

PEMFC 적용을 위한 Polysulfone / Heteropolyacid 고체 고분자 전해질 복합막의 제조

정윤교, 이혁재, 장인영, 강안수
명지대학교 화학공학과

Preparation of Solid Polymer Electrolytes of Polysulfone/Heteropolyacid Composite Membrane for PEMFC

Yun-Kyo Jung, Hyuck-jac Lee, In-Young Jang, An-Soo Kang
Department of Chemical Engineering, Myongji University

1. 서론

전 세계적으로 화석연료의 사용이 증가됨으로써 환경오염 문제와 화석연료의 고갈에 따른 새로운 대체 에너지의 중요성이 높아지고 있다. 이 중 연료전지는 CO₂, NO_x 등의 배출이 화석연료에 비해 거의 없으며 급속한 산업화로 인하여 Kyoto 조약과 같은 환경분계의 해결방안으로 큰 기대가 되어지고 있으며, 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 시스템으로 차세대 동력원으로 크게 각광받고 있다[1,2]. 연료전지에 적용되기 위한 일반적인 고체 고분자 전해질 막에 요구되는 성질로는 전기저항이 작아야 하며, 우수한 수소이온 선택 투과성, 내산성, 내알칼리성 및 내약품성 등 물리, 화학적인 특성이 우수하고, 넓은 온도범위에서 사용이 가능한 열적 안정성이 필요하다. 최근 널리 사용되고 있는 DuPont사의 Nafion막은 perfluoro계 이온 교환막으로서 고분자 모체에 불소기가 도입되어 화학적 안정성이 우수하지만 제조 공정이 복잡하며, 가격이 비싸고, 80 °C 이상의 고온에서 이온전도도 및 함수율 등 기능이 저하되는 단점을 가지고 있어 이런 단점을 개선한 새로운 고체 고분자 전해질 막을 제조하기 위한 연구가 활발히 진행되어지고 있다[3].

본 연구에서는 이온교환기가 도입될 수 있는 PSf과 이온교환기가 도입되지 않기 때문에 물리적 성질을 그대로 유지할 수 있는 poly(phenylene sulfide sulfone) (PPSS)을 공중합 시켜 제조된 block copolymer(BI'PSf)를 이용하여 술폰화 했으

며 heteropolyacid(HPA) 첨가하여 전기화학적 특성과 기계적 특성에서 우수한 성능을 나타내는 비용이 저렴한 고체 고분자 전해질 막을 제조하였다.

2. 실험

플라스크 내부에 4,4'-dichlorodiphenylsulfone(DCDPS, Fluka chem.)와 sodium sulfide hydrate($\text{Na}_2\text{S} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Janssen chem.) 및 촉매인 lithium acetate dihydrate ($\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Kanto chem.)을 유기용매인 1 Methyl 2 pyrrolidinine (NMP, Lancaster)에 혼합하여 용해시킨 후 질소분위기를 유지시켜주면서 동시에 PSf(polysulfone, Aldrich chem., $M_n=26,000$)를 혼합하였다. 160 °C까지 1시간 승온 시키면서 200 rpm의 속도로 교반하였고, 160 °C에서 3시간동안 250 rpm의 속도로 증합 시킨다. 증합이 완료된 후 반응정지제로 3-chloro-2-methyl-1-propene (TCD)을 서서히 주입하였다. 반응이 정지된 후 미 반응분과 과량의 반응정지제를 제거하기 위하여 증류수를 사용하여 여러 번 세척한다. 최종적으로 메탄올을 이용하여 두 번의 세척을 한 후 140 °C에서 60 mmHg로 감압하여 20시간 건조시켜 불록공중합체(BPSf)를 얻었으며, 제조된 BPSf를 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE, Samchun chem.)에 용해시킨 후 IIPA의 첨가량을 변화시켜 첨가하였다.

HPA는 phosphotungstic acid($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, Fluka chem.)를 이용하였으며, HPA를 첨가시킨 BPSf를 플라스크에 넣은 후 chlorosulfonic acid(CSA, Aldrich chem.)의 몰비를 BPSf/IIPA에 1 : 3으로 하여 10분 동안 적하시키고 1시간동안 200 rpm의 교반속도로 슬론화 시켰다. 이 때 반응기 내부에 CSA와 산소의 반응을 방지하기 위해 질소분위기를 유지시켰다. 반응 종료 후 질화된 내용물만을 취하여 메탄올로 여러 번 세척 후 90 °C에서 60 mmHg로 감압하여 5시간 이상 건조시켜 SPSf-co-PPSS/HPA를 제조하였다. 제조된 SPSf-co-PPSS/HPA를 용매인 NMP에 용해시켜 casting 용액을 제조하였으며 coating machine(Sin il Eng.)을 사용하여 유리판에 일정한 두께로 SPSf-co-PPSS/HPA 막을 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1는 IIPA의 첨가량 및 온도변화에 따른 이온전도도를 나타낸 그래프이다. HPA 첨가량이 0.3 g일 때 이온전도도가 25 °C에서 HPA를 첨가하지 않았을 경우의 이온전도도 1.04×10^{-2} S/cm보다 4.36×10^{-2} S/cm로 이온전도도가 증가하였다. 또한 온도가 100 °C까지 증가함에 따라 IIPA를 0.3 g 첨가한 막의 이온전도도가 100 °C에서 6.29×10^{-2} S/cm로 향상되었고 기존 HPA를 첨가하지 않았을 때 80 °C 이상에서는 막이 가수분해가 되어 이온전도도를 측정할 수가 없었다. 또한

현재 널리 상용되고 있는 Nafion 117의 25 °C에서 이온전도도인 8.3×10^{-2} S/cm와 비슷하거나 우수하진 않았지만 80 °C 이상의 고온에서 이온전도도 등의 특성이 현저히 떨어지는 Nafion 117에 비하여 우수한 결과를 얻었다[4].

막의 연신율 및 인장강도를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 막의 연신율은 HPA를 0.4 g 첨가하였을 때 가장 작았으며, 인장강도는 이와 반대로 HPA를 0.4 g 첨가하였을 때 가장 우수한 특성을 나타내었다. 전기화학적 특성이 가장 우수했던 HPA를 0.3 g 첨가한 막은 파단 시 38.28 mm 늘어나서 약 147 %의 연신율을 보였고 인장강도는 11.6×10^6 N/m²으로 Nafion에 비해 1/4수준이지만 약 12.2 MPa압력까지 견딜 수 있어 연료전지에 적용가능 함을 확인하였다[2,5]. 본 실험에서는 수분보다 술폰산기와의 결합력이 강한 IPA를 첨가함으로써 막 내의 수분량을 제어 할 수 있었으며 HPA의 첨가량이 증가함에 따라서 인장강도가 좋아짐을 알 수 있었다.

4. 참고문헌

1. J. Larminie, and A. Dicks: "Fuel cell system explained"; John Wiley & Sons, Ltd: New York, (2000).
2. D. G. Baird, J. Huang, and J. E. McGrath: "Polymer electrolyte membran fuel cell", *Plastic Eng.*, **59**, 46 (2003).
3. J. M. Bae, I. Iionma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa, and N. Ogata: "Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells", *Solid State Ionics*, **147**, 189 (2002).
4. Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath: "Fabrication and characterization of heteropolyacid/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications", *J. Memb. Sci.*, **212**, 263 (2003).
5. NAFION Product Bulletin, DuPont Company, www.Dupont.com

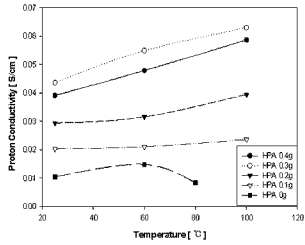


Fig. 1. Proton conductivity of membranes in 0.5M H₂SO₄ with variations of temperature.

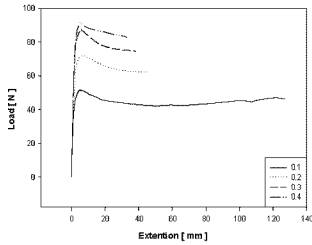


Fig. 2. Influence of HPA concentration on the load behavior at room temperature.

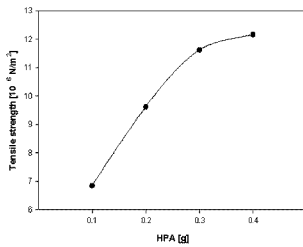


Fig. 3. Influence of HPA concentration on the tensile strength behavior at room temperature.