

연료전지의 자가 가습 Pt/TiO₂/Nafion 전해질막의 제조

변 정연¹⁾, 김 효원²⁾, 주 민철³⁾, 김 화용⁴⁾

Preparation of Pt/TiO₂/Nafion Electrolyte Membrane for Self-humidifying membrane of PEMFC

Jungyeon Byun, Hyowon Kim, Mincheol Ju, Hwayong Kim

Key words : PEMFC(고분자전해질연료전지), Supercritical Carbon Dioxide (초임계 이산화탄소), Self-humidifying Membrane(자가 가습 막), Pt/TiO₂/Nafion

Abstract : A novel self-humidifying composite membrane for the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) at low humidity condition was developed. The Pt/TiO₂ catalyst particles were synthesized via supercritical impregnation methods. Pt precursor was dissolved in supercritical carbon dioxide and impregnated onto TiO₂ particles. Pt precursors were platinum(II) acetylacetonate, Dimethyl(1,5-cyclooctadiene) platinum(II) and we controlled the ratio of Pt to TiO₂. The impregnated Pt precursor was converted to TiO₂ supported Pt nanoparticle under various reducing conditions. Pt/TiO₂ catalyst particles were dispersed uniformly into the Nafion solution, and then Pt/TiO₂/Nafion composite membrane was prepared using solution-cast method. The size, dispersion and content of the platinum had been characterized with Transmission Electron Micrograph (TEM), X-ray diffraction (XRD) and Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES).

The cell performance with the self-humidifying composite membrane was compared with a recast Nafion membrane under both humidified and dry conditions at 65 °C.

subscrip

PEMFC : polymer electrolyte membrane fuel cell
scCO₂ : supercritical carbon dioxide
MEA : membrane electrode assembly
TEM : transmission electron micrograph
XRD : x-ray diffraction
ICP-AES : inductively coupled plasma - atomic emission spectrometer
FT-IR : fourier transformation infrared spectroscopy

PEMFC에서 사용되는 고분자 전해질은 H⁺를 전달하는 수소 이온 교환막을 사용한다. 이온교환막은 전기 부도체이며, 우수한 수소이온 전도체이다. 이들 고분자막은 대부분 폴리에틸렌을 불소화시킨 것이다. 당량무게가 1100~1500 이고 효율이 100 mW/cm² 인 perfluorosulfonic acid 막 (Nafion) 이 듀폰사에 의해 상용화되면서 화학적, 열적 문제점이 해결되었고, 기계적 특성까지도 개선되었다. 슬론화된

1. 서론

고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, 이하 PEMFC)는 화학 에너지를 전기에너지로 변환하는 고효율, 무공해의 첨단 발전기술로 기존내연기관에 비해 높은 에너지 변환 효율을 가지고 있을 뿐만 아니라, 유독 물질을 전혀 배출하지 않는 특징을 가지고 있다.

- 1) 서울대학교 화학생물공학부
E-mail : laymind@hotmail.com
Tel : (02)880-1584 Fax : (02)123-9876
- 2) 서울대학교 화학생물공학부
E-mail : khwmy@naver.com
Tel : (02)880-1584 Fax : (02)123-9876
- 3) 서울대학교 화학생물공학부
E-mail : ccc21@naver.com
Tel : (02)880-1584 Fax : (02)123-9876
- 4) 서울대학교 화학생물공학부
E-mail : hwayongk@snu.ac.kr
Tel : (02)880-7406 Fax : (02)123-9876

결가지로 둘러싸인 클러스터 내에 친수성 영역은 많은 양의 물을 흡수할 수 있게 된다. 이러한 수화된 영역 내에 존재하는 H^+ 이온은 상대적으로 SO_3^- 기에 약하게 끌여당겨져 이동이 가능하게 되는 것이고 이로써 이온 전도도를 띠게 되는 것이다⁽¹⁾. 따라서 PEMFC 내의 고분자 전해질이 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.⁽²⁾은 이온교환법을 이용한 자가 가습 막에 대한 아이디어를 제시하였다.

본 연구에서는 자가 가습 전해질 막의 제조를 위하여 초임계 이산화탄소를 이용하였다. 초임계 유체분야에서 가장 널리 쓰이는 초임계 이산화탄소($scCO_2$)는 상대적으로 저렴하고 무독성이며, 비인화성이다. 새로운 고분자 재료를 만들기 위하여, 높은 확산도, 낮은 표면 장력, 용매 회수의 용이함 등의 장점을 갖는 초임계 이산화탄소를 이용한 고분자 재료의 합침이 주목받고 있다[8]. 초임계 이산화탄소는 합침 공정 동안에 빠른 물질전달 특성을 갖는다. 팽윤물질로 초임계 이산화탄소를 사용하면 합침 동안의 고분자의 열응력(thermal stress)과 경화현상 없이도 개질된 고분자를 얻을 수 있다. 위와 같은 초임계 유체의 특징을 이용하여 초임계 유체를 용매로 한 합침법을 이용하면, 기존의 무전해 도금법이나 이온교환법을 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⁽³⁾.

2. 실험

2.1 재료

자가 가습전해질막의 제조에 사용될 금속전구체로는 dimethyl(1,5-cyclooctadiene) platinum(II) (CODPtMe₂, 99%, STREM Chemicals)를 선택하였고, TiO_2 (30-100 μ m)는 Aldrich에서 구입하여 사용하였다. Nafion solution은 Dupont사의 DE2021을 사용하였다. 이산화탄소는 (주)대한 가스에서 공급되는 99.99%를 이용하였다.

2.2 Pt/TiO₂/Nafion 막의 제조 방법

PEMFC에서의 연료는 전해질막의 탈수 현상을 방지하기 위하여 물에 포화시킨 상태로 공급하는 것이 일반적이다. 그러나 본 연구에서 제조하는 전해질 막은 연료기체를 포화 시키지 않고 공급하면서도 전해질 막의 탈수 현상을 방지하기 위한 전해질 막을 제조하는 것으로, PEMFC에서 일반적으로 이용되는 Nafion 전해질에 백금입자가 담지된 TiO_2 를 분산시킴으로써, 연료극과 공기극에서 투과된 각각의 수소와 산소가 반응하여 생성된 물을 보관함으로써 가습장치를 이용하지 않고 스스로 가습하는 전해

질을 만드는 것이다.

실험은 합침과정, 환원과정, 제막과정 이 세단계로 이루어졌다. 먼저 합침과정에서는 TiO_2 입자에 Pt를 합침하기 위하여 TiO_2 입자와 CODPtMe₂를 반응기에 넣고 80 $^{\circ}C$ 의 수조에 넣은 후 CO_2 를 주입하여 200 bar 가 되도록하고 12시간동안 유지하여 금속전구체를 TiO_2 에 합침시킨다. 이후 환원과정에서는 합침과정에서의 입자를 회수하여 350 $^{\circ}C$ 의 질소분위기에서 3시간동안 열환원을 진행하여 금속전구체를 Pt의 형태로 전환하여 Pt/ TiO_2 촉매를 제조한다. 마지막으로 앞에서 얻은 Pt/ TiO_2 를 Nafion 용액에 분산시켜 캐스팅하여 50 μ m의 Pt/ TiO_2 /Nafion 막을 제조한다.

2.3 Pt/TiO₂/Nafion 막의 분석

제조된 Pt/ TiO_2 입자는 TEM 및 XRD를 통하여 입자 크기 및 분산정도를 확인하였다. 또한 ICP-AES를 통하여 TiO_2 에 담지된 Pt의 양을 확인하였다.

제조된 Pt/ TiO_2 /Nafion 전해질 막을 가지고, 실제 Nafion 막 내부에 분산되어 있는 Pt/ TiO_2 입자가 물을 생성하는지 여부를 파악하기 위하여 다음과 같은 실험을 진행하였다. 제조된 막을 전극이 아닌 카본페이퍼만을 이용하여 MEA 형태의 시편을 제작한 후, 단전지를 조립하여 연료극과 공기극으로 각각 건조된 수소와 공기를 공급하였다. 반응 후 전해질 막을 회수한 뒤, 반응한 전해질 막과 건조된 Nafion 막을 적외선 분광기(FT-IR)를 이용하여 스펙트럼을 관찰하였다.

막-전극접합체(Membrane-Electrode Assembly, MEA)는 만들어진 Pt/ TiO_2 /Nafion 자가가습 전해질 막과 연료극과 공기극에 전극 두어 125 $^{\circ}C$ 에서 13.8 MPa로 2분간 압착하여 제조하였다. 이때 전극은 E-TEK의 Pt/C 20wt% 촉매를 이용하여 0.4mg/cm² Pt 양으로 촉매를 담지시켜 사용하였다. Pt/ TiO_2 /Nafion 전해질 막은 다음과 같은 연료전지 조건에서 전해질로서의 성능이 측정되었다. 연료는 무가습 조건으로 공급되었고, 수소와 공기의 양론비는 1.5/2로 하였다. 작동 온도는 40 $^{\circ}C$, 65 $^{\circ}C$ 에서 측정하였다. 제조된 막의 성능은 Nafion 용액을 이용하여 50 μ m의 두께로 제막한 Nafion 막과 비교하였다.

3. 결과 및 토론

제조한 Pt/ TiO_2 촉매를 ICP-AES로 분석한 결과 Pt는 TiO_2 4.97wt%의 함량으로 담지된 것을 확인할 수 있었다. 합침실험에서 넣은 Pt/ TiO_2 의 양을 고려하여 볼 때, 전구체의 99% 이상이 Pt 입자로 전환되어 매우 높은 전환율을 보이는 것을 확인하였다. XRD 분석 결과로 얻어진 Pt의 입자 크기는 4.1 nm였다. TEM 분석 결과는 아래의 Fig.1에 나타나었으며, 비교적 균일하게 분산되어 담지되었음을 확인할 수 있었다.



Fig. 1 TEM image of Pt/TiO₂ particle

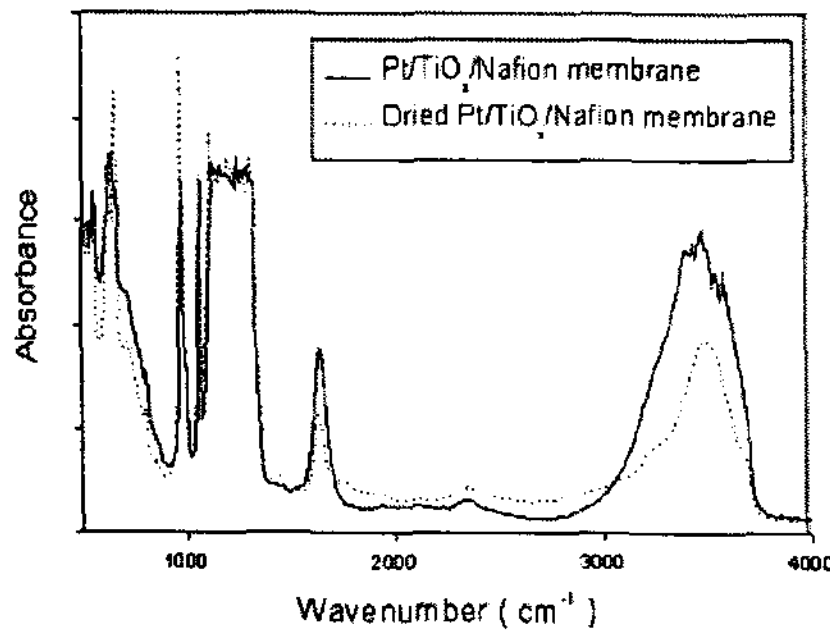


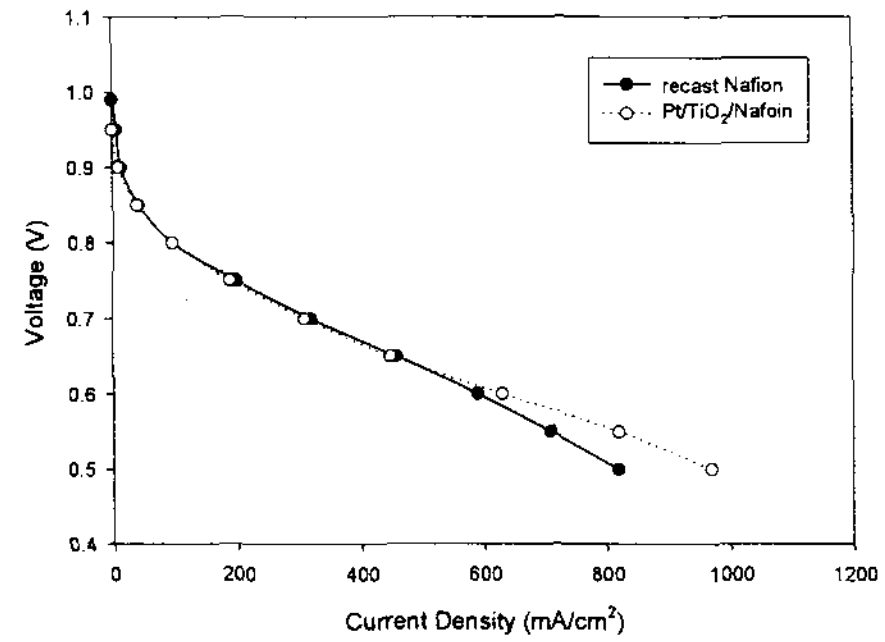
Fig. 2 Ft-IR analysis of Pt/TiO₂/Nafion

제조한 Pt/TiO₂/Nafion 막이 실제로 막 내부에서 물을 생성하는지 확인하기 위해서 진행한 FT-IR의 스펙트럼은 다음의 Fig. 2와 같다. 반응시킨 Pt/TiO₂/Nafion 막은 24시간동안 건조시킨 Pt/TiO₂/Nafion 막과 함께 FT-IR 분석하여 비교하였다. 650 cm⁻¹ 와 1150 cm⁻¹에서 나타나는 봉우리는 S-O와 S=O 결합에 의해 나타나는 봉우리로 Nafion 내에 존재하는 SO₃ 기에 의해 일반적으로 나타나게 된다. 1600 cm⁻¹와 3500 cm⁻¹에서 나타나는 봉우리는 H-O-H와 -O-H 결합에 의해 나타나는 봉우리로 건조된 Pt/TiO₂/Nafion 막과 반응시킨 Pt/TiO₂/Nafion 막의 봉우리를 비교하였을 때, 반응시킨 Pt/TiO₂/Nafion 막에서 나타나는 봉우리 영역이 건조된 샘플보다 넓은 영역을 가지고 있음을 알 수 있다. 이로 미루어 건조시킨 Pt/TiO₂/Nafion 막에 비해 반응시킨 Pt/TiO₂/Nafion 막 내에 많은 물을 가지고 있으며, 투과된 수소와 산소를 반응하여 자가-가습이 진행되었음을 확인할 수 있었다.

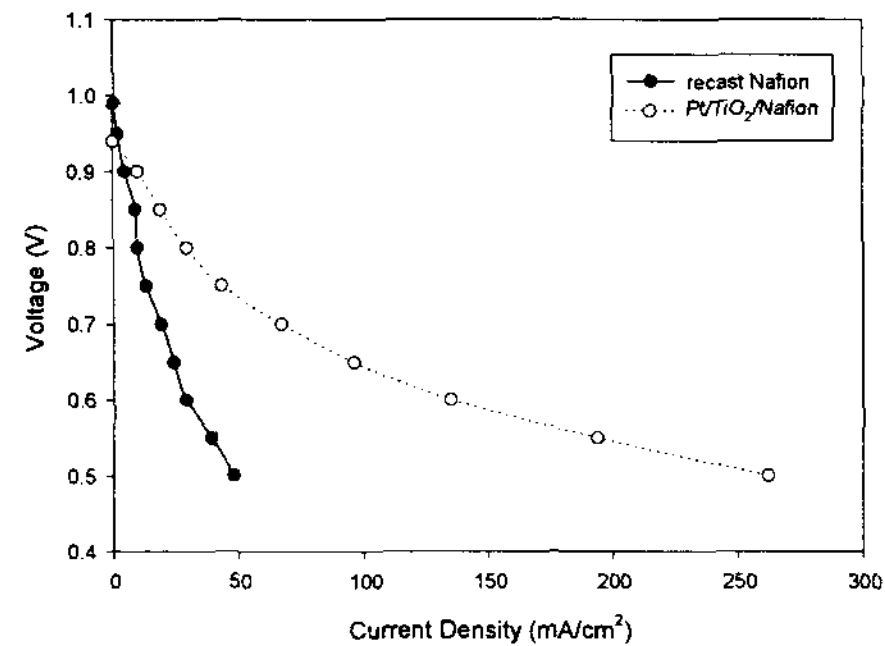
3.1 Pt/TiO₂/Nafion 막의 성능 평가

Fig. 3(a)는 40 °C, 무가습 조건에서 단전지의 전지 성능 평가의 결과를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 전지 성능은 Nafion 막과 Pt/TiO₂/Nafion 막에서는 크게 차이를 나타내지 않는다. 40 °C에서

는 온도가 낮아 막의 건조되는 현상이 뚜렷하게 나타나지 않기 때문이다. 그러나 Fig. 3(b)의 65 °C에서 측정된 결과를 살펴보면 성능의 차이가 확연하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 온도가 올라감에 따라 전지 성능이 급격하게 감소한 Nafion 막과 달리 Pt/TiO₂/Nafion 막의 경우 비교적 성능의 감소폭이 적은 것을 확인할 수 있었다. 이로써 Nafion과는 다르게 Pt/TiO₂/Nafion 막의 경우 내부에서 스스로 자가 가습을 하여 소량의 물이 생성됨으로 인해 전해질 막의 성능이 유지되는 것을 알 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 3 Cell performance of Pt/TiO₂/Nafion ; (a) 40°C, (b) 65°C

4. 결론

무가습 PEMFC 시스템에서도 구동될 수 있는 자가 가습 전해질막을 제조하기 위하여, 연료극과 공기극에서 투과되는 각각의 수소와 산소가 반응하여 물을 생성하도록 Pt를, 생성된 수분을 유지하기 위한 TiO₂에 분산시켜 Pt/TiO₂ 촉매를 제조하여 이용한다. 초임계 유체를 용매로 하는 함침방법을 이용하여 TiO₂에 Pt 금속 전구체를 함침하고, 이를 질소 분위기에서 열환원하여 Pt 입자가 함침된 Pt/TiO₂를 제조하여 이를 Nafion에 분산시켜 Pt/TiO₂/Nafion 전해질을 제조하였다. ICP-AES, TEM, XRD 분석 등을 통하여 Pt 입자의 함량 및 크기, 비교적 균일하게 분포되어 함침된 것을 확인할 수 있었다.

제조된 막을 이용하여 무가습 조건에서 전지 성능 평가를 시행한 결과, 65℃의 온도에서 0.6V에서 135mA/cm² 으로 Nafion에 비해 4배 이상 높은 성능을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 산업자원부 신재생에너지개발기술사업의 일환(2005-N-FC12-P-01-3-040-2006)으로 수행되었습니다.

References

- [1] Vielstich, W., Lamm, A. and Gasteiger, H. A., 2003, "Handbook of Fuel Cells", John Wiley & Sons Ltd. England.
- [2] Watanabe, M., Uchida, H., and Emori, M., 1998, "Analyses of Self-Humidification and Suppression of Gas Crossover in Pt-Dispersed Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells" J. Electrochem. Soc., Vol 145, No. 4. pp. 1137-1141.
- [3] Beckman, E. J., 2004. "Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing", J. Supercrit. Fluid, Vol 28, 121-191.