

이중구조 촉매층으로 구성된 MEA의 성능 평가

김 흥건¹⁾, 곽 이구²⁾, 강 성수³⁾, 강 영우⁴⁾

Performance Evaluation on MEA with Double Layered Catalyst

HongGun Kim, LeeKu Kwac, SungSoo Kang, YoungWoo Kang

Key words : Double-Layered(이중구조), MEA(전해질막), PEMFC(고분자전해질연료전지) Catalyst(촉매), V-I Curve(VI곡선)

Abstract : An experimental study is performed to evaluate the performance and the efficiency by humidifying MEA and by making the double-layered catalyst in a fuel cell system which is taken into account the physical and thermal concept. An electrical output produced by PEMFC(Polymer Exchange Membrane Fuel Cell) is measured to assess the performance of the stack and the efficiency is also evaluated according to the different situation in which is placed with and without the humidification of MEA(Membrane Electrolyte Assembly). Subsequently, It is found that the measured values of MEA voltage and current are influenced by the MEA temperature, humidification, and the double-layered catalyst which gives more enhanced values to apply for electric units.

subscrip

MEA : Membrane Electrolyte Assembly
PEMFC : Polymer Exchange Membrane Fuel Cell

1. 서 론

최근 각국은 연료전지의 핵심부품인 막-전극 집합체(MEA)를 제작함에 있어서 산화환원 반응이 일어나는 촉매층의 조성 및 구조를 효율적으로 제작하여 연료전지의 성능을 향상시키기 위하여 연구개발을 하고 있다⁽¹⁾. 직접메탄올 연료전지는 연료의 취급이 용이하다는 장점이 있으나 메탄올 크로스오버 등의 문제로 인한 효율의 감소, 일산화탄소의 백금촉매에 대한 피독성 문제로 인한 촉매 사용량의 증가 등으로 단위전력 발생량 당 가격이 높은 편이어서 현재로서는 소형 전력공급 원 이외에는 적합하지 못하다.

그러나 고분자전해질형 연료전지는 에너지 효율이 높으면서 고분자막을 전해질로 사용하기 때문에 부식이나 크랙 발생의 염려가 없고 전해질이 누출될 염려도 없으며 제작이 간편하여 차량용 이외에도 현지 설치형 발전용 및 군사용 전원으로써도 응용이 되고 있다⁽²⁾. 또한 소형 및 초소

형 개질기의 개발로 직접 메탄올 연료전지의 분야에 까지 응용분야가 확대될 것으로 예측 된다⁽³⁾. 현재 시험 중인 연료전지 개발 제품들은 아직 기존의 에너지원에 비해 가격이 높아 시장진입에 어려움을 겪고 있으며 이런 문제를 해결하기 위하여 연료전지 성능의 향상, 제작공정의 개선, 신소재개발 및 사용량 감소 등을 통하여 꾸준히 발전되어 가고 있는 상태이다⁽⁴⁾. 일반적으로 제작되는 PEMFC는 전해질(Electrolyte)과 두개의 전극(Electrode)이 샌드위치처럼 포개어져 있는 형태로 산소와 수소가 각각의 전극으로 흘러갈 때, 생성물로서 전기와 열 그리고 물이 만들어진다. 위에서 설명한 연료전지의 구성부품은 고분자 전해

- 1) 전주대학교 기계자동차공학과
E-mail : hkim@jj.ac.kr
Tel : (063)220-2613 Fax : (063)220-2959
- 2) 전주대학교 기계자동차공학과
E-mail : kwac29@jj.ac.kr
Tel : (063)220-2958 Fax : (063)220-2959
- 3) 전주대학교 기계자동차공학과
E-mail : sskang@jj.ac.kr
Tel : (063)220-3036 Fax : (063)220-2959
- 4) 전주대학교 기계자동차공학과
E-mail : allrak@empal.com
Tel : (063)220-2958 Fax : (063)220-2959

질막(Polymer Membrane), 전극(Electrode), 탄소 천(Carbon Cloth) 또는 탄소종이(Carbon Paper), 탄소판(Graphite Plate) 또는 유로판(Flow Field Plate), 가스켓(Gasket)으로 구성되어진다. 여기서 이온전도성 고분자막으로 된 고분자 전해질막과 그 양쪽에 다공성 가스확산 전극이 설치되어 있는 구조(MEA)로 이루어져 있으며 전극의 지지를 위해 카본 천이나 카본 종이 사용된다⁽⁵⁾.

일반적으로 사용되고 있는 막-전극 접합체의 제조방식은 몇 가지로 나눌 수 있는데 먼저 고분자 전해질 용액을 포함한 촉매 페이스트를 제작하여 건조, 형성된 촉매 층 필름을 고분자 전해질막의 양면에 열 압착하여 제작하거나, 촉매 페이스트를 전해질 막 상에 인쇄 또는 스프레이 등으로 도포한 후 건조하여 제작할 수도 있다. 촉매 페이스트는 고분자 전해질 용액뿐 아니라 소수성 고분자 용액을 사용하기도 하며 고분자 전해질 용액과 소수성 고분자 용액을 혼합하여 사용하기도 한다. 그 후 양쪽바깥 면에 가스확산층을 열 압착하여 완성한다.

다른 방법으로는 위와 같은 촉매층을 가스확산층의 한 면에 스프레이나 인쇄에 의하여 먼저 형성시킨 후 촉매층이 형성된 가스확산층의 면을 고분자 전해질 막의 양면에 열 압착하여 제작할 수도 있다. 이 때에도 촉매 페이스트는 고분자 전해질 용액이나 소수성 고분자 용액을 사용하며 고분자 전해질 용액과 소수성 고분자 용액을 혼합하여 사용하기도 한다.

가격경쟁력을 높이기 위한 또 다른 중요한 부분인 유로판은 연료공급의 통로로서 MEA를 지지하고 전류집전 역할을 하며, 반응 후 발생한 물의 제거의 역할을 한다. 하지만 전기전도도가 높고 가스투과율이 낮으며 기계적 강도가 우수한 유로판을 제작하기 위해서는 흑연(Graphite)과 소량의 에폭시(Epoxy)를 압축성형하여 사용하므로 제조 단가가 연료전지의 제작시에 상당한 부분을 차지하고 있다.

따라서 본 논문에서는 이온전도성 촉매층과 소수성 촉매층을 결합한 빗살형태의 계면을 갖는 이중구조 촉매층을 갖는 전해질막의 성능평가를 실시하여 막-전극 접합체(MEA)의 성능을 향상시킬 수 있는 방안을 모색하였다.

2. 이중구조 막-전극 접합체

본 연구에 사용된 막-전극 접합체의 구조는 Fig. 1에서 보이는 바와 같이 산화환원 반응이 일어나는 촉매층의 구조가 소수성 고분자 촉매층과 이온전도성 고분자 촉매층의 두 층으로 구성되어 있으며 특히 이 두 층 사이의 계면은 두 개의 빗살이 맞물려 있는 형태로 되어 있다. 또한 소수성 고분자 촉매층은 발수 처리된 가스확산층과 접하고 있고 이온전도성 고분자 촉매층은 이온전도 고분자 전해질 막의 양 면과 접하고 있다.

핵심을 이루고 있는 이중구조 촉매층의 제작에 있어서 먼저 소수성 고분자 촉매층과 이온전도성 고분자 촉매층을 각각 제작한 후 이 둘을 열 압착의 방식으로 결합하게 되는데 결합 후 계면 상에 빗살이 맞물려 있는 구조를 형성하기 위하여 각 촉매층의 조성을 Fig. 2와 같이 한다.

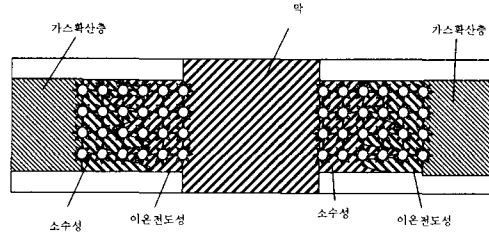


Fig. 1 MEA structure using ion conductive and Hydrophobic type

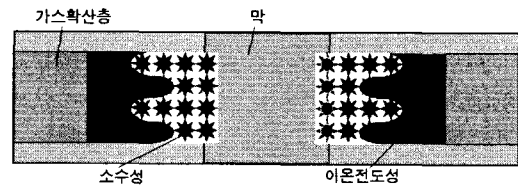


Fig. 2 MEA structure having the interfacial stripe

Fig. 3은 실험조건을 만족하는 이중구조 촉매층을 형성하여 MEA를 제작하는 과정을 보여주고 있다. 여기서 L_m 은 고분자 전해질막을 나타내며, 양단에 붙어있는 L_c 는 탄소전극을 의미하며 열 압착기를 사용하여 L_m 과 L_c 를 처음에는 상판온도를 134 -140 °C로 하여 압착하고, 두 번째는 하판온도를 147 -150 °C로 유지하여 압착하면 MEA가 만들어진다. 이 때 Nafion은 150°C 이상에서는 파괴되므로 유의하여야 한다.

이렇게 접합된 이중구조 촉매층은 소수성 고분자 촉매층과 b와 같은 이온전도성 고분자 촉매층이 빗살이 맞물려 있는 구조로 접합이 되어 있는데 그 이유는 두 촉매층의 조성이 상기와 같이 다르기 때문에 경도의 차이가 생기게 되고 더욱이 이온전도성 고분자 촉매층은 자체 내부의 경도차이가 특히 커 경도가 작은 부분이 뒤로 물러나게 되며 이에 따라 다른 부분은 앞으로 나오게 되어 소수성 고분자 촉매층의 비교적 낮은 경도의 부분을 파고들게 된다. 이 때 계면에서는 양 촉매층의 담체를 포함한 촉매 사이에 마찰, 혹은 압착이 일어나게 되고 수지 부분을 밀어내다가 파괴시키며 접촉을 할 수도 있게 된다.

상기와 같이 제작된 이중구조 촉매층은 밧살 형태의 계면이 삼상계면영역의 역할을 하게 되는데 이는 소수성 고분자 촉매층이 계면의 모든 영역까지 연속상으로 연결되어 있어 가스의 유로를 확보하여 계면까지 가스를 원활하게 공급할 수 있으며, 계면에는 양 촉매층에서 만난 촉매들이 접하고 있고, 계면 상의 촉매표면에서 반응한 수소이온은 곧바로 연결된 이온전도성 고분자 촉매층으로 전달되어 연속상인 이온 전도성 수지를 통해 전해질 막까지 이동할 수 있으며 막을 통과한 수소이온 역시 연속상인 공기극 측의 이온전도성 수지를 통하여 공기극 측 계면영역에 전달될 수 있기 때문이다.

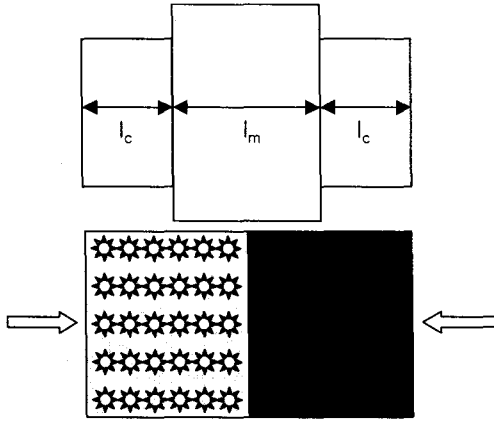


Fig. 3 Micro-structure manufacturing the dual catalyst layer

3. 결과 및 고찰

본 논문에서는 MEA를 제작하여 성능평가를 실시하였다. PEMFC 연료전지의 성능해석과 효율 분석을 위하여 본 논문에서는 막가습기를 두어 가습에 의한 영향과 촉매층의 활성화 영향을 고찰하였다. 고분자전해질 막으로는 DuPont의 Nafion 115를 사용하였고 Nafion은 Perfluorosulfonic Acid 계열의 고분자물질로 전해질로 사용하기 위해 막 표면의 유기물질을 제거하고 H⁺형태로 이온 교환을 하였다. 촉매로는 탄소입자 (Vulcan XC-72R)에 백금(Pt)이 20% 분산된 Pt/C를 사용하였고 촉매 지지체로는 발수성을 주기 위해 발수제(PTFE)를 20% 함유한 탄소종이를 사용하였다. 전극 제조용 잉크는 Pt/C와 Nafion 용액을 용매(IPA)에 분산시켜 제조하였으며, 고분산을 위해 초음파 처리를 하였다. 이렇게 하여 제조된 촉매 잉크를 에어 브러쉬건을 이용하여 탄소종이 위에 코팅을 하였고, 그 위에 용매로 희석시킨 이오노머를 추가로 도포하여 산화극과 환원극의 촉매층을 형성시켰으며, 촉매제로 사용되는 백금 함유량은 0.5mg/cm²로 하였다.

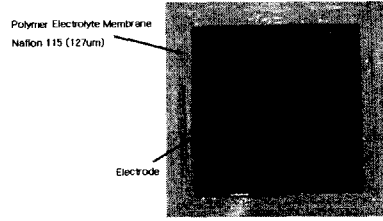


Fig. 4 Assembled model of MEA

앞에서 기술한 바와 같이 Fig. 4는 실험에 사용된 MEA를 보여준다. MEA를 제작하기 위하여 중앙에 Nafion을 두고 양쪽에 탄소전극을 결합하였다. 그리고 단위전지 조립은 공급가스가 흐를 수 있도록 제작된 흑연(Graphite)재질의 유로판(Flow Field Plates)과 두랄루민 재질의 양 끝판(End Plates)으로 이루어진 셀 프레임에 전극 면적(5cm²)의 막-전극 접합체(MEA)와 테플론 개스킷을 부착하여 구성하였다. 실험조건으로는 1atm, 25℃, 공급압력 2bar의 조건을 주어 실험하였다. Fig. 5는 설계에 의한 PEMFC 시스템의 구성 장면이다.

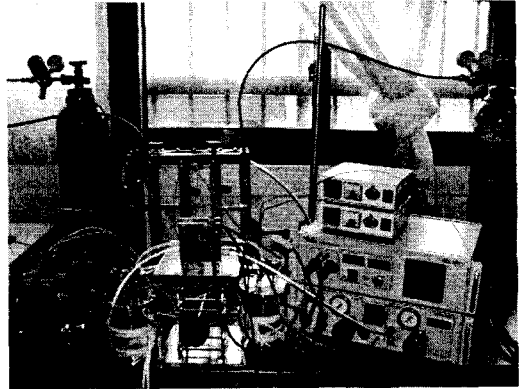


Fig. 5 PEMFC system installation for unit cell experiment

Fig. 6은 온도변화에 따른 단위전지의 성능곡선을 나타내고 있다. 즉 333K-363K의 온도를 5K씩 증가하면서 그 때의 전압-전류(V-I)와 전압-출력(V-P)의 단위전지의 성능을 측정된 결과를 성능모사 결과와 비교하여 도시하였다. Fig. 6에서와 같이 온도변화에 따른 실험결과는 343K와 348K에서 현저하게 좋은 출력 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있다. Fig. 7은 각각의 온도에서 성능모사 결과와 실험결과를 비교하였다. 성능곡선은 앞서 기술한 바와 같이 358K에서 서서히 출력이 떨어지다가 363K에서는 현저하게 출력이 떨어진다는 것을 알

수 있다. 최대출력은 Fig. 6에서 보여주듯이 0.9V 정도에서 전류밀도는 1A/cm²로 최대전력이 나타나는 것을 알 수 있다.

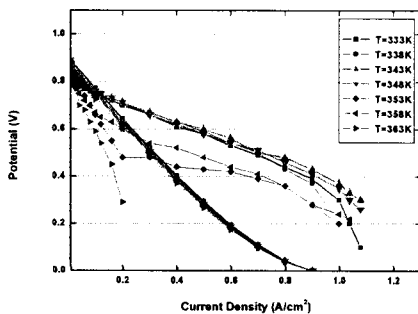


Fig. 6 I-V performance curve of PEMFC (T=333-363K)

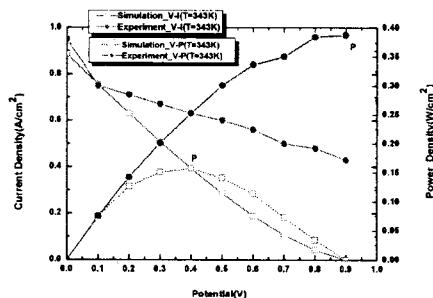


Fig.7 V-I and V-P performance curve of PEMFC (T=343K).

4. 결론

본 논문에서는 PEMFC의 이중구조 촉매층을 가지는 MEA를 성능평가를 실시하였다. 성능평가를 위하여 소면적(5 cm²)의 MEA를 제작하고 연료전지 자동차의 정지·주행 중의 온도 및 압력 등의 운전 조건을 설정하여 단위전지의 신뢰성 및 성능향상을 위한 V-I 및 V-P 성능곡선을 작성하였다.

이중구조 촉매층을 가지는 MEA의 성능모사에서 온도조건에 따른 결과는 333K에서 다소 높은 출력을 나타내었으나 모두 유사한 성능을 보였지만 성능평가에서는 343-348K에서 높은 출력밀도를 얻는다는 것을 알 수 있었다.

References

- [1] Scholta, J., Rohland, B., Trapp, V., 1999, "Investigation on Novel Low-cost Graphite Composite Bipolar Plate, Journal of Power Sources", 84, pp.231 ~ 234.
- [2] Patil, G., Pandit, 1996, "Alternative Fuels in Future Vehicles", Automotive Engineering, Vol. 1, No. 1, pp. 39 ~ 43.
- [3] Barbir, F. (USA), 1998, "Technical Challenges in PEM Fuel Cell Development", Proceedings of the 12th World Hydrogen Energy Conference Buenos Aires, Argentina 21-25, Vol. 2, No. 1, pp. 1717 ~ 1726.
- [4] Blomen, L. and Mugerwa, M. N., 1993, Fuel Cell Systems, Plenum Press
- [5] Kim, H. G., Kang, Y. W. and Kim, Y. S., 2004, "Fundamental Study on Performance Analysis and Design of Fuel Cell Vehicle", Proceedings of the KSMTE Spring Conference 2004, pp. 178 ~ 183.
- [6] Laurencelle, F., Chahine, R., Hamelin, J., Agbossou, K., Fournier, M., Bose, T. K. and Laperriere, A., 2001, "Characterization of a Ballard MK5-E Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack", Fuel Cells, Vol. 2, No. 1, pp. 66 ~ 71.