

몰리브도인산을 이용한 플루오르계 양이온교환막의 개질 및 특성에 관한 연구

장 순호, 한 학수, 이 태희, 조 영일
연세대학교 화학공학과

A Study on Preparation and Characteristics of Modified Fluoro type Cation-exchange Membrane with Molybdophosphoric Acid.

Soon-Ho Jang, Hak-Soo Han, Tae-Hi Lee, Yung-il Joe
Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University

서 론

헤테로폴리산의 일종인 몰리브도인산은 훌륭한 양이온 전도성을 가지고 있는 물질이다. 플루오르계 이온교환막인 나피온 막은 기계적, 열적 안정성 및 화학적 안정성이 우수한 양이온교환막으로 이미 탈염과 가성소다 생산 등에 널리 이용되는 물론 고체 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)에서 전해질로 많이 이용되고 있다.

연료전지용 양이온교환막의 조건으로는 여러 가지가 있지만 가장 우선시 되어야 할 것은 양이온 전도성이라 할 수 있다. 본 실험에서는 플루오르계 이온교환막인 나피온 막의 연료전지용 전해질로서의 성능 향상을 목적으로 금속산인 몰리브도인산을 함침시킨 후 나피온 용액을 사용 고정화한 후 그 특성을 분석, 고찰하였다.

실험 방법

1. 몰리브도인산을 이용한 막의 개질

실험에 사용된 몰리브도인산은 Junsei Chemical사의 $H_3PMO_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 을 200 °C 에서 6 시간 건조하여 무수물 형태로 정량하여 사용하였다. 플루오르계 양이온교환막은 상용막인 Dupont사의 Nafion 117을 사용하였다. 전 처리로서 먼저 막을 질산 50 %용액에서 1 시간 이상 끓인 후 증류수로 다시 끓여서 불순물을 제거한 후 건조하였다. 그 후 50 wt.% 몰리브도인산 수용액에 막을 6 시간 이상 충분히 함침시켰다. 다시 건조시킨 막은 나피온 용액을 표면에 입혀 몰리브도인산을 고정하였다. 제조된 막은 결과적으로 8 시간 동안 80~100 °C에서 1 mbar의 진공 하에서 건조하였다.

2. 제조막의 특성평가

몰리브도인산의 분산상태와 막의 구조 및 균일성을 알아보기 위하여 SEM(Sc-

anning Electron Microscope, JSM 5410LV)과 EDS(Electron Dispersive Spectroscope, JSM 6400) 분석을 행하였다.

3. 막 - 전극 어셈블리제조

제조된 막은 25 °C 증류수에 3 시간 동안 담귀 적절한 수화를 하였고, 전극은 Globe Tech사의 상용전극(Vulcan XC-72 carbon black에 20 wt.% 0.4 mg Pt/cm² 담지)을 사용하였다. 또한 전극내의 반응면적을 증가시키기 위하여 Nafion용액으로 처리하였다. 막 - 전극 어셈블리 제조는 Hot pressing을 이용하여 제조하였는데 이때의 온도는 120 °C 압력은 120 kg/cm²로 고정하여 접합하였다.

4. 막저항 측정

정전압 조건(700 mV)에서 작동중인 단위전지에 Impedance instrument(IM5d, Zahner)의 working, counter, reference electrod를 연결하여 교류 임피던스를 측정하였다. 측정 주파수 범위는 50 MHz~3 KHz 이었으며 측정된 교류 임피던스에 대한 Nyquist diagram을 통해 막저항과 계면 저항을 각각 구하였다.

5. 전류 - 전압 측정

단위전지를 이용한 성능 측정은 반응기체의 유량을 각각 양론비의 1.5로 고정하고 30~90 °C 운전온도와 1 atm의 운전압력에서 행하였다. 단위 전지에서 발생하는 전류와 전압특성을 electronic lode(HP-6050A, Hewlett Packard Co.)를 사용하여 측정하였으며 이를 IBM-PC에 연결하여 출력하였다. Fig. 1에 측정장치의 개요를 나타내었다.

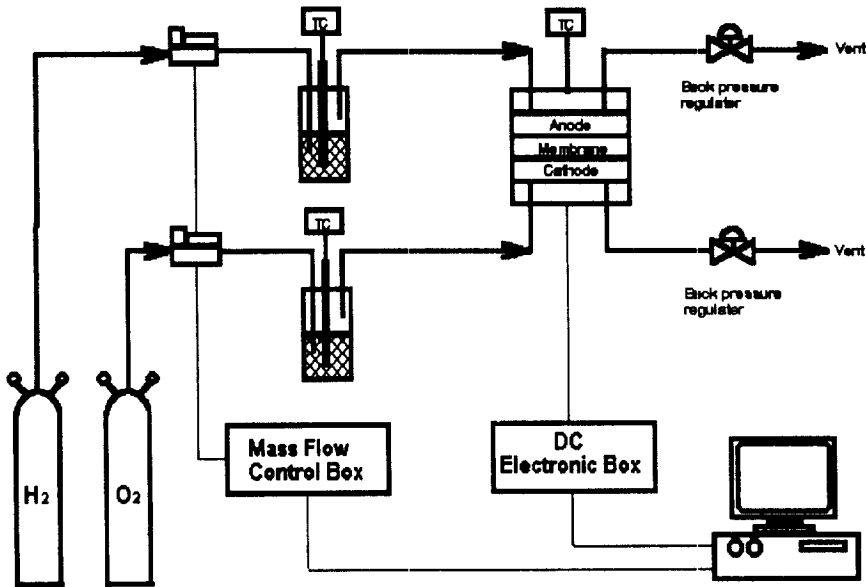


Fig. 1. Schematic diagram of the fuel cell test station(TC : temperature controller).

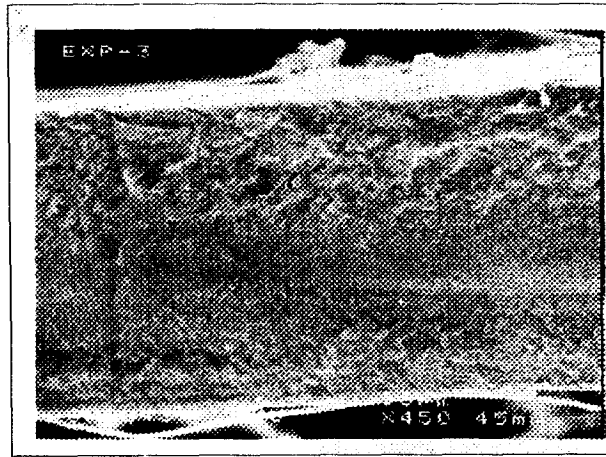


Fig. 2. SEM image of modified Nafion 117

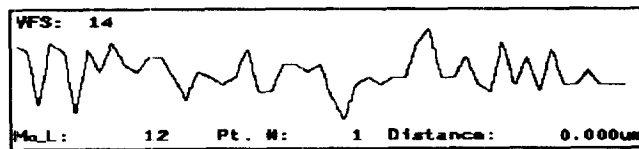


Fig. 3. Molybdenum concentration profile for the cross section of modified Nafion 117

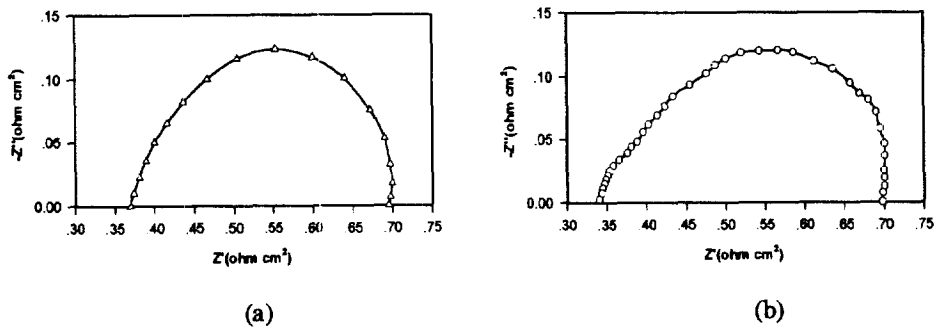


Fig. 4. Complex impedance behavior of a PEMFC with H_2/O_2 and (a) Nafion 117 and (b) Modified Nafion 117 at 50 °C, 1 atm

실험 결과 및 결론

1. 제조막의 특성평가

Fig. 2는 Nafion 117 막을 폴리브도인산으로 개질을 행한 막의 단면을 나타낸 전자 현미경 사진이다. SEM 분석결과 개질 한 막상에 분포된 폴리브도인산 입자는 분자적 수준으로 고분산(high dispersion)되어 있어서 결정입자가 식별되지 않음을 알 수 있다. Fig. 3에는 Fig. 2의 막 단면을 line scattering한 EDS분석 결과를 나타냈다. EDS 분석을 통하여 제조된 막상에 폴리브도인산이 비교적 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있었다.

2. 막저항 측정

Fig. 4은 조작온도 50 °C, 1 기압, 정전압 조건(700 mV)에서 측정한 Nafion 117 막과 개질을 행한 막의 저항을 단위전지 운전 중에 측정한 결과이다. Nafion 117의 막저항이 0.396 Ω이고 개질을 행한 막의 저항 값은 0.326 Ω으로 향상된 값을 나타내고 있으며 계면저항 값은 두 막이 유사한 값을 나타내고 있다.

3. 전류 - 전압 측정

단위전지를 이용한 성능 측정은 반응기체의 유량을 각각 양론비의 1.5로 고정 하고 30~90 °C 운전온도와 1 atm의 운전압력에서 행하였다. 결과적으로 개질 된 막의 성능곡선은 Nafion 117 막의 전류 - 전압 곡선에 비해 다소 차이를 보이고 있다.

이러한 실험 결과는 수소 이온 전도성이 있는 폴리브도인산의 첨가로 개질 된 플루오르계 양이온 교환막이 개질 전의 기계적 특성 등은 그대로 유지하면서 막저항값의 감소 및 전지성능의 일부 향상이 있으므로, 앞으로의 연구를 통해 폴리브도인산 함침량의 조절 및 나피온 용액의 표면 처리방법의 개선 등 제조상의 최적 조건을 찾아야 할 것이다.

참고 문헌

1. McDougall, A. : "Fuel cells", John Wiley & Sons, N.Y. (1976).
2. Staiti, P., Poltarewski, Z., Alderucci, V., Maggio, G., Giordano, N. and Fasulo, A. : *J. of Applied Electrochemistry*, 22, 663(1992).
3. Shimidzu, T., et al. : *Makromol. Chem.*, 178, 1923(1977).
4. Brown, G., Thomas, D., and Selogny, E. : *J. Membrane Biology*, 8, 313(1972).
5. Shimidzu, T. : *Kobunshi*, 32, 78(1983).
6. Fuller, T. F. and Newman, J. : *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1332(1992).
7. Guiver M D, Croteau S, Hazlett J D, Kutowy O. : "*Brit Polym J*", 23, 29(1990).
8. Peng Z H, Nguyen Q T, Neel J. : "*Makromol Chem.*", 190, 437(1989).
9. 이태희, 조영일, 강안수, 신창섭 : "고분자 전해질막 연료전지의 전극 및 이온교환막에 관한 연구", 한국과학재단 연구보고서(I) (1994).