

## 건식법에 의해 제조한 PEMFC용 Pt/나피온 막의 흡습 특성

이재영 · 이홍기<sup>†</sup>

우석대학교 수소연료전지 부품 및 응용기술 지역혁신센터

### Moisture Absorption Characteristics of Pt/Nafion Membrane for PEMFC Prepared by a Drying Process

JAEOYOUNG LEE, HONGKI LEE<sup>†</sup>

Hydrogen Fuel Cell Parts and Applied Technology RIC, Woosuk University, Wanju, Jeonbuk 565-902, Korea

**Abstract** >> A simple drying process was developed for the preparation of a Pt/Nafion self-humidifying membrane to be used for a proton-exchange membrane fuel cell (PEMFC). Platinum (II) bis (acetylacetonate), Pt(acac)<sub>2</sub> was sublimed, penetrated into the surface of a Nafion film and then reduced to Pt nanoparticles simultaneously without any support of a reducing agent in a glass reactor at 180°C for 15 min. The process was carried out in N<sub>2</sub> atmosphere to prevent the oxidation of Pt nanoparticles at high temperature. The morphology and distribution of the Pt nanoparticles were observed by transmission electron microscopy (TEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), and we found that the average Pt particle size was ca. 3.7 nm, the penetration depth was ca. 17 μm. Almost all Pt nanoparticles were formed just beneath the surface and the number density decreased rapidly as the penetration depth increased. To estimate water absorption characteristics of the Nafion membranes, water uptake at an isothermal condition was measured by dynamic vapor sorption (DVS), and it was found that water uptake of the Pt/Nafion membrane was higher than that of the neat Nafion membrane.

**Key words** : Polymer electrolyte membrane fuel cells(PEMFC, 고분자 전해질 연료전지), Nafion membrane(나피온 막), Pt catalyst(백금 촉매), Moisture absorption(흡습), Drying process(건식법)

## 1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cells, PEMFC)에서 사용되는 고분자 전해질 막은 듀폰사에 의해 나피온이라는 상품명으로 상용화된 perfluorosulfonic acid(PFSA)를 겔가지로 갖는 polytetrafluoroethylene(PTFE) 막이 가장 일반적이다.

막 제조 과정에서 술폰산 기가 응집하여 친수성을 갖는 cluster domain이 형성되면서 소수성의 PTFE 매트릭스 내에 분산되며, 이 친수성 domain에 물이 공급되어 팽윤된 후 domain 사이에 물 통로가 형성되면서 고분자 전해질 막이 양이온 전달 기능을 수행하게 된다. 즉, 수화된 클러스터 영역 내에서 술폰산기가 H<sup>+</sup>와 SO<sub>3</sub><sup>-</sup>로 해리된 후 H<sup>+</sup> 이온이 물 통로를 통해서 이동 가능하게 되며, 이로써 이온 전도성을 갖는 것이다<sup>1-3)</sup>. 따라서 PEMFC에 공급되는 연료가스(수소)와 환원가스(산소, 공기)는 가슴기를 통과하면서 수분을 가지고 연료전지에 공급되게 된다.

<sup>†</sup>Corresponding author : hongkil@woosuk.ac.kr

[ 접수일 : 2012.7.27 수정일 : 2012.8.13 게재확정일 : 2012.8.24 ]

Copyright © 2012 KHNES

그렇지만 가슴기를 PEMFC 시스템에 장착하는 것은 전체 시스템의 에너지 효율을 저하시키고 시스템이 복잡하게 되는 원인이 된다.

이러한 문제를 해결하기 위해 외부에서 수분을 공급하는 대신에 전해질 막 내부에 Pt 촉매를 분산시키고, crossover되는 수소와 산소를 그 촉매 표면에서 반응시켜서 물을 생성시키는 자가 가슴 개념이 도입되었다. Watanabe<sup>4,5)</sup> 등은 나노 Pt 입자 그리고/또는 흡습성 산화물(예, SiO<sub>2</sub> 또는 TiO<sub>2</sub>)을 고분산시킨 전해질 막의 자가 가슴 현상에 대해 보고하고 있다. 전해질 막 내에 있는 Pt 나노 입자는 crossover되는 수소와 산소를 재결합시킴에 의해서 반응물들의 crossover를 억제하게 되고, 흡습성 산화물은 전해질 막의 함수 평형을 유지하는데 기여하게 된다. Zhang<sup>6)</sup> 등은 sulfated zirconia 입자에 Pt를 2wt%가 되도록 함침시켜서 sulfonated poly(ether ether ketone), SPEEK 용액에 분산시킨 후 용액 주형하여 제조한 자가 가슴 필름을 제조하였다. Liu<sup>7)</sup> 등은 다공성 PTFE 필름 위에 나피온-Pt/C 용액을 주형하여 자가 가슴 복합막을 제조하는 방법에 대해서 보고하였고, 또 다른 Liu<sup>8)</sup> 등은 나피온-Pt/CNT 용액을 주형하여 자가 가슴 복합막을 제조하는 방법에 대해서 보고하였다. 또한, Byun<sup>9)</sup> 등은 초임계 CO<sub>2</sub> 조건에서 기존의 나피온 필름에 Pt 전구체를 함침시킨 후 환원제에 의해 환원시킴으로써 Pt 나노 입자가 함침된 나피온 필름을 제조하였다.

본 연구에서는 기존의 나피온 필름에 Pt 나노 입자를 함침시키기 위해서 건식법을 사용하였다<sup>10,11)</sup>. 이 방법에서는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 코발트(Co) 등의 승화성 금속 전구체를 고분자 필름 내에 침투시키기 위해서 유기용제를 사용하는 대신에 승화된 전구체 분자가 고분자 필름내로 침투하게 된다. 또한, 침투된 전구체를 환원시키기 위해서 환원제를 사용하는 대신에 고온에서 고분자의 친핵성 기에 의해 자발적으로 환원 반응이 일어나는 현상을 이용하였다. 따라서 습식법에서의 산화-환원 반응 후의 불순물을 제거할 필요가 없는 장점이 있다.

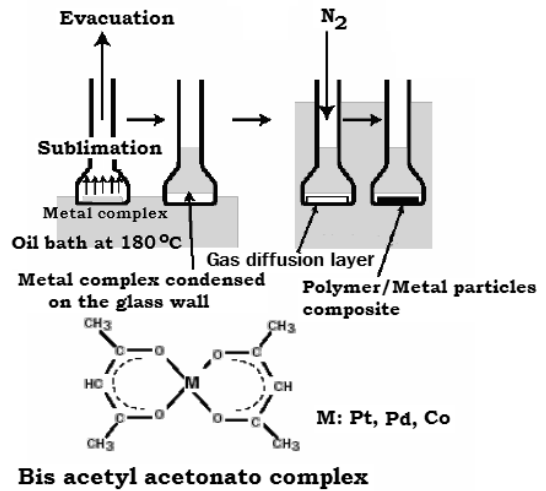


Fig. 1 One-step drying process for the preparation of Pt nano catalyst<sup>10)</sup>

## 2. 실험방법

### 2.1 재료

전구체로 사용된 platinum(II) bis(acetylacetonate), Pt(acac)<sub>2</sub>는 Johnson Matthey Materials Technology 사의 제품을 구입하였으며, 사용 전에 아세톤에서 재결정하여 사용하였다. 전해질 막은 듀폰사의 Nafion NR212를 사용하였다. 필름의 두께는 50.8μm이다. 나피온 막은 80°C의 0.5M 황산용액에 2시간 동안 담가 작용기를 수소 형태로 치환시켰고, 이것을 다시 80°C의 초순수에서 1시간 동안 끓여서 잔여 산을 제거하였다. 그리고 이것을 다시 한 번 80°C의 초순수에서 1시간 동안 끓여서 잔여 산을 완전히 제거한 후, 25°C 진공 오븐에서 36시간 동안 건조시켰다.

### 2.2 건식법에 의한 Pt/나피온 막 제조

Pt(acac)<sub>2</sub>를 나피온 필름에 함침시키기 전에 Fig. 1에서와 같이 10mg의 Pt(acac)<sub>2</sub>를 유리 반응기 바닥에 넣고, 반응기 바닥 부분을 180°C의 오일 증탕에 접촉시키고 진공 조건에서 승화시켜서 유리 반응기 상부 벽면에 응고시킨다. 그리고 실리콘 기판 위에 poly(ethylene

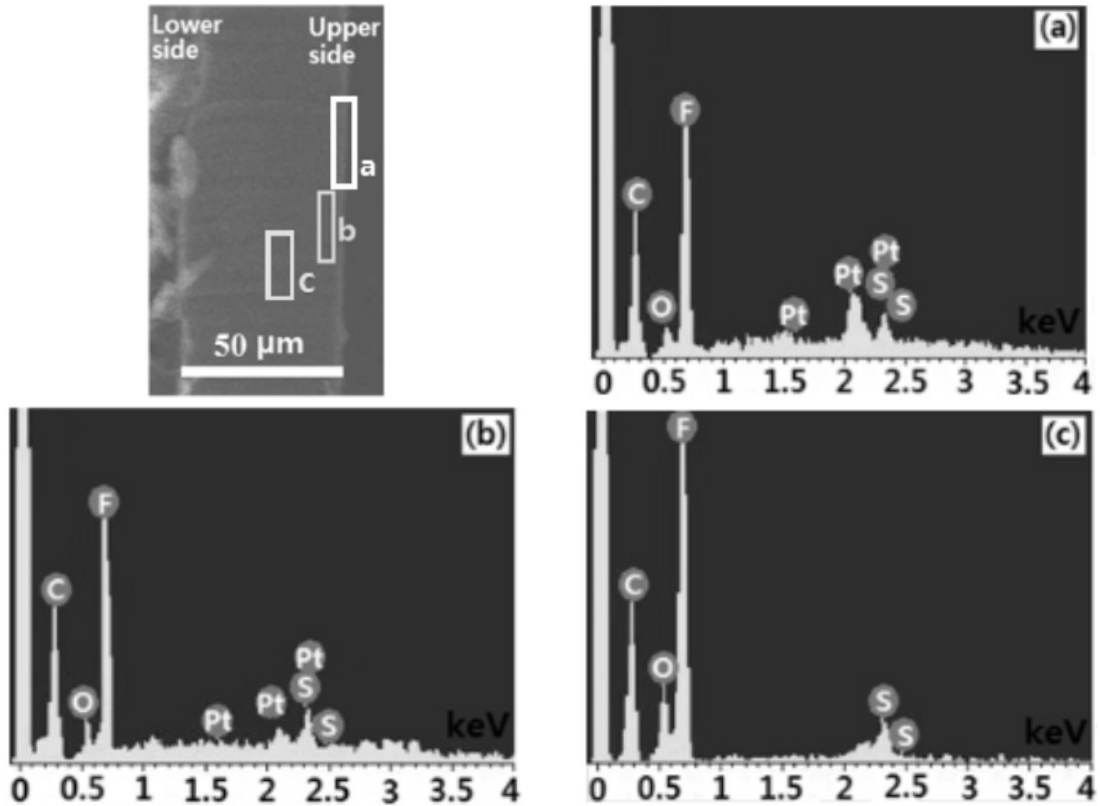


Fig. 2 EDS spectra for the corresponding area on the cross-sectional Nafion/Pt film prepared by exposure to  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  for 15min

terephthalate), PET 필름을 고정시킨 후 그 위에 나피온 필름을 올려놓고, 반응기 바닥에 넣는다. Pt 나노 입자의 산화를 방지하기 위해서 반응기 안의 공기를 질소에 의해 완전히 대체시킨 후, 180°C의 오일 중탕에서 15분 동안 유지시키면서 Pt 전구체의 승화, 침투, 환원 과정을 통해서 나피온 필름 내에서 Pt 나노 입자를 형성시킨다.

### 2.3 기기 분석

나피온 막을 침투한 Pt 나노 입자의 침투 깊이 및 분산 상태를 확인하기 위해서 전계 방사형 주사 전자현미경(FE-SEM, JMS-6701F, JEOL)과 같이 장착된 에너지 분산 X-선 분광분석기(EDS, JED-2300 Energy Dispersive X-ray Analyzer, JEOL)를 사용하였다. 이 때 가속 전압은 15 kV이었다. 또한, Pt 나노

입자 형상 및 크기를 확인하기 위해 Pt/나피온 막에 에폭시 수지에 embedding 시켜서 경화시킨 후 동결 초박절편기를 사용하여 70~90nm 두께로 횡단면 방향으로 절편하였고, 이것을 200kV의 가속 전압에서 고분해 투과 전자현미경(HR-TEM, Hitachi S-4100)를 사용하여 관찰하였다.

Pt 나노 입자가 나피온 막의 용융에 미치는 영향을 연구하기 위해서 시차 주사 열량 분석(DSC Infinity, Instrument Specialists, Inc., USA)을 하였다. 알루미늄 용기에 약 3mg의 나피온 막을 넣은 후 밀봉하고, 10°C/min의 승온속도로 온도를 상승시키면서 분석하였고, 이 때  $\text{N}_2$  purge 가스 유속은 30ml/min이었다. 그리고 Pt 나노 입자가 나피온 막의 등온 흡습 특성에 미치는 영향을 평가하기 위해서 동적 증기 흡착기(DVS Advantage-1, Surface Measurement Systems, Ltd., UK)를 사용하였다. 나피온 막에 수분을 공급하기 위해서

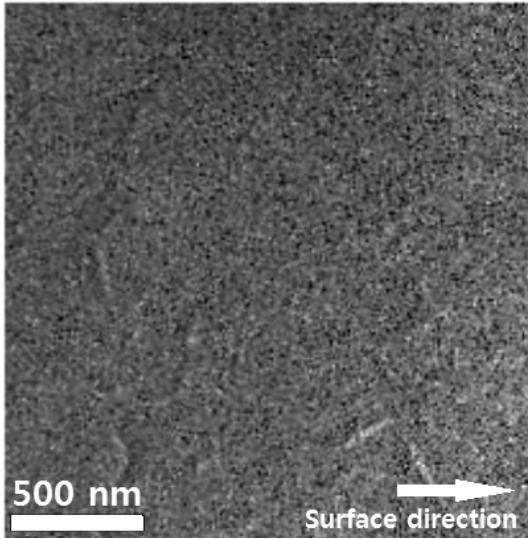


Fig. 3 Pt-elemental mapping (black dot) for the area (b) in Fig. 2, which was analyzed by EDS

상대습도 50, 75, 그리고 90%RH가 되도록 99.9999%의 질소를 증류수에 젖게 하여서 나피온 막에 공급하였고, 이때 등은 흡습 온도는 25°C로 유지하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Pt(acac)<sub>2</sub>를 나피온 필름에 15분간 접촉시켜서 제조한 Pt/나피온 막에서 Pt 입자의 침투 깊이를 측정하기 위해 SEM과 EDS 분석한 결과를 나타내고 있다. Pt(acac)<sub>2</sub>는 영역 a 쪽을 통해서만 침투되었고, 반대쪽 면은 PET 필름에 의해서 그 침투가 차단되었다. 표피 부분 (영역 a)에서는 Pt 특성 피크가 강하게 나타나며, 10µm 정도의 깊이인 영역 b에서는 Pt 특성 피크가 크게 감소하였다. 그리고 표면으로부터의 깊이가 깊어질수록 Pt의 강도가 약해지다가 17 µm 정도 이상 (영역 c)에서는 Pt가 전혀 검출되지 않는 것을 알 수 있다. 영역 b에서의 Pt 나노 입자 분포를 확인하기 위해서 EDS mapping 분석을 행하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Pt 나노 입자에 해당되는 검은 점들이 분포되어 있으며, 표면으로부터 멀어질수록 그 입자의 분포 밀도가 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 고분자 매트릭스에

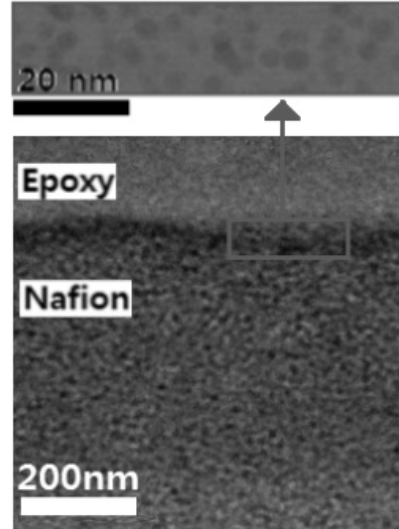


Fig. 4 TEM image for Pt nanoparticles on the cross-sectional Nafion/Pt film prepared by exposure to Pt (acac)<sub>2</sub> for 15min

서 Pt(acac)<sub>2</sub>의 환원에 의한 Pt 나노 입자 형성 메커니즘으로 설명할 수 있다<sup>10,11)</sup>. 즉, 180°C의 질소 분위기에서 승화된 Pt(acac)<sub>2</sub> 분자는 나피온 고분자 사이의 자유 공간을 통해서 내부 깊이까지 침투하고, 이것들 중 일부가 환원하여 핵을 형성하게 되며, 이후로 주변의 미환원 Pt(acac)<sub>2</sub> 분자가 확산에 의해 핵으로 이동하여 환원이 일어남으로써 Pt 나노 입자로 성장하게 된다. 이때 환원 반응은 아민기 또는 에스테르기를 갖는 nylon 또는 polyester 수지와 같이 친핵성 기를 갖는 경우가 polypropylene 및 polystyrene 수지와 같이 친핵성 기를 갖지 못하는 경우에 비해 그 반응 속도가 훨씬 더 빨라진다는 것을 확인한 바 있다<sup>11)</sup>. 본 연구에서는 술폰산 기가 촉매 역할을 할 것이다.

Fig. 4는 생성된 Pt 나노 입자의 형상 및 크기를 확인하기 위해서 나피온 막의 표피 부분 횡단면을 TEM으로 관찰한 사진이다. 구형에 가까운 나노 입자가 표면 바로 아래 부분에 고밀도로 형성되어 있고, 그 이후에는 분포 밀도가 감소하는 것을 볼 수 있다. Image analyzer에 의해 나노 입자의 크기를 측정하였으며, 그 평균값은 3.7nm이었다.

Fig. 5는 Pt 나노 입자가 나피온 막의 용융에 미치는 영향을 고찰하기 위해서 DSC 분석을 한 결과이

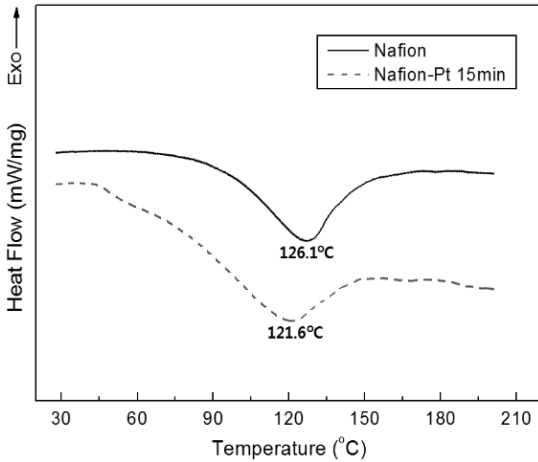


Fig. 5 DSC curves for Nafion and Nafion/Pt membranes at a heating rate of 10°C/min

다. 나피온 막은 85°C 정도에서 녹기 시작하여 126.1°C에서 피크 값이 나타났다. 그렇지만 Pt/나피온 막은 45°C 정도부터 녹기 시작하여 121.6°C에서 피크 값을 나타내었다. Pt가 나피온 막에 함침됨으로써 막이 더 쉽게 녹게 된 것이다. 이것은 건식법에 의해 결정성 polystyrene 내에 형성된 Pd 나노입자가 그 수지의 결정화도 및 유리전이 온도를 감소시켰다는 이전 연구 결과와 일치한다<sup>11)</sup>. 즉, 본 연구에서 형성된 Pt 나노 촉매가 나피온 고분자 사슬 사이에서 성장하면서 사슬들 사이의 거리를 넓게 하고, 이로써 사슬들 사이의 극성 결합 및 반데르발스 결합력이 약화되게 되므로 낮은 온도에서 쉽게 녹는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 DVS를 사용하여 25°C에서 전해질 막의 흡습 특성을 측정된 결과이다. 상대습도의 크기에 관계 없이 Pt/나피온 막의 흡습량이 커진다. 또한 상대습도가 커질수록 흡습량의 차이는 더 커지는 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 5의 녹는점 감소현상에서 고찰한 바와 같이 Pt 나노 입자가 고분자 사슬 사이에 위치함으로써 사슬 간의 공간이 더 커지므로 물 분자가 상대적으로 쉽게 침투해 들어가서 술폰산기가 응집하여 친수성을 갖는 cluster domain에 포획되기 때문이다. 이와 같은 현상은 나피온 막을 고습도로 유지하는데 유리하게 작용할 것이다.

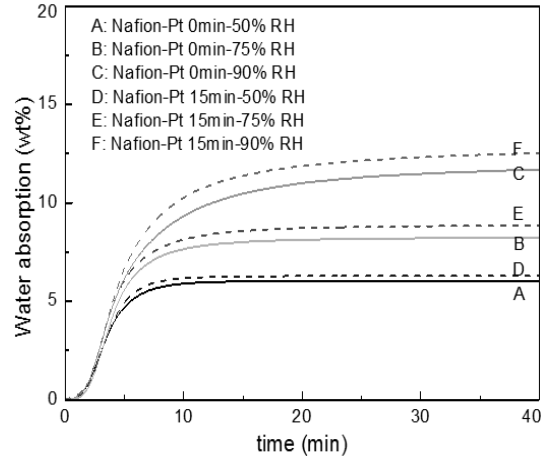


Fig. 6 Isothermal water absorption for Nafion and Nafion/Pt membranes at 25°C under 50, 75 and 90%RH

## 4. 결 론

건식법을 사용하여 PEMFC에서 사용될 수 있는 자가 가습형 Pt/나피온 전해질 막을 제조하였다. 이 방법에서는 승화성 Pt 전구체를 나피온 필름에 침투시킨 후 환원제 없이 나노 입자를 제조하는 방법이다. EDS 분석 결과 막 표면으로부터 깊어질수록 Pt 나노 입자의 분산밀도가 작아지며, 최대 17 $\mu$ m 정도까지 침투했다. TEM 관찰에 의해서 Pt 나노 입자는 막 표면 부분에 밀집되어 분포되어 있고, 입자 크기는 3.7nm 정도였다. 그리고 Pt 입자가 도입됨에 따라 나피온 사슬 사이의 거리가 멀어짐으로 인해서 Pt/나피온 막의 녹는점, Tm이 낮아졌고, 또한 같은 이유로 흡습량이 높아졌다.

## 후 기

이 논문은 지식경제부 지역혁신센터 사업의 지원 및 우석대학교 산학협력선도대학 (LINC) 사업단의 지원을 받은 논문입니다.

## 참 고 문 헌

1. Y. Sasaki, M. Iijima, T. Osada, K. Miyamoto, and

- M. Nagai, "Nanostructure with Clusters in Nafion by DSC", *International Journal of Thermophysics*, Vol. 27, No. 6, 2006, p. 1792.
2. K. A. Mauritz and R. B. Moore, "State of Understanding of Nafion", *Chem. Rev.*, Vol. 104, No. 10, 2004, p. 4535.
  3. K. Y. Ahn, C. N. Yang and S. Lee, "A Study on Electrochemical Characteristics of MEA with Nafion Ionomer Content in Catalyst Layer for PEMFC", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 21 No. 6, 2010, p. 540.
  4. M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori, and P. Stonehart, "Self-Humidifying Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 12, 1996, p. 3847.
  5. M. Watanabe, H. Uchida, and M. Emori, "Analyses of Self-Humidification and Suppression of Gas Crossover in Pt-Dispersed Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 145, No. 4, 1998, p. 1137.
  6. Y. Zhang, H. Zhang, Y. Zhai, X. Zhu, and C. Bi, "Investigation of Self-humidifying Membranes Based on Sulfonated Poly(ether ether ketone) Hybrid with Sulfated zirconia Supported Pt Catalyst for Fuel Cell Applications", *Journal of Power Source*, Vol. 168, No. 2, 2007, p. 323.
  7. F. Q. Liu, B. L. Yi, D. M. Xing, J. R. Yu, Z. J. Hou, and Y. Z. Fu, "Development of Novel Self-humidifying Composite Membranes for Fuel Cells", *Journal of Power Source*, Vol. 124, No. 1, 2003, p. 81.
  8. Y. H. Liu, B. Yi, Z. G. Shao, L. Wang, D. Xing and H. Zhang, "Pt/CNTs-Nafion Reinforced and Self-humidifying Composite Membrane for PEMFC Applications", *Journal of Power Source*, Vol. 163, No. 2, 2007, p. 807.
  9. J. Y. Byun, H. W. Kim, J. Y. Sung, and H. W. Kim, "Preparation of Self-humidifying Pt/Nafion Membranes Using Supercritical CO<sub>2</sub> for PEMFCs", *Clean Technology*, Vol. 13, No. 2, 2007, p. 99.
  10. J. Y. Lee, D. Yin, and S. Horiuchi, "Site and Morphology Controlled ZnO Deposition on Pd Catalyst Prepared from Pd/PMMA Thin Film Using UV Lithography", *Chemistry of Materials*, Vol. 17, No. 22, 2005, p. 5498.
  11. J. Y. Lee, Y. Liao, R. Nagahata, and S. Horiuchi, "Effect of Metal Nanoparticles on Thermal Stabilization of Polymer/metal Nanocomposites Prepared by a One-step Dry Process", *Polymer*, Vol. 47, No. 23, 2006, p. 7970.