

# 나노고분자막 구조의 이온투과 특성에 관한 연구

김유영\*

(논문접수일 2005. 12. 1, 심사완료일 2006. 1. 31)

## A Study on the Ion Permeability Characteristics in Nano-Polymer Membrane Structures

Yoo Young Kim\*

### Abstract

Ion permeability characteristics in nano-polymer membrane structures are performed to investigate the chemical composition and characteristics of MEA(Membrane Electrolyte Assembly) which is one of the most important parts to decide the performance in PEMFC(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) system. Subsequently, the MEA manufacturing process is presented for the uniformed MEA product. In the meantime, the analysis of SEM(Scanning Electron Microscope) is carried out in order to investigate the joint aspect and chemical composition of MEA. As a result of SEM analysis, it is found that the bonded catalyst and carbon composition contain the reasonable amount to get unit cell output. It is also found that the humidification gives the better performance result slightly.

**Key Words** : Membrane(막), MEA(전해질 막), PEMFC(고분자 전해질형 연료전지), SEM(주사전자현미경), Humidification(가습), Performance Curve (성능곡선)

## 1. 서론

현재 나노테크놀로지의 연구는 초기 성장단계에 있지만 향후전망은 매우 밝고 응용분야도 다양하게 전개 될 수 있다. 나노수준의 연구가 실용화되어 우리 주변에서 사용되기 까지 개발되어야할 기술이 매우 많은 가운데 나노구조 물질을 제조함에 있어서 핵심이 되는 부분이 나노미터 크기의 입자 제어 기술, 즉 입자의 생성, 성장, 이동, 부착을 제어하는

기술임에도 불구하고 많은 경우 경험적인 접근에 한정되어 왔으며, 주로 재료 과학적측면의 연구가 진행되어 나노입자의 생성 및 성장 제어 연구가 아직 초보적인 수준에 머물러 있는 실정이다<sup>(1)</sup>. 또한 다중성분 입자로 구성된 복합체 물질의 제조에 있어서 입자의 형상, 결정상 및 조성의 제어가 최종물질의 물성을 결정한다는 사실을 고려하면 고순도의 나노상 물질을 고농도로 제조함과 동시에 그 구성물질의 형상, 결정상 및 조성을 제어할 수 있는 신 공정의 개발과 근원적

\* 전주대학교 나노신소재공학과 (yooykim@jj.ac.kr)  
주소: 560-759 전북 전주시 완산구 효자동 3가 1200번지

인 메커니즘의 파악이 중요하다.

나노입자의 생성, 성장, 이동 및 부착이 온도, 속도, 농도 장의 분포에 지배받고 있기 때문에 나노입자 제조시에 발생하는 열 및 물질전달의 이해가 필수적이고 따라서 열 및 물질전달 현상의 이해를 바탕으로 효과적인 나노입자 제어기술이 개발되어야 할 것이다. 특히 나노고분자 막 구조물은 이온 투과성질을 이용한 고분자연료전지에 응용이 가능하다. 한편, 화석연료의 고갈과 대기오염의 문제성을 극복하기 위한 여러 방법이 대두되고 있는데, 수소연료는 현재의 화석연료를 대체할 에너지원으로서의 가능성이 크다. 미래의 대체 에너지원으로서 수소를 이용하는 자동차 및 각종 동력시스템이 미국, 일본, 독일 등 선진국 중심으로 활발히 진행 중이다. 특히 연료전지 시스템은 수소 연료의 이용 측면에 있어서 많은 장점을 가지고 있기 때문에 빠른 진전을 이루고 있다<sup>(2,3)</sup>. 연료전지는 연소반응 없이 화학적으로 에너지를 직접 전기에너지로 변환하는 장치이다. 연료전지를 자동차 동력기관으로 적용할 경우 카르노 사이클의 제한이 없고 현재의 내연기관에 비해 효율이 높으며 조용하고 안정적이다.

연료전지의 연료로서는 수소, 메탄올, 천연가스, 가솔린 등이 될 수 있으나 최종적으로 수소가 연료전지에 들어가므로 순수한 수소가 가장 적합하다. 수소를 제외한 연료는 탄소성분을 함유하고 있어 이산화탄소의 배출을 피할 수 없으며 고순도의 수소를 얻기 위해 Reformer가 필요하다. 수소를 연료로 사용하면 배기가스가 순수한 물만 배출되므로 완전 무공해이다. 고분자 전해질형 연료전지는 에너지 효율이 높으면서 고분자막을 전해질로 사용하기 때문에 부식이나 크랙 발생의 염려가 없고 전해질이 누출될 염려도 없으며 제작이 간편하여 차량용 이외에도 현지 설치형 발전용 및 군사용 전원으로써도 응용이 되고 있다<sup>(4)</sup>. 또한 소형 및 초소형 개질기의 개발로 직접 메탄올 연료전지의 분야에 까지 응용분야가 확대될 것으로 예측 된다<sup>(5,6)</sup>. 시장진입이 목전에 온 것으로 생각되고 있는 고분자전해질형 연료전지는 아직 각 구성부품의 단가가 현실적으로 높은 상태다. 주요부품은 이온전도성 전해질막, 백금촉매 및 담체와 바인더, 가스확산 및 전기전도층, 밀봉용 가스켓, 유로판, 기타 전류 집전기 및 스택 조립을 위한 부속품으로 구성되어 있다. 또한 시스템화를 위하여 수소와 산소의 공급 및 조절을 위한 부분, 습도 조절 부분, 냉각 및 온도 조절 부분 등이 있고, 그 외에도 발전된 전기에너지의 제어장치와, 수소를 연료로 사용하지 않았을 때 필요한 수소 발생장치 등을 주요 부분으로 볼 수 있다. 고분자 전해질형 연료전지의 전기화학적 반응의 핵심 부품으로 볼 수 있는 막-전극 접합체(MEA)와 유로판(Flow

Field Plate)은 가격구성 비율이 높은 이온전도성 전해질막과 백금촉매 등이 사용되는데 또한 이 부분은 전력 생산효율과 직결된 부분이기 때문에 연료전지의 성능향상과 가격경쟁력을 높이는데 가장 중요한 부분으로 간주되고 있다<sup>(7-10)</sup>. 따라서 본 논문에서는 MEA의 제작과정에 관한 절차를 정량적으로 나타내었으며, 이를 이용하여 5cm<sup>2</sup> MEA를 제작하여 접합상태를 분석하였다. 분석방법으로는 SEM을 이용하여 재질의 분포상태를 고찰하였다. 실험을 통하여 얻은 결과는 MEA를 제작하는 종류별 방법에 대한 좋은 사례가 될 것으로 사료된다.

## 2. 실험방법 및 절차

나노고분자 전해질형 막구조물의 시편제작은 Fig. 1과 같으며, 촉매층의 유효면적은 5cm<sup>2</sup>가 되도록 하였다. 촉매층 도포를 위한 핫프레싱법은 전극의 촉매 물질로 Carbon Black 담체(Vulcan XC-72R, Cabot)에 Pt가 20wt% 담지된 Pt/C 분말(E-TEK)을 사용하였다. 촉매 슬러리는 Iso-Propyl alcohol (IPA) 용매에 촉매를 넣고, 초음파 세척기를 사용하여 용매 내에 촉매를 균일하게 분산시키면서 여기에 Pt/C 무게 1/12량의 나피온 이오노머를 첨가하여 슬러리를 제작한다. 제조된 슬러리를 확산층 즉 Carbon Paper 위에 Auto Spray 법을 사용하여 도포한 후, 이 촉매층 표면에 Pt/C 무게의 3/12량의 나피온 이오노머를 도포함으로써 전극을 제조하였다. 이때 Pt의 담지량은 애노드와 캐소드 각각 0.2 및 0.3mg/cm<sup>2</sup>로 하였다. 촉매층과 확산층 표면에 포함되는 나피온 이오노머는 MEA의 성능에 미치는 역할을 살펴보기 위하여 전극을 제조하였다. 제조된 전극을 미리 전처리 된 Nafion 115 고

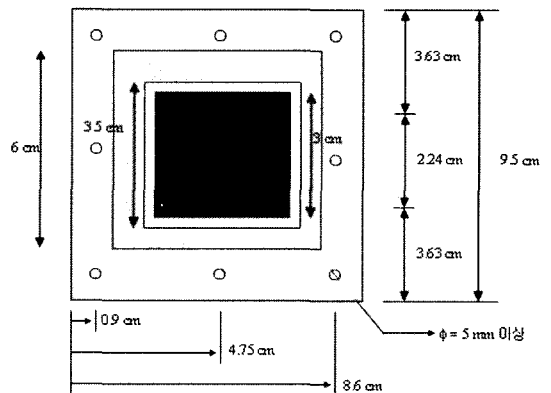


Fig. 1 Design configuration of unit cell

분자 전해질막 양쪽에 놓은 후 140°C, 200atm 하에서 2분간 Hot-pressing하여 MEA를 제조하였다. MEA의 제작상의 방법에는 다소 차이가 있지만 일반적으로 제작되는 MEA는 서로 유사하다. 따라서 이에 대한 MEA 제조공정과 촉매층/이오노머의 예상 접합상태에 대하여 Fig. 2과 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보이는 바와 같이 전해질 막상의 좌측에는 촉매층(Pt/C)과 촉매지지층이 도포되며, 그 옆에 PTFE와 결

합된 탄소종이가 놓인다.

위와 같은 촉매 페이스트 제작시 바인더로서 고분자 전해질 용액과 소수성 고분자 용액을 혼합하여 사용할 때도 있는데 두 고분자 용액의 구성비는 여러 경우가 있을 수 있겠으나 대체적으로 소수성 고분자 용액을 위주로 사용하고 전해질 용액을 소량 첨가하는 방식이 주를 이루고 있다<sup>(10)</sup>. 이러한 경우 Fig. 4에서 보듯이 구성 성분이 작은 고분자 전해질 촉매층은 결합된 상(Joint Phase)으로 존재하게 되며 고분자 촉매층이 연속상(Continuous Phase)으로 존재하게 된다.

이처럼 촉매층 내부에 있는 빗살 형태의 계면영역은 소수성 고분자 촉매층과 이온전도성 고분자 촉매층의 접합으로 되어 있지만 이는 앞서 기술한 바와 같이 고압의 조건에서 접합을 하게 되므로 접합면의 균일성을 확보할 수 있으며, 이러한 고압의 접합은 상기한 바와 같이 전해질 막과는 별도의 공정에서 수행되기 때문에 아무런 지장이 없다. 만일 이종 수지간에 약간의 상분리가 존재한다고 하여도 담체를 포함한 촉매는 밀착이 되어 있으며 이는 삼상계면영역의 가스 확산에 오히려 도움이 된다고도 볼 수 있다.

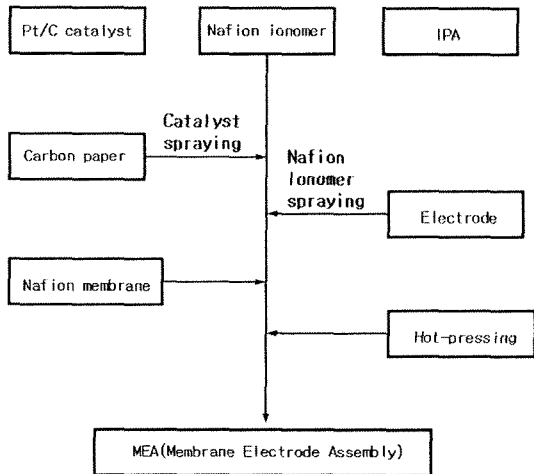


Fig. 2 Manufacturing process of MEA

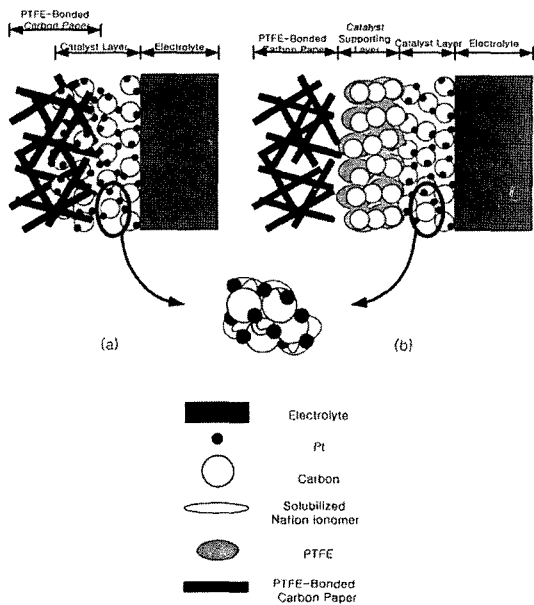


Fig. 3 Predicting junction of MEA

### 3. 결과 및 고찰

MEA의 재질에 있어서 촉매층의 조성과 분포를 확인한 사례는 극히 드물다. 따라서 본 논문에서는 Fig. 3에서 기술한 바와 같은 방식으로 MEA를 제작하여 촉매층의 상태를 SEM을 이용하여 분석하였으며, 이를 EDX를 이용하여 화학적 성분의 분포상태를 고찰하였다. Fig. 4는 MEA의 미세구조를 나타내며, 대문자 A는 Anode 전극, B는 Membrane, C는 Cathode 전극을 나타낸다. 그림에서 보이는 바와 같이

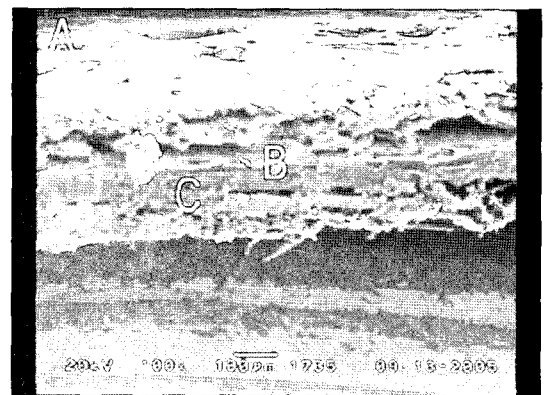


Fig. 4 Micro-structure of MEA

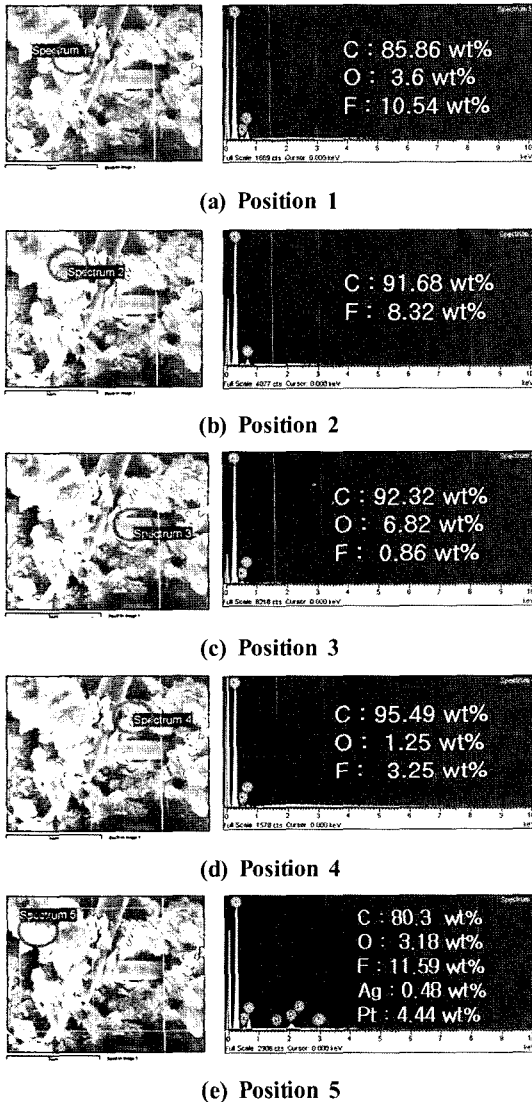


Fig. 5 SEM analysis results according to the position on MEA

촉매층의 조성상태는 고온·고압상태로 압착되었으므로 대체로 균일하나 오른쪽 부근에서는 다소 불균일한 접합상태를 나타낸다. 하지만 이는 SEM 촬영을 위하여 커팅시에 발생한 크랙일 수 있다는 점을 감안하여 다소 조직이 균일한 부분을 선택하여 EDX 분석을 별도로 실시하였다. Fig. 5에서는 MEA의 Anode측의 촉매층 구성성분을 EDX로 분석한 결과이며, 그림에서 보이는 바와 같이 측정위치를 Position 1, Position 2, Position 3, Position 4, Position 5로 5개의 측정

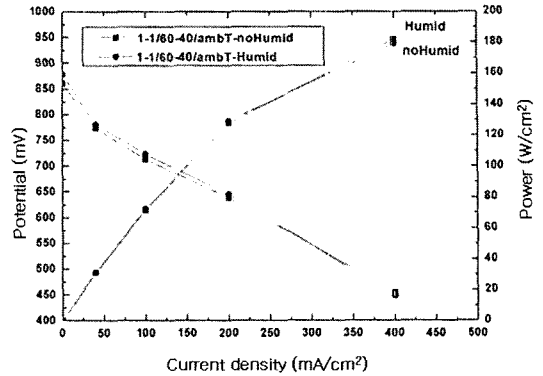


Fig. 6 Performance curve of unit cell

위치를 선정하여 촉매층의 조성을 분석하였다. Position 1에서는 탄소의 조성의 무게비율로 85.86wt%로 나타났으며, Position 2에서는 탄소 91.68wt%, Position 3에서는 탄소 92.32wt%, Position 4에서는 95.49wt%, Position 5에서는 탄소 80.3wt%와 백금 4.44wt%로 나타났다. 그리고 전체적으로 불순물로 존재하는 불소, 산소, 은 등이 검출되었다. 이는 MEA를 커팅시에 첨가된 코팅재료로서 포함되었을 것으로 사료되며, MEA의 전체적인 조성성분을 볼 때 탄소 80wt%와 백금 4wt%는 대체로 양호한 상태로 볼 수 있다.

Fig. 4와 Fig. 5에서 분석한 결과를 토대로 본 논문에서는 단위전지를 제작하여 실험을 실시하였다. 실험조건으로는 수소와 산소를 게이지압 1atm, 연료의 양을 수소는 60sccm, 산소는 40sccm으로 공급하였고 온도는 가열하지 않은 상온(25°C) 상태에서 가습과 무가습에 따른 영향을 고찰하였다. 실험결과, Fig. 6에서 보이는 바와 같이 단위전지의 성능곡선을 고찰해 볼 때, 가습의 유무에 따른 영향을 비교해 볼 때 가습을 한 상태에서 약간의 양호한 출력을 얻을 수 있었다. 하지만 그 차이가 다소 작다하더라도 만일 온도를 상온이 아닌 상태, 즉 온도를 60~80°C로 제어하여 실험을 실시한다면 이 차는 더욱 명백해질 것이며, 효율은 더욱 상승할 것으로 기대된다. 더욱이 SEM을 이용한 MEA의 조성상태와 촉매층의 분포상태를 고찰한 결과에서 볼 수 있듯이 제작된 MEA의 견본을 통하여 조성상태를 확인하여 대량 생산 하에서도 균일한 성능을 갖는 연료전지를 기대할 수 있다.

#### 4. 결론

본 논문에서는 나노고분자막 구조의 이온투과 특성에 따른 MEA의 성능을 평가하기 위하여 화학적 조성과 특성을 분

석하였으며, SEM을 이용한 실험측정과 단위전지의 제작을 통하여 성능시험을 실시하였다. 대상 실험을 위하여 MEA의 제작 과정에 관하여 정량적으로 나타내었으며, 이를 이용하여 5cm<sup>2</sup> MEA를 제작하였다. MEA의 분석 방법으로는 전극의 접합상태와 촉매층의 분포상태를 고찰하였다. 측정결과, MEA의 접합상태는 커팅 시의 크랙을 제외하고는 대체로 양호한 것으로 나타났으며, 촉매층의 분포상태는 탄소가 80wt%로 주를 이루고 있으며, 백금촉매가 약 4.5wt%로 나타났다. 이는 성능 분석을 위해서도 만족한 양을 함유하고 있음을 나타냈다.

또한 나노고분자막 구조의 이온투과 특성 분석을 위해 단위전지를 제작하여 가습의 유무에 따른 성능분석을 실시하였다. 가습의 유무에 따른 영향을 비교해 볼 때 차이가 미미하기는 하지만 가습을 한 상태에서 양호한 출력을 얻을 수 있었다. 향후 실험에서 온도제어를 실시한다면 성능향상은 물론 두 곡선의 편차는 더욱 명백해질 것이며, 효율은 더욱 상승할 것으로 기대된다.

그리고 제작된 MEA의 견본을 통하여 조성상태를 확인한다면 대량 생산 하에서도 균일한 성능을 갖는 단위전지를 제작할 수 있을 것으로 사료된다. 실험을 통하여 얻은 결과는 MEA를 제작하는 종류별 방법에 대한 좋은 사례가 될 것으로 판단된다.

## 참 고 문 헌

- (1) Jeong, K. S. and Oh, B. S., 2002, "Fuel economy and life-cycle cost analysis of a fuel cell hybrid vehicle," *Journal of Power Sources* 105, pp. 58~65.
- (2) Scholta, J., Rohland, B. and Trapp, V., 1999, "Investigation on Novel Low-cost Graphite Composite Bipolar Plate, *Journal of Power Sources*," 84, pp. 231~234.
- (3) Patil, G. and Pandit, 1996, "Alternative Fuels in Future Vehicles," *Automotive Engineering*, Vol. 1, No. 1, pp. 39~43.
- (4) Barbir, F., 1998, "Technical Challenges in PEM Fuel Cell Development," *Proceedings of the 12th World Hydrogen Energy Conference Buenos Aires, Argentina* 21-25, Vol. 2, No. 1, pp. 1717~ 1726.
- (5) Blomen, L. and Mugerwa, M. N., 1993, *Fuel Cell Systems*, Plenum Press
- (6) Oh, I. H., 2002, "PEMFC Technique of Vehicle Power", *HYUNDAI Fuel Cell Workshop*, pp. 97~114.
- (7) Laurencelle, F., Chahine, R., Hamelin, J., Agbossou, K., Fournier, M., Bose, T. K. and Laperriere, A., 2001, "Characterization of a Ballard MK5-E Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack," *Fuel Cells*, Vol. 2, No. 1, pp. 66~71.
- (8) Jiang, R. and Chu, D., 2001, "Stack Design and Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, Vol. 93, No. 3, pp. 20~102.
- (9) Gasteiger, H. A., Panels, J. E. and Yan, S. G., 2004, "Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading," *Journal of Power Sources* 127, pp. 162~171.
- (10) Shoibal, B. and Dennis, E., 2004, "Nafion® perfluorinated membranes in fuel cells," *Journal of Fluorine Chemistry*, 125, pp. 1211~1216.