

한국에너지공학회(1999년도)
추계 학술발표회 논문집 P101~106

이온빔 처리된 막을 이용한 고분자 전해질 연료전지의 성능특성 연구

조성안, 오인환*, 최형준*, 하홍용*, 홍성안*, 차석렬*, 고석근**, 주재백, 손태원

홍익대학교 화학공학과
*한국과학기술연구원 전지·연료전지연구센터
** 한국과학기술연구원 박막기술 연구센터

A Study on the Performance Characteristics of the PEMFC Using the Ion Beam Treated Membrane

Sung-Ah Cho, In-Whan Oh, Hyung-Joon Choi, Suk-Yal Cha
Heung Yong Ha, Seak-Keun Ko, Jae-Bak Ju, Tae-Won Shon

1. 서론

고분자 전해질 연료전지(PEFC)는 백금 촉매를 이용하여 낮은 온도에서 화학에너지를 전기에너지로 전환시키는 시스템으로써 자동차 등의 이동용 전원으로 적합한 시스템이다. 그러나 고분자 전해질 연료전지가 실용화 되기 위해서는 고가인 백금 촉매 사용량의 감소 등 제작비용 절감 문제, 전지 자체의 성능향상 등의 문제가 해결되어야 한다.

초기에 $4\text{mg}/\text{cm}^2$ 정도의 높은 백금 loading이 요구되었던데 비하여, Pt를 막표면에 전기화학적¹, H_2PtCl_6 용액의 화학적 환원², sputtering 등의 방법을 통하여 직접 도포 하거나, Pt/C 촉매를 탄소 지지체 위에 thin film 법으로 얇게 도포^{3,4}, 혹은 brushing, spraying 하는 방법^{5,6} 등을 통하여 도포하는 방법을 확립함으로써 촉매량을 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 이하의 수준으로 낮추는데 성공하였다.

이상의 전극 제조 방법개량에 의한 촉매량 절감 및 성능 향상 노력들과는 달리 Nafion membrane의 표면처리를 통하여 전지의 성능을 향상시키려는 시도도 있었다. 이는 물의 전기 분해 시 Nafion 막을 에칭 등의 방법으로 개량하면 효율이 증가하는 점에 착안한 것으로 Nafion 표면에 물리적으로 요철을 생성시켜 hot pressing 시 압력과 온도를 낮추는 효과를 얻었다는 보고가 있었다.⁷ 그러나 이와 같은 막표면 개질 방법은 아직 연구초기 단계로 이와 관련된 단위전지 성능 향상에 관하여는 보고된 결과가 없으며 위에 언급된 방법도 막표면의 물리적 개질만 수행된 것이다.

본 연구에서는 이온빔 처리를 이용하여 Nafion 막의 표면을 물리적으로 개질함과 동시에 반응가스의 보조 반응에 의하여 표면을 화학적으로도 개질함으로써 고분자 전해질 연료전지의 성능을 획기적으로 높이는 방안을 실험하였다.

2. 실험

2.1 전해질막의 처리

본 연구에서는 기존의 플라즈마 방출 (plasma discharge)이나 10~100 keV (kilo electron volt) 크기의 강한 이온빔이 갖는 에너지보다 낮은 수 keV를 갖는 이온빔을 이용하여 고분자 표면을 처리하였다. 이때 산소 가스를 고분자의 표면에 불어주어 고분자 표면의 분자구조를 친수성을 갖는 형태로 제어하였다. 개질된 고분자 막은 AFM(Atomic force microscopy), XPS(x-ray photoelectron spectroscopy), SEM(scanning electron microscopy) 등을 사용하여 표면의 특징을 조사하였다.

2.2 촉매층 제조

개질된 전해질 막은 표면적이 크게 증가되었기 때문에 이 위에 촉매를 직접 코팅하게 되면 촉매층과 고분자 전해질 막 사이의 접착력과 접촉면적이 증가되어 촉매층 즉, 전극에서 발생된 수소이온이 전해질 막으로 원활히 이동하게 되며, 따라서 연료전지의 성능이 증가하게 된다. 직접 코팅법에 의한 전극 제조는 고분자 전해질 막의 양쪽 표면에 촉매층을 코팅함으로써 이루어지며, 촉매층을 코팅하는 방법으로는 스프레이 코팅법(spray coating)을 사용하였다. 전해질 막의 한 쪽 면에 코팅된 촉매의 양은 단위 전해질 막 면적 당의 백금양을 기준으로 할 때 0.05 ~0.4 mg-Pt/cm² 이었다. 제조된 전해질 막과 촉매층 (또는 전극) 집합체의 양쪽 면에 기체확산층 역할을 하는 테프론 처리된 다공성의 탄소종이나 탄소 천을 얹음으로써 고분자-전해질막 어셈블리(MEA)가 제조되며 제조된 MEA를 단위전지에 장착하여 전지 성능을 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 Direct costing법에 의해 제조된 전극의 단위전지 성능

그림1은 direct coating 법에 의해 제조된 MEA의 cathode 촉매층의 loading 양에 따른 단위전지 성능 변화를 나타낸 것이고 그림2는 anode 촉매층의 loading 양에 따른 성능 측정 결과를 나타낸 것이다. Fig.1의 결과에서 cathode 촉매층의 loading 양이 0.2 mg/cm² 까지 늘어날수록 성능은 증가하다가 0.4 mg/cm²로 loading이 됨에 따라 성능은 크게 떨어진 것을 확인 할 수 있었다. 일반적으로 성능향상 및 물질전달 저항을 최소화하기 위한 두께는 약 10 μ m 정도로 알려져 있다. 본 실험의 결과에서도 이와 같은 경향이 나타난 것으로 보이면 다만 cathode측은 anode측에 비하여 분극이 커 적정 촉매량이 높게 나타난 것으로 보인다. 본 실험에서는 촉매층을 전해질 막 위에 직접코팅 함으로서 직접코팅의 loading 양이 많아 질 경우 촉매층의 건조 시 촉매층의 균열 및 박피가 진행되어 촉매층의 접합성을 떨어뜨리는 결과를 가져오는 것으로 확인되었다. 따라서 직접코팅에 의한 촉매층의 제조 시에는 cathode의 경우 0.2 mg/cm² 이하로 유지하는 것이 바람직 할 것으로 여겨진다. Fig.2에서 볼 수 있는 바와 같이 cathode의 loading 양이 0.2 mg/cm² 일때 anode의 loading 양은 0.05mg/cm²에서 최고의 성능을 보였다. 즉 Fig.2의 결과와 같이 전극의 전체 loading 양을 조절하는데 있어서 anode 촉매층의 loading 양은 cathode측에 비하여 적은 양으로도 좋은 성능을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다. 결론적으로 이상적인 전극은 전지의 집전체 역할을 하는 카본천과 고분자막과의 전기적 연

결을 최대한 용이하게 하며, 그 두께가 가급적 얇을 때 가장 효과적인 것으로 생각된다.

이상의 결과로부터 직접코팅에 의한 촉매층의 제조에서는 본 실험이 수행된 촉매층 loading의 영역에서 cathode 촉매층을 0.2 mg/cm^2 loading으로 하고 anode 촉매층을 0.05 mg/cm^2 로 loading 하는 것이 가장 좋은 성능을 얻는 조합이라는 결론을 얻을 수 있었다.

3.2 이온빔 처리에 의한 막 개질

3.2.1 이온빔 처리 막의 AFM 분석결과

Nafion 115의 표면을 이온빔의 세기를 1 keV 로 고정하고 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 로 이온빔 조사량을 바꾸어 가면서 식각하여 표면에 요철을 형성시킨 막의 물성을 AFM으로 분석하였다. Fig.3는 위와 같은 방법으로 처리된 전해질 표면의 구조를 AFM으로 찍은 이미지이다. 그림에서 보면 이온빔 조사량이 증가할수록 표면의 돌기가 커지고 표면에 형성된 요철의 정도가 심해짐을 알 수 있다. 또한 이온 조사량이 늘어날수록 그 조도변화는 크게 일어나며 그 표면적도 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. AFM 촬영결과에 의한 전해질 막의 물성변화를 Table2에 나타내었다. 표면의 RMS 조도는 처리하지 않은 Nafion 115의 것을 기준으로 하였을 때, 이온빔 조사량이 $1 \times 10^{15}, 1 \times 10^{16}, 1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 으로 증가함에 따라 각각 1.5배, 4.1배 12.2배로 증가하였으며, 표면적은 1.0배 1.7배, 3.7배로 증가하였다. 처리하지 않은 Nafion 115의 두께가 $120 \mu\text{m}$ 인 것을 감안하여 이온빔의 세기를 조절하여 표면에 형성된 돌기의 크기를 최고 $1.13 \mu\text{m}$ 정도까지만 생성시킴으로써 표면의 구조를 안정적으로 개질할 수 있었다.

3.2.2. XPS 분석결과

전해질의 이온조사 처리에 따른 화학적 상태의 변화와 표면에 형성된 기능기의 종류를 조사하기 위하여 XPS를 측정된 결과 처리하지 않은 전해질과 처리한 후의 전해질사이에는 화학적 구조상의 변화가 확인되었다. 이온빔 조사량을 변화시켜 처리한 전해질막의 XPS 측정 결과를 Fig.4에서 나타내었다. 이온빔 처리 강도가 세질수록 C(1s) 피크와 S(2P) 피크의 크기는 작아진 반면 O(1s)의 피크 크기는 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 이온빔을 조사한 전해질은 주사슬인 PTFE의 C-C bond와 C-SO₃H가 끊어지고 이 끊어진 C-C bond에서 -COH나 -COOH가 생성된 결과로 설명된다. 이와 같은 기능기의 생성은 막의 친수성을 증진시키는 결과를 가져와 전지의 성능을 향상시키는 역할을 한다. 반면 -SO₃H 기능기가 전해질 표면에서 떨어져 나가면서 수소 이온의 전도성이 떨어져 전지의 성능이 감소되는 부정적 효과를 가져오게 되었다. 따라서 적절한 강도의 이온빔을 조사하였을 때 최대의 전지 성능 향상을 가져올 수 있다. 이에 따라 향후 연구에서는 식각된 표면의 높은 조도를 확보하면서 표면의 기능기의 농도도 높게 유지하는 연구를 실시할 계획이다.

3.2.3 단위전지 성능 측정결과

이온빔 처리 정도가 다른 전해질에 촉매층을 직접코팅하여 MEA를 제조하고 단위전지를 조립하여 그 성능을 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 단위전지의 성능은 처리하지 않은 막에 비하여 $1 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ 의 경우 0.7V에서 28.5% , 0.6V에서 24.1%의 성능증가를 얻을 수 있었고 1×10^{16}

ions/cm² 의 경우 0.7V에서 55.5% , 0.6V에서 41.5% 의 성능증가를 얻을 수 있었다. 이러한 증가경향은 AFM 분석결과 얻은 표면적의 증가경향과 부합하는 결과로서, 이온빔 처리에 의해 고분자 전해질 막의 표면적과 접촉력을 증가시키면 전극의 성능도 증가함을 알 수 있었다. 여기서 이온빔 처리의 정도가 1×10^{17} 으로 높아질수록 그 거칠기는 커지지만 실제 전지의 성능은 나머지 두 개의 이온빔 조사에 의해 처리한 값보다 낮은 성능을 나타냄을 확인 할 수 있다. 이것은 -SO₃H 기능기의 손실이 이온빔 처리에 의해 확대된 전극면적의 영향보다 커지는 임계값으로 생각할 수 있다.

위에서의 연구결과들을 뒷받침하기 위한 전기화학적 연구가 수행되었다. 단위전의 한쪽을 작업전극으로 하여 질소기체를 흘려주고 반대쪽 극을 상대전극 및 참조전극으로 하여 수소기체를 흘려주면서 CV(cyclic voltammetry)를 실시하였다. 이렇게 비교한 전극들의 결과를 Fig.6에 나타내었다. 촉매층의 loading 값이 증가할수록 peak값이 증가하는 것으로부터 물질전달을 제외한 전극반응에서는 촉매 loading 양의 증가가 전극반응에 크게 기여하는 것으로 분석되었다. 따라서 촉매의 양은 늘어날수록 전기화학적 전극반응위치가 늘어난다는 것을 확인 할 수 있었다. 이온빔 처리한 막의 경우 Fig.7에 전해질 표면을 1keV 이온빔 에너지로 1×10^{17} ions/cm² 의 이온주사량으로 처리한 전해질과 처리하지 않은 전해질의 특성을 비교하였다. 이온빔으로 처리한 전해질을 이용하여 촉매층을 제조한 것의 peak 값이 더 크게 나타난 것으로 보아 이온빔 처리가 전극의 전기화학적 성능을 향상 시켰음을 확인 할 수 있었다.

4. 결론

촉매층을 전해질위에 직접코팅 함으로써 cathode 0.2 mgPt/cm², anode 0.05 mgPt/cm²에서 0.7V에서 496 mA/cm², 0.6V에서 880 mA/cm²의 단위 전지 성능을 얻었다. 고분자 막을 이온보조 반응을 동반한 이온빔 처리를 실시하여 고분자 전해질의 표면을 개질 함으로써 anode, cathode의 촉매량이 각각 0.05 mgPt/cm²로 매우 낮은 상태 하에서도 전지 성능은 0.6V에서 800mA/cm²의 향상된 성능을 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. E.J.Taylor, E.B.Anderson, and N.R.K.Vilambi, J. Electrochem. Soc.,139, L45(1992)
2. S.Ye, A.K.Vijh, and Le H. Dao, J. Electrochem. Soc.,143,L7(1996)
3. M.S.Wilson and S.Gottesfeld, J.Electrochem. Soc.,139, L28 (1992)
4. MS.Wilson, J.A. Valerio, and S.Gottesfeld, Electrochim. Acta, 40, 355 (1995)
5. V.A.Paganin, E.A.Ticianelli, and E.R.Gonzalez., J.Appl. Electrochem., 26, 297 (1996)
6. G.S.Kumar, M.Raja, and S. Parthasarathy, Electrochim.Acta, 40, 285 (1995)

Table 1. 이온빔 처리에 의해 개량된 전해질막의 AFM data

AFM 면적통계	주사량	처리 하지 않은 표면	1×10^{15}	1×10^{16}	1×10^{17}
	중간 높이 (Å)		866	1038	5019
평균 높이 (Å)		748	1461	4729	11300
골에서 마루까지의 높이 (Å)		2475	4095	8365	17900
표면적 (μ^2)		26.41	27.68	45.03	88.98
부피 (μ^3)		1.93	3.71	12.02	29.36
투영면적 (μ^2)		25.76	25.42	25.42	25.91
RMS 조도 (Å)*		210	316	871	2040
평균 조도 (Å)		162	227	655	1571

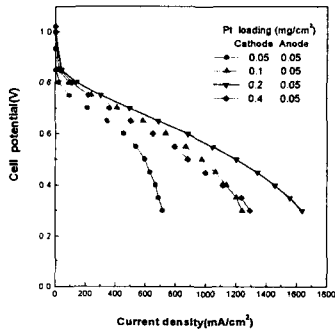


Fig. 1. Effect of cathode Pt loading on the cell performance.

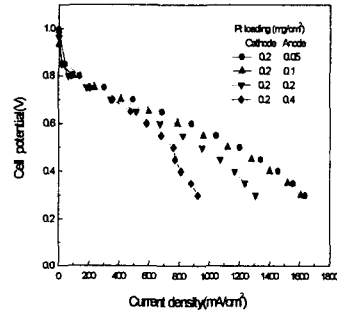


Fig. 2. Effect of anode Pt loading on the cell performance.

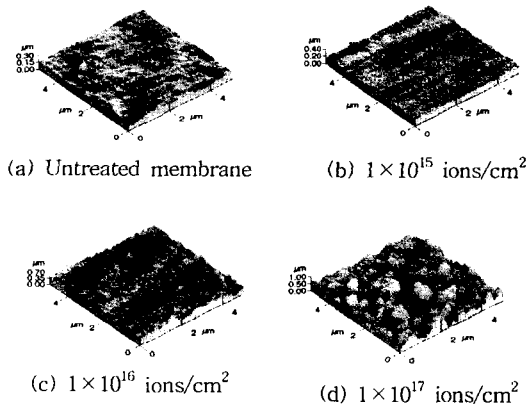


Fig. 3. AFM images of the untreated and ion beam treated membrane surface by 1keV energy.

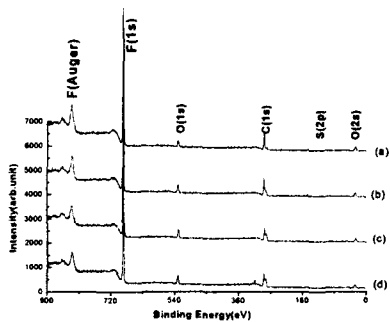


Fig. 4. XPS Spectra of the untreated and ion beam treated membrane surface, (a) untreated, (b) 1×10^{15} ions/cm², (c) 1×10^{16} ions/cm² (d) 1×10^{17} ions/cm².

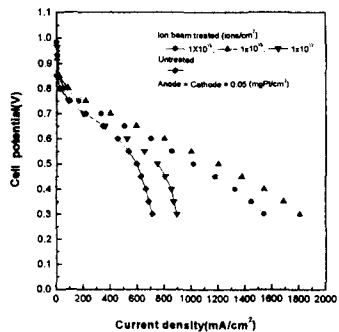


Fig. 5. Effect of the ion beam intensity on the cell performance, Pt loading = 0.05 mg/cm², P_{H_2} = P_{O_2} = 1 atm, and $T = 80^\circ\text{C}$.

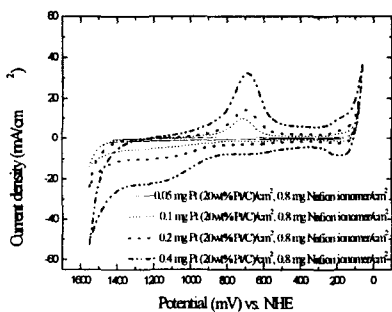


Fig. 6. Cyclic voltammograms of the direct coated Pt/C layer.

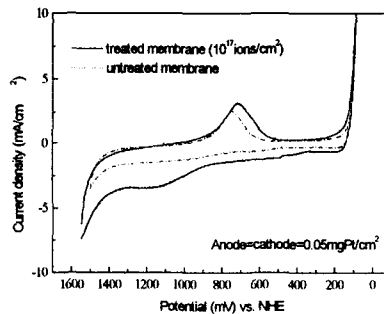


Fig. 7. Comparison of the cyclic voltammogram between ion beam treated membrane and untreated membrane.