전극의 CO 피독현상을 유발시킴으로써 결과적으로 전지의 전체적인 에너지 효율을 크게 저해한다.

따라서 methanol crossover 현상을 줄여 전지 성능을 높이고자 하는 연구가 여러 방향으로 많이 진행되고 있다.

본 연구에서는 연료전지의 심장부라고 할 수 있는 고분자 전해질 막에 초점을 맞추고 이를 제조하여 연료전지의 성능을 높이고자 한다. 생산공정이 복잡하여 제조비가 고가인 Nafion[®]의 대체 물질로서, 저렴하고 환경친화적인 탄화수소계의 고분자를 개발중이며, 이러한 탄화수소계의 고분자중에서도 기계적인 물성이 우수하고 화학적으로 내성이 강한 폴리이미드 계열의 고분자를 합성하여 개발하였다. 특히 낮은 메탄올 투과도를 보이는 술폰화된 폴리이미드 전해질막에 대한 연구를 중점적으로 수행하였다.

2. 실험 방법

1) 술폰화된 폴리이미드 합성

술폰화된 폴리이미드는 전형적인 축합중합 방법을 통하여 이루어졌다. 단량체로는 3,3',4,4'-Benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA, Aldrich 98%), 2,2'-Benzidinedisulfonic acid (BDSA, TCI), 4,4'-Oxydianiline (ODA, Fluka 99%)를 사용하였으며, 중합용매로는 DMSO (Aldrich, anhydrous), NMP (Aldrich, anhydrous)를 함께 사용하였다. 정확히 계산된 몰비로 중합하여 sulfonated polyamic acid를 얻었으며 210℃에서 24시간 동안 열처리하여 이미드화 하였다. 자세한 합성과정은 그림 1에 나타내었다.

2) 고분자 전해질의 특성 분석

술폰화 정도는 Element Analysis를 통하여 수행하였으며, FT-IR, NMR를 통하여 폴리머의 이미드화와 polyamic acid의 구조를 확인할 수 있었다.

고분자의 열적특성은 TGA, DSC를 통하여 분석하였으며, 수소이온전달과 메탄올투과의 역할을 동시에 하는 것으로 알려진 물에 대한 팽윤실험을 하였다.

전극과 전해질과의 계면저항을 최소화하는 4-point-probe method를 통하여 수소이온전도도를 측정하였으며, RI detector를 이용한 메탄올투과도도 측정하였다.

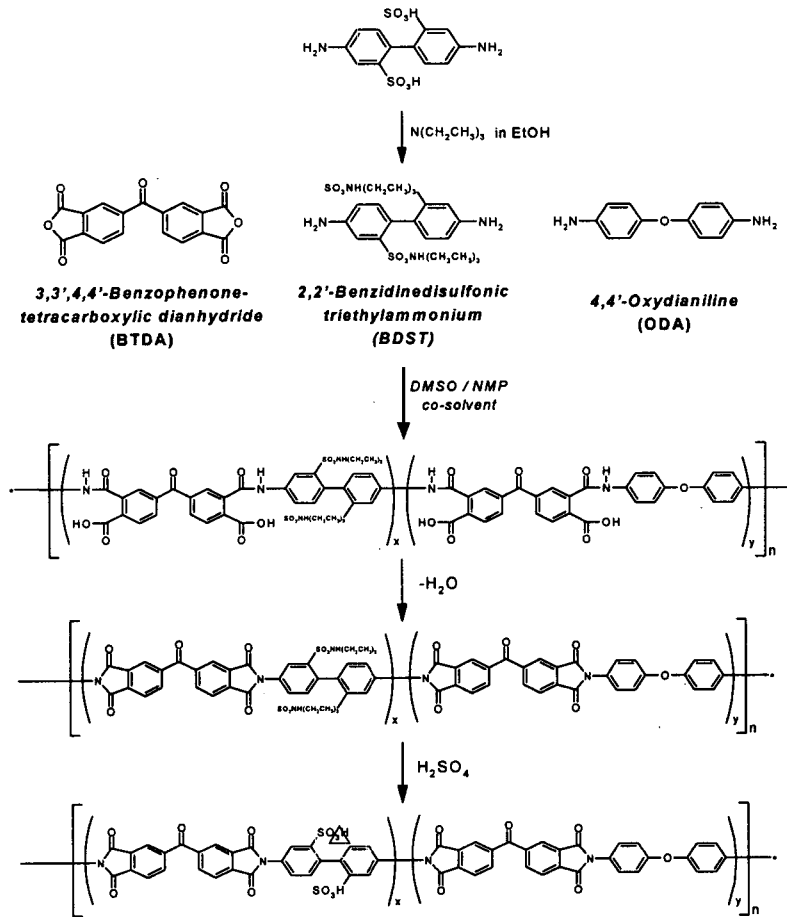


그림 1. Scheme for synthesis of sulfonated polyimide

3. 결과 및 고찰

그림 2에서 알 수 있듯이, 술폰화 정도가 증가할수록 물에 대한 팽윤도가 함께 증가하며, 같은 술폰화 농도(IEC=0.909mmol/g)에서는 Nafion[®]에 1/4에 지나지 않는 것을 알 수 있다. 이는 술폰화된 폴리이미드가 Nafion[®]에 비해 주쇄가 유연하지 못한 aromatic ring으로 구성되어 있고, 또 사슬과 사슬 사이에 이루어진 이미드 결합이 일종의 가교 역할을 하여, 흡수된 물이 고분자 사슬 사이로 침투하는 것을 방해하기 때문이라고 생각된다. 그림 3, 4에서 보듯이 높은 술폰화 수준에서도 수소이온 전도도와 메탄올 투과도가 Nafion[®]보다도 낮은 이유는 이전에 언급한 술폰화된 폴리이미드의 고유의 rigid한 고분자 특성에 따른 낮은 water

uptake에 기인한다고 사료된다. 술폰화 정도에 따라 수소이온 전도도와 메탄올 투과도가 커다란 변화를 보이지 않다가, 어느 점 (30에서 40mol% 사이)부터는 급격한 증가를 보인다. 이 급격히 증가하는 점이 바로 percolation point라는 것을 알 수 있다. 곧 수소결합으로 뭉쳐진 물 cluster들이 술폰화가 커질수록 도메인 사이즈가 함께 증가하다가 결국은 cluster간에 서로 연결되는 네트워크 구조를 보이는 시점이라고 할 수 있다. 따라서 이러한 cluster의 네트워크 구조의 기인하여 수소이온 전도도와 메탄올 투과도가 급격히 함께 증가하는 것이다.

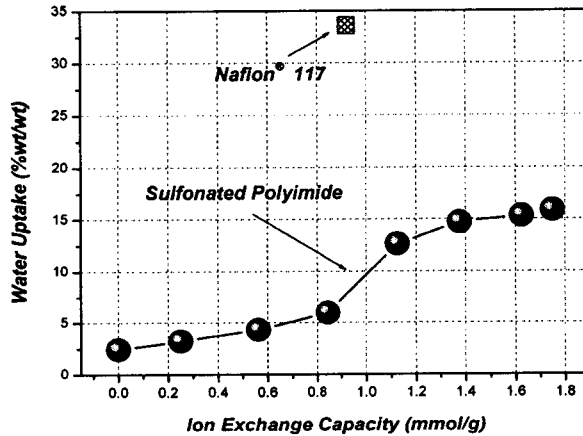


그림 2. IEC vs Water uptake

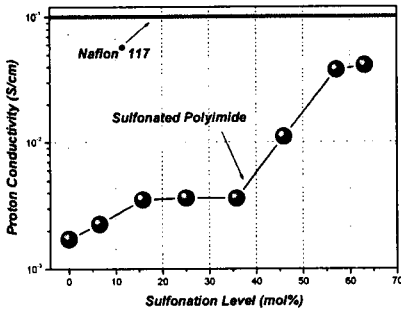


그림 4. Proton conductivity vs. Sulfonation level

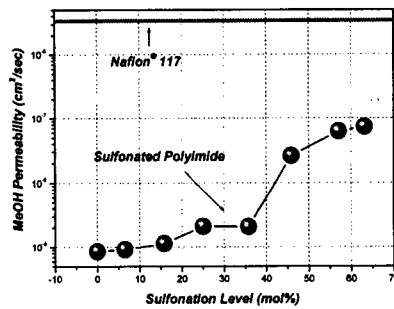


그림 5. MeOH permeability vs. Sulfonation level

이로써 수소이온과 메탄올이 cluster에 의해 동시에 이동하는 현상을 이해할 수 있다.

그림 4, 5에서 알 수 있듯이 높은 술폰화 수준에서, 수소이온 전도도는 나피온의 절반 수준이나, 메탄올 투과도는 약 30배가 감소함을 알 수 있다. 실질적으로 연료 전지의 성능을 좌우하는 것은 이 두 특성의 비율이므로, 다음과 같이 Φ 를 정의하여 상대적인 비율을 알아보고, Nafion[®]과 비교해 보았다. 수소이온 전도도가 0.01S/cm 이상을 보이는 전해질막에 대해서 Φ 값을 계산해 보았다. 앞서서도 언급하였듯이, 술폰화된 폴리이미드의 수소이온 전도도는

나피온의 절반수준이지만, 메탄올 투과도는 거의 30배 정도 낮으므로 상대적인 비율 Φ 는 나피온보다 15배 정도 높음을 알 수 있다. 그 중에서도 술폰화 정도가 57mol%인 막이 근소하게 가장 높은 Φ 값을 보이므로 이 막을 전해질로 한 MEA를 제작하여 실질적인 셀 성능을 알아보았다.

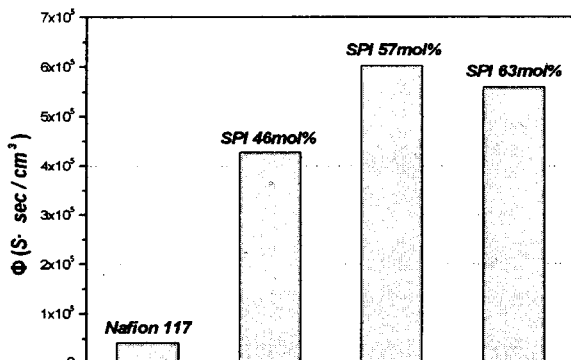


그림 5. Ratio of proton conductivity and methanol permeability

4. 결론 및 향후계획

DMFC를 고온으로 작동할 경우에 우려되는 전해질의 물리화학적 안정성을 고려하여서, 물리화학적으로 안정한 것으로 알려진 폴리이미드를 주쇄로 한 전해질막을 축합중합을 통하여 제조하였다. 이 전해질막은 같은 술폰화 농도에서 Nafion[®]보다는 수소이온 전도도가 현저히 떨어지나, 술폰화 농도를 높일수록 percolation 지점을 지나서 꾸준히 전도도가 증가하여 57mol% (IEC=1.63mmol/g)에서 Nafion[®]의 1/2에 해당하는 높은 수소이온 전도도를 보이는 반면, 메탄올 투과도는 Nafion[®]의 1/30인 좋은 성능을 보이는 저렴한 탄화수소계의 전해질막을 개발하였다. 그러나 기본적으로 수소이온 전도도는 water uptake의 함수이므로, 유연성이 있는 단량체를 중합하여 좀 더 flexible한 술폰화된 이미드를 제조할 수 있다면, 보다 나은 특성이 가능할 것이다.

참고 문헌

- [1] A. Heizel, V.M. Barragan, A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells , *J. Power Sources*, **84**, p.70, 1999
- [2] J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, J.S. Wainright, R.F. Savinell, M.H. Litt, *Electrochim. Acta*, **43**, 1289 (1998)
- [3] Mitsuyasu Kawahara, Masahiro Rikukawa, *Solid State Ionics*, **136**, 1193 (2000)
- [4] Takeshi Kobayashi, Masahiro Rikukawa, *Solid State Ionics*, **106**, 219 (1998)