

Proton Nanochannels을 포함하고 있는 PEM을 이용한 PEMFC

문종근, 김도윤, 김태희, 박권필, 조규진
화학공학과 나노기술센터 순천대학교

PEMFC using PEM with Proton Nanochannels

Jonggeon Moon, Doyoun Kim, Taehee Kim, Kwon-pil Park, Gyoujin Cho,
Dept. of Chem. Eng and Nanotechnology Center Sunchon National University

서론

석탄, 석유, 천연가스 등과 같은 화석원료는 주된 환경오염 (NO_x , CO , VOCs , SO_x)의 요인으로서 영향을 미치고 있으며 그에 따른 응용기술 또한 한계점에 이르며 지난 20세기는 에너지 생산의 신기술 개발을 향한 새로운 전환 시기로 간주되어 지고 있다.

따라서 21세기에 들어선 차세대 무공해 동력원으로서 연료전지 기술이 세계 각국의 비상한 관심을 끌고 있다. 특히 연료로 수소와 메탄올 사용하는 PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)와 DMFC (Direct Membrane Fuel Cell) 등이 새롭고 획기적인 대안으로서 활발히 연구되고 있는데, 특히 전류 밀도가 높은 기존의 군사용이나 우주선, 수송 차량 동력원 등으로 활용된 특수용도 연료전지와 수와트 급(a few watts)의 소형 및 휴대용 (portable systems) 연료전지가 급속히 병행 응용 되어지고 있다. 더욱이 높은 효율을 갖는 PEMFC 수행은 고분자 전해질 막의 높은 이온전도도, 기계적 강도, 화학적 안정성에 매우 민감하게 의존한다는 사실이 여러 연구 결과들로부터 보고 되어지고 있다³.

본 연구에서는 고분자 전해질 막 속의 효과적인 이온 운송에 대한 나노 채널을 설계함으로써 고성능의 PEMFC를 수행하는데 목표를 두고 있다 (Fig 1).

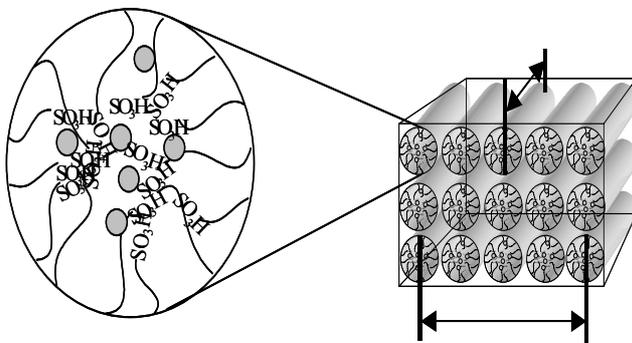


Fig 1. Schematic illustration of cylindrically arranged ionic nanochannels in PEM

이론

현재 상용화되고 있는 고분자 전해질 막의 이온전도도의 경로를 살펴보게 되면 고분자 전해질 막의 말단에 존재한 술폰산기가 수화되어 미셀 형태의 미세상 분리된 구조를 이루게 된다. 여기서 플로오르화된 탄소사슬은 소수성을 나타나게 되며 수화된 술폰산기는 이온클러스터의 친수기를 나타나게 된다. 이렇게 미세상 분리된 고분자막이 이온전도도를 나타내기 위해서는 친수기와 친수기를 연결해야하며, 다리역할을 할 수 있는 물분자가 있어야만 이온전도도를 띠게 된다. 따라서 높은 이온전도도를 나타내기 위해서는 충분한 물이 존재되어야만 한다. 또한 이온클러스터들이 고분자전해질 막 내에서 3차원적으로 불규칙하게 배열되어 있어 이온클러스터들을 연결하면 아주 긴 거리가 될 것이며 이로 인해 이온은 긴

경로를 통하여 전도가 된다. 따라서 이온 클러스터들을 3차원적으로 잘 배향된 구조 내에 두게 되면 이온 전도의 이동 경로를 아주 짧게 하여 높은 전도성을 가지는 물질을 제조 할 수가 있으며, 이온클러스터들을 구조 내에 밀집시키므로 효과적으로 이온들을 전달할 수 있는 고분자 막을 제조 할 수가 있을 것이다¹². 본 연구에서는 이러한 이론적 가정 하에 화학적 다른 성질로 인하여 미세상 분리를 일으키는 블록고분자 poly(styrene)-block-poly (ethylene-*ran*-butylene)-block-poly (styrene) (SEBS)를 이용하여 나노 크기의 고분자 전해질 막에 프로톤 이동 통로를 제공하고자 한다.

실험 방법

고분자 전해질 막(polymer electrolyte membrane) 제조 방법에 앞서서, 블록고분자 poly (styrene)-block-poly (ethylene-*ran*-butylene)-block-poly (styrene) (SEBS)의 sulfonation은 기존의 알려진 논문을 참고로 실험하였다(Fig 2)⁴.

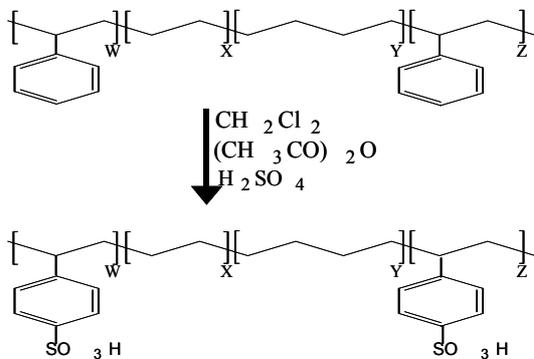


Fig 2. Sulfonation of poly(styrene)-*b*-poly(ethylene-*r*-butylene)-*b*-poly(styrene) (SEBS)

MEA (membrane-electrode assembly) 제작에 요구 되어지는 적절한 두께(0.3mm)의 고분자 전해질 막을 얻고자 잘 건조된 sulfonated SEBS (3g)와 용매 29ml dichloromethane, 6ml 1-propanol 및 15ml tetrahydrofuran (THF)을 250ml 삼각플라스크에 넣고 3일정도 강하게 교반하여 균일하게 분산된 casting 용액을 제조한다. 준비되어진 용액은 상온상태의 자연건조를 위해 10ml syringe를 이용하여 Oven안의 유리 페트리 디쉬 (glass petri dish)에 40ml정도 채워지게 한다. 고분자 전해질 막의 형태적 특성은 사용한 용매 몰의 양과 용매의 증발 속도에 밀접한 영향을 받기 때문에 알루미늄 호일 (Al foil)에 알맞은 작은 구멍을 뚫어 증발 속도를 제어한다. 이러한 조건에서 7일 정도 자연건조 시킨 후 35°C 에서 24시간 동안 더 건조 시킨다⁵. 전극(E-Tech)을 완전히 건조된 4×4cm² 크기의 sulfonated SEBS 고분자 전해질 막 양쪽에 놓은 후 70°C, 100kg/cm² 하에서 3분간 hot-pressing하여 MEA를 제조하였다. 단위전지 시험은 T_{cell}=50°C, T_{anode}=60°C, T_{cathode}=55°C, 1 atm 하에서 수행하였다.

결과 및 고찰

Table.1은 FT-IR 분석을 이용하여 정량한 sulfonation 값과 poly(styrene)-*b*-poly(ethylene-*r*-butylene)-*b*-poly(styrene) (SEBS) sulfonation의 변화에 따른 각각의 이온전도도 값을 보여주고 있다. Sulfonation의 비율이 증감됨에 따라 이온전도도 역시 증가함을 확인 할 수 있다. 한편 수직, 수평 모든 방향으로 같은 이온전도도 값을 나타내는 Nafion과는 달리 sulfonated SEBS membrane은 단지 수직 방향으로만 이온전도도 값을 나타내주고 있다.

Table 1. Asymmetric conductivity of SEBS with various sulfonation

Sulfonation contents	Conductivity of lateral direction	Conductivity of vertical direction
7.6%	too low	1.7×10^{-3}
37%	too low	2.68×10^{-3}
41%	too low	3.71×10^{-3}
45%	too low	1.2×10^{-2}
45.1%	too low	5.2×10^{-2}

Fig. 3은 Nafion, Aldrich로부터 구입한 sulfonated SEBS(s), 및 실험실에서 제조한 sulfonated SEBS(e) 막의 상대습도(RH)따른 이온전도도 값들을 나타내주고 있다. RH가 증가됨에 따라 이온전도도값이 향상되어짐을 알수있는데 이를 통해 이온클러스터들의 수화현상이 막의 이온전도도에 크게 영향을 미침을 증명 할 수 있다. 또한 sulfonated SEBS(e)는 오직 수직방향으로 RH 45%에서 0.015 S/cm의 가장 높은 값을 보여주고 있다.

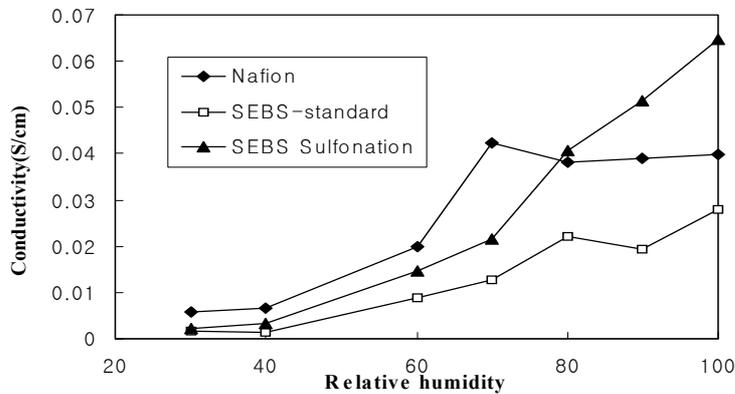


Fig.3 Conductivity of SEBS(e),SEBS(s) and Nafion under relative humidity.

Fig. 4는 단위전지 실험을 통하여 sulfonated SEBS 과 Nafion 막의 성능을 비교 분석한 값이다. 온도 50°C에서 sulfonated SEBS 막은 0.25A (0.4V)를 나타낸 반면 Nafion 막은 0.11A (0.4V)를 나타내 저온에서 SEBS 막이 Nafion 막 보다 우수한 성능을 보이고 있다.

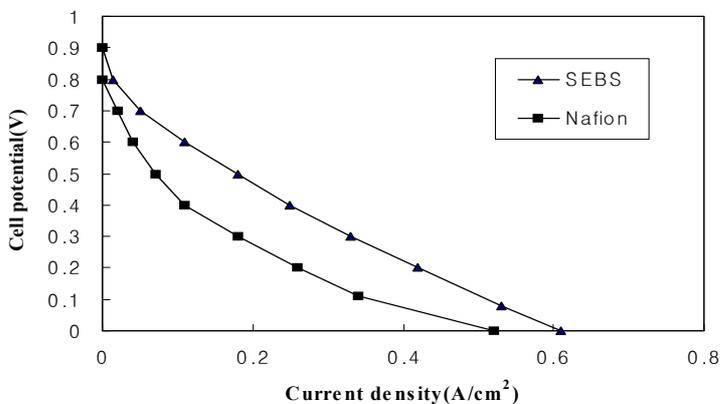


Fig 4. Plot of current density vs cell potential of MEA in PEMFC at 50°C.

Fig. 5는 Sulfonated SEBS를 딥 코팅한 후 얇은 박막을 이용한 AFM 표면 이미지로 분석한 전형적인

평판 구조를 나타내고 있다. 현재 분석된 평판구조는 기판에 수직 방향으로 배열한 것으로 측정되며 그 이유로는 sulfonation에 의해 SEBS와 기판과의 계면 에너지 변화에 유인한 것으로 사료되며, 현재 SAXS 분석을 통해 이를 입증하고자하는 연구를 수행 중이다.

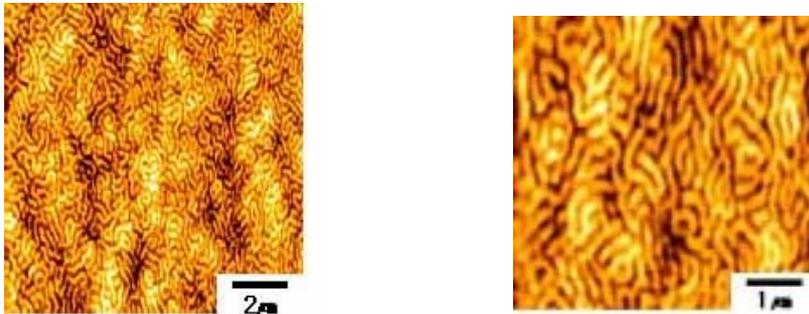


Fig. 5 AFM images of sulfonated SEBS Thin Films

결론

Sulfonated SEBS의 미세상 분리현상을 이용하여 고분자 전해질 막(PEM)을 제조하였으며, sulfonation 비율과 상대습도 증가에 따라 이온전도도 값이 증가됨을 확인 할 수 있었다. 한편 상대습도 45%에서 0.015 S/cm에서 수직 방향으로 높은 이온전도도 값과 낮은 온도에서 단위전지 수행 값이 Nafion 보다 높게 측정됨으로써 향후 낮은 온도의 소형 및 휴대용 연료전지에 적용될 수 있을 것으로 보인다.

참고문헌

1. F.S. Bates, G.H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41** (1990) 525
2. T. Hashimoto, H. Tanaka, H. Hasegawa, *Macromolecules* **18** (1985) 1864
3. Gyoujin Cho, Kwon-pil Park, Jongkwan Jang, Sunggi Jung, Jonggeon Moon and Taehee Kim, *.Electrochem.Com*, **4**, (2002) 336-339
4. Robson F. Storey, Bret J. Chisholm, and Youngkwan Lee, *Polymer Engineering and Science*, **1** (1997) 37.
5. R.F. Storey, D.W. Baugh III, *Polymer*, **41** (2000) 3205-3211
6. A.J. Appleby, E.B. Yeager, *Energy* **11** (1986) 137.
7. P. Costamagna, C. Yang, A.B. Bocarsly, S. Srinivasan, *Electrochimica Acta*, **47** (2002)1023-1033