

Gradient catalyst coating 방법을 이용한 MEA 제조

김 근호¹⁾, 김 형준²⁾, 이 상엽²⁾, 임 태훈²⁾, 이 관영¹⁾

Fabrication of MEA using gradient catalyst coating method.

Kunho Kim, Hyoungjuhn Kim, Sangyeop Lee, Taehoon Lim, Kwanyoung Lee

Key words : Feul cell(연료전지), PEMFC(고분자 전해질 연료전지), Gradient, Nifion ionomer(나피온 이오노머), catalyst(촉매)

Abstract : 고분자 전해질 연료전지의 전극을 gradient catalyst coating 방법을 이용하여 제조하였다. 촉매 잉크 제조 시 나피온 이오노머의 함침 구성비를 다르게 하여 조성 비율이 다른 gradient 구조를 갖도록 하여 전극을 제조하였다. Anode, Cathode의 두 전극을 각각 나피온 함량비가 다른 두 개의 gradient 층구조의 촉매층으로 9:1, 8:2, 7:3, 6:4 비율의 조성비로 성능을 측정하였으며, 전극의 전기화학적 반응 면적을 알아보기 위해 순위전위법을 그리고 분극 저항(Polarization resistance)변화를 알아내기 위해서는 0.7V에서 임피던스 측정법의 전기화학분석법으로 전극 제조법에 따른 성능변화를 확인하였다. 특히 Gradient catalyst coating 방법을 이용하여 제조한 MEA는 종래 방식의 MEA보다 high current density(1000mA/cm²)이상에서 향상된 성능을 보였다.

1. 서 론

연료전지는 전기화학 반응에 의하여 화학에너지를 전기에너지로 직접 전환하기 때문에 환경부화물질을 거의 배출하지 않는 청정 고효율 발전 장치로 대규모 열 병합 발전 시스템에서 무공해 차량의 동력원, 현지설치형 발전, 이동원 전원 등 다양한 용도로 활용하기 위한 연구가 이루어지고 있다. 연료전지의 종류 중 고분자 전해질 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel cell, PEMFC)는 액상의 전해질을 사용하는 다른 연료전지와 구별되게 이온교환막을 전해질로 사용하기 때문에 부식문제와 반응기체의 압력변화에 덜 민감하다는 장점이 있다.¹⁾ 또한 다른 형태의 연료전지에 비하여 작동온도가 낮으면서도 높은 전류밀도 및 출력밀도를 얻을 수 있는 여러 가지 장점을 갖고 있다. 그러나 이와 같은 여러 가지 장점에도 불구하고 비싼 촉매와 전해질의 가격, 수소에 함유되어 있는 CO에 의한 활성 저하 및 운전 중 고분자 막 수분 함량 조절의 어려움과 낮은 온도에서 작동되므로 폐열을 활용할 수 없다는 문제점 등이 있다. 여러 가지 장점에도 불구하고 선결되어야 할 문제들로 인하여 인류생활에 밀접한 에너지원이 되기 위해서는 향후 연구에 더욱더 많은 노력을 기울여야 하는 것이 현실이다.

PEMFC의 전극 성능에 영향을 주는 많은 인자들

중에 전극의 조성비와 구조의 최적화 또한 중요하다 할 수 있다. 비표면적이 큰 담체를 사용하여 백금 촉매의 양을 줄이면서 백금 촉매 이용을 증가시키거나, 전극 제조 시 촉매층에 나피온 같은 이온교환수지(Ionomer)를 함침 시키는데 그 나피온 이오노머 양을 최적화 함으로써 전극 성능을 향상시킬 수 있다.²⁾

본 연구에서는 gradient catalyst coating 방법을 이용하여 전극을 두 개의 층으로 나누었으며 전극의 구성요소 중 나피온 이오노머를 그 두층에 각각 다른 구성 비율로 촉매층내에 주입시키면서 gradient 층 두께를 9:1, 8:2, 7:3, 6:4 비율로 각기 다르게 하여 MEA를 제조하였다.

이러한 gradient catalyst coating 방법이 단위전지 성능에 미치는 영향을 고찰하기 위해 전기화학적 및 물리적 방법을 사용하여 전극의 특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1 고분자 전해질 연료전지 전극 제조

1) 한국과학기술연구원 학연생 박사과정
E-mail : kistkorea@naver.com
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

촉매로는 백금이 분산된 Pt/C (45.5wt% Tanaka)를 사용하였고, gradient catalyst coating 방법을 이용한 MEA 제조의 기준이 된 종래의 MEA에 합침시킨 나피온 이오노머의 양은 전극의 촉매(Pt/C) 무게에 대한 무게비 1/3이었으며, 비교실험을 위하여 종래의 MEA에 전극의 촉매(Pt/C)무게에 대한 무게비 1/4의 나피온 이오노머 양을 합침시켜 추가적으로 실험 하였다. Fig 1은 종래의 MEA를 제조할 때의 anode와 cathode 전극에 대하여 gradient catalyst coating방법을 이용함으로써 anode와 cathode 전극을 다시 한번 gradient1과 gradient2의 두 개의 층으로 구분짓는 것을 나타내고 있다. gradient1은 종래의 전극에 사용된 나피온 이오노머와 같은 양, 즉 Pt/C의 무게비 1/3의 나피온 양 (이하 Nafion 100%)이고 gradient2는 Pt/C의 무게비 1/4만큼의 나피온 이오노머 양(이하 Nafion 70%)을 촉매층내에 합침시켰다. 전해질막은 Nafion 112(Dupont)를 사용하였으며, isopropyl alcohol (IPA, 순도 99.5%) 용매에 5% Nafion 전해질 용액을 촉매 분말과 함께 혼합하여 촉매 잉크를 제조하였다. 이와 같은 방법으로 동일한 조건으로 제조한 전극 제조용 잉크를 CCM방식으로 Fig 1의 gradient1, gradient2에서 처럼 Anode와 cathode를 각각 두 개의 층으로 나누어서 나피온 이오노머 함량비만 다르게 하여 전극 면적 25cm²의 MEA를 제조하였으며, 또한 나피온 이오노머의 함량비가 서로 다른 gradient1, gradient2 촉매층에 대한 조성비를 각각 9:1, 8:2, 7:3, 6:4로 변화시켜 주면서 단위전지 성능을 측정하였다. 결과적으로 gradient catalyst coating 방법을 이용한 전극의 나피온 이오노머 양은 종래의 MEA의 제조 방법에 합침시킨 나피온 이오노머 양보다 적게 합침시킨 것이 특징이다.

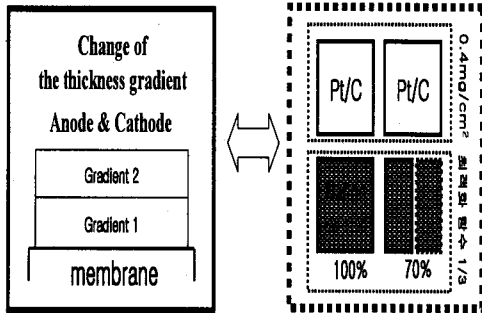


Fig.1 Schematic of the Fabrication of MEA using gradient catalyst coating method.

2.2 전극의 분극 측정과 특성 분석

전극의 성능 측정을 위하여 전류 부하기를 이용하여 전지의 전압과 전류를 측정하였으며, 전지 운전 조건은 가습된 산소와 수소를 공급하여 성능을 측정하였고, 작동온도는 80℃, anode 가습기는 85℃, cathode가습기의 온도는 67℃로 고정하여 실험을 하였다.

전기화학적 활성 표면적을 측정하기 위하여 순환전위법을 이용하여 cathode의 수소 탈착 전하를 분석하였으며, Thales라는 소프트웨어를 사용한

impedance analyzer를 이용하여 1mHz에서 100kHz frequency 범위에서 5mV 진폭의 교류 입력에 대한 전류를 측정하여 MEA의 저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Gradient catalyst coating 방법을 이용한 전극의 영향

PEMFC의 성능향상을 위해서는 백금 촉매의 이용률을 높여야 하는데 수소이온 전달물질인 나피온 이오노머를 촉매층 내에 주입시켜서 삼상계면(Three phase boundary)의 면적을 최대로 할 수 있다. 그러나 만일 삼상계면의 면적을 늘려서 전지 성능을 향상 시키기 위한 목적으로 전극에 담지되는 촉매의 양을 계속 증가시키면 촉매층의 두께를 두껍게 만들어버리는 결과를 초래하게 된다. 만일 그러한 결과를 초래한다면 두꺼워진 촉매층은 오히려 반응기체의 물질 전달 저항을 증가시키므로써 전지 성능저하의 원인이 되기도 한다.³⁾ 이와 마찬가지로 전극내 반응 활성점인 삼상계면을 증가시키기 위해 합침하는 나피온 이오노머 또한 그 양이 과다하게 담지되면 오히려 촉매의 이용률을 떨어뜨려 전자의 이동을 방해하는 원인을 제공하기도 하며 전극의 기공률이 감소하여 반응물과 생성물의 물질전달 저항이 증가되어 전극 성능이 감소하게 된다.[2,3] 이와 반대로 나피온 양이 너무 적을 경우에도 삼상계면 형성에 어려움을 주어 전극의 성능저하를 유발시킨다.

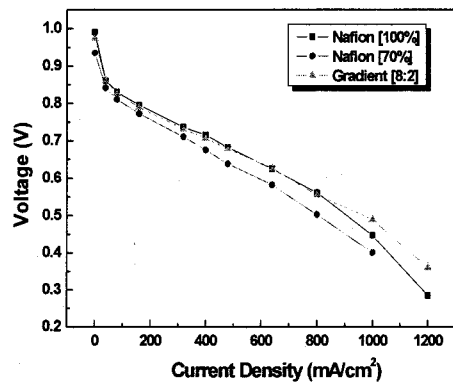


Fig2. Effect of the ionomer contents in the different electrode on the cell performance.

Fig 2는 종래의 전극 제조방식과 gradient 전극 제조 방식의 전지성능을 비교한 것이다. 그림에서도 알 수 있듯이 Nafion 70%는 두드러지게 성능이 떨어지는 것을 알 수 있는데, 이러한 결과를 나타낸 nafion 70%를 gradient2에, 그리고 nafion 100%를 gradient1에 함량비를 다르게 하여 anode, cathode 전극에 각각 두 개의 층으로 촉매층을 제조하여, gradient 전극 제조 방식의 성능이 종래의 방식보다 high current density에서 더 향상된 것을 볼 수 있었다. 이 결과는 나피온의 양은 전체

적으로 줄이면서 high current density에서는 오히려 성능이 더 향상 되는 결과를 보이고 있다.

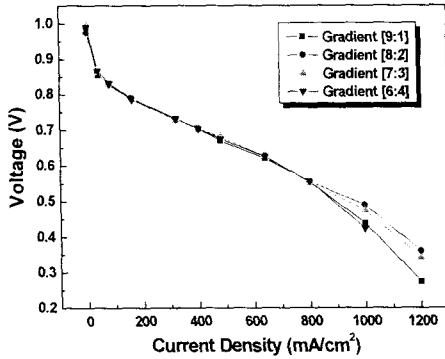


Fig3. Effect of the ionomer contents in the different gradient electrode on the cell performance

Fig 3은 종래의 MEA 제조 방식은 제외하고 gradient catalyst coating 방법으로만 전극의 층조성비를 변화시켜 주었으며 그에 따른 성능 변화가 나타나고 있다. Gradient catalyst coating 전극의 층조성비가 가장 좋은 8:2인 경우 종전 방식의 전극보다 1000mA/cm²에서 약 10%이상의 성능 향상을 보였다. 상대적으로 8:2의 gradient 전극 층조성비가 9:1, 6:4보다는 high current density 영역에서는 뚜렷한 성능향상을 보였으나 7:3의 경우는 큰 차이를 보이지 않았다. 위의 결과는 cathode 전극은 전지가 작동하면서 수소이온의 electro-osmotic drag와 cathode 전극의 전기 화학적 반응에 의해 생성된 물로 인하여 상대적으로 Anode 전극에 비해 더 많은 수분이 생기게 되는데, 이때 과량의 물로 인하여 back diffusion의 영향이 생기며, 다공성 촉매 표면에 반응기체의 접근이 어려워져 운전성능을 크게 저하시킨다. 특히 전류밀도가 증가함에 따라 물의 농도 구배는 더욱더 커져 결과적으로는 막의 저항 및 반응기체의 물질 전달 저항을 증가시킨다. 바로 이것이 Gradient catalyst coating 방법을 이용하여 전극을 제조하면 gradient2층에서의 상대적으로 적은 나피온 이온노머로 인하여 물의 농도 구배를 종래의 MEA 제조방식보다 줄일 수 있을 것으로 보인다. 뿐만 아니라 gradient2 층은 종래의 MEA 제조 방식보다 과량의 물로 인한 반응기체의 접근을 좀 더 용이하게 해 줄 것으로 기대된다. 이러한 이유들로 인하여 특히 high current density에서 확연한 성능 차이를 보이고 있다고 생각된다.

막/전극접합체의 전기화학적 성질은 Fig 4와 Fig 5에서 보여주는 Nyquist 곡선과 순환전압전류 곡선에 의해 나타낼 수 있는데, Fig 4는 분극저항 (polarization resistance) 변화를 알아 보기 위하여 0.7V 정전위에서 주파수 변화에 대한 저항값을 실수부와 허수부의 임피던스 관계로 표현한 Nyquist plot이다. 전하 전달 저항과 확산 저항을 함께 나타내는 분극 저항은 종래의 방식으로 촉매층을 만들었던 전극보다 활성화 저항이 확연하게 줄어들

었다. 또한 Fig 5는 전극의 전기 화학적 반응 면적을 알아보기 위하여 순환 전위법으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

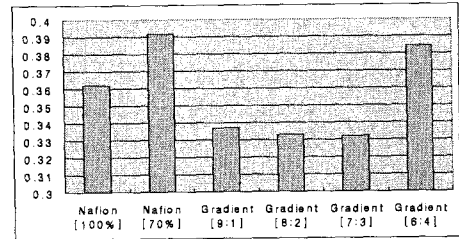
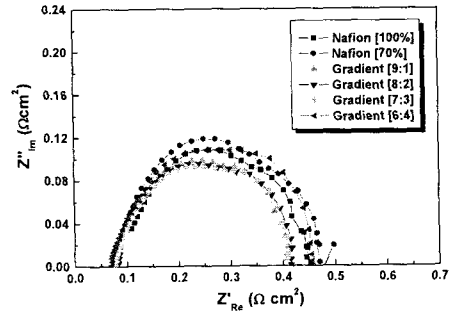


Fig4. Nyquist plots of the electrodes at 0.7V.

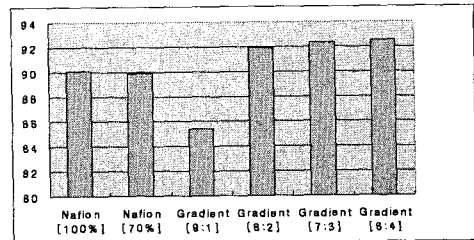
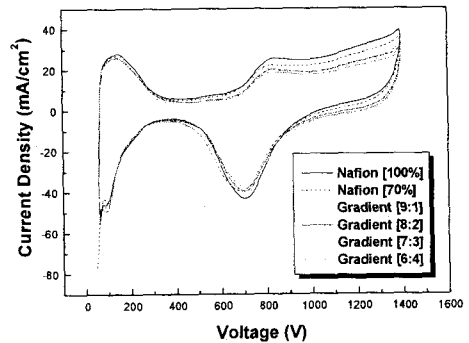


Fig5. Cyclic voltammograms for the different electrodes.

앞서 I-V분극곡선과 임피던스 결과와 일치하는 순환전류전압 곡선 역시 gradient catalyst coating방식의 전극들이 전체적으로 종래 방식의 전극들보다도 촉매활성면적에서 넓다는 결과가 나타났다. 이는 gradient catalyst coating 방식의 전극이 high current density영역에서 종래의 MEA 제조 방식보다 나뉘은 이오노머의 전체적인 양은 줄이면서 상대적으로 성능을 향상시키는데 역할을 했음을 보여준다.

4. 결론

종래의 방식으로 제조된 전극의 최적의 나뉘은 이오노머 양을 gradient catalyst coating 방법을 이용하여 이전의 최적의 나뉘은 이오노머 양을 줄이고도 high current density영역에서는 오히려 10%이상의 성능 향상시켰다.

함침시킨 전극을 gradient1에 위치시키고 gradient2에는 gradient1의 최적의 나뉘은 양을 100%로 환산할 때, 100% 대비 70%의 나뉘은 이오노머 양을 함침시켜 gradient1과 gradient2의 층두께를 9:1, 8:2, 7:3, 6:4로 변화를 주어 최적의 gradient 층 두께가 8:2라는 결과를 얻었다. 그 결과를 바탕으로 종래의 MEA 제조 방식과 비교 실험을 하여 결과적으로 gradient catalyst coating 방법을 이용한 전극제조 방식이 종래의 MEA 제조 방식보다 나뉘은 이오노머의 전체적인 양은 줄이면서 오히려 high current density영역에서는 10%의 성능향상을 한다는 실험결과를 확인하였다.

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

References

- [1]"Fuel cells: Principles, Types, Fuels, and Applications", Linda Carrestte, K. Andreas Friedrich, Ulrich Stimming
- [2]"fuel cells-impact and consequence of fuel 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 Schnurnberger, W.:Electrochimica Acta, 43(24), 3785(1998)
- [8]"Fuel cells: Principles, Types, Fuels, and Applications", Linda Carrestte, K. Andreas Friedrich, Ulrich Stimming
- [9]"fuel cells-impact and consequence of fuel