

환원 - 함침법에 의한 Pt+Ru/Nafion[®] 막의 특성 연구A study on characteristics of Pt+Ru/Nafion membrane by
Impregnation-Reduction Method

정은하*, 정두환, 조성용, 백동현, 신동열, 김혁년**, 김성현*
한국에너지기술연구원, LG 화학기술연구원**, 고려대학교*

1. 서론

직접 메탄올 연료전지(DMFC: Direct Methanol Fuel Cell)는 개질기(reformer) 없이 메탄올을 연료로 하여 전기를 발생시키는 이상적인 연료 전지 시스템으로 환경오염과 에너지 고갈문제를 해결할 수 있는 신 에너지원으로 연구가 활발히 진행중이다. 간단한 전기 화학적 장치임에 불구하고 상용화가 어려운 이유는 메탄올이 연료극에서 쉽게 산화되어 대부분은 CO₂가 되지만, 일부는 전해질로 사용되는 Nafion[®]막을 통해 수화된 메탄올 상태로 이동하여 공기극에서 직접 산화반응이 일어나기 때문에 mixed potential effect이 나타나며, 연료의 손실 및 산소의 환원 반응을 저해함으로써 전지의 성능을 저하시킨 하다는 것으로 알려져 있다[1]. DMFC의 성능 향상을 위해서는 methanol crossover를 방지하는 연구와 이의 메카니즘 규명이 필수적이다.

본 연구에서는 methanol crossover감소와 직접메탄올연료전지 성능 향상을 위해 Takenaka-Torikae법[2]을 응용한 환원-함침법(I-R method)[3]을 이용하여 Pt+Ru를 혼합하여 함침 농도변화에 따른 Pt+Ru복합 전해질 막을 제조하였다. 자체 제작된 메탄올 투과도 측정 장치를 이용하여 메탄올 투과도를 측정하였으며 frequency-response analyzer (Solartron SI 1260, Impedance/Gain-phase analyzer)와 potentiostat(Solartron SI 1287, Electrochemical interface)를 사용하여 four-probe method로 수소이온 전도도를 측정하였고, FT-IR분석을 이용하여 Pt+Ru/Nafion[®]의 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

환원-함침 전 전해질 막으로는 DuPont사의 Nafion[®]115를 사용하였으며, 환원-함침에 사용된 시료는 Aldrich사의 Pt(NH₃)₄Cl₂와 Ru(NH₃)₄Cl₃ 혼합하여 사용하였다. Ru(NH₃)₄Cl₃는 Alfa사의 RuCl₃를 NH₄OH에 이온교환 시켜 제조하였다. 환원-함침 전 전해질 막의 유기물과 불순물 등을 제거하기 위하여 H₂O₂ 용액에 처리하였고, 이 막을 Na⁺ 형태로 바꾸기 위하여 0.5M NaCl 수용액에 1시간 가열 후 증류수에 6시간 이상 유지하였다. Pt(NH₃)₄Cl₂은 증류수에 녹이고 Ru(NH₃)₄Cl₃는 암모니아 수용액 상태로 사용하였다. 막의 한쪽 면에만 함침 하기 위하여 Na⁺ 형태의 환원-함침 전 전해질 막을 셀 사이에 위에서 혼합 함침수 (Pt(NH₃)₄Cl₂ 30mℓ, Ru(NH₃)₄Cl₃ 30mℓ) 60mℓ를 1시간 함침 하였다. 함침이 진행되는 동안

pH13인 NaBH_4 환원제는 50°C 로 예열하였다. 합침이 끝난 후에 혼합 합침수를 셀에서 완전히 제거고, 합침된 Pt+Ru는 pH13인 NaBH_4 환원제로 사용한 알칼리 용액에서 50°C 로 유지하고 환원은 2시간 동안 실시하였다. pH13을 보정하기 위해 NaOH 1M을 사용하였으며, 합침-환원단계가 끝난 후 Na^+ 형태의 막을 H^+ 로 바꾸기 위하여 1M H_2SO_4 에 1시간 동안 가열 후 증류수에 보관하였다. 복합전해질 막은 0.6mM, 1.2mM, 2mM, 4mM로 Pt+Ru 합침 농도를 변화하여 제조하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 합침 농도 변화에 따른 복합 전해질 막의 수소이온 전도도를 나타낸 것이다. Nafion[®]115내에 합침된 Pt+Ru의 농도가 증가할수록 수소이온 전도도는 감소하는 것을 볼 수 있다. Nafion[®] 115내에 Pt+Ru합침 농도가 증가함에 따라 수소이온 전도도가 감소하는 것은 무기물이 첨가되는 양이 증가될수록 고분자 내에 존재하는 자유부피(free volume)의 감소로 인하여 고분자 사슬의 움직임(mobility)이 감소하여 순수한 Nafion[®] 115보다 수소이온 전도도가 감소하게 되는 것으로 보여진다. Fig. 2는 합침 농도 변화에 따른 복합 전해질 막의 메탄올 투과도를 나타낸 것이다. 합침된 Pt+Ru의 농도가 증가할수록 메탄올 투과도는 감소하는 것을 볼 수 있다. Nafion[®]115내에 합침된 Pt+Ru 농도가 증가할수록 메탄올 투과도가 감소하는 것은 무기물이 첨가되는 양이 증가할수록 고분자내의 친화성을 저하시켜 ion cluster 형성을 방해하고 ion cluster 크기를 작게 하므로 메탄올 투과가 감소하게 되는 것으로 보여진다. Fig. 3은 합침농도 증가에 따른 FT-IR 분석이다. 파장 범위는 $550\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 으로 하였다. 1620 cm^{-1} 에서는 물분자의 진동(vibration), 1202 cm^{-1} 에서는 Nafion backbone에 결합된 CF_2 -의 진동(vibration), 1140 cm^{-1} 에서는 -C-O-C-결합의 진동(vibration), 1054 cm^{-1} 에서는 Nafion[®] side chain에 결합된 SO_3 -의 진동(vibration), 960 cm^{-1} 에서는 Nafion[®]의 side chain의 진동(vibration), 802 cm^{-1} (C-S) vibration, 624 cm^{-1} , 575 cm^{-1} 에서는 약한 CF_2 결합의 진동(vibration) Wavenumber의 특성 peak를 나타낸다. 합침 농도 변화에 따라 FT-IR peak의 위치는 변화하지 않았다. Nafion[®]115내에 합침된 Pt+Ru의 농도가 증가하여도 Peak의 위치 변화가 없다는 것은 Pt+Ru가 합침되어도 functional group(SO_3H)에는 영향을 미치지 않았다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 환원-합침법(I-R method)]을 이용하여 Nafion[®]115 내에 Pt+Ru를 혼합하여 합침 농도변화에 따른 직접 메탄올 연료전지용 Pt+Ru복합 전해질 막을 제조하였다. 메탄올 투과도는 Nafion[®]115 내에 Pt+Ru 합침 농도가 증가함에 따라 메탄올 투과도는 감소하였다. four-probe method로 측정된 수소이온 전도도는 Nafion[®]115 내에 합침 농도증가에 따라 수소이온 전도도는 감소하였다. FT-IR 분석을 통해 알 수 있듯이 Nafion[®]115내에 합침된 Pt+Ru의 농도가 증가할지라도 functional group(SO_3H)에는 변화가 없었다.

그림 1,2,3]

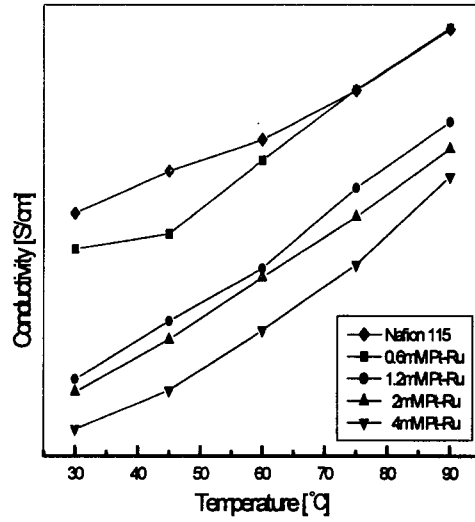


Fig. 1. 함침 농도 변화에 따른 수소이온 전도도(왼쪽)

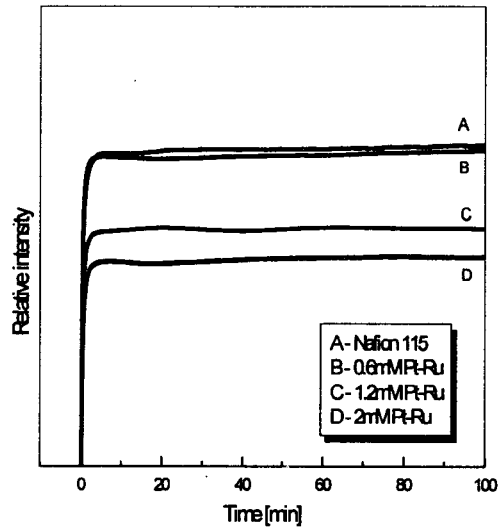


Fig. 2. 함침 농도변화에 따른 메탄올 투과도(오른쪽)

]

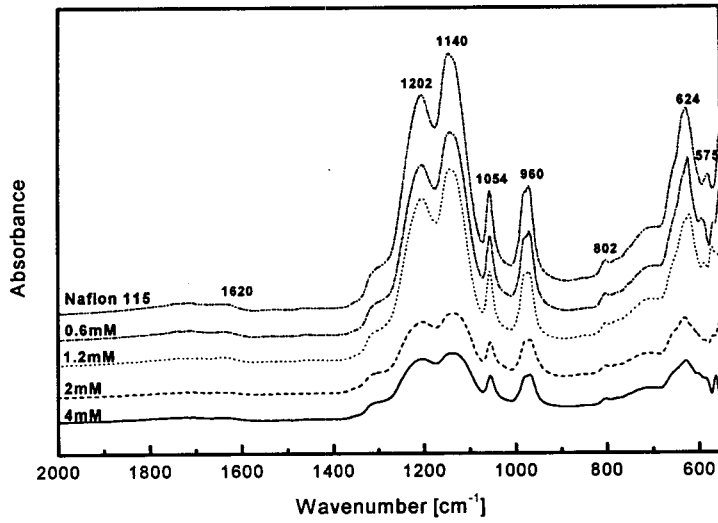


Fig. 3. 함침 농도에 따른 FT-IR

참고 문헌

- [1] Thomas A. Zawodzinski, Jr., Charles Derouin, Susan Radzinski, Ruth
- [2] Takenaka, H. and Torikai, E Japan Patent 5,538,934(1980)
- [3] Raymond Liu, J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No.1, January