

술폰화 폴리술폰을 이용한 직접 메탄올 연료전지의 고온 운전

안지은, 김현중, 설용건*, 한학수
연세대학교 화학공학과
(shulyg@yonsei.ac.kr*)

High temperature operation of direct methanol fuel cell (DMFC) by using sulfonated polysulfone

Jieun Ahn, Hyun Jong Kim, Yong Gun Shul*, Haksoo Han
Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University
(shulyg@yonsei.ac.kr*)

서론

직접 메탄올 연료전지(DMFC)는 연료를 메탄올로 사용하기 때문에 수소를 연료로 사용하는 연료전지에 비해 가격이 저렴하고 취급이 용이하며 저장이 간편하다는 장점을 가지고 있다. 하지만 직접 메탄올 연료전지의 메탄올이 고분자 막 내에서의 높은 확산 속도로 인하여 일부가 반응하지 않은 상태로 쉽게 막을 통과하는 메탄올 crossover 현상을 일으켜 성능을 저하시키는 커다란 단점도 가지고 있다. 그러한 단점을 보완하기 위해 필요한 것 중 하나의 해결책이 고온 운전이다. 고온에서의 직접 메탄올 연료전지 운전은 메탄올 crossover를 감소시켜주며 촉매 반응을 증대시켜 전체 연료전지의 효율을 증가시켜 준다. 그렇지만 고온에서 장시간 동안 운전을 하기 위해서는 막의 열적 안정성이 가장 중요한 문제로 부각되어진다. 대표적인 상용 막인 나피온의 경우, 90 °C 이상에서 열적 안정성이 현저하게 떨어지고 생산 공정 또한 어렵고 생산 단가가 높은 단점을 가지고 있기 때문에 열적, 화학적으로 안정한 다른 비불소계 고분자 막으로 대체되어야 한다. 대체 고분자로서 폴리술폰의 경우 나피온에 비하여 가격도 저렴하고 기계적 성질이 우수하며 가수분해에 잘 견디고 좋은 열적 안정도를 가지고 있기 때문에 고온형 막으로 적합하다[1]. 막의 친수성을 높이기 위하여 술폰화를 하는 방법으로는 막소재 고분자 사슬에 $-SO_3H$, $-R_3N^+$ 등과 같은 친수성 그룹을 도입시키는 방법[2]과 제막된 분리막 표면에 친수성기를 접목시키는 방법[3], 친수성 고분자와 소수성 고분자를 혼합시켜 제막하는 방법[4]이 알려져 있다.

본 연구에서는 연료전지에 주로 사용되는 플루오르계 이온교환막의 수요를 대체할 목적으로 고온과 산화에 약한 막의 저항력 향상을 위해 폴리술폰에 친수성기를 도입시켜 열적으로 안정한 막을 제조하였으며 막에 대한 각 특성을 분석하였고 소형 직접 메탄올 연료전지 셀을 통해 고온 운전을 하였다.

실험방법

먼저 폴리술폰을 술폰화하기 위하여 미리 건조시킨 폴리술폰 (Aldrich)을 잘 알려진 Chlorosulfonic Acid (HSO_3Cl)용액을 사용하여 술폰화시켰다. 이러한 방법으로 만들어진 술폰

폰화 폴리술폰을 Dimethylformamide 용액에 용해시킨 후 건조하여 술폰화 폴리술폰 막을 제조하였다. 막의 특성을 알아보기 위하여 TG/DTA를 25°C ~ 1100°C의 범위에서 승온속도 5°C/min로 측정하였으며 폴리술폰에 친수성기인 술폰기가 붙었는지 확인하기 위하여 FT-IR로 분석하였다. 연료전지의 성능을 알아보기 위하여 0.5*0.5 cm²의 소형 셀로 고온운전을 하였으며 계면저항과 전기전도도를 측정하기 위하여 임피던스를 측정하였다. Anode는 Rt-Ru 촉매를 사용하였고 Cathode는 Pt 촉매를 사용하였다.

결과 및 토론

그림 1은 술폰화 폴리술폰의 FT-IR 스펙트럼이다. 그림에 표기한 화살표의 영역에서 보면 (B)의 술폰화 폴리술폰의 피크와 (A)의 폴리술폰의 피크가 다를 수 있다. 폴리술폰에서는 존재하지 않는 1028cm⁻¹의 피크가 술폰화 폴리술폰 피크에서는 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 이 술폰화 폴리술폰의 피크는 SO₃ 그룹의 symmetric stretch를 나타내므로 술폰기가 폴리술폰에 성공적으로 도입되었다는 것을 확인할 수 있다[5].

그림 2는 술폰화 폴리술폰의 열 안정성을 알아보기 위해 실행한 TG/DTA 그래프이다. 먼저 100 °C 근처에서 TGA 그래프가 감소하는 것은 술폰기 그룹의 물 bond가 탈착하기 때문에 생기는 현상이다. 그리고 230 °C~250 °C 근처에서 질량이 감소하는 것은 폴리술폰 자체의 TGA에는 나타나지 않는다[6]. 이 결과로 보아 술폰화 폴리술폰에 붙어있는 술폰기 그룹이 200 °C 근처에서 떨어져 나가는 것이라고 예상할 수 있다. 그렇기 때문에 술폰화 폴리술폰 막으로 200 °C까지 고온 운전이 가능하다고 할 수 있다.

그림 3은 온도와 voltage에 따른 임피던스를 통해 얻어진 전기전도도 결과이다. 임피던스 측정을 통해 나온 전도도 값은 0.3V에서 온도에 따라 전도도가 향상되는 것을 알 수 있다. 이 결과로 보아 고온에서의 운전은 촉매 활성을 높여주고 crossover를 막아주는 장점을 가지고 있을 뿐만 아니라 수소이온 전도도를 높여주는 역할을 해준다고 볼 수 있다.

그림 4는 40 °C에서 200 °C까지 각 온도에서 찍은 소형 셀로 측정한 성능곡선이다. 그래프를 보면 온도가 올라갈수록 성능이 올라가는 것을 확인할 수 있었으나 200 °C에서는 술폰화 폴리술폰 막이 열에 견디지 못하고 깨지는 현상과 성능이 저하되는 현상이 나타났다. 소형 셀로 측정한 술폰화 폴리술폰의 성능은 160 °C, 0.3V에서 200 mA · cm⁻² power density는 60 mW · cm⁻²이 나오는 것을 확인할 수 있다.

결론적으로 직접 메탄올 연료전지를 운전함에 있어 고온 운전을 하게 되면 촉매 활성을 높여주고 crossover를 낮춰줄 뿐 아니라 수소이온 전도도를 높여주기 때문에 성능이 올라감을 실험결과에서 알 수 있다.

참고문헌

1. J. C. Schippers and J. Verdouw, *Desalination*, 32,137(1980).
2. J. P. Quentin, U.S. Patent 3,709,841, (1973)
3. Vigo, F. M. Micchia and C. Uliana, *J. Memb.Sci.*, 36, 187(1988)
4. European Patent Application, 87, 201, 789.2
5. V. Deimede, G. A. Voyiatzis, J. K. Kallitsis, L.Qingfeng, and N. J. Bjerrum, "Miscibility Behavior of Polybenzimidazole/Sulfonated Polysulfone Blends for Use in Fuel Cell Applications" *Macromolecules*, 33,7609-7617(2000).
6. F. Lufrano, I. Gatto, P. Staiti, V. Antonucci, E. Passalacqua, "Sulfonated polysulfone ionomer membrane for fuel cells" *Solid State Ionics*, 145, 47-51(2001).

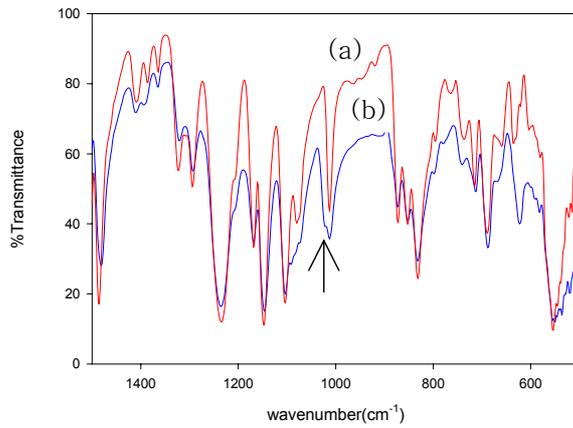


그림 1. 폴리설폰과 술폰화 폴리설폰의 IR Spectra
(a) 폴리설폰 (b) 술폰화 폴리설폰

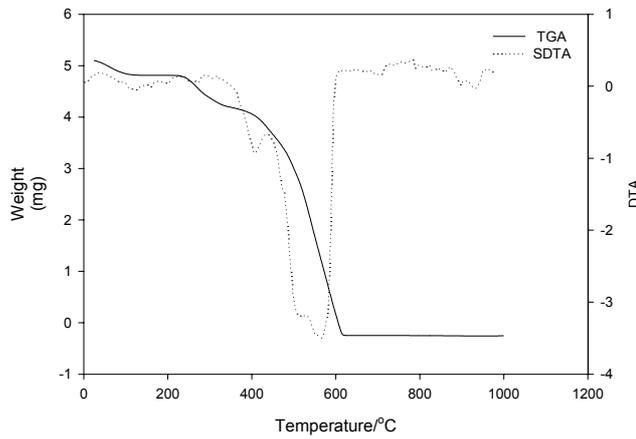


그림 2. 술폰화 폴리설폰의 TG/DTA 곡선

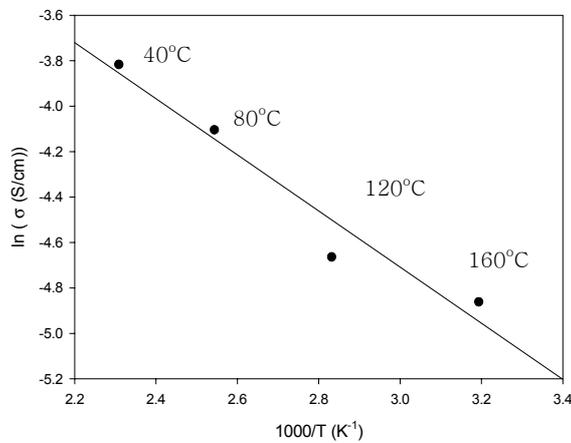


그림 3. 술폰화 폴리설폰의 수소이온 전도도

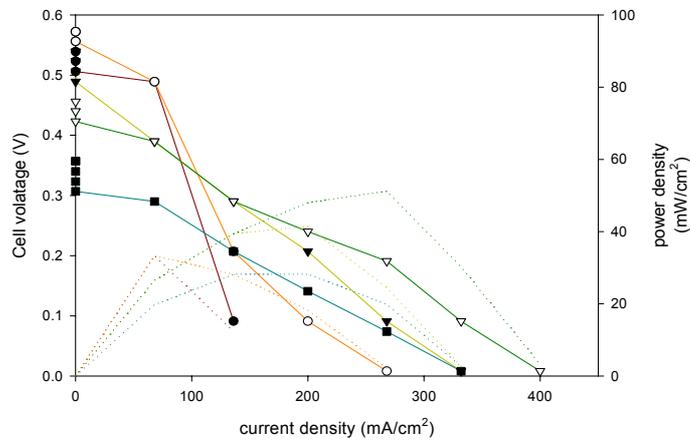


그림 4. 술폰화 폴리술폰의 성능 곡선