

고분자 전해질 연료전지에서 슬폰화된 폴리에테르에테르케톤막의 응용

박진수, Palanichamy Krishnan, 양태현, 윤희기, 이원용, 김창수
한국에너지기술연구원, 고분자연료전지연구단

Application of Poly(Ether Ether Ketone)-Based Membranes in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

Jin-Soo Park, Palanichamy Krishnan, Tae-Hyeon Yang, Young-Ki Yoon,
Won-Yong Lee, Chang-Soo Kim

Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Research Department, Korea Institute of
Energy Research

1. 서론

최근 재생 가능하며 환경 친화적인 에너지 기술로 고분자 전해질 연료전지가 유망한 해결책으로 주목받고 있다. 고분자 전해질 연료전지는 수소를 연료로 사용하고 공기 중 산소가 각각 양극과 음극에서 전기화학적 반응을 일으켜 전기와 열을 생산해 내는 에너지 전환 장치이다 [1, 2].

고분자 전해질 연료전지의 상용화를 위하여 최근 수많은 연구개발이 진행되고 있다. 이 중 저가 고분자 전해질막 개발이 매우 큰 도전과제 중 하나이다. 현재 가장 널리 사용되는 고분자 전해질막은 듀폰사에서 생산되는 나피온막이다. 하지만 나피온막은 매우 비싸며, 제조 공정이 복잡하고, 가습 조건에 민감한 운전성능을 보이는 등 많은 문제점을 내포하고 있다. 뿐만 아니라, 80 °C 이상의 온도에서는 나피온막의 전기전도도가 급격하게 감소해 운전성능이 저하된다. 그 까닭에 저가이면서 넓은 온도 범위에서 충분한 전기전도도, 화학적, 물리적 내구성을 가지는 대체막의 개발이 시급한 실정이다 [3, 4].

본 연구에서는 탄화수소계 열막을 개발하여 고분자 전해질 연료전지를 위한 나피온 대체막으로써의 응용성을 살펴보기 위함이다. 탄화수소계 열 고분자 중 우수한 내화학적, 내열성 고분자인 폴리에테르에테르케톤(PEEK)을 이용하여 저가 대체막 개발을 진행하였다. 또한 넓은 온도 범위에서의 적용을 위해서 무기물을 동고분자에 결합시켜 무기-유기 복합막을 제조하고 고분자 전해질 연료전지에서 고온막으로써의 응용성을 살펴보았다.

2. 실험

Victrex에서 구입한 PEEK 고분자를 50 °C의 황산(98%, Merck)용액에서 2 일 동안 교반하여 숯본화를 진행시켰으며, 반응을 종료시키기 위해 메탄올에서 1 일 동안 침전시켜 세척하였다. 세척된 고분자는 80 °C 진공상태에서 1 일 동안 건조된 후, *N,N*-dimethyl-acetamide(DMAc)를 사용하여 50 µm 두께의 필름형태로 제조하였다. 제조한 막의 화학적 성질을 조사하기 위해 FT-IR(MB154-BOMEM, Hartmann & Braun)를 사용하여 스펙트럼을 분석하였으며, 적정법을 이용하여 막의 이온교환능력을 측정하였다. 막의 수소이온전도도는 임피던스 스펙트로스코피(Solartron 1260)를 사용하여, 4 전극 시스템에서 1~10⁵ Hz의 주파수 범위, 5 mV의 전압세기를 가지는 교류전원에서 측정하였다.

무기-유기복합막의 경우는 숯본화된 폴리에테르에테르케톤(SPEEK) 용액에 인산염 봉소를 균일하게 결합시킨 후, 동일하게 50 µm 두께의 필름형태로 제조하여 특성을 조사하였다.

고분자전해질연료전지 셀에서의 운전특성을 알아보기 위해 단위 셀에서 듀용사의 나피온막과 비교실험을 진행하였다. 전해질막-전극접합체는 Pt/C (40%, Johnson-Matthey)를 사용하여 양극, 음극에 0.5 mg Pt/cm²의 백금을 부가하였으며, 8% PTFE 방수처리된 가스확산재(Toray 250)를 사용하여 제조하였다. 그리고, 제조막의 전압-전류 특성을 살펴보기 위해 셀온도 60 °C, 무가압 100% 가습 수소/산소 조건에서 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 토론

황산을 이용한 숯본화는 FT-IR로 확인 하였다. PEEK의 숯본화는 황산용액에서의 교반시간이 증가할수록 함께 증가하였으며, 숯본화 정도가 증가할수록 이온교환능 및 전기전도도 역시 증가하였다. 하지만 2 일을 초과하는 교반시간을 가지는 막은 과도한 수팽윤성을 보여 연료전지 운전에 적합하지 않았다.

그림 1은 숯본화정도가 다른 SPEEK막들과 나피온112막의 수소이온전도도를 상대습도에 따라 나타낸 것이다. 상대습도가 증가할수록 모든 막에 대해서 수소이온전도도가 증가함을 보였다. 이는 막 내부의 함유율이 외기의 상대 습도에 의존한다는 것을 알 수 있다. 상대 습도가 80% 이상의 지점부터는 나피온112의 수소이온전도도에 거의 근접하였으며, 제조된 막은 나피온막이 운전되는 100% 가습 조건 운전 시 충분한 성능을 보일 것으로 사료되었다. 그림 2는 무기-유기복합막과 나피온112의 수소이온전도도를 100% 가습 시 온도에 따라 측정한 결과이다. 나피온112는 약 120 °C 이상의 온도에서부터 막저항이 급격하게 증가하는 것을 보였지만 무기-유기복합막은 그 이상의 온도에서도 지속적으로 막저항이 감소하여 우수한 수소이온전도성을 나타내는 것을 관찰할 수 있었다. 즉 숯본

산기에만 수분이 함유되어 있는 일반 이오노머막과는 달리 무기염 자체가 수소 이온의 전도 역할을 함으로써, 고분자 내 수분의 함량이 급격히 감소하는 고온에서도 높은 수소이온전도도를 유지할 수 있는 것이다.

그림 3은 제조된 SPEEK막들과 나피온112막의 고분자 전해질 연료전지의 운전 특성을 비교한 결과를 나타내고 있다. 동일한 운전조건에서 각 막들의 전압-전류특성은 2 일 동안 술존화를 시킨 SPEEK2.0막이 낮은 술존화 정도를 가진 SPEEK1.5보다 우수하였으며, SPEEK2.0은 나피온112막의 운전성능과 거의 유사하였다.

4. 결론

나피온막의 대체막으로 저가의 고분자를 이용한 술존화된 폴리에테르에테르 케톤막이 제조되었으며, 본 막은 나피온112와의 성능비교에서 거의 유사한 결과를 보여주어 대체막으로써의 충분한 가능성을 보여주었다. 뿐만 아니라 무기-유기복합막은 나피온막의 중요한 한계점으로 지적되어온 고온에서의 급격히 낮아지는 수소이온전도도를 극복함으로써 고온에서의 고분자 전해질 연료전지 운전 가능성을 보여주었다. 하지만 개발된 두 전해질막이 나피온막의 대체막으로 사용되기 위해서는 장기 운전에 대한 안정성을 확보하여야 하므로 장기 성능테스트가 필요할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 김창수, "고분자 전해질막 연료전지 현황 및 최근 연구동향", 고분자 과학과 기술, 15(5), 550 (2004).
2. 김창수, "21세기형 청정 발전 연료전지", 한국물리학회, 12(9), 14 (2003).
3. C. S. Kim et al., "Proton-Conducting Composite Membranes Derived from Sulfonated Hydrocarbon and Inorganic Materials", J. Power Sources, 124, 18 (2003).
4. C. S. Kim et al., "Nafion/Mordenite Hybrid Membrane for High-Temperature Operation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell", Solid State Ionics, 160, 309 (2003).

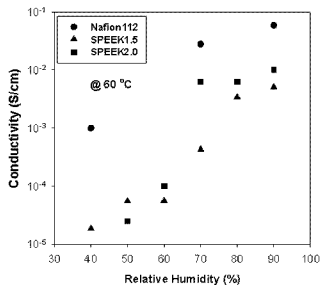


그림 1. 다양한 온도, 습도에서 나피온 막과 SPEEK의 수소이온전도도.

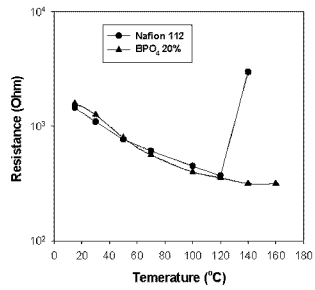


그림 2. 나피온막과 무기-유기복합막의 수소이온전도도.

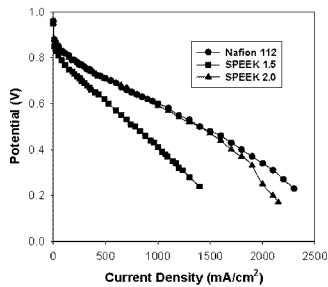


그림 3. 나피온112막과 SPEEK1.5(숯분화 1.5일)/SPEEK2.0(2일)막의 전압-전류곡선 (60 °C, 무가압 100% 가습 수소/산소).