

Polyetheretherketone의 sulfonation을 통한 연료전지용

고분자전해질막 제조 및 특성 연구

박재근, 최승렬, 신세종, 민병렬
연세대학교 화학공학과

Properties of Proton Exchange Membranes

by SPEEK for Fuel Cells Application.

Jae Keun Park, Choi Seung Ryul, Se Jong Shin, Byung Ryul Min
Department of Chemical Engineering, Yonsei University

1. 서론

연료전지는 한정된 화석연료를 매우 효율적으로 사용할 수 있는 에너지 절약형 기술이자 공해 발생요인이 극히 적은 깨끗한 에너지 기술이라는 점에서 매우 유망한 차세대 기술로 평가되고 있다. 그 중 고분자 전해질 연료전지의 경우 이온교환막으로 사용되는 고분자는 전극을 지지하는 지지체로 사용되며 연료전지의 운전 중에는 수소이온의 전달체로 사용된다. 최근 고분자 전해질 연료전지의 이온교환막으로 Nafion이 가장 널리 사용되고 있다. 그러나, Nafion과 같은 불소계 이오노머들은 비교적 낮은 온도에서 높은 수소이온 전도도를 가지는 반면, 메탄올 투과도는 상당히 높으며, 높은 온도와 낮은 습도에서의 수소이온 전도도는 낮다.

이러한 관점에서 보면, 대체적인 고분자 전해질 막의 개발이 절실히 요구되며 최근의 주요 연구들의 목표는 낮은 메탄올 crossover 와 고온, 저 습

도에서도 높은 전도도를 지니며, 가격도 저렴한 새롭고 높은 성능을 나타내며 효과적으로 수소이온을 전달하는 전해질을 개발하는데 있다. 이러한 목적에 사용가능한 열가소성 고분자로 polysulfone, polyethersulfone, polyetheretherketone, polyimide, polybenzimidazole, polyoxidiazole 등이 제안되고 있다.

본 연구에서는 연료 전지용 전해질 막에 적용할 수 있는 고분자로 sulfonation degree를 조절한 polyetheretherketone(PEEK)을 막으로 제조하고 특성을 분석해보았다.

2. 실험

먼저 건조된 PEEK를 concentrated (95~98%) H_2SO_4 에 천천히 녹이면서 격렬히 반응시킨다. 반응시 PEEK/sulfuric acid 의 농도 비율은 고정 하였고, 다양한 sulfonation degree의 조절을 위해 반응시간과 반응 온도를 변화시켰다. 반응이 종결된 물질을 충분한 초순수와 얼음이 담긴 용기에 천천히 침전 시켜서 sulfonated PEEK를 얻는다. 이것을 pH가 중성이 될 때까지 세척하고, 세척된 물질을 건조기에서 천천히 건조시킨다.

이것을 막으로 제조하여 물리적, 전기화학적 특성 분석을 하였다.

3. 결과 및 토의

Polyetheretherketone(PEEK)의 sulfonation을 통한 연료전지용 고분자 전해질 막을 제조하였고 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. Sulfonation 반응 조건에서 반응 온도, 반응 시간, 성분 몰 비를 변화시켜서 다양한 sulfonation degree(SD)를 가진 sulfonated polyetheretherketon(SPEEK)를 제조하였다. 반응온도가 높을 때는 sulfonation이 급격히 일어나 sulfonation의 조절이 어려웠기 때문에, 온도는 낮은 범위에서 조절 하였고 반응시간과 성분 몰 비를 다양하게 변화시켜서 sulfonation degree를 조절할 수 있었다. 제조된 막은 EA를 통한 정량 분석으로 SD를 알 수 있었고, FT-IR을 이용한 SD에 따른 정성분석을 통하여 반응이 잘 진행되었음을 알 수 있었다. DSC를 측정한 결과 SD가 증가함에 따라 SO_3H 의 강한 수소결합에 의한 분자간 상호결합력의 증가로 인해 Tg가 증가 함을 알 수 있었고, TGA를 통해서 일반적인 전해질 막의 SO_3H 기의 분해 온도보다 높은 $300^{\circ}C$ 까지의 열적 안정성을 확인 할 수 있

었다. 연료전지용 전해질 막으로 중요 요소인 함수율은 PEEK의 구조적인 이유로 상용막 보다 낮은 값을 보였지만, 이온교환용량이 SD 78.4% 이상에서는 Nafion 117 보다 높은 값을 가지는 것을 알 수 있었다. 또 SPEEK의 proton conductivity는 Nafion117보다 높진 않았지만, methanol permeability의 경우 상용막에 비해 methanol crossover가 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이것을 selectivity(conductivity/methanol permeability)로 종합 했을 경우 상용막으로 대체할 수 있는 고분자 전해질 막으로써의 가능성이 충분히 있음을 확인할 수 있었다.

4.참고문헌

1. S.D.Mikhailenko, S.M.J. Zaidi, S. Kaliaguine, Development of zeolite based proton conductivity membranes for use in direct methanol fuel cells, Report submitted to Natural Resources Canada, Ottawa, 1997
2. X. Jin, M.T. Bishop, T.S. Ellis, F. E. Karasz, A sulfonated poly(aryl-ether-ketone), Br. Polym. J. 17 (1985) 4.
3. B.D. Cahan, J.S. Wainright, AC impedance investigations of proton conduction in Nafion TM, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) L185.
4. J.J. Summer, S.E. Creager, Proton conductivity in Nafion117 and in a novel bis((perfluoroalkyl)sulfonyl)imide ionomer membrane, J. Electrochem. Soc. 145(1998) 107.
5. V.Tricoli, Proton and methanol transport in poly(perfluorosulfonate) membranes containing CS⁺ and H⁺ cations, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 3798 801
6. A. Mokrini, J.L. Acosta, Studies of sulfonated block copolymer and its blends, Polymer 42 (2001) 9.
7. M.T.Bishop, F.E.Karasz, P.S. Russo, K.H. Langley, Solubility and properties of poly(aryl-ether-ketone) in strong acids, Macromolecules 18 (1985) 86.

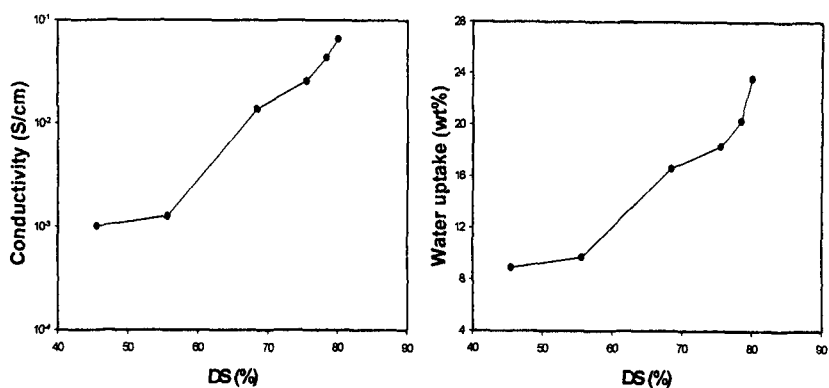


Fig.1. Conductivity as increasing DS Fig.2. Water uptake as increasing DS

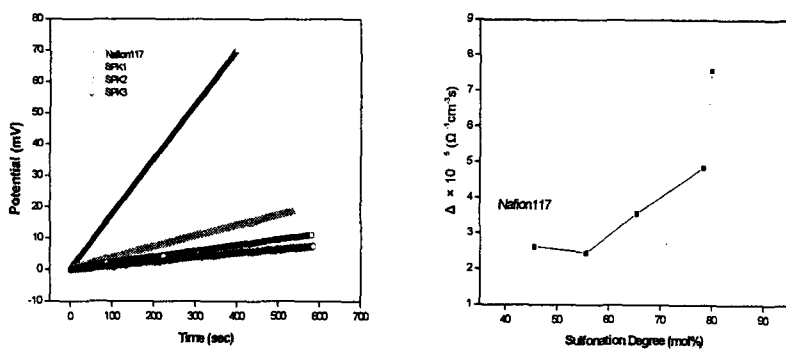


Fig. 3. Portential change of methanol with time for Nafion117 and SPEEK membranes

Fig. 4. Ratio of proton conductivity to methanol permeability, Δ , as increasing DS