

디메틸에테르 직접연료전지용 Nafion/PPSQ 유-무기 복합 전해질막 제조

남승은¹, 강영구², 이규호¹

¹한국화학연구원 분리막 다기능소재 연구센터

²한국화학연구원 신화학연구단

Nafion/PPSQ Composite Polymer Electrolyte Membranes for Direct Dimethylether Fuel Cells

Seung-Eun Nam¹, Yongku Kang², Kew-Ho Lee¹

¹Membrane and Separation Center, KRICT

²Advanced Materials Division, KRICT

1. 서론

연료를 직접 산화시키는 직접연료전지는 시스템이 간단하며 연료개질기가 필요 없어 이동형 연료전지로서 많은 연구가 진행되어 왔다. 가장 대표적인 것은 메탄올을 연료로 사용하는 직접메탄올 연료전지(DMFC)로서 이는 메탄올 Cross-over, 저농도의 메탄올 사용, 낮은 출력밀도, 복잡한 BOP의 구성, 그리고 메탄올의 독성문제 등을 해결하려는 연구가 활발히 진행 중이다. 최근에 이러한 메탄올 이외에 다른 직접 산화가 가능한 연료전지에 대한 관심이 높아지고 있으며 에탄올[1], dimethyl ether(DME)[2], formic acid[3] 등의 연료를 사용하여 직접 산화시키는 연료전지에 대한 연구가 시작되고 있다. 이 중에서 특히 디메틸에테르(DME)는 연료전지에 적용 시에 DMFC에 비해 상대적으로 BOP가 간단하여지고, 연료의 독성이 거의 없으며, 기존의 프로판 연료 공급 체계를 그대로 사용할 수 있어 연료 공급에 제한이 없어 성능이 우수한 연료전지 스택이 개발될 경우 상용화는 매우 밝을 것으로 전망된다. 또한 완전 산화 시에 에너지 밀도가 매우 높으며 메탄올에 비해 dipole moment가 낮아 연료 투과도가 적을 것으로 예상되며 독성이 매우 낮고 폭발 한계 농도가 낮아 가솔린에 비해 자동 발화 온도가 높은 등 안전하며, 환경 친화적인 연료라는 장점을 갖는다.

직접메탄올 연료전지의 고분자 전해질막으로는 Nafion으로 알려진 과불소화 이오

노머막(perfluorinated ionomer membrane)이 장기간의 안정성과 높은 운전효율을 보이는 장점을 지니고 있어 주로 사용되고 있다. 하지만 연료투과도(fuel crossover)가 높고 고가인 점 등의 한계를 지니고 있어 상용화에 중요한 장애요인으로 인식되고 있다[4]. 연료투과도를 감소시키는 방법으로 Nafion 표면위에 베리어(barrier) 물질을 코팅하여 투과도를 감소시키거나[5] 고분자 전해질막에 무기물을 첨가한 복합막에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 복합막은 주로 연료투과도 감소 및 열안정성을 높이고 고온에서의 수소이온 전도성을 향상시키기 위해 금속산화물 또는 무기산을 복합화한 전해질 막의 연구가 진행되고 있다[6].

본 연구에서는 직접연료전지의 성능저하의 주원인중의 하나인 연료투과도를 방지하고 고온에서 치수안정성 및 전도도를 유지하기 위해 실리카계 무기물을 Nafion 용액을 혼합하여 유-무기 복합막을 제조하였다. 실리카계 무기물로는 용액가공이 가능하며 고온안정성이 뛰어난 poly(pheylmethyl silsequioxane) (PPSQ)를 사용하였으며 복합 전해질막의 PPSQ의 함량에 따른 전도도, 함수율, 연료 투과특성을 조사하였다.

2. 실험

Nafion 용액(5wt%, EW 1100, DuPont)은 진공오븐에서 50°C에서 24시간 이상 건조하여 사용하였으며 무기첨가물인 poly(pheylmethyl silsequioxane) (PPSQ, Gelest)를 dimethyl formamide(DMF, 99% Junsei)에 녹여 sonicating시켜 용액을 제조하였다. PPSQ의 양은 Nafion 중량대비 5, 10, 15wt%로 하였으며 준비된 용액은 유리판 위에서 캐스팅한 후 80°C 진공오븐에서 24시간 이상 건조시켰다. 제조된 막은 3% H₂O₂에서 80°C로 1시간 동안 처리한 다음 초순수에 24시간 동안 세척하고 다시 0.5M H₂SO₄ 용액에서 80°C로 1시간 동안 처리한 후 초순수에 24시간 동안 세척하였다.

제조된 막은 Nafion 막과 성능비교를 위해 메탄올과 디메틸에테르에 대한 연료투과도 실험, 이온전도도 실험, 함수율 측정을 수행하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1은 PPSQ의 함량에 따른 복합 전해질막의 연료투과도를 나타낸 것이다. 메탄올 투과도는 $1.37 \sim 1.95 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 으로 Nafion(30°C에서 $3.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)의 값보다 2배 이상 감소하였으며 PPSQ의 함량이 증가할수록 메탄올 투과도가 비례적으로 감소하였다. 또한 Nafion 막의 디메틸에테르 투과도는 80°C에서 $1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{s}$ 로 측정되었으며 PPSQ의 함량에 따른 복합전해질막의 경우 2~3배 이상 감소하

였으며 PPSQ의 함량이 증가할수록 디메틸에테르 투과도가 비례적으로 감소하였다. 준비된 막의 이온전도도는 초순수에서 임피던스 분석기를 이용하여 측정하였으며 이 방법에 의해 측정된 Nafion막의 이온전도도는 0.066 S/cm(25°C)를 나타내어 문헌값과 유사한 값을 보인다. PPSQ 함량의 증가에 따라 감소하는 경향을 보이며 PPSQ의 함량이 5wt%일 때 약간 감소한 값을 가졌다. Fig. 2는 PPSQ의 함량의 증가에 따른 함수율의 변화를 나타낸 것으로 연료투과도, 이온전도도와 비슷한 경향을 가져 PPSQ의 함량이 증가할수록 함수율이 크게 감소하는 경향을 보이고 있으며 함수율을 떨어뜨리는 데 매우 효과적으로 사용되었음을 볼 수 있다. 일반적으로 함수율이 작은 것은 막의 swelling 효과가 적다는 것을 의미하는 것으로 부피팽창에 의한 전해질막의 변형이 상대적으로 작은 것으로 평가되었다. 본 연구에서 제조된 Nafion/PPSQ 복합 전해질막을 이용하여 향후 DMEFC 특성을 평가하는 연구를 진행할 예정이다.

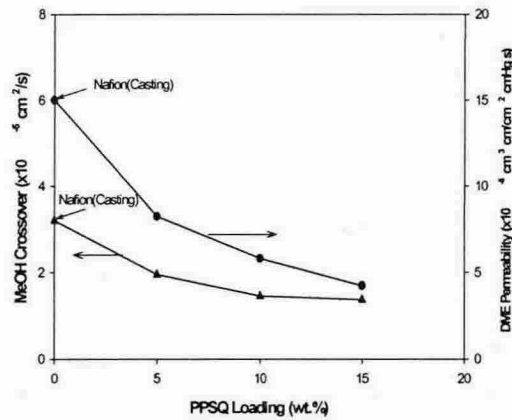


Fig. 1 Methanol/DME permeability of Nafion/PPSQ nanocomposite.

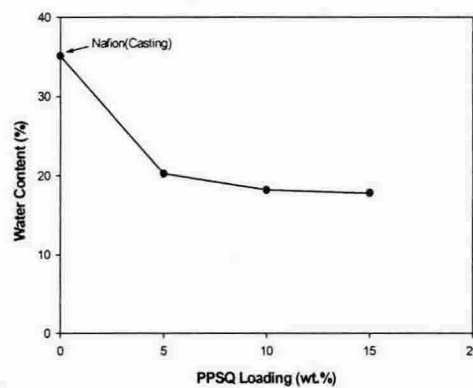


Fig. 2 Water Content of Nafion/PPSQ nanocomposite.

참고문헌

1. Zhaolin Liu, Xing Y Ling, Xiaodi Su, Jin Yang Lee, and Leong Ming Gan, J. Power Source, **49**, 1-7 (2005)
2. M. M. Mench et al., J. Electrochem. Soc., **151**, A144, (2004)
3. R. S. Jayashree, J. S. Spendelow, J. Yeom, C. Rastogi, M. A. Shannon, P. J. A.Kenis, Electrochimica Acta, **50**, 4674 (2005)
4. A. Kuver, I. Vogel, W. Vielstich, J. Power Sources, **52**, 77 (1994)
5. J. Won, S. W. Choi, Y. S. Kang, H. Y. Ha, I. H. Oh, H. S. Kim, K. T. Kim, and W. H. Jo, J. Membrane Sci., **214**, 245 (2003)
6. G. Alberti, and M. Casciola, Solid State Ionics, **145**, 3 (2001)