

음이온교환막을 채용하는 연료전지에 관한 연구

박 진수¹⁾, 박 석희²⁾, 양 태현³⁾, 이 원용⁴⁾, 김 창수⁵⁾

A Study on Fuel Cells Employing Anion-Exchange Membranes

Jin-Soo Park, Seok-Hee Park, Tae-Hyun Yang, Won-Yong Lee, Chang-Soo Kim

Key words : Anion-exchange membrane(음이온교환막), Membrane-electrode assembly(막-전극집합체), Solid alkaline fuel cell(고체알칼리연료전지), Direct borohydride fuel cell(직접 붕소수소화물 연료전지)

Abstract : Chloromethylated polysulfone(CMPSf) and a number of mono- and diamine compounds were used to prepare anion-exchange membranes(AEMs) and an ionomer binder solution. The properties of the AEMs were investigated such as OH⁻ conductivity, water content and dimension stability. Chloromethylation and amination of PSf were optimized in terms of the properties. Membrane-electrode assemblies were fabricated using anion-exchange membranes and the ionomer binder for solid alkaline fuel cells and direct borohydride fuel cells.

Nomenclature

V : wind speed, m/s
D : rotor diameter, m

subscrip

WTGS : wind turbine generator system
L,R : left, right
(Nomenclature와 Subscrip의 설명은 영어 소문자로 입력)

1. 서 론

최근 재생 가능하며 환경 친화적인 에너지 기술로 연료전지가 유망한 해결책으로 주목받고 있다. 여러 종류의 연료전지 중 가장 주목을 받고 있는 것은 고분자전해질연료전지(PEMFC)이다. 우수한 운전 성능과 다양한 응용성을 바탕으로 수많은 연구자들에 의해 연구되고 있다. 하지만 여

전히 고분자 전해질막의 가격이 매우 비싸며 제조공정이 복잡하여, 상용화에 큰 걸림돌이 되고 있는 실정이다.^{1),2)}

알칼리 연료전지(AFC)는 1965년 미국의 아폴로 우주계획에서 제미니 3호의 전원으로 채택되어 최초로 실용화되었다. 전해질로써 수산화칼륨과 같은 알칼리를 사용한다. 연료로서 순수 수소를 쓰며, 산화제로써는 순수 산소를 쓴다. 운전 온도는 대기압에서 60~120℃이다. 이러한 알칼리연료전지는 고분자전해질연료전지(PEMFC)에 비해 사

-
- 1) 한국에너지기술연구원
E-mail : park@kier.re.kr
Tel : (042)860-3306 Fax : (042)860-3104
 - 2) 한국에너지기술연구원
E-mail : shpark@kier.re.kr
Tel : (042)860-3048 Fax : (042)860-3104
 - 3) 한국에너지기술연구원
E-mail : thyang@kier.re.kr
Tel : (042)860-3572 Fax : (042)860-3104
 - 4) 한국에너지기술연구원
E-mail : wy82lee@kier.re.kr
Tel : (042)860-3574 Fax : (042)860-3104
 - 5) 한국에너지기술연구원
E-mail : cskim@kier.re.kr
Tel : (042)860-3573 Fax : (042)860-3104

용되는 전해질 및 촉매 전극이 저가이며 효율이 우수하다는 장점을 가지고 있다. 하지만 알칼리가 이산화탄소에 민감하며, 액체상의 전해질의 채택이 용이하지 않기 때문에 널리 개발되지 못하고 있다.^{2),3)}

하지만 음이온교환막을 채택하는 연료전지는 고분자전해질연료전지의 장점을 유지하면서, 고가의 수소이온 전도성 고분자 전해질막을 대체할 수 있다. 뿐만 아니라 니켈과 같은 비귀금속 촉매를 사용할 수 있어 연료전지의 생산 단가를 크게 낮출 수 있는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 음이온교환막을 채택하는 연료전지로 고체알칼리연료전지(SAFC) 및 직접 붕소 수화물 연료전지(DBFC)를 위한 음이온 교환막 및 막-전극접합체를 개발하여 향후 응용 가능성을 조사하여 보았다.

2. 실험

2.1 음이온교환막 제조

상용 폴리술폰(PSf) 고분자(Udel[®] P-1700)를 1,1,2,2-tetrachloro-ethane(TCE)에 약 12wt%로 용해하고, chloromethylmethylether(CMME)과 소량의 ZnCl₂ 촉매를 이용하여 폴리술폰의 클로로메틸화 반응을 유도하였다. 반응을 종료시키고 반응하지 않은 화학물질을 제거하기 위해 메탄올에서 하루 동안 침전시켜 세척하였다. 세척한 고분자는 80 °C에서 하루 동안 진공 건조한 후, *N,N*-dimethylformamide (DMF), *N,N*-dimethylacetamide (DMAC), *N*-methylpyrrolidone (NMP) 및 dimethyl sulfoxide (DMSO) 중 하나를 선택하여 약 11wt%로 용해하고 trimethylamine(TMA) 그리고/또는 *N,N,N,N*-tetramethylhexanemethylene diamine(TMEDA)으로 아민화하여 고분자 내에 사차 암모늄 관능기를 도입하였다(Fig. 1). 고분자를 곧바로 50~100 μm 두께의 필름형태로 제조하였다. 제조한 막의 특성을 조사하기 위해 임피던스 스펙트로스코피(Solartron 1260)를 사용하여 0.5M NaOH에 1일 이상 담근 막의 수산화 이온 전도도를 측정하였으며, 실험 조건은 4 전극 시스템에서 1~10⁶ Hz의 주파수 범위, 5 mV의 전압세기를 가지는 교류전원에서 측정하여 얻은 임피던스를 사용하여 수산화 이온 전도도로 환산하였다.

2.2 단위전지 테스트

고체 알칼리 연료전지 단위 셀에서의 운전특성을 알아보기 위해 전극-전해질접합체를 개발하였

다. 전극 제조를 위한 촉매 슬러리는 Pt/C (40%, Johnson-Matthey), 상기의 5 wt% 고분자 용액, 유기 용매를 사용하여 제조하였으며, 8% PTFE 방수 처리된 가스확산재(Toray 250)를 사용하였다. 그리고 SAFC 및 DBFC를 위한 MEA 제조 및 단위전지 성능 테스트에 사용된 기타 실험 조건은 각각 표 1과 2와 같다.

Table 1 Experimental condition of MEAs for SAFC

SAFC	Anode	Cathode	Remark
Catalyst	Pt/C	Pt/C	JM, 40wt%
Ionomer binder	5% prepared	5% prepared	in DMAC
Loading amount (mg/cm ²)	0.5	0.5	catalyst weight
Active area (cm ²)	10	10	
Fuel/Oxidant	H ₂	O ₂	humidified in 70 °C
Utilization (%)	70	40	
Cell temp. (°C)	70	70	

Table 2 Experimental condition of MEAs for DBFC

DBFC	Anode	Cathode	Remark
Catalyst	Pt/C	Pt/C	JM, 40wt%
Ionomer binder	5% prepared	5% prepared	in DMAC
Loading amount (mg/cm ²)	1.7	1.7	catalyst weight
Active area (cm ²)	10	10	
Fuel/Oxidant	10% NaBH ₄ in 2M NaOH	O ₂	humidified in 70 °C
Utilization (%)	circulation	40	
Cell temp. (°C)	55	55	

3. 결과 및 토의

3.1 음이온교환막 제조

CMME를 이용한 클로로메틸화 반응은 50 °C 3시간 30분으로 고정시킨 후 TMA 및 TMEDA의 비율과 유기 용매를 제어하여 음이온 교환막을 제조하였다. 아민화 반응은 질소 환경에서 반응 온도를 50 °C로 고정하고 반응 시간을 변경하여 진행하였다. 클로로메틸화 폴리술폰(CMPSf)의 아민화 정도는 교반시간이 증가할수록 함께 증가하였으며, 아민화 정도가 증가할수록 이온교환능 및 수산화 이온 전도도 역시 증가하였다. 하지만 과도한 교반시간을 가지는 막은 높은 수팽윤성을 보여 연료전지 운전이 적합하지 않았으며, 이에 아민화 시간을 48 시간 이내로 제한하였다(Fig. 1). 그 결과 TMA만을 이용하였을 때의 제조 막의 수산화 이온 전

도도 및 함수율은 각각 0.0115 S/cm 및 22%이었지만 TMA:TMHDA의 비율이 1:3일 경우 제조 막의 수산화 이온 전도도 및 함수율은 각각 0.015 S/cm 및 36%로 증가하였다(Fig. 1, 2).

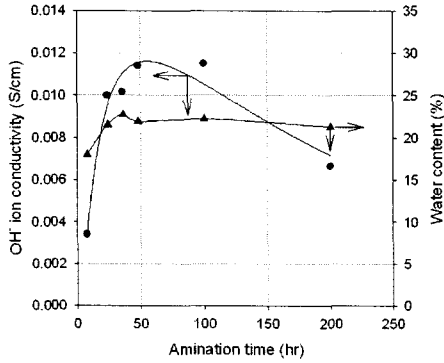


Fig. 1 Variation of ion conductivity and water content of TMA-aminated CMPSf with amination time

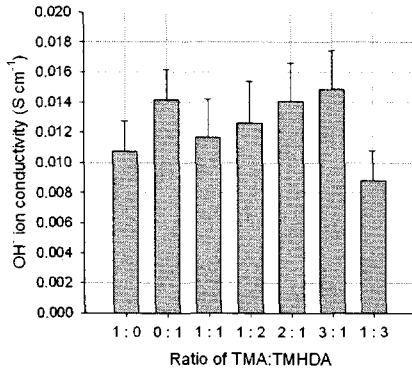
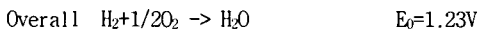
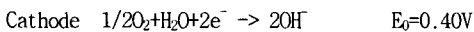
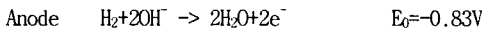


Fig. 2 Variation of ion conductivity with the ratio of TMA:TMHDA

3.2 단위전지 테스트

고체알칼리연료전지(SAFC)와 직접 붕소수소화물 연료전지(DBFC)는 각각 다음과 같은 전기화학적 전극 반응을 통하여 구성되어진다.

<SAFC>



<DBFC>



Fig. 3은 70 °C에서 수소 및 공기를 사용하는 SAFC의 전압-전류 곡선을 보여주고 있으며, Fig. 4는 70 °C에서 10wt% NaBH₄(in 2M NaOH) 및 공기를 사용하는 DBFC의 전압-전류 곡선을 보여주고 있다. 본 단위전지들에 채택된 전해질은 TMA:TMHDA의 비율을 3:1로 혼합한 아민화제를 이용한 음이온교환막이다.

Fig. 3의 SAFC는 나피온을 이용한 PEMFC와 거의 유사한 OCV (1.05V)를 보여주었으며, 최대 전력밀도가 16.3 mW/cm² (@0.4V)이었다. 그리고 Fig. 4의 DBFC는 이론적 OCV에 비해서는 상당히 떨어진 0.98V의 OCV를 보여주었으며, 이는 전해질과는 상관없이 연료의 전극 반응의 활성화 물체인 것으로 사료된다. 최대 전력밀도는 185 mW/cm² (@0.45V)이었다. 두 단위전지 테스트 모두 음저항이 지배하는 영역에서 매우 높은 저항을 보이는 것으로 보아 전해질 자체 저항 또는 전해질-전극 계면 저항이 매우 높은 것으로 사료되었다. PEMFC에서 일반적으로 사용되는 나피온 막과 비교한다면 본 연구에서 사용된 전해질막은 대략적으로 10배 정도 낮은 상태이므로 두 연료 전지의 성능 향상을 위해서는 음이온교환막의 전도도 향상이 최우선으로 요구된다.

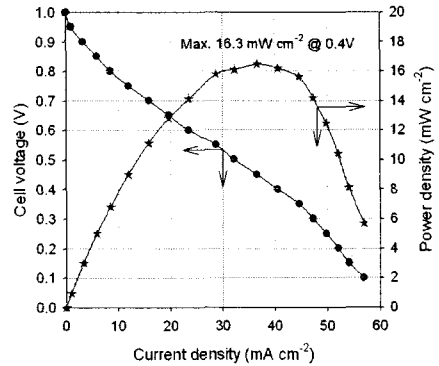


Fig. 3 Performance of SAFC employing 3:1(TMA:TMHDA)-CMPSf membranes

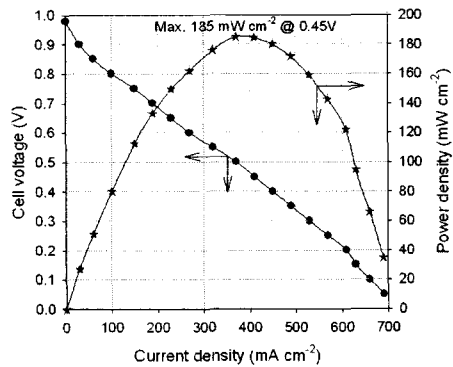


Fig. 4 Performance of DBFC employing 3:1(TMA:TMHDA)-CMPSf membranes

4. 결 론

본 연구에서는 폴리설펜 고분자를 이용하여 클로로메틸화 반응을 진행시키고, 모노아민 또는 다이아민류의 아민화제를 도입하여 음이온교환막을 제조하고자 하였다. 모노아민만을 이용한 아민화반응 보다는 모노아민과 다이아민의 혼합물을 이용한 아민화 반응이 보다 높은 이온전도도를 보여주었다. 이는 모노아민은 폴리설펜 주쇄에 직접적으로 사차암모늄기를 도입하는 것에 반해 다이아민은 폴리설펜과의 가교와 음이온 교환기 도입을 함께 진행함으로써 알칼리에 대한 화학적 안정성을 높임과 동시에 이온전도도도 향상 효과를 얻을 수 있었다.

개발된 음이온교환막을 채용한 SAFC 및 DBFC는 제안된 전기화학적 전극반응식과 유사한 결과를 얻었으며 향후 음이온교환막의 이온전도도를 향상한다면 보다 우수한 성능으로 수소나 붕소수소화물을 연료로 사용하는 연료전지의 산업적 응용이 가능할 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 산업자원부 연료전지 핵심원천기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Vassal, N. et al., "Electrochemical properties of an alkaline solid polymer electrolyte based P(ECH-co-EO)," *Electrochimica Acta*, Vol.45, pp.1527, 2001.
- [2] Agel, E. et al., "Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells," *J. Power Sources*, Vol.101, pp.267, 2001.
- [3] Varcoe, J.R. et al., "Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells," *Fuel Cells*, Vol.5, pp.187, 2005.