

연료전지용 술폰폴리이미드의 물성 연구

고재철[†] · 안범종 · 박영구*

한국산업기술대학교 지식기반기술에너지대학원

*삼척대학교 환경공학과

(2005년 3월 접수 ; 2005년 5월 26일 채택)

Studies on Physical Properties of Sulfonpolyimide for Fuel Cell

Jae-Churl Ko[†] · Bum-Jong Ahn · Young-Goo Park*

Graduate School of Knowledge Based Technology and Energy, Korea Polytechnic University,
Shiheung 429-793, Korea

*Dept. of Env. Eng., Samcheok National University, Samcheok 245-711, Korea
(Received March 3, 2005 ; Accepted May 26, 2005)

Abstract : Many researchers have been focused on polymer electrolyte membrane (PEM) to improve performance of a fuel cell. Sulfonpolyimide with hydrocarbon was synthesized from ODA (4,4-diaminodiphenyl ether), ODADS (4,4-diaminodiphenyl ether-2,2-disulfonic acid), NTDA (1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylicdianhydride) and CSA (chlorosulfonic acid). In order to estimate the feasibility as a fuel cell, the performance of sulfonpolyimide was analyzed through a swelling degree, IEC (ion exchange capacity), ion conductivity and TEM (transmission electron microscope). As the results of this performance test, swelling degree, IEC and ion conductivity were 37%, 0.06 meq/g and 0.08 S/cm respectively, when the CSA concentration was 0.4 M. It was thought that sulfonpolyimide could be used as a fuel cell through improvement of electrolyte membrane.

Keywords : sulfonpolyimide, polymer electrolyte membrane (PEM), fuel cell, swelling degree, IEC (ion exchange capacity), ion conductivity.

1. 서론

오늘날 산업화의 발전과 함께 지구 환경의 파괴 및 화석연료의 고갈로 차세대 대체에너지원 개발이 가장 큰 과제로 직면하고 있다. 이와 같이 무공해 대체에너지원 개발에 부합되는 기술로서 연료전지(fuel cell) 기술이 중요기술로 인

식됨으로써 전 세계적으로 전도유망한 연료전지를 개발하는데 총력을 쏟고 있다. 연료전지는 채널, 전해질, 촉매 등의 주요 구성요소로 이루어져 있으며, 전해질(electrolyte)의 종류에 따라 PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell), PAFC (phosphoric acid fuel cell), SOFC (solid oxide fuel cell), MCFC (molten carbonate fuel cell) 등으로 대별된다. 이들 중 인산형 연료전지는 기술 검증이 끝나 유일하게 상업화되어 있으며, 자동차 및 가정용 전원으로

[†]주저자 (e-mail : flyingko@empal.com)

서 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 상황이다[1,2]. PEMFC는 NASA에서 첫 유인 우주선에 사용하기 위해 1960년대에 General electric corp.에 의해 개발되었으며, 무공해 차량용, 이동용 전원 및 가정용 등 응용분야가 매우 넓고, 전해질로서 고분자 막을 사용하기 때문에 저온에서 운전이 가능하다는 장점이 있다. 또한, 연료로 메탄올을 사용하는 직접메탄올 연료전지(DMFC, direct methanol fuel cell)에 대한 연구가 진행되고 있는데, PEMFC와 마찬가지로 전해질을 고분자 막으로 사용하기 때문에 저온운전이 가능한 연료전지이다[3]. PEMFC는 고밀도의 출력을 낼 수 있으며, 상온에서의 운전이 가능하고, 이산화탄소와 질소산화물의 발생이 적기 때문에 다른 연료전지에 비하여 활용도가 높다. 이러한 장점에도 불구하고 고체고분자 전해질 연료전지의 조기 실용화를 제약하는 가장 큰 요인은 연료전지의 핵심소재라고 할 수 있는 이온전도 전해질막이 아직 전 세계적으로 최적화되어 있지 않다는 점이다[1-5]. PEMFC의 대표적인 전해질막은 불소계열로 제조된 미국 Dupont corp.의 nafion막으로서 가장 광범위하게 사용되고 있다. 불소계 고분자 전해질막은 화학적으로 안정하고 수소이온전도도가 우수하다는 장점을 가지고 있다. 그러나 고온에서 함수율의 감소로 인한 수소이온전도도의 감소, 높은 기체투과도, 그리고 공업적으로 이용하기에 가격이 매우 비싸다는 단점을 가지고 있기 때문에 성능이 우수한 저가의 전해질막의 개발이 시급한 시점이다[6-8]. 따라서, 본 연구는 ODA (4,4-diaminodiphenyl ether)를 발연황산과 반응시켜 술폰화시킨 ODADS (4,4-diaminodiphenylether-2,2-disulfonicacid)와 NTDA (1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic-dianhydride) 및 CSA(chlorosulfonic acid)를 이용하여 S-polyimide(sulfonated polyimide)를 합성한 후 팽윤도, 이온교환용량 및 이온전도도 등을 측정하여 연료전지용 고분자 전해질 막으로의 활용가능성을 평가하고자 실시하였다.

2. 실험

2.1. ODADS의 합성

교반기 위에 3구 둥근바닥플라스크 및 환류장

치를 설치한 후, 플라스크에 ice-bath를 설치하여 저온으로 온도를 유지하면서 ODA 2 g과 진한 황산(95%) 1.7 mL를 천천히 적하시켰다. ODA가 진한 황산에 완전히 녹은 후 발연황산(20%)을 첨가하고 80°C까지 천천히 가열하여 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료된 후 냉각시키자 흰색의 침전물이 생성되었으며, 이 침전물을 수산화나트륨 수용액에 녹여 염기성 용액으로 만들었다. 염기성 용액에 진한 황산을 천천히 적하하면 산성이 되면서 침전물이 발생되고, 이 침전물을 메탄올과 증류수로 세척한 후 80°C 오븐에 건조시켜 분말 형태의 ODADS를 제조하였다.

2.2. 폴리이미드의 제조

3구 둥근 바닥 플라스크에 ODADS 0.54 g과 triethylamine 0.36 g을 넣고 질소주입 조건하에서 수 rpm으로 교반하여 혼합액을 제조하였다. 이 혼합액에 NTDA 0.4 g과 benzoic acid 0.26 g을 첨가한 후 80°C에서 4시간 동안 반응시켰으며, 아세톤 100 mL을 넣고 여과하여 폴리이미드를 제조하였다.

2.3. 실험장치 및 방법

Fig. 1과 같이 환류용축기와 교반기가 부착된 반응기에 질소주입 조건하에서 폴리이미드 침전물과 1,2-dichloroethane을 넣고 슬러리상태가 되도록 70°C에서 완전히 반응시킨 후 상온까지 냉각시켰다. 술폰기를 도입하기 위하여 폴리이미드에 다양한 농도(0.1~0.4M)의 CSA를 서서히 적하하면서 격렬하게 1시간 동안 교반하여 반응시켰고, 2-propanol 10 mL를 첨가하여 반응을 종료시켜 술폰폴리이미드를 제조하였다.

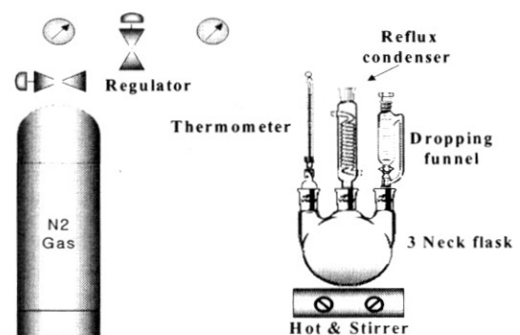


Fig. 1. Experimental apparatus.

반응을 종료시킨 후 상온에서 2 L의 증류수로 충분히 세척한 후에 THF (tetrahydrofuran) 용매를 이용하여 술폰폴리이미드를 완전히 녹여 전해질막을 성형하였으며, 이 전해질막을 적당한 크기로 절단하여 팽윤도, 이온교환용량 및 이온전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CSA 물비에 따른 전해질막의 팽윤도

CSA의 물비를 변화시켜 술폰폴리이미드 전해질막을 제조하였으며, 제조된 전해질막을 증류수에 24시간 담지 시킨 후, 전해질막의 팽윤도를 측정하였다. 팽윤도는 전해질막의 건조질량을 초기질량으로 하고, 24시간 증류수에 담지 시킨 후의 질량을 최종질량으로 하여 질량차이로 계산할 수 있으며, 계산방법은 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$W(\%) = \frac{w_{wet} - w_{dry}}{w_{dry}} \times 100 \quad (1)$$

여기서, W 는 팽윤도, w_{dry} 와 w_{wet} 는 수분 함유 전후의 질량을 나타낸다.

CSA의 농도가 0.1 M이었을 때 팽윤도는 7% 정도이었으며 농도를 0.4 M까지 증가시키자 급격히 증가하여 37%까지 도달하였다. 이는 술폰산 폴리이미드 전해질막에 부착되어진 이온기 당 흡수되는 물분자 수가 많아지기 때문인 것으로 판단된다[9-11].

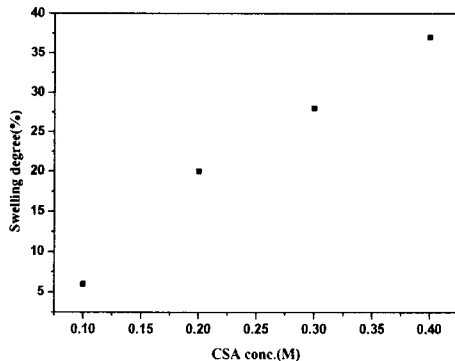


Fig. 2. Swelling degree of the sulfonpolyimide with CSA concentration at 25°C.

3.2. 술폰폴리이미드 전해질막의 이온교환용량

이온교환용량(IEC, ion exchange capacity)은 일반적으로 연료전지 운전시 촉매층에서 분리된 수소이온(H^+)이 전해질막을 통해서 잘 전달될 수 있는지를 예측하는 예비실험으로 전해질막의 특성 평가 및 시험법으로 중요한 정보를 제공한다. 이온교환용량은 술폰폴리이미드 전해질막의 건조질량을 기준으로 식(2)에 의하여 측정하였으며, 건조된 막 1 g중에 포함된 이온교환기의 밀리당량(meq/g of dry membrane)으로 나타내었다.

$$IEC(meq/g) = \frac{E \times N \times 10}{W_s} \quad (2)$$

여기서, E 는 NaOH의 양(mL), N 은 NaOH의 노르말농도 그리고 W_s 는 시료의 건조질량(g)을 나타낸다. 건조된 막은 0.5 M의 H_2SO_4 로 희석된 수용액에 24시간 동안 담지 시킨 후 NaOH 수용액을 이용한 적정법으로 측정할 수 있다. Fig. 3은 CSA 농도에 따른 전해질막의 이온교환용량을 나타낸 것으로 CSA 0.4 M일 때 0.6 meq/g이었다. CSA의 농도가 0.1 M에서 0.4 M까지 증가할수록 대체적으로 이온교환용량이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 CSA의 농도가 클수록 폴리이미드 고분자의 사슬에 SO_3^- 의 이온이 많이 부착되어 술폰폴리이미드 전해질막의 이온교환용량이 증가하는 것으로 판단되며 [11,12], 불소계 고분자 전해질막 이온교환용량의 약 75% 수준으로 비교적 좋은 성능을 보이고 있다.

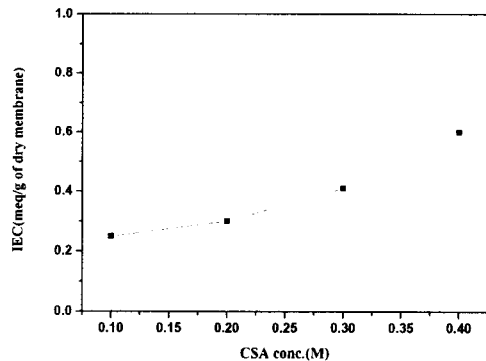


Fig. 3. Ion exchange capacity by the CSA concentration.

3.3. 술폰폴리이미드 전해질막의 이온전도도

술폰폴리이미드 전해질막을 일정한 크기로 절단해서 전해질막의 크기와 두께를 측정 후 이온전도도 셀에 장착하여 Impedance/Gain-Phase analyzer (FRA, Solatron 1260)를 이용하여 1 Hz ~ 1 MHz의 주파수 범위에서 응답특성을 분석하였으며[12-14], 식(3)을 이용하여 계산하였다.

$$\delta = \frac{L}{R(W \times d)} \quad (3)$$

여기서, δ 는 이온전도도(S/cm), L 은 전해질막의 길이(cm), R 은 저항(ohm), W 는 전해질막의 폭(cm), 그리고 d 는 전해질막의 두께(cm)를 나타낸다. 술폰폴리이미드 전해질막의 CSA 농도에 따른 수소이온전도도의 특성을 Fig. 4에 나타내었다. 술폰폴리이미드 전해질막의 이온전도도는 대부분 10^{-2} S/cm 미만이었으며 CSA 농도에 따라 미소하게 증가하고 있다. CSA 농도가 0.1 M일 때에는 0.02 S/cm이었으며, 농도가 4배(0.4 M) 증가하자 이온전도도도 4배(0.08 S/cm) 정도 증가하였다. 불소계 고분자 전해질막의 일반적인 이온전도도가 10^{-1} S/cm임을 감안 할 때[12], 비교적 낮은 이온전도도를 나타내지만, CSA 농도 0.4 M에서 0.08 S/cm의 이온전도도가 관찰됨으로써 고농도에서 개선된 전해질막을 제조할 경우 10^{-1} S/cm의 이온전도도 성능을 극복할 수 있을 것으로 판단된다.

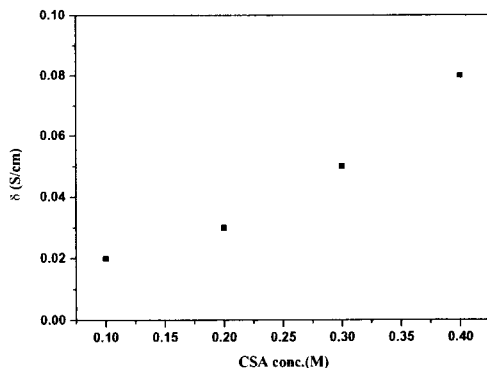


Fig. 4. Ion conductivity of the sulfonpolyimide.

3.4. 미세구조 분석

Fig. 5와 Fig. 6는 CSA 0.2 M과 0.4 M를 첨가한 전해질막의 미세구조를 TEM (transmission electron microscope, philips EM400)을 이용하여 관찰한 사진이다. 술폰폴리이미드의 매트릭스에 광범위하게 나타나 있는 이온 클러스터들의 분포는 이온을 함유하고 있는 hydrophobic domain과 hydrophilic domain의 전형적인 모폴로지로서 나타난다[14,15]. 0.2 M의 전해질막에 비하여 0.4 M일 때 이온의 채널이 급격히 넓어지고 동시에 고분자 매트릭스에 광범위하게 분포되어 있다. 이는 CSA의 함량에 따라 나타나는 ionic domain 모폴로지의 변화로 판단할 수 있으며, CSA를 이용한 이온 클러스터 분포를 제어한다면 고분자 전해질막으로의 활용성이 높아질 것으로 판단된다.

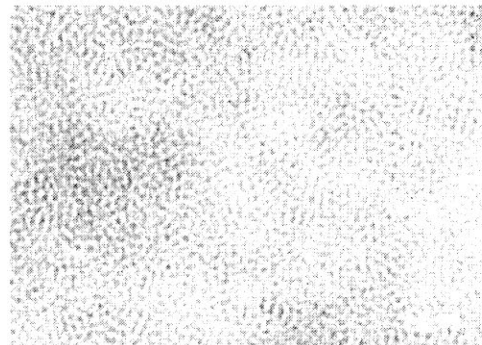


Fig. 5. TEM image of the sulfonpolyimide matrix in CSA 0.2 M.

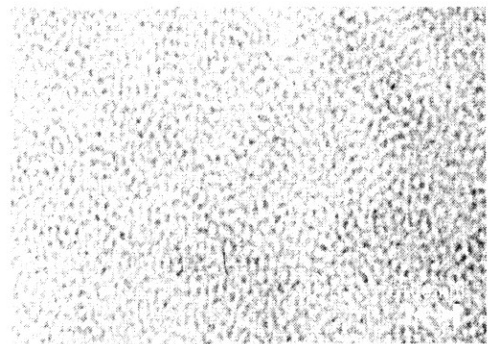


Fig. 6. TEM image of the sulfonpolyimide matrix in CSA 0.4 M.

4. 결론

본 연구에서는 CSA의 농도변화에 따라 숄폰기를 도입시켜 숄폰폴리이미드를 제조한 후 이를 연료전지용 전해질막으로 활용하기 위하여 팽윤도, 이온교환용량 및 이온전도도에 대한 특성을 분석하였다. CSA의 농도가 높을수록 성능이 향상되는 경향을 보였으며, CSA 농도가 가장 높았던 0.4 M에서 숄폰폴리이미드의 성능 결과는 다음과 같다.

팽윤도는 37%로 CSA 농도가 증가할수록 물을 함유하는 능력이 뛰어나도록 할 수 있고, 제조된 숄폰폴리이미드의 이온교환용량은 0.6 meq/g으로 불소계 전해질막의 약 75% 수준으로 비교적 좋은 성능을 보였다. 또한, 이온전도도는 TEM 분석 결과 이온 클러스터의 분포가 광범위하고 균일하게 분포되어 있기 때문에 0.08 S/cm로 높게 나타난 것으로 판단되며, 향후 고농도의 CSA를 사용하여 전해질막의 성능을 개선한다면 연료전지용 고분자 전해질막으로서의 활용성이 기대된다.

참고문헌

1. M. F. H. Schuster and W. H. Meyer, Anhydrous Proton Conducting Polymers, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 233 (2003).
2. J. Larminie, A. Dicks, "Fuel Cell System Explained", *John Wiley & Sons Ltd*, 2ed ed. (2003).
3. O. Savadogo and B. Xing, Hydrogen/Oxygen Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) Based on Acid-Doped Polybenzimidazole (PBI), *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **3**, 345 (2000).
4. T. Scozka-Guth, J. Baurmeister, G. Frank, and R. Knauf, International Patent WO9929763 (1999).
5. T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata., Proton-Conducting Polymers Derived from Poly (ether-etherketone) and Poly (4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene), *Solid State Ionics*, **106**, 219 (1998).
6. W. Munch, K. D. Kreuer, W. Silvestri, J. Maier, and G. Seifert, The Diffusion Mechanism of An Excess Proton in Imidazole Molecule Chains : First Results of An Ab initio Molecular Dynamics Study, *Solid State Ionics*, **145**, 437 (2001).
7. M. Walker, K. M. Baumgärtner, M. Kaiser, J. Kerres, A. Ullrich, and E. RäuChle, Proton-Conducting Polymers with Reduced Methanol Permeation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 67 (1999).
8. M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, and M. Emori, and P. Stonehart, Self-Humidifying Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3847 (1994).
9. J. Sun, L. R. Jordan, M. Forsyth, and D. R., Macfarlane, Acid-Organic Base Swollen Polymer Membranes, *Electrochim. Acta*, **46**, 1703 (2001).
10. T. A. Zawodzinski, Jr., T. E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, and S. Gottesfeld, A Comparative Study of Water Uptake by and Transport through Ionomeric Fuel Cell Membranes", *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1981 (1993).
11. J. A. Elliott, S. Hanna, A. M. S. Elliott, G. E. Cooley, The Swelling Behaviour of Perfluorinated Ionomer Membranes in Ethanol/Water Mixtures, *Polymer*, **42**, 2251 (2001).
12. J. Won, H. H. Park, Y. J. Kim, S. W. Choi, H. Y. Ha, I.-H. Oh, H.S. Kim, Y. S. Kang, and K. J. Ihn, Fixation of Nanosized Proton Transport Channels in Membranes, *Macromolecules*, **36**, 3228 (2003).

13. S. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson, M. D. Guiver, and S. Kaliaguine, Proton Conducting Composite Membranes from Polyether Ether Ketone and Heteropolyacids for Fuel Cell Applications, *J. Membr. Sci.* **173**, 17 (2000).
14. R. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, K. Lux, M. Litt, and C. Rogers, A Polymer Electrolyte for Operation at Temperatures up to 200°C, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 146 (1994).
15. S. M. J. Zaidi, S. F. Chen, S. D. Mikhailenki, and S. Kaliaquine, Proton Conducting Membranes Based on Polyoxadiazoles, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **3**, 27 (2000).