

PEFC 연료전지용 겔 타입 고분자 전해질 합성 및 응용

이상용, 유지연, 김한주, 오미혜, 박수길

충북대학교 공업화학과

Preparation and application of gel type polymer electrolyte for PEFC

Sang-Yong Lee, Ji-Yeon You, Han-Joo Kim, Mee-Hye Oh, Soo-Gil Park

Dept. Industrial Chemical Engineering, Chungbuk National Univ.

Abstract

Inorganic polymer based hybrid membranes consisting of zirconium oxide and polydimethylsiloxane (PDMS) have been synthesized by sol-gel processes. The hybrid membranes showed thermal stability and flexibility up to 300°C. The membrane becomes proton conducting polymer electrolyte when added with 12-phosphotungstic acid (PWA). The conductivity of the membranes was measured in the temperature range from room temperature to 150°C under saturated humidity and a maximum conductivity of $5 \times 10^{-5} \text{ Sm}^{-1}$ was obtained at 150°C.

Keywords : Organic/inorganic hybrid membrane, Sol-gel processes, PEFC

1. 서론

나피온과 같은 hydrated perfluorosulfonic polymer를 사용한 PEFC는 핸드폰, 인공위성 또는 군대에 응용하기 위해 과거 몇 년 사이에 발전되어왔다. 그러나 재료의 가격이 비싸고 복잡한 물 제어장치는 PEFC의 실제 응용을 위한 중요한 장애물이다. 또한, Pt 함유 전극에서 독성물질인 CO는 몇 ppm의 CO 오염 수준에 있는 수소 가스를 정화하기 위한 복잡한 개선 시스템이 요구된다. 기술적인 도전 중에 하나는 전극 형성과 세 효율을 완전히 개선하기 위한 좀 더 높은 온도 (100-200°C)와 낮은 습기 상태에서 작동할 수 있는 전해질 막의 발전이다.

산-염기 결합 또는 유/무기 복합을 기초로 한 온도에 내구성이 있는 수소이온 전도성 막의 합성 연구는 보고되었고 단일 셀에서 성공적인 응용은 많은 경우에서 보여졌다. 열적 화학적 안정성을 가진 유/무기 복합의 새로운 그룹들은 구조적 물질 (자동차, 비행기, 다리 등), 생의학적 물질 (인공조직, 콘택트 렌즈, 뼈와 혈관), 그리고 ICs (열적 전기적 절연 패키지)를 위해 연구되어졌다.

유/무기 복합물질들의 유연성은 TEOS의 졸겔 공정의 제어와 silanol-terminated PDMS 일부분에 의해 제

공되었다.

Schmidt로부터 rubbery ormosil과 Wilkes로부터의 ceramer의 기존 연구들은 PDMS와 같은 cross-link된 유연성 있는 고분자에 무기 부분들을 통합하고 같은 시간에 복합 네트워크의 구조적 안정성을 제공된 유연성이 있고 열적 안정성이 있는 유/무기 복합물의 예이다.

본 연구에서 우리는 PDMS와 같은 무기 고분자와 지르코늄 옥사이드를 기초로 한 100°C보다 높은 온도에서 열적 안정성과 수소이온 전도성이 있는 유/무기 복합 고분자의 합성과 구조를 연구하는 것이다. PDMS와 지르코늄 옥사이드의 복합 고분자 전해질은 12-phosphotungstic composite acid (PWA)와 같은 heteropoly acid의 존재에서 모노머의 졸-겔 공정으로부터 합성되어졌다.

나노 스케일의 복합구조는 IR, TG-DTA로 측정되어졌다. 막의 수소이온 전도도는 two-terminal impedance spectroscopy 습도상태인 25-150°C의 온도 범위 안에서 측정되어졌다.

2. 실험

Zirconium isopropoxide [Zr(OCH(CH₃)₂)₄-(CH₃)₂CHOH] (Alfa Co. Ltd), PDMS (liquid Mw

4500, GE Toshiba Silicon Co. Ltd.), 그리고 PWA (Wako Chemical Co. Ltd.) 는 복합막을 위한 전조로 사용되어졌다. PWA는 Coulomb 힘 그리고/또는 이온 결합에 의해 Zr/PDMS 복합 매트릭스에 통합되었다(Figure 1). Ethyl acetoacetate (EacAc) 용액은 졸을 안정화하기 위해 그리고 빠른 가수 분해를 막기 위하여 zirconium isopropoxide에 첨가되었다. 금속 alkoxide, EacAc, PDMS, Ethanol, 그리고 H₂O의 비율은 x가 0.125, 0.25 그리고 0.5일 때 1:2:x:4:2로 변화시켰다. 지르코늄 옥사이드/PDMS 복합 막의 매트릭스에 관하여 PWA의 농도는 1.6에서 14wt.%로 변화시켰다.

Zirconium alkoxide와 EacAc는 에탄올 용액에서 혼합되었고, 30분 동안 교반되었다. 그리고 나서 강력한 stirring인 PDMS를 첨가하였다. 30분 후에 에탄올에 혼합된 물은 졸 위에 첨가되었고 2시간 동안 교반되었다. 수소이온 전도체를 위한 PWA를 통합하기 위하여 PWA의 에탄올 용액은 졸 위에 동시에 첨가되었다. 졸은 petri 접시 위에서 캐스팅되었고 혼합 겔은 만들기 위해 100°C에서 5일 동안 숙성 가열하였다. 겔은 유/무기 복합 막을 형성하기 위해 180°C에서 3일 동안 달구었다가 식혔다. 막 두께는 졸 부피에 의존하였다. 80-500µm로 조절되었다. 복합의 화학적 결합은 FT-IR로 측정되었다. 막 샘플은 갈아서 파우더로 만들고 KBr을 섞었다. 샘플의 TG-DTA 분석은 건조 공기 상태에서 20°C/min의 열 비율로 행하였다. 수소 이온 전도도는 two-terminal impedance spectroscopy로 측정되었다. 필름 샘플은 두 개의 링 타입의 금판 전극 사이에 놓여졌다. 1 Hz-1 MHz 주파수 범위와 10mV의 피크들은 저항 측정에 사용되었다. 막은 혼합 저항 반응을 대개 수소이온 전도 고분자 전해질을 위한 이완의 주요한 주파수 영역 (10³-10⁴ Hz)에서 측정되었다.

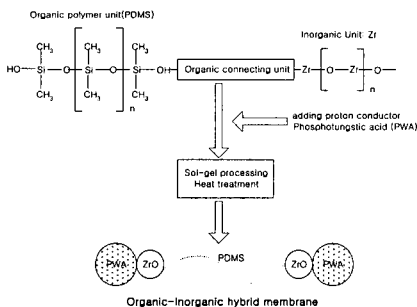


Figure 1. Sol-gel processing of organic/inorganic hybrid

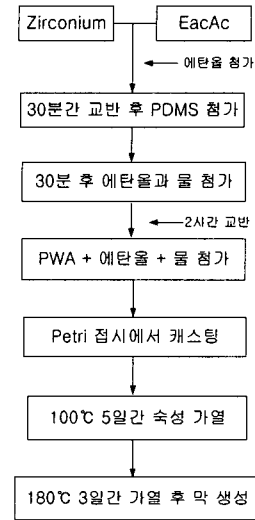


Figure 2. Synthesis of hybrid membrane

3. 결과 및 고찰

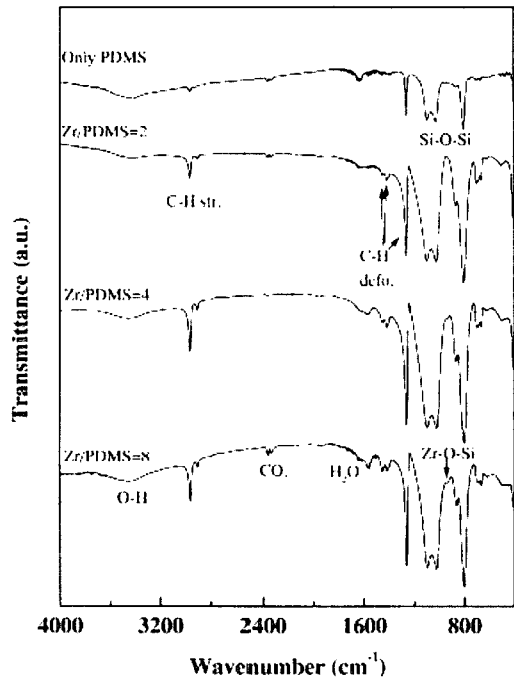


Figure 3. FT-IR spectra of the membranes synthesized with only PDMS and various Zr/PDMS molar ratio.

Figure 3는 몰비율 2, 4, 8 각각의 Zr(i-pro)₄/PDMS/PWA 혼합막의 FT-IR spectra이다. 흡수띠는 FT-IR 시스템에서의 피크들은 CO₂에 둘러싸여 있는 동안 2339cm⁻¹이다. 800-1100cm⁻¹에서의 피크들은 Si-O-Si 결합의 진동으로 나타날 수 있다. 1600-3500cm⁻¹에서의 흡수 피크는 물 H-O-H의 변형 진동과 hydroxyl 그룹 O-H의 인장에 의해 나타난다. 지르코늄 옥사이드 moiety는 PDMS 말단기 그룹을 경유하여 Zr-O-Si 결합과 화학적으로 결합한다. Zr-O-Si 결합에 일치하는 흡수 피크인 4-8 비율의 Zr/PDMS는 Zr/PDMS-2의 샘플에서는 발견되지 않을 때 934cm⁻¹에서 명확히 관찰된다. Katayama의 보고서에 따르면 막은 cross-link된 유연성 있는 PDMS 체인을 가진 나노 수준의 작은 지르코늄 옥사이드 무리를 얻기 위해 서술되어졌다. 그러므로 막은 고분자가 유기 PDMS와 중합 혼합물의 나노 스케일의 무기 지르코늄 옥사이드 상의 연결로 구성된다는 것을 알 수 있다.

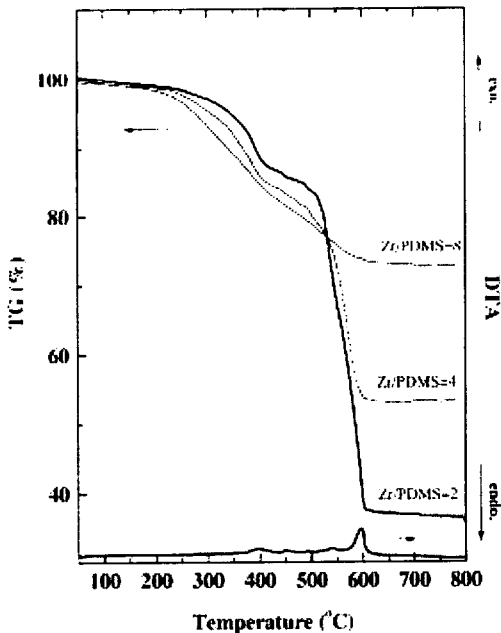


Figure 4. TG-DTA curves for the hybrid Zr/PDMS membranes

Figure 4는 혼합막의 연분석이다. 300°C에서 관찰되는 다른 Zr/PDMS 비율 2-8을 갖는 Zr/PDMS 샘플의 무게 손실 0.3-0.7%는 처음의 질막으로부터 H₂O

의 탈착에 의한 것이다. 300°C 이상에서의 무게 감소는 PDMS와 같은 유기 화합물의 분해에 의한 것이다. 이것은 DTA 분석을 하는 동안 570°C 주변의 방열반응으로 증명된다. 지르코늄의 몰비율의 증가에 따라 무게 손실은 줄어든다. 왜냐하면 혼합물에서 유기 부분의 비율이 낮아지기 때문이다. 그러므로 Zr/PDMS 복합막은 적어도 300°C까지는 좋은 열안정성을 갖는다.

Figure 5는 (a) 순수한 PWA, (b) 7wt.%의 PWARK 첨가된 PDMS 복합 막, (c) 14wt.%의 PWA가 첨가된 PDMS 복합 막의 FT-IR의 spectra이다. PWA keggin 집단구조의 기본 진동 모드 (W-O-W, O-P-O)를 (a)에서 보여진다. 이 진동 모드는 PWA가 첨가된 Zr/PDMS 복합 샘플에서 관찰할 수 있다. 이것은 hetropoly acid가 성공적으로 혼합된 것을 가르킨다.

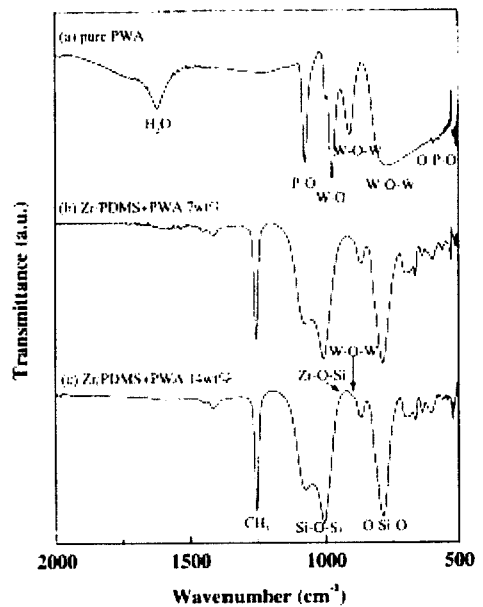


Figure 5. FT-IR spectra for (a) pure PWA, (b) Zr/PDMS hybrid membrane added with 7wt.% PWA and (c) Zr/PDMS 14wt.% PWA, respectively.

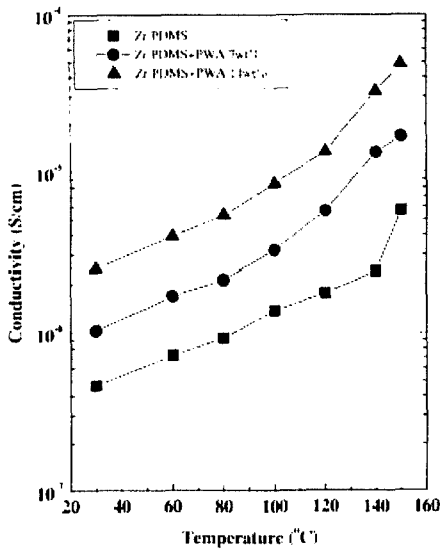


Figure 6. Proton conductivities for Zr/PDMS and the PWA added membranes.

Figure 6은 Zr/PDMS막과 PWA가 첨가된 Zr/PDMS막의 각 온도에서 수소이온 전도도를 보여준다. Zr/PDMS 혼합막은 heteropoly acid가 혼합되지 않았다더라도 10^{-6} S/cm의 전도도를 보인다. 온도가 증가하면 전도도는 30°C에서의 4×10^{-9} S/cm로부터 150°C에는 5×10^{-6} S/cm로 증가한다. 막의 전도도는 PWA의 혼합에 의해 증가한다. PWA가 14wt.%가 첨가된 막의 전도도는 30°C에서 PWA는 확실히 양이온화된 이온을 위해 우선의 운반체를 제시하고 또한 그것이 만약 조절된 습도 챔버에 넣는 대신에 두 전해질 용액을 분리하기 위해 사용된다면, 이동할 수 없다. 여기에서의 전도체는 오직 수소이온의 전도성에 의한 것이라고 확신한다. 왜냐하면 수소이온은 이 실험장치에서 존재하는 움직일 수 있는 유일한 종이기 때문이다. 수소 이온 전도도의 온도 의존도와 높은 온도에서의 낮은 전도도는 양이온적 수소이온이 자유로운 상태가 아니고 움직임이 거의 없는 것을 나타내었다. 아마도 H_3O^+ 또는 $H_5O_2^+$ 와 같은 수소이온적 운반체들은 복합 매트릭스에 결합되었고 수소이온 전도를 위한 연속적인 pathway는 유/무기 복합 전해질에서 존재하지 않는다. 그래서 그것은 수소 이온 전도체가 지르코니아의 산 표면 부분에 간단하게 결합되었다고 추측할 수 있다.

4. 결론

온도에 내구성이 있는 수소 이온 전도성 고분자 전

해질 막은 PWA와 heteropoly acid의 존재에서 zirconium alkoxide와 siloxane polymer의 졸-겔 공정에 의해 합성되어졌다. Zr/PDMS 복합 막은 나노 스케일의 단일 혼합구조로 가진다. 복합 막은 온도에 내구성 있는 유/무기 부분과 복합 매트릭스의 나노 구조를 가졌기 때문에 우수한 열적 기계적 강도를 보였다. 150°C에서 5×10^{-5} S/cm의 수소이온 전도도는 습기상태에서 달성했다. 비록 복합 막 존재의 전도도는 PEFC를 위해 적용에 충분치 않다. 우리는 연속적인 전도성 pathway가 유/무기 복합 고분자를 형성할 때 막의 전도도는 증가할 것이라고 믿고 있다.

온도에서 막과 화학적 내구성과 높은 수소이온 전도도는 electrochromic display, 화학적 센서, 연료전지 그리고 다른 많은 것들에 포함된 높은 온도의 전기 화학적 장치에서 새로운 기술적인 응용에 공급될 것이다.

참고 문헌

- [1] K.D. Kreuer, J. Membr. Sci. 185 (2001) 29.
- [2] D.J. Jones, J. Roziere, J. Membr. Sci. 185 (2001) 41.
- [3] J. Keres, A. Ullrich, F. Meier, T. Haring, Solid State Ionics 125 (1999) 243.
- [4] K.D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth, J. Maier, Electrochim. Acta 43 (1998) 1281.
- [5] Y.-I. Park, M. Nagai, Solid State Ionics 145 (2001) 149.
- [6] B. Wang, A.B. Brennan, H. Huang, G.L. Wilkes, J. Macromol. Sci.-Chem. A27 (12) (1990) 1447.
- [7] J.D. Mackenzie, Y.J. Chung, Y. Hu, J. Non-Cryst. Solids 147/148 (1992) 271.
- [8] N. Yamada, I. Yoshinaga, S. Katayama, J. Appl. Phys. 85 (1999) 2423.
- [9] S. Katayama, Y. Kubo, N. Yamada, J. Am. Ceram. Soc. 85 (5) (2002) 1157.
- [10] N. Yamada, I. Yoshinaga, S. Katayama, J. Mater. Chem. 7 (8) (1997) 1491.