

## 고온/저가습 PEMFC 운전을 위한 ZrO<sub>2</sub>/Nafion® 복합막 개발

박기태<sup>1)</sup>, 정운호<sup>2)</sup>, 최동웅<sup>3)</sup>, 천국<sup>4)</sup>, 이항미<sup>5)</sup>, 김성현<sup>6)</sup>\*

### Development of ZrO<sub>2</sub>/Nafion® composite membranes for PEMFC operation at high temperature/low humidity

Kitae Park, Unho Jung, Dongwoong Choi, Kook Chun, Hyangmee Lee, Sunghyun Kim \*

**Key words :** PEMFC(고분자전해질 연료전지), Composite membrane(복합막), High temperature(고온), Low humidity(저가습)

**Abstract :** 현재까지 연료전지 전해질 막으로는 Nafion®으로 잘 알려져 있는 perfluorosulfonic acid(PFSA)막이 주를 이루고 있다. 이 막들은 80℃ 이하의 낮은 온도의 연료전지에서 가장 좋은 성능을 보인다. PFSA 막들은 탄소-불소로 이루어진 사슬의 특성상 산화, 환원의 조건에서도 뛰어난 안정성을 보이며, 이온 전도도가 0.1 S/cm 이상으로 기존에 알려진 전해질 막들 중 가장 우수한 성능을 나타낸다. 하지만 연료전지의 작동온도가 100℃ 이상의 높은 온도에서는 막에 존재하던 수분이 제거되면서 수소이온 전도도가 떨어지며 기계적 물성도 떨어지는 문제점을 나타낸다. 100℃ 이상의 온도에서 연료전지를 작동시키면 양쪽의 전극에서 일어나는 촉매 반응의 속도가 향상되며, 물의 끓는점 이상에서 작동되므로, 전지 내에서 다양한 상을 고려하지 않고 기화된 물만을 고려하여 설계를 할 수가 있다. 따라서 최근 이러한 고온/저가습 운전을 위한 전해질 막의 개발을 위해 기존의 Nafion®막에 전도성 무기 입자를 도입하는 연구들이 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 전도성 무기 입자로서 ZrO<sub>2</sub>나노입자를 합성하고, 이를 상용 10 wt.% Nafion® 용액에 분산하여 solution casting 방법을 통해 61μm 두께의 유기-무기 복합막을 제조하였다. 제조한 유기-무기 복합막의 성능 평가를 위하여 함수율, 이온 전도도, 당량무게 및 단위전지를 이용한 전류-전압 곡선을 측정하여 상용 Nafion® 112 막과 비교해 보았다. ZrO<sub>2</sub> 입자는 전도성이며 동시에 친수성을 나타내기 때문에 상용 막에 비하여 함수율 및 수소이온 전도도가 우수하게 나타났다. 복합막의 이러한 물성은 100℃ 이상의 고온에서 전해질 막 내의 물 관리를 용이하게 한다. 단위전지 운전 온도 130℃, 상대습도 37%의 운전 조건에서도 상당히 우수한 전지 성능을 보임에 따라, 고온/저가습 조건에서 상용 Nafion® 112 막보다 우수한 막 특성을 나타냄을 확인하였다.

### 1. Introduction

현재까지 연료전지 전해질 막으로는 Nafion®으로 잘 알려져 있는 perfluorosulfonic acid(PFSA)막이 주를 이루고 있다. PFSA 막은 탄소와 불소로 이루어진 주 사슬에 sulfonic acid groups을 가지고 있는 가지 사슬로 이루어져 있다. PFSA 막들은 탄소-불소로 이루어진 사슬의 특성상 산화, 환원의 조건에서도 뛰어난 안정성을 보이며, 이온 전도도가 0.1 S/cm 이상으로 기존에 알려진 전해질 막들 중 가장 우수한 성능을 나타낸다. 하지만 연료전지의 작동온도가 100℃ 이상의 높은 온도에서는 막에 존재하던 수분이 제거되면서 수소이온 전도도가 떨어지며 기계적 물성도 떨어지는 문제점을 나타낸다. 100℃ 이상의 온도에

서 연료전지를 작동시키면 양쪽의 전극에서 일어나는 촉매반응의 속도가 향상되며, 물의 끓는점 이상에서 작동되므로, 전지 내에서 다양한 상을 고려하지 않고 기화된 물만을 고려하여 설계를 할 수가 있다. 따라서 최근 이러한 고온/저가습 운전을 위한 전해질 막의 개발을 위해 기존의 Nafion®막에 전도성 무기 입자를 도입하는 연구들이 활발히 진행되고 있다.<sup>1)~4)</sup> 본 연구에서는 전도성 무기 입자로서 ZrO<sub>2</sub>나노입자를 합성하고, 이를 상용 Nafion® 용액에 분산하여 solution casting 방법을 통해 유기-무기 복합막을 제조하였으며, 100℃ 이상의 고온에서 복합막의 특성을 분석하였다.

## 2. Experimental

### 2.1 Synthesis of ZrO<sub>2</sub> particles

ZrO<sub>2</sub>나노입자 제조를 위한 전구체로 zirconyl chloride 8수화물(ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O)을 사용하였다. 0.2M zirconyl chloride 수용액에 30 wt% 암모니아수를 서서히 첨가하여 ZrO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O 침전을 생성한다. Fig.1에 ZrO<sub>2</sub>입자의 합성과정을 나타내었다.

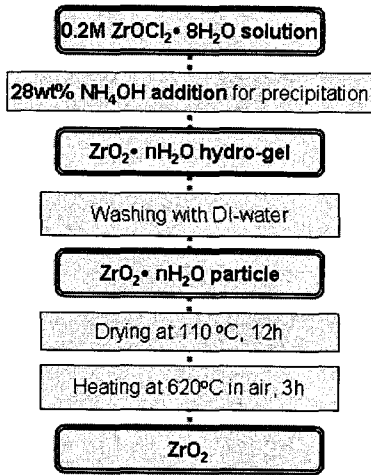


Fig.1 Processes of synthesis of ZrO<sub>2</sub> particles.

### 2.2 Preparation of ZrO<sub>2</sub>/Nafion composite membrane

복합막 제조를 위하여 상용 10 wt.% Nafion® 용액에 제조된 ZrO<sub>2</sub> 입자를 10 wt.% 첨가하였다. 제조된 Nafion-ZrO<sub>2</sub> 분산용액은 Doctor blade를 이용하여 유리 기판위에 casting하고 상온에서 12시간 건조하였다. 충분히 건조된 막은 180°C오븐에서 1시간동안 열처리한 후, 과산화수소와 황산을 처리하였다<sup>5)</sup>. 합수를 측정하는 상온의 증류수에 1시간 동안 담가 두었다가 측정할 질량과 200°C에서 1시간 동안 건조시킨 후에 측정할 질량을 통하여 계산하였으며, 이온 전도도는 4극 전지와 potentiostat를 이용하였다.

### 2.3 Operating condition and electrochemical measurement

단위전지 성능 측정을 위하여 9 cm<sup>2</sup>의 막-전극 접합체를 제조하여 단위전지를 제작하였다. 음극연료는 가습된 수소를 사용하였으며, 양극에는 가습된 산소를 공급하였다. 단위전지 운전온도, 가습조건 및 가압조건을 Table1에 나타내었다.

Table 1. Unit cell operating conditions.

Temperature, °C	Humidity, %	Pressure, kPa
70	100	0
90	100	0
110	70	50
130	37	200

## 3. Results and discussion

### 3.1 ZrO<sub>2</sub> particles

ZrO<sub>2</sub>는 화학적으로 매우 안정한 무기물로서 결정격자 내에서 산소원자의 높은 전기음성도로 인하여 Zr원자는 부분적인 양전하를 띄게 된다. 입자표면에서 양전하를 띄는 Zr원자는 음전하를 띄는 물분자의 산소원자와 쉽게 결합한다. 이로 인하여 편재화 됨으로서 물분자에서 수소양이온이 쉽게 떨어진다.<sup>5)</sup> 따라서 이러한 친수성 표면은 전해질 막 내에서 입자 표면에 물 분자를 흡착시킴으로서 불소계 막의 함수 능력을 향상시킬 뿐만 아니라 막의 이온 전도도를 향상시킨다. Fig.2에 ZrO<sub>2</sub>표면에서 물분자의 흡착과 수소양이온 발생의 개략도를 나타내었다.

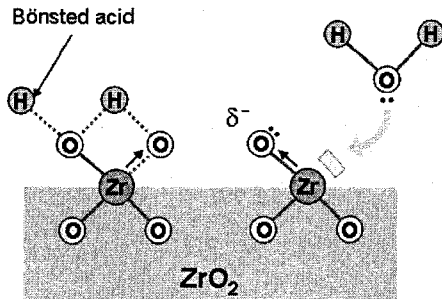
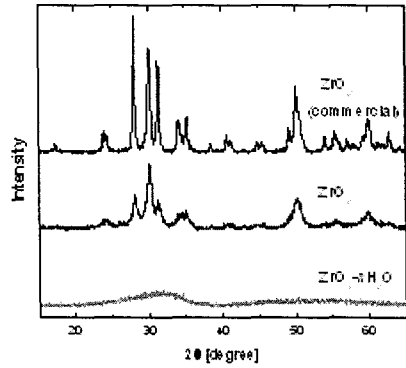
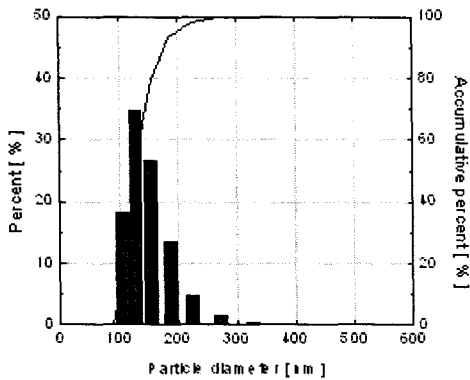


Fig.2 Schematic diagram of hydrophilic and proton conductive surface of ZrO<sub>2</sub> surface.



(a)



(b)

Fig. 3. (a) X-ray diffraction (XRD) analysis on the commercial  $ZrO_2$  and synthesized  $ZrO_2$  powder, (b) particle size distribution of synthesized  $ZrO_2$  powder.

$ZrO_2$  입자의 침전 반응은 다음과 같다.<sup>6)</sup>

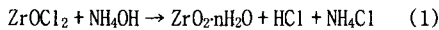


Fig. 3 (a)에 나타난 바와 같이 제조된 입자는 상용 입자와 같은 결정구조를 가지고 있으며, 평균 입자 크기는 약 136nm이다. 입자 크기 분포를 Fig. 2 (b)에 나타내었다.

### 3.2 Physical properties of $ZrO_2$ /Nafion composite membrane

Table 2에  $ZrO_2$  입자를 이용하여 제조한  $ZrO_2$ /Nafion® 복합막(MZ10)의 물성을 상용 Nafion 112 막과 비교하여 나타내었다. 제조된 복합막의 경우 당량 무게를 제외한 함수율 및 이온 전도도가 상용 막보다 높게 나타났다. 이러한 결과는  $ZrO_2$  입자에 산점을 제공할 수 있는 기능이 부착되지 않았기 때문에 침

가된 입자의 무게로 인하여 당량 무게가 감소된 것으로 생각되며, 친수성의 전도성 입자 첨가를 통해 이온 전도도 및 함수율이 향상된 것으로 생각된다.

Table 2. Physical properties of Nafion 112 and MZ10 membrane.

Properties	Nafion 112	MZ 10
Thickness	51 mm	61 mm
Density	1.96 g/cm <sup>3</sup>	2.17 g/cm <sup>3</sup>
Proton conductivity	0.094 S/cm	0.099 S/cm
Equivalent weight	0.89 meq/g	0.85 meq/g
Water uptake	45.0 %	46.8 %

### 3.3 Cell performance of $ZrO_2$ /Nafion composite membrane

상용 Nafion 112와 제조된 MZ10의 경우에 대하여 온도별 단위전지의 전압-전류 곡선을 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다.

두 가지 전해질 막에 대한 전류-전압 곡선을 비교해 보면, 70 ~ 130°C의 모든 운전 온도 조건에서 MZ10을 사용한 경우가 Nafion 112에 비하여 성능이 높게 나타났다.

또한, 100°C 이상 고온/저가습 조건에서 Nafion 112의 경우 온도가 높아지고 상대습도가 낮아질수록 전지 성능이 급격하게 하락하는데 비하여, MZ10의 경우 고온/저가습 조건에서도 70°C, 상대습도 100%에서의 성능에 비해 크게 감소하지 않음을 확인할 수 있다.

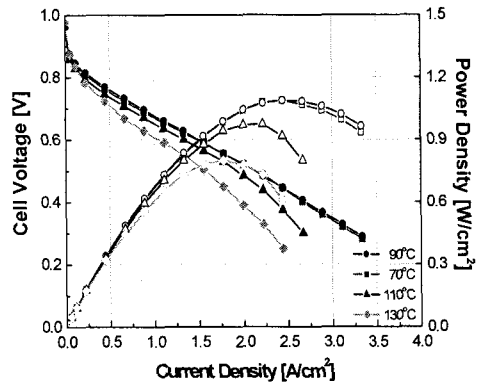


Fig. 3. I-V curves for commercial Nafion 112 membrane.

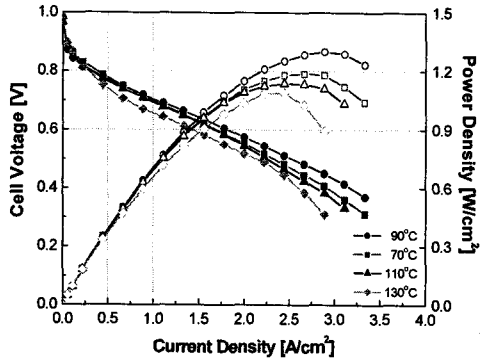


Fig. 4. I-V curves for MZ10 membrane.

이러한 결과는 앞서 언급한 바와 같이 ZrO<sub>2</sub> 입자의 전도성과 함수능력에 기인하는 것으로, 100°C 이상의 고온/저가습 조건에서 단위 전지 성능 향상을 확인할 수 있다.

#### 4. Conclusion

전도성 무기 입자로서 ZrO<sub>2</sub> 나노입자를 합성하고, 이를 상용 10 wt.% Nafion® 용액에 분산하여 solution casting 방법을 통해 61mm 두께의 유기-무기 복합막을 제조하였다. 제조한 유기-무기 복합막의 성능 평가를 위하여 함수율, 이온 전도도, 당량무게 및 단위전지를 이용한 전류-전압 곡선을 측정하여 상용 Nafion® 112 막과 비교해 보았다. ZrO<sub>2</sub> 입자는 전도성이며 동시에 친수성을 나타내기 때문에 복합막의 경우 상용막에 비하여 함수율 및 수소이온 전도도가 우수하게 나타났다. 단위전지 운전 온도 130°C, 상대습도 37%의 운전 조건에서도 우수한 전지 성능을 보임에 따라, 고온/저가습 조건에서 상용 Nafion 112 보다 우수한 막 특성을 나타냄을 확인하였다.

#### Acknowledgement

본 연구는 서울특별시 전략사업 혁신 클러스터 육성 지원사업의 연구지원에 의해 수행되었습니다.

#### References

[1] A. Sacca, A. Carbone, E. Passalacqua, A. D'Epifanio, S. Licocchia, E. Traversa, E. Sala, F.

Traini, R Ornelas, "Nafion-TiO<sub>2</sub> hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs)", *J. Power Sources* **152**, 16-21, 2005.

[2] A. Sacca, I. Gatto, A. Carbone, R. Pedicini, E. Passalacqua, "ZrO<sub>2</sub>-Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) at intermediate temperature", *J. Power Sources*, In press, 2006.

[3] H. Xu, Y. Song, H.R. Kunz, James M. Fenton, "Operation of PEM fuel cells at 120-150°C to improve CO tolerance", *J. Power Sources*, In press, 2006.

[4] Nikhil H. Jalani, K. Dunn, R. Datta, "Synthesis and characterization of Nafion-MO<sub>2</sub> (M=Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells", *Electrochim. Acta* **51**, 553-560, 2005.

[5] R.F. Silva, M. De Francesco, A. Pozio, "Solution-cast Nafion ionomer membranes: preparation and characterization", *Electrochim. Acta* **49**, 3211-3219, 2004.

[6] S. Hara, M. Miyayama, "Proton conductivity of superacidic sulfated zirconia", *Solid State Ionics* **168**, 111-116, 2004.

[7] Y. Zhai, H. Zhang, J. Hu, B. Yi, "Preparation and characterization of sulfated zirconia (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>)/Nafion composite membranes for PEMFC operation at high temperature/low humidity", *J. Membr. Sci.*, In press, 2006.