

고분자 연료전지(PEFC)용 전해질/전극 접합체(MEA)의 특성

백동현^o, 전영갑, 김창수, 정두환, 신동일
한국에너지기술연구소(KIER), 연료전지연구팀

Characteristics of Electrolyte/Electrode Assemblies(MEA) for Polymer Electrolyte Fuel Cells(PEFC)

D.H. Peck, Y.G. Chun, C.S. Kim, D.H. Jung, D.R. Shin
Korea Institute of Energy Research(KIER), Fuel Cell Research Team

ABSTRACT - In order to develop key technologies for a kW class for polymer electrolyte fuel cell (PEFC), various membranes (Nafion(112, 115, 117), Dow, Flemion, Gore, and Hanwha), and electrocatalysts (Pt/C, PtNi/C PtNiCo/C and PtRu/C) were used in the fabrication of the MEAs by using transfer printing technique. The effects of the thickness of Nafion membranes, electrocatalysts and the operating conditions (e.g. temperature, reactant gas pressure, and composition) on the performance of the MEA were investigated in the PEFC single cell(O₂/H₂, and Air/H₂ cell). The performances of the MEAs for O₂/H₂ and Air/H₂ cells has been evaluated.

1. 서 론

kW급 고분자 연료전지를 제작하기 위하여 필요한 MEA의 성능을 분석, 조사하기 위하여, Nafion 112, 115 및 117, Dow, Flemion, Gore 및 국산 Hanwha 등 여러 가지 멤브레인을 비롯하여 여러 가지 촉매(공기극: Pt/C, PtNi/C 및 PtNiCo/C, 연료극: Pt/C, PtRu/C)를 사용하고, Nafion 용액과 글리세롤을 사용하는 전사코팅법(transfer printing technique)을 이용하여 다양한 MEA를 제조하였다. 이들 MEA를 각각 다른 작동 조건(예, 온도, 반응가스 종류 및 압력)에서 운전하여 그 특성을 조사하였다.

단위전지의 성능은 전극 활성면적이 50cm²인 MEA를 유로가 S자형인 단위전지에 장착하여 여러 온도에서 성능 시험을 실시하였다. 수소와 산소(공기)는 전지에 공급되기 직전에 외부 가습기를 통과시켜 가습시켰다. 수소 측 가습기의 온도는 셀온도 보다 5°C 높게 유지하고 산소 가스(공기)측 가습기의 온도는 셀온도와 동일하게 유지하였다. 수소와 산소(공기)의 공급량은 각각 1.2 l/min과 0.8(2.5) l/min으로 일정하게 유지하였다.

2. 본 론

2.1 MEA의 특성

그림 1a는 성능 시험에 사용하기 위하여 제조한 MEA의 전극 촉매층 표면 SEM 사진이다. 전극 촉매층은 약간 늘려진 형태이지만 평탄하고 기공들이 균일하게 분포된 다공성 구조를 취하고 있는 것을 알 수 있다. 최종적으로 황산 처리하고 세척한 MEA의 촉매층에 형성된 기공 분포 형태가 전사 필름에 스크린 프린트한 후의 건조 촉매층의 것과 거의 유사하였다. 이것은 촉매층에 형성된 기공의 분포와 구조가 황산으로 산처리하는 과정에서 크게 달라지지 않는다는 것을 나타낸다.

그림 1b는 그림 1a의 MEA 단면을 SEM으로 관찰한

사진이다. 사진에 나타난 3가지 층 중에서 중간층은 멤브레인이고 그 아래층과 위층은 촉매층을 나타낸다. 두 촉매층과 멤브레인의 두께는 각각 약 25μm와 100μm인 것을 알 수 있다. 그리고 이 MEA의 단면을 전체적으로 관찰하였을 때 촉매층이 멤브레인에 거의 일정한 두께로 잘 부착되어 있으며 멤브레인 두께도 거의 일정한 것을 알 수 있었다.

2.2 멤브레인 두께의 영향

그림 2는 20wt.% Pt/C 촉매와 Nafion 112, 115 및 117 멤브레인을 사용하여 제작한 MEA의 성능을 나타낸 것이다. MEA의 성능은 반응가스를 O₂/H₂와 공기/H₂로 서로 달리하여 80°C, 1/1 atm에서 각각 측정된 것이다. Nafion 112, 115와 117 멤브레인의 건조 두께는 각각 약 60μm, 120μm와 175μm이다.

Nafion 112, 115와 117 멤브레인으로 제조한 각각의 MEA를 O₂/H₂ 셀에서 성능 측정하였을 때, 0.6V에서 각각 1.16, 0.82와 0.54A/cm²의 성능을 얻었다. 공기/H₂ 셀에서 측정된 MEA의 성능 곡선에서 나타나는 선형 영역이 O₂/H₂ 셀에서 얻은 MEA의 성능 곡선에서 보다 훨씬 낮은 전류밀도에서 종료되는 것을 알 수 있다. 즉 공기를 사용할 때가 산소를 사용할 때보다도 diffusion-controlled region이 더 낮은 전류밀도 영역에서 시작되는 것은 공기를 사용할 때가 산소를 사용할 때보다도 전극층이나 가스 확산층에 의한 가스 확산이 더 낮은 전류밀도 영역에서 억제되는 것을 의미한다. 그러므로 공기를 사용할 때는 가스 확산이 용이한 전극층이나 가스 확산층을 설계할 필요가 있다.

2.3 반응 온도와 압력의 영향

그림 3은 Nafion 115와 20wt.% Pt/C 촉매로 제작한 MEA의 온도에 따른 성능의 변화를 나타낸 것으로, 전류밀도에 따른 셀 전압과 전력밀도를 각각 따로 나타내었다. MEA의 성능은 25°C, 70°C와 80°C에서 각각 측정하였다(O₂/H₂ = 1/atm). 0.6V의 셀 전압에서 측정된 전류밀도는 상온에서 400mA/cm², 80°C에서 820mA/cm²를 나타내었다. 80°C, 70°C와 25°C에서 측정된 최고 출력밀도는 각각 0.57, 0.52와 0.28 W/cm²이었다.

그림 4는 20wt.% Pt/C 촉매와 Nafion 115로 제작한 MEA의 성능에 미치는 반응가스 압력의 영향을 나타낸 것이다(80°C, O₂/H₂와 공기/H₂ 셀). 셀의 반응가스 압력이 높아짐에 따라서 셀의 성능은 증가하였다. 즉 반응가스의 압력이 1atm에서 3atm으로 증가하면, 셀 전압 0.6V에서 O₂/H₂ 셀은 0.82에서 1.1A/cm²까지, 그리고 공기/H₂ 셀은 0.52에서 0.7A/cm²까지 성능이 증가하였다. 반응가스의 압력이 1atm에서 2atm으로 증가하면, 특히 고전류밀도 영역에서는 공기/H₂ 셀의 성능이 O₂/H₂ 셀의 성능보다도 더 큰 영향을 받았다. 3atm 이상의 반응가스 압력에서는 반응가스 압력의 증가에 따른 성능 증가는 그렇게 크게 나타나지 않았다. 반응가스 압력이 3atm일 때, O₂/H₂와 공기/H₂ 셀의 최고 전력밀도는 각각 0.7과 0.43W/cm²였다. 두

가지 셀의 반응가스 압력을 2atm으로 유지하였을 때는 각각 0.66W/cm²와 0.4W/cm²의 최고 전력밀도를 얻었다.

높은 반응가스 압력과 고온에서는 높은 전력밀도, 즉 좋은 성능을 얻을 수 있었다. 이것은 온도와 압력의 증가에 따라서, 셀의 electrode kinetic 성능, 전극 표면 부근의 활성 영역에 대한 반응가스의 공급 원활화를 비롯하여 mass transport와 ohmic overpotential의 감소에 기인하는 것으로 여겨진다.

2.4 합금 촉매의 영향

2.4.1 공기극 촉매

그림 5는 20wt.% PtNi/C 또는 20wt.% PtNiCo/C 합금 촉매를 공기극 촉매, 20wt.% Pt/C 촉매를 연료극 촉매로 사용하여 제작한 MEA를 O₂/H₂ 셀 또는 공기/H₂ 셀에 장착하고 80°C의 온도에서 운전하여 얻은 성능을 나타낸 것이다. 이 합금 촉매의 촉매 담지량은 20wt.%이고, 촉매 중의 백금 함량은 15.4wt.%이다. 전해질로는 Nafion 115 멤브레인을 사용하였다.

PtNi/C 합금 촉매를 공기극으로 사용한 MEA를 O₂/H₂와 공기/H₂ 셀에 장착하고 80°C에서 운전하여 0.6V의 셀 전압에서 각각 0.86과 0.48A/cm²의 전류밀도를 얻었으며, PtNiCo/C 합금 촉매를 공기극으로 사용하여 동일한 운전 조건에서 각각 0.86과 0.51A/cm²의 전류밀도를 얻었다. 촉매 중의 백금 함량이 15.4wt.%인 PtNi/C와 PtNiCo/C 합금 촉매를 사용하여 각각 제조한 MEA의 성능은 20wt.% Pt/C 촉매를 사용한 경우와 거의 비슷하게 나타났다.

2.4.2 연료극 촉매

그림 6은 공기극 촉매로 40Pt/C, 연료극 촉매로는 30PtRu/C를 사용하고 Nafion 115를 전해질로 사용하여 제작한 MEA의 성능을 나타낸 것이다. 산소 또는 공기를 공기극 가스로 사용하여 0.6V의 셀 전압에서 측정된 전류 밀도는 각각 810mA/cm²와 540mA/cm², 최고 출력밀도는 각각 0.56W/cm²와 0.36W/cm²이었다. 이것은 20Pt/C를 촉매로 사용한 경우와 거의 비슷한 성능이다.

그림 7은 그림 6에 나타낸 MEA를 장착한 단위전지에서 공기극 가스로 산소를 사용하고 연료극 가스로 H₂+10ppm CO 혼합 가스를 사용하였을 때 시간의 경과(0분: ■, 30분: ●, 60분: ▲, 120분: ▼, 200분: ◆)에 따른 전극의 성능 변화를 나타낸 것이다. 연료극 가스 이외에는 그림 6과 동일한 조건에서 측정하였다.

그림 7에서 알 수 있는 바와 같이 혼합 가스를 연료극에 사용하였을 때는 전류밀도가 높은 영역에서의 성능 저하가 낮은 영역에서보다도 아주 크게 나타났다. 전류밀도가 높은 영역인 0.6V의 셀 전압에서는 30분이 경과할 때까지는 성능의 변화가 거의 없었지만 60분이 경과하면서 성능이 낮아지기 시작하다가 200분이 경과한 후에는 성능이 거의 일정하게 되었다. 연료극 가스로 H₂+10ppm CO 혼합 가스를 사용하였을 때 약 200분이 경과한 후에는 MEA의 성능이 약 33% 정도 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

그리고 수소 가스에 대한 CO 가스 혼합량을 20, 50과 100ppm으로 높였을 때는 0.6V의 셀 전압에 대한 전류밀도가 각각 40, 58과 65% 정도 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 CO 가스 혼합량이 증가함에 따라서 성능 저하가 더 빠르게 진행되었다. 그러나 연료극 촉매로 30PtRu/C를 사용한 경우에는 Ru를 사용하지 않은 Pt/C를 촉매로 사용한 경우보다도 CO 가스에 의한 성능 저하가 훨씬 늦게 진행되었다.

저온에서 작동하는 PEMFC에서는 CO 가스에 의한 촉

매의 피독 문제가 성능 저하에 아주 큰 영향을 미친다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 shift reaction(CO + H₂O = CO₂ + H₂), partial CO oxidation, methanization, 또는 membrane separation process와 같은 부수적인 연료가스 처리를 하기도 한다. 또한 연료가스에 소량(2-5%)의 산소를 첨가하거나 연료 가슴기에 과산화수소를 1-5 vol.% 첨가하여 CO 피독을 방지한 결과도 있다. 다른 한편으로는 흡착된 CO를 산화시키기 위한 PtRu 합금을 촉매로 사용한다.

2.5 전해질막의 영향

그림 8은 단위전지에서 상용 Gore MEA(Gore PRIMEA 6000)와 본 연구에서 개발한 전극을 상용 전해질막(Gore-Select와 Nafion 115)에 전사코팅한 MEA의 성능시험 결과를 나타낸 것이다. Gore MEA의 성능과 Gore 전해질막에 전사코팅한 MEA의 성능이 0.6V에서 1200mA/cm²로 거의 비슷함을 알 수 있다. 이와 같은 성능은 동일한 운전 조건에서 측정하여 문헌에 보고한 Gore MEA의 성능과 비슷한 것이다. 이러한 사실은 본 연구에서 제조한 전극이 상용 전극으로는 현재 세계 최고의 성능을 나타내는 Gore MEA와 거의 비슷한 성능을 나타내는 것을 의미한다. 즉, 본 연구에서 실시한 전사코팅법에 의한 MEA 제조방법이 매우 유용한 것으로 판단된다. Nafion 115 전해질막으로 제조한 MEA는 0.6V에서 800mA/cm² 이상의 성능을 보였으며, 이것은 같은 조건에서 다른 연구자들이 보고한 성능보다 우수한 값이다.

그림 9는 여러 종류의 전해질막을 사용하여 전사코팅법으로 제작한 MEA들의 성능 시험 결과를 보여준다. 성능은 Nafion 115, Hanwha, Dow, Flemion T, Gore-Select 막으로 제작한 MEA의 순서로 증가하였다. 이들 막의 두께는 각각 120μm, 130μm, 115μm, 120μm와 20μm이었다. Flemion T 막의 성능은 0.6V에서 950mA/cm²로 같은 두께인 Nafion 115 막의 성능보다 우수하였으며 Dow 막의 성능과 비슷한 결과를 나타내었다. 여기서 주목할 점은 Nafion 115 막에 비해 국산 Hanwha 막이 약간 더 두꺼움에도 불구하고 0.6V에서의 전류밀도가 800mA/cm²보다 더 우수한 850mA/cm²의 값을 보인다는 것이다. 이것은 지금까지 주로 사용하던 상용 Nafion 115 막을 국산 Hanwha 전해질막으로 대체할 수 있는 가능성을 시사한다.

3. 결 론

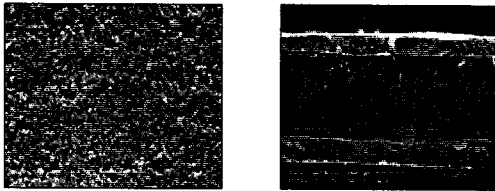
kW급 고분자 연료전지의 핵심 요소기술인 MEA 제조 기술을 확보하기 위하여 Nafion(117, 115, 112), Fremion, Dow 및 Gore-Select 등의 상용 전해질막과 국산 Hanwha 전해질막을 비롯하여 상용 Gore MEA(Gore PRIMEA 6000)를 사용하여 작동 온도, 압력 및 가스 조성 등에 따른 성능을 비교 평가를 하였다. 개발한 국산 Hanwha 막을 사용한 경우에는 상용 Nafion 115 막의 800mA/cm²보다 우수한 850mA/cm²의 성능을 얻었다(0.6V). 이것은 기존의 상용 Nafion 115를 국산 Hanwha 막으로 대체할 수 있는 가능성을 시사한다. 최고의 성능을 나타내는 상용 Gore MEA의 성능과 개발 전극을 Gore 막에 사용한 MEA의 성능이 0.6V, 1200mA/cm²로 거의 비슷하였으며, 본 연구에서 실시한 전사코팅법에 의한 MEA 제조방법이 매우 유용한 것으로 판단된다.

공기극 촉매로 PtNi/C 및 PtNiCo/C의 합금 촉매를 사용하였을 때 Pt/C 촉매를 사용한 경우와 비슷한 성능을 얻었다. 수소 가스 중의 CO 가스 농도를 10-100ppm의 범위로 달리하여서 연료극에 Pt/C 촉매를 사용한 경우에는 전극의 성능이 급격하게 저하하였지만, 30PtRu/C, 40PtRu/C 등의 촉매를 사용한 전극에서는 30분 경과 전의 초기에는 성능 저하가 없다가 그 이후로 성능이 저하

하였으며, 성능 저하가 거의 종료되는 200분이 경과한 후에는 약 33%의 성능 저하가 나타났다.

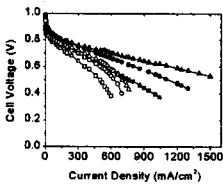
[참 고 문 헌]

- [1] M. S. Wilson, and S. Gottesfeld, J. Applied Electrochemistry, 22, 1-7, 1992
- [2] Y.G. Chun et. al. J. Power Sources, 71, 174-178 (1998)
- [3] 신동열 외, 산업자원부 최종보고서, KIER-984517, (1998).



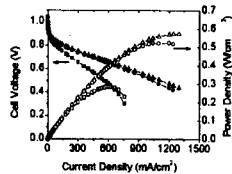
(a) (b)

그림 1. Nafion 115 막으로 제작한 MEA의 전극 촉매층 표면(a)와 단면(b)의 SEM 사진.



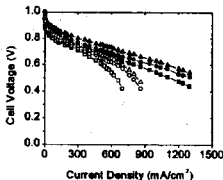
(그림 2)

그림 2. Nafion 112(▲, △), 115(●, ○) 및 117(■, □) 막과 20wt.% Pt/C 촉매로 제조한 MEA의 성능 곡선. (반응가스: O₂/H₂(채워진 기호) 또는 공기/H₂(비워진 기호), 80°C, O₂/H₂ = 1/1 atm; 공기/H₂ = 1/1 atm).



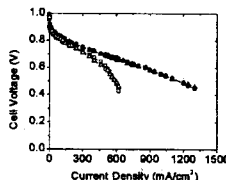
(그림 3)

그림 3. 단위전지의 전류밀도에 따른 셀 전압(채워진 기호)과 전력밀도(비워진 기호)에 미치는 셀 온도의 영향(80°C: ▲, △; 70°C: ●, ○; 및 25°C: ■, □). (Nafion 115 막; 20wt.% Pt/C 촉매; 반응가스: O₂/H₂(채워진 기호) 또는 공기/H₂(비워진 기호), O₂/H₂ = 1/1 atm).



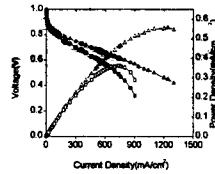
(그림 4)

그림 4. 단위전지의 성능에 미치는 반응가스 압력의 영향 (1/1 atm: ▲, △; 2/2 atm: ●, ○; 및 3/3 atm: ■, □). (Nafion 115 막; 20wt.% Pt/C 촉매; 반응가스: O₂/H₂(채워진 기호) 또는 공기/H₂(비워진 기호), 셀 온도 = 80°C; O₂/H₂ = 1/1 atm).



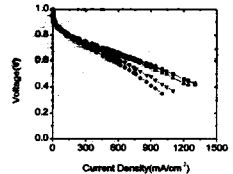
(그림 5)

그림 5. 20wt.% PtNi/C(▲, △)와 20wt.% PtNiCo/C(■, □)를 공기극 촉매, 20wt.% Pt/C를 연료극 촉매로 사용한 MEA를 O₂/H₂ 셀(채워진 기호)과 공기/H₂ 셀(비워진 기호)에서 80°C로 운전하여 얻은 성능. (Nafion 115 막; O₂/H₂ = 1/1 atm; 공기/H₂ = 1/1 atm).



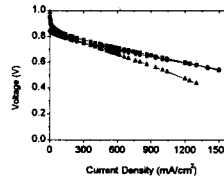
(그림 6)

그림 6. 단위전지의 전류밀도에 따른 셀 전압(채워진 기호)과 전력밀도(비워진 기호)의 변화(공기극 촉매: 40Pt/C, 연료극 촉매: 30PtRu/C; 셀 온도: 80°C; Nafion 115 멤브레인; 반응가스: O₂/H₂(채워진 기호) 또는 공기/H₂(비워진 기호); O₂/H₂ = 1/1 atm).



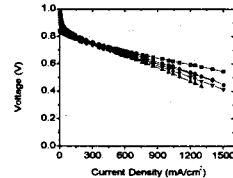
(그림 7)

그림 7. 단위전지에서 H₂+10ppm CO 혼합 가스를 사용하였을 때 시간의 경과(0분: ■, 30분: ●, 60분: ▲, 120분: ▼, 200분: ◆)에 따른 전극의 성능 변화 (공기극 촉매: 40Pt/C, 연료극 촉매: 30PtRu/C; 셀 온도: 80°C; Nafion 115 멤브레인; 반응가스: O₂/(H₂+10ppm CO); O₂/(H₂+10ppm CO) = 1/1 atm).



(그림 8)

그림 8. 상용 MEA와 전사코팅법으로 제조한 MEA의 성능 비교 (Gore PRIMEA 6000(■), Gore-Select 막+전사코팅법(●), Nafion 115 막+전사코팅법(▲); 20wt.% Pt/C 촉매; 전지온도=80°C; 수소/산소=1/1 atm).



(그림 9)

그림 9. 여러 종류의 전해질막을 사용하여 전사코팅법으로 제조한 MEA의 성능 비교 (Nafion 115(▲), Hanwha(130μm)(▼), Dow(◆), Flemion T(●), Gore-Select(■); 20wt.% Pt/C 촉매; 전지온도 =80°C; 수소/산소=1/atm).