Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 2, No. 4, 1999, 190-194

고분자전해질형 연료전지에서 Nafion막 에칭의 영향

박권필† · 조규진 · 이건직* · 전해수**

순천대학교 화학공학과, 인성파우더테크*, 고려대학교 화학공학과**

(1999년 8월 3일 접수 : 1999년 11월 10일 채택)

Effect of Nafion Membrane Etching for Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Kwon Pil Park†, Gyou Jin Cho, Gun Jik Lee* and Hai Soo Chun**

Dept. of Chem. Eng., Sunchon University, Sunchon 540-742, Korea
Insung Powder Tech. Dept. of Chem. Eng. Korea University, Seoul 136-701, Korea***

(Received August 3, 1999 : Accepted November 10, 1999)

초 록

고분자전해질형 연료전지에서 에칭한 Nafion막으로 고분자막/전극 어셈블리를 제조하고 그 성능을 측정하였다. 에칭을 함으로서 고분자막과 전극의 접합이 잘 이루어져 hot pressing 압력과 온도를 낮출 수 있었고, 낮은 온도에서 hot pressing이 이루어짐으로서 전지의 성능을 향상시킬 수 있었다. 어셈블리 제조방법중의 하나인 페인팅 방법에서 에칭된 Nafion막을 이용하면 전지의 성능이 향상됨을 보였으며, 에칭정도에 따라 적당한 양의 전극촉매를 사용해야 함을 보였다.

Abstract : Etched Nafion membrane and electrode assemblies were fabricated and those performances were observed in PEMFC. Adhesion of membrane to electrode increased with abrasion of membrane surface. Membrane surface ething results in reduction of hot pressing temperature, as a consequence, in improving of cell performance. It was found that Nafion etching was effective in painting method. The optimum content of electrode catalyst should be selected according to etching intensity.

Key words : PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), Etching, Membrane/electrode assembly, Painting method

1. 서 론

고분자전해질형 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)는 수소이온전도성 고분자막을 전해질로 사용하는 연료전지다. PEMFC는 전해질이 고체이므로 부식문제가 없고 사용이 간편하며, 기계적 충격에도 강하고, 낮은 작동온도(약 80°C)에서도 높은 전류밀도를 보여 수송용연료전지로서 제일 적합한 것으로 알려져있다. 1960년대 초 우주선 및 군사용 목적으로 개발된 PEMFC는 상업용으로 사용하기위해 1980년대 후반부터 많은 연구개발이 이뤄졌다. 최근의 PEMFC 연구개발은 백금촉매량 감소 및 대체촉매개발, 수분공급방법개선, 전극/막계면 연구, 스택운전 등에 집중되고있다.

이런 여러 연구분야중에서 본 연구에서는 전극/막계면 연구분야에 대한 실험을 하고자 한다. PEMFC에서 반응은 막과, 전극촉매, 반응물인 기체가 만나는 계면에서 이뤄지는 3상반응이라고 할 수 있다. 액체전해질 연료전지(AFC, PAFC, MCFC)에서는 3상 접촉이 잘 이뤄지나, PEMFC는 전해질이 고체여서 3상이 접촉하는 면적이 작다. 그래서 3상접촉면적을 증가시키기 위해서 Nafion 용액을 전극의 촉매부위에 함침시키는 것이 보통이다.[1,2] 일반적으로 전극/막 접합체(assembly)제작과정은 Nafion 용액을 전극촉매층에 함침 후 이 전극과 Nafion막을 hot pressing으로 접합하는 것이다. 이렇게 하면 전극촉매와 막의 결합이 잘되고 3상영역을 10 μm 내에서 확대시켜주기 때문이다.[3-5]

Takenaka 등[6]은 물전기분해시 Nafion막에 촉매를 접합시키면서 Nafion막에 에칭을 해 접합강도를 향상시키는 효과를 얻었다고 보고했다. Wilson 등[7]은 Pt/carbon 입자에 Nafion 용액과 grycerol 등을 혼합한 ink를 직접 Nafion막에 칠해 백금량을 감소시키는 실험(painting method)을 할 때, 열가소성을 갖게하는 tetrabutyl ammonium(TBA)을 이용함으로서 전지에서 온도변화가 클 때(shut-down/start up)에도 전극/막간의 결합력이 좋아 내구성을 향상시켜줌을 보였다. 이런 painting방법을 사용해 접착력과 3상반응면적을 넓히면서 백금량을 0.12~0.15 mgPt/cm^{2}까지 감소시켰다. 그리고 많은 연구자들이 sputtering,[5,8] electrodeposition,[9] chemical reduction[10] 등을 이용해 전해질막/전극 계면부분에 백금의 양을 집중되게 하는 실험을 하였다.

본 연구에서는 Nafion 전해질막의 표면적을 확대시켜 전극과의 접촉저항을 감소시키기 위한 방법으로, Nafion막을 에칭해 고분자막/전극 접합체를 제조하고 그 특성을 측정하고자 한다.

†E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

전극과 고분자막을 접합시키는 방법인 hot pressing 방법과 painting 방법에 Nafion 에칭 방법을 각각 적용해 에칭 효과를 검토하고자 한다.

2. 실 험

2.1. 고분자막과 전극

본 실험에서는 당량무게가 1100이고 두께가 0.007 in인 Du Pont사의 Nafion 117 고분자막을 사용하였다. 고분자막에서 불순물을 제거하기 위해 과산화수소와 황산으로 처리한 뒤 초순수증류수로 최종 잔류 불순물을 제거하였다. 전극은 Vulcan XC-72 카본블랙에 백금을 0.4 mg/cm^2 담지시킨 Glove Tech 전극을 사용하였다. 또 painting방법으로 cathode를 만들 때는 cobalt phtalocyanine(CoPc, Fluka, >97%(Co))을 담지시킨 카본블랙(Vulcan XC-72)을 사용했다. CoPc를 사용한 이유는 CoPc를 카본블랙에 재현성 있게 담지시킬 수 있었고, 또 고가인 백금대신 CoPc를 대체촉매로 사용할 수 있는 지 검토하기 위해서였다. 카본블랙에 CoPc를 담지시키는 방법은 Ladouceur 등[11]의 방법을 이용했는데, 간단히 살펴보면, CoPc 0.12 g을 진한 황산 10 ml에 넣고 혼합후 여기에 0.5 g의 카본블랙을 넣고 교반하였다. 이 슬러리를 얼음이 들어있는 증류수에 투입해 CoPc가 카본블랙에 흡착하게하고 여과, 세척, 건조하였다. CoPc/카본(CoPc/C) 입자를 안정화시키기 위해 Ar 분위기에서 600~900°C, 2시간 열처리하였다.

2.2. 고분자막/전극 접합체 제조

hot pressing 방법에 의한 고분자막/전극 어셈블리 제조는 110 °C, 1000 kg/cm^{2}에서 2분간 이뤄졌다. 전극의 촉매층을 직접 전해질막에 칠하고 hot pressing으로 접착시켜 촉매양을 감소시킬 수 있는 painting방법을 본 실험에서 사용했는 데, Fig. 1과 같이 이뤄졌다. Nafion 용액(Aldrich, 5 wt% sol.)과 약 19 wt% CoPc가 담지된 카본블랙입자를 일정비로 혼합하고, 여기에 물을 첨가하여 carbon과 H_2O 비가 1 : 5이 되게 하였다. 초음파진동하에 교반하여 적당한 점도에 이른 슬러리(ink)를 붓에 묻혀 테프론막에 균일하게 칠(painting)하고, 135°C 오븐에서 건조시킨 후 Nafion막 위에 놓고 110°C, 80 atm으로 2분간 hot pressing 하면 CoPc/C 입자가 Nafion막에 균일하게 접착되었다.

2.3. 에칭

부탄올 30wt% 수용액속에 Nafion막을 1시간 넣었다 꺼낸 후, grycerol(Aldrich, 99.5+%)을 바르고 No 1200 사포를 이 Nafion막 위에 놓고 400 kg/cm^2 압력으로 상온에서 3분간 pressing하였다. 에칭후 Nafion막의 표면상태를 SEM으로 나타낸 사진이 Fig. 2에 있다. 에칭하지 않은 Nafion막은 Takenaka 등[6]이 보인 것처럼 Fig. 2에 나타난 자국이 없는 평평한 상태였다.

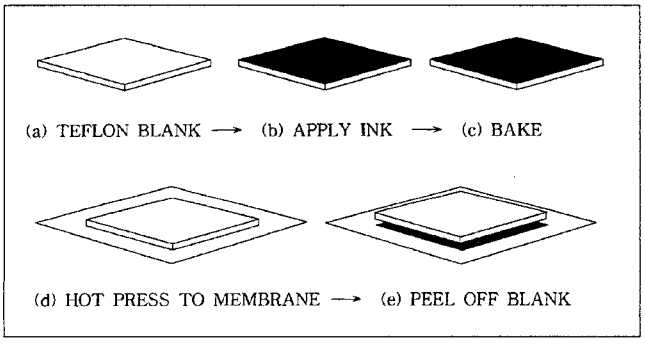

Fig. 1. Schematic diagram of Membrane/Electrode assembly manufacture process by painting method.

2.4. 실험장치 및 성능측정

Fig. 3과 Fig. 4에 본 실험에서 사용한 단위전지와 연료전지시스템을 각각 나타냈다. 수소 및 산소는 각각 봄베로부터 유량조절기(Bronkhost High Tech, F-201C-FA-22-V)를 거쳐 가습기로 유입되고, 가습기에서 포화된 기체는 단위전지로 유입되었다. 전지와 가습기의 온도를 온도조절기로 조절하여 수소는 단위전지보다 10°C 높게, 산소는 5°C 높게 유지하였다. 특히 가습기에서 나온 기체의 포화상태를 유지하기 위하여 가습기 출구에서 단위전지 입구까지 열선을 감아 온도 조절하였다. 단위전지내의 압력은 기체 배출구에 연결된 back-pressurre regulator(Tescom Co, 44-2300)로 조절하였다. 단위전지의 성능실험은 반응기체의 유량을 각각 1.5 양론비로 고정하고 60~75°C 전지온도와 1~2 atm 전지압력에서 행하였다. 단위전지에서 발생되는 전류-전압

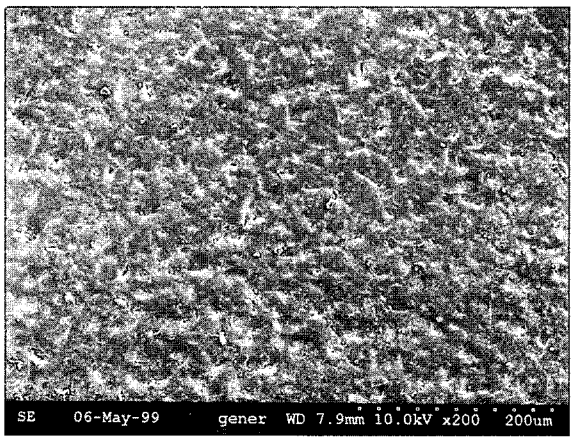

Fig. 2. SEM micrograph of surface of a Nafion membrane after the etching process.

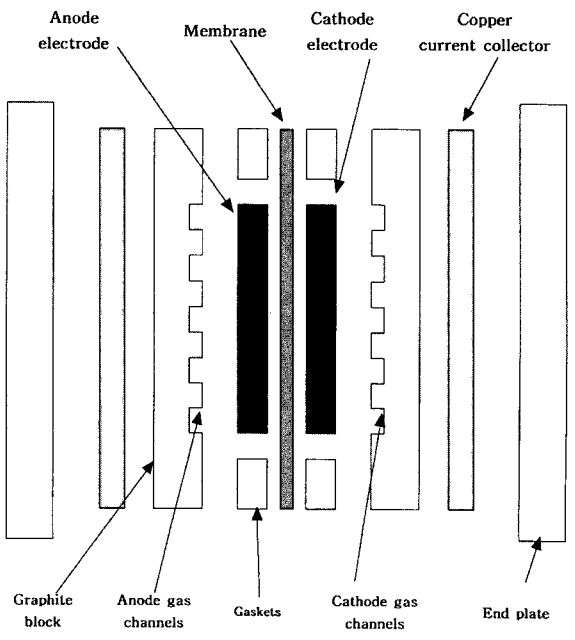

Fig. 3. Schematic diagram of PEMFC assembly.

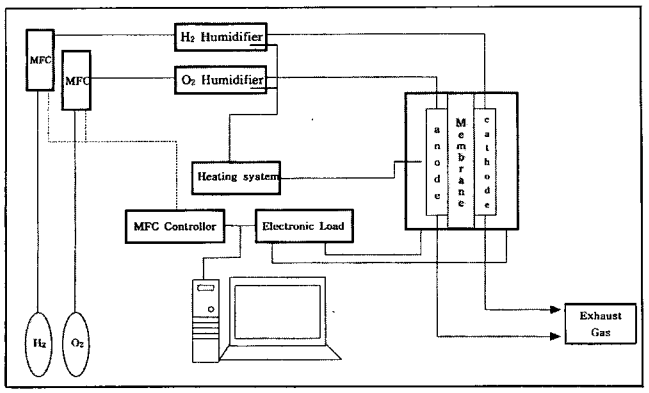

Fig. 4. Schematic diagram of fuel cell system.

특성은 dc electronic load(Hewlet Packard Co., HP-6050A)를 사용해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고분자막/전극 접합 시 에칭효과

에칭한 Nafion막과 전극을 hot pressing으로 접합한 고분자막/전극 접합체의 성능을 Fig. 5에 나타냈다. 에칭한 Nafion 막의 접합체 성능이 에칭하지 않은 막의 접합체 성능과 거의 비슷하다. 이것은 hot pressing할 때 전극의 카본블랙입자가 전해질막을 파고들어가 형성된 요철이 사포로 고분자막에 에칭한 후에 나타나는 요철과 거의 같기 때문이라고 생각된다. Takenaka등[6]도 물의 전기분해 실험에서 Nafion막을 에칭해 그 효과를 연구했는 데 에칭하기 전과 후가 별 차이가 없음을 보였다. hot pressing하면 평평한 전해질막이 울퉁불퉁한 다공성 전극면과 같이 돼 전극과 서로 맞물려 접합하게 되는 데, 에칭은 전해질막을 hot pressing전에 울퉁불퉁하게 만들어줘 hot pressing에 의한 접합이 보다 쉽게 이뤄지게 할 수 있다고 본다. 즉 에칭한 Nafion막은 낮은 압력에서 hot pressing해도 전극과 잘 결합됨을 보였다. 같은 조건에서 1000 kg/cm^{2}의 압력에 의한 것이나 700 kg/cm^2 압력에 의한 hot pressing도 같은 결과를 보였는데, 이것은 에칭에 의해 미리 홈이 파진 상태이므로 약한 압력에 의해서 접합이 가능한 것이라 보인다. Fig. 6은 에칭한 전해질막과 접합체 제조 시 hot pressing 온도를 변화시키면서 성능을 측정한 것이다. 에칭을 안 한 상태에서는 1000 kg/cm^2, 100°C에서도 접착이 잘 안되어 전극과 막이 쉽게 분리되었으나 에칭을 하면 같은 압력, 90°C에서도 접착이 가능함을 보였다. hot pressing 온도가 올라가면 접착은 잘 되나 열에 약한 Nafion막 성질 때문에 성능이 저하되었다.[12] 온도가 너무 낮아도 접착이 잘 안되어 약 110°C가 최적의 hot pressing 온도였으나, 막에 에칭을 하면 100°C에서도 접착이 잘되어 110°C에서 hot pressing한 것보다 약간 성능이 향상되었음을 보인다.

3.2. Painting 방법에서 에칭의 영향

painting 방법은 cathode 쪽에만 사용하고 anode는 Globe Tech 전극을 그대로 hot pressing해 고분자막에 접합했다. cathode의 painting에 사용한 전극요소는 카본블랙에 CoPc를 첨가한 입자였다. CoPc는 산소환원능력이 뛰어나 cathode의 백금을 대체할 촉매로 주목받아 왔다.[11] 본 실험에서는 600°C에서 열처리한 CoPc/C 입자를 사용하였는데 열처리한 CoPc/C 입자의 성능이 우수하고 안정하다고 보고되었기 때문이었다. Fig. 7에 600°C에서 열처리한 CoPc/C 입자의 TEM 사진을 나타내었다. 열처리하기 전의 입자는 크기가 균일한 상태이나 열처리한 후에는 큰 입자가 형성되었음을 보인다. 유기금속형태로 있던 코발트성분이 고온이 되면서 유기성분은 증발하고 금속이 소결해 입자가 커진 것이라 생각된다. Fig. 8은 여러 온도에서 열처리한 시료의 XRD분석결과를 보이고 있다. 온도가 증가할수록 코발트성분의 피크가 뚜렷해짐을 보여 사진에 보인 큰 입자들이 코발트 성분이라고 생각된다. 에칭한 Nafion막에 CoPc/C 입자를 painting한 효과를 Fig. 9에 나타내었다. cathode에 백금대신 CoPc 전극촉매를 사용함으로서 개회로전압이 0.7 V 정도로 변했다. 에칭을 하지 않은 것보다 에칭한 Nafion막이 좋은 성능을 보이고 있는데, 에칭 후 패인 홈에 CoPc/C 입자들이 들어가 압력이 가해지면 입자들이 여러 방향에서 전해질 내부로 파고 들어갈 수 있기 때문이라고 생각된다.

다음은 에칭한 Nafion막에 painting한 CoPc/C양에 따른 성능을 Fig. 10에 나타냈다. 촉매양이 0.020 g/cm^{2}일 때 최고 성능

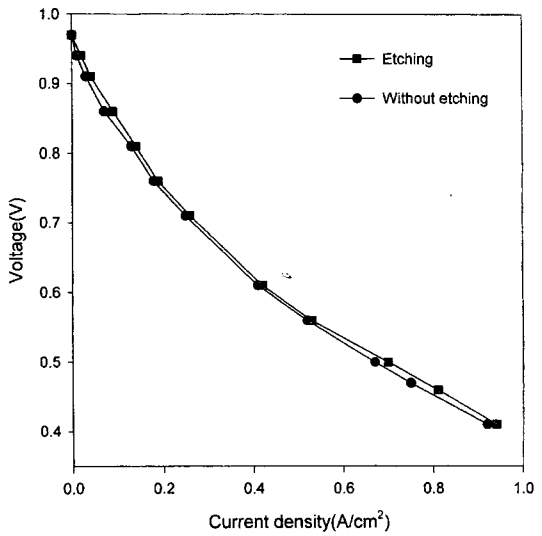

Fig. 5. Effect of the membrane etching on cell performance in PEMFC with Globe Tech electrode and Nafion 117 membrane at 1 atm 75°C

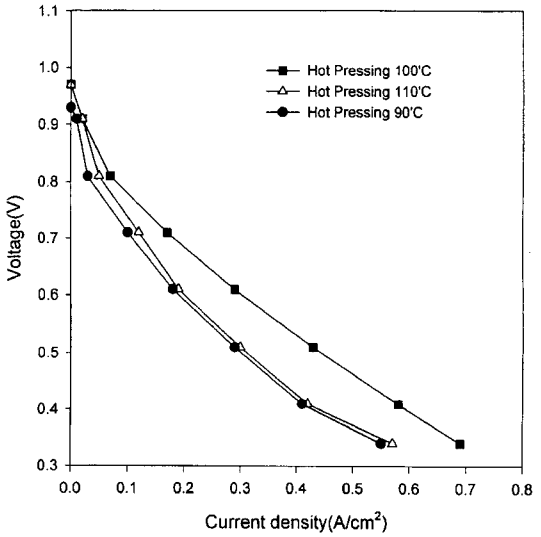

Fig. 6. Effect of hot pressing temp. on etched membrance/electrode assembly performance in PEMFC with Globe Tech electrode and Nafion 117 membrane at 1 atm 75°C.

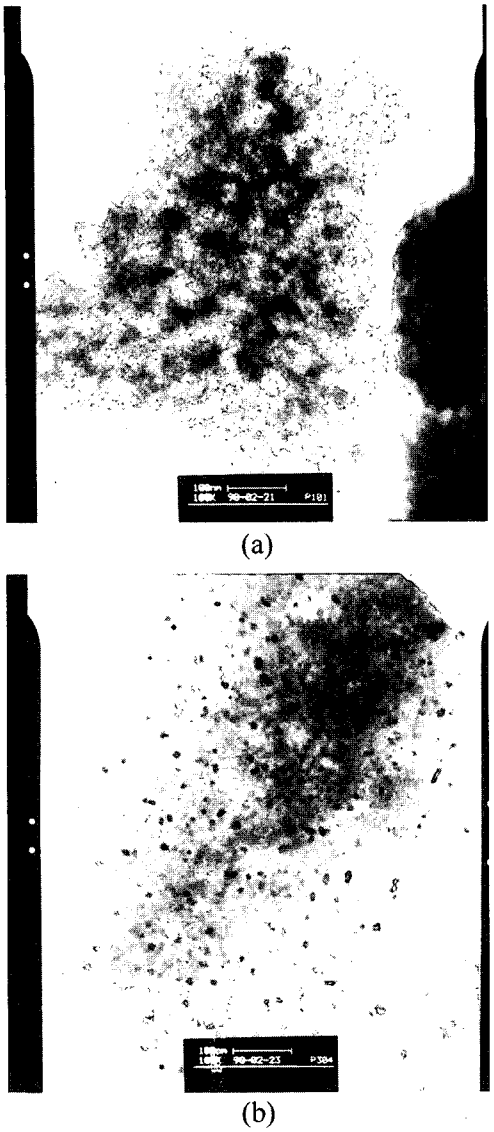

Fig. 7. TEM micrographs of CoPc/C particles. (a) before heat treatment and (b) after heat treatment at 600°C.

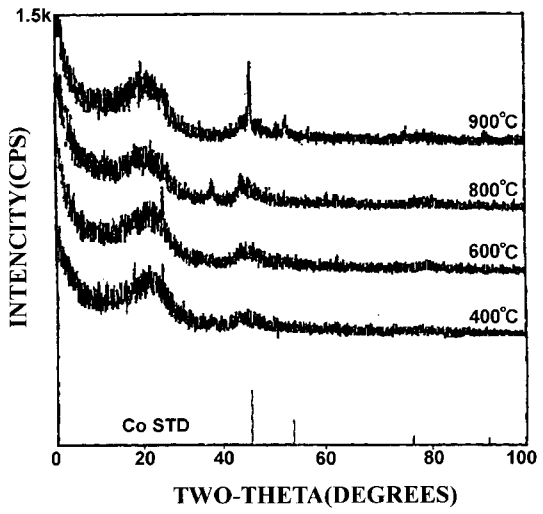

Fig. 8. X-ray diffraction spectra of CoPc/carbon after heat-treatment at 400, 600, 800 and 900 °C.

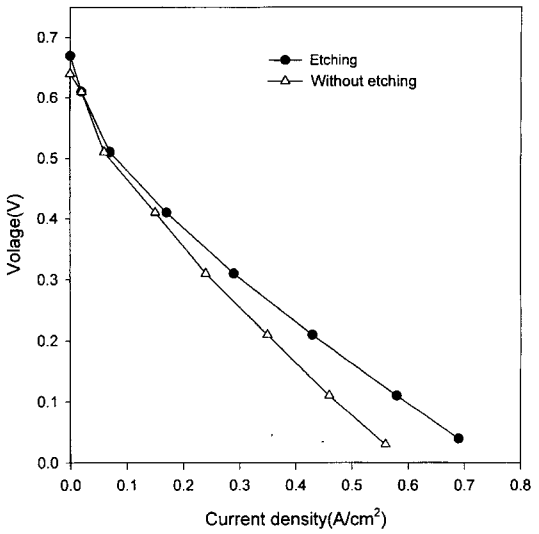

Fig. 9. Effect of membrane etching on membrane/electrode assembly manufactured by painting method.

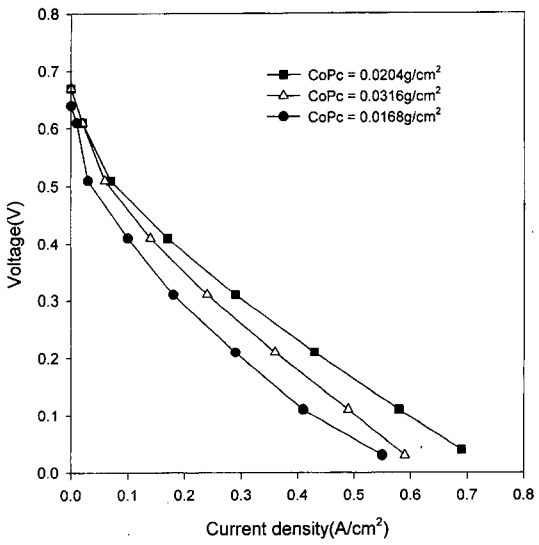

Fig. 10. Performances of etched membrane/CoPc assembly with various CoPc content, manufactured by painting method.

을 보이고 양이 0.032 g/cm²로 많아져도 성능이 감소함을 보인다. 이것은 Nafion과 CoPc/C 입자가 접촉하는 부분에서 Nafion 양이 적당량 포함되야함을 보인 것인데, 즉 Nafion이 너무 많으면 촉매부족으로 산소환원 속도가 감소하고 Nafion이 너무 작으면 H+이온 전달속도가 감소해 전체성능이 감소함을 나타낸 것이다.

painting 용액을 만들 때 CoPc/C와 Nafion 용액이 주성분으로 포함되는 데, 이들의 농도비에 따라 비슷하게 성능변화가 있음을 Fig. 11에 보이고 있다. 이 실험은 전체 painting 용액의 양은 일정하게 고정시키고 Nafion 용액과 CoPc/C 비를 변화시켜 성능을 측정한 것으로 이들이 적당한 비로 존재해야 함을 보이고 있다. 본 실험에서처럼 No 1200 사포를 사용해 400 kg/cm² 압력으로 에칭했을 때는 CoPc와 Nafion 용액의 중량비가 4 : 1이 최적임을 나타내고 있다. 에칭정도에 따라 CoPc/C의 양이 정해져야 할 것으로 생각되는 데, 즉 에칭이 많이 되어 Nafion과 접촉할 수 있는 면적이 넓어지면 CoPc/C의 양이 많아져야 할 것으로 생각된다. 에칭을 많이 해 CoPc/C와 Nafion

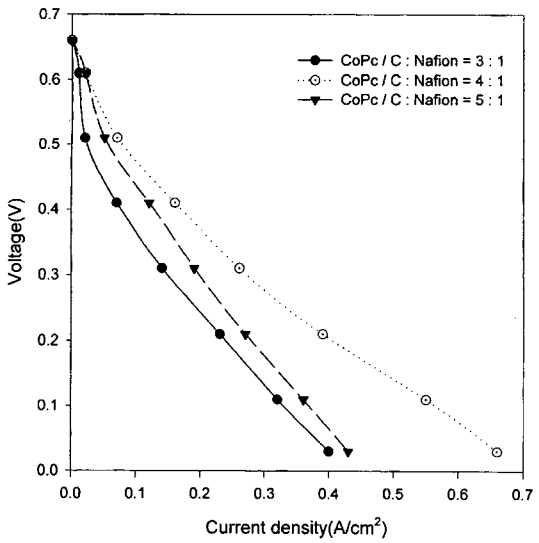

Fig. 11. Performances of etched membrane/CoPc assembly manufactured by painting method with various CoPc/Nafion ratio.

이 접촉하는 면적이 커지면 성능이 향상되리라 생각되지만 에칭에 의한 Nafion막 손상에 의한 강도약화 문제도 고려해야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

PEMFC에서 고분자막과 전극의 접합이 잘 이뤄지게 하기 위해 Nafion막을 사포로 에칭한 후, 고분자막/전극 접합체의 성능을 측정한 실험을 통해 다음과 같은 결과를 얻었다.

에칭한 Nafion막을 일반적으로 사용되는 전극과 같은 조건에서 hot pressing 방법으로 접합시켜 성능을 측정하면, 에칭하지 않은 Nafion막 접합체와 성능이 비슷함을 보였다. 그러나 에칭한 Nafion막은 전극과 잘 접합되기 때문에 hot pressing 압력을 낮출 수 있었고, 특히 hot pressing 온도를 약 10°C 낮출 수 있어서 Nafion막/전극 접합체의 성능을 향상시킬 수 있음을 보였다.

Painting 방법에서 에칭한 Nafion막을 사용하면 성능이 약간 향상됨을 보였다. 그리고 에칭정도에 따라 최적의 Nafion과 CoPc/C의 중량비가 있음을 보였는 데, 본 실험과 같이 No 1200 사포에 의해 400 kg/cm^2 압력으로 에칭했을 때는 1 : 4 의 비가 적합하였다.

감 사

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. I. D. Raistrick: US Patent 4,876,115 (1990).
2. H. P. Dhar, *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 32 (1993).
3. E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Renodo and S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2209 (1988).
4. D. M. Bernadi and M. V. Verbrugge, *ibid*, **139**, 2477 (1992).
5. S. Mukerjee, S. Srinivasan and A. J. Appleby, *Electrochim. Acta*, **38**, 1661 (1993).
6. H. Takenaka, E. Torikai, Y. Kawami and N. Wakabayashi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **7**(5), 397 (1982).
7. M. S. Wilson and S. Gottesfeld, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 1 (1992).
8. E. A. Ticianelli, C. R. Derouin and S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.*, **251**, 275 (1988).
9. S. Srinivasan, D. J. Manko, H. Koch, M. A. Enayetullah and A. J. Applby, *J. Power Sources*, **29**, 367 (1990).
10. M. Mizuhata, K. Yasuda, K. Oguro, and H. Takenaka, in Proton Conducting Membrane Fuel Cells, I. S. Gottesfeld, G. Halpert and A. Landgrebe, Editors, PV 95-23, p. 24, The Electrochem. Soc. Proceedings Series, Pennington, NJ (1995).
11. M. Ladouceur, G. Lalande, D. Guay and P. Dodelet, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1974 (1993).
12. 이승재, 최경환, 이태희, 조원일, 노용우, 고영태, *화학공학*, **34**, 105 (1996).