

PEMFC용 전극 슬러리 조성변화가 MEA 특성에 미치는 영향

Effects of MEA Characteristics by Variation of Electrode Slurry Composition for PEMFC

임재욱, Parthasarathi Sridhar, 최대규*, 류호진
한국화학연구원 화학소재부, 전북대학교 신소재공학부

Abstract : 본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)용 전극 슬러리 조성변화가 막전극접합체(MEA)의 전극 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 전극촉매의 구성 성분인 Nafion의 함량을 변화시켜 전극 성능의 최적 함량을 고찰하였고, 백금의 함침량의 변화에 따른 전극 성능을 고찰하였다.

1. 서론

고분자 전해질 연료전지에서 높은 전력 밀도를 얻기 위해서 효율의 감소 없이 비용과 무게 등을 최소화시켜야 하며, 전극 촉매층의 두께가 가능한 얇아져야 한다. 또한, 가습된 반응물을 가진 전극의 확산층 내에서의 물질전달이 최소화되어야 하는데, 이것은 확산층의 두께와 다공성, 소수성의 최적화에 의해서 이루어진다.[1] 그리고, 전극 내에서 백금의 이용률을 증가시키고, 촉매층의 백금량을 줄이기 위한 방법들이 연구되어졌다.[2,3]

본 연구에서는 PEMFC용 전극 슬러리 제조시 이온 전도성 물질인 Nafion 용액의 양을 변화시켜 전극 특성이 최대가 되는 조성을 조사한 후, 백금의 함침량의 변화에 따른 전극 특성을 관찰하였다.

2. 실험방법

본 연구의 전극 제조를 위해 20%Pt/C(E-TEK Division of De Nora North America Inc., USA)인 전극촉매, 발수 처리된 카본페이퍼(GDL 10-H, SGL Carbon Group Technologies Sigracet), 고분자 전해질막으로는 Nafion 115™, 고분자 전해질은 Nafion 용액을 사용하였다. 먼저, 슬러리는 20%Pt/C, IPA, Nafion 용액, IPA를 사용하였으며, 균일한 혼합과 분산을 시키기 위하여 30분간 stirring과 sonication을 행하였다. 이때 Nafion 용액의 함량을 5~20wt%까지 변화시켰다. 이와 같이 제조한 슬러리는 spray법으로 카본페이퍼 위에 백금 0.1~0.6mg/cm²로 함침시켜 전극촉매층을 형성하였다. 80℃로 유지된 오븐에서 30분간 전극촉매층의 용매를 제거한 후, 그 위에 Nafion 용액을 균일하게 함침시켰다. MEA 제조를 위해 두 카본페이퍼 사이에 고분자 전해질 막을 넣고, 140℃에서 2분 동안 1500kg/cm²으로 hot pressing하여 이들에 대한 전류-전압 특성을 조사하였다.

한편, 최적 조건의 Nafion 함량에 대해 양극을 일정하게 함침하고 음극의 백금 함침량을 변화시켜 전극을 측정하였다. 이때 전극의 면적은 5cm^2 인 단전지를 사용하였으며 가습기를 통해 수소와 산소의 온도를 각각 $90/85^\circ\text{C}$ 로 유지하였고, cell의 온도를 80°C 로 일정하게 유지하여 전극의 성능을 측정하였다.

백금 함침량의 분포와 촉매층 두께 측정을 위해 SEM을 사용하였고, 전극 슬러리 내의 백금 분포 상태를 측정하기 위해 TEM을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig 1.은 Nafion 용액의 함침량 변화에 따른 MEA의 전류-전압 특성변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이, Nafion 용액의 함침량이 5wt%일 때 전극 성능이 최대이다. 그리고 본 연구에서는 Nafion 5wt%를 첨가한 전극촉매의 경우 $500\text{mA}/\text{cm}^2$ 일때, 1atm에서 0.64V , 2atm에서 0.67V 로 최대의 전극 성능을 나타내었다. 이는 Nafion 용액이 다공성 전극 표면 및 내부로 침투하여 활성면적이 확대되어 촉매 유효 표면적 증가와 이온 전도성 향상으로 촉매의 이용률이 증가되고, 원활한 수소 이온의 이동으로 단위전지의 전극 성능이 향상되어 진데 기인한다. 이 그림에 나타난 전위와 전류밀도 곡선에서 보면 저항과 전압 영역에서 Nafion 용액의 함침량에 관계없이 일정한 기울기를 보이고, 활성화 과전압 영역에서는 Nafion 함침량이 증가함에 따라 활성화 과전압이 급격히 감소하는 것으로 확인되었다. 그러나, 저항 과전압의 영역에서는 기울기 차이가 나는 것을 볼 수 있었는데, 이는 촉매의 제조 방법과 운전 조건이 다르기 때문에 나타나는 현상으로 고려되어진다. 또한, Nafion 함침량 5wt% 이상의 조성분포에서 전극 성능의 저하는 Nafion 용액이 과다하게 함침되어 다공성 전극의 기체통로를 막게 되어 반응기체의 확산을 방해하기 때문이다[3,4]. 일반적으로 산소 환원 반응에서 높은 교환 전류밀도를 갖는 촉매의 사용과 사용 촉매의 활성면적을 최대로 함으로써 활성화 과전압을 줄일 수 있었는데, 촉매 제조시 Nafion 용액의 함침량과 그 분포는 전극의 특성을 좌우하는 중요한 인자임을 알 수 있었다.

Fig. 2는 백금의 함침량 변화에 따른 MEA의 성능특성을 나타낸 것이다. 백금의 함침량이 증가할수록 전극의 성능이 증가되어 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 일 때, 최대의 전극 성능을 나타내고 있었다. 이것은 백금 촉매의 양이 증가하면서 카본페이퍼 표면과 반응기체 사이의 활성면적이 증가하여 전극 성능이 좋아지기 때문이라 고려된다. 백금 함침량이 $0.2\sim 0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 경우 백금촉매가 Nafion으로 둘러싸여 활성면적이 감소하게 되고, 백금의 함침량이 $0.6\text{mg}/\text{cm}^2$ 일 때는 전하의 이동을 위한 전도성 물질인 Nafion의 양이 적게되어 전극 성능이 저하됨을 알 수 있었는데, 백금 함침량 또한 MEA의 성능을 좌우하는 인자이며 Nafion 용액과의 적절한 조절이 전극 촉매의 성능에 영향을 미침을 알 수 있었다.

또한 SEM을 통하여 카본페이퍼 표면, 즉 전극촉매층의 백금입자 분포를 고찰한 결과, 비교적 고른 분포를 보이고 있고, 단면의 경우 발수 처리된 카본페이퍼 위의 촉매층 두께는 약 $63\mu\text{m}$ 정도로 확인되었다. 촉매 잉크의 분포를 알아보기 위해 TEM을 이용한 결과, 백금 입자들은 수 nm의 입경을 가지며, 몇몇 입자들은 덩어리 형태로 뭉쳐있으나 그 분포 또한

10nm 이내로 비교적 균일하게 분포된 전극촉매층임을 알 수 있었다.

4, 결론

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지용 전극 슬러리 조성변화에 따른 단위전지의 성능 변화를 고찰하였다. 특히, 전극 슬러리의 조성 중에서 Nafion의 함량과 백금 함침량의 변화가 MEA의 성능 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

Nafion 용액의 함량이 5wt%일 때 최대의 전극성능이 나타났음을 알 수 있었는데, 이는 Nafion 첨가에 따라 촉매의 이용률과 이온 전도성이 향상되어 수소이온의 원활한 이동이 이루어졌기 때문이라 고려되었다. 백금 함침량은 0.5mg/cm²일 때 전극성능이 최대가 되어 MEA의 성능에 영향을 미치는 것을 알게 되었다. 이는 백금 함침량의 증가에 따라 촉매의 양이 증가함에 따라 이용율이 증가하기 때문이라 고려되었다. 그러나 백금 함침량만을 가지고 전극성능을 높이기에는 문제가 있음을 알 수 있었다. 따라서, 본 연구는 전극 슬러리의 조성에 있어서 Nafion 및 백금 함침량의 유기적인 조절을 통해 PEMFC용 MEA의 성능특성에 크게 기여함을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. E. A. Ticianelli, C. R. Derouin and S. Srinivasan, J. Electroanal. Chem., 251 (1988) 275-295.
2. E. A. Ticianelli, C. R. Derouin A. Redondo and S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., 135 (1998) 2209-2214.
3. M. S. Wilson, S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) L28-L30.
4. Z. Poltarzewski, P. Staiti, V. Alderucci, W. Wieczorek and N. Giordano, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 761.

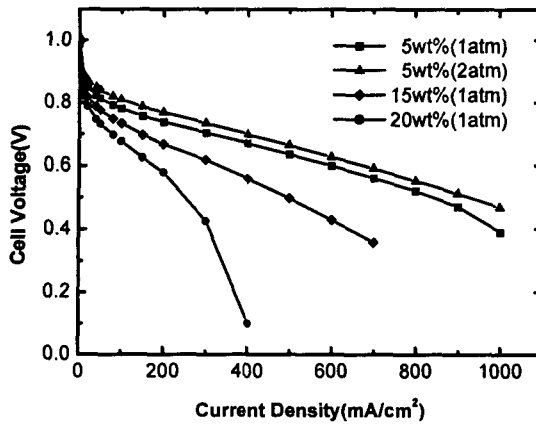


Fig 1. Effect of Nafion loading on the cell performance for PEMFC at 0.5mg/cm² Pt.

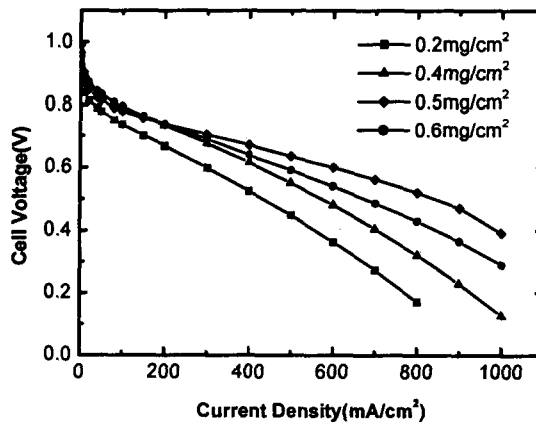


Fig 2. Effect of Platinum loading on the cell performance for PEMFC.