

DMFC 산화극내에서 이오노머의 영향에 대한 전기화학적 분석

Electrochemical Analysis of DMFC Anodes with Different Ionomer Content

김준희, 하홍용*, 오인환*, 홍성안*, 김혁년**, 이호인

서울대학교 응용화학부, *한국과학기술연구원 연료전지센터, ** (주)LG화학

1. 서론

최근 직접 메탄올 연료전지(DMFC)에 대한 관심의 고조와 함께, 그에 대한 여러 가지 연구가 활발히 진행되고 있다. DMFC 연구의 근간이 된 PEMFC에서는 오래 전부터 impedance 나 CV 등을 이용하여 수많은 연구가 수행되어오고 있다[1-3]. 그러나 지금까지 DMFC에서 impedance와 관련되어 출판된 것은 고작 몇 편의 논문[4-7]에 불과하다. 더욱이 DMFC에서 cyclic voltammetry (CV)에 관련된 논문은 거의 찾아보기 어렵다.

Müller 등[4,5]은 환원극에 산소대신 가습하지 않은 수소를 흘려주어 산화극의 impedance에서 환원극의 impedance를 분리할 수 있었다. 그들의 결과에서는 diffusion control을 해주지 않은 산화극의 impedance diagram에서는 낮은 주파수(LF)에서 inductive loop가 나타나고 있다. 그들은 이러한 inductive loop를 메탄올의 전기화학적 산화반응에서 기인한 것으로 보았다.

또한, Peppley 등[6]은 산화극의 임피던스를 측정하기 위하여 환원극의 산소를 질소로 바꾸어 주었다. 이때, 낮은 주파수에서 어떠한 inductive loop도 관찰되지 않았다. 그러므로 Müller 등에 의해 측정된 inductive loop는 수소로 인한 인공적인 것으로 볼 수도 있다.

Diard 등[7]은 일정부하에서 작동하는 단위전지의 전극 impedance를 분리하여 측정하는 새로운 방법을 제시하였다. 상용 DMFC의 전체 impedance (anode+cathode+membrane)는 산화극에 0.5 M 메탄올 용액과 환원극의 공기를 흘려주어 측정하였다. 메탄올 용액에 찢어 넣은 백금선이 기준전극 역할을 한 덕분에 새로운 방법을 적용할 수 있었고 환원극의 공기를 다른 가스로 바꾸지 않아도 환원극의 impedance를 산화극 impedance로부터 분리하는 것이 가능하였다.

본 연구에서는 Müller 등[4,5]의 측정조건에 따라 impedance를 측정하였다. 산화극 내의 이오노머 양을 변화시켜 단위전지의 성능변화를 관찰한 후, 각 산화극에 대한 impedance를 산화 potential의 변화에 따라 측정하였다. DMFC MEA 상으로 존재하는 산화극에 대하여 CV를 측정하였다. 고체 전해질 및 이오노머를 사용함으로써 인하여 기존의 다른 연구에서 impedance와 CV를 반쪽전지로 측정한 것과는 다른 거동을 보이게 되었다.

2. 실험방법

산화극 촉매는 53.3 wt% PtRu/C (Tanaka)와 PtRu black (Johnson Matthey)를 사용하였으며, 환원극 촉매는 46.5 wt% Pt/C (Tanaka)와 Pt black (Johnson Matthey)를 사용하였다. 촉매 잉크는 적당량의 촉매와 함께 DI water, isopropyl alcohol (IPA), 5% Nafion® ionomer (1100EW,

Du Pont) 등을 섞어 분산시켜 제조하였다. 촉매층을 카본 종이에 스프레이법으로 올린 후 전해질 막과의 접촉저항을 줄이기 위하여 다시 적당량의 이오노머를 뿌려주었다(Table 1). Nafion® 115 막, PtRu (3 mg/cm²) 산화극, Pt (3 mg/cm²) 환원극을 합쳐 140 °C, 70 kg/cm²의 조건에서 150 초 동안 hot-pressing 시켰다.

Table 1. Ionomer contents of electrodes prepared for experiments

	Anode	Anode ionomer (to catalyst weight)			Cathode ionomer (to catalyst weight)		
		Impregnated ionomer	Added ionomer	Total ionomer	Impregnated ionomer	Added ionomer	Total ionomer
Supported catalyst	SC10	2.5 wt%	7.5 wt%	10.0 wt%	7.5 wt%	22.5 wt%	30.0 wt%
	SC30	7.5 wt%	22.5 wt%	30.0 wt%			
	SC50	12.5 wt%	37.5 wt%	50.0 wt%			
	SC60	15.0 wt%	45.0 wt%	60.0 wt%			
	SC80	20.0 wt%	60.0 wt%	80.0 wt%			
Black catalyst	BC1.0	1.0 wt%	7.5 wt%	8.5 wt%	5.0 wt%	5.0 wt%	10.0 wt%
	BC2.5	2.5 wt%		10.0 wt%			
	BC7.5	7.5 wt%		15.0 wt%			
	BC10.0	10.0 wt%		17.5 wt%			
	BC15.0	15.0 wt%		22.5 wt%			

단위전지의 성능은 상압, 80 °C에서 환원극에는 산소 250 sccm, 산화극에는 2 M 메탄올 수용액을 5 cc/min으로 흘려주어 측정하였다. Impedance는 각 단위전지의 성능을 측정한 후 바로 측정하였다. 상대전극(counter electrode)이자 기준전극(reference electrode)인 환원극 쪽에는 수소 200 sccm을 흘려주어 DHE (dynamic hydrogen electrode)를 만들어 주었고, 작동전극 (working electrode)인 산화극에는 실제 반응 조건과 같이 메탄올 수용액을 흘려주었다. 측정 전위는 0.25~0.40 V였으며 주파수 범위는 50 mHz ~ 1kHz이었다. 산화극에 대한 CV는 30 °C에서 산화극 쪽에 가습된 질소 200 sccm을 흘려주고 환원극에는 임피던스 측정시와 같은 조건을 유지시켜 얻었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 담지촉매로 제조한 산화극 촉매층의 이오노머양의 변화에 따른 단위전지 성능을 분극곡선으로 나타낸 것이다. SC60 전극일 때 가장 높은 성능을 나타내고 있으며, 이오노머 양에 대한 전력밀도는 전형적인 volcano curve 형태를 보이고 있다. 전기화학반응의 process 들은 촉매층의 구조와 밀접한 관련이 있다. 이러한 구조변화에 대한 전기화학적 특성을 관찰할 수 있다는 측면에서 impedance data는 매우 유용하다.

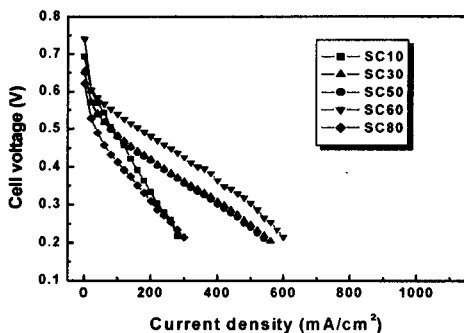


Fig. 1. Performance data of single cells for SC10~SC80 (Operating temperature:80 °C).

Fig. 2에서는 각 전극의 impedance를 Nyquist plot으로 나타내고 있다. 단위전지의 성능이 높을수록 분극저항이 작게 나타나고 있다. 주목할 점은 이오노머의 양이 적은 경우 분극저항 뿐만 아니라 전해질 저항 또한 증가하고 있다는 점이다. 모든 MEA에 대하여 같은 고분자 전해질을 사용했음에도 이오노머의 양에 따라 저항이 다르게 나타날 수 있다는 것은 촉매층 내부, 또는 전해질 막과의 접촉면에 존재하는 이오노머가 Nyquist plot에서 전해질 저항값에 영향을 준다는 것을 의미한다. 그러므로 이오노머의 양이 적은 경우에는 촉매층에서 프로톤 전도도가 낮아 저항이 오히려 높게 나타난다. SC80 전극에서의 분극저항은 오히려 증가하였는데, 이는 과량의 이오노머로 인해 전기 전도도가 감소하거나 물질전달 저항이 증가하였기 때문이다.

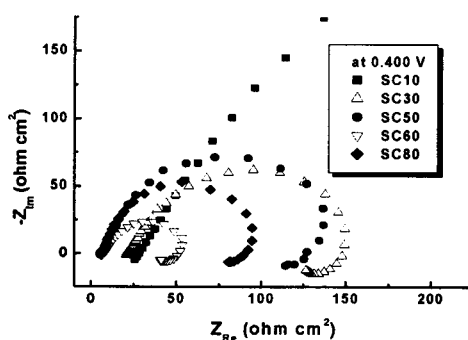


Fig. 2. Nyquist plots of SC10~SC80 at 0.40 V vs. DHE (Operating temperature: 30 °C).

Fig. 3은 각 전극의 CV를 나타낸 것이다. 이오노머의 양이 늘어나면서 백금의 전기화학적 유효면적이 넓어지고 있으며, 이중층의 두께 또한 증가하고 있다. 촉매층의 삼상계면에서는, 전해질인. 이오노머로는 프로톤이 전달되고 촉매로는 전자가 전달되어 계면이 일종의

capacitor의 역할을 한다. 그러므로 이오노머의 양이 늘어날수록 전해질과 전극 촉매 사이의 계면 면적이 커져서 CV상에서 이중층의 면적이 커지는 것을 알 수 있었다.

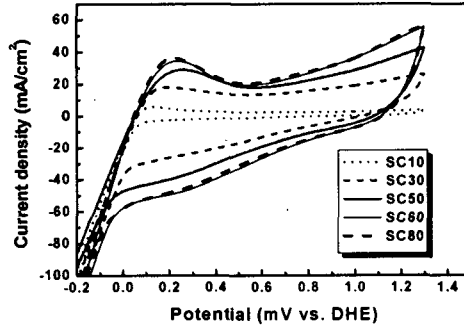


Fig. 3. Cyclic voltammograms of SC10~SC80 (Operating temperature: 30 °C).

Fig. 4에는 블랙촉매의 단위전지 성능을 나타내었다. 성능에 대한 이오노머의 최적량이 존재하고는 있지만 담지 촉매에서와 같은 급격한 차이는 보이지 않는다. 블랙촉매는 hot-pressing 공정을 거치기 전에도 촉매층의 두께가 불과 10 μm 로 매우 얇다. 이에 비해 담지촉매는 100 μm 정도이며 카본종이의 두께 또한 200~250 μm 로 블랙촉매층에 비해 훨씬 두껍다. 이렇게 얇은 촉매층에서는 각 전극의 전도도가 크게 차이 나지 않을 수 있으며, 게다가 hot-pressing 공정을 거치면서 촉매층과 전해질 막 사이의 이오노머 층이 침투하여 영향을 줄 수도 있다. 여러 산화 포텐셜에서 impedance를 측정하여 보아도 각 전극 사이에 저항의 차이는 거의 발견되지 않았다.

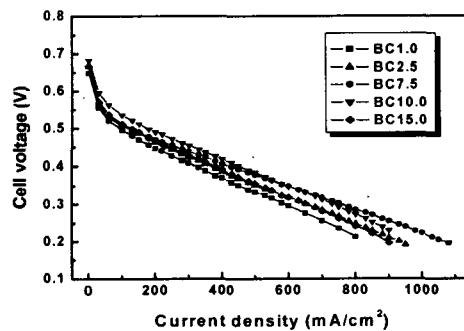


Fig. 4. Performance data of single cells for BC1.0~BC15.0 (Operating temperature: 80 °C).

Fig. 5에는 블랙촉매 전극의 CV를 나타내었다. 수소 산화 피크의 면적이 증가하고는 있으나 완벽하게 선형적이지는 못하다. 그러나 이 경우에도 이오노머 양이 늘어날수록 이중층의 면적이 증가하고 있다. 담지촉매와 마찬가지로 촉매와 전해질 사이의 계면이 증가하고 있다는 증거이다.

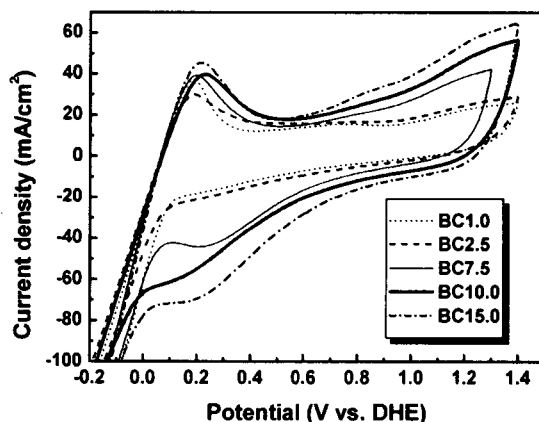


Fig. 5. Cyclic voltammograms of BC1.0~BC15.0
(Operating temperature: 30 °C).

4. 결론

담지촉매의 경우, 단위전지의 성능에 대한 전기화학적 분석이 분명하게 상응하고 있었다. Impedance 분극 저항은 전기화학반응의 정도를 나타내었으며, 전해질 저항이나 CV의 수소 산화 피크 면적, 이중층 등은 일정량의 이오노머가 담지된 이후에는 일정하게 유지되었다. 그러나 블랙촉매에서는 상대적으로 얇은 촉매층으로 인해 분극 저항이나 전해질 저항과 같은 각 전극의 특성을 구분하기 어려웠으나, CV에서는 어느 정도 담지촉매와 유사한 경향을 나타냈다.

참고문헌

1. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 587(1996).
2. Y. Bultel, L. Genies, O. Antoine, P. Ozil, and R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, **527**, 143(2002).
3. A. Pozio, M. De Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, and L. Giorgi, *J. Power Sources*, **105**, 143(2002).
4. J. T. Müller and P. M. Urban, *J. Power Sources*, **75**, 139(1998).
5. J. T. Müller, P. M. Urban, and W. F. Holderich, *J. Power Sources*, **84**, 157(1999).
6. J. C. Amphlett, B. A. Peppley, E. Halliop, and A. Sadiq, *J. Power Sources*, **96**, 204(2001).

7. J.-P. Diard, N. Glandut, P. Landaud, B. Le Gorrec, and C. Montella, *Electrochim. Acta*, **48**, 555(2003).