

## PSf-co-PPSS / HPA를 이용한 연료전지용 고체 고분자 전해질 막의 제조

정윤교, 이혁재, 장인영, 강안수\*

명지대학교 화학공학과

(askang@mju.ac.kr\*)

## Preparation of PSf-co-PPSS / HPA Blends Membrane for Use in Fuel Cell Applications

Yun-Kyo Jung, Hyuck-jae Lee, In-Young Jang, An-Soo Kang\*

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

(askang@mju.ac.kr\*)

### 1. 서론

연료전지는 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 시스템으로 20세기 후반으로 들어서면서 계속되는 인구증가와 에너지 수요의 증가로 인하여 석탄, 석유등의 화석연료의 대체 에너지로서 연구가 시작되었다. CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 등의 배출이 화석연료에 비해 거의 없으며 급속한 산업화로 인한 환경문제의 해결방안으로 큰 기대가 되어지고 있다. 반대로 고체 고분자 전해질을 이용한 물의 전기분해는 에너지 효율이 90 %정도로 높기 때문에 차세대 에너지원으로 각광을 받고 있다. 연료전지는 전해질의 종류에 따라서 고체 고분자 연료전지(PEMFC), 인산형 연료전지(PAFC), 용융탄산염형 연료전지(MCFC) 및 직접 메탄올형 연료전지(DMFC) 등으로 크게 나눌 수 있다. 이 중 고체 고분자 연료전지는 발전 효율이 30 ~ 40 %정도이며 전해질로 양이온 교환막이 사용되고 있는 새로운 형태의 연료전지이다[1]. 하지만 현재 상용화되어 있는 과불소계 고체 고분자 전해질 막(Nafion, Aciflex)은 가격이 비싸며 80 °C 이상의 고온에서 이온전도도 및 함수율등 기능이 저하되는 단점을 가지고 있어 이런 단점이 개선된 새로운 고체 고분자 전해질 막을 제조하기 위한 연구가 집중되어지고 있다[2]. 이 중 polysulfone(PSf)과 같은 엔지니어링 플라스틱은 기계적 강도가 우수하고 내산화성 및 열적 안정성을 지닌 고분자로서 고체 고분자 전해질 막의 제조에 널리 이용되어지고 있다. 기존 PSf와 기계적 특성을 강화하기 위하여 polyphenylene sulfide sulfone(PPSS)을 이용하여 블록공중합체(PSf-co-PPSS)를 제조한 다음 술폰화하여 양이온 고체 고분자 전해질 막을 제조하였으나 고온에서 가수분해, 물리적인 특성 및 이온전도도 등의 전기적인 특성에서도 성능이 저하되는 단점을 보였다[3]. 본 연구에서는 이를 보완하기 위해 BPSf에 heteropolyacid(HPA)를 첨가하여 고체 고분자 전해질 막을 제조 하였으며 최적의 물성치를 나타내는 HPA의 배합비를 고찰하였다.

### 2. 실험

#### 2-1. PSf-co-PPSS/HPA 막의 제조

플라스크 내부에 18.9532 g의 4,4'-dichlorodiphenylsulfone(DCDPS)와 4.6824 g의

sodium sulfide hydrate( $\text{Na}_2\text{S} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 및 촉매인 lithium acetate dihydrate ( $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 6.1212 g을 유기용매인 1-Methyl-2-pyrrolidinone(NMP) 120 ml에 혼합하여 용해시킨 후 질소분위기를 유지시켜주면서 동시에 26.5504 g의 PSf(polysulfone, Aldrich chem,  $M_n=26,000$ )를 혼합하였다. 160 °C까지 1시간 승온 시키면서 250 rpm의 속도로 교반, 160 °C에서 3시간동안 중합 시킨다. 중합이 거의 완료되었을 때 반응정지제로 3-chloro-2-methyl-1-propene 20 ml를 주입하여 반응을 정지시킨 후 미 반응물과 반응정지제를 제거하기 위하여 증류수를 사용하여 여러 번 세척한다. 마지막으로 메탄올을 이용하여 최종세척을 한 후 140 °C에서 60 mmHg로 감압하여 6시간 건조시켜 블록공중합체(BPSf)를 얻었다. 제조된 BPSf 6.93 g을 1,1,2,2-Tetrachloroethane(TCE)에 용해 시킨 후 HPA의 첨가량을 0.1 g(1.4 wt%) ~ 2 g(22 wt%) 변화시켜 첨가하였다. HPA를 첨가시킨 BPSf를 플라스크에 넣은 후 Chlorosulfonic acid(CSA)의 몰비를 BPSf/HPA에 1 : 3으로 하여 10분 동안 적하시키고 1시간동안 200 rpm의 교반속도로 sulfonation 시켰다. 이 때 반응기 내부에 CSA와 산소와의 반응을 방지하기 위해 질소분위기를 유지시켰다. sulfonation 후 메탄올로 여러 번 세척 후 90 °C에서 60 mmHg로 감압하여 5시간 이상 건조시켜 SPSf-co-PPSS/HPA를 제조하였다. 제조된 SPSf-co-PPSS/HPA를 NMP에 용해시켜 casting 용액을 제조하였으며 casting 하여 SPSf/HPA 막을 제조하였다.

## 2-2. 막의 특성 측정

제조된 SPSf/HPA 막의 술폰산기와 HPA의 존재를 확인하기 위하여 적외선 분광 분석기를 사용하여 분석하였다. Impedance 측정기를 사용하여 막의 저항 및 이온전도도를 측정하였고, 막의 이온교환용량은 HCl과 NaOH의 산-염기 적정을 이용하여 건조중량을 기준으로 이온교환용량을 측정하였다. 함수율은 제조된 막의 표면에 수분을 여과지로 제거한 후 막의 무게를 측정하고, 이 후 막의 수분이 완전 제거될 때까지 12시간 이상 80 °C에서 건조시킨 후 무게를 측정하여 함수율을 계산하였다.

## 3. 결과 및 토론

Fig. 1은 membrane에 HPA의 도입 및 sulfonation 여부를 확인한 FT-IR 그래프이다. 980  $\text{cm}^{-1}$ 에서 P-O의 결합과 890~900  $\text{cm}^{-1}$ 에서 W-Oc-W 결합 및 795  $\text{cm}^{-1}$ 에서 W-Oe-W 결합을 확인함으로써 membrane에 HPA 도입 여부를 확인하였으며, 1026  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{SO}_3^-$ 기를 확인함으로써 SPSf/HPA 막이 제조되었음을 확인하였다[4].

Fig. 2는 HPA의 첨가량 및 온도변화에 따른 이온전도도를 나타낸 그래프이다. HPA 첨가량이 0.3 g일 때 이온전도도가  $4.36 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$  (at 25 °C)로 HPA를 첨가하지 않았을 경우의 이온전도도  $1.04 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 보다 우수하였다. 또한 온도가 100 °C까지 증가함에 따라 HPA를 0.3 g 첨가한 membrane의 이온전도도가  $6.29 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ (at 100 °C)로 향상되었고 기존 HPA를 첨가하지 않았을 때 80 °C 이상에서는 막이 가수분해가 되어 이온전도도를 측정할 수가 없었다. HPA를 1 g이상 첨가하였을 때는 BPSf에 sulfonation이 되지 않아 membrane을 제조할 수 없었다.

Fig. 3에는 HPA의 첨가에 따른 이온교환용량 및 함수율을 나타내었다. HPA의 첨가량이 0.3 g일 때 이온교환용량은 1.97 meq./g dry memb. 이었으며 HPA의 첨가량이 0.3 g 초과하면서부터는 이온교환용량은 더 이상 증가하지 않았다.

Kim[4]은 HPA 첨가량이 증가 할수록 술폰산기와 HPA의 강한 상호작용으로 함수율이 낮아짐을 보고하였는데 본 실험에서도 HPA 첨가량이 증가 할수록 함수율이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 HPA 0.3 g 첨가하여 제조한 membrane이 고온에서 높은 이온전도도와 우수한 이온교환용량 및 함수율을 나타내었으며, 기존에 HPA를 첨가 하지

않았던 membrane에 비하여 고온에서도 가수분해 되는 현상이 일어나지 않는등 고온 특성이 향상된 membrane의 제조가 가능하였다.

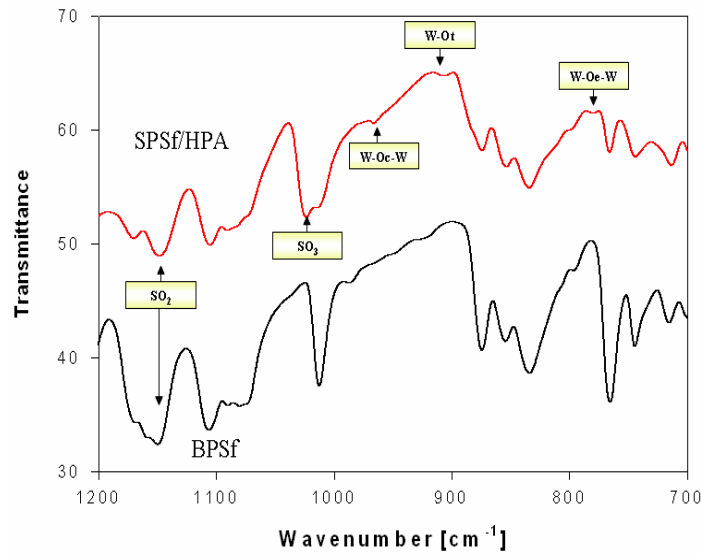


Fig. 1. FT-IR spectra of BPSf and SPSf/HPA Blends.

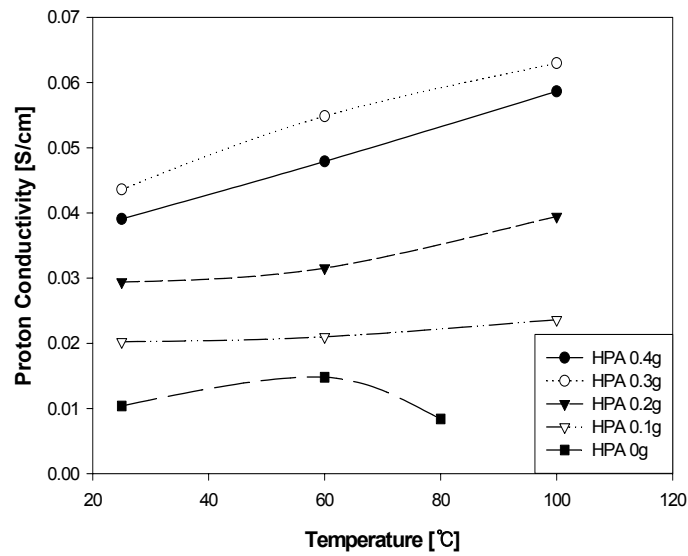


Fig. 2. Proton conductivity of membranes in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as temperature.

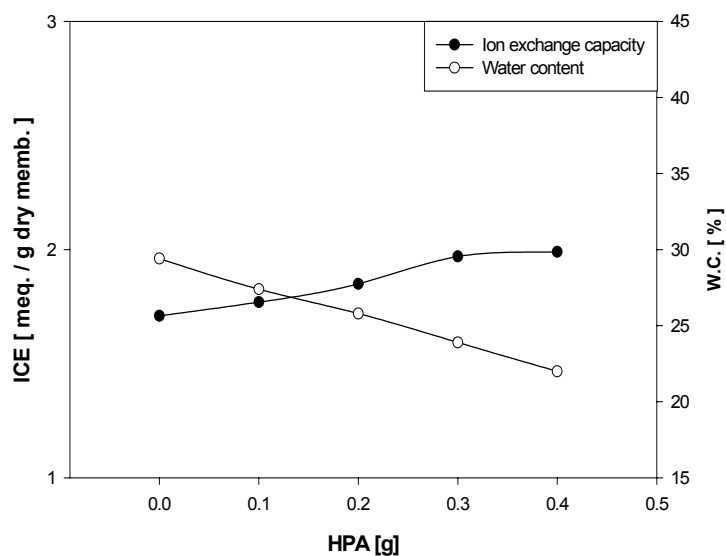


Fig. 3. Influence of HPA on the ion exchange capacity and water content

#### 4. 참고문헌

1. J. Larminie and A. Dicks, "Fuel cell system explained"; John Wiley & Sons, Ltd: New York (2000).
2. J. M. Bae, I. Honma, 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)
3. S. I. Jung, C. H. Ryo, A. S. Kang and H. S. Lee, "Manufacture and Current/Voltage Characteristics of Bipolar Membrane with Polysulfone", *J. Korea. Ind. Eng. Chem.* **14(1)** 95 (2003)
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. Membr. Sci.* **212** (2003)