

고분자 전해질 연료전지용 전극의 성능 향상에 관한 연구

이 정균, 하 흥용*, 오 인환*, 최 형준*, 홍 성안*, 전 해수
고려대학교 화학공학과, 한국과학기술연구원 전지·연료전지연구센터*

A Study on Performance Improvement of the Electrode for PEMFC

J.-K. Lee, H.-Y. Ha*, I.-H. Oh*, H.-J. Choi*, S.-A. Hong*, and H.-S. Chun
Department of Chemical Engineering, Korea university
Battery and Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology*

1. 서론

연료전지는 전기화학 반응에 의해서 전기와 열을 생산하는 발전장치로서 Carnot's 효율에 제한받는 기존 연소기관보다 높은 효율의 에너지를 얻을 수 있는 장점이 있어 이에 대한 연구가 전 세계적으로 활발하게 진행되어 오고 있다. 그중에서도 특히 고분자 연료전지는 전해질 누출이 없고 낮은 온도에서 작동하며 부식이 없을 뿐 아니라 stack 디자인의 간편성, 큰 압력차에 대한 내구성, 긴 수명 등의 장점으로 인하여 자동차나 이동전원에 가장 적합한 장치로 평가되고 있다[1]. 고분자 전해질 연료전지에서는 전극 활성 물질로 백금을 사용하는데 이때 사용되는 값 비싼 촉매의 양을 줄이고 전극 성능을 향상시키기 위해서는 전극내의 반응 활성 sites를 증가시켜야 한다. 그러나, 전해질로 사용되는 고분자 막은 고체로 되어 있어 전극의 촉매층과 전해질과의 계면형성에 한계가 있다. 따라서, 이러한 계면의 면적을 증가시키기 위해서는 촉매층에 Nafion 같은 ionomer를 함침시켜 촉매와 ionomer를 접촉시켜 주어야 하며, 이때 형성된 삼상 계면에 의해 Pt의 이용률을 높아지게 된다. 그러나 Nafion은 전기 절연체이기 때문에 카본 표면을 두껍게 감싸게 될 경우 전자의 이동을 방해하게 된다. 따라서 Nafion의 양을 적절히 조절해야 하나 기존의 Nafion 함침법은 Nafion 층이 카본 담체의 외부 표면에만 국부적으로 형성됨으로써 카본 기공 안에 담지된 많은 백금이 반응에 참여하지 못하게 되어 백금 이용률이 낮아지게 된다. 본 연구에서는 전극의 구성요소 조성 과 Nafion 함침방법에 따른 전극 성능의 영향을 살펴보았으며, 전기 화학 측정법에 의해 촉매 이용률과 전극 저항 등을 측정하였다.

2. 실험

2-1. 고분자 전해질 연료전지 전극 제조

촉매로는 미세한 탄소입자(Vulcan XC-72R)에 백금이 분산된 Pt/C (E-Tek)를 사용하였고, 촉매 지지체로는 20wt% 방수 처리된 carbon paper (TGPH-060)를 사용하였다. 전해질막은 Nafion 115 (Dupont)를, 전해질 용액은 5% Nafion 용액을 사용하였으며, 촉매 층에 Nafion을 함침할 때 사용하는 용매로는 iso propyl

alcohol (IPA)와 normal butyl acetate (NBA)의 두 종류를 사용하였다. 전극 제조용 잉크는 Pt/C와 Nafion을 용매에 분산시켜 제조하였으며, 이 촉매 잉크를 에어 브러쉬 건을 이용하여 carbon paper위에 spray coating방법으로 코팅함으로써 촉매 층을 형성시켰다. 제조된 anode 및 cathode전극과 Nafion 115 막을 140°C 및 200atm의 조건에서 90초간 hot pressing하여 전해질/전극 접합체 (membrane/electrode assembly, MEA)를 제조하였다.

2-2. 단위전지를 이용한 전극의 polarization 측정과 특성 분석

유로가 형성된 graphite plates와 알루미늄 end plates로 이루어진 cell frame에 전극 면적 25cm²의 MEA를 장착하여 단위전지 성능을 측정하였다. 전극의 성능 측정을 위하여 electronic loader (Daegil electronics, EL 500P)를 이용하여 cell voltage와 current를 측정하였다. 전지 운전조건은 작동 온도 80°C, 작동압력 1 atm으로 하였으며, 가습된 산소와 수소를 cathode와 anode에 각각 공급하였다. 전기 화학적 활성 표면적을 측정하기 위하여 working 전극인 cathode로 질소를 공급하고 reference 전극이자 counter 전극인 anode로 수소를 공급하여 Potentiostat/Galvanostat (EG&G, M 273) 순환전위법을 이용하여 cathode의 수소 desorption charge를 분석하였다[2]. Impedance analyzer (EG&G 5210 LOCK-IN Amplifier)를 사용하여 1mHz에서 50kHz frequency 범위에서 5mV AC amplitude에 대한 전류를 측정하여 MEA의 저항을 측정하였다. 또한 IPA와 NBA 용매 내에서의 Pt/C 및 Nafion의 agglomerate 입자 크기를 측정하기 위해서 dynamic light scattering장치인 Zeta Master (Malvern Instruments, England)를 사용하였다.

3. 결과 및 토론

일반적으로 촉매층에 이온 전도체인 Nafion을 함침시키는 방법으로는 촉매와 전해질 용액을 혼합한 다음 촉매층을 제조하거나, 촉매층 표면에 Nafion층을 형성하여 내부 또는 표면에 국부적으로 함침시키는 데 반하여, 본 연구에서는 촉매층 내에 균일한 Nafion의 분포를 위해서 촉매와 전해질 용액을 혼합한 잉크로 촉매층을 형성시킨 다음 그 표면 위에 다시 전해질 용액을 spraying방법으로 도포하였다. 그림1은 Nafion 함침양과 표면 코팅양의 변화에 따른 전지성능을 나타낸 결과이다. 이때 촉매 ink 제조용 용매로는 IPA를 사용하였으며 Pt loading은 0.7 mg/cm²로 제조하였다. Nafion 분포는 Pt/C 무게의 1/12을 촉매층에, 1/4을 표면에 코팅해줄 때 0.6V에서 816mA/cm²로 가장 높은 전지성능을 나타내었다. 그림2에는 Nafion 분포 변화에 따른 전기 화학적 반응면적을 순환 전위법에 의해 측정한 결과를 나타내었다. 촉매 잉크에 넣어주는 Nafion의 양이 증가하고 표면 코팅양이 적을 수록 전지성능과 전기화학적 반응면적이 감소하였다. 즉, IPA용매에 촉매분말과 전해질 용액을 혼합하여 제조한 잉크로 촉매층을 형성시킨 전극에 비해 촉매층 표면에만 Nafion을 코팅하여 전지성능이나 반응면적이 더 좋게 나타난 것은 Nafion의 표면코팅 공정에 의해 촉매층과 전해질 막 계면의 저항이 감소하고 촉매층 내부까지도 골고루 Nafion이 함침되어 전지성능이 향상되는 것으로 보인다.

전극의 백금 이용률과 삼상 계면 면적 증가를 위해서는 카본 표면에 담지된 백금뿐만 아니라 기공 내부에 담지되어 있는 백금 주위에 삼상계면을 형성시켜 반응에 참여시켜야 한다. 그러기 위해선 카본 기공 내부까지 Nafion chain이 들어가야 하고 촉매 ink에 넣어주는 Nafion이 손실없이 모두 Pt/C 입자와 접촉하면서 입자들 사이에서 이온 가교 형성을 위한 Nafion의 상호연결이 개선되어야 할 것이다. 또한 IPA 용매로 제조한 촉매잉크를 사용하여 탄소 종이 위에 촉매 잉크를 스프레이 코팅하는 경우에는 탄소 종이층 내부까지 촉매입자가 침투하여 탄소종이의 기공을 막게됨으로써 반응기체의 공급이 방해받게 되며, 탄소종이내 침투된 촉매는 반응에 참여하지 못하여 촉매의 손실을 가져오게 된다. 이러한 현상을 막으려면 촉매 잉크내 촉매입자들과 Nafion chain간에 응집력을 증대시켜 접촉을 향상시킴과 동시에 응집체 크기의 성장을 유도하여야 한다. 이러한 효과를 얻기 위하여 콜로이드법을 이용한 전극제조 방법을 시도하였다. 즉 액상 내에서 존재하는 콜로이드 입자들은 안정한 상태를 벗어나면 서로 응집하게 되므로 OH기를 갖는 IPA용매에 Nafion을 용해시켜 촉매와 단순히 섞는 방법 대신, 친수성이 적은 normal butyl acetate (NBA)를 용매로 사용하여 Nafion chain을 콜로이드화 시키고 이 콜로이드가 동시에 Pt/C입자들과 응집되도록 유도하였다. 이 방법을 사용하면 용매 내에서 Nafion과 Pt/C 입자들 사이에 접촉면적의 증가와 콜로이드의 강한 흡착력으로 Nafion 함침을 개선시킬 수 있고, 카본에 존재하는 기공의 내부까지 Nafion chain이 침투되어 백금 이용률 증가와 electron insulator인 Nafion층이 카본 표면에 상대적으로 얇게 형성되어 charge transfer 저항이 감소하게 된다[3].

Table1에 두 종류의 용매를 사용하여 제조한 전극의 물리적, 전기 화학적 특성을 비교하였다. Table1에서 알 수 있듯이 반응면적은 NBA를 사용하는 경우 Pt 이용률이 약 24% 증가하였고 polarization resistance도 0.9V에서 $7\Omega\text{cm}^2$ 정도 줄어드는 것으로 나타났다. Pt/C와 Nafion의 agglomerate 입자 size는 NBA의 경우 IPA의 경우보다 180nm정도 더 성장되었음을 알 수 있고, 같은 Pt loading에서 촉매층의 두께도 NBA사용시 $20\mu\text{m}$ 정도 더 두꺼운 것으로 나타났다. 그림3에는 20wt% Pt/C를 사용하고 Pt loading이 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 조건에서 촉매 잉크제조용 용매로 IPA를 사용한 전극과 NBA를 사용한 전극의 성능비교를 도시하였다. 전지 성능 결과는 0.6V 기준으로 IPA를 사용한 전극이 $728\text{mA}/\text{cm}^2$ 를 나타내었고, NBA 사용시 $868\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 성능을 보여 약 20%의 개선된 성능 변화를 보였다.

최근에는 고분자 전해질 연료전지의 전극 구조는 두 개의 층에서 삼층 구조로 변화시키는 연구가 시도되고 있다[4]. 2층 전극은 소수성을 갖은 지지층과 다공성의 촉매층으로 구성된 구조를 말하고, 3층구조 전극은 지지층, PTFE와 카본분말로 이루어진 확산층 및 Pt/C와 Nafion으로 형성된 촉매층으로 구성된 것을 말한다. 확산층의 역할은 고른 반응기체 공급과 전기적 접촉을 향상시키고[5] 지지층 위에 촉매층을 직접 형성 시 지지층 내에 Pt/C입자의 침투를 막아 반응에 참여하지 않는 촉매의 손실을 줄이는 것이다. 따라서 본 연구에서는 40wt%의 PTFE를 함유하고 두께로 약 $40\mu\text{m}$ 인 조건에서 확산층을 제조하였고, 그 위에 전해질 콜로이드 방법을 이용하여 제조한 잉크를 사용하여 촉매층을 도포하였다. 그림4는 40wt% Pt/C를 사용하고 Pt loading이 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 조건에서 확산층 존재 여부에

따른 전지성능을 비교한 것이다. 전지성능은 확산층이 없는 전극이 0.6V기준으로 736mA/cm²를 나타내었고, 확산층이 존재하는 전극은 928 mA/cm²를 나타내어 확산층의 형성에 의해 약 26%의 성능향상이 나타남을 알 수 있다. 특히 고 전류밀도 영역에서 성능증가가 커 확산층이 반응기체의 확산을 유리하게 함을 알 수 있었다.

4. 결론

Nafion을 촉매층 내부뿐만 아니라 표면에도 코팅을 해주어 전극내의 Nafion분포를 최적화 하였으며, 개선된 Nafion 함침 방법인 콜로이드 법을 이용하여 Pt/C 입자와 Nafion과의 contact을 향상시켜 촉매 이용률을 개선시켰다. 또한 지지층과 촉매층 사이에 확산층을 형성시켜, 반응에 참여하지 않는 촉매 손실의 최소화와 균일한 반응가스 공급에 의해 약 26%의 전지성능 향상을 얻을 수 있었다.

5. Reference

- [1] S. J. Lee and S. Mukerjee, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 3693.
- [2] X. Cheng and B. Yi, *J. Power sources*, **79** (1999) 75.
- [3] M. Uchida and Y. Fukuoka, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 3708.
- [4] *Proceeding of 1996 Fuel Cell Seminar*, Novem, Orlando, (1996) 17
- [5] V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, *J. Applied Electrochemistry*, **26** (1996) 297

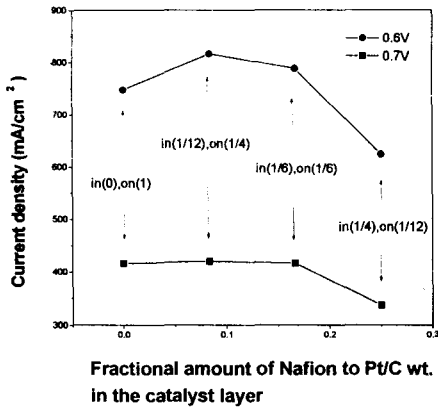


Fig.1. Effect of Nafion distribution on the cell performance.

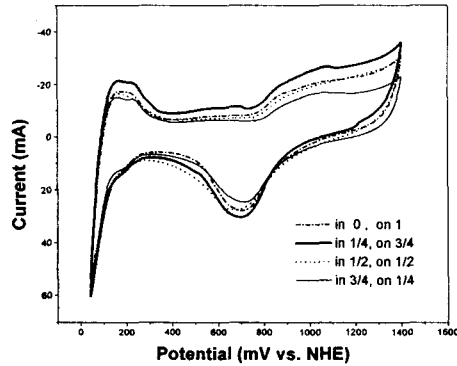


Fig.2. Cyclic voltammograms as a function of Nafions distribution at the catalyst layer

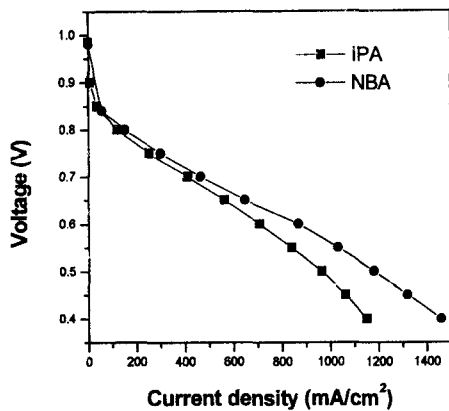


Fig.3. Effect of a solvent for catalytic ink on the cell performance

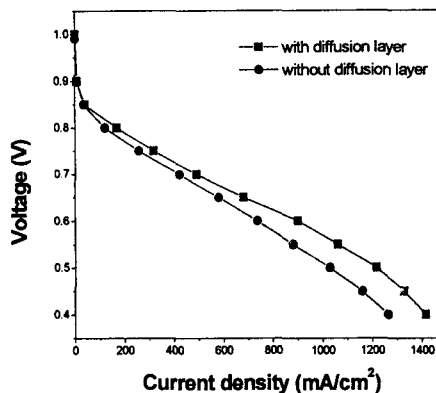


Fig.4. Effect of a diffusion layer on the cell performance

Table 1. Physical and electrochemical properties of the electrodes.

Solvent \ Properties	Pt utilization (%)	Electron transfer resistance at 0.9V (ohm cm ²)	Size of Pt/C agglomerate (nm)	Thickness of the catalytic layer (μm)
IPA	33.75	10	550	15
NBA	58.04	3	736	35