수소연료전지에 사용 가능한 숯폰화된 고분자 나노구조체

DOI: 10.3938/PhIT.20.017

박문정·김성연

Nanostructured Sulfonated Block Copolymers for Fuel Cell Applications

Moon Jeong PARK and Sung Yeon KIM

Proton exchange fuel cells (PEFCs) have the potential to provide power for a variety of applications ranging from electronic devices to transportation vehicles. A major challenge toward economically viable PEFCs is to find an electrolyte that is both durable and easily passes protons at elevated temperature to vanish carbon monoxide (CO) poisoning of the platinum catalyst at electrodes. We have investigated anhydrous proton-conducting membranes, formed by incorporating ionic liquids into synthetic sulfonated block copolymer electrolytes, for high temperature PEFCs. The resulting membranes are transparent, flexible, and thermally stable up to 180 °C. The increases in the sulfonation level of copolymers (proton supplier) and the concentration of the ionic liquid (proton mediator) produce an overall increase in conductivity. Morphology effects were studied by x-ray scattering and electron microscopy. Compared with membranes having discrete ionic domains (including Nafion® 117), the nanostructured membranes revealed over an order of magnitude increase in conductivity with the highest conductivity of 0.045 S/cm obtained at 165 °C.

서론

현재 전 세계적으로 에너지 소비는 크게 두 가지 종류로 나뉘어져 있다. 고정식 전력이 전기적으로 얻어지고는 있지만 여전히 대부분의 운송수단은 석유화학을 통해 얻어진 에너지를

저자약력

박문정 교수는 서울대학교에서 고분자 화학 전공으로 박사학위를 취득하였고 (2000-2006), UC Berkeley 박사후 연구원 과정(2006-2009) 후 2009년부터 현재까지 포항공과대학교 화학과에서 교수로 재직 중이다. 연구분야는 수소연료전지 전해질 및 이차전지 전극재료/전해질 합성과 이를 이용한 전기자동차에 대한 응용 등이다. (moonpark@postech.ac.kr)

김성연은 현재 포항공과대학교 박사과정 중에 있다.

사용하고 있기 때문에 전기적으로 구동될 수 있는 운송수단 시스템을 개발하는 것은 오염 가스 분출에 따른 많은 사회적 문제를 해결할 수 있다는 측면에서 절실히 요구되고 있다. 만약 석유화학에 의존하고 있는 운송수단의 전력 공급을 수소연료전지로 대체할 수 있다면 전 세계에서 사용하고 있는 석유 소비량 중 하루 160만 리터 가까이 줄일 수 있게 된다. 특히 최근의 고유가 현상은 과거의 초단기적 유가급등 현상과는 달리 지속적인 수요 증가와 공급 여력의 감소에 따른 것으로 향후 이러한 고유가 현상은 지속될 것으로 전망되고 있다.

수소연료전지는 수소와 산소가 가지고 있는 화학 에너지를 화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 발전장치로서, 부산물의 대부분이 수분이며 질소 산화물과 이산화탄소 등의 공해배출요인이 거의 없는 무공해 에너지활용 기술이다. 따라서 수소연료전지는 차세대 동력원으로서 세계적으로 많은 관심을 받고 있다. 또한 이는 고온 연소를 포함하지 않는 전기 화학반응에 의한 것이며, 내연기관에서와 같은 엔진 대신 전기모터를 사용하기 때문에 저소음성이며 에너지 효율이 60~80% 정도로 기존의 가솔린에 비해 3배 이상의 높은 효율을 보이는 경제적인 미래 에너지라고 할 수 있겠다. 많은 연구개발이 직접 메탄을 연료전지에 관해 수행되어 왔으나 메탄올은 석유에서 얻어지기 때문에 화석연료 사용의 한계를 벗어날 수 없으므로 궁극적으로 수소를 직접 연료로 사용하는 수소 연료전지가 바람직하다 하겠다. 그림 1은 연료전지 자동차의 개념도를 보여주고 있다.^[1]

하지만 연료전지 자동차가 실용화될 수 있는 “수소 에너지 시대”가 오는 시점이 2030년으로 전망되고 있다는 사실에서 알 수 있듯이, 연료전지가 실용화되기 위해서는 해결해야 할 문제가 많이 남아 있다. 이는 연료전지를 구성하는 각 요소들의 성능과 효율이 아직까지는 기대되는 수준에 미치지 못하고 있어 경제성이 떨어지기 때문이다. 현재까지 개발된 수소연료전지의 경우 고온에서 고분자 전해질막이 변형되어 수소 전도성이 낮아지기 때문에 공급 가스에 수증기를 포함시킴과 동시에, 연료전지의 작동 온도를 통상 70 내지 80 °C로 낮게 제어하고 있다. 하지만 최근 들어 심각한 내구성 문제를 야기하는

REFERENCES

- [1] <http://www.fuelcelltoday.com/reference/image-bank/Schematics/PEMFC-schematic>.

Fig. 1. Schematic Illustrations of Fuel Cell Vehicle and Fuel Cell Stack.

백금전극 일산화탄소 피독현상, 열과 물 관리 시스템의 복잡함과 같은 이슈를 해결하기 위해서 작동온도를 높이는 방향으로 수소연료전지 시스템 개발이 이루어지고 있으며, 전극에서의 효과적인 Redox 반응을 유도할 수 있는 120 °C 이상의 작동온도가 필수적이라고 여겨지고 있다. 하지만 미국 듀폰사의 나피온(Nafion®), 아사히 초자의 Flemion과 같은 상용화된 전해질막은 80 °C 미만의 저온에서는 효과적으로 작동하지만, 100 °C 이상의 고온에서 전도도가 저하되고 비용이 높은 치명적인 단점을 보이고 있다. 이에 본 연구진은 120 °C 이상의 고온 및 무가습 환경 하에서 높은 수소전도도를 보이는 새로운 고분자 물질을 개발하였고 이 시스템을 소개하고자 한다.^[2]

술폰화된 고분자/이온성 액체 나노구조체

무수/고온 환경 하에서 작동가능한 고분자 전해질 물질을 개발하기 위한 노력의 일환으로 본 연구진은 최근 다양한 종류의 이온성 액체를 술폰화된 블록공중합체(poly(styrene-b-methylbutylene, S_nMB_m) 전해질에 탐지시켜 무가습 환경에서도 수소이온을 전도할 수 있도록 하였다. 그림 2는 자기조립성질을 보이는 술폰화된 블록공중합체의 합성 과정을 보여주고 있다.^[3]

고온 연료전지 시스템의 120 °C 이상의 작동온도는 물의 끓는점보다 높으므로 무가습 조건이 반드시 필요하며 때문에 높은 끓는점, 비휘발성 특성을 갖는 이온성 액체가 물을 대체할 수 있는 이상적인 수소전도체일 것이라고 판단된다. 따라서 본 연구에서는 높은 열적 안정성을 보이는 알킬 이미다졸륨염(imidazolium)을 사용하였으며 흥미롭게도 고분자의 분자량, 탐침시키는 이온성 액체의 종류 및 상대적 함량에 따라 수 나노미터 크기의 다양한 나노구조체가 형성된다는 사실을 발견하였다. 그림 3은 이미다졸륨-메탄술폰산 염을 S_nMB_m 블록공중합체에 탐지시켰을 때 관측되는 다양한 나노 구조의 예를 보여준다.^[2]

술폰화된 고분자의 분자량, 술폰화도, 이온성 액체의 종류 및 탐지 정도를 달리하여 전도도와 상관관계를 규명하였고, 그 결과 165 °C의 고온에서 세계 최고의 수준인 0.045 S/cm의 높은 전도도를 보이는 나노구조체를 합성할 수 있었다. 이

Fig. 2. Synthesis of Sulfonated Block Copolymers.

Fig. 3. Cross-sectional TEM images of ionic liquid incorporated block copolymer electrolytes; hexagonal cylinder, hexagonally perforated lamellae, and lamellar structures. The ionic domains were darkened by RuO₄ staining and the scale bars represent 50 nm.

는 같은 온도에서 최대 0.014 S/cm의 전도도를 보이는 Nafion의 3배에 해당하는 값이며 미국 에너지관리국(DOE)이 정한 수소연료전지 전해질의 개발목표(습도 25 % 환경, 120 °C 이상의 온도에서 작동 가능, 2010년)를 훨씬 웃도는 결과이다.

무가습환경에서 이렇게 높은 전도도를 얻을 수 있었던 이유는 재미있게도 수소이온 전도성 고분자(PSS)와 비전도성 고분자(PMB)를 공유결합으로 연결시킴으로써 열역학적 상분리를 일으켰고 이온성 액체가 이러한 열역학적 상분리를 상대적으로 가속시키면서 10 nm 미만의 나노구조를 형성시켰기 때문이다.^[4] 즉, 고분자 전해질막에 비전도성 고분자가 존재하는 것은 수소이온의 전도에 직접적으로 도움을 주지 않지만 나노구조체를 형성할 수 있는 열역학적 인자를 유도함으로써 자연스럽게 수소가 통과하는 '지름길'을 만들어줄 뿐만 아니라 소수성을 유지하며 높은 기계적 강도를 유지시키는 역할도 하게

REFERENCES

- [2] S. Y. Kim, S. Kim, N. P. Balsara and M. J. Park, Nature Communications **1**, 88 (2010).
- [3] M. J. Park and N. P. Balsara, Macromolecules **41**, 3678 (2008).
- [4] S. Y. Kim, A. Jackson, N. P. Balsara and M. J. Park, Macromolecules **43**, 8128 (2010).

Fig. 4. The proton transfer from $-SO_3H$ sites of S_nMB_m to anions of the ionic liquid occur by the conversion of hydrogen bond into covalent bond. The solid arrow and dashed arrow indicate the movement of electron and proton, respectively. The conductivities of S_nMB_m membranes, S_n membranes, and Nafion 117 are shown as a function of the amount of absorbed IL per sulphonic acid group (λ) at 165 °C under anhydrous conditions.

되는 것이다. 그림 4에 나타난 바와 같이, 정렬된 구조를 갖지 못하는 술폰화된 폴리스티렌(Sn)에 이온성 액체를 같은 양 탐지시킨 고분자 전해질 막의 수소 전도도와 비교했을 때, 나노구조를 갖는 술폰화된 블록공중합체-이온성 액체 고분자 전해질 막의 전도도가 무려 10배 이상이나 높음을 알 수 있다. 파란색 음영으로 나타난 부분은 나노구조가 없는 고분자의 전도도를, 빨간색 음영으로 나타난 부분은 나노구조가 있는 블록공중합체 전해질 막의 전도도를 보여주고 있다. 이러한 경향은 화학적 구조에 국한되지 않는다는 사실을 나피온의 데이터를 첨가함으로써 알 수 있었다.^[2]

참고로 현재 상용화된 고분자 전해질 막인 Nafion®은 축쇄 말단에 술폰산기를 가지는 구조로 이러한 고분자는 불규칙공중합체(random copolymer)라 일컬어지며 술폰화된 결사슬의 불규칙적인 위치 때문에 무질서한 모폴로지를 가지고 있다. 이 경우 무작위적으로 조직화된 다양한 길이의 이온 전도 통로를 가지고 있기 때문에 각각 별개로 흩어진 이온-전도상의 도메인은 전하 이동 효율이 상당히 떨어지는 것으로 사료된다. 그림 5는 나피온의 화학적 구조 및 통상적으로 알려진 내부 구조를 보여주고 있다.^[5]

따라서 본 연구진이 개발한 유연하고 내구성이 좋은 이 고분자 전해질/이온성 액체 나노구조체 물질은 이온성 액체의 농도를 증가하거나 고분자를 변화시키는 것만으로도 기능을 자유자재로 조절할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 탄소와 수소로만 이루어진 물질로서 Nafion®에 비해 생산비용도 10배 정도 절감할 수 있어 향후 많은 발전 가능성이 있다고 여겨진다.

맺음말

본 기고에서는 수소 에너지 시대를 열기 위해서 반드시 필

Fig. 5. Molecular structure of Nafion and schematic illustrations indicating the existence of irregularly located ionic clusters in Nafion.

요한 수소 연료전지 중 고온 연료전지에 활용 가능한 술폰화된 고분자 전해질/이온성 액체 나노구조체에 관해 알아보았다. 이러한 술폰화된 고분자는 가역적인 이온교환반응을 할 수 있기 때문에 연료 전지뿐만 아니라 나노캐리어와 같은 다양한 분야에 활용이 가능하다. 특히 이러한 물질을 합성하고 분석하는 기술은 궁극적으로 높은 에너지 밀도를 갖는 물질을 개발해 전원용량이나 안정성과 같은 전지 성능을 향상시켜 줄 수 있다는 점에서 산업적으로 활용할 수 있을 뿐만 아니라 학문적으로 전자 이동 메커니즘 및 안정성을 규명할 수 있다는 점에서 그 의미가 크다고 하겠다. 본 연구진이 목표로 삼고 있는 연료전지자동차는 기존의 자동차 기술 범위를 뛰어넘어 화학, 전기, 에너지, 환경, 신소재 등 광범위한 기술융합제품이다. 현재 일반 승용차는 가솔린 차량이 주종을 이루고 있지만, 2011년 이후에는 하이브리드 자동차의 본격 생산에 들어갈 것이며, 2015년 이후 본격적인 연료전지 자동차 시장이 형성될 것으로 예상하고 있다. 석유자원 고갈 등에 대비하고 친환경적인 연료전지자동차의 상용화를 앞당기기 위해서는 고분자 전해질형 연료전지의 스택 재료의 성능을 향상시키기 위한 지름길인 저가습, 고온 작동가능한 새로운 개념의 고분자 전해질막의 개발이 절실하게 필요하며 때문에 본 연구진의 연구결과가 앞으로 연구활성화에 크게 기여할 것으로 기대한다.

REFERENCES

- [5] K. A. Mauritz, R. F. Storey and C. K. Jones, in *Multiphase Polymer Materials: Blends, Ionomers, and Interpenetrating Networks*, eds. L. A. Utracki and R. A. Weiss, ACS Symp. Ser. No. 395 (American Chemical Society, Washington, DC, 1989), p. 401-417.