

전자빔 그래프팅기술로 제조된 FEP 및 ETFE 고분자 전해질막에 대한 DMFC의 성능비교

박대엽, 이동화, 권용길, 한도홍*
영남대학교 디스플레이화학공학부
(dhhan@ynu.ac.kr)

Comparison of DMFC performances using FEP and ETFE polymer electrolyte membranes manufactured by EB radiation grafting technology

Dae Yeob Park, Dong Hwa Lee, Yong Kil Kwon, Do Hung Han*
School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University
(dhhan@ynu.ac.kr)

서론

DMFC는 고분자 전해질 막을 전해질로 사용하는 PEMFC와 동일하며, 단지 사용되어지는 연료가 수소가 아니라 메탄올을 직접 연료로 사용한다는 차이점이 있다. DMFC의 원리는 고분자 전해질을 사이에 두고 양전극에서 각각 메탄올 산화반응과 산소의 환원반응이 일어나며, 반응 결과 생성되는 수소이온이 고분자 전해질을 통해 anode에서 cathode 쪽으로 이동하고, 동시에 전자는 외부 전기회로로 이동하여 기전력을 발생한다. 연료전지용 멤브레인의 제작에 널리 사용되고 있는 불소계 고분자 PTFE(polytetrafluoroethylen), FEP(Poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene)), ETFE(poly ethyleneterafluoroethylene)는 C-F의 결합구조를 가지며 화학적 불활성, 열적 안정성, 전기적 성질 그리고 내후성 등의 특성을 가지고 있어 고분자 전해질막의 제조 시 기본 재료로 사용될 수 있다.

본 연구에서는 전자빔을 이용하여 불소계 고분자인 FEP 및 ETFE 필름상에 스티렌모노머(styrene monomer)의 그래프팅시킨 후, 설폰화 반응에 의해 ETFE고분자 사슬에 그래프팅된 스티렌모노머상에 술폰기(SO₃H)도입하였고, 최종적으로 수화반응에 의해 수소이온이 전달될 수 있는 연료전지용 멤브레인을 제조하였다. 제조된 연료전지용 멤브레인을 DMFC에 적용하여 여러 조건에서 전기적 성능을 비교하였다.

실험

Poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) (FEP) 필름은 미국 Dupont에서 생산되는 상업용 필름(125 μ m)을 사용하였고 Poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) (ETFE) 필름은 일본 아사히초자에서 생산되는 필름(100N)을 사용하였다. 전자빔의 발생장치는 러시아 Budker 핵물리 연구소에서 제작된 것으로 전자빔에너지 0.7Mev, 최대 빔 전류 35mA, 출력이 25kW인 고전압 전자빔 가속기이다.

전자빔으로 고분자상에 그래프팅시키는 방법은 동시조사법과 전조사법이 주로 이용되고 있는데, 본 연구에서는 동시조사법을 이용하여 실험을 수행하였다. 전극제조시 사용된 carbon paper는 SGL CARBON GROUP(germany)로부터 구입하였고 Pt촉매는 carbon을 담체로 하여 40wt% Pt가 담지된 제품(E-tek, USA)을 사용하였다. Pt를 carbon paper(3.127cmx3.127cm)에 부착하기 위해 5% nafion 에멀전(nafion perfluorinated ion exchange resin, Aldrich, USA)을 사용하였고 용액을 희석시키기 위해서 시약급 Isopropyl alcohol(IPA: DUKSAN PHARMACEUTICAL CO., South Korea)를 사용하였다. 제조된 FEP, ETFE 고분자 전해질막을 사용하여 전해질-전극 접합체(MEA)를 구성하기위해서 carbon paper 단위 면적기준으로 Pt의 양은 0.4 mg/cm²으로 도포하기위해서는 우선 Pt/C 1g 당 IPA 100ml를 초음파를 이용하여 혼합하고 동시에 5% Nafion 용액 1g IPA 5g을 혼합한 후 이들 두 용액을 다시 초음파로 혼합한 용액을 사용하여 조금씩 carbon paper 상에 골고루 도포하고 건조한다. Pt촉매가 도포된 carbon paper를 개질된 FEP, ETFE필름에 부착하기 위해서 5% Nafion 용액을 IPA에 적절히 희석시킨 용액을 다시 Pt촉매표면에 도포하면서 건조시킨다. DMFC 장치는 액체연료인 메탄올(4wt%)을 미량펌프로 일정한속도로 anode쪽으로 공급하고 동시에 산소는 압력조절기를 통하여 cathode쪽으로 공급한다. 두 유체는 1/8" 스텐레스튜브를 코일형태로 감아서 제조된 예열기를 거쳐서 일정한 온도로 예열되어 연료전지로 들어간다. 연료전기 내부 압력은 전지 출구 쪽에 장착된 MFR(산소)와 미량펌프(메탄올)에서 연료주입량 및 산소주입구 앞에 달린 압력조절기를 사용하여 압력계를 통하여 각각 조절하였다. 연료전지에서 발생하는 기전력은 부하저항을 가변시키면서 전압과 전류를 측정하여 계산하였다.

결과

스티렌모노머를 필름상에 그래프팅시킨 후 술폰화반응이 수행된 멤브레인으로 구성된 연료전지 셀온도가 25 $^{\circ}$ C, 60 $^{\circ}$ C, 80 $^{\circ}$ C에서 발생하는 기전력의 변화를 Fig.1, 2, 3에 나타내었다. Fig.5, 6에서는 스티렌모노머 그래프팅율에 따른 황농도구배를 나타내고 있다. FEP는 45%정도의 그래프팅율에서 높고 피름 내부 까지 일정하게 술폰기(SO₃H)가 침투되어 들어가 있는 반면 ETFE는 82%정도의 그래프팅율에서 술폰기(SO₃H)가 필름 내부까지 침투되는 것을 보인다. Fig.1, 2, 3에서 보듯이 온도가 올라갈수록 ETFE와 FEP 필름 모두 기전력이 올라가는 것을 볼 수 있다. 25 $^{\circ}$ C일 때 전류밀도(current density)가 5~7mA/cm² 범위에서 최대기전력을 내고 60 $^{\circ}$ C, 80 $^{\circ}$ C로 올라갈수록 최대 기전력을 내는 전류밀도가 높은 값으로 이동하고 최대 기전력 또한 증가하는 는 경향을 보인다. 80 $^{\circ}$ C에서 ETFE 필름은 전류밀도 값이 높을수록 기전력도 높아지나 FEP 멤브레인은 전류밀도가 6mA/cm²이후로 기전력이 일정한 것을 볼 수 있으며, 최대 기전력에서의 전류밀도 또한 ETFE보다 낮은 값을 보인다. 5 Ω 부하저항에서 온도에 따라 발생하는 기전력의 변화를 Fig.4에서

나타내었다. 25℃일 때는 기전력이 FEP가 제일 낮고 ETFE에서는 그래프팅율이 73.99%일때가 100.31%보다 높았다. 60℃의 셀온도에서는 FEP가 ETFE보다 기전력이 약간 증대하나 80℃ 일 때는 ETFE가 FEP보다 더 높은 기전력을 낸다. Fig.1, 2에서 두 필름을 비교해보면 높은 전류밀도 쪽으로 갈수록 전압 값이 비슷한 경향으로 감소하는 것을 보이나 Fig.3에서는 FEP필름이 ETFE필름에 비해 높은 전류밀도로 갈수록 전압 값이 급하게 감소한다. 이상의 결과로부터 ETFE 멤브레인은 25℃와 80℃에서는 FEP필름에 비해 전기적 특성이 우수하다고 판단된다.

참고문헌

- 1) C. A. Sperati, Fluorocarbon polymers, In: I. I. Rubin (Editor), "FEP fluorocarbon resin, Handbook of plastic materials and technology", Wiley Interscience, NY, 1990, p. 93.
- 2) J. Chen, M. Asano, T. Yamaki, M. Yoshida, J. Membr. Sci. 2005, 38, 256.
- 3) T. Yamaki, K. Kobayashi, M. Asano, H. Kubota, M. Yoshida, Polymer 2004, 45, 6569.
- 4) Y. J. Schmidt, K. Simbeck, G. G. Scherer, A. Chapiro, J. Membr. Sci. 1996, 118, 231.
- 5) B. Gupta, F. N. Buchi, G. G. Scherer, A. Chapiro, J. Membr. Sci. 1996, 118, 231.
- 6) J. Chen, M. Asano, T. Yamaki, M. Yoshida, J. Membr. Sci. 2006, 269, 194.
- 7) R. C. T. Slade, J. R. Varcoe, Solid state Ionics 2005, 176, 585.
- 8) J. Chen, M. Asano, T. Yamaki, M. Yoshida, J. Membr. Sci. 2005, 256, 38.
- 9) B. Guta, F. N. Buchi, G. G. Scherer, Solid State Ionics 1993, 61, 213.

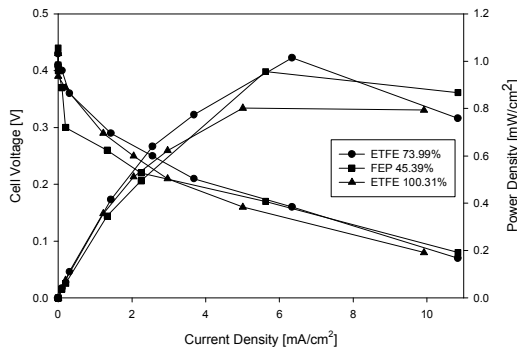


Fig.1 polarization curves and power density curves of single cell at 25C.

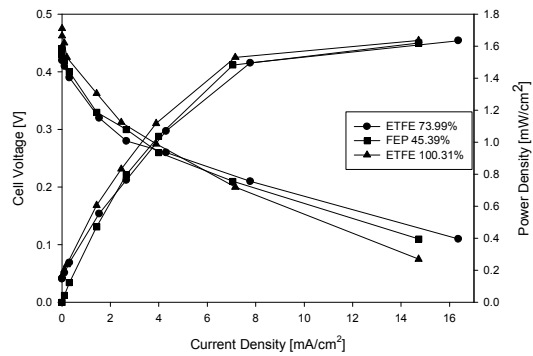


Fig.2 polarization curves and power density curves of single cell at 60 C.

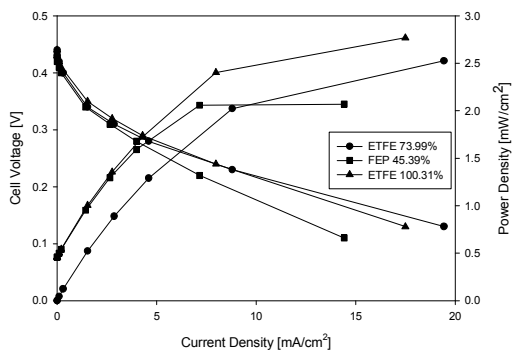


Fig.3 polarization curves and power density curves of single cell at 80 C.

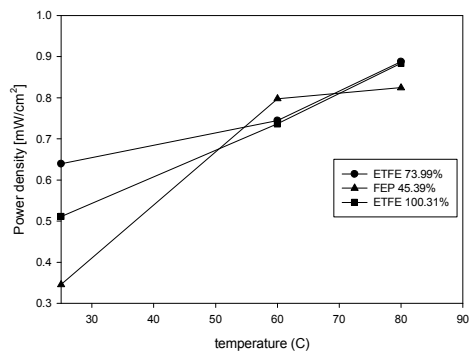


Fig.4 Power Density Verses Cell temperature under 5 ohm of load

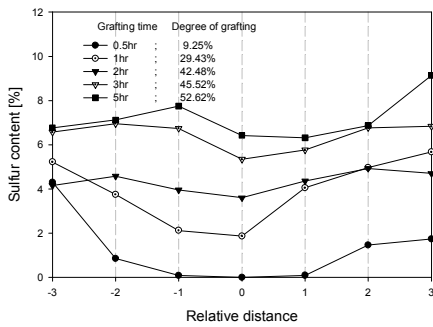


Fig. 5 Sulfur profiles across FEP film sulfonated after grafting at 60°C and 50kGy.

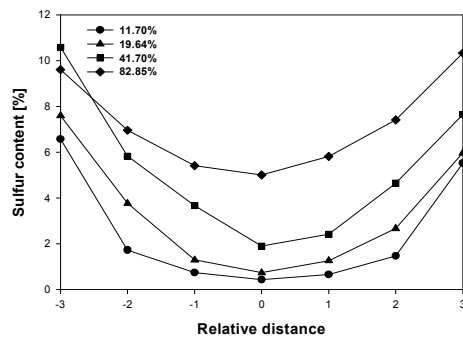


Fig. 6 Sulfur profiles across ETFE film sulfonated after grafting