

## Polysulfone/SPEEK 블렌드 고분자 전해질 막 제조 및 특성 연구

천 훈 상 · 오 민 · 홍 성 욱<sup>†</sup>

국립한밭대학교 화학공학과  
(2003년 2월 27일 접수, 2003년 3월 6일 채택)

### Preparation and Their Characterization of Blended Polymer Electrolyte Membranes of Polysulfone and Sulfonated Poly(ether ether ketone)

Hun Sang Cheon, Min Oh, and Seong Uk Hong<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Hanbat National University  
(Received February 27, 2003, Accepted March 6, 2003)

**요 약:** Poly(ether ether ketone)(PEEK)를 황산을 사용하여 설폰화시킨 후 폴리설폰과 다양한 조성으로 혼합하여 블렌드 고분자 전해질 막을 제조하였고 조성의 변화에 따른 메탄올 투과도, 수소이온전도도, 그리고 이온교환용량의 변화를 측정하였다. 폴리설폰의 경우 이온전도도는 낮은 반면에 메탄올에 대한 저항은 우수하였다. 그러나, 설폰화된 PEEK의 양이 증가함에 따라 메탄올 투과도와 수소이온전도도가 함께 증가하였다. 이온전도도와 메탄올 투과도의 비로부터 폴리설폰의 양이 20%일 때 가장 좋은 선택성을 가지는 것을 알 수 있었다.

**Abstract:** Poly(ether ether ketone)(PEEK) was sulfonated using sulfuric acid and blended with polysulfone with various ratios. The blended polymer electrolyte membranes were characterized in terms of methanol permeability, proton conductivity and ion exchange capacity. As the amount of sulfonated PEEK increased, both methanol permeability and proton conductivity increased. This was due to the increase of ion exchange capacity. The experimental results indicated that the blend membrane with 20% polysulfone was the best choice in terms of the ratio of proton conductivity to methanol permeability.

**Keywords:** direct methanol fuel cell, sulfonated poly(ether ether ketone), methanol permeability, proton conductivity

#### 1. 서 론

21세기에 들어서면서 환경 문제가 모든 사람의 커다란 관심사로 대두되었으며 발생한 오염 물질을 제거하기 위한 기술 개발이 활발하게 진행되고 있다. 그러나, 환경 문제에 대처하는 보다 능동적인 자세는 오염 물질을 배출하지 않는 청정기술의 개발일 것이다. 이러한 청정 기술의 하나로서 최근에 각광 받는 것이 연료전지(Fuel Cell)이다. 연료전지는 수소를 주원료로 하는 전기 발생 장치로서 화력 발전 대체용으로 연구가

시작되어 현재는 주택용 전원, 휴대용 전자 제품의 전원 등으로의 응용 가능성이 점차 높아지고 있다. 연료전지는 사용되는 전해질의 종류에 따라 인산형, 용융탄산염형, 고체산화물형, 고체고분자형, 그리고 알칼리형 등으로 나뉘어진다[1,2].

고체고분자형 연료전지는 다시 원료로서 수소를 사용하느냐 메탄올을 사용하느냐에 따라서 고분자전해질 연료전지(PEMFC)와 직접메탄올 연료전지(DMFC)로 구분된다. 이 중에서 고분자전해질 연료전지는 고체 고분자막을 전해질로 사용하며 출력 에너지 밀도가 높은 것이 장점이나 연료로서 수소를 직접 사용하거나 천연가스, 메탄올, 개솔린 등과 같은 일반 연료로부터

<sup>†</sup>Corresponding author (e-mail : suhong@hanbat.ac.kr)

수소를 발생시켜 사용하므로 수소 저장장치나 연료 개질기가 필요하다는 단점이 있다. 이러한 연료 발생장치가 필요 없는 연료전지가 메탄올을 직접 연료로 사용하는 직접메탄올 연료전지이다. 직접메탄올 연료전지는 연료의 취급이 용이하고 운전온도가 낮기 때문에 최근에 소형이동식 전원, 휴대용 컴퓨터, 휴대폰과 같은 소형 이동식 전자제품의 전원으로서 응용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

직접 메탄올 연료전지에서 가장 중요한 부분이라고 할 수 있는 고분자 전해질막은 수소 이온 전도성이 우수하여야 하고, 전자 전도성이 없어야 하며 수소 이온 이외의 물질 (메탄올, 물 등)의 이동이 적어야 한다[3]. 현재 직접메탄올 연료전지용 고분자막으로 사용되는 것은 Nafion 117과 같은 이온교환막이다. Nafion은 미국의 Dupont 사에서 개발한 막으로서 tetrafluoroethylene 과 SO<sub>2</sub>기를 갖는 perfluorovinyl ether의 공중합체로 이루어진다. 이러한 Nafion 막은 화학적 안정성이 좋고 수소 이온 전도도가 우수하며 물의 이동성이 적어 고분자 전해질 연료전지용 고분자 막으로 널리 사용되어 왔으며 직접메탄올 연료전지용 막으로도 사용되고 있다[4]. 그러나, Nafion 계열의 이온교환막은 매우 낮은 메탄올 농도에서도 연료인 메탄올이 40% 가까이 cathode로 이동하는 것으로 알려져 있다. 이러한 메탄올의 crossover 현상이 발생하면 연료가 불필요하게 낭비되며 cathode를 극성화시켜 에너지 효율과 전지 성능을 떨어뜨리게 된다[5].

최근에 직접메탄올 연료전지가 각광받기 시작하면서 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 막을 개발하고자 하는 시도가 있어 왔다. 그 중 대표적인 것이 Wainright 등에 의해서 개발된 polybenzimidazole (PBI)이다. 이 고분자는 고온에서의 산화안정성과 열적 안정성이 매우 높아서 고온형 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 막으로 개발되었다. PBI는 인산이나 황산과 같은 산으로 doping한 후 사용한다. PBI는 Nafion과 비교해서 물과 메탄올의 투과도가 매우 낮으면서도 수소 이온의 전도도가 비교적 높은 특성을 지니고 있다. 이것은 매우 고무적인 결과로 기존의 고분자 전해질 막과는 달리 물이 없는 상태에서도 수소이온의 전달이 가능하며 메탄올의 crossover 문제를 해결할 수 있다는 의미이다. 따라서, PBI를 사용해서 직접메탄올 연료전지를 제작하고 운전 특성을 살펴보는 연

구가 진행되었다[6]. 그러나, 이 고분자 전해질 막의 경우에도 메탄올의 농도가 높거나 전류 밀도가 높은 경우에는 메탄올의 crossover 문제가 여전히 있는 것으로 밝혀졌다.

한편, Kreuer는 설폰화시킨 poly(ether ketone)에 수소 이온 전도성이 있는 imidazole과 같은 물질을 첨가하여 물이 없는 상태에서도 수소이온의 전도성이 있는 고분자 전해질 막을 제조하려고 하였다[7]. 그러나, 제조된 막이 수화된 다른 고분자 전해질 막과 비슷한 수소 이온 전도도를 갖기 위해서는 온도를 200°C 정도까지 높여야 함으로 실온에서 주로 사용하는 직접메탄올 연료전지용으로는 적합하지 않은 것으로 밝혀졌다. 그 외에 여러 연구자에 의해서 우수한 성능을 지니는 직접메탄올 연료전지용 고분자 전해질 막을 제조하려는 노력이 있어왔으나 만족할 만한 성과를 보지 못했다 [8-12].

본 연구에서는 Poly(ether ether ketone)(PEEK)를 황산을 사용하여 설폰화시킨 후 폴리설폰과 다양한 조성으로 혼합하여 블렌드 고분자 전해질 막을 제조하였다. 제조된 고분자 전해질 막의 특성을 알아보기 위해서 조성의 변화에 따른 메탄올 투과도, 이온전도도, 그리고 이온교환용량의 변화를 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

Poly(ether ether ketone)(PEEK)과 polysulfone은 Polysciences Inc.에서 구입하여 사용하였다. 설폰화제로는 진한 황산(95-98.5%, Aldrich)을 사용하였으며 용매는 N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP, 99%, Acros)를 사용하였다. 또한, 그 외의 시약으로 메탄올(MeOH, 99.93%, HPLC grade, Aldrich), 수산화나트륨(NaOH, 97%, Kanto Chemical Co.), 염산(HCl, 35-37%, Matsunoen Chemicals Ltd.)을 사용하였다.

### 2.2. 설폰화 Poly(ether ether ketone)의 제조

Helmer와 Metamann이 개발한 방법을 사용하여 PEEK를 설폰화시켰다[13]. 먼저 PEEK 25 g을 90°C에서 24시간 동안 진공 건조한 후 진한황산 1 L에 5일 동안 교반하여 용해한다. 용해된 용액을 얼음물에 천천히 부으면 하얀 침전이 생긴다. 얻어진 침전물을 증

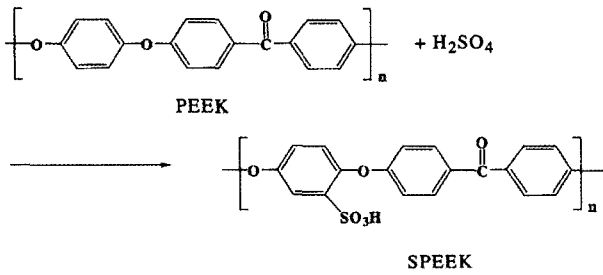


Fig. 1. Reaction mechanism of PEEK sulfonation.

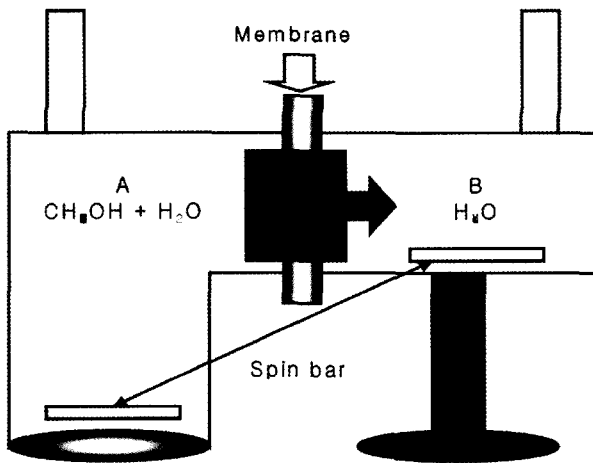


Fig. 2. Schematic diagram of permeation cell.

류수로 수일에 걸쳐서 세척하는데 세척수가 중성이 되면 세척을 멈춘다. 설펜화된 PEEK(SPEEK)를 실온에서 하루 동안 1차로 건조한 후, 잔여 수분을 제거하기 위해서 50°C에서 3일 동안 진공 건조한다. Fig. 1에 대략적인 PEEK 설펜화 반응 메카니즘을 나타내었다.

2.3. 고분자 전해질 막 제조

먼저 SPEEK와 폴리설펜의 조성을 변화시키면서 NMP에 용해시켜서 20 wt.% 고분자 용액을 제조한다. 제조된 용액은 casting knife를 사용하여 유리판 위에 casting한 후 실온에서 1차 건조하였다. 대부분의 용매가 증발한 후 잔류 용매를 제거하기 위해서 50°C에서 하루 동안 진공 건조하였다.

2.4. 메탄올 투과도 측정

메탄올 투과도 측정에 사용한 투과셀을 Fig. 2에 나타내었다. 한쪽 chamber( $V_A=200$  mL)에는 10 wt%의 메탄올 수용액을 채우고 다른 쪽 chamber ( $V_B=35$  mL)에는 증류수를 채웠다. 이 두 공간 사이에 위치한 고

분자 전해질 막의 유효면적은  $7.02\text{ cm}^2$ 이며 클램프를 이용하여 고정하였다. 투과셀의 온도를 일정하게 유지하기 위해서 셀을 항온수조에 담갔으며 실험 도중 계속적인 교반을 하였다. 투과 실험은 25-45°C의 온도 범위에서 실시하였다. 시간의 변화에 따른 메탄올의 농도 변화는 Porapak Q 컬럼이 장착된 Gas Chromatography (Agilent Technologies 6890N)를 이용하여 측정하였다.

메탄올 투과도는 시간의 변화에 따른 메탄올의 농도 변화를 측정하여 식(1)의 기울기로부터 계산하였다.

$$C_B(t) = \frac{AP}{L V_B} C_{A0} \cdot t \tag{1}$$

여기에서  $C_B(t)$ 는 시간  $t$ 에서의 B chamber의 메탄올 농도, A는 막의 유효 면적, P는 메탄올의 투과도,  $V_B$ 는 B chamber의 부피, L은 막의 두께, 그리고  $C_{A0}$ 는 A chamber의 메탄올 농도이다.

2.5. 이온전도도 측정

이온전도도를 측정에 사용한 장치의 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. 먼저 제조된 고분자 전해질 막을 증류수에 하루 이상 동안 침적시킨 후 1M- $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액에 다시 침적하였다. 준비된 고분자 전해질 막을 셀의 중앙에 위치하도록 하고 셀의 양쪽 빈 공간에 1M- $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액을 채운 후 항온수조에서 일정한 온도에 도달하게 한 후 측정하였다. 이온 전도도 측정 실험은 25-65°C의 온도 범위에서 실시하였다. 실험에 사용한 전극은 Pt-black ( $1\text{ cm}^2$ )이며 주파수 1000Hz, 전압 1 V에서 LCR hitester (Reactance Capacitor Resister tester, Hioki Model 3522)로 전기저항을 측정하였다. 이렇게 측정된 저항 값으로부터 이온 전도도를 식(2)를 사용하여 구하였다.

$$K = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{(R_2 - R_1) \cdot S} \tag{2}$$

여기에서  $K$ 는 이온전도도,  $\rho$ 는 비저항,  $l$ 은 막의 두께,  $R_2$ 와  $R_1$ 은 각각 고분자 전해질 막이 있을 때와 없을 때의 전기저항, 그리고  $S$ 는 막의 유효면적이다.

2.6. 이온교환용량 (Ion exchange capacity, IEC)

이온교환용량을 측정하기 위해 Fisher의 역적정법을

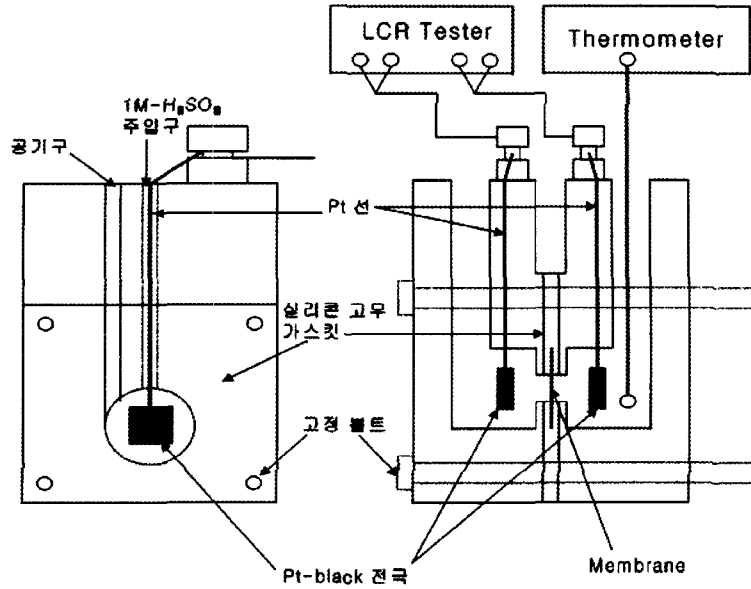


Fig. 3. Schematic diagram of ion conductivity measurement apparatus.

이용하였다. 제조한 고분자 전해질 막을 적당히 크기로 자른 후 무게를 측정하고 0.1N NaOH 수용액 100 mL에 하루 동안 침적시킨다. 하루 동안 침적시켜서 SPEEK의  $-SO_3H^+$ 가  $-SO_3Na^+$ 의 형태로 치환되도록 한 후 50 mL를 취하여 0.1N HCl을 이용하여 적정하여 식(3)으로부터 이온교환용량을 구한다.

$$\text{이온교환용량} = \frac{2 \times (50 \times N_{NaOH} - Y \times N_{HCl})}{g \text{ membrane}} \quad (3)$$

[meq/g membrane]

여기에서  $N_{NaOH}$ 와  $N_{HCl}$ 는 각각 NaOH와 HCl의 노르말 농도이고 Y는 소모된 HCl의 양(mL)이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 메탄올 투과도

본격적인 실험에 들어가기에 앞서서 DMFC에 사용되고있는 상용화된 고분자 전해질 막인 Nafion 117을 사용하여 메탄올 투과도를 측정한 결과 25°C에서 메탄올의 투과도가  $9.78 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  으로서 문헌에 보고된  $1.72 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  보다 조금 낮은 값을 얻었다.[14] 폴리설폰(PSf)과 설폰화시킨 poly(ether ether ketone) (SPEEK)을 다양한 조성으로 블렌딩하여 제조한 막에 대한 메탄올 투과도를 Fig. 4에 나타내었다. 25°C에서

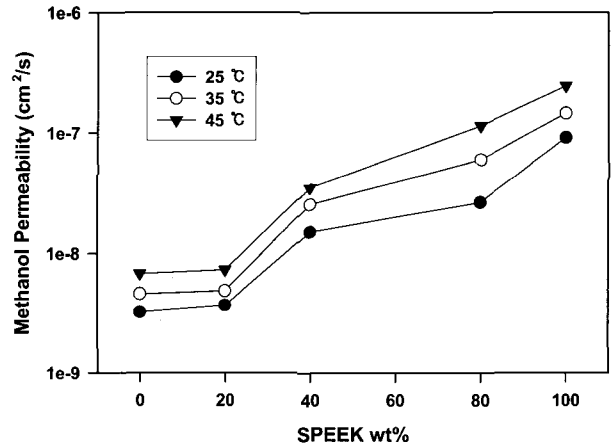


Fig. 4. Effect of membrane composition on methanol permeability.

폴리설폰의 메탄올 투과도는  $3.14 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  이었고 SPEEK의 조성이 20%일 때까지는 메탄올의 투과도가 크게 증가하지 않았다. 이로부터 SPEEK가 20% 정도 일 때까지는 메탄올 투과를 위한 채널이 아직 형성되지 않았음을 알 수 있다. 그러나, 그 이후에는 SPEEK의 양이 증가함에 따라 메탄올의 투과도가 크게 증가하여 순수한 SPEEK의 경우에는  $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  에 달하였다. Fig. 5는 온도의 변화에 따른 메탄올 투과도의 변화를 나타낸 것으로 온도가 증가함에 따라 메탄올의 투과도가 조금씩 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, 비록 SPEEK의 메탄올 투과도가 PSf의 경우에 비해서

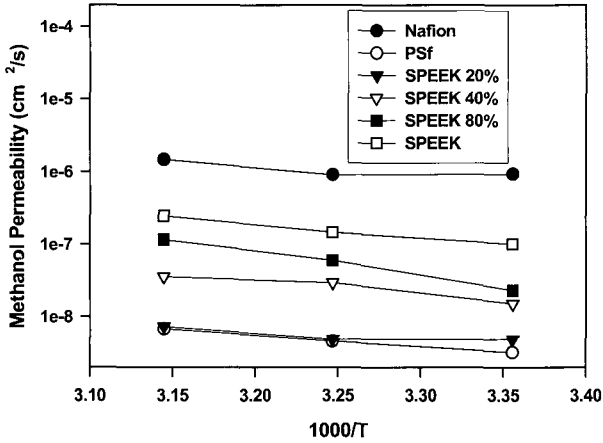


Fig. 5. Effect of temperature on methanol permeability.

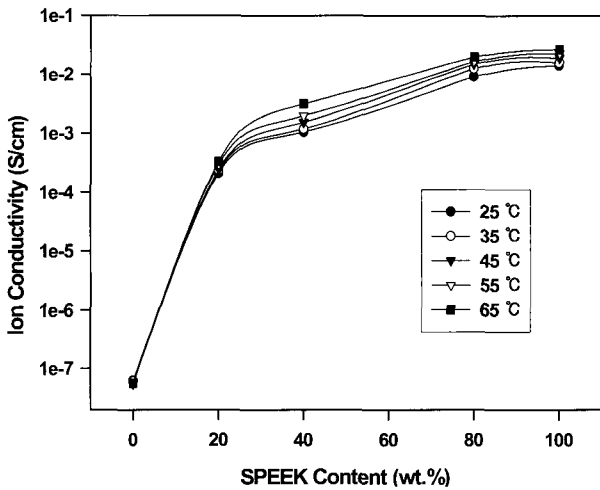


Fig. 6. Effect of membrane composition on ion conductivity.

매우 컸으나, 직접 메탄올 연료전지용으로 사용되는 상용화된 고분자 전해질 막인 Nafion 117에 비해서는 약 1/10 수준임을 알 수 있다.

### 3.2. 이온전도도

25°C에서 Nafion 117의 수소이온 전도도는  $7.68 \times 10^{-2}$  S/cm으로서 문헌에 보고된 값인 0.1 S/cm와 유사한 값을 얻었다[15]. Fig. 6에 SPEEK 양의 변화에 따른 이온전도도의 변화를 나타내었다. 25°C에서 PSf의 이온전도도는  $6.25 \times 10^{-8}$  S/cm으로 매우 낮았다. 그러나, 메탄올 투과실험과는 달리 SPEEK의 조성이 20%인 경우에 PSf에 비해서 이온전도도가 약 3000배 정도 증가한 반면에 SPEEK의 조성이 80%인 경우와 순수한 SPEEK의 경우의 이온전도도 값의 차이는 크지 않았다. 이는 수소 이온의 이동 경로와 메탄올의 이동

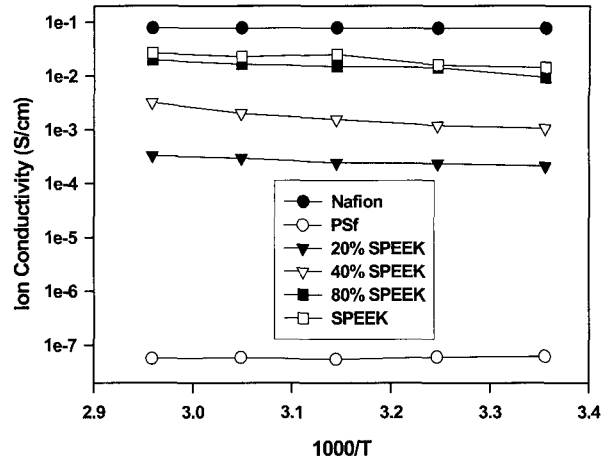


Fig. 7. Effect of temperature on ion conductivity.

경로가 다르다는 것을 의미한다. 현재까지 알려진 바로는 수소 이온이 고분자 전해질 막 내에서 이동하는 메카니즘은 'jump' 메카니즘과 'vehicle' 메카니즘이 있다. 만약 메탄올과 물의 이동 경로가 비슷하다고 가정하면 본 연구에서 제조된 막 내에서의 수소 이온의 이동은 'jump' 메카니즘을 따른다고 가정할 수 있다. 그러나, 정확한 이동 메카니즘을 규명하기 위해서는 'electroosmotic drag' 실험이 수행되어서 각 수소이온에 대한 이동 물분자수 값을 구해야 한다.

Fig. 7는 온도의 변화에 따른 수소 이온 전도도의 투과도의 변화를 나타낸 것으로 온도가 증가함에 따라 수소이온 전도도가 조금씩 증가하는 것을 알 수 있다. PSf의 경우에 비해서 순수한 SPEEK의 이온전도도는 매우 커서  $1.43 \times 10^{-2}$  S/cm에 달하였으나, 직접 메탄올 연료전지용으로 기존에 사용되는 고분자 전해질 막인 Nafion 117에 비해서는 약 1/5 수준임을 알 수 있다.

### 3.3. 이온 교환 용량 (Ion exchange capacity, IEC)

이온교환용량(IEC)는 SPEEK membrane 내에 친수성기인  $-SO_3H^+$ 가 포함된 정도를 나타낸 것이다. 일반적으로 Nafion 117의 IEC는 약 0.9 meq/g membrane으로 알려져 있다 Fig. 8에서 고분자 전해질 막의 조성 변화에 따른 IEC의 변화를 나타내었다. 순수한 PSf의 경우에는 IEC 값이 0에 가까웠으며 SPEEK의 양이 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가하였다.

### 3.4 메탄올 투과도와 이온 전도도의 관계

직접메탄올 연료전지용으로 우수한 고분자 전해질 막은 수소 이온의 전도도가 크면서도 메탄올의 투과도

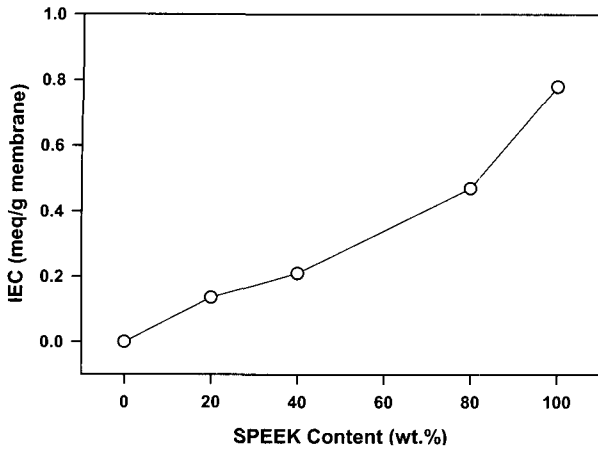


Fig. 8. Effect of membrane composition on ion exchange capacity.

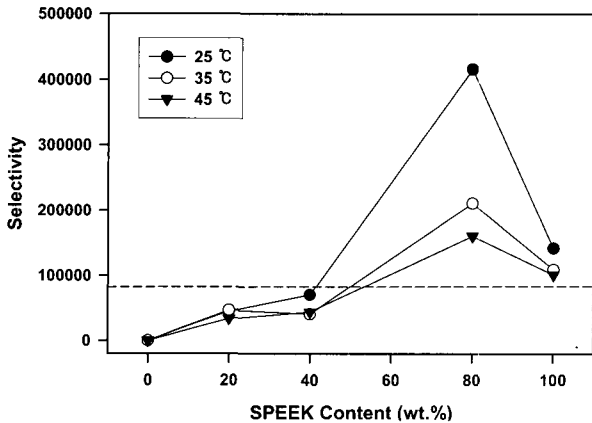


Fig. 9. Effect of membrane composition on selectivity.

가 작아야 한다. 그러나 일반적으로 메탄올 투과도와 수소 이온 전도도는 비례하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 수소이온 전도도를 메탄올 투과도로 나눈 값을 '선택도'라고 정의하며, 이 값이 기존의 고분자 전해질 막인 Nafion 117의 값보다 크면 우수한 고분자 전해질 막이라고 할 수 있다. Fig. 9에 조성의 변화에 따른 선택도의 값을 25-45°C의 온도 범위에 대해서 나타내었다. 또한, 25°C에서 Nafion 117의 선택도를 점선으로 나타내었다. 25°C의 경우에 PSf의 선택도는 20으로 매우 낮았으나, SPEEK의 양이 증가함에 따라 증가하여 40% SPEEK의 경우에는 Nafion 117의 값과 비슷하여지고 SPEEK 80%의 경우에 약 400,000으로 극대값을 보인 후 순수한 SPEEK의 경우에는 다시 줄어들었다. SPEEK 80%의 경우에는 25°C에서 Nafion 117에 비해서 약 5배 정도 높은 선택도를 보이므로 새로운 고분

자 전해질 막으로 가능성이 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 폴리설폰과 설폰화된 poly(ether ether ketone)을 다양한 조성으로 블렌딩하여 제조한 고분자 전해질 막이 직접메탄올 연료전지용으로 적용가능한지를 알아보기 위해서 메탄올 투과도, 이온전도도, 그리고 이온교환용량을 측정하였으며 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 메탄올 투과도, 이온전도도, 이온교환용량은 SPEEK의 양이 증가함에 따라 증가하였다. 그러나, 그 경향은 매우 달라서 메탄올 투과도의 경우에 SPEEK의 함량이 20%일 때 PSf에 비해서 큰 차이를 보이지 않았으나, 수소 이온 전도도의 경우에는 약 3,000배 가까이 증가하였다. 또한, 순수한 SPEEK의 경우에 SPEEK 80%일 때보다 이온전도도는 크게 증가하지 않았으나, 메탄올 투과도는 2배 정도 증가하였다.

(2) 본 연구에서 제조한 막 중 SPEEK 80%의 경우에는 25°C에서 Nafion 117보다 선택도가 약 5배 정도 좋았다. 따라서, Nafion 117의 대체 고분자 전해질 막으로 응용가능성이 있음을 알 수 있었다.

#### 감 사

이 논문은 2001년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었으며 (KRF-2001-041-E00296) 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. K. Kordesch and G. Simader, "Fuel Cells and their Applications", VCH, Weinheim (1996).
2. J. Larminie and A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", John Wiley & Sons, West Sussex, England (2000).
3. Y. M. Lee and H. B. Park, "Development of membrane materials for direct methanol fuel cell", *Membr. J.*, **10**, 103 (2000).
4. S. Koter, P. Pitrowski and J. Kerres, "Comparative investigations of ion exchange membranes", *J.*

- Membr. Sci.*, **153**, 83 (1999).
5. J. Cruickshank and K. Scott, "The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell", *J. Power Source*, **70**, 40 (1998).
  6. A. Heinzl and V. M. Barragan, "A review of the state of art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells", *J. Power Source*, **84**, 70 (1999).
  7. K. D. Kreuer, "On the development of proton conducting materials for technical applications", *Solid State Ionics*, **97**, 1 (1997).
  8. W. Cui, J. Kerres and G. Eigenberger, "development and characterization of ion exchange polymer blend membranes", *Separ. Puri. Tech.*, **14**, 145 (1998).
  9. Q. H. Guo, P. N. Pintauro, H. Tang, S. O'connor, "Sulfonated and crosslinked polyphosphazene based proton exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **154**, 175 (1999).
  10. N. Cornet, G. Beandoing and G. Gebel, "Influence of the structure of sulfonated polyimide membranes on transport properties", *Separ. Puri. Tech.*, **22**, 681 (2001).
  11. T. Lehtinen, G. Sundholm and F. Sundholm, "Effects of crosslinking on the physicochemical properties of proton conduction PVDF-g-PSSA membranes", *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 677 (1999).
  12. F. G. Wihelm, I. G. MPunt, N. F. A. van der Vegt, H. Strathnamn and M. Wessling, "Cation permeable membranes from blends of sulfonated poly(ether ketone) and poly(ether sulfone)", *J. Membr. Sci.*, **199**, 167 (2002).
  13. F. Helmer and M. Metzmann, European Patent 0574 791 A2 (1993).
  14. K. Scott, W. M. Taama and P. Argynopoulos, "Performance of the direct methanol fuel cell with radiation-grafted polymer membranes", *J. Membr. Sci.*, **171**, 119 (2000).
  15. B. R. Pivovar, Y. X. Wang and E. L. Cussler, "Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **154**, 155 (1999).