

이온당량(EW)이 다른 Nafion binder가 고분자 전해질 연료전지의 성능에 미치는 영향

김 근호¹⁾, 김 형준²⁾, 임 태훈²⁾, 이 관영³⁾

Effect of Nafion binder with different equivalent weight on cell performance

KunHo Kim, HyoungJuhn Kim, TaeHoon Lim, KwanYoung Lee

Key words : Electrode(전극), Membrane electrode assembly(MEA, 막전극접합체), Nafion(나피온), Equivalent weight(EW, 이온당량), Proton exchange membrane fuel cell(PEMFC, 고분자 전해질 연료전지)

Abstract : 고분자 전해질 연료전지의 성능에 영향을 주는 많은 인자들 중에서도 촉매층의 조성 및 구조의 최적화는 성능변화에 큰 요인으로 작용 된다. 촉매층내 반응 활성점인 삼상계면을 형성시키기 위해 함침하는 Nafion binder를 anode와 cathode의 두 전극에 이온당량(Equivalent weight, EW)이 동일하게 함침시켜 그 성능을 확인하였다. 그 결과를 토대로 anode와 cathode에 이온당량을 각기 다르게 하여 각각의 전극마다 이온당량이 미치는 영향에 대해서도 살펴보았다. Anode와 cathode의 이온당량을 동일하게 EW1100, EW1000, EW900으로 변화 시켜주었을 경우 이온당량의 물성치가 상대적으로 향상된 EW900의 단위 전지 성능이 가장 우수하였으며, 이온당량이 EW900이었을 때 최적의 Nafion binder 함침량은 EW1100의 Nafion binder 함침량과 동일하였다. Anode와 cathode에 함침하는 Nafion binder의 이온당량을 각각 EW1100과 EW900, EW900과 EW1100으로 MEA를 제조하여 전극에 따라 이온당량이 미치는 영향을 살펴보았다.

1. 서 론

연료전지는 전기화학 반응에 의한 청정 고효율 발전 장치로 무공해 차량의 동력원, 현지설치형 발전, 이동원 전원 등의 다양한 용도로 활용하기 위한 연구가 이루어지고 있다. 특히 선진국의 주요 자동차 제작사들은 석유 에너지 절약과 환경 공해 문제 등을 해결하기 위하여 연료전지 자동차의 상용화 개발을 서두르고 있으며, 연료전지 문제점등을 개선하는데 많은 노력을 기울이고 있다.

연료전지의 종류 중 고분자 전해질 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 다른 연료전지와 구별되게 부식문제와 반응기체의 압력변화에 덜 민감할 뿐만 아니라 낮은 작동온도에 비해 높은 출력밀도를 얻을 수 있는 장점이 있다.^{1,2)} 그러나 연료전지가 주요 에너지원이 되기 위해서는 선결되어야 할 많은 문제점들이 있는 것이 현실이다. PEMFC의 성능에 영향을 주는 많은 인자들 중에서도 촉매층(Catalyst layer)의 조성 및 구조의 최적화는 전극성능변화에 큰 요인으로 작용된다. 촉매층 제조 시 비표면적이 큰 담체를 사용하여 백금 촉매의 양을 줄이면서 백금 촉매 이용률을 증가시키거나, 촉매층내 이온교환수지

인 Nafion binder를 함침시켜 Nafion binder 함침량을 최적화 함으로써 단위전지의 성능을 향상시킨 연구결과들이 많이 발표되었었다.^{3,4,5,6,7)} 결과적으로 이러한 연구결과들은 촉매층내 반응 활성점인 삼상계면(The triple boundary)을 증가시켜 전극의 성능을 향상시키기 위한 것으로 볼 수 있다. 그러나 촉매층내 최적의 촉매 함침량보다 촉매량이 더 증가되면 촉매층의 두께 또한 두꺼워져 반응기체의 확산으로 인한 물질 전달 저항이 증가하고, Nafion binder의 함침량 또한 과다하게 담지되면 오히려 촉매의 이용률을 떨어뜨려 전자의 이동을 방해하는 원인을 제공한다.^{5,6,8)} 이 경우 촉매의 이용률뿐만 아니라 전극의 기공률 또한 감소하여 반응물과 생성물의 물질전달 저항(mass transport resistance)이 증가되면서 단위 전지의 성능이 감소하게 된다. 이와 반대로 Nafion binder 함침량이 너무 적을 경우에도 삼상계면 형

1) 한국과학기술연구원 학연생 박사과정
E-mail : fuelcell@hanmail.net
Tel : (02)958-6828 Fax : (02)958-5206
2) 한국과학기술연구원 선임연구원
E-mail : hjkim25@kist.re.kr
Tel : (02)958-5299 Fax : (02)958-5206

성에 어려움을 주어 단위전지의 성능저하를 유발시키는 요인으로 작용한다.^{9,10)}

본 연구에서는 촉매층내 최적화된 Nafion binder의 함량에 대해 anode와 cathode의 이온당량을 전극마다 각기 다르게 하여 MEA를 제조하였다. 그 결과를 토대로 anode와 cathode에 이온당량을 각기 다르게 하여 각각의 전극마다 이온당량이 미치는 영향에 대해서도 살펴보았다. 단위전지 성능에 미치는 영향을 고찰하기 위해 전기화학적 방법을 사용하여 전극의 특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1 고분자 전해질 연료전지 전극 제조

Isopropyl alcohol(IPA, Baker Analyzed HPLC Reagent) 용매에 Nafion 전해질 용액(EW1100, 5wt.%)을 촉매 분말과 함께 혼합하여 촉매 잉크를 제조하였다. 촉매로는 백금이 분산된 Pt/C (45.5wt% TANAKA KIKIZOKU KOGYO K. K)를 사용하여 spray 방법으로 anode와 cathode의 촉매층을 형성 하였다. 전해질막은 Perfluorosulfonic acid(PFSA) 전해질막인 NRE-212(DuPont Inc.)를 사용하였다. 단위전지 성능 변화를 확인하기 위한 MEA는 유효면적이 25cm²이며, Catalyst coated membrane(CCM)방식으로 제조하였다. Pt의 함량은 anode와 cathode의 촉매층 전반에 걸쳐 전극면적을 기준으로 0.4mg/cm²로 동일시 하였다. 반면에 전극내에 동일한 Nafion binder 함침량에 대하여 이온당량은 각각 다르게 하였다. Anode와 cathode의 Nafion binder 함침량은 촉매(Pt/C)의 무게비 1/3(33%, Nafion of Pt/C weight)이었으며, 이온당량은 EW 900, 1000, 1100으로 비교하였다.

2.2 전극의 분극 측정과 특성 분석

전지 운전 조건은 가습된 공기와 수소를 공급하였고, 작동온도는 80℃, anode 가습기는 80℃, cathode가습기의 온도는 67℃로 고정하여 실험을 하였다. 전극의 성능 측정을 위하여 전류 부하기 (electrode load, Daegil electronics, EL500P)를 이용하여 분극곡선(Polarization curve)를 측정하였고, Thales라는 소프트웨어를 사용한 impedance analyzer(IM6, ZAHNER electric)를 이용하여 1mHz에서 10kHz frequency 범위에서 5mV 진폭의 교류 입력에 대한 전류를 측정하여 MEA의 저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 이온당량(EW)에 따른 단위전지 성능의 변화

단위전지 성능이 좋으려면 활성화 분극, 물질 전달 분극, 전지저항 분극등이 낮아야 한다. 이 중 에서 활성화 과전압(activation overpotential)에 의한 전압감소는 anode에서의 수소 산화반응 속도 보다 cathode에서의 매우 느린 산소환원반응속도

에 기인한다. 활성화 과전압을 낮추기 위해서는 산소환원반응에 대한 이온교환 전류밀도 특성이 우수한 촉매를 사용하거나 전기화학적 활성면적을 극대화하여야 한다.¹⁾ 따라서 전기화학적 반응 활성면적을 극대화 시키기 위하여 anode와 cathode의 촉매층내 최적화된 Nafion binder가 필요하며, 그에 따른 이온당량 또한 중요하다고 할 수 있다.

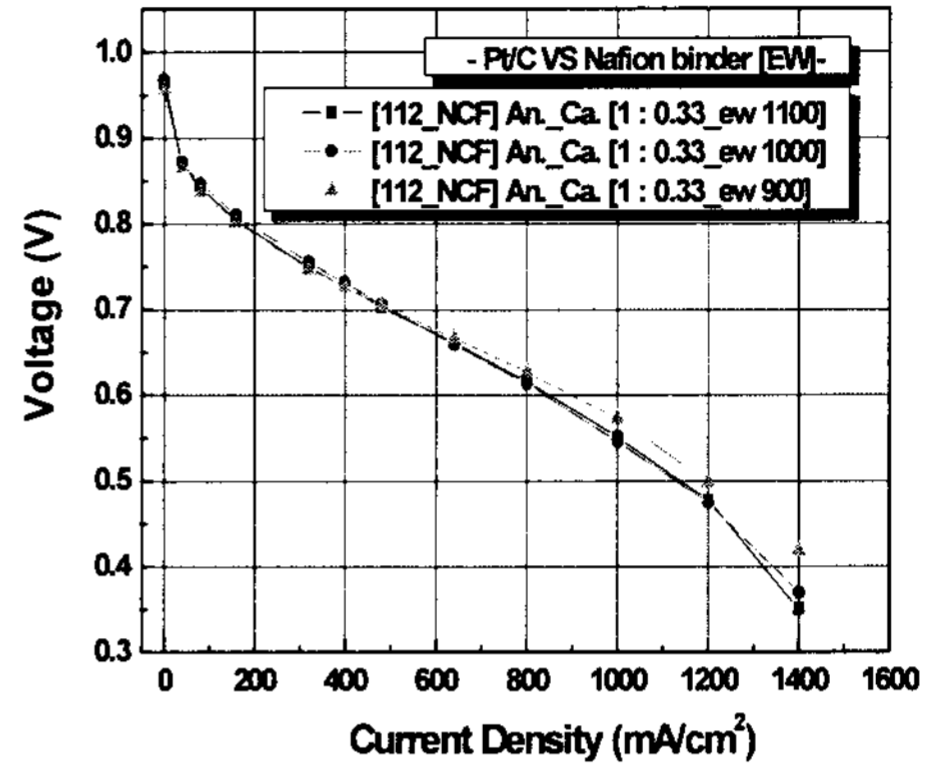


Fig.1 Effect of Nafion ionomers with different EW in the electrode on the cell performance.

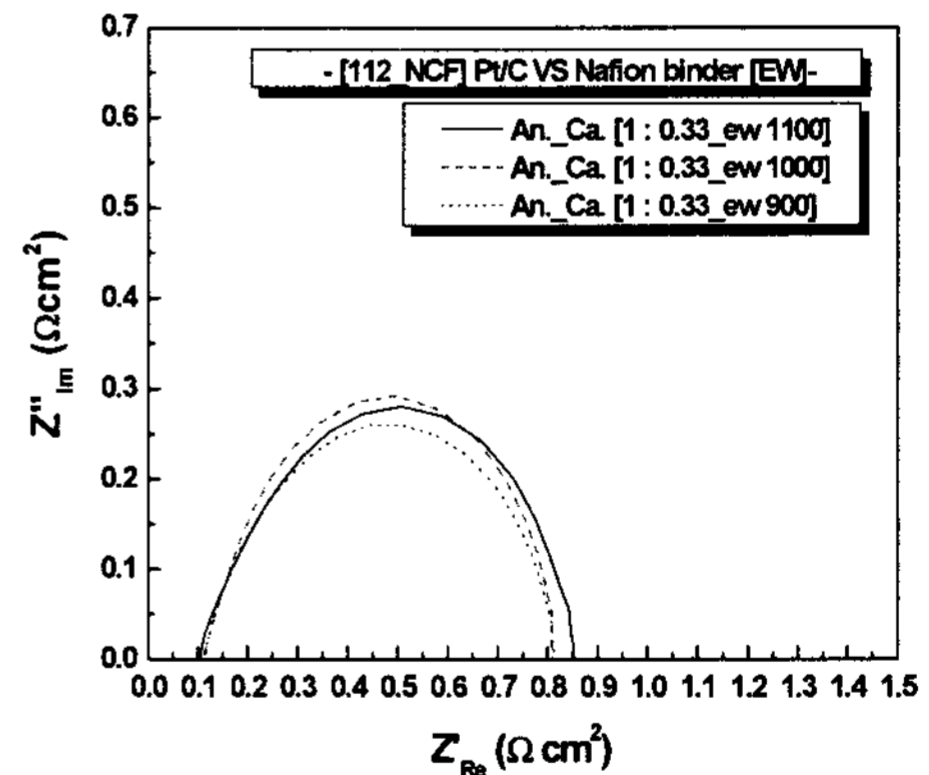


Fig.2 Nyquist plots of the electrodes at 0.85V.

Fig.1은 NRE-212 전해질막에 이온당량만 다른 Nafion binder를 촉매의 무게비 33%로 동일하게 함침시켜 단위전지 성능을 확인한 것이다. 이온당량이 EW900의 경우가 EW1000과 EW1100에 비해 water uptake와 Ionic conductivity등의 물성치가 상대적으로 뛰어나 이온교환 능력(IEC, Ion Exchange capacity)과 반응 활성점등의 향상으로 인하여 단위전지 성능에서도 가장 좋았다. 그러나

이온당량이 EW1000과 EW1100의 경우는 단위전지 성능 차이가 미묘하였으며, 이는 EW1000과 EW1100의 물성치 자체에 큰 차이가 없어 단위전지 성능에는 큰 영향을 주지 못하는 것으로 보인다. Fig 2는 분극저항(polarization resistance)변화를 알아 보기 위하여 0.85V 정전위에서 주파수 변화에 대한 저항값을 실수부와 허수부의 임피던스 관계로 표현한 Nyquist plot이다. EW900과 EW1000의 경우 전하전달저항(Charge transfer resistance)이 비슷하였으나 상대적으로 EW1100보다는 소폭 증가하였다. Nafion binder의 이온당량만 변화시켰을 경우에는 오믹저항(ohmic resistance)과 전하전달저항에 미치는 영향이 적은 것으로 나타났다.

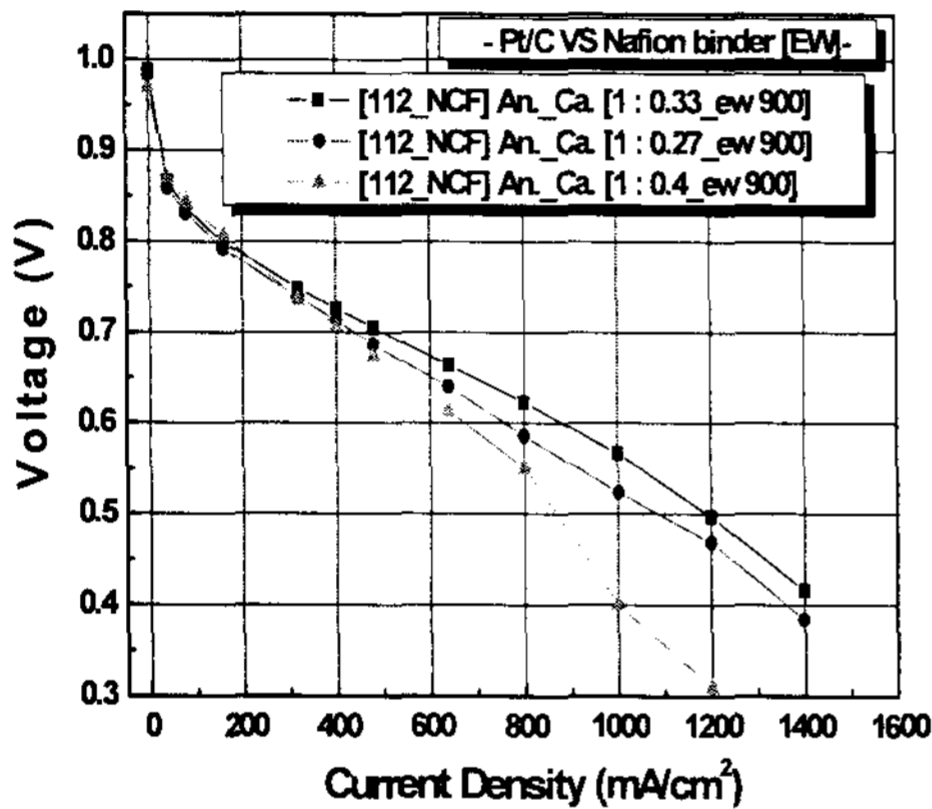


Fig.3 Effect of the ionomer contents in the different electrode on the cell performance.

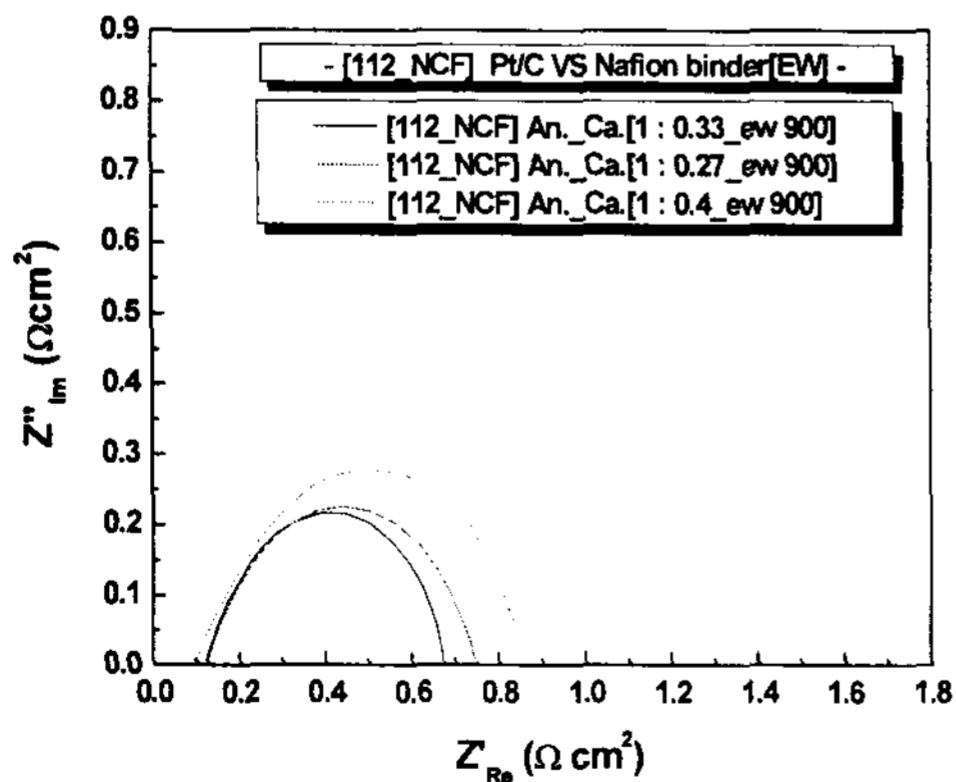


Fig.4 Nyquist plots of the electrodes at 0.85V.

Fig. 1에서처럼 anode와 cathode의 두 전극내에 이온당량만 변화를 주었을 경우 EW900의 전류 전압곡선(I-V Curve)이 EW1000과 EW1100보다 상대

적으로 향상되어 Fig. 3과 같이 촉매층내 이온당량을 EW900으로 고정한 후 Nafion binder의 함침량만 변화시켜 EW900에 관한 최적의 Nafion binder 함침량을 알아보았다. Nafion binder의 함침량은 촉매무게비의 27%, 40%때가 33%일때보다 단위전지 성능이 감소하는 것을 볼 수 있다. Nafion binder의 함침량 33%를 기준으로 할 때 과다하게 담지한 40%의 경우 촉매의 이용률을 떨어뜨려 전자의 이동을 방해할 뿐만 아니라 전극의 기공률 또한 감소시키는 결과를 초래하였다. 또한 Nafion binder의 함침량이 33%보다 적은 경우에도 삼상계면의 형성에 어려움을 주어 단위전지 성능저하를 유발시켰다.^{11,12)}

Fig. 4의 Nyquist plot을 보면 Fig. 2의 Nafion binder의 함침량을 고정한 후 이온당량만 변화시켜주었을 때와는 달리 Nafion binder의 함침량이 증가됨에 따라 전하전달저항(charge transfer resistance)의 변화의 폭이 상대적으로 증가하였다. Nafion binder의 함침량이 달라지면서 촉매층의 구조가 변하고, 촉매층의 구조가 변하면서 단위전지 운전시 gas diffusion에 많은 영향을 주어 전하전달저항 변화의 폭이 크게 나타났다.

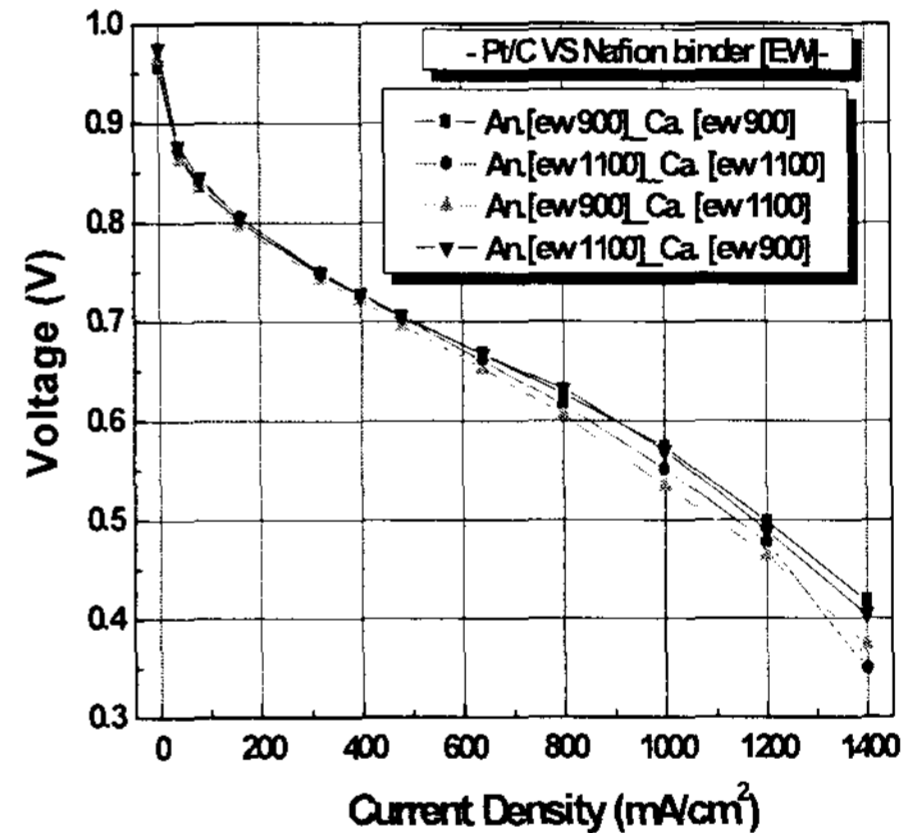


Fig.5 Effect of Nafion binder with different EW in the electrode on the cell performance.

Anode와 cathode의 두 전극내 함침하는 Nafion binder의 이온당량을 다르게 하여 단위전지의 성능을 비교하였다. Fig. 5를 보면 anode와 cathode의 이온당량이 낮을수록 이온교환 능력 및 반응 활성점 향상으로 인하여 단위전지 성능이 좋았으며, 그에 반해 anode와 cathode의 이온당량이 높은 MEA는 이온교환 능력 및 반응활성점등의 저하로 단위전지 성능이 낮았다. Cathode의 이온당량을 EW1100으로 고정한 후 anode의 이온당량을 EW1100, EW900으로 변화 시켜주면 수소의 산화반응 전극 특성으로 인하여 이온당량이 높고 낮음과는 관계없이 단위전지 성능에는 큰 영향을 받지 않았다. 그러나 cathode의 이온당량이 낮은 경우

이온당량이 높을 때보다 촉매층내 반응 활성점의 향상으로 인하여 단위전지 성능에 영향을 주었다. Anode의 이온당량을 EW1100으로 고정한 후 cathode의 이온당량만 EW1100에서 EW900으로 변화시켰을 경우에는 anode와 cathode의 두 전극에 EW900인 Nafion binder의 MEA와 비슷한 단위전지 성능을 보였다. 만일 cathode에 이온당량이 더 낮은 Nafion binder를 함침시키면 수소이온의 electro-osmotic drag와는 상관없이 cathode의 전기 화학적 반응을 더욱 증가시켜 back diffusion의 영향이 더욱더 커져 다공성 촉매 표면에 반응 기체의 접근을 어렵게 할 것이라고 예측할 수 있을 것이다. 그러나 수소를 공급해주는 anode와 air를 공급해주는 cathode의 양론비가 각각 1.5:2로 다르므로 cathode의 이온당량이 낮아졌더라도 실제 전지운전 시에는 cathode의 flooding 현상이 증가하는 것을 해소시켜 줄 수 있으므로 Fig. 5의 결과가 나타난 것이다.

4. 결론

촉매층내 반응 활성점인 삼상계면을 형성시키기 위해 함침하는 Nafion binder의 이온당량을 anode와 cathode에 동일하게 변화시켜 주어 단위전지 성능을 확인하였으며, 그 결과를 토대로 anode와 cathode에 이온당량을 각기 다르게 하여 각각의 전극마다 이온당량이 미치는 영향에 대해서 살펴보았다. Anode와 cathode에 함침하는 nafion binder의 이온당량을 동일하게 EW1100, EW1000, EW900으로 변화 시켜주었을 경우 이온당량의 물성치가 상대적으로 향상된 EW900의 단위전지 성능이 가장 우수하였다.

이온당량이 EW900이었을 때 최적의 Nafion binder 함침량은 EW1100의 Nafion binder 함침량과 동일하였다. Anode와 cathode의 이온당량을 각각 EW1100과 EW900, EW900과 EW1100으로 MEA를 제조하여 이온당량이 전극에 미치는 영향을 살펴본 결과 anode는 EW900과 EW1100으로 함침하는 Nafion binder의 이온당량이 변화더라도 cathode보다 상대적으로 빠른 수소 산화반응으로 인하여 단위전지 성능에는 큰 영향이 없었다. 그러나 cathode의 경우는 함침하는 Nafion binder의 이온당량을 EW900으로 촉매층을 제조하면 EW1100보다도 이온당량의 물성치가 향상되어 반응활성점이 증가하므로 anode의 이온당량을 변화시켜 주었을 때와는 달리 단위전지 성능에 영향을 주었다. 결과적으로 anode와 cathode의 촉매층 내 함침하는 Nafion binder의 이온당량의 변화가 미치는 영향은 anode보다 cathode가 크다는 것을 알았다.

cells technology on sustainable development", T. Fleischer, D. Oertel (2003)

- [3] Curtis, M. and Xianguo, L.:Journal of Power Sources, 77, 17(1999).
- [4] Uchida, M., Aoyama, Y., Eda, N. and Ohta, A.:Journal of Electrochem. Soc., 142 463 (1995).
- [5] Watanabe, M., Uchida, H., Seki, Y. and Emori, M.: Journal of Electrochem. Soc.,143, 3847(1996).
- [6] Giorgi, L. and Antolini, E.:Electrochimica Acta, 43(24), 3675(1998).
- [7] wagner, N. and Schnurngberger, W.:Electrochimica Acta, 43(24), 3785(1998)
- [8] "Fuel cells: Principles, Types, Fuels, and Applications", Linda Carrestte, K. Andreas Friedrich, Ulrich Stimming
- [9] N. Rajalakshmi, K.S. Dhatthathreyan, Chemical Engineering Journal 129 (2007) 31-40.
- [10] R. O' Hayre, S.J. Lee, S.W. Cha, F.B. Prinz, Journal of Power Sources 109 (2002) 483-493.
- [11] Makoto Uchida, Yuko Fukuoka, Yasushi Sugawara, Hideo Ohara, Akira ohta, J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 11, November 1988.
- [12] G. Sasikumar, J.W. Ihm, H. Ryu., Electrochimica Acta 50 (2004) 601-605.

References

- [1] "Fuel cells: Principles, Types, Fuels, and Applications", Linda Carrestte, K. Andreas Friedrich, Ulrich Stimming
- [2] "fuel cells-impact and consequence of fuel