

백금이 분산된 연료전지용 자기 가습  
고분자 전해질의 새로운 제조 방법

A new preparation method of platinum dispersed polymer  
electrolyte membrane for self humidification for PEMFC

곽상희, 윤기현, 양태현\*, 박구곤\*, 윤영기\*, 김창수\*

연세대학교 세라믹공학과, \*한국에너지기술연구원 연료전지 연구센터

## 1. 서론

최근 전세계적으로 연료전지에 대한 관심이 높아지고 있으며 실용화에 성공한 사례들이 발표되고 있다. 연료전지는 연료가 가지고 있는 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환 장치로서 기존 발전 방식의 발전 효율(석유 34~40%, 석탄 30~36%, 원자력 30~35%)보다 우수한 효율을 갖는 발전 방식이다<sup>1)</sup>. 고분자 전해질형 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell)는 보통 액상의 전해질을 사용하는 다른 연료전지와 구별되게 전해질로서 고체인 고분자 막을 사용하여 부식 문제를 해결함과 동시에 에너지 변환 효율이 우수하고 저온에서도 높은 전류 밀도를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다<sup>2-3)</sup>. 그러나 이와 같은 여러 가지 장점에도 불구하고 전해질로써 고가인 이온 교환막이 필수적으로 요구되어 초기 투자비가 많이 들고 전해질 막의 가습 장치 설비로 인해 장치가 복잡해지는 등의 단점이 있다<sup>1)</sup>. 나피온 막과 같은 고분자 전해질 막은 수분 함유가 이온 전도도에 결정적인 역할을 하게 된다. 지금까지의 고분자 전해질형 연료전지는 막의 수분 유지를 위하여 외부 가습기를 사용하여 도입 기체에 직접 가습하였다. 이는 연료 전지 시스템의 복잡성과 부피를 크게 할 뿐만 아니라, 경제적인 측면에서도 효율적이지 못하다<sup>4-5)</sup>. 따라서 지금까지 제시된 방법으로는 전해질에 직접 물을 공급하는 방법과 섬유상의 물질을 전해질 막에 삼입하여 물을 공급하는 물리적인 방법들이 제시되었으며<sup>6)</sup>, Watanabe<sup>7-8)</sup>는 화학반응을 통해 고분자막에 수분을 공급하는 방법을 제시하였다.

본 연구에서는 melt-fabricable Nafion resin을 이용하여 고분자 전해질 막을 제조하였고, 제조된 고분자 전해질 막에 스퍼터링 장치를 이용하여 백금(Pt) 입자를 분산시켰다. 백금이 분산된 Pt-dispersed Membrane을 제

조하여 ICP를 이용하여 고분자 전해질막 내부에 분산된 백금 입자의 양을 측정하였고, 단위 전지 실험 장치를 이용하여 백금이 분산된 자기 가습 전해질 막의 성능을 측정하였다.

## 2. 실험 방법

### 가. 전해질 막 제조

본 연구에서는 20~200 $\mu\text{m}$ 의 입도 분포를 갖는 구형 입자들로 이루어진 퍼플루오로설폰닐 플로라이드 Nafion resin을 hot pressing 공정으로 약 180 $\mu\text{m}$  두께를 가지고, 기공이 형성되지 않은 균일한 고분자 전해질형 연료 전지 고분자 막을 제조하였다.

### 나. Pt-dispersed membrane 및 어셈블리 제조

제조된 고분자 막의 한쪽 표면에 고주파 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 백금을 증착하였다. 백금이 증착된 고분자 막에 백금이 증착되지 않은 고분자 막을 적층하여 hot pressing 공정으로 백금이 고분자 막 내부에 분산된 Pt-dispersed 고분자 접합체를 제조하였다. 이때 Pt-dispersed 고분자 접합체의 두께는 약 180 $\mu\text{m}$ 이었다. 이렇게 제조된 Pt-dispersed 고분자 접합체를 단위 면적이 50 $\text{cm}^2$ 인 상용 전극(0.4 Ptmg/ $\text{cm}^2$ , E-TEK)과 195 $^{\circ}\text{C}$ , 6 Metric ton에서 hot pressing하여 Pt-dispersed 고분자 접합체/전극 어셈블리(MEA)를 제작하였다.

### 다. 전해질 막 전 처리

본 연구에서 사용된 Pt-dispersed 고분자 접합체는 이온화되어 있지 않은 형태이기 때문에, 가수분해를 통한 산성 이온교환 막으로 전환되어야 한다. 따라서, Pt-dispersed 고분자 접합체를 NaOH/메탄올(2:1의 체적비) 용액 중에서 7시간 동안 침적 유지시키는 수화 처리를 한 후, 탈 이온화된 순수 물로 수회 세정하였다.  $\text{Na}^+$  형태의 Pt-dispersed 고분자 접합체/전극 어셈블리(MEA)를 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액 중에서 7시간 동안 침적시켜  $\text{H}^+$  형태의 이온 교환막으로 전환하였으며, 최종적으로, 표면에 남아 있는 황산을 제거하기 위하여 탈 이온화된 순수 물로서 수회 세정하였다<sup>9)</sup>.

### 라. 단위 전지 성능 실험

본 연구에서 사용한 단위 전지 측정 장치를 살펴보면, 수소와 산소는 모

두 상온으로 도입되며, 셀의 온도는 50°C로 고정하였으며, 압력은 1 atm이었다. 생성된 전류는 DC Electronic Load(Dae Jin Co.)를 사용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

가. 퍼플루오로설폰닐 플로라이드 Nafion resin의 DTA/TG 분석 결과

Fig. 1은 퍼플루오로설폰닐 플로라이드 Nafion resin에 대한 DTA/TG 결과를 나타내고 있다. 결과에서 알 수 있듯이, 약 380°C에서 발열반응과 중량 감소가 시작되어 약 500°C에서 종료됨을 알 수 있었다. 중량 감소 그래프는 퍼플루오로설폰닐 플로라이드 Nafion resin이 약 500°C에서 완전하게 분해됨을 보여주고 있다<sup>10)</sup>. 230°C이상의 온도에서 예비 성형된 고분자막은 내부에 pores를 가지고 있다. 이 고분자 막 내부의 pores들은 기체 투과성을 강화시킬 뿐만 아니라 proton conduction의 장벽으로 존재한다. pores가 없는 예비 성형된 고분자막은 230°C에서 제조하였다.

나. 단위 전지 성능 측정

Fig. 2는 Pt-dispersed 고분자 접합체와 백금을 고분자 막 내부에 분산시키지 않은 단일 고분자 막 각각에 20wt% Pt/C 촉매를 사용하여 제작한 고분자막/전극 어셈블리(MEA)를 사용한 단위 전지에 대한 전류 밀도와 전지 전압간의 상관 관계를 나타낸 결과이다. ICP(Inductively Coupled Plasma)를 이용하여 고분자 막 내부에 분산되어 있는 백금 입자의 분석 결과, 백금 입자의 분산량은 0.27 mg/cm<sup>2</sup>임을 알 수 있었다. 단위 전지의 성능 실험에서 Pt-dispersed 고분자 접합체/전극 어셈블리와 백금을 고분자 막 내부에 분산시키지 않은 단일 고분자막/전극 어셈블리, 모두 외부 가습을 시키지 않았다. 이 결과, Pt-dispersed 고분자 접합체/전극 어셈블리는 0.6V의 전지 전압에서 0.25 A/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 나타내었으나, 백금을 고분자 막 내부에 분산시키지 않은 단일 고분자막/전극 어셈블리는 동일한 조건에서 0.07 A/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 나타내었다. Pt-dispersed 고분자 접합체/전극 어셈블리가 더 높은 성능을 보여 주었는데, 이는 전해질 막 내부에 백금이 분산됨으로서, 전해질 막 내부로 crossover되는 수소기체와 산소기체를 반응시켜 물을 생성시키고 cathode에서 전극 반응에 의해 생성되는 물의 back diffusion효과로 막의 수분 유지를 할 수 있기 때문에 백금을 고분자 막 내부에 분산시키지 않은 단일 고분자막/전극 어셈블리보다 더

높은 성능을 얻은 것으로 사료된다<sup>7-8)</sup>.

백금을 고분자 막 내부에 분산시키지 않은 단일 고분자막/전극 어셈블리를 90℃의 온도로 외부에서 가습 시켰을 경우와 Pt-dispersed 고분자 접합체/전극 어셈블리를 외부에서 가습 시키지 않은 경우의 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 본 연구에 의한 Pt-dispersed 고분자 접합체/전극 어셈블리는 0.6V의 전지 전압에서 0.25 A/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 나타내었으며, 백금을 고분자 막 내부에 분산시키지 않은 단일 고분자막/전극 어셈블리는 동일한 조건에서 0.50 A/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 나타내었다. 즉, 백금을 고분자 막 내부에 분산시키지 않은 단일 고분자막/전극 어셈블리가 더 높은 성능을 나타내었는데, 이는 외부에서 가습을 할 경우, 자기 가습의 경우보다 반응 기체의 활성이 증가하고 또한 외부에서 가습할 경우에는 고분자 막에 수분이 충분히 공급되거나 자기 가습의 경우에는 촉매 반응에 의하여 생성된 수분 공급이 외부 가습에 비하여 상대적으로 원활하지 못하기 때문이다. Fig. 4는 Pt-dispersed 고분자 접합체/전극 어셈블리에 대한 일정 정격 전류(10A) 하에서의 시간에 따른 전지 전압의 변화 특성을 나타낸 결과이다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이, 초기에는 전지 전압이 다소 낮아지는 특성을 보이나, 시간이 지남에 따라 전지 전압이 거의 일정하게 유지됨을 알 수 있었다. 이것은 초기에 인가되는 정격 전류에 대한 활성 저항의 영향 때문이며, 그 영향은 시간 경과에 따라 줄어들게 되어, 일정 시간 경과 후에는 전지 전압이 거의 감소되지 않고 일정하게 유지되는 것이다.

#### 4. 결론

1. 퍼플루오로설폰닐 플로라이드 Nafion resin에 대한 DTA/TG 결과, 약 380℃에서 발열반응과 중량 감소가 시작되어 약 500℃에서 종료됨을 알 수 있었으며, 230℃ 온도에서 pores가 없는 예비 성형된 고분자 막을 제조하였다.

2. ICP(Inductively Coupled Plasma)를 이용하여 고분자 막 내부에 분산되어 있는 백금 입자의 분산량은 0.27 mg/cm<sup>2</sup>임을 알 수 있었으며, 외부 가습 없이 운전시, 백금이 전해질 막 내부에 분산되어 있는 Pt-dispersed 고분자 접합체/전극 어셈블리의 전지 성능은 0.6V에 0.25 A/cm<sup>2</sup>을 나타낸 반면, 백금이 전해질 막 내부에 분산되어 있지 않은 단일 고분자 막/전극 어셈블리는 같은 조건하에서 0.6V에 0.07A/cm<sup>2</sup>의 전지 성능을 나타내었다.

3. 자기 가습 전지 운전시 백금이 고분자 막 내부에 분산되어 있는

Pt-dispersed 고분자 접합체/전극 어셈블리에 대한 일정 정격 전류(10A) 하에서의 시간에 따른 전지 전압의 변화 특성을 측정된 결과, 시간이 지남에 따라 전지 전압이 거의 일정하게 유지됨을 알 수 있었다.

## 5. 참고문헌

1. Keith B. Prater, "Solid polymer fuel cell developments at Ballard", J. Power Sources, Vol. 37, pp. 181-188, 1992
2. Srinivasan, S., Velev, O. A., Parthasarathy, A., Manko, D. J. and Appley, A. J., "High energy efficiency and high power density proton exchange membrane fuel cells - electrode kinetics and mass transport", J. Power Sources, Vol. 36, pp. 299-320, 1991
3. Appley, A. J., "Fuel cell technology and innovation", J. Power Sources, Vol. 37, pp. 223-239, 1992
4. Hari P. Dhar, Chien-Hsien Ho, and Jian Zhang, "Status of Self-Humidified Operation of PEM Single Cells and Stacks at BCS Technology", 1998 Fuel Cell Seminar, pp. 624-627, November 16-19, 1998
5. Felix N. Buchi, and Supramaniam Srinivasan, " Operation Proton Exchange Membrane Fuel Cells Without External Humidification of the Reactant Gases" J. Electrochem. Soc., Vol. 144, pp. 2767-2772, 1997
6. Masahiro Watanabe, Yasutaka Satoh, and Chiyoka Shimura, "Management of the Water Content in Polymer Electrolyte Membranes with Porous Fiber Wicks", J. Electrochem. Soc., Vol. 140, pp. 3190-3193, 1993
7. Masahiro Watanabe, Hiroyuki Uchida, Yasuhiro Seki, and Masaomi Emori, "Self-Humidifying Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells", J. Electrochem. Soc., Vol. 143, pp. 3847-3852, 1996
8. Masahiro Watanabe, Hiroyuki Uchida, and Masaomi Emori, "Analysis of Self-Humidification and Suppression of Gas Crossover in Pt-Dispersed Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell", J. Electrochem. Soc., Vol. 145, pp. 1137-1141, 1998
9. C.S.KIM, Y.G.CHUN, D.H.PECK and D.R.SHIN, "A novel process to

fabricate membrane electrode assemblies for proton exchange membrane fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 23, No. 11, pp. 1045-1048, 1998

10. Samms, S. R., Wasmus, S. and Savinell, R. F., "Thermal stability of Nafion in simulated fuel cell environments", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, pp. 1498-1504, 1996

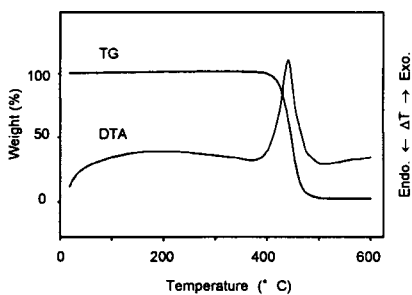


Fig. 1 Weight(TG) and thermal change(DTA) vs temperature curves for the perfluorosulfonyl fluoride Nafion resin measured in air at a scan rate of 10°C/min.

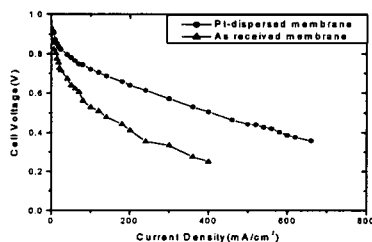


Fig. 2 Performance of single cells using Pt-dispersed(●) and as received (▲) membranes measured at 50°C without humidification.

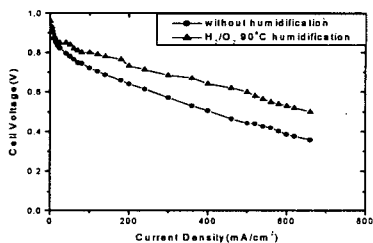


Fig. 3 Performance of single cells using Pt-dispersed(●) and as received(▲) membranes. A former and latter were externally unhumidified and humidified, respectively.

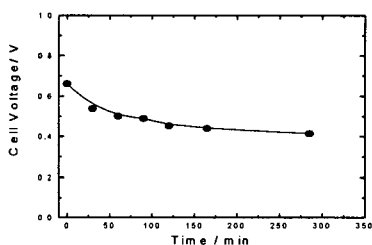


Fig. 4 Cell voltage decay curve for self humidifying single cell, measured at 50°C under application constant load of 200 mA/cm².