

고분자연료전지의 전해질-전극 접합체의 열화 가속시험

이 정훈, 윤 영기, 정 은하, 이 원용, 김 창수

Acceleration Test of Membrane-Electrode Assembly in PEMFC

Junghun Lee, Younggi Yoon, Eunha Jung, Wonyong Lee, Changsoo Kim

Key words : Membrane-electrode assembly(전해질-전극 접합체), PEMFC(고분자연료전지), degradation(열화), acceleration test(가속시험), durability(내구성)

Abstract : Recently, much attentions have been paid on the commercialization of PEMFC, especially for the applications of residential and portable. In order to achieve the early commercialization of PEMFC, there are two hurdles to overcome. One is cost down and the other is improvement of durability of the system components. Numerous companies have tried to reduce the production cost and the main research topics have been changed from performance to durability improvement. In this work, acceleration test were performed to find and evaluate the main reason of degradation of the MEA(membrane-electrode assembly) which is one of the core component of the PEMFC system. Based upon the test results, a way to make durable MEA was suggested. Acceleration tests were made by applying high voltage of 1.2V to the several kinds of single cells to increase the growth of catalyst particles. Cell performance, ac-impedance and electrochemically active area measurements were made after every 8 hours of acceleration test. Degradations of catalyst and membrane were examined by SEM, TEM and XRD. Obtained results were discussed in terms of structural stability and loss of catalyst and ionomers in the electrode layer. In addition, the way to make highly durable MEA was suggested.

1. 서 론

최근 들어 고분자연료전지의 상용화가 가정용 및 휴대용 연료전지를 중심으로 급속히 진행되고 있다. 이에 따라 연구개발의 중심은 점점 더 연료전지의 내구성 쪽으로 옮겨가고 있다. 특히 MEA의 내구성에 대해서는 많은 연구들이 진행되고 있다. 현재 촉매와 이온막의 열화에 대해서는 각각 고전압에 의한 촉매입자 성장과 과산화수소에 의한 막구조의 붕괴라는 어느 정도 원인규명이 이루어졌으며 이를 타개하기 위해 제작사들은 많은 노력을 경주하고 있다.^[1,2,3,4]

본 연구에서는 고분자연료전지의 핵심구성요소인 전해질-전극 접합체(MEA)에 대하여 열화가속시험을 행하여 열화의 주원인을 규명하고, 고내구성 MEA를 제작할 수 있는 방안을 제시하고자 한다. 열화가속시험은 1.2V의 전압을 여러 종류의 단위

전지에 가하여 MEA 상의 촉매의 성장을 촉진함으로써 이루어 졌다. 열화 가속시험시 8시간 간격으로 셀 성능과 임피던스 및 촉매 활성면적을 측정하였다. 단위전지 운전 전과 운전후의 MEA 상의 촉매와 고분자막의 열화 정도를 SEM, TEM 및 XRD를 이용하여 측정하였다. 얻어진 결과를 촉매층의 구조적 안정성, 촉매 유실, 촉매 성장, 전해질 막의 손상 및 촉매층 내의 ionomer의 손실 등의 관점에서 논의 하였다. 또한 분석된 결과를 바탕으로 고내구성 MEA가 갖추어야 할 조건을 제시하였다.

2. 실험방법

MEA는 본 연구실에서 spray 방법으로 제작된 것과 비교를 위하여 상용의 MEA(G사)를 사용하였으며 초기에 정상상태에서 운전하여 성능을 확인한후 가속실험을 행하였다.

연료전지의 작동범위는 0.6-1V 정도이며 전압

이 높은 경우, 촉매층의 Pt/C 촉매의 탄소지지체가 산화되어 Pt 입자의 손실 및 입자성장에 의해 활성면적이 감소하여 전체적인 성능이 감소하게 된다. 이를 가속시켜 비교하기 위해 이론적으로 가능한 가장 높은 전위인 1.2V 를 셀에 가하여 8 시간마다 성능, ac-impedance, CV 및 수소 투과도를 측정하여 비교하였다.

Fig. 1과 table 1 에 측정절차와 조건을 제시하였다.

2.1 가속시험방법

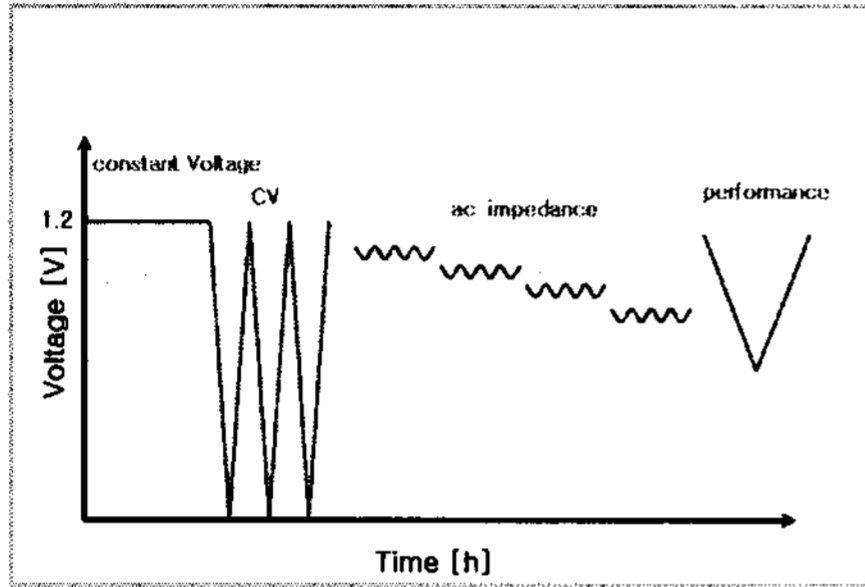


Fig. 1. Test procedure

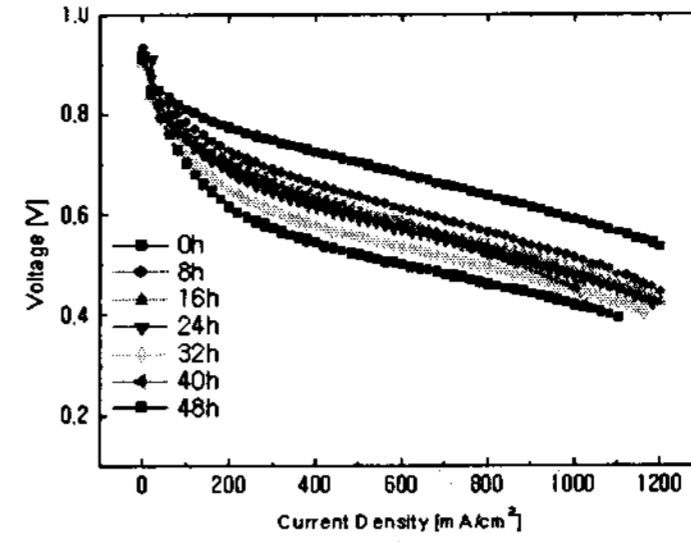
Table 1. Test condition

	연료극	공기극
셀온도(°C)	70	70
가습기온도(°C)	75	75
라인온도(°C)	80	80
이용률(%)	70	40
ac-impedance		
주파수범위	20kHz-0.2Hz	
전류밀도	40, 200, 400 mA/cm ²	
진폭	전류의 3%	
CV		
전압범위	0.01V-1.2V	
측정분위기	연료극 : 1A/cm ² 해당 수소	공기극 : 1A/cm ² 해당 질소

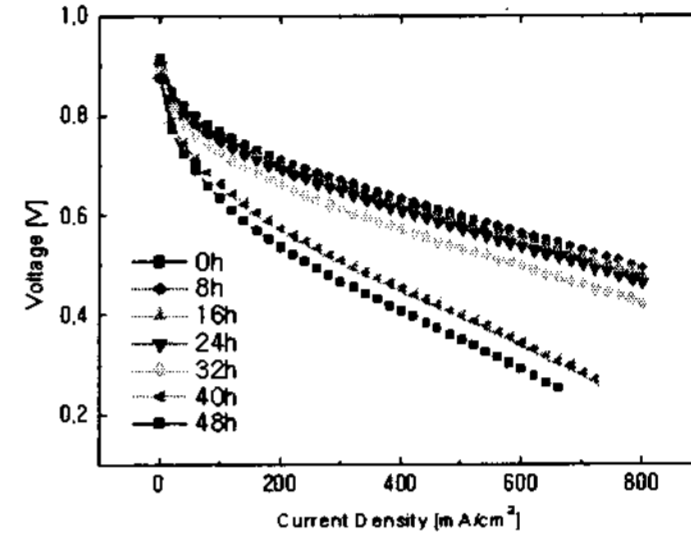
3. 결과 및 고찰

3.1 성능변화

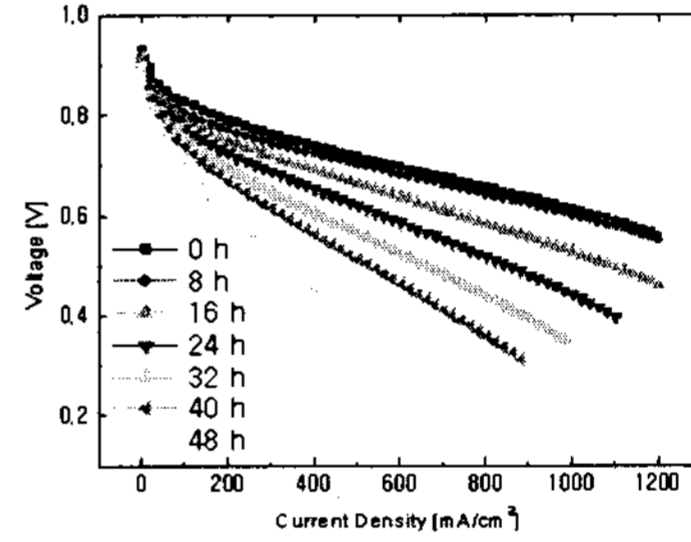
48시간의 고전압 열화 시험후 성능은 0.6V 기준으로 초기에 비해 약 70-80% 정도 감소하였다. 성능곡선의 기울기 변화를 고려하면 KIER의 MEA들의 성능 감소는 확산 저항의 증가보다는 주로 높은 전압부분에서의 활성저항에 기인한 것으로 보이며 G사의 MEA는 주로 확산 저항의 증가에 기인한 것으로 보인다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Performances of MEAs. (a) KIER 1 (b) KIER 2, and (c) G company

3.2 촉매 활성면적 변화

Fig. 3에 cyclic voltammetry로부터 측정된 촉매의 활성면적의 변화를 나타내었다. 48시간 시험후 촉매의 활성면적은 초기의 30% 정도 수준으로 감소함을 볼수 있으며 G사나 KIER의 것이나 큰 차이를 보이지는 않고 있다.

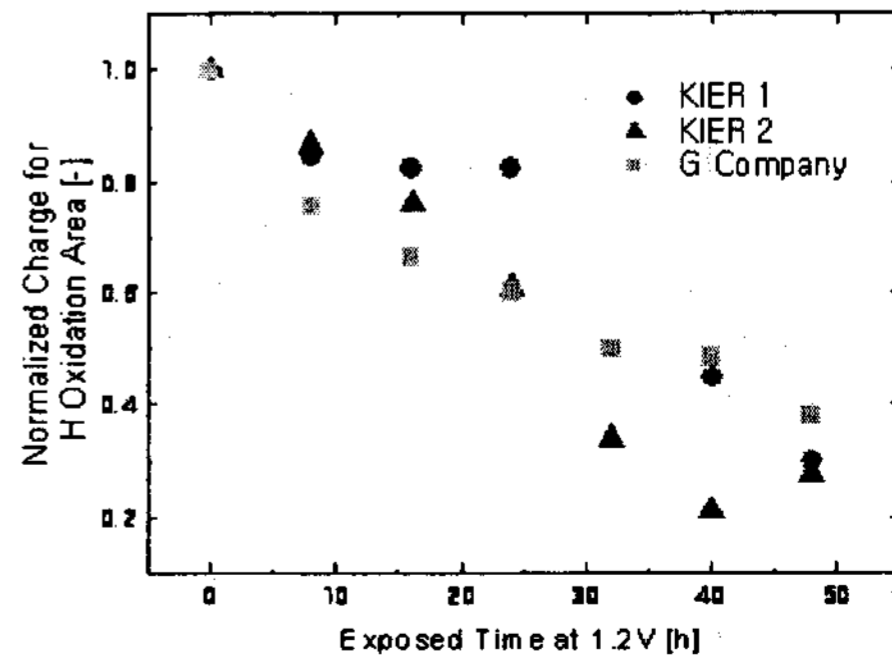


Fig. 3. Electrochemical active area change of various MEAs.

3.3 Ac-impedance 측정

연료전지에서의 임피던스는 상당히 복잡한 거동을 보이기 때문에 정확한 해석은 어렵다. 모델식을 사용하여 kinetic parameter를 결정하는 등의 접근은 용이하지 않다. 이는 연료전지에 사용되는 재료들이 표면적, 기공구조, 불균일성, 반응물의 농도가 부분부분마다 다른점, 그리고 고상, 액상, 기상이 동시에 반응하는 3상 반응으로 너무나 복잡한 반응이기 때문이다.

그러나 측정된 교류 임피던스를 복소평면에 표시하면 대체로 Fig. 4 와 같은 경향을 보이게 된다. 하나, 두개 또는 그이상의 반원이 원점에서 일정한 거리를 두고 나타나게 된다. 이때 원점에서 아크가 시작하는 저항(R_s)은 이온막과 단위전지 치구, GDL 등의 접촉저항이 포함된 값이다. 아크의 지름(R_p)은 촉매층에서 일어나는 반응에 대한 저항 값과 관련된다. 여기에는 촉매 표면에서의 반응뿐 아니라 기상에서의 가스 공급, 반응물이 촉매층에서 빠져 가나는 반응등 모든 반응이 포함된다. 따라서 R_s 와 R_p 를 추적하면 정확한 분석은 어렵지만 대략적인 비교 분석은 가능하다.

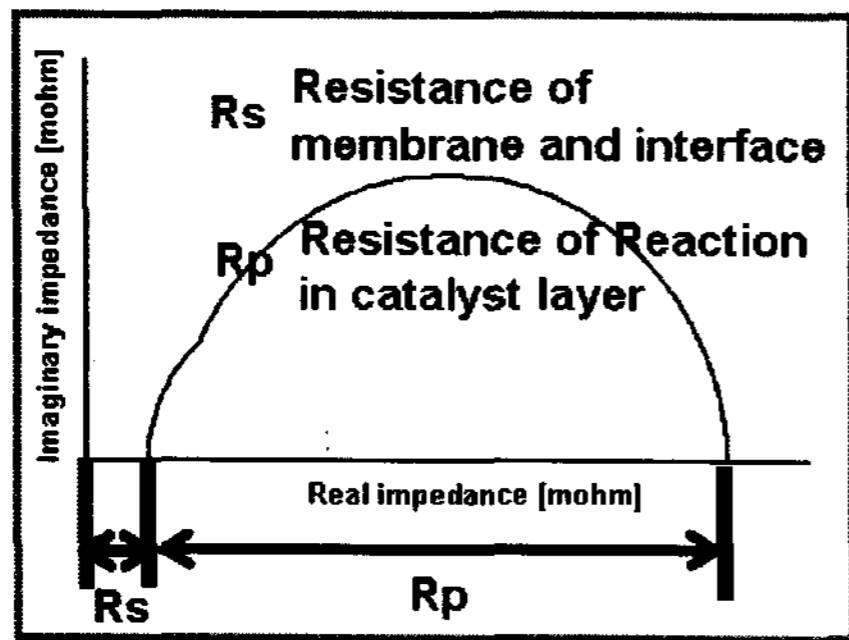
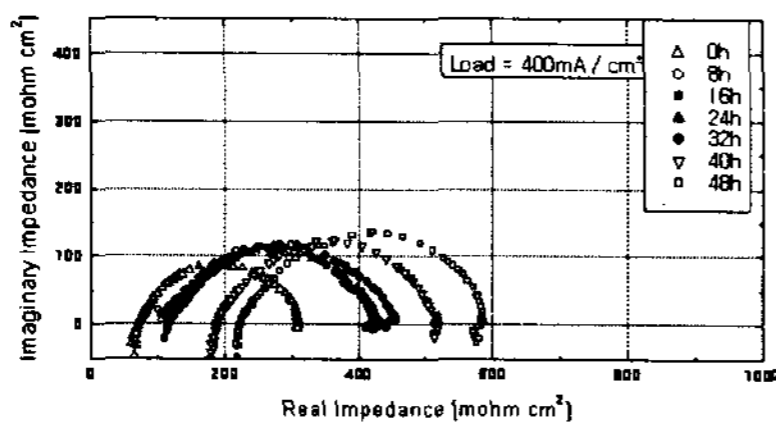
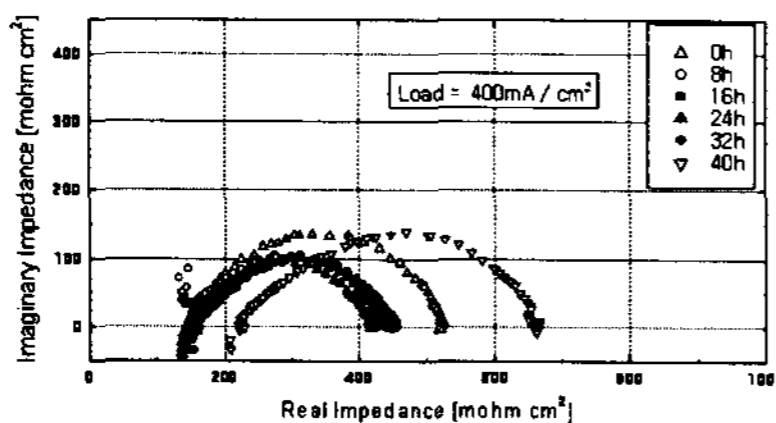


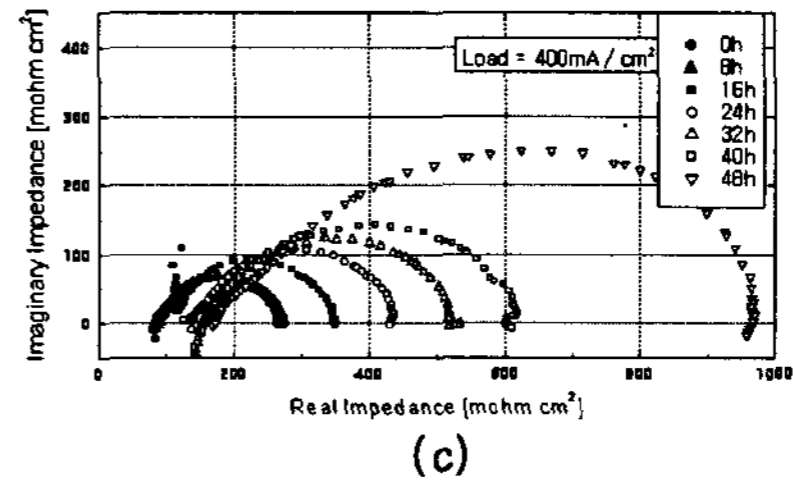
Fig. 4. Typical Nyquist plot obtained from PEMFC single cell.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. Nyquist plots of MEAs. (a) KIER 1 (b) KIER 2, and (c) G company

Fig. 5 에 KIER 의 MEA 와 G 사의 MEA에서 측정 한 ac-impedance 결과를 나타내었다. 우선 3종류의 MEA 를 비교하면 R_s 값이 KIER 의 경우 더 크게 변화하는 것을 알수 있다. 이에 비해 G 사의 MEA 는 R_s 변화는 작으나 R_p 의 값이 크게 변화하고 있음을 알수 있다. 좀더 자세한 정보를 얻기 위해 48시간 가속시험후의 R_s 와 R_p 의 변화를 계산하여 table 2 에 나타내었다.

G 사와 KIER 두 경우 모두 Nafion 계열의 이온막을 사용했기 때문에 이온막의 화학적인 특성은 거의 동일하다. 그리고 동일한 단위전지 치구에 같은 조건으로 운전하였기 때문에 이러한 큰 차이는 촉매층의 차이에서 기인한 듯하다.

R_s 는 앞서 설명한 바와 같이 이온막의 저항 및 각종 접촉저항 들의 합이다. 여기에는 촉매층과 이온막과의 접촉저항 및 촉매층의 촉매/이온 단량체의 접촉저항도 포함된다. 일반적으로 촉매층은 Pt/C 촉매 뿐 아니라 수소이온의 전달 통로로서 이온 단량체를 포함한다. 그리고 이러한 촉매 및 이온 단량체 들은 아무리 분산을 잘 시켜서 촉매층을 제작하여도 어느 정도(수 μm - 수백 μm) 크기의 응집체를 형성하게 된다. 이 응집체들간의 접촉 저항도 R_s 에 포함되게 된다. 가속시험이 진행되면 촉매 지지체인 탄소의 부식과 함께 여기에 붙어 있던 이온 단량체들의 재배열이 진행된다. 이와 함께 이온막에 접촉하고 있던 촉매부분의 물리적인 탈락도 함께 일어나게 된다. 간단히 말하면 R_s 는 물리적인 접촉 저항의 변화를 보여주는 값이다.

G 사의 R_s 값이 KIER 의 것보다 현저히 작은 증가를 보이는 것은 우선 촉매층이 이온막에 더 단단히 붙어 있다는 의미이다. 그리고 촉매층 내에서 촉매/이온 단량체 응집체간의 결합도 더 우수하다는 사실을 보여준다.

R_p 값은 반응속도와 직접적인 관계가 있다. R_p 가 작을수록 반응속도가 빠르며 R_p 의 변화율이 작을수록 반응속도의 감소가 작은 것이다. 결국 KIER 의 촉매층이 적어도 촉매 응집체 내에서는 구조적으로 더 안정하다는 사실을 알수 있다.

Table 2. Change of R_s and R_p .

	KIER1	KIER2	G Company
R_s change	277	107	78
R_p change	180	428	654

4. 결 론

MEA 의 열화를 가속시키기 위하여 1.2V 의 고 전압을 가하여 성능, 촉매활성면적 및 교류 임피던스의 변화를 측정하였다. 그 결과 성능과 촉매 표면적은 초기의 1/3 수준인 비슷한 수준으로 감소하였다. 교류 임피던스의 결과는 G 사의 경우 촉매 응집체들간의 결합이 더 우수한 것으로 판단된 반면, 촉매 응집체내의 결합은 KIER 의 것이 더 우수한 것으로 보여졌다.

결국 MEA 의 내구성은 MEA 구성요소의 화학적 성질 뿐 아니라 촉매층의 기계적 강도, 구조적 안정성 등의 인자들도 크게 영향을 미침을 알 수 있었다. 또한 이로부터 내구성이 있는 MEA 를 제작하기 위해서는 MEA 의 구조적 안정성이 있도록 제작해야 함을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 부품소재기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다. 주관사 : 퓨얼셀 파워, 위탁기관 : 한국에너지기술연구원

References

- [1] Hong, K. D., 1992, "Stability Improvement of Center Lathes," J. of KSPE, Vol. 2, No. 2, pp. 123-126
- [2] Hector R. Colon-Mercado, Branko N. Popov, 2006, "Stability platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells", Journal of Power Sources, Vol. 155, pp 253-263
- [3] Rod L. Borup, John R. Davey, Fernande H. Garzon, David L Wood, Michael A. Inbody, 2006, "PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements", Journal of Power Sources, Vol. 163, pp 76-81
- [4] Amanda Collier, Haijiang Wang, Xiao Zi Yuan, Jiujun Zhang and David P. Wilkinson, 2006, "Degradation of polymer electrolyte membrane", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 31 No. 13, pp 1838-1854