

초임계 함침법을 이용한 PEMFC용 Pt/Nafion 자가습막의 제조 연구

신우균¹⁾, 김화용²⁾

Preparation of Pt impregnated Nafion self-humidifying membranes for PEMFC using supercritical CO₂

Woogyun Synn, Hwayong Kim*

Key words : PEMFC, self-humidifying membrane, supercritical CO₂, Pt

Abstract : Pt/Nafion self-humidifying membranes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) were synthesized via supercritical-impregnation methods. The Nafion 112 membranes were impregnated with Pt(II)(acetylacetonate)₂ from a supercritical carbon dioxide (scCO₂) solution at 80 °C and 30 MPa. After the impregnation, the pressure decreased slowly by releasing CO₂. And the Pt-impregnated Nafion membrane was converted Pt deposited Nafion membrane by reducing agent, sodium borohydride (NaBH₄) with various concentrations under 50 °C and 2 hours.

The prepared Pt-impregnated Nafion (Pt/Nafion) composite membrane were investigated by Electron Probe Micro analysis (EPMA) and X-ray Diffraction analysis (XRD) which showed distribution of Pt particle and Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) which revealed morphology of surface of Pt/Nafion composite membrane. The performance of the Pt/Nafion 112 membranes was examined in PEMFC as self-humidifying membranes using purpose-built equipment.

subscrip

PEMFC : Polymer Electrolyte Membrane Fuel cells

MEA : Membrane-Electrolyte Assembly

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel cells, 이하 PEMFC라고 함)는 알코올이나 수소 등의 화학연료를 전기에너지로 직접 바꾸는 전기화학적 에너지 변환장치로 기존 내연기관에 비해 높은 에너지 변환 효율을 갖고 있으며 유독 물질을 전혀 배출하지 않는 장점을 가지고 있다. 특히 고분자 전해질 연료전지는 다른 형태의 연료전지에 비하여 출력 밀도가 높고 100 °C 미만의 온도에서 작동할 수 있으며 구조가 간단하고 뛰어난 내구성을 가지고 있다는 장점이 있다.¹⁻³⁾ PEMFC 내의 고분자 전해질이 이온 전도도를 유지하기 위해 일정 수준의 수분을 전해질 내에서 함유하고 있어야 하는데 70 °C 이상의 고온조건에서 PEMFC를 구동할 경우 전해질 내의 수분이 증발하면서 이온전

도도가 떨어지고 성능 역시 급격히 감소하는 현상이 발생한다.³⁾ 이러한 이유 때문에 일반적으로 PEMFC 구동할 때 외부 system 에 습기를 설치하여 구동시키는 것이 일반적인 경우이다. 하지만 이러한 외부 습기는 물을 증기화하기 위하여 에너지를 가해야 하기 때문에 연료전지 전체 시스템의 에너지효율을 저하시키고, 시스템 및 장치를 복잡하게 만들게 된다. 이러한 현상을 개선하기 위해서 많은 그룹에서 연구하였는데 그중 와타나베 그룹에서 자가-습막에 대한 아이디어를 제시하였다.⁴⁻⁶⁾

자가-습막은 연료전지용 전해질에 백금 촉매를 분산시켜 양극(연료극, 산화극)에서 투과되는 수소와 산소 기체들이 백금 촉매에서 반응하여 국부적으로 물을 생성시켜 전해질의 수분을 유지시킨다는 아이디어이다. 일반적으로 백금촉매를 Nafion 막에 함침시키기 위한 용매로 일반적인 유기 용매(ex 물, 알코올)를 사용하는데

1) 서울대학교

E-mail : spiegel4@hanmail.net

Tel : (02)880-1880 Fax : (02)888-6695

2) 서울대학교

E-mail : hwayonk@snu.ac.kr

Tel : (02)880-7406 Fax : (02)888-6695

이러한 유기 용매를 사용할 경우 함침량을 쉽게 조절할 수 없으며, 함침량 또한 제한적이다. 이러한 점들을 개선하기 위해 우리는 초임계 이산화탄소를 함침용매로 사용하여 Pt/Nafion 112 자가-가습막을 제조하였다. 초임계 유체는 임계점 이상의 조건에서 존재하는 유체로 일반적인 유기용매와는 구별되는 특징들을 가지고 있다. 일반적으로 액체에 가까운 밀도와 기체에 가까운 점성도와 분산력을 가지고 있으며, 압력을 변화시켜 밀도를 조절할 수 있다는 특징을 가지고 있다. 특히 초임계이산화탄소의 경우 비교적 가격이 저렴하고 인체에 무해, 불활성이기 때문에 기존의 유기용매의 대체 용매로 많은 관심을 받고 있다.⁷⁻¹⁰⁾

이번 연구에서는 초임계 이산화탄소를 이용한 초함침-함침방법을 사용하여 PEMFC용 자가-가습막을 제작하였다. 일반적으로 사용되는 고분자 전해질인 Nafion 112 막 내부에 Pt precursor인 Pt₂(acac)를 초임계 이산화탄소에 녹여 함침시킨 후 이를 화학적 환원제를 사용하여 Pt precursor를 Pt로 환원하여 Pt/Nafion 자가-가습막을 제조하였다. 먼저 FT-IR분석을 통하여 자가-가습막내에 함침된 백금을 통하여 Nafion 막내부에 물이 생성되었음을 확인할 수 있었다. 그리고 Pt/Nafion 자가-가습막은 SEM EDS XRD EPMA 등의 분석 방법을 통하여 morphology를 관찰하고, 함침된 백금의 양과 생성된 입자의 크기를 관찰할 수 있었다. 그리고 제작한 Pt/Nafion 막을 PEMFC에 전해질로 적용하고 무-가습조건에서 구동시켜 자가-가습막으로서의 성능을 test하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료

Dupont사에서 나온 Nafion 112 막은 다음과 같은 전처리 과정을 거친 후에 사용하였다. 먼저 80 °C 온도에서 10 wt% 과산화수소 용액을 사용하여 1시간동안 세척하고 남아 있는 과산화수소 용액을 제거하기 위해 초순수에서 Nafion 막을 씻어 내었다. 그리고 10 wt% 황산 수용액에 1시간동안 담가 Nafion 막을 Na⁺형태에서 H⁺형태로 치환한 후 다시 초순수를 사용하여 남아 있는 황산용액을 세척하였다. 함침시킬 Pt 전구체로 플래티넘 아세틸아세토네이트(Platinum(II) acetylacetonate, Pt₂(acac), 98% STREM CHEMICALS)을 선택하였고, 이를 환원시키기 위해 소듐 보로하이드드(Sodium borohydride, NaBH₄, JUNSEI)를 물에 녹인 환원제를 사용하였다. 이산화탄소는 대한 가스에서 공급하는 순도 99.99% 인 이산화탄소 초임계 함침 실험을 위한 용매로 사용하였다.

2.2 초임계 함침 실험

함침 실험은 30 ml 용량의 SUS316 반응기를 사용하여 진행하였다. 이산화탄소는 가압펌프(Max-pro Technologies Inc. Model DLE75-1)을 통하여 공급하였다. Nafion 112 막을 5 cm * 5 cm 크기로 잘라 2 mg의 Pt₂(acac)와 함께 반응기에 넣

고, 80 °C 온도로 유지하고 반응기에 이산화탄소를 200 bar 까지 주입하여 초임계 상태에서 전구체가 녹아 함침이 되도록 유도하였다. 4 시간동안 함침공정이 끝난 뒤에는 반응기를 상온에서 냉각시키고, 반응기에 남아 있는 이산화탄소를 천천히 배출시킨 후, 전구체가 함침된 Nafion 112 막을 회수하였다.

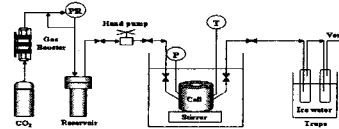


Fig. 2.1 Scheme of supercritical impregnation apparatus

2.3 환원 실험

백금 전구체가 함침된 Nafion 112막은 Sodium borohydride (NaBH₄)가 녹은 환원제를 사용하여 50 °C 온도에서 2시간동안 환원시켜 Pt/Nafion 을 제조하였다. 환원과정이 끝난 Pt/Nafion 112 막은 80 °C 온도의 초순수와 황산용액에 각각 1시간동안 담가 남아있는 잔여물들을 제거하였다.

2.4 가습막의 분석

제작한 Pt/Nafion 112 막 내부에서 물이 생성되는지의 여부를 확인하기 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR, Jasco Model FT-IR 200) 분석기기를 사용하였다. Pt/Nafion 전해질막의 양쪽 면에 수소 기체와 산소 기체가 동시에 접촉할 수 있도록 고정시킨 후 양쪽에 0.1 bar의 압력의 수소와 산소 가해준 채로 24동안 유지하였다. 그리고 이와 비교하기 위해 24동안 건조시킨 Pt/Nafion 112 막을 함께 FT-IR로 분석함으로써 물의 생성 여부를 판별하였다. 그리고 Field Emission-Scanning Electron Microscope (FE-SEM, JSM-6700F)와 Atomic Force Microscope (AFM, NS3A)분석기기를 사용하여 제작한 Pt/Nafion 112 막의 표면을 관찰하였다. Pt/Nafion 112 막에 함침된 Pt 입자의 상대적 함침량과 단면상에서의 Pt 분포는 Electron Probe Micro Analyzer (EPMA, JXA-8900R)를 사용하여 측정하였다. 함침된 Pt 입자의 크기를 측정하기 위해서 X-ray Diffractometer (XRD, M18XHF-SRA) 분석기기를 사용하였다. 얻어진 XRD 데이터는 드보이-של러 식(2.1)에 대입하여 백금입자 사이즈를 구할 수 있었다.

$$D_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{B_{hkl} \cos \theta} \quad (2.1)$$

2.5 연료전지 성능 실험

Membrane-Electrolyte Assembly(MEA)는 제조한 Pt/Nafion 112 막 및 일반 Nafion 112 막과 E-TEK 사에서 구입한 상용 Pt/C 20 wt% 전극을 125 °C 에서 1.5 bar 의 압력으로 2분 동안 hot pressing 하여 제조하였다. 제작한 MEA는 단위 전지 stack 에 넣고 무-가습조건에서 PEMFC 성능 test를 하였다. PEMFC 구동시 anode와 cathode로 각각 H₂ 와 O₂ 를 0.5 bar 의 압력으로 100ml/min의 유속으로 주입해 주었다. 이때 stack 의 온도는 30 °C, 50 °C, 70 °C 변화시켜 구동시켜 제작한 자가-가습막과 상용 Nafion 112의 성능을 측정하였다. 그리고 무-가습조건에서의 구동과 일반적인 구동조건을 비교하기 위해 가습 조건에서의 성능을 측정하여 비교하였다.

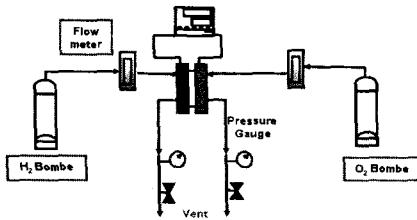


Fig. 2.2 Scheme of hot PEMFC system

3. 실험 결과

3.1 AFM 분석

Noncontact mode의 AFM 을 사용하여 Pt/Nafion 112의 표면을 관찰하고 이를 2-D, 3-D 이미지로 형상화시켜 Fig. 4.1 와 와 같은 결과를 얻었다. 2 um * 2 um 의 면적을 AFM 분석으로 관찰하였다. 이를 통하여 비교적 균일하게 Pt 입자가 분산되어졌음을 확인할 수 있었다.

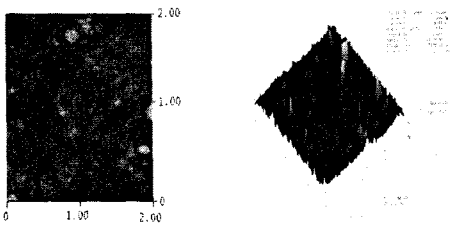


Fig. 3.1 AFM analysis of Pt/Nafion 112 membrane

3.2 FT-IR 분석

제조한 Pt/Nafion 112막이 수소와 산소를 반응시켜 물을 생성시키는지를 확인하기 위해서 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR, Jasco Model FT-IR 200)분석을 사용하였다. 이를 위해서 Pt/Nafion 112 막을 전극이 아닌 카본

페이퍼(carbon paper, TGDH-090)를 부착하여 MEA 형태로 만들어 연료전지 stack 과 조립하였다. 그리고 24시간동안 anode와 cathode 쪽에 각각 수소와 산소를 0.1 bar의 압력 상태에서 흘려 주었다. 이렇게 반응시킨 Pt/Nafion 112막은 24 시간동안 건조시킨 Pt/Nafion 112막과 함께 FT-IR 분석하여 Fig. 4.2 과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 1600 cm⁻¹와 3500 cm⁻¹에서 나타나는 peak는 H-O-H와 -O-H 결합에 의해 나타나는 peak로 건조된 Pt/Nafion 112 막과 반응시킨 Pt/Nafion 112 막의 peak 를 비교하였을 때 반응시킨 Pt/Nafion 112 막에서 나타나는 peak 영역이 건조된 샘플보다 넓은 영역을 가지고 있음을 알 수 있다. 두 영역의 peak는 일반적으로 Nafion 112 막 내에 존재하는 물이나 SO₃와 결합한 물 분자에 의해서 나타나게 되는데 이로 미루어 건조시킨 Pt/Nafion 112 에 비해 반응시킨 Pt/Nafion 112 내에 많은 물을 가지고 있으며, 투과된 수소와 산소를 반응시켜 자가-가습되었음을 확인할 수 있었다.

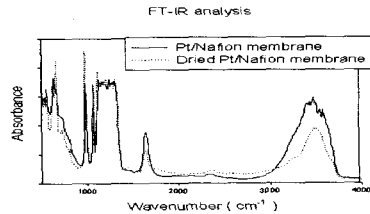


Fig. 3.2 FT-IR analysis of Pt/Nafion and dried Pt/Nafion

3.3 EPMA 분석

제작한 Pt/Nafion 112 막의 단면에서의 Pt 분포는 EPMA 기기를 사용하여 WDS mapping 분석을 통하여 관찰하였다. Fig. 4.3.1 를 살펴보면 Pt/Nafion 112 단면의 전반적으로 고르게 분포하고 있음을 확인할 수 있다. 그리고 Pt 분포를 그래프로 나타내었을 때 (Fig 4.3.2) Nafion 의 내부까지 Pt 가 고르게 침투되었음을 확인할 수 있었다. Pt₂(acac)를 포함한 Nafion 112 막을 환원시키는 과정에서 환원제인 NaBH₄ 용액의 농도를 0.5~10 mmol로 변화시켜 Pt/Nafion 112 막을 제조하고, 생성된 Pt 의 상대량을 측정하고, 실질적으로 함침된 양을 계산하여 0.02 ~ 0.03 mg/cm²의 Pt가 함침되었음을 확인할 수 있었다.(Table. 3.1)

3.4 SEM와 XRD 분석

환원제인 NaBH₄ 용액의 농도는 0.5 mmol, 2 mmol, 5 mmol, 10 mmol 로 변화시켜 4 개의 Pt/Nafion 112 제조할 수 있었다. 그리고 FE-SEM 분석기기를 사용하여 관찰한 결과 Fig. 4.4 과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 4 개의 Pt/Nafion 112를 비교하였을 때 환원과정에서 농도가 높은 환원제를 사용할수록 생성되는 입자들은 커지고 뭉쳐지는 현상이 심화되는 경향을 볼 수 있다. 그

	Relative Contents (wt %)	Pt In Nafion (mg/cm ²)
0.5 mmol	0.22	0.022
2 mmol	0.27	0.028
5 mmol	0.30	0.031
10 mmol	0.32	0.033

Table. 4.1 Impregnated Pt content of Pt/Nafion 112

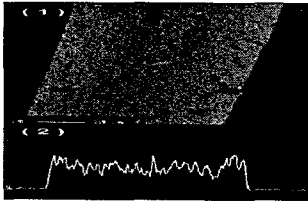


Fig. 4.4 Electron Probe Micro Analysis of Pt/Nafion 112

리고 Pt/Nafion 112 에 대한 XRD 데이터를 분석한 결과 (Fig. 4.5) Pt 입자들은 3~5 nm 크기이며 환원제의 농도가 증가할수록 생성되는 Pt 입자의 크기도 증가하는 것을 확인할 수 있었다.(Table. 3.2) 이러한 결과는 앞에서 SEM 분석을 통하여 Pt/Nafion 112 표면을 관찰한 결과와 일치하며 환원 과정이 Pt 생성에 큰 영향을 미친다는 것을 추측할 수 있었다.

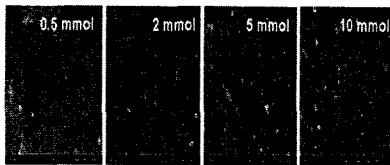


Fig. 4.5 Scanning Electron Microscope analysis of Pt/Nafion 112 reduced by 0.5, 2, 5, 10 mmol NaBH₄ solution.

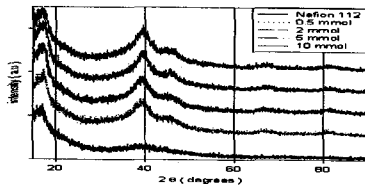


Fig. 4.6 X-ray Diffraction analysis of Pt/Nafion 112 reduced by 0.5, 2, 5, 10 mmol NaBH₄ solution.

	B ₁₁₁ (°)	Bragg. 2θ (°)	Pt Size (nm)
0.5 mmol	4.9°	39.3°	3.3 nm
2 mmol	4.5°	39.4°	3.6 nm
5 mmol	4.1°	39.6°	3.9 nm
10 mmol	3.5°	39.7°	4.5 nm

Table. 4.1 Particle size of Pt in Pt/Nafion 112 reduced by 0.5, 2, 5, 10 mmol NaBH₄ solution.

3.4 성능 평가 실험

상용 Nafion 112 막과 제작한 Pt/Nafion 112 막을 PEMFC 전해질로 적용하여 무-가습 조건에서 구동시켰다. 그리고 성능을 비교하기 위해서 외부에 가습기 설치하여 가습 상태에서의 Nafion 112 막의 성능 test 하였다. (Fig. 4.5.1) 먼저

cell 온도 30 °C 조건에서 구동하였을 때 가습 조건에서 Nafion 112의 성능과 무 가습 조건에서 Nafion 112의 성능과 제작한 Pt/Nafion 112 막의 성능이 큰 차이를 보이지 않고 비슷한 수준을 유지하였다. 하지만 cell 구동 온도를 50 °C로 하였을 때 가습 조건에서 구동되는 Nafion 112는 성능이 향상 되었지만 무-가습 조건에서의 Nafion 112의 성능은 크게 감소되는 현상이 발생하였다 (Fig. 4.6.2). 이러한 현상은 50 °C 온도에서부터 전해질 내의 수분이 증발되기 시작하면서 이온 전도도가 급격히 떨어지면서 발생하였다고 예상되어진다. 제작한 Pt/Nafion 막은 가습조건에서의 Nafion 112 막보다는 성능이 떨어지지만 무-가습 조건과 비교하였을 때 나은 성능을 보이고 있으며 이러한 것으로 미루어 전해질 내부에 함침시킨 Pt를 통하여 전해질이 약하게나마 자가-가습하고 있음을 알 수 있었다. 4 개의 Pt/Nafion 112의 성능을 비교하였을 때 Pt 함침량이 높은 10 mmol로 환원시킨 샘플이 가장 나은 성능을 보였다. 백금의 양이 0.02 mg/cm² ~ 0.03 mg/cm²로 크게 차이가 나지는 않아, 성능 역시 크게 달라지지 않았지만 Pt 양이 증가함에 따라 가습이 더 활성화된다는 것을 알 수 있었다. 또한 Pt 평균 입자에 의한 영향을 비교하였을 때 촉매적 면적과 관련되는 Pt 입자 크기에 따른 영향은 Pt 함침량이 성능에 미치는 영향에 비해 미미한 수준인 것으로 추측된다. 70 °C 구동 조건에서는 가습 조건에서의 Nafion 112를 제외하고 무-가습 조건에서의 모든 성능이 급격히 떨어지는 것을 확인하였다. (Fig. 4.6.3) Pt/Nafion 112 자가-가습막 역시 70 °C에서는 가습-효과보다는 전해질내의 수분이 증발이 빠르기 때문에 성능이 급격히 떨어지는 현상이 발생한 것으로 추측된다. Pt/Nafion 112 자가-가습막은 70 °C 고온 조건에서는 가습효과를 발휘하지 못하지만 50 °C 조건에서는 일반 Nafion 112 과 비교하였을 때 자가-가습되어 나온 성능을 보이며 어느 정도 가능성을 보여주고 있다.

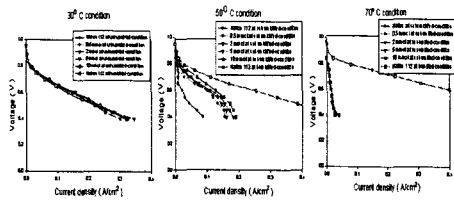


Fig. 3. Performance test of Pt/Nafion 112 and Nafion under unhumidified and humidified condition at 70 °C

4. 결론

Pt₂(acac) 초입계 함침방법을 사용하여 Nafion 112 막에 함침시키고 이를 NaBH₄ 용액을 사용하여 Pt 입자로 환원시켜 PEMFC 용 Pt/ Nafion 112 자가-가습막을 제조하였다. 제조한 Pt/ Nafion 112 막은 EDS, AFM, 을 통하여 Pt 가 고르게 분산되었음을 확인하였고, FT-IR 분석을 통하여 Pt/Nafion 112 이 막이 투과되는 수소와 산소를 반응시켜 자체적으로 물을 생성할 수 있음을 확인하였다. 그리고 환원제의 농도를 변화시켜 제조한 Pt/Nafion 112 막들을 SEM, EPMA, XRD 의 분석을 통하여 평균적으로 0.02 ~ 0.03 mg/cm²의 Pt 가 3~5 nm 크기의 입자로 분산되었음을 확인하였다. 그리고 환원제의 농도를 증가시켜 반응시킬수록 함침되는 Pt의 양과 particle 사이즈가 커지는 결과를 얻었으며 이를 통해 환원과정 이 Pt 생성에 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있었다. 제작한 Pt/Nafion 112 막을 무-가습 조건인 PEMFC의 전해질로 적용하였을 때 50 °C 구동 온도에서 일반적인 Nafion 112 를 전해질로 사용한 경우보다 나은 성능을 보였다. 가습 조건에서의 Nafion 112 의 성능보다는 떨어지지만 무-가습 조건에서도 Pt/Nafion 112 이 막이 스스로 물을 생성하여 성능을 어느 정도 유지할 수 있음을 보여주었다. 70 °C 구동 온도조건에서는 성능을 발휘하지는 못하지만 흡습성물질을 첨가한다면 더 나은 성능을 보이고 향상된 자가-가습막을 제조할 수 있을 것이다.

후 기

본 연구는 산업자원부 신재생에너지 기술개발 사업 버스용(200 kW급) 고분자 연료전지시스템 개발 연구의 일환으로 수행하였습니다.

Reference

[1] W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, 2003, "Handbook of Fuel Cells", John Wiley & Sons Ltd, England.
 [2] C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J.

Benziger and A.B. Bocarsly, 2001, "Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells " J. Power Sources 103 pp. 1-9.

[3] D.M. Bernardi, J. 1990, "Water-balance calculations for solid-polymer-electrolyte fuel cells " Electrochem. Soc. 137 p. 3344

[4] Han-Kyu Lee, Jae-Il Kim, Jong-Ho Park and Tae-Hee Lee" 2004, A study on self-humidifying PEMFC using Pt-ZrP-Nafion composite membrane" Electrochimica Acta, Volume 50, Issues 2-3, pp 761-768.

[5] B. Yang, Y.Z. Fu and A. Manthiram 2005, " Operation of thin Nafion-based self- humidifying membranes in proton exchange membrane fuel cells with dry H₂ and O₂" Journal of Power Sources, Volume 139, Issues 1-2, pp 170-175.

[6] Masahiro Watanabe, Hiroyuki Uchida, and Masaomi Emori 1998, "Polymer Electrolyte Membranes Incorporated with Nanometer-Size Particles of Pt and/or Metal-Oxides: Experimental Analysis of the Self-Humidification and Suppression of Gas-Crossover in Fuel Cells" . Phys. Chem. B; 102(17) pp 3129 - 3137.

[7] Wakayama, H.; Fukushima, Y.Ind. 2006, "Supercritical CO₂ for Making Nanoscale Materials" Eng. Chem. Res. 45(10); pp 3328-3331.

[8] Saquing, C. D.; Cheng, T.-T.; Aindow, M.; Erkey, C. (2004), "Preparation of Platinum/Carbon Aerogel Nanocomposites Using a Supercritical Deposition Method" J. Phys. Chem. B 108(23); pp 7716-7722.

[9] Satoshi Yoda, Atsushi Hasegawa, Hiroyuki Suda, Yuko Uchimar, Kenji Haraya, Tomoya Tsuji, and Katsuto Otake Chem. Mater 2004, "Preparation of a Platinum and Palladium/ Polyimide Nanocomposite Film as a Precursor of Metal-Doped Carbon Molecular Sieve Membrane via Supercritical Impregnation" Chem. Mater.16(12); 2363-2368.

[10] Lin, Y.; Cui, X.; Yen, C.; Wai, C. M 2005, "Platinum/Carbon Nanotube Nanocomposite Synthesized in Supercritical Fluid as Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells" J. Phys. Chem. B.; 109(30); 14410-14415.