

Polyether ether ketone / HPA를 이용한 연료전지용 고체고분자 전해질막의 제조

이혁재, 정윤교, 장인영, 강안수
명지대학교 화학공학과

Preparation of Polyether ether ketone / HPA Blends Membrane for Use in Fuel Cell Applications

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

1. 서론

수소를 연료로 사용하는 연료전지는 공해가 없는 차세대 에너지원으로 주목 받고 있으며 반대로 고체 고분자 전해질을 이용한 물의 전기분해는 에너지 효율이 90%정도로 높기 때문에 차세대 에너지원으로 각광을 받고 있다. 이러한 연료전지용 고체 고분자 전해질 막으로는 현재 80 °C에서 사용 가능한 과불소계 고체 고분자 전해질 막으로서 Nafion계 막이 주로 이용되고 있으나 가격이 너무 미싸고 80 °C 이상의 고온에서 전도도 등 성능이 떨어지는 단점을 보완하고 불과 gas의 투과도를 제어하여 높은 전류밀도에서도 우수한 성능의 고체 고분자 막을 개발할 필요가 있다 [1]. 상용화 되고 있는 과불소계 막의 단점을 보완하고자 현재 대체 물질로 PEEK, PSf 및 PIBI 등의 물질이 이용되고 있는 바, 240 °C정도 이상의 내연성, 또한 내피로성, 내흡습성 및 내화학적 등이 우수한 PEEK를 이용하여 막을 제조 하였다. PEEK를 이용하여 제조된 고체고분자 전해질 막의 이온교환 용량, 이온 전도도 및 흡수율 등 물리적, 전기화학적 특성을 고찰 하였다[3]. 용매로는 NMP를 사용하였고 IIPA 첨가시 최적의 배합비를 찾기 위하여 질량비 0.01 ~ 1 g 까지 변화 측정하였다. Impedance를 이용하여 전기적 특성을 측정하였고, FT-IR을 통하여 HPA 및 -SO₃-기를 확인 하였으며, 고온에서 막의 성능을 확인하기 위하여 온도의 변화에 따른 물성치를 측정 하였다 [4 5].

2. 실험

2-1. SPEEK의 제조

Polyether ether ketone(PEEK, oxy-1,4-phenylene-oxy-1,4-phenylene-carbonyl-1,4-phenylene, Victrex, 450G)을 각각 10, 20 및 30 g을 12시간동안 100 °C에서 건조하여 수분을 완전히 제거 하여 준 후 sulfuric acid (Samchun) 400 ml와 함께 삼구 플라스크에 넣고 질소 분위기를 유지하며 기계적 교반기로 강하게 24시간 동안 교반하여 준다. 이 제조된 고분자를 연염물에 침전 후 12시간 동안 증류수에 재침전 한다. 이렇게 침전되어 얻어진 고분자를 pH가 7 ~ 8이 될 때 까지 증류수로 반복 세척을 하여 준 후 100 °C에서 12시간 동안 건조하여 준다.

2 2. HPA의 첨가

제조된 SPEEK 3 g을 n-methyl-2-pyrrolidinone(NMP, Lancaster) 10 wt%로 장시간 용해 후 heteropolyacid(HPA, $H_3PW_{12}O_{40}$, Fluka)를 0.01 ~ 1 g 첨가하여 나시 균일하게 혼합 될 수 있도록 16시간 정도 강하게 교반을 하여 준다. 혼합된 고분자를 coating machine(Sin-il Eng.)으로 casting 하여 60 °C에서 4시간 건조 후 120 °C에서 12시간 건조 하여 0.2 mm의 정도의 막을 얻을 수 있었다.

2-3 고체고분자 전해질의 물성치 측정

FT-IR을 이용하여 HPA 및 $-SO_3-$ 를 확인 하였으며, 제작된 단위 셀을 황산 0.1 mol에 침전 한 상태에서 Impedance를 사용하여 이온전도도를 측정 하였다. 막의 이온교환용량(ion exchange capacity, I. E. C)은 산 알기 적정을 이용하여 측정하였으며, 함수율(water content, W.C)은 제조된 이온 교환막을 꺼내어 표면에 부착된 수분을 여과지로 빨리 닦아낸 다음 밀폐용기에 넣고 정량한 후 수분이 완전히 건조된 후 측정하였다.

3. 결과 및 토론

고체 고분자 막에 도입된 치환기를 확인하기 위해서 FT-IR을 이용하여 SPEEK, SPEEK/IIPA의 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. $-SO_3-$ 는 1026 cm^{-1} 에 나타나 SPEEK와 SPEEK/HPA 모두 흡존화가 되었음을 확인할 수 있었고, SPEEK/HPA의 합성에서는 W=O는 980 cm^{-1} , W-O_c-W 는 899 cm^{-1} , W-O_e-W 는 814 cm^{-1} 에 각각 나타나 IIPA가 합성되었음을 확인할 수 있었다 [4].

SPEEK의 제조에서 황산 400 ml에 PEEK를 각각 10, 20 및 30 g 을 용해한 다음 숯분화 하여 이온전도도를 Fig. 2에 나타내었다. SPEEK의 제조시 PEEK를 20 g을 용해 하였을 때 이온전도도가 60 °C에서 3.78×10^{-2} S/cm로 가장 높

게 나타났으며, PEEK를 10 g 넣고 제조 하였을 경우는 PEEK의 양이 너무 적어 세척 시 어려움이 많아 이온전도도가 낮게 측정이 되었으며, 30 g을 부입 하였을 시에는 PEEK의 숯본화 비율이 적어 이온전도도가 감소한 것으로 사료된다.

이온전도도의 온도별 특성으로는 HPA를 첨가 하지 않았을 때, 60 °C에서 가장 좋은 특성을 보였으며 고온으로 증가할 경우 점차 이온전도도가 감소하였으며, 이를 보완 하고자 HPA를 각각 0.01, 0.1, 0.3, 0.5 및 1 g을 첨가 하였을 경우는 고온(100 °C)에서 0.5 g을 첨가한 막의 이온전도도가 5.94×10^{-2} S/cm로 가장 좋게 나타났다. 상온에서 극소량의 HPA를 첨가하였을 경우는 1.16×10^{-2} S/cm로 오히려 이온전도도를 감소 시키는 역효과를 나타 내었으며, HPA의 양이 점차적으로 증가 할수록 좀더 좋은 특성치를 보여 주었다. 반면 1 g의 과량이 첨가된 경우는 0.5 g 첨가하였을 때보다 5.17×10^{-2} S/cm로서 전도도가 떨어지는 성능을 보여 이온전도도의 방해가 됨을 확인 할 수 있었으며, HPA를 첨가 하지 않았을 때 보다는 이온전도도의 증가의 폭이 작았으나 고온에서는 보다 좋은 성능을 보여 주었다(Fig. 3)[5].

막의 이온교환 용량은 건조 중량과 습윤 중량 기준으로 나눌 수 있는데, 본 실험에서는 건조 중량을 기준으로 이온교환 용량을 측정하였다. 그 결과 IIPA를 0.5 g 첨가 하였을 때 이온교환 용량이 우수함을 나타내었다.

함수율은 막의 수분포함 정도를 나타내는 지표로서 함수율이 높아지게 되면 막의 성능은 증가하나 막의 물리적인 특성을 감소시키는 요인 중의 하나로서 적정 수준을 유지해 주는 것이 좋다. HPA를 첨가 할수록 함수율 또한 적정 수준인 32 %로 감소하는 것을 볼 수 있으므로 막의 물리적 특성이 점차적으로 증가되었음을 알 수 있었다. 이온 교환용량 또한 HPA를 0.5 g 첨가하였을 때 1.94 meq/g dry memb. 로 특성치가 증가 하였으나, 1g의 과량을 첨가하였을 경우는 이온교환 용량이 감소하는 것을 확인 할 수 있었다(Fig. 4).

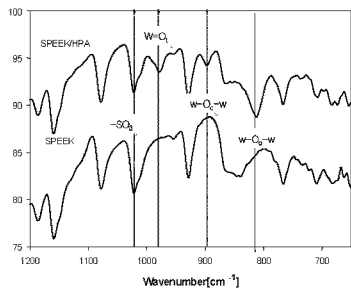


Fig. 1. FT-IR spectra of SPEEK and SPEEK/IIPA blends.

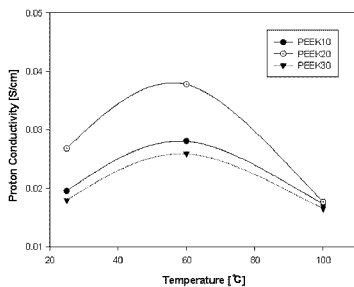


Fig. 2. Proton conductivity of pure SPEEK with temperature.

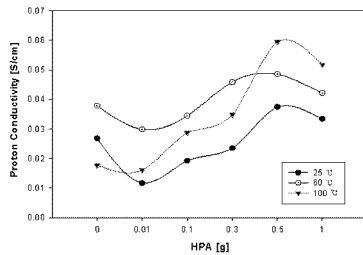


Fig. 3. Proton conductivity of SPEEK/HPA with temperature.

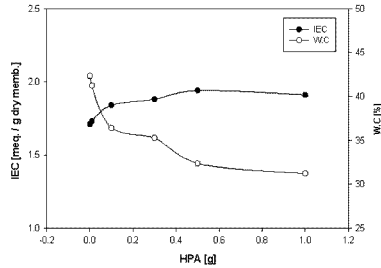


Fig. 4. Influence of SPEEK/HPA on the water content and ion exchange capacity

4. 참고문헌

1. J. M. Bae, I. Honma, "Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells", *Solid state Ionics*, **147**, 189(2002).
2. H. B. Park, Y. M. Lee, "Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell", *J.Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 1(2002).
3. S. D. Mikhailenko, S. M. J. Zaidi, S. Kaliaguine, "Sulfonated polyether ether ketone based composite polymer electrolyte membranes", *Catalysis Today*, **67**, 225(2001).
4. Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, T. A. Zawodzinski, 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**, 263(2003).
5. S. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson, M. D. Guiver, "Proton conducting composite membrane from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications", *J. Membr. Sci.*, **173**, 17(2000).