

100°C 이상에서 작동하는 고분자 전해질형 연료전지용 나피온/Mordenite 복합체 막의 새로운 제조 방법

곽상희 · 양태현* · 김창수*[†] · 윤기현

연세대학교 세라믹공학과

*한국에너지기술연구원 연료전지연구센터
(2003년 1월 2일 접수; 2003년 2월 14일 승인)

A New Preparation Method of Nafion/Mordenite Composite Membrane for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell above 100°C Operation

Sang-Hee Kwak, Tae-Hyun Yang,* Chang-Soo Kim,*[†] and Ki Hyun Yoon

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received January 2, 2003; Accepted February 14, 2003)

초 록

퍼플루오르설포닐 플로라이드 나피온 레진과 mordenite를 이용하여 100°C 이상의 고온에서 작동하는 고분자 전해질형 연료전지용 전해질 막을 제조하고, 물리적 특성, proton 전도도 및 단위 전지의 성능을 측정하였다. 나피온/mordenite 복합체 막은 나피온 레진을 용융한 후, mordenite를 무게별로 첨가하여 제조하였다. 고온 영역에서 proton 전도도를 측정된 결과, mordenite 함량이 증가할수록 층상 구조를 갖는 mordenite 내에 존재하는 층간수의 느린 탈수 속도 때문에 proton 전도도는 증가하였다. 또한, 단위 전지 성능 측정 결과로부터, 130°C의 작동 온도에서 10 wt% mordenite를 함유하고 있는 복합체 막이 전체 영역에 걸쳐 가장 높은 성능을 보임을 알 수 있었다. 이러한 결과는 같은 조건에서, 10 wt% mordenite가 함유된 복합체 막 내부에 존재하고 있는 수분이 다른 조성의 막보다 더 많이 존재하게 되어, 복합체 막의 이온 전도도를 유지하기 때문이다. 따라서, 나피온/mordenite 복합체 막은 100°C 이상에서 작동하는 고분자 전해질형 연료전지용 전해질 막으로서 적합하다고 생각된다.

ABSTRACT

The preparation method for composite membranes of high temperature operation above 100°C for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs) was presented, using perfluorosulfonylfluoride Nafion resin and mordenite, in addition to the physical properties, proton conductivity and single cells performance for it. The composite membranes were fabricated via melting of Nafion resin with various mordenite content. As the increase of mordenite content, at high temperature range, proton conductivity of the composite membrane increased due to the late dehydration rate of existent water in the mordenite. Also, from the result of the current-voltage relationship for single cells under 130°C operation condition, the composite membrane cell with 10 wt% mordenite content showed better performance than that of the others over the entire current density range. This result indicated that the existent water in the composite membrane with 10 wt% mordenite content was higher than that with the others, thereby maintains its conductivity. Based upon the results of experiments, therefore, a Nafion/mordenite composite membrane prepared by this work is thought to be a satisfactory polymer electrolyte membrane for PEMFC operation above 100°C.

Key words : PEMFC, Nafion/Mordenite composite membrane, Proton conductivity, High temperature operation

1. 서 론

고분자 전해질형 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 수소 이온 교환 특성을 갖는 고분자 막을 전해질로 사용하는 연료전지로서 다른 형태의 연

료전지에 비해 효율이 높고 전류 밀도 및 출력 밀도가 크며 시동 시간이 짧은 동시에 부하 변화에 대한 응답특성이 빠른 특성이 있다. 특히 전해질로서 고분자 막을 사용하면 부식 및 전해질 조절이 필요 없고, 도입되는 연료의 개질이 가능하며, 반응 기체 압력 변화에도 덜 민감하다.¹⁻³⁾ 그런데, 이러한 고분자 전해질형 연료전지는 촉매 물질로서 백금과 같은 귀금속 촉매를 필요로 하므로, 백금 촉매의 이용률을 높여 적은 양의 백금 사용으로도 우수한 성능을 갖는 고성능 전극의 개발이 연구되고 있다.

[†]Corresponding author : Chang-Soo Kim

E-mail : cskim@kier.re.kr

Tel. +82-42-860-3570 Fax : +82-42-860-3739

또한, 높은 이온 전도도($\sim 0.1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), 수분 유지 및 뛰어난 기계적 특성 등이 요구되는 고분자 막을 필요로 한다. 연소 엔진에 비해 고분자 전해질형 연료전지의 장점은 대기 오염물질(CO , NO_x , VOC_s , SO_x)의 발생량이 매우 적으며, 또한 에너지 전환에 대해 매우 높은 이론적 효율을 가지고 있다. 고분자 전해질형 연료전지는 반응 기체로서 순수한 수소와 산소를 가지고 최적의 성능을 가지고 작동한다. 그런데, 수소 기체의 저장, 운송 및 충전은 매우 중요한 문제이며, 특히 수송용으로 적용시에는 특별한 주의가 필요하다. 그러나 수송용 수소는 탑재되는 액체 탄화수소 또는 알코올의 개질에 의해 생산할 수 있다. 현재 가장 발전된 시스템으로는 연료로서 공급되는 메탄올과 가솔린의 수증기 개질(steam reforming)과 부분 산화(partial oxidation) 방법이 일반적으로 알려져 있다.^{4,6)} 그러나, 이 방법들은 반응기를 통해 공급되는 일산화탄소 허용치(CO level)를 약 50–100 ppm까지 줄일 수 있다.

현재 80°C로 운전되고 있는 고분자 전해질형 연료전지에서 공급되는 연료속에 포함되어 있는 CO 허용치가 약 10 ppm 이상일 때는 연료극 촉매로 사용되는 백금의 피독 현상을 유발시키기 때문에 매우 중요한 문제로 부각되고 있다. 연료극의 CO 내성을 향상시키기 위해서, 백금-몰리브덴(Pt-Mo), 백금-루테튬(Pt-Ru) 등과 같은 촉매들이 연구되었다. 그러나, 이러한 촉매들은 순수한 백금 촉매를 사용했을 때보다 5~10배 많은 백금 담지량이 요구되었고, 또한 CO 내성 허용치도 약 50 ppm 정도임을 알 수 있었다.⁶⁾ 고분자 전해질형 연료전지에 있어서 또 다른 문제점은, 최적의 성능에 도달하기 위해서 필요한 물과 열 관리 시스템이다. 프로톤(proton)을 전도시키기 위한 고분자 교환 막의 능력은 그들 자신이 가지고 있는 수화량(hydration)에 비례한다. 반응 기체들은 전지에 도입되기 전에 고분자 막의 건조를 방지하기 위하여 가습을 필요로 한다. 고분자 막의 탈수 현상은 전극과 고분자 막 사이의 접촉을 감소시켜, 막의 수축이 발생하고 이러한 결과로 인해, 교차되는 반응 기체로 인하여 작은 구멍(pinholes)을 생성한다. 연료전지의 작동 온도를 증가시키면 고분자 막의 수하를 유지하기 위해 응축기 부하를 더 올려야만 한다. 연료극의 CO 피독 문제와 물, 열 관리 하부 시스템을 줄이기 위해 고분자 전해질형 연료전지를 더 높은 온도에서 작동하고자 할 때, proton 전도성을 유지하기 위하여 고분자 막의 수하를 유지하는 것이 최대의 관건이다. 그러나, 물의 증기압은 100°C 이상의 온도에서 급격하게 증가하게 되어, 고분자 전해질 막의 수하를 유지하기 위해서 필요한 전체 연료 전지의 압력은 1 기압 이상으로 올라가게 된다.

현재, 고분자 전해질형 연료전지에 사용하고 있는 퍼플루오르술폰산계 고분자 막은 물의 높은 증발 속도 때문에 100°C 이상의 온도에서 사용하기에는 제한이 있다. 이

러한 문제점을 극복하기 위하여 Costamagna 등은⁷⁾ 고분자 전해질 막 내부에 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 와 같은 세라믹 재료를 분산시켜 고분자 복합체 막을 제조하였으며, 이 고분자 복합체 막은 약 130°C에서도 우수한 성능을 보임을 알 수 있었다. 또한 Adjemian 등은⁸⁾ sol-gel 공정을 이용하여 SiO_2 를 고분자 전해질 막 내부에 함침시켰으며, 이 고분자 복합체 막은 SiO_2 가 함침되어 있지 않은 고분자 막에 비해 같은 조건에서 약 1.73배 더 높은 전력 밀도를 나타내었다.

본 연구에서는 이러한 연료극 촉매의 CO 피독 문제와 물, 열 관리 문제를 해결하기 위하여, 천연에서 쉽게 산출되며, 흡습성의 성질을 갖는, zeolite의 일종인 mordenite를 고분자 전해질 막 내부에 분산시켜 복합체 막을 제조하였다. 일반적으로 mordenite는 낮은 silica/alumina 비율과 높은 이온 교환 성질을 가지고 있으며, 수 A의 균일한 공동(pore)이 형성되어, 이 pore에 의해 흡착 특성, 촉매 작용 특성 등을 갖고 있다. 또한, 물에 대한 화학적 친화력이 우수하기 때문에 건조제로서 널리 이용되고 있다.^{9,11)} 제조된 고분자 복합체 막은 주사전자현미경 및 에너지 분산 분석기를 이용하여 막의 두께와 균일성 및 내부에 분산되어 있는 mordenite의 Si와 Al의 분산도를 관찰하였으며, 원자력현미경을 이용하여 제조된 고분자 복합체 막 표면의 거칠기를 조사하였다. 인장 강도 시험기를 이용하여 mordenite의 함량 변화에 따라 제조된 고분자 전해질 막의 물리적 특성을 관찰하였으며, 각각의 온도에서의 proton 전도도를 조사하였다. 또한, 100°C 이상의 작동 온도에서, 단위 전지 성능을 측정하여, 기존의 상용 고분자 전해질 막과 비교하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

나피온/mordenite 복합체 막의 제조를 위하여 20~200 μm 의 입도 분포를 갖는 구형 입자들로 이루어진 퍼플루오르술폰 플로라이드 나피온 레진 (NAFION[®] R-1100 resin, DuPont Fluoroproducts, USA)과 H^+ 형의 mordenite 분말 (CBV 90A, Zeolyst International, USA)을 사용하였다. Mordenite의 형상은 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM/Energy Dispersive Spectrometer, EDS, JEOL, JSM-6300, Japan)을 이용하여 관찰하였으며, 비표면적 측정기(Micromeritics Co., ASAP 2010, USA)를 이용하여 100°C에서 5시간 degassing하여 BET법으로 비표면적을 구하였다.

2.2. 나피온/mordenite 복합체 막 제조 및 전처리

100°C 이상의 고온에서 작동하는 고분자 전해질형 연료전지용 복합체 막의 제조는 Fig. 1의 공정도에 따라 수

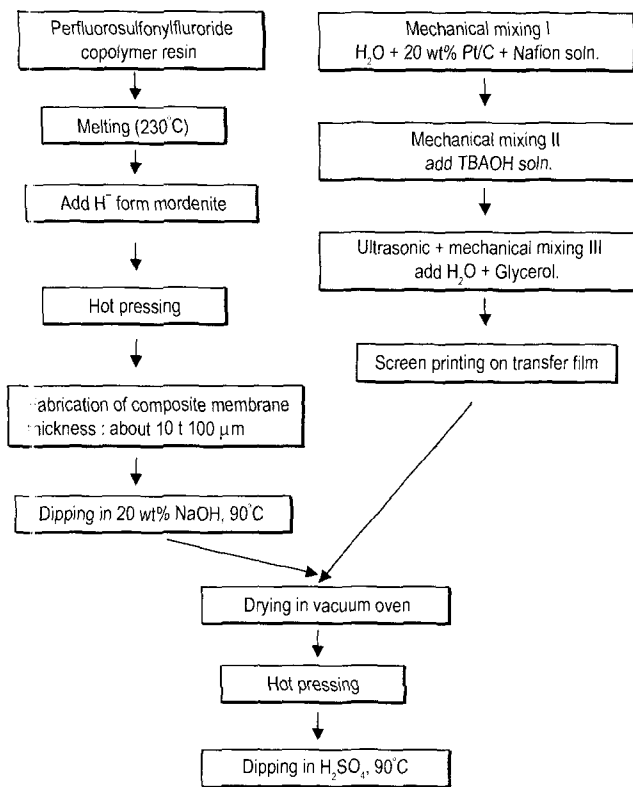


Fig 1. Flow chart for preparation of nafion/mordenite composite membrane and MEA.

행하였다. 먼저, 퍼플루오루설포닐 플로라이드 나피온 레진을 약 200°C 온도의 맨틀에서 교반해 주면서 용융시켰다. 퍼플루오루설포닐 플로라이드 나피온 레진은 용융 성형성이 매우 뛰어나기 때문에, mordenite 분말은 쉽게 나피온 레진과 함께 혼합될 수 있었다. 이때, mordenite의 함량을 각각 3, 5, 10, 20 wt%의 무게비로 측정하여 혼합하였다. 나피온 레진과 mordenite가 혼합된 성형체를 200°C, 6 metric tons 압력하에서 2분간 열간 가압하여 약 100 μm의 두께를 가지는 고분자 복합체 막을 제조하였다. 위의 공정에 의해 제조된 F 형을 갖는 복합체 막은 막/극 어셈블리(Membrane/Electrode Assembly, MEA) 제조를 위한 적당한 형태인 Na⁺ 형으로 전환되어야 한다. Na⁺ 형의 복합체 막을 얻기 위하여, 20% NaOH : methanol (2 : 1 부피비)의 조성비를 가진 용액 속에서 90°C에서 약 7시간 담지한 후, 증류수를 이용하여 여러 번 수세하였다. 또한, 전극 촉매 물질로는 Pt가 20 wt% 담지된 Pt/C 분말(Johnson-Matthey Inc., USA)을 사용하였고, 5 wt% 나피온 용액, 글리세롤(Glycerol), 그리고 1몰의 TBAOH(Tetrabutyl Ammonium Hydroxide) 용액을 이용하여 슬러리(Slurry)를 제조하였다. MEA의 제조는 데칼(Decal) 방법에 의해 수행되었다. 먼저, 촉매 슬러리를 투명한 필름 위에 도포하고, 촉매의 백금 담지량은 약 0.2 mg/cm² 정도를 유지시

켰다. 촉매 슬러리를 도포한 필름은 140°C의 진공 건조기에서 2시간 동안 건조하였다. 최종적으로, 투명한 필름 위에 도포된 촉매를 이미 건조된 Na⁺ 형의 복합체 막의 양면에 195°C, 14 metric tons 압력하에서 2분간 열간 가압하여 MEA를 제조하였다. 고분자 전해질형 연료전지에 사용하기 위하여, MEA를 90°C, 0.5 mol 황산(H₂SO₄) 속에서 6시간 정도 담지하여, H⁺ 형으로 전환하였으며, 증류수를 이용하여 여러 번 수세하여 막 표면에 묻어 있는 황산을 제거하였다.

2.3. 인장 강도 및 proton 전도도 측정

Mordenite 함량 변화에 따른 막의 물리적 특성 및 온도에 따른 복합체 막의 전도도의 변화를 조사하기 위하여, 인장 강도와 proton 전도도를 측정하였다. 먼저, 제조된 복합체 막을 4×1.5 cm의 크기로 제작하여 Instron mechanical testing machine(model name : Instron 8848)을 이용하여, 하중 속도 2 mm/min으로 인장 강도를 측정하였다. 또한, 임피던스 분석기를 이용하여 mordenite가 분산되어 있는 복합체 막의 proton 전도도를 조사하였다. 복합체 막은 4-점 탐침(4-point probe) 전도도 측정 셀에 고정시켰으며, 셀을 승온하면서 측정하였다. 복합체 막의 proton 전도도는 세로 방향에 대해 측정하였고, 아래의 식에 따라 계산되었다.

$$\sigma = L/RS$$

여기서, σ , L , R 그리고 S 는 각각 proton 전도도, reference 전극 사이의 거리, 막의 저항, 막의 단면적 등을 표시하고 있다.

임피던스 측정 장치로는 Impedance/gain-phase analyzer (Solartron SI 1260)와 Electrochemical interface (Solatron SI 1287)를 연결 사용하여 60 mHz~6 MHz의 주파수 범위에서 분석하였다.

2.4. 주사전자현미경 및 원자력현미경 관찰

고분자 복합체 막 내부에 분산되어 있는 mordenite의 Si와 Al의 분산도 및 제조된 MEA의 표면을 관찰하기 위하여, 주사전자현미경 및 에너지 분산 분석기를 이용하여 제조된 복합체 막의 단면을 주사하면서 조사하였다. 주사전자현미경은 JEOL사 모델 JSM-6300으로, 인가전압 20 kV에서 측정하였으며, 또한, 원자력 현미경(Atomic Force Microscope, AFM, PSI Co., USA)을 이용하여 제조된 MEA의 표면을 주사하면서 거칠기를 조사하였다.

2.5. 단위 전지 성능 실험

반응 기체인 수소와 산소는 유량 조절기를 통해 가슴기에 공급되고 가슴기에서 수증기와 포화 상태로 단위 전지에 도입되었다. 온도는 수소와 산소 각각 90°C를 유지

하였으며, 전지 작동 온도를 110~130°C의 범위로 변화하였으며 압력은 1기압으로 유지하였다. 이때, 측정 전극 면적의 크기는 50 cm² (7×7.1 cm)이었다. 수소와 산소의 전기화학반응에 의하여 발생된 전류는 외부 회로로 연결된 DC Electronic load (Dae Jin Co., Korea)를 이용하여 정전압 조건에서 측정하였다.

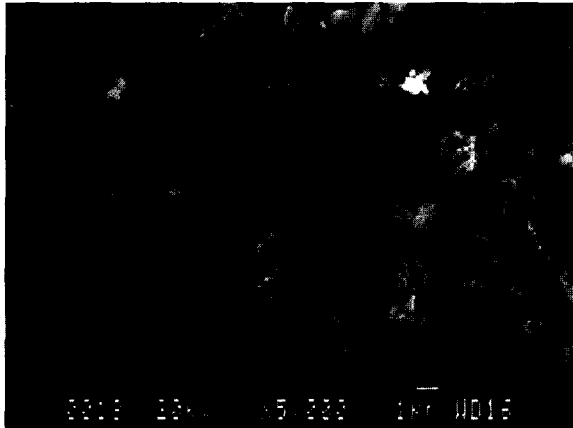


Fig. 2. SEM photograph of H⁺ form mordenite powder.

3. 결과 및 고찰

3.1. Mordenite와 복합체 막의 주사전자현미경 분석

본 연구에 사용된 H⁺ 형의 mordenite의 전형적인 주사전자현미경 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 결과에서, mordenite는 구형의 형상을 가지며, 1 μm 이하의 평균 입도를 가짐을 알 수 있었다. 또한, Zeolyst International에서 공급되는 H⁺ 형의 mordenite인 CBV 90A는 SiO₂/Al₂O₃의 몰비가 약 90 정도이며, 0.02 wt% 정도의 Na₂O가 포함되어 있는 구조를 가짐을 알 수 있었으며, 비표면적 분석 결과, 약 491.5±12.25 m²/g 정도의 값을 가졌다.

Mordenite가 분산된 복합체 막의 두께와 Si와 Al의 분산도를 조사하기 위하여, 에너지분산분석기를 이용하여 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 바와 같이, 본 연구에 의해 제조된 복합체 막의 두께는 약 100 μm이었으며, 복합체 막 내부에 mordenite가 분산되어 있음을 관찰할 수 있었다. 또한, mordenite의 함량이 증가할수록 이에 수반하여 복합체 막 내부의 Si와 Al의 분산량도 역시 증가하는 경향을 보임을 알 수 있었다. 그러나, 20 wt%의 mordenite 함량을 가진 복합체 막은 제조시

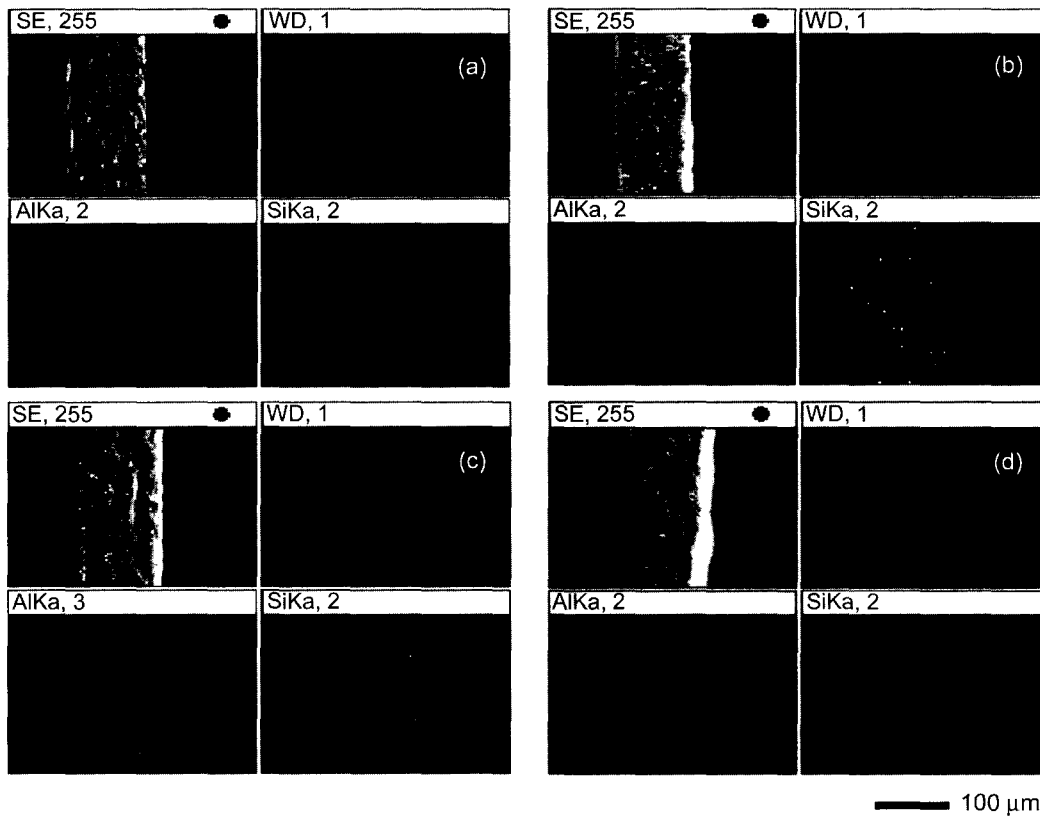


Fig. 3. EDS data of aluminum and silicon distribution in Nafion/mordenite composite membranes:

(a) 3 wt% mordenite content, (b) 5 wt% mordenite content, (c) 10 wt% mordenite content, and (d) 20 wt% mordenite content.

에 복합체 막이 제대로 형성되지 않는 문제점이 있었다. 이것은 mordenite가 나피온 레진 고분자 연결 고리 사이에 들어 박혀 고분자 연결 고리 형성을 방해하여 pinhole 등이 발생하였기 때문에,¹²⁻¹⁴⁾ 복합체 막 형성이 제대로 이루어지지 않았다고 사료된다. 따라서, 본 연구에서는 20 wt%의 mordenite 함량을 가진 복합체 막에 대해서는 proton 전도도 및 단위 전지 성능 측정 실험을 수행하지 않았다.

3.2. 막/전극 어셈블리(MEA) 표면의 주사전자현미경 및 원자력현미경 분석

Fig. 4(a)는 mordenite가 분산된 복합체 막을 이용하여 제조한 MEA의 표면 형상을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. Fig. 4(a)의 결과에서, MEA의 전극 층은 다공성 구조를 가지며, 균일한 기공 분포를 가짐을 알 수 있었다. 이러한 기공 분포를 가지는 전극 층의 표면 거칠기를 관찰하기 위하여, 원자력현미경을 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 4(b)에 나타내었다. 원자력현미경의 결과로부터, 본 연구에 의해 제조된 MEA의 표면 거칠기는 균일함을 알 수 있었다.

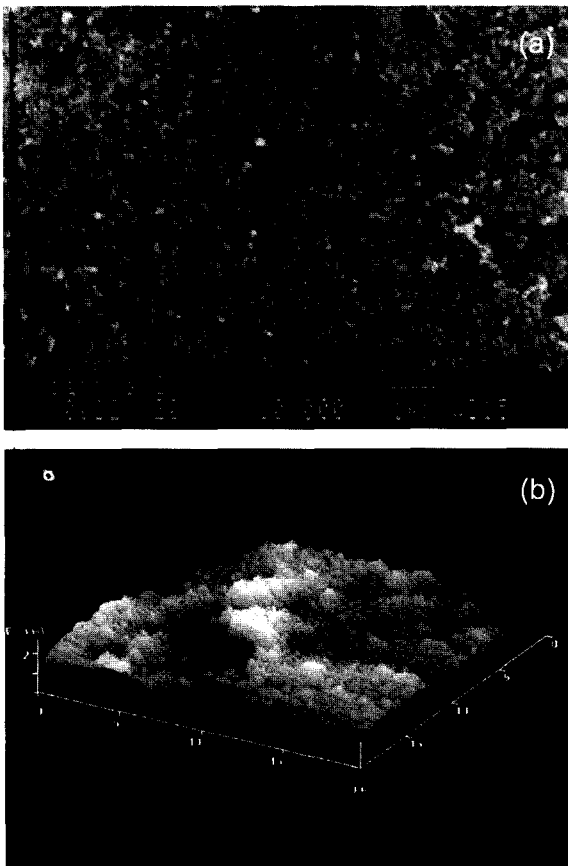


Fig. 4. SEM photograph (a) and AFM image (b) of surface of the electrocatalyst layer in MEA.

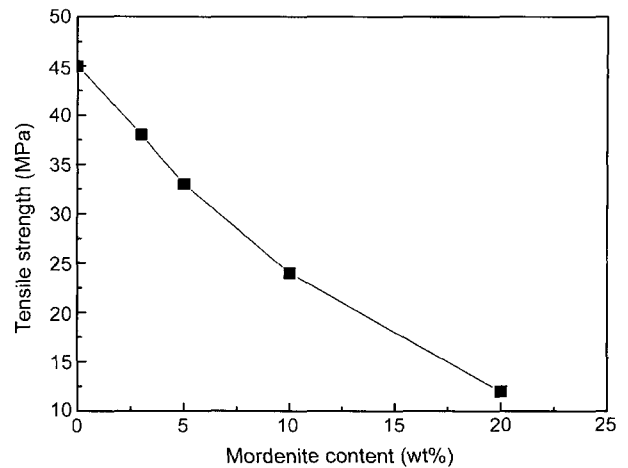


Fig. 5. Tensile strength characteristic of composite membranes as a function of mordenite content.

3.3. 인장 강도 및 proton 전도도 분석

Fig. 5는 mordenite의 함량 변화에 따라 제조한 복합체 막의 인장 강도 변화를 나타낸 것이다. 제조된 복합체 막을 4×1.5 cm의 크기로 제작하여 Instron mechanical testing machine을 이용하여, 하중 속도 2 mm/min으로 측정하였다. Fig. 5의 결과에서, mordenite를 포함하지 않은 단일 막의 경우, 인장 강도의 값은 45 MPa이었다. 그러나, mordenite의 함량이 3 wt%에서 20 wt%로 증가함에 따라 인장 강도의 값은 현저히 감소함을 알 수 있었다. 인장 강도가 작아지게 되면, 복합체 막의 기체 투과성 및 기공 형성 등이 커지고 따라서 복합체 막 형성이 어려운 문제점 등을 가지고 있어 약 50 wt% 이하 정도의 mordenite 함량을 요구하고 있다.⁹⁾ Mordenite의 함량이 증가할수록, 인장 강도가 감소하는 이유는 mordenite 입자들이 나피온 레진이 matrix로 작용하는 것을 방해하기 때문이다. 또한, mordenite와 나피온 레진과의 표면에너지 차이에 기인한 compatibility의 감소로 인하여 기공이 증가하여 인장 강도가 감소한다.¹²⁾ 즉, mordenite의 함량이 증가함에 따라 Nielson의 이론에¹³⁾ 따라 compatibility의 감소로 인한 기공율의 증가로 인장 강도가 감소하는 것이라 사료된다.

Mordenite 함량 변화에 따른 복합체 막의 proton 전도도를 Fig. 6에 나타내었다. 이것은 90°C의 온도에서 복합체 막을 가습하고, 각각의 온도에서 측정된 결과를 나타낸 것이다. Fig. 6의 결과에서, 온도가 낮은 영역에서는 mordenite의 함량이 증가할수록 복합체 막의 proton 전도도가 감소함을 알 수 있었다. 고분자 전해질 막의 proton 전도의 메커니즘은 ionomer 막 내부에서 물을 가지고 있는 이온 기공들과 채널들을 통해 H⁺ 이온들이 이동하는 것에 의해 설명되어질 수 있다.^{15,16)} 즉, 고분자 전해질형 연료전지에 사용되고 있는 퍼플루오르술폰산계 이온 교환막은 막 내부에 이온 cluster가 존재하며, 또한 cluster

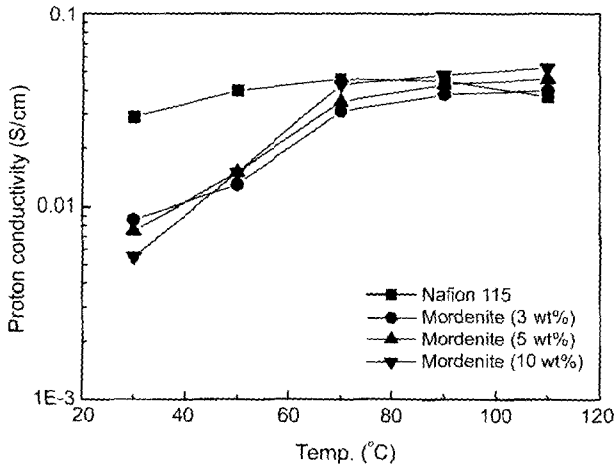


Fig. 6. Changes of proton conductivity of Nafion and composite membranes with various mordenite content as a function of temperature obtained at ambient pressure and with external humidification: (■) Nafion 115, (●) 3 wt% mordenite content, (▲) 5 wt% mordenite content, and (▼) 10 wt% mordenite content.

내부에는 sulfonic acid 그룹(SO_3H^+)들로 둘러싸여 있다. 따라서, sulfonic acid 그룹은 물과 접촉하면 수화되어 $-\text{SO}_3^-$ 와 H^+ 로 분해되고, 극성이 강한 그룹을 형성하여 높은 이온 전도성을 나타내게 된다. 이러한 이유로 인해, mordenite의 함량이 증가함에 따라 막 내부에서 proton 전도의 억제 때문에, mordenite가 함유된 복합체 막의 전도도는 감소하게 된다. 그러나, 온도가 증가함에 따라, 복합체 막의 proton 전도도는 mordenite 함량의 증가와 동반하여 증가함을 보였다. 이러한 결과는 온도가 증가함에 따라 고분자 전해질 막의 탈수 현상이 급속히 진행되어, 결국에는 복합체 막 내부에 분산되어 있는 mordenite의 층상 구조 내에 존재하고 있는 수분에 의해 막의 전도도가 유지되기 때문이라 생각된다. 고분자 전해질형 연료전지용 고분자 전해질 막은 약 90°C 에서부터 탈수가 진행되어 100°C 이상이 되면 연료전지의 전기화학반응에 의해 생성된 자체의 물에 의해서 막의 수분 유지를 할 수 없게 되어 proton 전도도가 급격히 감소한다.¹⁵⁾ 그러므로, 복합체 막 내부에 분산되어 있는 mordenite의 함량이 증가할수록 층간에 존재할 수 있는 수분의 양이 많아지게 되어 고온에서도 높은 proton 전도도를 유지하게 된다. 따라서, mordenite의 함량이 10 wt%일 때, 100°C 이상의 고온에서 복합체 막의 proton 전도도가 가장 높은 값을 보임을 알 수 있었다.

3.4. 단위 전지 성능 측정

Fig. 7(a)와 (b)는 상용되고 있는 나피온 고분자 전해질 막과 mordenite 함량 변화에 따른 복합체 막의 단위 전지

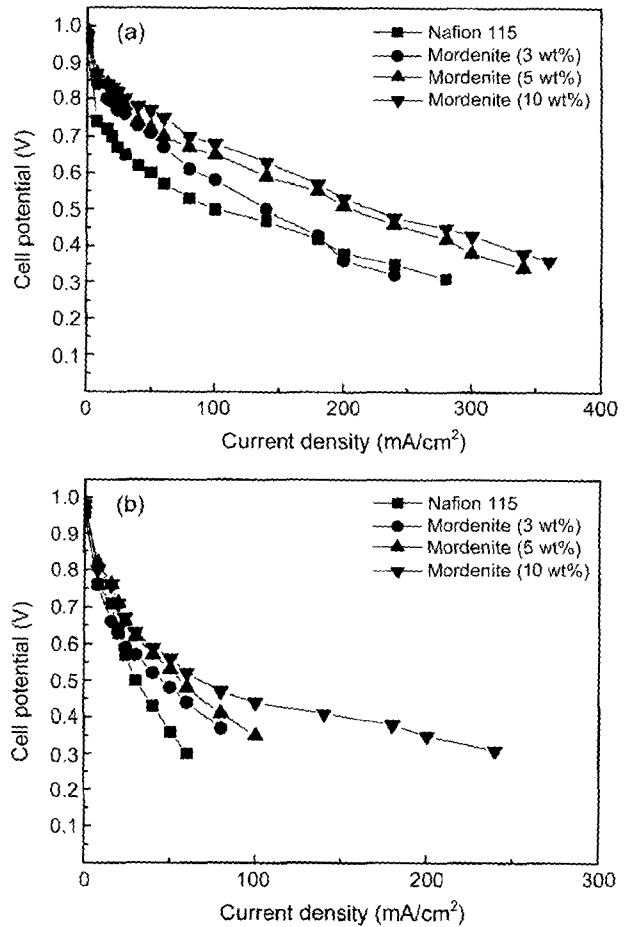


Fig. 7. Performance of single cells using Nafion and composite membranes with various mordenite content measured at ambient pressure and under 90°C humidification conditions of H_2/O_2 reactant gases for (a) 110°C , (b) 130°C , respectively: (■) Nafion 115, (●) 3 wt% mordenite content, (▲) 5 wt% mordenite content, and (▼) 10 wt% mordenite content.

전압과 전류 밀도와와의 관계를 비교하여 나타낸 결과이다. 반응 기체인 수소와 산소는 유량 조절기를 통해 가습기에 공급되고 가습기에서 수증기와 포화 상태로 단위 전지에 도입되었다. 온도는 수소와 산소 각각 90°C 를 유지하였으며, 전지 작동 온도를 $110\text{--}130^\circ\text{C}$ 의 범위로 변화하였으며 압력은 1기압으로 유지하였다. Fig. 7(a)와 (b)의 결과로부터 저전류 밀도 영역에서는 mordenite 함량에 따라 단위 전지 성능 차이는 크지 않았다. 그러나, 고전류 밀도 영역에서는 mordenite 함량이 증가함에 따라 단위 전지 성능도 증가하였다. 저전류 밀도 영역에서는 고분자 전해질 막의 proton 전도도는 활성화 분극(Activation polarization)과 전극 촉매의 표면 활성이 중요한 요인이지만, 고전류 밀도 영역에서는 옴 분극(Ohmic polarization)이 중요한 요인이 된다. 즉, 이러한 옴 분극에 영향을 주는 인자

로느, 확산층과 촉매층 사이의 접촉 저항 문제, 고분자 전해질 막의 저항, 가습 여부 등이 있다.¹⁷⁾ 그러므로, 고전류 밀도 영역에서 저전류 밀도 영역에서 보다 단위 전지 성능 차이를 보인다고 생각된다. 100°C 이상의 고온으로 온도가 증가함에 따라, mordenite 함량이 10 wt%일 때, 다른 조성의 복합체 막보다 전 영역에 걸쳐 더 높은 성능을 보임을 알 수 있었다. 이러한 결과는 10 wt%의 mordenite가 분산되어 있는 복합체 막의 proton 전도 속도가 다른 조성의 복합체 막보다 더 빠르게 일어났기 때문이다. 즉, 고분자 막 내부에 존재하는 물 함유량과 proton 전도 속도의 관점에서 살펴보면 10 wt%의 mordenite를 함유하고 있는 복합체 막 내부에 존재하는 물 함유량이 다른 조성의 복합체 막 경우와 비교해서 더 많이 존재하고 있다는 것을 의미한다. 이렇게 증가된 물은 복합체 막 내부에 분산되어 있는 mordenite의 존재에 의한 것이라 생각된다. 따라서, 단위 전지의 작동 온도가 증가함에 따라 고분자 막의 탈수도 급격히 진행되어 proton 전도도가 감소하지만 복합체 막 내부에 분산되어 있는 mordenite 층간에 존재하고 있는 층간수의 탈수 속도는 더 느리게 진행되어, 복합체 막의 수분을 유지하여 막의 proton 전도도를 유지하게 된다. 다시 말하면 연료전지의 전기화학반응에 의해 공기극에서 생성된 물은 역확산(Back diffusion)에 의해 복합체 막 내부로 이동하게 되고 따라서 복합체 막 내부에 분산되어 있는 mordenite의 층상 구조내에 위치하여 층간수로 존재하게 되며 결국 복합체 막의 수분 유지를 가능하게 하여 막의 proton 전도도를 유지하게 되는 것이다.

4. 결 론

피플루오르실포닐 플로라이드 나피온 레진과 흡습성 및 이온 교환 성질을 가지는 zeolite의 한 종류인 mordenite를 이용하여 고분자 전해질형 연료전지용 고분자 복합체 막을 제조하여 조성 변화에 따른 물리적 특성과 proton 전도도 및 단위 전지 성능 측정 등을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Mordenite 함량 변화에 따른 복합체 막 내부에 분산되어 있는 Si와 Al의 분산도를 조사한 결과, 복합체 막 내부에 분산되어 있는 mordenite 함량이 증가함에 따라 Si와 Al의 분산도 역시 증가함을 나타내었다.

2. Mordenite 함량 변화에 따른 인장 강도를 관찰한 결과, Nielson의 법칙에 따라 복합체 막 내부에 분산되어 있는 mordenite 함량이 증가할수록, 인장 강도는 감소하였다.

3. 온도를 상온에서부터 110°C까지 승온하면서 mordenite 함량 변화에 따른 proton 전도도를 조사한 결과 저온 영역에서는 mordenite 함량이 증가함에 따라 proton 전도도가 감소함을 나타내었다. 그러나, 고온 영역에서는 mordenite의 느린 탈수 속도로 인하여, 10 wt% mordenite를 함유한

고분자 복합체 막이 가장 높은 proton 전도도를 나타내었다.

4. 100°C 이상의 고온 작동 조건에서 조성 변화에 따른 단위 전지 성능 측정 결과 10 wt%의 mordenite가 분산되어 있는 복합체 막이 전 영역에 걸쳐 가장 높은 성능을 나타내었다.

5. 이상의 결과를 바탕으로 본 연구에서 제조한, mordenite가 분산된 복합체 막은 100°C 이상의 고온에서 작동하는 고분자 전해질형 연료전지의 전해질 막으로서 사용하기에 적합함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실사업(2000-N-NL-01-C-034)과 산업자원부 대체에너지사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. Larminie and A. Dicks, "Fuel Cell System Explained," John Wiley & Sons Ltd, England (2000).
2. K. Kordesch and G. Simader, "Fuel Cell and their Applications," VCH, Weinheim, Germany (1996).
3. A. J. Appleby, "Fuel Cell Technology and Innovation," *J. Power Sources*, **37** [1] 223-39 (1992).
4. W. Teagan, J. Bentley, and B. Barnett, "Cost Reductions of Fuel Cell for Transport Applications : Fuel Processing Options," *J. Power Sources*, **71** [1] 80-5 (1998).
5. B. Hammer, O. H. Nielsen, and J. K. Norskov, "Structure Sensitivity in Adsorption CO Interaction with Stepped and Reconstructed Pt Surfaces," *Catal. Lett.*, **46** [1-2] 31-5 (1997).
6. R. Lanniello, V. M. Schmit, U. Stimming, J. Stumper, and A. Wallau, "CO Adsorption and Oxidation on Pt and Pt-Ru Alloys : Dependence on Substrate Composition," *Electrochim. Acta*, **39** [11-12] 1863-69 (1994).
7. P. Costamagna, C. Yang, A. B. Bocarsly, and S. Srinivasan, "Nafion 115/Zirconium Phosphate Composite Membrane for Operation of PEMFCs above 100°C," *Electrochim. Acta*, **47** [7] 1023-33 (2002).
8. K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, "Silicon Oxide Nafion Composite Membrane for Proton-exchange Membrane Fuel Cell Operation at 80-140°C," *J. Electrochem. Soc.*, **149** [3] A256-61 (2002).
9. B. Drzaj and S. Pejovnik, "Zeolites : Synthesis, Structure, Technology and Application," Elsevier Sci., Publishing Co. Inc., New York, 119-54 (1985).
10. M.-J. Lee, J.-H. Cho, H.-K. Huh, and B.-H. Choi, "Studies on Synthesis of X-type Zeolite from the Natural Mordenite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [12] 1570-76 (1994).
11. Y. J. Yoo, C. H. Cho, H. S. Kim, Y. S. Ahn, M. H. Han, and G. E. Jang, "Fabrication of Honeycomb Adsorbents by Using the Ceramic Paper and Adsorption Characteristics of VOC," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [11] 1035-41 (2002).

12. R. Nawang, I. D. Danjaji, U. S. Ishiaku, H. Ismail, and Z. A. M. Ishak, "Mechanical Properties of Sago Starch-filled Linear Low Density Polyethylene(LLDPE) Composites," *Polymer Test.*, **20** [2] 167-72 (2001).
13. L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymer and Composites," *Monsanto Company*, **2** 450-30 (1974).
14. J. Kerres and N. Nicoloso, "Ceramic/Polymer Composite Membrane," *WO 00/77080* (2000).
15. J. J. Sumner, S. E. Creager, J. J. Ma, and D. D. Desmarteau, "Proton Conductivity in Nafion[®] 117 and in a Novel Bis [(perfluoroalkyl)sulfonyl] Imide Ionomer Membrane," *J. Electrochem. Soc.*, **145** [1] 107-10 (1998).
16. Y. Sone, P. Ekdunge, and D. Simonsson, "Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-electrode AC Impedance Method," *J. Electrochem. Soc.*, **143** [4] 1254-59 (1996).
17. D. L. Wood, J. S. Yi, and T. V. Nguyen, "Effect of Direct Liquid Water Injection and Interdigitated Flow Field on the Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Electrochim. Acta*, **43** [24] 3795-809 (1998).