

## 애노드 내의 이오노머 분포 및 촉매의 종류가 DMFC 성능에 미치는 영향

김준희, 하홍용\*, 구예모, 오인환\*, 홍성안\*, 이호인  
서울대학교, 한국과학기술연구원\*

### Effects of Ionomer distribution and Catalysts in the Anode on the Performance of Direct Methanol Fuel Cell

J.-H. Kim, H.-Y. Ha\*, Y. M. Koo, I.-H. Oh\*, S.-A. Hong\*, H.-I. Lee  
Seoul National University, Seoul 151-744, Korea  
Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea\*

#### 1. 서론

직접 메탄올 연료전지(DMFC)는 고체 전해질을 사용하면서 액상의 연료인 메탄올을 직접 산화시키는 연료전지이다. 이로 인해 다른 연료전지들과는 여러 가지 다른 특성을 보이게 된다. 수소를 연료로 사용하는 PEMFC와는 상당히 유사한 특성을 보이거나 연료극의 반응 메카니즘이 훨씬 복잡하고, 반응물인 메탄올과 생성물인 이산화탄소의 확산 그리고 환원극 쪽으로의 메탄올 크로스오버 등 여러 독특한 문제들이 나타나게 된다. 게다가 촉매층 내에 수소이온 전달물질이면서 부도체인 이오노머가 촉매와 함께 존재하게 되기 때문에 액상의 전해질을 사용하는 여타 전기화학반응들 보다 복잡한 결과를 보이게 된다. 이러한 이오노머는 촉매층에 이온통로를 형성하여 전극의 활성을 높임과 동시에, 전극 내 이온 저항과 반응물의 확산에도 영향을 미치며 나아가서는 메탄올 크로스오버에도 영향을 미치게 된다.

본 연구에서는 DMFC의 산화극 촉매층 내에서 이오노머의 분포와 촉매 종류의 변화로 인해 성능에 어떤 영향을 주는 지를 살펴보았다.

#### 2. 실험

환원극 촉매로 47.3 wt% Pt/C(Tanaka)와 40 wt% Pt/C(E-Tek)를 사용하였고 산화극 촉매로는 53.8 wt% PtRu/C(Tanaka)와 40 wt% PtRu/C(E-Tek)를 사용하였다. 이들 촉매는 5 wt% 이오노머 용액과 여러 비율로 섞어 초음파 교반기에서 잘 혼합하여 전극 지지체로 사용되는 테프론 처리된 탄소종이(Toray, TGPH-060)에 골고루 뿌려주었으며, 각 전극에 촉매는 환원극에  $3 \text{ mgPt/cm}^2$ , 산화극에  $3 \text{ mgPtRu/cm}^2$ 를 담지하였다. 환원극에 사용된 이오노머의 양은 촉매의 무게에 대하여 약 0.3의 비율로 고정하여 촉매층 내와 바깥쪽의 비율을 1:3으로 하였으며[1], 산화극은 여러 가지 비율로 변화시키었다. 각 전극을 고분자 전해질과 가열-압착하여 전해질-전극 접합체(MEA)를 제조하였고 고분자 전해질로는 Nafion 117을 사용하였다. 제조된 MEA는 전지틀에 장착되어 단위전지 성능 및 반쪽전지 특성을 알아보는 데 사용하였다. 단위전지의 성능은 상압, 90 °C에서 환원극에는 산소를, 산화극에는 3% 메탄올 수용액을 흘려주어 측정하였다.

산화극의 순환전압전류곡선은 EG&G Model 273을 이용하여 측정하였고 임피던스는 Solartron FRA 1255B를 이용하였다. 전기화학적 실험은 모두 30 °C에서 수행하였다. 촉매 잉크 내의 응집체 크기를 측정하기 위해서 dynamic light scattering 장치인 Zeta master(Malvern Instruments)를 이용하였으며, 촉매층의 기공분포를 측정하기 위해 ASAP

2010(Micromeritics)을 이용하였다. 그리고 SEM을 통해 촉매층 내에서의 미세구조를 살펴 보았다.

### 3. 결과 및 토론

Fig. 1은 두 전극에 Tanaka 촉매를 사용하고 산화극 촉매층 내에서 이오노머 양을 변화시켜 그에 따른 전지 성능을 분극곡선으로 나타낸 것이다. ionomer/catalyst = 0.6일 때가 가장 높은 성능을 나타내고 있다. 이오노머는 촉매층 내에서 수소이온의 전도도를 높여주는 역할을 해주기 때문에 충분한 양이 확보되어야 한다. 그러나 지나치게 많은 양이 존재하게 되면 오히려 성능이 떨어지게 되는데 이는 이오노머가 촉매의 활성점을 두텁게 가리게 되어 메탄올의 전달이 어렵게 되고, 또한 생성물인 이산화탄소의 배출도 어려워져서 일어나는 현상이다. 반대로 이오노머의 양이 너무 적어지게 되어도 마찬가지로 성능이 떨어지게 되는데, 이 때는 생성된 수소이온이 전해질로 전달될 수 있는 경로가 줄어들어 수소이온 전달 저항이 증가하기 때문이다.

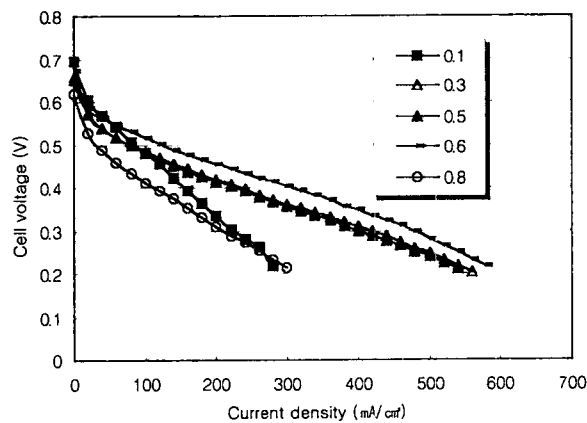


Fig. 1. Performances of unit cell depending on ionomer contents in anode catalyst layer (Tanaka-Tanaka).

0.4~0.3 V 범위에서 각 전극의 성능을 살펴보면 ionomer/catalyst = 0.3, 0.5 전극에서는 거의 비슷하고 0.6 전극에서 가장 높은 전류밀도를 보이고 있음을 알 수 있다. 기존의 연구에서는 담지촉매의 경우에 0.5 미만에 대해서만 결과가 나타나고 있으며[2] 위와 같은 결과는 본 그룹의 연구 외에는 아직 보고된 바 없다. 이는 산화극 내 촉매층의 구조와 전도도가 변화하였기 때문으로 보인다. Fig. 2는 Fig. 1에 대한 순환전압전류곡선을 나타낸 것인데 이오노머의 양이 늘어남에 따라 수소환원피크의 면적이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 이오노머의 양이 늘어남에 따라 수소이온 전도도가 증가하게 되어 상대적으로 전기화학 반응활성이 증가하게 되기 때문이다. Fig. 3은 Fig. 1의 산화극에 대한 기공크기분포를 나타낸 것이다. 이오노머의 양이 늘어남에 따라 기공의 부피가 줄어들고 있으나 0.5 전극 이후부터는 일정함을 알 수 있다. 즉, 0.5 전극 이후에서는 촉매층 내의 기공 부피가 활성에 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. Fig. 4, 5는 환원극은 Tanaka의 촉매를 사용하고 산화극은 각각 E-Tek과 Tanaka의 촉매를 사용한 MEA에 대한 단위전지 성능을 나타낸 그림이다. 산화극의 이오노머 양은 촉매층 바깥에 뿌려주는 양은 촉매 무게의 1/4으로 고정하였고 촉매와 함께 뿌려주는 양은 1/24~6/12로 변화시켜주었다. 이 경우에는 약간의 차이를 보였는

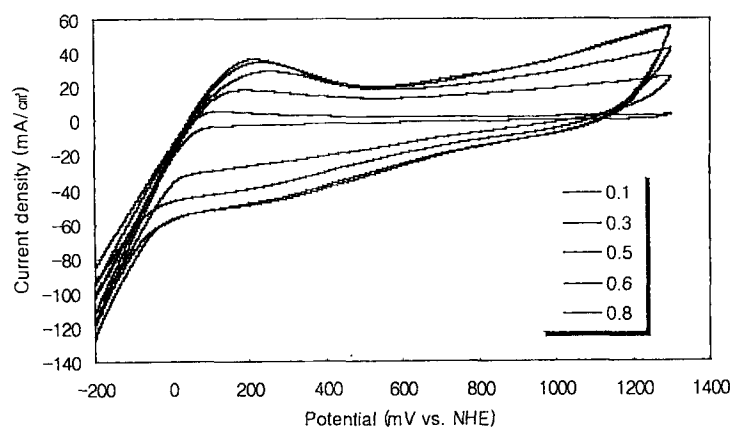


Fig. 2. Cyclic voltammograms of each anode depending on ionomer contents(Tanaka-Tanaka).

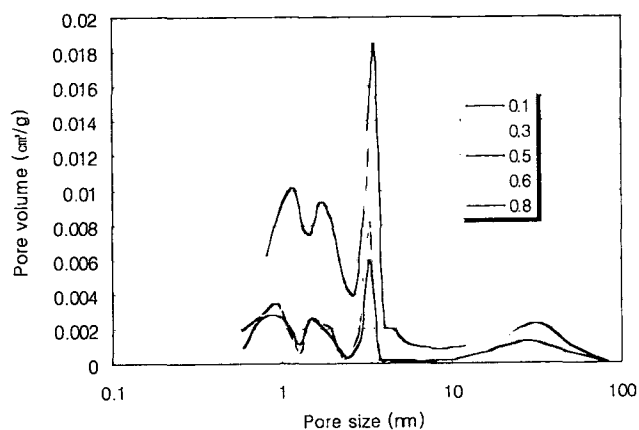


Fig. 3. Pore size distribution of each anode depending on ionomer contents(Tanaka).

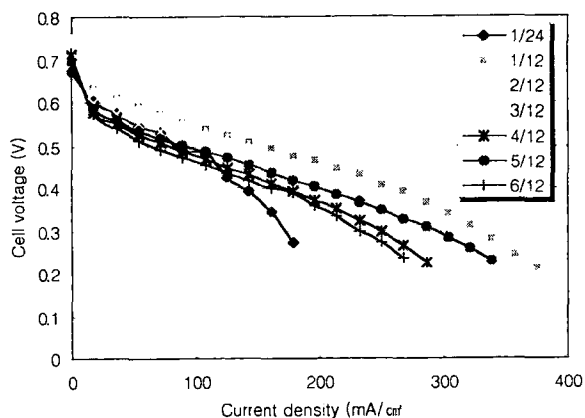


Fig. 4. Performances of unit cell depending on ionomer contents in anode catalyst layer (E-Tek-Tanaka).

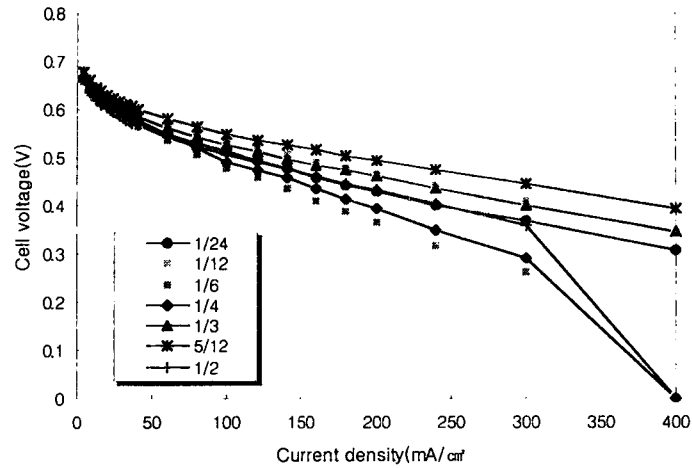


Fig. 5. Performances of unit cell depending on ionomer contents in anode catalyst layer(E-Tek-E-Tek).

데 촉매에 따라서 최고 성능을 보이는 위치가 달랐다. Tanaka 촉매의 경우에는 1/12에서 최고 성능을 보였으나 E-Tek의 촉매에서는 5/12에서 최고 성능을 나타내었다. 이에 대한 원인을 알아보기 위해 촉매 잉크의 입자 크기를 측정해 보았는데 E-Tek 촉매의 경우에는 잉크의 입자크기가 전지 성능의 경향과 대략적으로 유사한 관계를 보였으나 Tanaka 촉매의 경우에는 거의 무관하였다. 두 가지 촉매의 차이점으로는 담체를 가장 대표적으로 들 수 있겠으나 이는 Tanaka 촉매의 담체에 대한 물성을 토대로 한 연구가 좀 더 필요할 것으로 보인다.

#### 4. 참고문헌

1. 이정규, 하홍용, 오인환, 홍성안, 전해수, *화학공학회*, 제출중.
2. Arico, A. S., Shukla, A. K., El-Khatib, K. M., Creti, P., and Antonucci, V., *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 671(1999).