

고분자 전해질 연료전지용 강화복합막 연구

신수미, 안상열*, 임현정*, 주재백, 손태원, 하홍용*, 조은애*, 홍성안*, 오인환*
홍익대학교 화학공학과, *한국과학기술연구원 연료전지센터

A Study on Reinforced Composite Membrane for PEMFC

S.M. Shin, S.Y. Ahn*, H.J. Im*, J.B. Ju, T.W. Son,
H.Y. Ha*, E.A. Cho*, S.A. Hong*, I.H. Oh*
Hongik University,
*Korea Institute of Science and Technology

1. 서론

연료전지는 열기관이 가지는 열역학적 제한(Carnot 효율)을 받지 않으므로 기존의 열기관에 비해 효율이 높으며 기계적인 운전이 없어 소음이 발생하지 않는 등 여러 가지 장점을 가지고 있다. 또한, 공해가 적어 환경친화적이며, 열병합이 가능하므로 차세대 에너지원으로 각광받고 있다. 연료전지는 크게 전극과 전해질로 구성되어 있으며, 반응물이 전극내로 주입되어 각각의 전극에서 산화 및 환원반응을 일으킴으로써 전기를 생산한다. 이러한 연료전지 가운데 고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 수소이온교환 특성을 갖는 고분자막을 전해질로 사용하는 연료전지이다. 여기에서 사용되는 고분자막은 이온전도도가 높고 가스투과도가 낮아야 하며, 치수 안정성이 있어야 하고 기계적 강도는 높아야 한다. 또한, 물의 이동은 적어야 하며, 탈수 시는 이온전도도가 급격히 떨어지므로 탈수에 저항성이 있어야 한다. 그리고 이러한 특성들이 40,000시간 이상 유지되어야 한다. 현재 상용막으로 가장 많이 사용되고 있는 DuPont의 Nafion막은 기계적, 전기 화학적 물성은 우수하나 가격이 비싸고 두께를 얇게 하는데 한계가 있다. 또한, 오늘날까지 PEMFC에 사용되고 있는 고분자 전해질 막들은 연료전지 운전 시 적당한 양의 수분을 공급해 주어야 이온 전도성이 증가하여 성능을 발휘할 수 있으므로 상온 무가습 운전이 어렵다는 문제점이 있다. 따라서 최근 미국과 일본의 여러 회사들을 중심으로 Nafion을 대체하기 위해 복합막 또는 탄화수소계의 저가 고분자 전해질 막을 개발하려는 연구가 진행되고 있다. 복합막은 이온 전도성막내에 강화물질을 삽입하여 기계적 강도를 향상시킴으로써 막의 두께를 얇게 하여 이온전도도를 높일 수 있는 장점이 있다. 그러나 이온전도성 고분자 용액을 지지체에 함침시켜서 복합막을 제조하는 기존의 공정에서는 void가 형성되고 여러 번의 함침공정을 거쳐야하는 단점이 있다.

본 연구에서는 나피온 용액 대신 고품질의 sulfonyl fluoride 나피온 전구체를 지지체에 열압착시켜 복합막을 제조함으로써 공정을 단순화하고 void형성을 억제하고자 하였다. 그리고 전해질 막의 당량중량(Equivalent Weight, EW)을 조절하여 물 수착능을 향상시킴으로써 별도의 가습 없이 운전이 가능한 고분자 전해질 연료전지용 강화복합막을 제조하고자 하였다.

2. 본론

고분자 전해질 연료전지의 기본구조는 고분자 전해질 막을 중심으로 양쪽에 다공성의 carbon paper 또는 carbon cloth에 촉매 층이 입혀진 산화극(Anode, 수소극)과 환원극(Cathode, 산소극)이 부착되어 있는 형태로 되어 있다. 테프론으로 발수 처리된 carbon paper는 촉매 층이 전해질 막 표면에 밀착된 후 쉽게 떨어지지 않도록 하는 지지체 역할과 공급 가스 및 물의 흐름을 원활하게 해 주는 역할을 한다. 촉매 층은 탄소 입자, 백금 촉매, 나피온 이오노머로 되어 있다. 촉매 층에서의 나피온 이오노머는 백금 촉매들과 전해질 막과

의 수소이온의 통로를 제공해줌으로써 백금 촉매의 활용 능력을 증대시켜 준다. 전해질 막은 산화극과 환원극 사이에 이온 전달이 이루어지게 할 뿐 아니라 전기적인 절연층 역할을 한다. 최적화된 전해질 막의 수소이온과 물의 이동 및 이에 필요한 적절한 물 관리가 이상적인 연료전지의 운전이라 볼 수 있다. 전해질 막의 건조는 수소 이온 전도도를 떨어뜨리고 과도한 수분은 전극의 홍수 현상(flooding)을 일으킬 수 있으므로 전극의 반응에 영향을 주지 않도록 즉시 제거되어야 한다.

현재 상용막으로 가장 많이 쓰이고 있는 Dupont사의 나피온 막이다. 이 막은 화학적 열적으로 안정하고, 선택투과성과 기계적 강도가 우수하며, 더욱이 원하는 양이온 종만을 선택적으로 투과시키면서 뛰어난 전도성을 갖고 있다. 하지만 적절한 수분유지가 어렵고 일반적으로 나피온 막에 물의 함량이 적게 되면 전도도는 떨어지게 된다. 또한 물에 대한 치수안정성이 불안정하고 가격이 높다는 단점이 있다.

이와 같이 고분자 전해질 연료전지용 이온교환막의 전기전도도는 막이 함유한 물의 양에 따라 달라지게 되므로 물의 함량을 적절히 유지하는 것이 매우 중요하다. 이는 전지운전 중에 물의 이동형태에 크게 영향을 받게 되는데, 주요 인자로는 산화극에서 환원극으로 H가 이동함에 따라 수반되는 물의 이동(water drag)과 환원극에서 전기화학반응으로 생성된 물의 농도 차에 의한 산화극 방향으로의 확산(back diffusion)이 있다. 이 같은 인자는 운전조건에 크게 영향을 받는다. 따라서 어느 조건에서나 안정한 성능을 나타내는 전해질 막을 사용해야 한다.

3. 실험

강화복합막은 다공성 expanded-PTFE(ePTFE) 지지체(support)에 EW1000과 EW1100의 sulfonylfluoride 나피온 전구체(precursor)를 용융 압착하여 두께 $55\pm 5\mu\text{m}$ 로 제조하였다. Sulfonylfluoride 나피온 전구체는 열가소성 수지로써 $-\text{SO}_2\text{F}$ 형태의 pendant group을 가지며, 이온교환특성을 갖는 H-형 막으로 제조하기 위해서는 가수분해(hydrolysis)와 산 전환(acid conversion)과정을 거쳐야 한다. 제조된 강화복합막의 특성을 살펴보기 위하여 복합막과 동일한 두께로써 $50\mu\text{m}$ 두께의 Nafion[®]112와 가장 널리 사용되는 $130\mu\text{m}$ 두께의 Nafion[®]115 막에 대한 물성과 성능을 비교하였다. 물수축 특성과 치수변화 등에서 Nafion[®]112와 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 Fig. 1과 Fig. 2를 통해 확인 할 수 있다. Fig. 1은 막의 물수축 특성에 대한 결과를 나타낸 그래프로 강화복합막의 경우 상용막에 비해 크게 차이가 나지 않았다. 또한, Fig. 2는 치수변화에 대한 그래프로 상용막보다 강화복합막이 더 안정하였다.

다음으로 EW가 각각 다른 나피온 전구체를 이용한 강화복합막으로 제조된 MEA로 단전지를 제작하여 전지 온도 80°C , 애노드 가습기 80°C 그리고 캐소드 가습기의 온도를 75°C 로 유지하여 각 MEA의 성능특성을 살펴보았다. 이에 대한 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 0.6V 를 기준으로 하였을 때, 각각의 막에 대한 비교를 해보면 가장 우수한 성능을 보인 것은 $1551.2\text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 EW1000의 강화복합막이다. 이는 같은 두께인 Nafion[®]112(EW1100)의 $1220\text{ mA}/\text{cm}^2$ 보다 높은 값으로 EW1000이 술폰기를 더 많이 가지고 있기 때문에 물을 더 많이 함유하게 되고 그에 따라 이온전달이 더 원활히 되기 때문이라고 판단된다. 다음은 전지 온도 40°C , 애노드 가습기 40°C 그리고 캐소드 가습기의 온도를 35°C 로 유지하여 각 MEA의 성능특성을 살펴보았다. 전체적인 성능은 80°C 가습운전보다 낮아졌지만 이 실험에서도 상용막보다 강화복합막의 성능이 높은 경향을 보였다. 이 경우에는 저 전류밀도 영역에서의 낮은 운전온도에 의한 촉매 활성저하와 고 전류밀도 영역에서의 전기화학적 반응에 의해 생기는 물에 의한 영향이라고 생각할 수 있다. 또한, 40°C 무가습 운전에서 역시 Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 본 연구에서 제조한 강화복합막이 상용막보다 높은 성능을 보였으며 EW1000의 강화복합막이 가장 우수한 성능을 나타냈다.

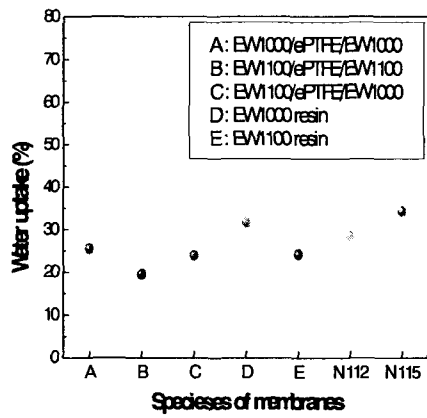


Fig. 1. Water uptake of the composite membranes.

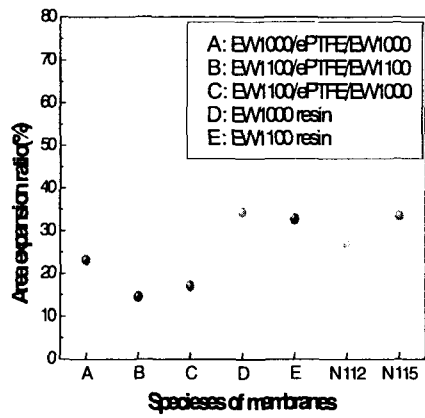


Fig. 2. Dimensional stability of the membranes.

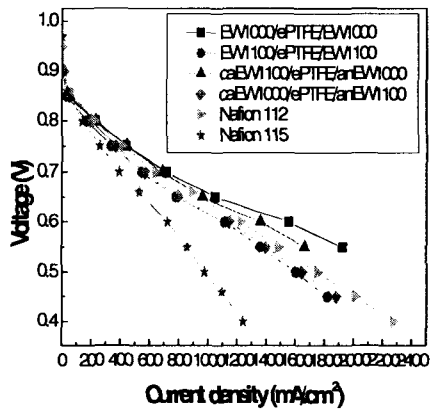


Fig. 3. I-V curves for the single cells using the composite membranes and Nafion membranes with humidification : $T_{cell} = 80^{\circ}C$, $T_{ca} = 75^{\circ}C$ and $T_{an} = 80^{\circ}C$.

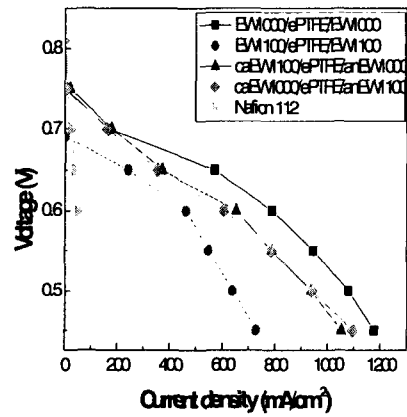


Fig. 4. I-V curves for the single cells using the composite membranes and Nafion membranes without humidification : $T_{cell} = 40^{\circ}C$, $T_{ca} = 35^{\circ}C$ and $T_{an} = 40^{\circ}C$.

4. 결론

고분자 전해질 연료전지용 강화복합막을 제조하여 특성 및 성능 평가를 하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 우선 Nafion precursor (-SO₂F)을 다공성의 테플론 지지체에 열압착 시켜 50 μm 두께의 강화복합막을 제조하였다. 기존의 용액을 함침 시켜 만든 복합막에 비해 지지체 기공 내 결함을 없앨 수 있었으며, 공정도 단순화 시킬 수 있었다. 또한, 제조한 강화복합막의 물수축 특성, 치수변화 등은 두께가 유사한 상용막 Nafion112와 비교해 봤을 때 거의 유사한 특성을 나타내었다. 끝으로 실제 단위전지에 적용시켜 성능추정을 해본 결과, 80℃ 가습 운전조건에서 EW1000을 사용하여 제조한 강화복합막으로 제작한 MEA의 단위전지 경우 0.6V를 기준으로 하였을 때 전류밀도는 1551mA/cm²으로 상용막인 Nafion[®]112의 1220 mA/cm²보다 우수하였다. 그리고 40℃ 무가습 운전조건에서 역시 EW1000의 강화복합막의 경우 788.8 mA/cm²로 Nafion[®]112의 48mA/cm²보다 우수한 성능을 보였다.

5. 참고문헌

1. A. J. Appleby and F. R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
2. I. Rubinstein and A. J. Bard, J. Amer. Chem. Soc., **102**, 6642 (1980).
3. C. R. Martin, T. A. Rhoades and J. A. Ferguson, Anal. Chem., **54**, 1639 (1982).
4. R. M. Penner and C. R. Martin, J. Electrochem. Soc., **132**, 514 (1985).
5. C. H.-Wirguin, J. Memb. Sci., **120**, 1 (1996).