고온 작동용 고분자 전해질 연료전지
Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell for High Temperature Operation

곽상희, 양태현*, 김창수*, 윤기현**
SKC 중앙연구소 전지개발팀
* 한국에너지기술연구원 연료전지연구센터
** 연세대학교 세라믹공학과

1. 서론

고분자 전해질 연료전지는 수소 이온 교환 특성을 갖는 고분자 막을 전해질로 사용하는 연료전지로서 출력 밀도가 크고 에너지 변환 효율이 높기 때문에 자동차, 휴대용 기기, 전력 생산 등의 분야에 널리 사용하고 있다.[1,2] 이러한 고분자 막을 고온에서 사용하면, 막 내부에 존재하는 물의 증발을 초래하고, 결국, 고분자 막의 이온 전도도는 감소하지만, 연료극의 CO 피독 문제 해결 및 촉매 함량 감소 등의 장점을 수반한다. 따라서, 100 °C 이상의 고온에서 고분자 전해질 연료전지를 작동하고자 하는 연구를 많이 진행하고 있다.[3-5]

본 연구에서는 제올라이트의 일종인 모더나이트를 고분자 막 내부에 분산하여 복합체 막을 제조하고, 온도에 따른 물 흡수량 및 이온 전도 특성 등을 고찰하였으며, 모더나이트 함량 변화 및 작동 온도에 따른 단위 전지 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 perfluorosulfohyl fluoride copolymer resin 과 H^+ 형 모더나이트 분말을 전구체로 사용하여 복합체 막을 제조하였다. 먼저, 약 230 °C 에서 copolymer resin 을 용융한 후, 모더나이트 함량을 3, 5, 10, 20 wt.% 무게비로 변화하였다. Copolymer resin 과 모더나이트 혼합 성형체를 200 °C, 6 metric tons 압력으로 2 분간 열간 가압하여, 약 100 μm 두께를 가지는 복합체 막을 제조하였다. 또한, 복합체 전해질 막의 이온 전도도는 impedance/gain-phase analyzer 와 electrochemical interface 를 연결 이용하여 60 mHz ~ 6 MHz 주파수 범위에서 측정하였다. 모더나이트를 분산한 복합체 막의 단위 전지 성능 측정에서, 반응 기체로서 수소와 산소를 이용하여 가습기 온도를 90 °C 로 유지하였고, 전지 작동 온도를 80~120 °C 범위로 변화하였으며, 압력은 1 기압을 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1 에 건조와 수화 조건에서 측정한 H^+ 형 모더나이트 분말의 적외선 흡광 분석 결과를 나타내었다. 3700~2700 cm^{-1} 과 1750~1500cm^{-1} 부근에서 흡착 피크 영역을 관찰하였는데, 3400cm^{-1} 부근의 O-H 신축 진동 피크, 2900cm^{-1} 부근의 C-H 신축 진동 피크 등을 확인하였다. 따라서, 적외선 흡광 분석 결과, 수화한 모더나이트 입자 내에 물의 흡착 특성으로 인한 강한 물 흡수 피크를 확인하였다.

다양한 조성으로 제조한 복합체 막의 온도에 따른 이온 전도도 분석 결과를 Fig. 2 에 나타내었다. 복합체 막 내부에 존재하는 모더나이트 함량이 증가함에 따라, 막 내부에서 이온 전도의 억제 때문에, 모더나이트를 분산한 복합체 막의 전도도는 감소하였다. 또한, 모더나이트를 분산하고 있는 복합체 막의 경우, 내부 저항 증가로 인해 이온 전도도가 감소한다. 그러나, 온도가 증가함에 따라, 복합체 막의 이온 전도도는 모더나이트 함량에 의존하였다. 모더나이트 함량이 10 wt.% 일때, 100 °C 이상에서 복합체 막의 이온 전도가 가장 높은 값을 보였다.

Fig. 3 에 10 wt.% 모더나이트 함량을 가진 복합체 막과 모더나이트를 분산하지 않은 단일 고분자 막을 이용하여 제조한 단위 전지 성능을 비교하여 나타내었다. 단위 전지 작동 압력은 1 기압으로 일정하게 유지하고, 90 °C 외부 가습 조건에서 수소와 산소를 반응 기체로 사용하여 측정하였다. 80 °C 전지 작동 온도에서, 모더나이트를 분산하지 않은 단일 고분자 막이 더 높은 성능을 보였으나, 작동 온도가 증가함에 따라 막의 탈수가 진행하여 물 함량이 줄어들어, 이온 전도가 감소하여 성능이 감소하였다. 그러나, 모더나이트를 분산한 복합체 막은 모더나이트 세공 구조 내에 존재하는 수분으로 인하여 단일 고분자 막보다 성능이 더 높음을 알 수 있었다.

4. 결론

모더나이트 분산 고분자 복합체 전해질 막의 조성을 변화하여, 이온 전도 및 단위 전지 특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 온도에 따른 복합체 막의 이온 전도도는, 저온 영역에서 모더나이트 함량이 증가함에 따라 내부 저항 등의 영향으로 감소하였으나, 고온 영역으로 진행함에 따라 10 wt.% 모더나이트 함량을 가진 복합체 막이 가장 우수한 성능을 나타내었다.

2. 작동 온도에 따른 복합체 막의 단위 전지 측정 결과, 고온 영역에서는 반응 기체의 활성이 증가하여 성능이 향상하였으며, 10 wt.% 모더나이트 함량 일 때, 다른 조성보다 높은 값을 보였다.

참고 문헌

1. A. J. Appleby and F. R. Foulkes, Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, p. 11 (1989)

2. P. Colomban, Proton conductors, solids, membranes, and gels-materials and devices, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 294-310 (1992)

3. K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, J. Electrochem. Soc., 149(3), A256 (2002)

4. Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, J. Membrane Sci., 212(1-2), 263 (2003)

5. I. Honma, S. Nomura, and H. Nakajima, J. Membrane Sci., 185(1), 83 (2001)

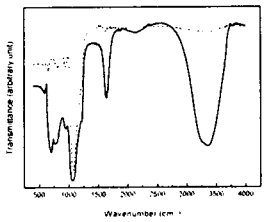

Fig. 1 FT-IR tansmittance spectra of the dry(——) and wet(·····) mordenites.

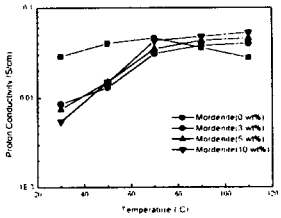

Fig. 2 Changes of proton conductivity for the composite membranes with varying the mordenite content as a function of temperature obtained at 1 atm and external humidification.

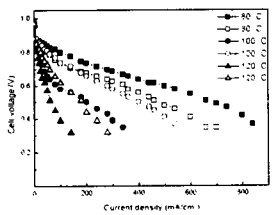

Fig. 3 Comparison of the single cells using normal (closed) and composite membranes (open) with 10 wt.% mordenite as functions of cell temperature.