

술폰화된 폴리에테르에테르케톤 및 산도핑 ABPBI 고분자 전해질막  
제조와 고분자전해질연료전지 응용을 위한 MEA 개발

Preparation of Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) and  
Acid-Doped ABPBI Polymer Electrolyte Membranes and  
Development of Their MEA for Polymer Electrolyte Membrane  
Fuel Cells

박진수, P. Krishnan, 양태현, 박구곤, 임성대, 윤영기, 이원용, 김창수  
한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단

## 1. 서론

최근 차세대 에너지원으로 주목받고 있는 수소의 이용기술로 고분자전해질연료 전지가 유망한 해결책으로 주목받고 있다. 고분자전해질연료전지는 수소와 공기 중 산소가 각각 연료극과 공기극에서 전기화학적 반응을 일으켜 전기와 열을 생산해내는 에너지 변환 장치이다. 본 장치는 고효율의 환경친화적 기술임과 동시에 설치 장소나 주변 환경에 크게 영향을 받지 않아 폭넓은 응용성을 인정받고 있다 [1, 2].

고분자전해질연료전지의 상용화를 위하여 최근 수많은 연구개발이 진행되고 있으며, 이 중 대체 고분자전해질막의 연구 개발이 매우 활발하게 진행 중이다. 현재 가장 널리 사용되는 고분자전해질막은 듀폰사에서 생산되는 나피온막이다. 하지만 나피온막은 매우 고가이며, 제조 공정이 복잡하고, 가습 조건에 민감한 운전성능을 보이는 등 많은 문제점을 내포하고 있다. 이러한 이유로 현재 대체 고분자전해질막 개발은 높은 수소이온전도도, 화학적, 물리적 내구성을 가지는 저가 대체막 또는 고온막 개발의 두 방향으로 나아가고 있다 [3, 4].

본 연구에서는 저가 대체막으로 탄화수소계열 고분자, 고온막으로는 산도핑 염기성고분자를 사용하여 전해질막을 개발하고, 이를 이용한 전해질막-전극접합체 (MEA)를 제조 한 후 단위전지 성능을 살펴보았다. 전해질막 개발에서부터 MEA 제조 및 단위전지 성능을 살펴봄으로써, 저가막 및 고온막으로써의 응용성을 조사하였다.

## 2. 실험

저가대체막 개발을 위하여 Victrex에서 구입한 PEEK 고분자를 50 °C의 황산 (98%, Merck) 용액에서 2 일 동안 교반하여 술폰화를 진행시켰으며, 반응을 종료시키기 위해 메탄올에서 1 일 동안 침전시켜 세척하였다. 세척된 고분자는 80 °C 진공상태에서 1 일 동안 건조된 후, *N,N*-dimethyl-acetamide (DMAc)를 사용하

여 50  $\mu\text{m}$  두께의 필름형태로 제조하였다. 동일 SPEEK 이오노머를 사용한 촉매 슬러리(40% Pt/C, Johnson-Matthey, 0.4 mg Pt/cm<sup>2</sup>)와 Toray 250 (8% PTFE 처리)으로 MEA(유효면적 10 cm<sup>2</sup>)를 제조하였다.

고온막 개발을 위하여 3,4-diaminobenzoic acid, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H를 150 °C에서 30 분동안 교반하여 poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI)를 합성하였다 [5]. 합성한 고분자는 methanesulfonic acid에 녹여 약 70  $\mu\text{m}$  두께의 필름형태로 제조하였다. 이후 인산용액에서 수 일 동안 산도핑을 시키고, 표면의 인산을 제거한 후 건조하였다. MEA (유효면적 10 cm<sup>2</sup>) 제조를 위하여 polybenzimidazole (PBI) 고분자를 이용한 촉매슬러리(40% Pt/C, Johnson-Matthey, 0.4 mg Pt/cm<sup>2</sup>)를 사용하였다.

이렇게 제조된 MEA들은 단위전지를 이용해 성능을 테스트 하였다. 대기압의 수소 및 공기를 각각 연료극 및 공기극으로 유입시키고, 다양한 온도에서 단위전지 셀의 운전을 진행하면서 각각의 전압-전류 특성을 살펴보았다.

### 3. 결과 및 토론

황산을 이용한 술폰화는 FT-IR로 확인 하였다. PEEK의 술폰화는 황산용액에서의 교반시간이 증가할수록 함께 증가하였으며, 술폰화 정도가 증가할수록 이온교환능 및 전기전도도도 역시 증가하였다. 하지만 2 일을 초과하는 교반시간을 가지는 막은 과도한 수팽윤성을 보여 연료전지 운전에 적합하지 않았다. 그림 1a는 술폰화정도가 다른 SPEEK막들과 나피온112막의 수소이온전도도를 상대습도에 따라 나타낸 것이다. 상대습도가 증가할수록 모든 막에 대해서 수소이온전도도가 증가함을 보였다. 이는 막 내부의 함수율이 외기의 상대 습도에 의존한다는 것을 알 수 있다. 상대 습도가 80% 이상의 지점부터는 나피온112의 수소이온전도도에 거의 근접하였으며, 제조된 막은 나피온막이 운전되는 100% 가습 조건 운전 시 충분한 성능을 보일 것으로 사료되었다. 그림 1b는 제조된 SPEEK막들과 나피온112막에 대한 단위전지의 운전특성을 비교한 결과를 나타내고 있다. 동일한 운전조건에서 각 막들의 전압-전류특성은 2 일 동안 술폰화를 시킨 SPEEK2.0막이 낮은 술폰화 정도를 가진 SPEEK1.5보다 우수하였으며, SPEEK2.0은 나피온112막의 운전성능과 거의 유사하였다. 이는 그림 1a에서 예상했던 것과 같이 상대습도 100%에서는 나피온막과의 성능이 거의 유사하다는 것을 알 수 있었다.

그림 2a는 제조된 ABPBI 전해질막을 이용하여 무가습 조건에서 온도에 따라 측정된 수소이온전도도를 보여주고 있다. 본 전해질막은 ABPBI 반복단에 약 2.5~3 mol 정도의 인산이 도핑되어 있으며, 약 180 °C까지 안정적인 수소이온전도도를 보여주었다. 따라서 고온의 무가습 조건에서의 고분자전해질연료전지 운전이 가능한 것으로 조사되었다. 이에 MEA를 제조하여 단위전지 셀 시험을 실시하였으며, 그 결과는 그림 2b에서 보여주고 있다. ABPBI 전해질막에 대한 단위전지 성능은 온도가 증가할수록 그 특성 또한 향상되어 수소이온전도도의 결과와 일치하는 것을 알 수 있었다. 그림 2b는 170 °C에서 다양한 CO농도를 함유하고 있는

수소가스를 연료로 사용하였을 때의 단위전지 특성을 나타내고 있는데, CO 농도 약 0.8%까지는 성능에 큰 차이를 보이지 않았다. 이로써 다른 산도핑 염기성 고분자(예, PBI)와 같이 ABPBI 전해질막 또한 고온 운전 시 안정된 성능을 보여주었으며, CO의 존재 시에도 운전 성능에 큰 저하를 가져오지 않는 것을 알 수 있었다.

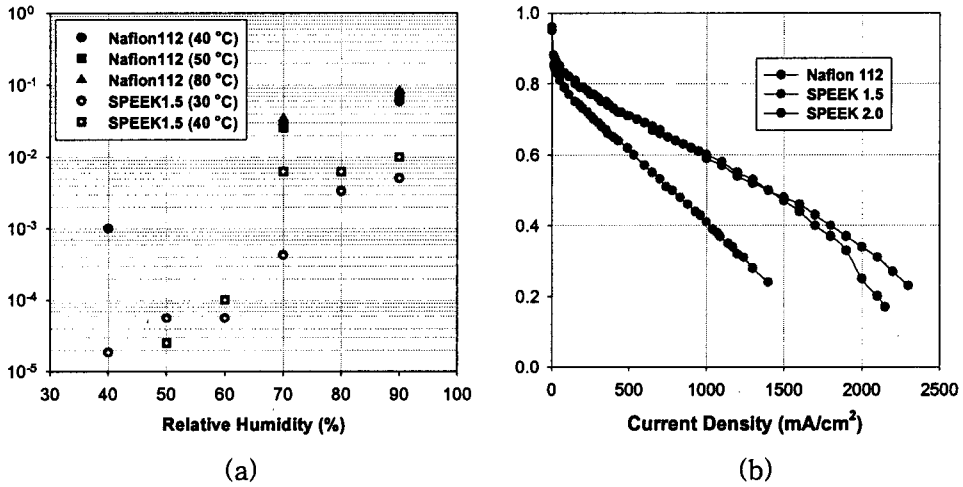


그림 1. 술폰화된 폴리에테르에테르케톤 전해질막의 (a) 상대습도에 따른 수소이온 전도도 및 (b) 단위전지에서 전압-전류 특성 (80°C, 수소/공기, 대기압, RH=100%).

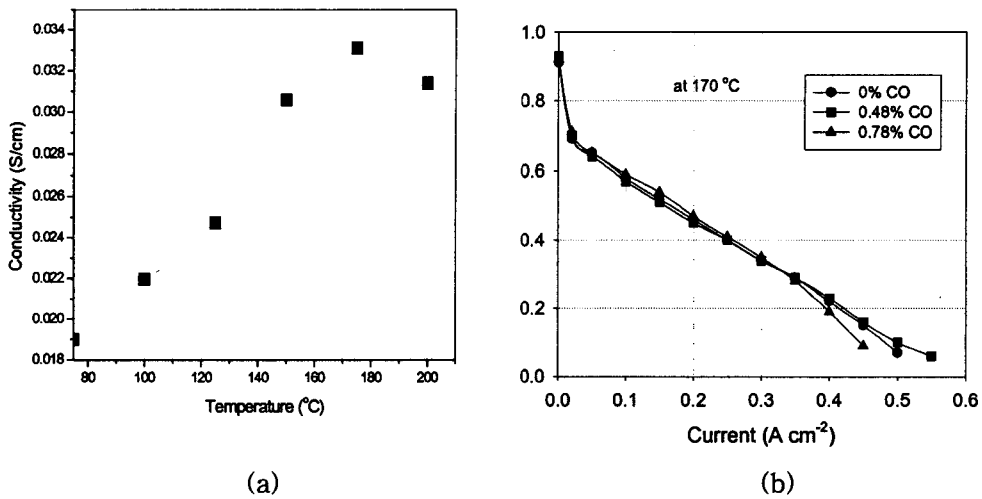


그림 2. 인산 도핑된 ABPBI 전해질막의 (a) 온도에 따른 수소이온전도도 및 (b) 단위전지에서 CO 농도에 따른 전압-전류 특성 (170°C, 수소+CO/공기, 대기압, RH=0%).

#### 4. 결론

나피온막의 대체막으로 저가의 고분자를 이용한 술폰화된 폴리에테르에테르케톤막이 제조되었으며, 본 막은 나피온112와의 성능비교에서 거의 유사한 결과를 보여주어 대체막으로써의 충분한 가능성을 보여주었다. 뿐만 아니라 ABPBI 고온막은 나피온막의 중요한 한계점으로 지적되어온 고온에서의 급격히 낮아지는 수소이온전도도를 극복함으로써 고온에서의 고분자전해질연료전지 운전 가능성을 보여주었다. 하지만 개발된 두 전해질막을 이용하여 고분자전해질연료전지에 응용하기 위해서는 MEA의 제조 연구도 함께 병행되어야 한다. 본 연구에서는 이러한 관점에서 전해질막 제조뿐만 아니라 MEA를 함께 개발함으로써 그 응용성을 조사하여 보았다. 고분자전해질연료전지의 성능은 전해질막의 수소이온전도도 못지않게 MEA의 제조 방법에 따라서도 크게 좌우되므로 향후 고분자전해질막 자체의 성능 향상뿐만 아니라 MEA 제조 방법 역시 지속적으로 개선하여야 할 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 및 과학기술부 지원으로 수행하는 과제의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. 김창수, "고분자전해질막 연료전지 현황 및 최근 연구동향", 고분자 과학과 기술, **15(5)** (2004) 550.
2. 김창수, "21세기형 청정 발전-연료전지", 한국물리학회, **12(9)** (2003) 14.
3. C. S. Kim et al., "Proton-Conducting Composite Membranes Derived from Sulfonated Hydrocarbon and Inorganic Materials", J. Power Sources, **124** (2003) 18.
4. C. S. Kim et al., "Nafion/Mordenite Hybrid Membrane for High-Temperature Operation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell", Solid State Ionics, **160** (2003) 309.
5. H.-J Kim et al., "Synthesis of Poly(2,5-benzimidazole) for Use as a Fuel-Cell Membrane", Macromol. Rapid Commun., **25** (2004) 893.