

TiO₂ 촉매를 첨가한 자가 가습 연료전지용 MEA의 제조

변 정연¹⁾, 이 용진²⁾, 주 민철³⁾, 김 화용⁴⁾

Preparation of MEA with TiO₂ catalysts for Self-humidifying PEMFC

Jungyeon Byun, Yongjin Lee, Mincheol Ju, Hwayong Kim

Key words : PEMFC(고분자 전해질 연료전지), MEA(막전극접합체), Self-humidifying Membrane(자가 가습 막), Pt/TiO₂/Nafion

Abstract : A novel self-humidifying composite membrane for the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) at low humidity condition was developed. The Pt/TiO₂ catalyst particles were synthesized via supercritical impregnation methods. Pt precursor was dissolved in supercritical carbon dioxide and impregnated onto TiO₂ particles. Pt precursors were platinum(II) acetylacetonate, Dimethyl(1,5-cyclooctadiene) platinum(II) and we controlled the ratio of Pt to TiO₂. The impregnated Pt precursor was converted to TiO₂ supported Pt nanoparticle under various reducing conditions. Pt/TiO₂catalyst particles were dispersed uniformly into the Nafion solution, and then Pt/TiO₂/Nafion composite membrane was prepared using solution-cast method. The self-humidifying composite membrane could minimize membrane conductivity loss under dry conditions due to the presence of catalyst and hydrophilic Pt/TiO₂ particles.

To optimize the performance of MEA, amount of ionomer loading was controlled. And mixed catalysts were used. The cell performance of MEA was obviously improved under dry conditions at 65 °C.

subscrip

PEMFC : polymer electrolyte membrane fuel cell
scCO₂ : supercritical carbon dioxide
MEA : membrane electrode assembly

1. 서론

고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, 이하 PEMFC)는 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 고효율, 무공해의 첨단 발전기술로 기존내연기관에 비해 높은 에너지 변환 효율을 가지고 있을 뿐만 아니라, 유독 물질을 전혀 배출하지 않는 특징을 가지고 있다.

PEMFC에서 사용되는 고분자 전해질은 H⁺를 전달하는 수소 이온 교환막을 사용한다. 이온교환막은 전기 부도체이며, 우수한 수소이온 전도체이다. 이들 고분자막은 대부분 폴리에틸렌을 불소화시킨 것이다. 당량무게가 1100~1500 이고

효율이 100 mW/cm² 인 perfluorosulfonic acid 막(Nafion)이 듀폰사에 의해 상용화되면서 화학적, 열적 문제점이 해결되었고, 기계적 특성까지도 개선되었다. 술론화된 겔가지로 둘러싸인 클러스터 내에 친수성 영역은 많은 양의 물을 흡수할 수 있게 된다. 이러한 수화된 영역 내에 존재하는 H⁺ 이온은 상대적으로 SO₃⁻기에 약하게 끌여당겨져 이동이 가능하게 되는 것이고 이로써 이온 전도도를 띠게 되는 것이다⁽¹⁾. 따라서 PEMFC 내의 고분자 전해질이 이온전도도를 유지하기 위해서는 일정 수준의 수분을 함유하고 있어야 한다. 그런데 고온 조건에서 PEMFC를 구동하게 될 경우 전해질 내의 수분이 증발하게 되면서 이온전도도가 감소하고

- 1) 서울대학교 화학생물공학부
E-mail : laymind@hotmail.com
Tel : (02)880-1584 Fax : (02)880-1560
- 2) 서울대학교 화학생물공학부
E-mail : g19y45@lycos.co.kr
Tel : (02)880-1584 Fax : (02)880-1560
- 3) 서울대학교 화학생물공학부
E-mail : ccc21@naver.com
Tel : (02)880-1584 Fax : (02)880-1560
- 4) 서울대학교 화학생물공학부
E-mail : hwayongk@snu.ac.kr
Tel : (02)880-7406 Fax : (02)880-1560

성능 역시 급격히 저하된다. 이러한 이유 때문에 일반적으로 PEMFC를 구동에는 가습기를 설치하여 구동시킨다. 그러나 이러한 가습기는 PEMFC의 전체 시스템의 에너지 효율을 저하시키고, 시스템 및 장치를 복잡하게 만드는 문제점을 야기한다. 이를 해결하기 위해 Watanabe et al.⁽²⁾은 이온교환법을 이용한 자가 가습 막에 대한 아이디어를 제시하였다.

본 연구에서는 자가가습 MEA를 제조하기 위한 전해질 막의 제조를 위하여 초임계 이산화탄소를 이용하였다. 초임계 유체분야에서 가장 널리 쓰이는 초임계 이산화탄소(scCO₂)는 상대적으로 저렴하고 무독성이며, 비인화성이다. 새로운 고분자 재료를 만들기 위하여, 높은 확산도, 낮은 표면 장력, 용매 회수의 용이함 등의 장점을 갖는 초임계 이산화탄소를 이용한 고분자 재료의 합침이 주목받고 있다[8]. 초임계 이산화탄소는 합침 공정 동안에 빠른 물질전달 특성을 갖는다. 팽윤물질로 초임계 이산화탄소를 사용하면 합침 동안의 고분자의 열응력(thermal stress)과 경화현상 없이도 개질된 고분자를 얻을 수 있다. 위와 같은 초임계 유체의 특징을 이용하여 초임계 유체를 용매로 한 합침법을 이용하면, 기존의 무전해도침법이나 이온교환법을 이용하여 제조한 금속을 합침하는 방법과는 다르게 표면과 막 내부의 불균일한 금속의 분포로 인한 표면의 갈라짐 현상이 발견되지 않고, 막 전반에 걸쳐 비교적 균일하게 합침할 수 있다⁽³⁾.

본 연구에서는 이런 자가 가습 막을 이용한 MEA의 제조시에 무가습 조건에서도 그 성능을 극대화 할 수 있도록 촉매층에 TiO₂ 촉매를 블렌딩하여 그 성능의 변화를 측정하였다. TiO₂는 흡습성의 물질로 전도성이 좋아 성능의 향상을 기대할 수 있었다.

2. 실험

2.1 재료

촉매 및 자가 가습전해질막의 제조에 사용될 금속전구체로는 dimethyl(1,5-cyclooctadiene) platinum(II) (CODPtMe₂, 99%, STREM Chemicals)를 선택하였고, 카본블랙은 carbot사의 vulcan xc-72r을, TiO₂(30-100 μ m)는 Aldrich에서 구입하여 사용하였다. Nafion solution은 Dupont사의 DE2021을 사용하였다. 이산화탄소는 (주)대한 가스에서 공급되는 99.99%를 이용하였다.

2.2 촉매 및 전해질 막의 제조 방법

초임계 유체에 금속 전구체를 녹여 카본블랙에 합침시킨 후, 이를 환원하여 Pt가 고분산된 촉매를 제조하였다. 담지된 백금계 유기물로는 Dimethyl(1,5-cyclooctadiene) platinum(II) (STREM)를 사용하였다.

합침 실험은 고압 반응기 안에 카본블랙 및 금속 전구체를 넣고 원하는 압력까지 이산화탄소를 주입

하여 진행되었다. 각 유기 금속 전구체를 초임계 이산화탄소 내에서의 용해도를 고려하여 실험조건을 설정하였으며, 조건은 Pt(acac)₂는 80 $^{\circ}$ C, 180bar에서, CODPtMe₂는 80 $^{\circ}$ C, 200 bar으로 하여 12시간으로 하여 합침과정을 수행하였다. 환원은 고온의 질소 분위기 하에, 온도를 350 $^{\circ}$ C로 3시간 동안 환원하였다.

PEMFC에서의 연료는 전해질막의 탈수 현상을 방지하기 위하여 물에 포화시킨 상태로 공급하는 것이 일반적이다. 그러나 본 연구에서 제조하는 전해질 막은 연료기체를 포화 시키지 않고 공급하면서도 전해질 막의 탈수 현상을 방지하기 위한 전해질 막을 제조하는 것으로, PEMFC에서 일반적으로 이용되는 Nafion 전해질에 백금입자가 담지된 TiO₂를 분산시킴으로써, 연료극과 공기극에서 투과된 각각의 수소와 산소가 반응하여 생성된 물을 보관함으로써 가습장치를 이용하지 않고 스스로 가습하는 전해질을 만드는 것이다.

자가가습 전해질막의 제조는 합침과정, 환원과정, 제막과정 이 세단계로 이루어졌다. 먼저 합침과정에서는 TiO₂ 입자에 Pt를 합침하기 위하여 TiO₂ 입자와 CODPtMe₂를 반응기에 넣고 80 $^{\circ}$ C의 수조에 넣은 후 CO₂를 주입하여 200 bar가 되도록하고 12시간동안 유지하여 금속전구체를 TiO₂에 합침시킨다. 이후 환원과정에서는 합침과정에서의 입자를 회수하여 350 $^{\circ}$ C의 질소분위기에서 3시간동안 열환원을 진행하여 금속전구체를 Pt의 형태로 전환하여 Pt/TiO₂ 촉매를 제조한다. 마지막으로 앞에서 얻은 Pt/TiO₂를 Nafion 용액에 분산시켜 캐스팅하여 50 μ m의 Pt/TiO₂/Nafion막을 제조한다.

2.3 MEA의 제조

막-전극접합체(Membrane-Electrode Assembly, MEA)는 만들어진 Pt/TiO₂/Nafion 자가가습 전해질 막과 연료극과 공기극에 제조한 전극 두어 125 $^{\circ}$ C에서 13.8 MPa로 2분간 압착하여 제조하였다. 이때 전극은 제조한 Pt/C 20wt% 촉매를 이용하여 0.4mg/cm² Pt 양으로 촉매를 담지시켜 사용하였다. 이때 건조한 조건에서도 MEA의 성능을 향상시키기 위하여 전극의 촉매층에 자가가습 전해질막에 이용된 Pt/TiO₂ 촉매를 혼합 블렌딩하여 제조한 후 성능변화를 관찰하였고, 이후 Nafion 이오노머의 양을 변화하여 MEA의 성능을 측정하였다.

MEA는 다음과 같은 연료전지 조건에서 전해질로서의 성능이 측정되었다. 연료는 무가습 조건으로 공급되었고, 수소와 공기의 양론비는 1.5/2로 하였다. 작동 온도는 65 $^{\circ}$ C에서 측정하였다.

3. 결과 및 토론

제조한 Pt/TiO₂ 촉매를 Pt/C 촉매와 혼합 블렌딩하여 전극을 제조하였다. Pt/TiO₂의 양은 Pt/C의 2~10%로 조절하여 제조하였다.

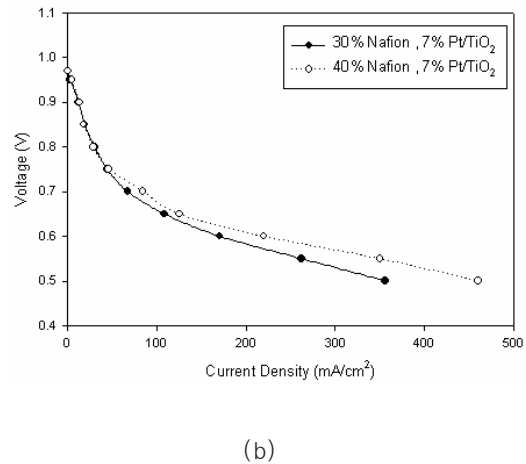
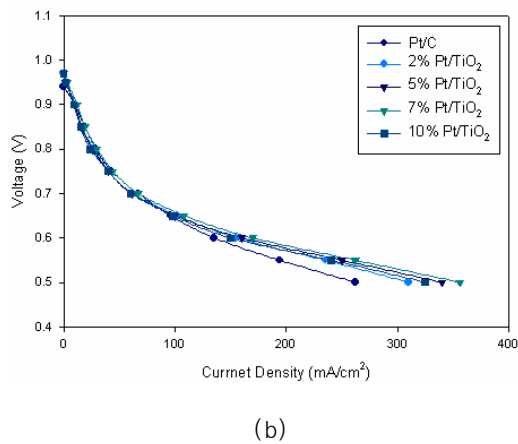
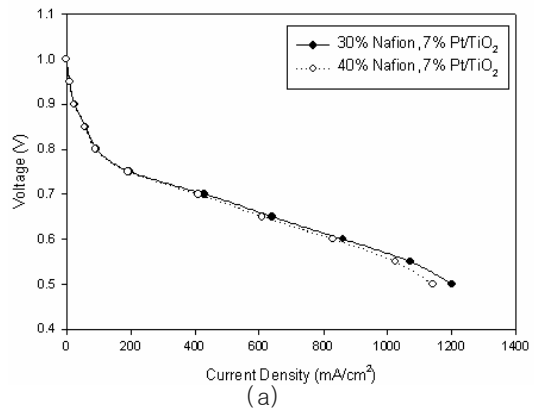
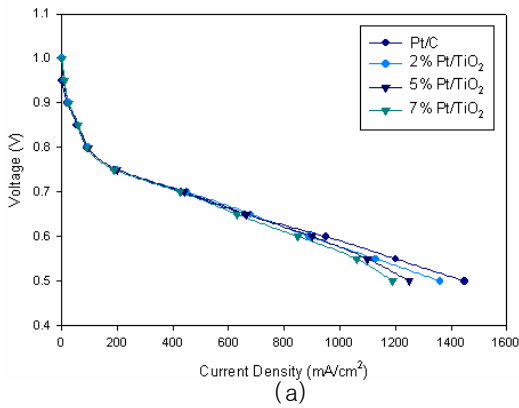


Fig. 1 Cell performance of MEA with Pt/TiO₂ at 65°C under (a) fully humidified condition, (b) unhumidified condition.

Fig. 2 Cell performance of MEA with different concentration of Nafion ionomer at 65°C under (a) fully humidified condition, (b) unhumidified condition.

제조한 MEA의 성능은 Fig. 1에 나타내었다. Fig.1 (a)에서처럼 애노드와 캐소드 모두 100% 가습을 진행한 경우, Pt/TiO₂를 넣지 않았던 경우보다 오히려 성능이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Pt/TiO₂의 함량이 증가할수록 오히려 성능은 더욱 감소하는 경향을 보였다. 이는 TiO₂는 흡습성의 물질로 이미 충분히 가습되고 있는 경우에는 오히려 물관리에 악영향을 미쳐 오히려 성능을 감소시키는 것이다.

반면에 Fig.1 (b)에서처럼 애노드, 캐소드 모두 무가습일 경우에는 Pt/TiO₂를 첨가한 경우 오히려 성능이 향상되는 것을 관찰할 수 있었다. 그리고 첨가한 Pt/TiO₂의 함량이 7wt%가 될 때까지는 첨가한 함량이 높을수록 성능이 증가하는 것을 알 수 있었으며, 그 이상일 경우에는 다시 성능이 감소하는 것으로 보아, Pt/TiO₂의 함량이 7wt%일 때가 최적 함량임을 알 수 있었다.

Fig.2는 앞서 찾은 Pt/TiO₂의 최적함량인 7wt%를 촉매층에 블랜딩하여 전극을 제조함에 있어, Nafion 이오노머의 함량을 변화시켜 전기

성능을 평가한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)에서처럼 가습 조건에는 Nafion 이오노머의 양이 촉매의 30~40% 일 때 성능이 큰 변화가 없는 것을 확인하였다. 반면, Fig. 2(b)에서처럼 무가습 조건에서는 Nafion 이오노머의 양이 40% 일 때 더욱 향상되는 것을 알 수 있었다. 이것으로 가습 조건과, 무가습 조건에서의 Nafion 이오노머의 함량이 성능에 미치는 영향이 다른 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

초임계 이산화탄소를 용매로 하여 연료전지 MEA에 이용되는 Pt/C 촉매 및 Pt/TiO₂/Nafion 전해질 막을 제조하였다. 이를 이용하여 무가습 PEMFC 시스템에서도 구동될 수 있는 자가 가습 MEA 제조하고, 그 성능을 향상시키기 위하여 촉매층에 Pt/TiO₂를 블랜딩하여 성능 변화를 관찰한 결과, 무가습 조건에서 Pt/TiO₂의 함량이

Pt/C의 7 wt% 일 때 성능이 가장 좋은 것을 확인할 수 있었다. 또한 이때의 Nafion 이오노머의 함량은 촉매의 40 wt% 일 때 성능이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 산업자원부 신재생에너지개발기술사업의 일환(2005-N-FC12-P-01-3-040-2006)으로 수행되었습니다.

References

- [1] Vielstich, W., Lamm, A. and Gasteiger, H. A., 2003, "Handbook of Fuel Cells", John Wiley & Sons Ltd. England.
- [2] Watanabe, M., Uchida, H., and Emori, M., 1998, "Analyses of Self-Humidification and Suppression of Gas Crossover in Pt-Dispersed Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells" J. Electrochem. Soc., Vol 145, No. 4, pp. 1137-1141.
- [3] Beckman, E. J., 2004, "Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing", J. Supercrit. Fluid, Vol 28, 121-191.