

Pd 나노 촉매가 도입된 나피온 막의 기계적 강도 및 고분자 전해질막 연료전지 (PEMFC) 성능

이우금¹ · 이흥기^{1,2†}

¹우석대학교 에너지공학과, ²우석대학교 수소연료전지 부품 및 응용기술 지역혁신센터

Mechanical Property of Nafion Membrane Incorporated with Pd Nanocatalyst and the Performance of PEMFC

WOOKUM LEE¹, HONGKI LEE^{1,2†}

¹Department of Energy Engineering, Woosuk University

²Hydrogen Fuel Cell Regional Innovation Center, Woosuk University

Abstract >> A simple solid state incorporation method was employed in order to incorporate Pd nanocatalyst into a Nafion film for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) via the reduction of palladium (II) bis (acetylacetonate), Pd(acac)₂. It was sublimed, penetrated into Nafion film and then reduced to Pd nanoparticles simultaneously in a glass reactor of N₂ atmosphere at 180°C for 1, 3 and 5 min. This reaction was took place without any reducing agent and any solvent. The morphology of the Pd nanoparticles was observed by transmission electron microscopy (TEM), and Pd distribution was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). And 23% modification of tensile strength of Pd/Nafion composite film was measured by universal testing machine and I-V curve was estimated by using a unit cell with 5×5 cm² active area.

Key words : Polymer electrolyte membrane(고분자 전해질막), Fuel cell(연료전지), Pd catalyst(팔라듐 촉매), Pt catalyst(백금 촉매), Solid state incorporation method(고상 합침법)

1. 서 론

고분자 전해질막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)에서 사용되는 고분자 전해질 막은 술폰산기를 갖는 친수성기와 내구성 및 발수성을 갖는 소수성 매트릭스로 이루어져 있다¹⁾. 이 중에서 가장 일반화된 제품은 듀폰사에 의해 판매되는 나피온이며, 그 화학적 구조는 perfluorosulfonic

acid (PFSA)를 골격으로 갖는 polytetrafluoroethylene (PTFE) 고분자 사슬 구조이다. 고분자막 제조 과정에서 소수성 특성을 갖는 PTFE 매트릭스 내에 친수성을 갖는 술폰산기가 자기 조립 특성에 의해 응집하면서 cluster domain이 형성되며, 전해질 막에 물이 공급되면 이 친수성 domain에 선택적으로 흡수되어 팽윤된 후 domain 사이에 물 통로가 형성되면서 고분자 전해질 막이 양이온(H⁺) 전달 기능을 수행하게 된다. 즉, 수화된 cluster 영역 내에서 술폰산기가 H⁺와 SO₃⁻로 해리된 후 H⁺ 이온이 물 통로를 통해서 이동 가능하게 되며, 이로써 이온 전도성을 갖게 되는

[†]Corresponding author : hongkil@woosuk.ac.kr

Received: 2016.5.23 in revised form: 2016.6.9 Accepted: 2016.6.30

Copyright © 2016 KHNES

것이다^{2,4)}. 즉, 연료전지에서 나피온 막이 정상적으로 작동하기 위해서는 충분히 가습된 상태를 유지해야 된다는 의미이다. 그러나 가습에 의해 나피온 막이 팽윤하게 되고, 이로 인해서 나피온 막에 내부 응력이 작용하게 되면 단기적 측면에서 전해질 막의 열화 원인이 된다⁵⁾. 또한 연료전지의 시동/정지 반복에 따라 나피온 막이 팽윤/건조 과정을 반복하게 되며, 고온에서 운전되기 때문에 장기적 측면에서 크랙이 발생되어 전해질 막이 손상 된다⁶⁾.

이와 같은 내구성 문제를 해결하기 위해서 P. Trogadas 등⁷⁾은 나피온의 고분자 사슬 열화에 의해 생성되는 라디칼들을 제거하는 연구를 하였다. 즉, scavenger로써 Ceria (Cerium oxide, CeO₂) 나노 입자를 0.5~3 wt%의 비율로 첨가하여 전해질 막의 산화 내구성이 수 배 증가하였음을 보고하였다. J. H. Chung 등⁸⁾은 sulfonated polyether ether ketone (SPEEK)의 내구성을 개선하기 위해서 Ceria (Cerium oxide, CeO₂) 및 Cs이 치환된 MoPA (Cs_xH_{3-x}PMo₁₂O₄₀)를 도입함으로써 전해질 막의 산화내구성이 수 배 증가하였음을 보고하였다. J. W. Lee 등⁹⁾은 나피온에 마이크로 크기의 알루미늄을 4~8 wt% 도입하여 복합막을 제조하였고, 나피온의 기계적 모듈러스 37.16 MPa 대비 7~13 MPa 개선시켰다. H. J. Kweon¹⁰⁾ 등은 나피온 막에 carbon nanotube (CNT)를 도입하여 기계적 강도를 1.5배 증가시킨 결과를 보고하였다. J. Y. Lee 등¹¹⁾에 의하면 나피온 막에 적용한 결과는 아니지만 polyamide 6 (PA6) 또는 syndiotactic polystyrene (sPS)에 Pd 나노 입자를 도입할 경우 고분자들의 탄성 모듈러스가 크게 개선된다고 한다.

본 연구에서는 나피온 막의 기계적 강도를 개선하기 위해서 나피온 막을 용매에 용해시키는 대신에 고상의 필름 형태를 유지하면서 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 코발트(Co) 등의 금속 나노 입자를 함침시킬 수 있는 건식법에 대해서 연구하였다^{11,12)}. 먼저 승화성 금속 전구체가 나피온 필름 내에 침투하여 흡착된 후, 고

온 조건에서 나피온 사슬의 친핵성 기에 의해 자발적으로 환원 반응이 일어나서 금속 나노 입자가 형성되는 현상을 이용하였다.

2. 실험방법

2.1 재료

Palladium (II) bis(acetylacetonate), Pd(acac)₂(금속 전구체)는 Johnson Matthey Materials Technology 사의 제품을 구입하였으며, 사용 전에 아세톤 중에서 재결정하여 사용하였다. 고분자 전해질 막은 듀폰사의 Nafion 212를 사용하였다. 필름의 두께는 50.8 μm이다. 기체 확산 전극 (gas diffusion electrode, GDE)는 Fuel Cells Etc 사의 2 mg/cm² Platinum Black - Cloth 제품을 사용하였다.

2.2 건식법에 의한 Pd/나피온 막 제조

Pd(acac)₂를 나피온 필름에 도입하기 위해서 석영 유리 반응기 바닥에 테프론 필름을 깔고 그 위에 나피온 필름을 올려놓는다. 그리고, 10 mg의 Pd(acac)₂를 유리 반응기에 같이 넣고 180°C의 오일 중탕에서 1, 3, 5분 유지시킨다. 이 때 유리 반응기 내의 분위기는 Pd 나노 입자의 산화를 방지하기 위해서 반응기 안의 공기를 질소에 의해 완전히 대체시킨다. 이 때 Pd 전구체는 승화된 후 나피온 필름 표면 아래로 침투하고, 환원 과정을 통해서 나피온 필름 내에서 Pd 나노 입자를 형성시킨다.

2.3 기기분석

나피온 막을 침투한 Pd 나노 입자의 형상 및 크기를 확인하기 위해 Pd/나피온 막을 에폭시 수지에 embedding 시켜서 경화시킨 후 동결 초박절편기를 사용하여 70~90 nm 두께로 횡단면 방향으로 절편하였

고, 이것을 200 kV의 가속 전압에서 고분해 투과 전자현미경(HR-TEM, Hitachi S-4100)를 사용하여 관찰하였다.

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 10 kV이었다.

Pd 나노 입자가 도입된 나피온 복합막의 인장강도는 만능 시험기(SHM-C-500, Shamhan Tech, 한국)을 사용하여 10 mm/min의 crosshead 속도로 측정하였다. 측정온도는 25°C이고, 상대습도는 50%이었다.

Pd 나노촉매가 도입된 나피온 복합막의 I-V 특성을 평가하기 위해서 활성 면적은 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 인 단전지를 사용하여 Open Circuit Voltage (OCV)부터 0.4 V 까지 0.05 V 간격으로 전압을 낮춘 후 다시 높이면서 전류 변화를 측정하였다. GDE는 Fuel Cells Etc 사의 2 mg/cm^2 Platinum Black - Cloth 제품을 사용하였다. 연료전지 테스트 스테이션은 Scribner Associates 사의 850e 모델을 사용하였고, 산소 유속은 247~6600 sccm 범위에서 조절하고, 수소 유속은 산소 유속 대비 1.5배가 되도록 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 를 나피온 필름에 5분간 접촉시켜서 제조한 Pd/나피온 복합막의 표면 부근에서 생성된 Pd 나노 입자의 형상 및 크기를 확인하기 위해서 나피온 막의 표피 부분 횡단면을 TEM으로 관찰한 사진이다. 구형에 가까운 나노 입자가 표면 바로 아래 부분에서 고르게 분포되어 있고, Image Analyzer에 의해 구한 나노 입자의 크기는 평균 2.7 nm이었다.

Fig. 2는 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 를 나피온 필름에 5분간 접촉시켜서 제조한 Pd/나피온 복합막에서 Pd 입자의 침투 깊이를 측정하기 위해 SEM과 EDS 분석한 결과를

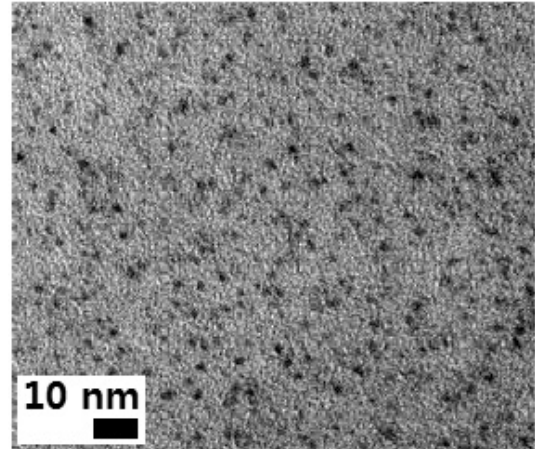


Fig. 1 TEM image for Pd nanoparticles on the cross-sectional Pd/Nafion composite film prepared by exposure to $\text{Pd}(\text{acac})_2$ for 5 min

나타내고 있다. $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 는 영역 (a) 쪽을 통해서만 침투되었고, 반대쪽 면은 PTFE 필름에 의해서 그 침투가 차단되었다. 표피 부분, 영역 (a)에서는 Pd 특성 피크가 상대적으로 강하게 나타나며, $5.2 \mu\text{m}$ 정도의 깊이인 영역 (b)에서는 Pd 특성 피크가 약간 감소하였고, $10.4 \mu\text{m}$ 정도의 깊이인 영역 (c)에서는 Pd 특성 피크가 매우 미약하게 나타났다. 그리고 표면으로부터의 깊이가 깊어질수록 Pd의 강도가 약해지다가 $13.8 \mu\text{m}$ 정도 이상, 즉 영역 (d) 이상에서는 Pd가 전혀 검출되지 않는 것을 볼 수 있다. 즉, 영역 d에서는 나피온의 고분자 구조인 술폰산기를 갖는 PTFE 사슬에서 기인하는 플루오르 (F), 탄소 (C), 황 (S) 및 산소 (O) 특성 피크가 나타나며, 표면에 가까울수록 Pd의 특성피크가 상대적으로 강하게 나타났다. 표면 영역에서 F와 Pd의 비율은 1 : 0.15 wt% (1 : 0.03 atomic%)이고, 영역 c에서의 비율은 1 : 0.07 wt% (1 : 0.01 atomic%)이었다. 열중량 분석을 사용하여 산소 조건에서 Pd/Nafion 필름을 연소시킨 후 CO 조건에서 환원시켜서 측정된 Pd 함침량은 0.02 mg/cm^2 -Nafion 212이었다.

나피온 필름 내에 분산된 Pd 나노 촉매의 분산은 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 의 환원에 의한 Pd 나노 입자 형성 메커니

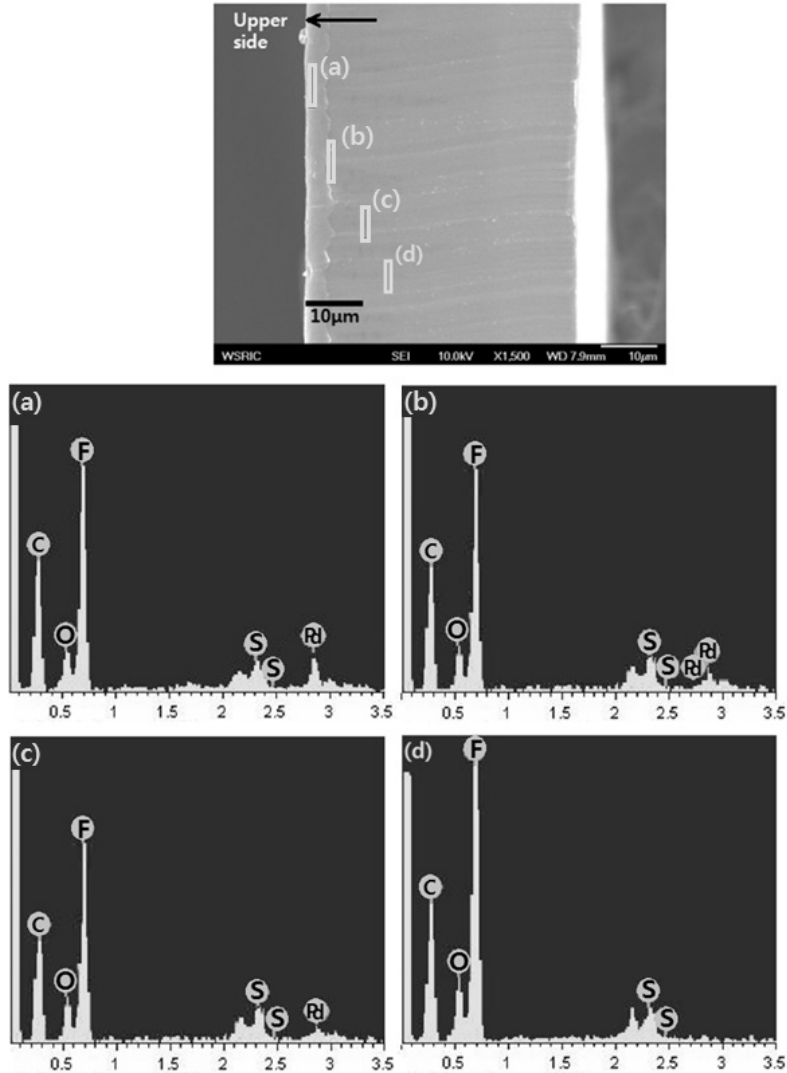


Fig. 2 SEM image and EDS spectra for the corresponding area on the cross-sectional Pd/Nafion composite film prepared by exposure to Pd(acac)₂ for 5 min

증으로 설명할 수 있다^{11,12}). 즉, 180°C의 질소 분위기에서 Pd(acac)₂가 친핵성 술폰산기에 의해서 환원되어 결정핵이 형성되고, 결정이 성장하여 Pd 나노 입자를 형성하게 된다.

Pd 나노 입자가 나피온 막의 기계적 강도에 미치는 영향을 확인하기 위해서 Pd(acac)₂ 노출 시간에 따른 인장특성을 평가하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Pd(acac)₂ 노출 시간이 증가함에 따라, 즉

Pd 나노 입자 도입량이 증가함에 따라 인장강도가 증가하고 신율은 약간 감소하는 것을 볼 수 있으며, Pd 나노 입자가 나피온 사슬의 운동성을 제약하기 때문이다. Nafion 212의 인장강도는 33.0 MPa이고 신율은 337.6%이며, Pd(acac)₂에 5분 노출시킨 Pd-5 min/Nafion 212 복합막의 인장강도는 40.56 MPa로 23% 향상된 값을 나타내었고, 신율은 332.0%로 2% 감소하였다.

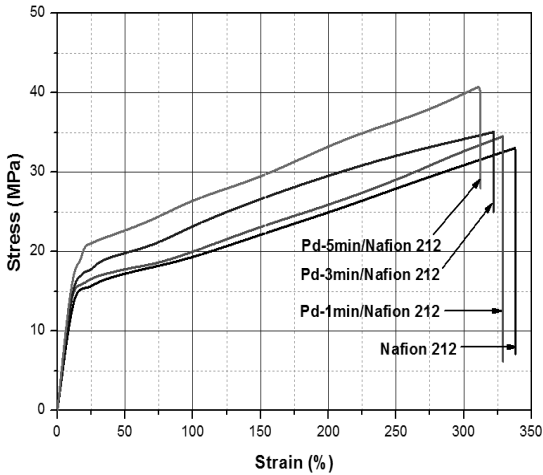


Fig. 3 Stress-strain curves for Pd/Nafion composite films prepared by exposure to Pd(acac)₂ for various time

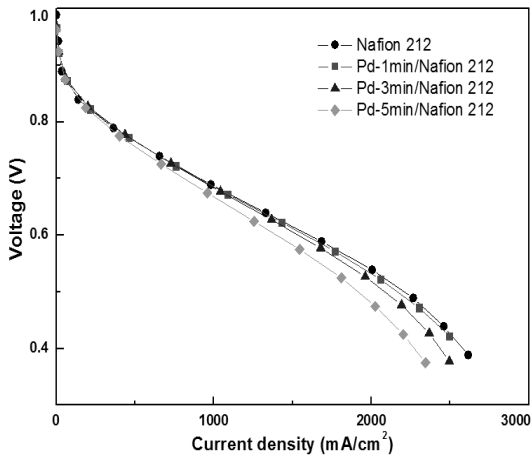


Fig. 4 Polarization curves for the unit cell for Pd/Nafion composite membrane prepared by exposure to Pd(acac)₂ for various time

Fig. 4는 제조된 Pd/나피온 복합막들을 이용하여 분극 곡선을 나타내었다. 측정 온도는 65°C이고, 산소 유속은 247~6600 sccm 범위에서 조절하고, 수소 유속은 산소 유속 대비 1.5배가 되도록 조절하였다. Pd가 도입됨에 따라 나피온 복합막의 전기화학적 특성은 약간 감소하였다. 이는 Pd 나노 촉매가 술폰산기의 운동성을 저해함으로써 수소 양성자의 이동을 방해하기 때문인 것으로 판단된다. 그렇지만 Pd를 1

분 도입한 경우에는 전기화학적 특성 저하는 거의 없으면서 Fig. 3에서 보았듯이 인장강도는 4.5% 정도 개선되었다. 따라서 내구성 측면에서 나피온 막에 Pd(acac)₂를 1분 정도 매우 짧게 처리하는 것으로도 그 효과를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

건식법을 사용하여 Pd(acac)₂의 승화, 흡착 및 자발적 환원 과정에 의해 나피온 필름에 Pd 나노 촉매가 도입된 전해질 복합막을 제조하였다.

- 1) 나피온 필름 표면으로부터 13.8 μm 깊이까지 구형의 Pd 나노입자가 생성되었으며, 나노 입자의 크기는 평균 2.7 nm이었다.
- 2) 나피온 필름 표면으로부터 깊이가 증가함에 따라 Pd 함침량이 감소하였다. 표면 영역에서 F와 Pd의 비율은 1 : 0.15 wt%이고, 10.4 μm 깊이에서의 비율은 1 : 0.07 wt% (1 : 0.01 atomic%) 정도로 감소하였다.
- 3) Pd 나노 입자 도입량이 증가함에 따라 인장강도가 증가하였다. Pd(acac)₂에 5분 노출시킨 복합막의 인장강도는 Nafion 212에 비해 23% 향상된 값을 나타내었다.
- 4) Pd가 도입됨에 따라 나피온 복합막의 전기화학적 특성은 약간 감소하였지만, Pd를 1분 도입한 경우에는 전기화학적 특성 저하는 거의 없으면서 인장강도는 4.5% 정도 개선된 결과를 나타내었다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부의 RIC 프로그램(2016년)의 연구비 지원 및 우석대학교 일반과제(2016년) 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

References

1. D. Aaron, S. Yiacoumi, and C. Tsouris, "Effects of Proton-Exchange Membrane Fuel-Cell Operating Conditions On Charge Transfer Resistances Measured by Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Sep. Sci. Technol.*, Vol. 43, No. 9, 2008, p. 2307.
2. Y. Sasaki, M. Iijima, T. Osad, K. Miyamoto, and M. Nagai, "Nanostructure with Clusters in Nafion by DSC", *Int. J. Thermophys.*, Vol. 27, No. 6, 2006, p. 1792.
3. K. A. Mauritz and R. B. Moore, "State of Understanding of Nafion", *Chem. Rev.*, Vol. 104, No. 10, 2004, p. 4535.
4. F. P. Orfino and S. Holdcroft, "The Morphology of Nafion: are ion clusters bridged by channels or single ionic sites?", *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, Vol. 3 No. 4, 2000, p. 287.
5. M. B. Satterfield, P. W. Majsztrik, H. Ota, J. B. Benziger, A. B. Bocarsly, "Mechanical Properties of Nafion and Titania/Nafion Composite Membranes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", *J. Polym. Sci.: Part B. Polym. Phys.*, Vol. 44, No. 16, 2006, p. 2327.
6. J. Benziger, E. Chia, J. F. Moxley, and I. G. Kevrekidis, "The dynamic response of PEM fuel cells to changes in load", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 60, No. 4, 2005, p. 1743.
7. P. Trogadas, J. Parrondo, and V. Ramani, "Degradation Mitigation in Polymer Electrolyte Membranes Using Cerium Oxide as a Regenerative Free-Radical Scavenger", *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 11, No. 7, 2008, p. B113.
8. S. H. Oh, D. Y. Park, S. H. Hwang, D. J. Yoon, Y. S. Oh, S. B. Moon, and J. H. Chung, "Study of Characteristic of Covalent Cross-linked SPEEK/Silane 4wt%/Cs-substituted MoPA/Ceria hybrid Membrane for Water Electrolysis", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 25, No. 6, 2014, p. 561.
9. J. W. Lee, W. S. Kim, and Y. T. Yoo, "Preparation and Actuation Performance of Ionic Polymer-Metal Composite Actuators Based on Nafion-Alumina Composite Membranes", *Polym.(Kor.)*, Vol. 33, No. 4, 2009, p. 377.
10. H. J. Kweon, H. N. Kim, and J. H. Kang, "Improvement of Mechanical Properties of IPMC through Developing a Degree of Dispersion of SWCNT/Nafion Composite", *J. Kor. Soc. Manufacturing Process Engineers*, Vol. 10, No. 5, 2011, p. 131.
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", *Polym.*, Vol. 47, No. 23, 2006, p. 7970.
12. 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", *Chem. Mater.*, Vol. 17, No. 22, 2005, p. 5498.