

## 고분자 전해질 연료전지의 MEA 제조방법과 백금 담지촉매의 백금 담지비율에 따른 성능분석

조 옹훈, 조 윤환, 박 현서, 성 영은<sup>1)</sup>

### Effect of platinum content in carbon supported platinum catalyst and MEA fabrication method on performance of PEM fuel cell

Yong-Hun Cho, Yoon-Hwan Cho, Hyun-Seo Park, Yung-Eun Sung

Key words : 고분자 전해질 연료전지, 백금담지촉매, CCM, CCS, 단위전지 성능

**Abstract** : 고분자 전해질 연료전지의 MEA를 CCM (Catalyst Coated Membrane), CCS (Catalyst Coated Substrate) 형태로 각각 제조하고, 백금담지 비율이 서로 다른 백금 담지촉매를 각각 적용하여 MEA를 CCM형태로 제조하여 단위전지 성능평가를 수행하였다. 백금담지 비율이 다른 촉매를 적용한 CCM형태 MEA의 표면을 SEM (scanning electron microscopy) 으로 분석하였으며, 단위전지 성능평가를 수행하는 동시에 EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 통하여 MEA의 저항을 분석하였다. 고분자 전해질 연료전지의 성능은 MEA의 제조방법과 백금담지 촉매의 백금담지비율에 따라 크게 변함을 확인 할 수 있었다.

#### 1. 서 론

고분자 전해질 연료전지는 무공해 고효율의 에너지원으로 주목받고 있지만 백금과 고분자 전해질 막과 같은 값비싼 소재의 사용으로 인하여 상용화시기가 점점 늦어지고 있다<sup>1)</sup>.

고분자 전해질 연료전지의 성능은 MEA의 제조방법과 백금 담지촉매의 백금 담지비율에 따라 크게 변하는 것으로 알려져 있다. 따라서 이번 연구에서는 CCM형태와 CCS형태의 MEA를 제조하여 동일한 양의 백금촉매를 전극에 적용하였을 때 어떤 형태의 MEA가 연료전지 성능을 향상시키는 지 확인하였다. 또한 고분자 전해질 연료전지의 성능은 촉매층의 구조에 따라서 크게 변하는 것으로 보고되어 있다. 현재 고분자 전해질 연료전지에 사용되는 백금촉매는 전기화학반응의 효율을 높이기 위하여 수십nm크기의 탄소입자 위에 담지시켜 사용하고 있다. 이렇게 수nm의 백금입자를 수십nm의 탄소입자에 담지 시켜 사용하게 되면 전극의 표면에 동일한 양의 백금 량을 적용

할 때에 백금담지촉매에 포함된 탄소 입자의 량이 다르게 된다. MEA는 분말상태의 백금 담지촉매와 초순수, IPA (isopropyl alcohol), Nafion solution을 혼합하여 용액상태의 촉매를 고분자 전해질 막 또는 탄소종이 위에 도포한 후에 건조하는 과정을 통하여 만들기 때문에 촉매도포 시에 촉매입자와 용매로 사용된 초순수와 IPA 그리고 이온전도체로 사용된 Nafion solution 사이의 구조가 성능에 큰 영향을 미친다. 동일한 백금량을 전극에 도포할 때에 밀도차이가 큰 탄소입자와 백금입자로 이루어진 백금담지 촉매무게에 대하여 동일한 비율의 Nafion solution을 사용하게 되면 촉매층 건조 후에 촉매입자와 Nafion간의 접촉구

1) School of Chemical and Biological Engineering and Research Center for Energy Conversion and Storage, Seoul National University, San 56-1, Sillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Republic of Korea  
E-mail : ysung@snu.ac.kr  
Tel : (02)880-1889 Fax : (02)888-1604

조가 변하게 되며 또한 촉매층의 기공구조 역시 다르게 된다. 촉매층 구조가 다르게 되면 MEA를 출입하는 반응기체와 물 그리고 반응을 통하여 생산된 전자와 이온의 이동과정이 변하게 되기 때문에 단위전지의 성능이 바뀌게 될 것이다<sup>2)</sup>.

## 2. 실험

촉매로는 미세한 탄소 입자(Vulcan XC)에 백금이 분산된 Pt/C (20, 40, 60 wt. %, Johnson Matthey)를 사용하였으며, Ionomer로는 5% Nafion solution (Dupont), 분산제로는 IPA (Isopropyl alcohol)과 초순수를 사용하였다.

분산제에 촉매 무게비율 30 wt.%의 Nafion solution과 Pt/C를 혼합하여 Ultra sonication을 통해 촉매입자를 고르게 분산시켰다.

CCM형태의 MEA를 제조하기 위하여 제조된 촉매잉크 0.2 mg/cm<sup>2</sup>를 30 nm 크기의 입자를 갖는 탄소 블랙의 미세분말(Vulcan XC-72)과 Teflon 용액으로 만들어진 상용 기체확산층(Gas Diffusion Layer, E-TEK)위에 스프레이를 이용하여 분사하여 전극을 제조하였다. 제조된 전극과 전극 사이에 전처리된 한 고분자막을 넣고 120 °C에서 3분 동안 70 atm의 압력으로 가열압착해서 MEA를 만들었다.

CCS형태의 MEA를 제조하기 위해 제조된 촉매잉크 0.2 mg/cm<sup>2</sup>를 전처리 과정을 한 Nafion 112 양쪽 면에 스프레이를 이용하여 직접 도포하였다. 촉매슬러리를 효과적으로 고분자막에 도포하기 위하여 50 °C의 핫플레이트 위에서 분사했다. 양면에 촉매가 도포된 고분자막을 두개의 기체확산층 사이에 넣고 MEA를 만들었다. 또한 CCM형태로 산화극과 환원극에 20, 40, 60 wt. %의 촉매 0.2 mg/cm<sup>2</sup>를 각각 도포하여 MEA를 제조하였다.

제조된 MEA의 성능을 비교하기 위해서 MEA를 단위전지에 장착하고 동일한 압력으로 체결하였다. 단위전지의 유효 면적은 전극의 면적과 동일한 5 cm<sup>2</sup>이며 성능 측정을 위하여 전류 부하기를 이용하여 전지의 전압과 전류를 측정하였다. 전지의 운전조건은 산화극과 환원극 각각 수소와 공기를 양론비 1.5/2.0으로 공급하였으며, 단위전지 온도는 70 °C로 유지 산화극과 환원극은 각각 70 °C와 75 °C의 온도 가습을 유지하고, 작동 압력은 상압으로 하였다.

Impedance spectroscopy를 사용하여 각각의 MEA 저항을 비교하였으며, SEM(Scanning Electron Microscopy)를 통하여 MEA의 구조를 비교하였다<sup>3)</sup>.

## 3. 결과

### 3.1 제조방법에 따른 단위전지 성능

고분자전해질에 촉매잉크를 직접 도포하여 제조한 CCM형태의 MEA가 탄소중이위에 촉매를 도포하고 고분자전해질막과 Hot-pressing공정을 통하여 제조한 CCS형태의 MEA보다 Fig. 1에서 보이는 것처럼 각각의 전압영역에서 높은 전류밀도를 나타냈다. 이는 CCS형태의 MEA를 제조할 때에 촉매잉크를 기체 확산층 위에 직접도포하기 때문에 촉매가 기체 확산층 속으로 파고 들어가서 촉매의 손실이 발생하고 또한 촉매층과 고분자전해질막을 Hot-pressing을 통하여 접합시키기 때문에 고분자전해질 막에 직접 촉매잉크를 도포하여 촉매층과 접합시키는 CCS형태보다 막과 촉매층 사이의 계면저항 증가하게 되기 때문에 단위전지 성능이 낮게 나타나는 것으로 판단된다<sup>4)</sup>.

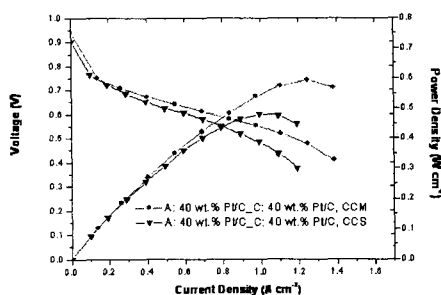


Fig. 1 The single-cell performances according to the fabrication methods with CCM and CCS.

### 3.2 산화극 백금담지비율에 따른 단위전지 성능

환원극의 백금담지 촉매의 백금 담지비율은 20 wt.%로 고정하고 산화극의 백금담지 비율을 각각 20, 40, 60 wt.%로 다르게 적용하여 MEA를 제조한 후에 단위전지 성능을 비교하였다.

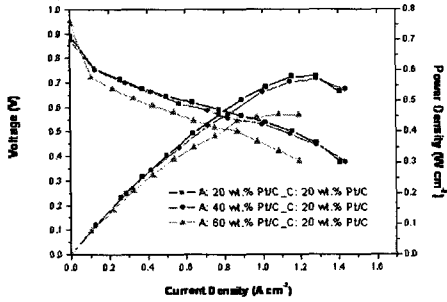


Fig. 2 Polarization curves of single cells with varying anode catalyst loading and fixed cathode catalyst loading at 20 wt.%.

Fig. 2에서 보이는 것과 같이 산화전극의 백금 담지축매가 20, 40 wt.%는 서로 유사한 성능을 보이는 반면 담지비율이 60 wt.%일 때에는 성능감소 폭이 크게 나타났다. 이는 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 60 wt.%축매를 사용한 축매층이 수  $\mu\text{m}$ 크기 이상의 기공을 포함하고 있지 않기 때문에 반응기체와 생산물의 물질전달이 효과적이지 못하여 나타나는 현상이라고 판단된다.

### 3.3 환원극 백금담지비율에 따른 단위전지 성능

산화극의 백금담지 축매의 백금 담지비율은 20 wt.%로 고정하고 환원극의 백금담지 비율을 각각 20, 40, 60 wt.%로 다르게 적용하여 MEA를 제조한 후에 단위전지 성능을 비교하였다.

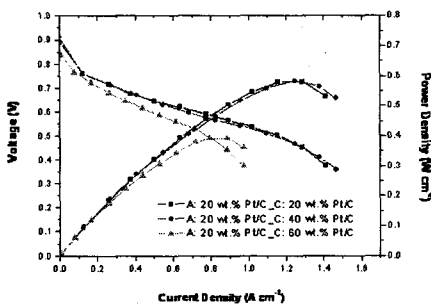


Fig. 3 Polarization curves of single cells with varying cathode catalyst loading and fixed anode catalyst loading at 20 wt.%.

환원극 축매가 20, 40 wt.%일 때에는 서로 거의 유사한 성능을 보였지만 60 wt.%일 때에는 산화극에서 처럼 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 고 전류밀도 영역에서는 더욱 큰 감소폭을 나타냄으로 고 담지축매를 사용하여 제조한 축

매층의 조밀한 구조가 환원극에서의 물 관리에 어려움을 증가시킨다고 판단 할 수 있다. 이는 정전류 상황에서의 EIS결과를 통하여 확인 할 수 있다. Fig. 4는 환원극에 20, 40, 60 wt.%의 백금담지축매를 각각 사용하여 제조한 MEA의 EIS결과이다.

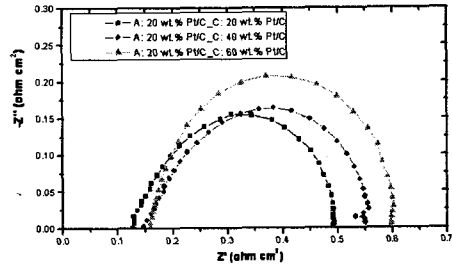


Fig. 4 Cathode impedance plot with varying cathode Pt/C loading (20, 40 and 60 wt.%).

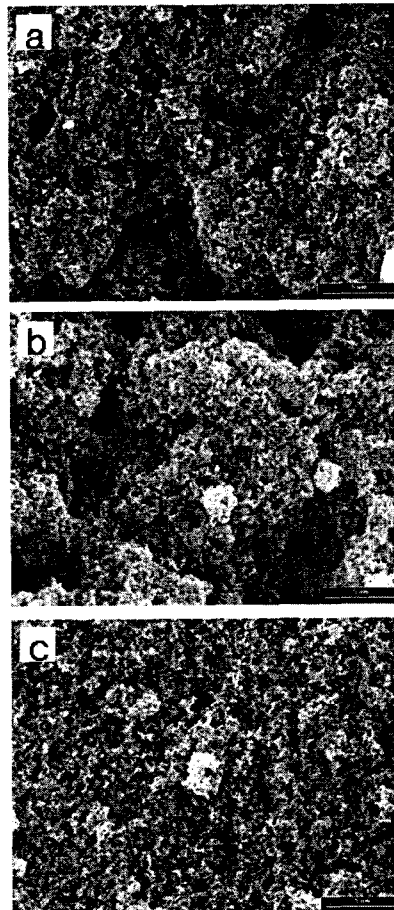


Fig. 5 SEM (Scanning Electron Micrograph) images of (a) 20, (b) 40, and (c) 60 wt.% Pt/C catalysts.

#### 4. 결 론

CCM형태과 CCS형태의 MEA를 제조하여 단위전지 성능평가 결과 CCM형태로 MEA를 제조하는 것이 고분자 전해질 연료전지의 성능향상에 도움이 되는 것으로 나타났으며, 또한 백금담지 촉매의 백금담지 비율에 다르게 하여 MEA의 단위전지 성능평가를 수행한 결과 환원극 촉매로 백금의 고담지 촉매를 사용하는 것은 물질전달에 효과적이지 않은 촉매층 구조를 형성하게 됨으로 고분자 전해질 연료전지 성능감소를 가져오는 것을 확인할 수 있었다.

#### References

- [1] E.A. Ticianelli, C.R. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan, 1988."Method to Advance Technology of Proton Exchange Membrane Fuel Cells", J. Electrochem. Soc. 135, No.9, 2209.
- [2] M. Prasanna, H.Y. Ha, E.A. Cho, S.-A. Hong, I.-H. Oh, 2004."Investgation of oxygen gain of polymer electrolyte membrane fuel cells", J. Power Sources 137, No.1, 2.
- [3] Y.-M. Kim, K.-W. Park, J.-H. Choi, I.-S. Park, Y.-E. Sung, 2003."A Pd-impregnated nanocomposite Nafion membrane for use in high-concentration methanol fuel in DMFC", Electrochem. Commun. 5, No.7, 572.
- [4] M.S. Wilson, United States Patent 5211984, 1993.