

## 직접메탄올연료전지용 비불소계열 고분자 전해질의 특성 Characterization of Non-Fluoro Polymer Electrolyte for DMFC

김보경, 우영태, 정범석, 강용수, 김진환\*, 원종욱\*\*, 하홍용\*\*\*, 오인환\*\*\*  
한국과학기술연구원 고분자하이브리드센터, \*성균관대학교 고분자공학과, \*\*세종대학교  
화학과, \*\*\*한국과학기술연구원 전지·연료전지연구센터

### 1. 서론

최근 새로운 대체 에너지로써 연료 전지가 각광 받기 시작했고, 여러 선진국에서 이 분야의 개발 필요성이 대두되면서 연구에 박차를 가하고 있다. 여러 연료 전지 중 직접 메탄올 연료 전지는 간단한 구조, 낮은 작동 온도, 그리고 기존의 가솔린을 사용할 때 쓰였던 구조물들을 그대로 쓸 수 있다는 장점을 가지고 있다. 직접 메탄올 연료 전지의 상용화를 막고 있는 큰 문제점들은 두 가지 이다. 하나는 촉매의 효율문제와 가격문제이고, 둘째는 연료인 메탄올이 수소 이온 전도막을 통해 음극에서 양극으로 이동하여 산화하는 methanol crossover 문제이다. 만약 촉매의 효율이 매우 좋아, 연료인 메탄올을 모두 산화 할수만 있다면 둘째로 거론했던 methanol crossover는 문제가 되지 않을 것이다. 현재 직접 메탄올 연료 전지의 촉매로는 백금을 쓰고 있는데, 이 물질은 가격이 매우 비싸고 메탄올을 산화하는 가장 좋은 촉매로 알려져 있지만, 주입된 메탄올을 산화하여 methanol crossover의 문제 발생을 억제하는데는 효율이 기대에 미치지 못해서, 연구 방향은 가격이 낮추는 것으로 초점이 맞추어져 있다. 그래서 메탄올이 투과하는 이온막을 대체하는 수소 이온과 메탄올을 차별화 둘 수 있는 새로운 막의 개발이 시급하다. 기존의 가장 기대를 모으고 있었던 듀폰의 나피온은 전도도가 높고 물성이 좋은 대신 메탄올 투과량이 많아 상업화에는 성공하지 못했다.

본 연구자는 현재 사용되고 있는 나피온의 crossover문제점을 극복하기 위해 hydrocarbon 계통의 sulfonated poly(styrene) (이하 SPS), sulfoanted poly(phenylene oxide) (이하 SPPO) 그리고, sulfonated polystyrene-*block*-poly(ethylene-*ran*-butylene)-*block*-polystyrene (이하 SSEBS)를 이용하여 homopolymer와 block copolymer의 모폴로지에 따른 수소이온전도도와 메탄올투과도를 상관관계를 이해하고 최적의 조건을 잡아 보도록 하였다. 그리고 SSEBS의 구조제어를 통해 battery의 한계(충전시간, 사용시간)를 극복하는 차세대 이동전원으로써 직접 메탄올 연료 전지용 메탄올 투과 억제 고분자막 개발에 관한 연구를 수행하였다.

### 2. 실험

#### 2.1. 시료의 황산기 도입과 막 제조

SPS, SPPO, SSEBS의 제조는 Sulfonating reagent인 Acetylc Sulfate를 첨가하는 것으로 진행되었다. 우선 acetic anhydride를 1-2 dichloroethane에 녹인 후, sulfuric acid(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)를 첨가하여 -10℃로 냉각시켜 acetyl sulfate를 얻는다.

한편 시료 10g을 1-2 dichloroethane 100ml에 천천히 녹여, 위에서 준비한 acetyl sulfate를 dropwise로 투여하여 50℃하 질소환경에서 2시간 동안 반응시켰으며. 반응의 종결은 1-propanol 10ml을 첨가하여 수행하였다. acetyl sulfate의 양을 조절하여, 시료의 술폰화정도를 조절하였다. 합성 후에는 증류수-메탄올 혼합액을 용액에 넣어, 술폰화된 시료를 침전시킨 다음 filter paper로 filtering한다. 그 후에도 미반응된 반응물을 제거하기 위해 증류수-메탄올 혼합액에 용액이 중성이 될 때까지 씻은 후 하루 동안 60℃, 진공상태에서 건조시켰다. 이와 같이 SPS와 SPPO는 얻은 후 DMSO에 약 5%를 녹여 용액을 만들어 casting method로 막을 만들었다. SSEBS는 THF와 MeOH 공용매를 이용하여 제작하였다.

## 2.2. 막의 수소이온전도도와 메탄올투과도

수소 이온 전도도는 Impedance analyser를 통해 얻은 impedance 값을 아래의 식에 대입함으로써 구할 수 있었다.

$$\text{수소이온전도도}(S/cm) = \frac{\text{막의두께}}{\text{impedance} \times \text{전극면적}}$$

Methanol 투과도 실험은 쉽게 Methanol 농도차의 변화를 측정할 수 있었다. 농도차의 증가량이 결국 Methanol 투과도이고 아래의 식을 통해 이해할 수 있다.

$$c_B(t) - \frac{A}{V_B} \frac{D \times K}{L} c_A(t - t_0)$$

A : 막의 면적

$V_B$  : Methanol의 투과되는 쪽의 물의 부피

DK : Methanol 투과도

L : 막의 두께

위에 식에서 실험에서 얻은 값을 time lag부분을 제외하고 외삽하여 Methanol 투과도를 얻을 수 있었다.

## 2.3. SSEBS의 미세구조 측정

이렇게 수소이온 전도도, Methanol의 투과도 그리고 기계적 물성에 변화를 주는 술폰기가 도입된 블록공중합체의 미세구조를 측정하기 위해 TEM과 SAXS를 통해 알아 보았다. Cross-sectional Transmission Electron Microscopy(TEM)용 시료는 여러 sulfonation degree를 가진 membrane을 에폭시에 함침하여 상온에서 경화 시켜-110℃에서 ultra-microtome을 이용하여 자르기 용이하게 조작한 다음 수행 되었다. Poly(styrene)블록에 RuO<sub>4</sub> 용액의 증기에 노출시켜 염색하였다. TEM으로는 200kV에 Jeol-2010 TEM을 사용하여 시료의 미세 상분리를 관찰하였다. Small-Angle X-ray Scattering (SAXS)

measurement는 포항가속기의 4C1 빔라인을 이용하여 관찰 하였다. Wavelength, 1.6Å인 photon number들을 얻어 1% 정도의 에너지 resolution을 이용하여 double crystal monochromater로 측정하였다. 시료와 detector와의 거리는 1.7m이고 빔 크기는 11mm<sup>2</sup>보다 작았다. q range는 0.007Å<sup>-1</sup>부터 0.139Å<sup>-1</sup>이다.

### 3. 결과 및 결론

그림 3-1 보듯이, 상대적으로 수소이온 전도도가 좋은 SPPO와 메탄올 투과도가 낮은 SPS를 모두 술폰화하여 블렌드함으로써 높은 수소이온 전도도와 낮은 메탄올 투과도를 기대한다. 그리고 실제로 MEA(Membrane & Electrode Assembly)를 만들어 성능을 시험해보고 MEA 제작과정에서의 문제점을 알아보하고자 하였다.

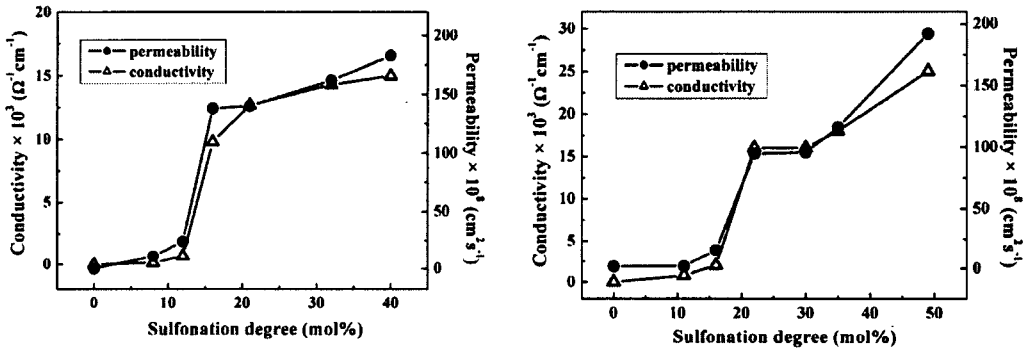


그림 3-1. SPS와 SPPO의 술폰화기 도입량에 따른 수소이온 전도도와 메탄올 투과도.

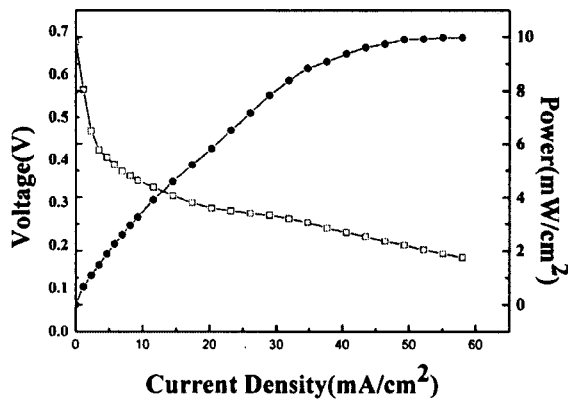


그림 3-2. SPS와 SPPO의 블렌드의 단위전지 실험.

실험결과 제조한 전해질 막은  $2.3 \times 10^{-2} \text{S/cm}$  (Nafion  $3.0 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ )의 높은 수소이온 전도도와  $5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$  (Nafion  $2.8 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ )의 낮은 메탄올 투과도가 관찰되었으며, 비교적 좋은 물성을 지니고 있었다. 또한 KIST의 전지&연료전지 연구센터에 의뢰하여 MEA를 조립하고 cell test를 한 결과  $10 \text{mW/cm}^2$ 의 출력 성능을 보였다.

한편 전해질막과 전극을 서로 접착하는데 있어서 고온, 고압만으로 접착이 되지 않으므로 '바인더'라고 하는 일종의 접착 용액이 사용된다. Nafion 전해질은 전극과 접착시키기 위해 5% Nafion 용액을 바인더로 사용하여 전해질 막과 전극사이의 계면저항을 최소화한다. 이는 전해질막과 바인더가 동일 물질이기 때문에 가능한 것이다. 그러나 본 실험에서 제조한 전해질막은 MEA를 조립할 때, 계면 저항을 고려하지 않고 바인더로 Nafion 용액을 사용하였다. 기본적으로 주쇄가 탄화수소 계통인 SPS와 SPPO 블렌드 고분자와 불소화 계통인 Nafion 고분자는 잘 섞이려 하지 않을 것이다. 따라서 본 실험실에서 제조한 전해질막에 Nafion 용액을 바인더로 사용하였을 경우에는 전해질막과 전극사이의 계면저항에 의해 전지 성능이 상당히 저하되었을 것으로 예상된다.

이러한 시스템의 문제점에도 불구하고  $10 \text{mW/cm}^2$ 의 성능을 보인 SPS-SPPO 전해질막은, 바인더로 다른 용액을 사용하여 계면저항을 최소화 할 경우에 높은 출력의 가능성이 충분히 있다고 할 수 있다.

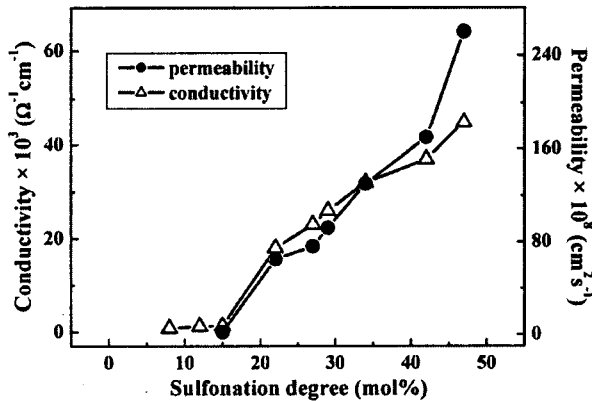


그림 3-3. SSEBS의 수소이온전도도와 메탄올 투과도

그림 3-3에서, SSEBS는 황산기가 15%정도 치환되면 percolation을 지나 점점 수소이온 전도도와 메탄올투과도가 상승하는 것을 보였다. 나피온과의 수소이온전도도와 메탄올투과도의 비율로 보면 29%에서 34% 치환된 SEBS에서 가장 좋은 성능을 낼 수 있는 결론을 내릴 수 있다.