

고분자 전해질 연료전지용 유기/무기 복합 전해질
Organic / inorganic composite membrane
for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

최성호, 홍현실, 이흥찬, 김유미, 김건
 고려대학교 화학과 전지소재연구소

Abstract

Organic/inorganic hybrid membranes have been prepared and evaluated as polymer electrolytes in a polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). Previously, partially fluorinated poly (arylenether) was synthesized and the polymer was sulfonated by fuming sulfuric acid(30% SO₃). Modification of these polymers with coupling agent and inorganic materials was carried out to prepare membranes. Membranes cast from these materials were investigated in relation to the proton conductivity and weight loss at the room temperature. It was found that these membranes had a higher conductivity of 10⁻² Scm⁻¹ at the room temperature. But inorganic materials have leaked out from the hybrid membrane. If this problem is resolved, organic/inorganic hybrid membranes will become satisfactory Polymer electrolytes for the PEMFC.

1. Introduction

고체고분자 전해질 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell)의 고분자 전해질 막으로 널리 사용되고 있는 Du Pont사의 Nafion은 불화 카본 고분자 기질에 술폰산기가 부착되어 있는 구조이다. 각각은 소수성의 불화 카본과 친수성의 술폰산기이다. 불화 카본은 열적, 화학적으로 안정하고 또한 기계적 강도를 유지한다. 그리고, 술폰산기는 이 고분자 기질에 고정되어 있어 나오지 못하지만 그 내에서는 양성자만을 막을 통하여 자유로이 이동할 수 있게 한다. 즉 전해질막을 통하는 수소이온이 술폰산기에 의하여 전도되며 물에 의하여 그 전도도가 더욱 증가된다. 그러나 현재 상용화 되어있는 Nafion의 가장 큰 단점으로는 불소계 고분자 전해질막을 제조하는데 이용되는 불소 치환 공정으로 인해 제조단가가 높다는 점이다¹⁾. 따라서, 본 연구에서는 열적, 화학적 안정성과 기계적 강도를 가지며 불소보다 가격이 저렴한 새로운 고분자 전해질막을 합성하고, 수소이온 전도도를 향상시키기 위하여 무기질 수소 전도체를 복합 또는 블렌딩 시켰다²⁾. 그리고 고분자 전해질막의 물리적 강도를 증진시키기 위하여 가교제를 첨가하여 그 성능을 평가 하였다³⁻⁴⁾.

2. Experimental

Decafluorobiphenyl과 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphenol을 N,N-Dimethylacetamide에 녹이고 Potassium Carbonate를 가해서 polymerization을 시켰다. 이렇게 하여 얻어진 polymer를 chloroform에 녹인 후 fuming sulfuric acid(30%)를 가하여 술폰화를 시켰다. 생성물은 여러 번 washing 과정을 거친 후 건조되었다.

이렇게 하여 준비된 술폰화된 고분자에 가교제와 무기질, SiO₂ sol을 가하여 유기/무기 복합 전해질을 Casting 하였다.

새롭게 합성된 전해질의 proton conductivity는 IM6라는 Impedance spectroscopy를 이용하여 측정되었고, 전해질 전극 집합체(Membrane Electrode Assembly)를 만들어 Fuel Cell Station을 가동하여 전해질의 성능이 평가되었다.

3. Results and discussion

합성된 유기/무기 복합전해질과 가교제의 반응결과 예상 생성구조는 Fig.1 과 같다. 물리적 강도 증진으로 인한 고온에서의 성능 향상을 위하여 가교제를 첨가하여 술폰화된 고분자를 crosslinking시켰고, proton conductivity가 높은 무기질을 사용하여 술폰화기와 함께 proton을 전도할 수 있도록 double channel을 구성하였다.

Fig.2는 기존의 술폰화된 고분자와 유기/무기 복합 전해질막의 station에서의 작동을 전류-전압 그래프로 나타낸 것이다.

그러나 이 실험에서 사용된 무기질(Silicotungstic acid)이 물에 의해 고분자 전해질로부터 녹아나는 문제점을 발견하였다. 이를 해결하기 위하여 가교제의 무기부분에 SiO₂ sol을 사용하여 silica matrix내에 무기질이 함침되어 있도록 하는 연구가 더 수행되어야 할 것이다.

4. Conclusion

본 연구에 의해 합성된 유기/무기 복합 전해질은 기존의 술폰화된 고분자 전해질 보다 더 향상된 성능을 나타내었다. 그러나 무기질이 고분자 전해질로부터 물에 의해 녹아나는 현상을 완전히 제거하지 못하였다. 이에 관한 문제가 해결된다면 유기/무기 복합 전해질은 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)에서 만족할 만한 전해질로서 사용될 수 있을 것이다.

5. References

- [1] T.E. Springer, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 3513
- [2] B. Baradie, C. Poinignon, et al., J. Power Sources 74 (1998) 8
- [3] H. Nakajima, S. Nomura, T. Sugimoto, S. Nishikawa, and I. Honma, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) 953
- [4] Yong-il Park and Masayuki Nagain J. Electrochem. Soc. 148 (2001) 616

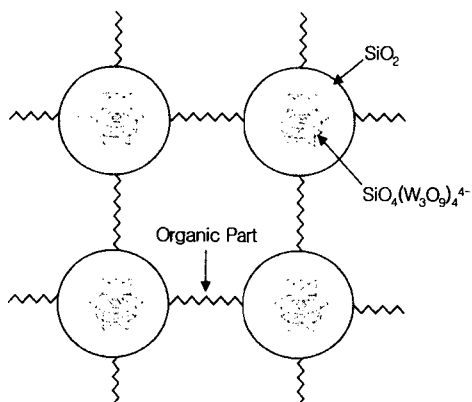


Fig1. A STA is embedded in the silica matrix

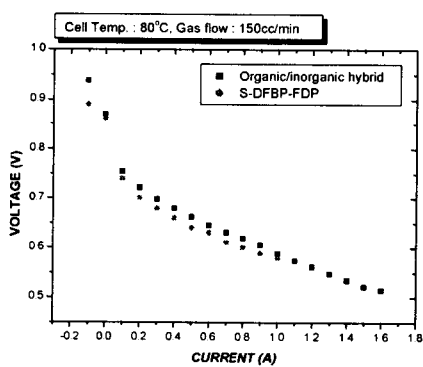


Fig 2 : Cell performance of organic/inorganic hybrid membrane and S-DFBP-FDP
(O_2 humidifier Temp/cell Temp/ H_2 humidifier Temp. = 75/70/80°C and 90/100/95°C)