

## 초임계유체를 이용한 PEMFC용 자가 가습 백금/나피온 막의 제조

변정연, 김효원, 성준용<sup>†</sup>, 김화용\*

서울대학교 공과대학 화학생물공학부  
151-742 서울시 관악구 신림동 산 56-1,

<sup>†</sup>연세대학교 CT연구단  
120-749 서울시 서대문구 신촌동 134

(2007년 5월 31일 접수 2007년 6월 15일 채택)

## Preparation of Self-humidifying Pt/Nafion Membranes using Supercritical CO<sub>2</sub> for PEMFCs

Jungyeon Byun, Hyowon Kim, Joon Yong Sung<sup>†</sup>, and Hwayong Kim\*

School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University  
56-1 Shinlim-dong, Gwanak-Gu, Seoul 151-744, Korea

<sup>†</sup>Center for Clean Technology, Yonsei University,  
134 Shinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(Received for review May 31, 2007; Revision accepted June 15, 2007)

### 요 약

초임계함침법을 이용하여 백금을 나피온 112 막에 함침시켜 자가 가습 막을 제조하였다. 초임계이산화탄소를 용매로 하여 나피온112 막에 Pt(II)(acac)<sub>2</sub>를 80 °C, 19.8 MPa 조건에서 함침한 후, NaBH<sub>4</sub> 용액을 사용하여 50 °C 에서 2시간 동안의 환원과정을 통하여 Pt 입자로 환원시켜 PEMFC용 백금/나피온 자가-가습 전해질막을 제조하였다. 제조한 백금/나피온 막들을 SEM, EDS, EPMA 등의 분석을 통하여 백금 입자들이 균일하게 분산되어 함침되었음을 확인하였다. 제작한 백금/나피온 막을 무기습 조건에서 구동되는 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 전해질로 적용하였을 때 65°C 구동온도에서 일반적인 나피온 112를 전해질로 사용한 경우보다 향상된 성능을 보였다.

**주제어** : 고분자전해질 연료전지, 초임계이산화탄소, 백금/나피온

**Abstract** – Pt/Nafion self-humidifying membranes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) were synthesized via a supercritical-impregnation method. The Nafion 112 membranes were impregnated with Pt(II) acetylacetonate from a supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) solution at 80°C and 19.8 MPa. After the impregnation, the Pt-impregnated Nafion membrane was converted Pt deposited Nafion(Pt/Nafion) membrane by reducing agent, sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) under 50°C and 2 hours. The prepared Pt/Nafion membranes were investigated by SEM, EDS and EPMA. The performance of the Pt/Nafion membranes was examined in PEMFC as a self-humidifying membrane. The cell performance of the Pt/Nafion membrane at 65°C is better than that of Nafion 112.

**Key words** : PEMFC, Supercritical carbon dioxide, Pt/Nafion

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail : hwayongk@snu.ac.kr

### 1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, 이하 PEMFC)는 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 고효율, 무공해의 첨단 발전기술로 기존 내연기관에 비해 높은 에너지 변환효율을 가지고 있을 뿐만 아니라, 유독 물질을 전혀 배출하지 않는 특징을 가지고 있다[1-4].

PEMFC에서 사용되는 고분자전해질은 H<sup>+</sup>를 전달하는 수소이온 교환막을 사용한다. 이온교환막은 전기 부도체이며, 우수한 수소이온 전도체이다. 이들 고분자막은 대부분 폴리에틸렌을 불소화시킨 것이다. 당량 무게가 1100~1500 이고 효율이 100 mW/cm<sup>2</sup> 인 perfluorosulfonic acid 막(Nafion)이 듀폰사에 의해 상용화되면서 화학적, 열적 문제점이 해결되었고, 기계적 특성까지도 개선되었다. 숯화된 겔가지로 둘러싸인 클러스터 내에 친수성 영역은 많은 양의 물을 흡수할 수 있게 된다. 이러한 수화된 영역 내에 존재하는 H<sup>+</sup> 이온은 상대적으로 SO<sub>3</sub><sup>-</sup>기에 약하게 끌여당겨져 이동이 가능하게 되는 것이고, 이로써 이온 전도성을 띠게 되는 것이다[5,6]. 따라서 PEMFC 내의 고분자전해질이 이온전도도를 유지하기 위해서는 일정 수준의 수분을 함유하고 있어야 한다. 그런데 고온 조건에서 PEMFC를 구동하게 될 경우 전해질 내의 수분이 증발하게 되면서 이온전도도가 감소하고 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.[7]은 이온교환막을 이용한 자가 가습 막에 대한 아이디어를 제시하였다.

본 연구에서는 자가 가습 전해질막의 제조를 위하여 초임계이산화탄소를 이용하였다. 초임계유체 분야에서 가장 널리 쓰이는 초임계이산화탄소(scCO<sub>2</sub>)는 상대적으로 저렴하고 무독성이며, 비인화성이다. 새로운 고분자 재료를 만들기 위하여, 높은 확산도, 낮은 표면장력, 용매 회수의 용이함 등의 장점을 갖는 초임계이산화탄소를 이용한 고분자 재료의 합침이 주목받고 있다[8]. 초임계이산화탄소는 합침과정 동안에 빠른 물질전달 특성을 갖는다. 팽윤물질로 초임계이산화탄소를 사용하면 합침 동안의 고분자의 열응력(thermal stress)과 경화현상 없이도 개질된 고분자를 얻을 수 있다[9]. 위와 같은 초임계유체의 특징을 이용하여 초임계유체를 용매로 한 합침법을 이용하면, 기존의 무전해 도금법이나 이온교환막을 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[10].

### 2. 실험

#### 2.1. 재료

듀폰사의 나피온 112 막은 80℃ 의 0.5M 황산(98%, Aldrich)에 1시간 동안 담가 작용기를 수소 형태로 치환시켰다. 나피온 막은 다시 80℃ 의 초순수에서 1시간 동안 끓여 잔여 산을 제거하였

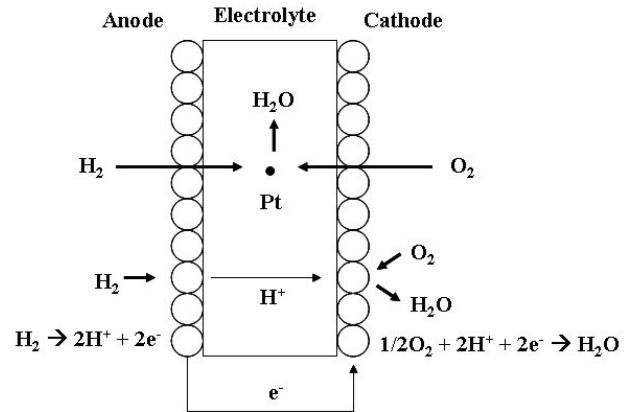


Figure 1. Schematic diagram for producing water in a self-humidifying membrane [7].

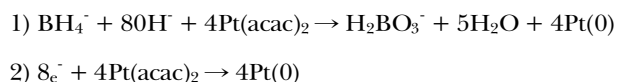
다[11]. 자가 가습 전해질막의 제조에 사용될 금속 전구체로는 Platinum(II) acrylacetone (Pt(acac)<sub>2</sub>, 98% STREM Chemicals)를 선택하였고, 환원제로는 sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>, JUNSEI)를 이용하였다. 이산화탄소는 ㈜대한가스에서 공급되는 99.99%를 이용하였다.

#### 2.2. 자가 가습 막의 제조

PEMFC에서의 연료는 전해질막의 탈수 현상을 방지하기 위하여 물에 포화시킨 상태로 공급하는 것이 일반적이다. 그러나 본 연구에서 제조하는 전해질막은 연료기체를 포화 시키지 않고 공급하면서도 전해질막의 탈수 현상을 방지하기 위한 전해질막을 제조하는 것으로, PEMFC에서 일반적으로 이용되는 나피온 112 막 내부에 백금 입자를 함침하여, Figure 1에서처럼 각각 애노드와 캐소드에서 투과된 수소와 산소가 만나 반응하여 물이 생성되도록 하는 것을 목적으로 한다.

함침실험은 30 ml의 SUS316 반응기에서 수행되었고, 이산화탄소는 가압펌프(Maxpro Technologies Inc. Model DLE 75-1)에 의해 공급되었다. 실험은 두 단계로 이루어졌다. 먼저 함침과정에서는 나피온 112막을 5 x 5 cm<sup>2</sup>의 크기로 하여 금속전구체인 2mg의 Pt(acac)<sub>2</sub>와 함께 반응기에 넣었다. 그런 다음 반응기를 80℃의 수조에 넣어 항온 유지한 후 이산화탄소를 주입하여, 압력을 19.8 MPa이 되도록 하여 초임계유체에 Pt(acac)<sub>2</sub>를 녹여 나피온 112 막에 함침되도록 하였다. 4시간의 함침 후에, 반응기를 수조에서 꺼내어 임계온도 이하로 냉각시킨 후, 이산화탄소를 배출한 뒤, 금속전구체가 함침된 나피온 112 막을 회수하였다.

금속전구체가 함침된 나피온 112 막은 5 mM NaBH<sub>4</sub> 수용액을 이용하여 50℃의 온도에서 2시간 동안 환원하여 백금/나피온 자가 가습 전해질막을 제조하였다. 일반적으로 Sodium borohydride에 의한 환원과정은 다음과 같은 두 경로를 통하여 이루어진다고 알려져 있다[12,13].



제조된 백금/나피온 막은 80 °C 의 초순수에서 0.5M 황산용액에서 1시간 동안 담가 환원과정에서 변환되었던 작용기를 다시 수소형태로 변환하고, pH가 중성이 될 때까지 씻어낸 후 진공오븐에서 건조시켰다.

2.3. 막 특성화

막의 표면의 형태적 특성을 파악하기 위하여 전계방출주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6700F)을 이용하여 표면을 관찰하였다. 또한 막에 백금이 잘 함침되었는지 여부를 확인하기 위하여 백금/나피온 막의 표면을 에너지분산형분광계(EDS) 분석을 진행하였다. EDS분석은 제조된 막의 백금 원소의 분포도를 보여준다. 전자현미분석기(EPMA, JXA-8900R)는 고체시료의 화학 조성 및 맵핑 분석이 가능한 장치로, 제조된 백금/나피온 전해질막 단면을 관찰하였다.

제조된 백금/나피온 전해질막을 가지고, 실제 나피온 막 내부에 분산되어 있는 백금 입자가 물을 생성하는지 여부를 파악하기 위하여 다음과 같은 실험을 진행하였다. 제조된 막을 전극이 아닌 카본 페이퍼만을 이용하여 MEA 형태의 시편을 제작한 후, 단전지를 조립하여 애노드와 캐소드로 각각 건조된 수소와 공기를 공급하였다. 반응 후 전해질막을 회수한 뒤, 반응한 전해질막과 건조된 나피온 112 막을 적외선분광기(FT-IR, Jasco Model FT-IR 200)를 이용하여 스펙트럼을 관찰하였다.

2.4. 연료전지 실험

막-전극 접합체(Membrane-Electrode Assembly, MEA)는 만들어진 백금/나피온 자가 가습 전해질막과 양극과 음극에 백금 전극을 두어 125 °C 에서 13.8 MPa로 2분간 압착하여 제조하였다. 이때 전극(L1120ENST)은 E-TEK으로부터 구입하여 사용하였다. 백금/나피온 전해질막은 다음과 같은 연료전지 조건에서 전해질로서의 성능이 측정되었다. 연료는 무가습 조건으로 공급되었고, 수소와 공기의 양론비는 1.5/2 로 하였다. 작동 온도는 40°C, 65°C로 하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 막 특성화

나피온 112 막과 제조된 백금/나피온 막의 표면의 SEM 이미지를 Figure 2에 나타내었다. 30,000배 배율로 관찰한 결과, 전해질막 표면 형태의 변화를 관찰할 수 있었다. 깨끗했던 나피온 112 막과는 달리 제조한 백금/나피온 막의 표면에는 백금 입자들이 묻쳐있는 듯하게 표면을 뒤덮고 있는 것을 확인할 수 있었다.

다음 Figure 3은 5 mM NaBH<sub>4</sub> 용액으로 환원된 백금/나피온 막의 표면을 EDS 분석을 통하여 관찰한 것이다. 그림에서처럼 맵핑 분석을 통한 결과 백금 입자가 표면 전반에 걸쳐 비교적 균일하게 분포되고 있음을 알 수 있다. 성분 검사에서도 나피온을 구성하는 C, F, O, S 원소 이외에도 백금이 검출되는 것을 확인할 수 있다.

Figure 4는 제조된 백금/나피온 막의 단면을 EPMA 분석을 통해 백금의 분포도를 확인한 것이다. Figure 4에서와 같이 백금 입

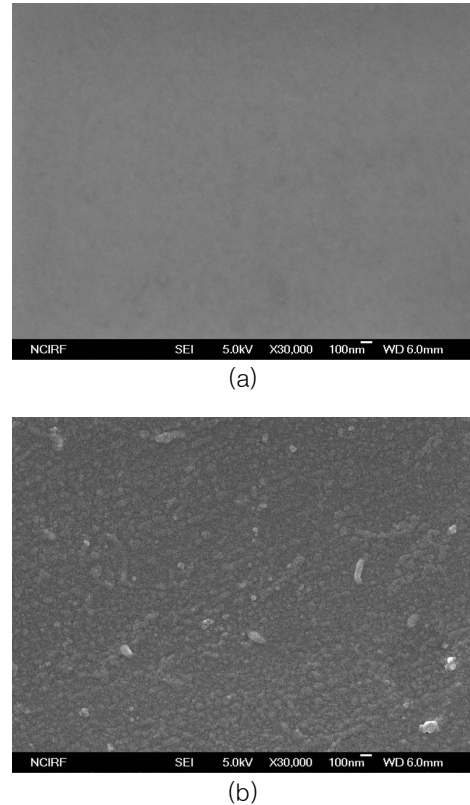


Figure 2. The surface morphologies of (a) Nafion 112 and (b) Pt/Nafion.

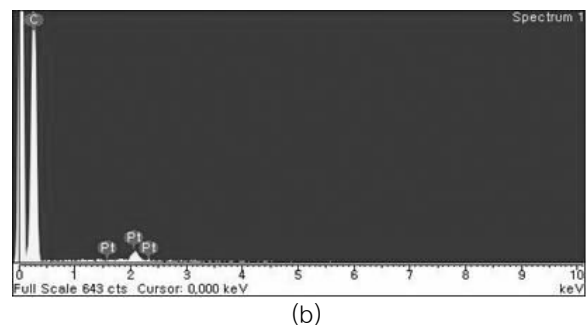
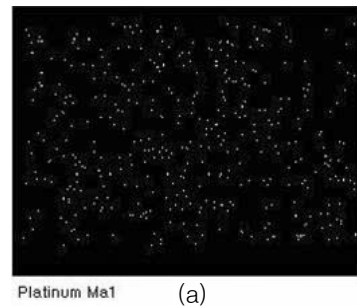


Figure 3. EDS spectrum of Pt/Nafion 112 membranes : (a) mapping image and (b) elemental analysis.

자는 나피온 112 막 단면에 걸쳐 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 백금의 분포도를 그래프로 나타낸 것을

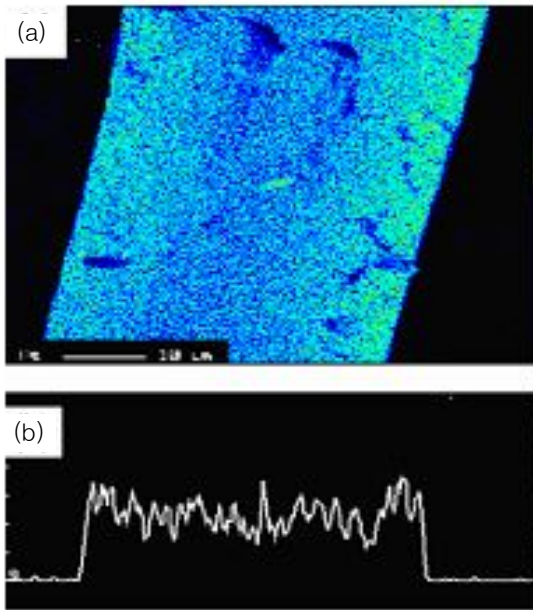


Figure 4. Electron probe micro analysis of Pt/Nafion 112: (a) mapping image and (b) line scanning of Pt at the cross section.

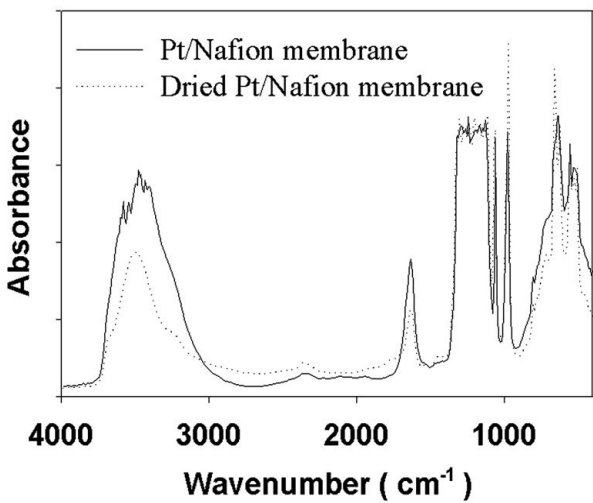


Figure 5. FT-IR analysis of Pt/Nafion and dried Pt/Nafion.

확인하여 본 결과, 그 양이 두께 방향으로도 비교적 균일함을 확인할 수 있었다.

제조한 백금/나피온 막이 실제로 내부에서 물을 생성시키는지를 확인하기 위해서 진행한 FT-IR의 스펙트럼은 다음의 Figure 5와 같다. 반응시킨 백금/나피온 막은 24시간 동안 건조시킨 백금/나피온 막과 함께 FT-IR 분석하여 비교하였다. 650  $\text{cm}^{-1}$  와 1150  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 봉우리는 S-O와 S=O 결합에 의해 나타나는 봉우리로 나피온 112 내에 존재하는  $\text{SO}_3$  기에 의해 일반적으로 나타나게 된다. 1600  $\text{cm}^{-1}$ 와 3500  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 봉우리는 H-O-H와 -O-H 결합에 의해 나타나는 봉우리

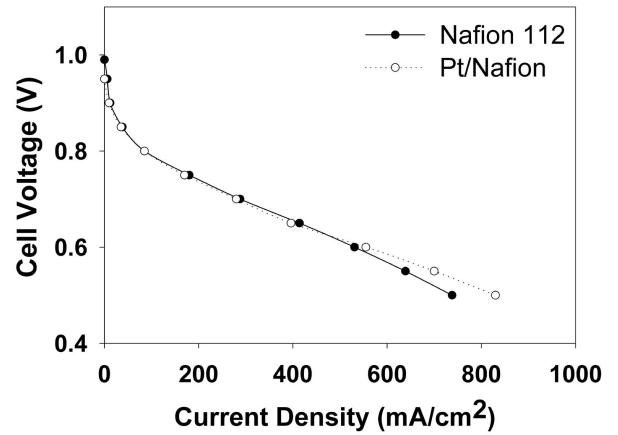


Figure 6. Cell performance of Nafion and Pt/Nafion membrane at 40°C.

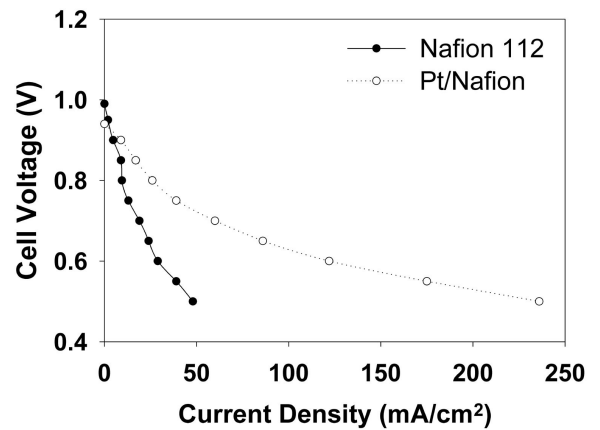


Figure 7. Cell performance of Nafion and Pt/Nafion membrane at 65°C.

건조된 백금/나피온 막과 반응시킨 백금/나피온 막의 봉우리를 비교하였을 때, 반응시킨 백금/나피온 막에서 나타나는 봉우리 영역이 건조된 샘플보다 넓은 영역을 가지고 있음을 알 수 있다. 두 영역의 봉우리는 일반적으로 나피온 112 막 내에 존재하는 물이나  $\text{SO}_3$ 와 결합한 물 분자에 의해서 나타나게 되는데 이로 미루어 건조시킨 백금/나피온 막에 비해 반응시킨 백금/나피온 막 내에 많은 물을 가지고 있으며, 투과된 수소와 산소를 반응하여 자가 가습이 진행되었음을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 전지성능 평가

Figure 6은 40 °C, 무가습 조건에서 단전지의 전지 성능 평가의 결과를 나타낸 것이다.

그림에서와 같이 전지 성능은 나피온 112 막과 백금/나피온 막에서는 크게 차이를 나타내지 않는다. 40 °C에서는 온도가 낮아 막의 건조되는 현상이 뚜렷하게 나타나지 않기 때문이다. 그러나 Figure 7의 65 °C에서 측정된 결과를 살펴보면 성능의 차이가 확연하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 온도가 올라감에 따라

전지 성능이 급격하게 감소한 나피온 막과 달리 백금/나피온 막의 경우 비교적 성능의 감소폭이 적은 것을 확인 할 수 있었다. 이로써 나피온과는 달리 백금/나피온 막의 경우 내부에서 스스로 자가 가습을 하여 소량의 물이 생성됨으로 인해 전해질막의 성능이 유지되는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

무가습 PEMFC 시스템에서도 구동될 수 있는 자가 가습 전해질막을 제조하기 위하여, 초임계유체를 용매로 하는 함침방법을 이용하여 나피온 112 막에 백금 금속 전구체를 함침하고, 이를  $\text{NaBH}_4$  수용액을 이용하여 환원시켜 백금 입자가 함침된 나피온 막을 제조하였다. 제조한 백금/나피온 전해질을 SEM, EDS, EPMA 분석 등을 통하여 백금 입자가 표면 뿐만 아니라 막 내부 전체에 걸쳐 비교적 균일하게 분포되어 함침된 것을 확인 할 수 있었다. 제조된 막을 이용하여 무가습 조건에서 전지 성능평가를 시행한 결과,  $65^\circ\text{C}$ 의 온도에서  $0.6\text{ V}$ 에서  $122\text{ mA/cm}^2$ 으로 나피온 112에 비해 4배 이상 높은 성능을 확인할 수 있었다.

#### 참고문헌

- Vielstich, W., Lamm, A., and Gasteiger, H. A., Handbook of Fuel Cells, John Wiley & Sons Ltd., England (2003).
- Yang, C., Costamagna, P. and Srinivasan, S., "Approaches and Technical Challenges to High Temperature Operation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells," J. Benziger and A.B. Bocarsly, *J. Power Sources*, **103**, 1-9 (2001).
- Bernardi, D.M., "Water-balance Calculations for Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3344-3350 (1990).
- Bchia, F. N. and Srinivasan, S., "Operating Proton Exchange Membrane Fuel Cells Without External Humidification of the Reactant Gases," *J. Electrochem. Soc.*, **144**(8), 2767-2772 (1997).
- Verbrugge, M., "Methanol Diffusion in Perfluorinated Ion-Exchange Membranes," *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 417-423 (1989).
- Grot, W. G., "Perfluorinated Ion Exchange Polymers and Their Use in Research and Industry," *Macromol. Symp.*, **82**, 161-172 (1994).
- Watanabe, M., Uchida, H., and Emori, M., "Analyses of Self-Humidification and Suppression of Gas Crossover in Pt-Dispersed Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **145**(4), 1137-1141 (1998)
- Kazarian, S. G., "Polymer Processing with Supercritical Fluids," *Polym. Sci. Ser. C+* **42**, 78-101 (2000).
- Beckman, E. J., "Supercritical and Near-Critical  $\text{CO}_2$  in Green Chemical Synthesis and Processing," *J. Supercrit. Fluids*, **28**, 121-191 (2004).
- Kim, D. H., Sauk, J. H., Byun, J. Y., Lee, K. S. and Kim, H. Y., " Palladium Composite Membranes Using Supercritical  $\text{CO}_2$  Impregnation Method for Direct Methanol Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **178**, 865-870 (2007)
- Sauk, J. H., Byun, J. Y., Kang, Y. C. and Kim, H. Y., "Preparation of Nafion/Polystyrene Composite Membranes using Supercritical  $\text{CO}_2$  Impregnation for DMFCs," *Korean J. Chem. Eng.*, **42**(5), 619-623 (2005).
- Kim, Y. J., Choi, W. C., Woo, S. I. and Hong, W. H., "Evaluation of a Palladinized Nafion for Direct Methanol Fuel Cell Application," *Electrochim. Acta*, **49**(19), 3227-3234 (2004).
- Sun, H., Sun, G., Wang, S., Liu, J., Zhao, X., Wang, G., Xu, H., Hou, S. and Xin, Q., "Pd Electroless Plated Nafion Membrane for High Concentration DMFCs," *J. Membrane Sci.*, **259**(1), 27-33 (2005).