

고분자 전해질 막 연료전지의 촉매층 내의 나피온 아이오노머 양에 따른 단위 셀의 전기화학적 특성 연구

안경용*, 양철남**[†], 이 수*

*창원대학교 화공시스템공학과, **재료연구소

A Study on Electrochemical Characteristics of MEA with Nafion Ionomer Content in Catalyst Layer for PEMFC

KYUNGYONG AHN*, CHEOLNAM YANG**[†], SOO LEE*

*Dept. of Chemical Engineering, Grad. School of Changwon National Univ. 9 Sarim-dong, Changwon-Si, Gyeongnam, 641-773, Korea

**Material Processing Division, Korea Institute of Materials Science, 797 Changwondaero, Changwon-Si, Gyeongnam, 641-824, Korea

ABSTRACT

In order to confirm the effect of Nafion ionomer content in catalyst layer on the performance of PEMFC, we have fabricated several electrodes which were prepared by varying the quantity of Nafion ionomer from 24 wt.% to 39 wt.% in catalyst layer. The effect of Nafion ionomer of each electrode was evaluated with cyclic voltammetry measurement. In addition, cell performance was obtained through single cell test using hydrogen and air. The Pt utilization and performance of single cell were changed by addition of Nafion ionomer to the electrode. Single cell fabricated with 33 wt.% of Nafion ionomer in catalyst layer showed the maximum Pt utilization and performance.

KEY WORDS : Nafion ionomer(나피온 아이오노머), PEMFC(고분자 전해질 막 연료전지), Cell performance (셀 성능), Cyclic voltammetry(순환전압전류법), Electrochemically active specific area(전기화학적 활성비표면적)

1. 서 론

연료전지는 전기화학 반응에 의해서 전기와 열을 생산하는 발전장치로서 Carnot's 효율에 제한을 받는 기존의 연소기관보다 높은 효율의 에너지를 얻

을 수 있는 장점이 있다. 또한 공해 물질 배출도 거의 없기 때문에 대규모 열 병합 발전 시스템에서 자동차용 동력원까지 다양한 용도로 활용하기 위한 연구가 이루어지고 있다¹⁾. 특히 고분자 전해질 막 연료전지는 보통 액상의 전해질이 사용되는 다른 연료전지와 구별되어 전해질로서 고체인 고분자막을 사용한다. 이로인해 전해질의 증발에 의한 위험

[†]Corresponding author : ycnam19@kims.re.kr

[접수일 : 2010.10.27 수정일 : 2010.12.2 게재확정일 : 2010.12.17]

이 없으며 단위 면적당, 단위 무게당 높은 출력밀도를 얻을 수 있고, 낮은 온도에서 작동하며, 스택 디자인의 간편성, 긴 수명 등의 장점을 갖고 있다²⁾. 초기의 고분자 전해질 형 연료전지 연구는 주로 우주용, 해저개발용으로 진행되어 왔다. 그러나 환경문제와 유가상승으로 인해 최근에는 가정용과 자동차의 전력 공급용으로 초점이 맞추어졌다^{3,4)}.

연료전지의 성능을 높이기 위해서는 전극의 조성 과 구조의 최적화가 이루어져야 한다. 특히 전극 활성 물질로 사용되는 비싼 백금촉매의 양을 줄이고 전극성능을 향상시키기 위해서는 전극 내 반응 활성 점들을 증가시켜야 한다⁵⁾. 그러나 전해질로 사용되는 고분자 막은 고체로 되어 있어 전극의 촉매층 과 전해질과의 계면형성에 한계가 있다. 따라서 이런 한 계면의 면적을 증가시키기 위해서 촉매잉크 내 나피온 아이오노머를 첨가시켜 촉매와 아이오노머의 접촉을 향상시켜 주어야한다. 이때 형성된 삼상계면(tree-phase boundary; proton conducting phase, electron conducting phase, gas phase)에 의해 촉매인 백금의 이용률이 높아지게 된다^{6,7)}. 그러나 나피온 아이오노머는 전기 절연체이기 때문에 과량 첨가될 경우에는 카본 표면을 두껍게 감싸게 돼 전자의 이동을 방해한다. 또한 가스통로인 기체 확산층(gas diffusion layer, GDL)의 기공을 막아 가스의 투과도를 감소시켜 물질전달 저항을 증가시킨다.

본 연구에서는 공기극 촉매층 내에 최적의 나피온 아이오노머의 양을 찾기 위해서 촉매잉크를 준비할 때 Pt/C 촉매와 나피온 아이오노머 양의 비율(Nafion percentage, NFP)을 달리하여 다른 촉매잉크를 준비하고 기체확산층 위에 촉매를 브러시 코팅하여 전극을 제작하였다. 공기극 촉매층 내에 나피온 아이오노머가 셀 성능에 미치는 영향은 수소와 공기를 사용하여 단위 셀 테스트와 순환전압전류법 측정을 통해서 평가하였다.

2. 실험

2.1 촉매 잉크 제조

촉매잉크 제조 공정은 Fig. 1에 나타난 것과 같이

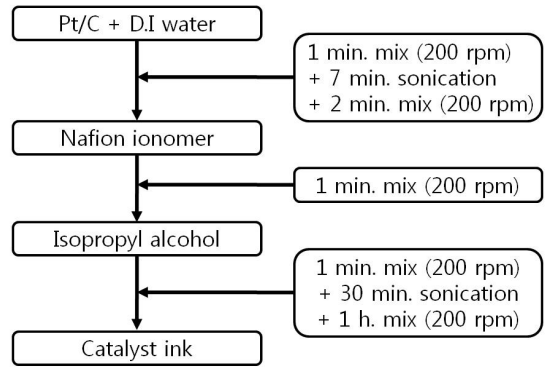


Fig. 1 Manufacturing process of catalyst ink.

촉매 표면의 수막형성과 백금 표면의 안정화를 위해 38.0wt.% Pt/C 촉매(Johnson Matthey)를 교반 및 초음파처리를 통해서 10분 동안 탈 이온수에 분산시켰다. 수막이 형성된 Pt/C 촉매에 이소프로필알코올(Aldrich)과 나피온 용액(EW1100, 5wt.%, DuPont Inc.)을 첨가한 후 교반과 초음파처리과정을 반복하였다. 촉매의 분산을 위해서 촉매잉크는 계속적으로 교반을 하여 촉매분산을 유지하였다. 제조된 촉매잉크의 조성은 Table 1에 나타내었다.

2.2 전극 및 MEA의 제작

기체확산층은 상용 제품으로 카본 페이퍼(GDL 35BC, SGL)를 사용하였고, 수소 이온 교환을 위한 고분자 전해질 막은 듀폰(DuPont)에서 개발한 나피온-212(equivalent weight 2100g/mol, thickness 50.8 μm)를 사용하였다. 이 나피온 멤브레인은 보호막으로 덮여있어 전처리 공정은 불필요하였다.

전극 제작은 활성면적 25cm²인 기체확산층에 촉매잉크를 균일하게 브러시 코팅하고 상온에서 건조

Table 1 The composition of catalyst ink for MEAs

	Catalyst ink					
Nafion ionomer (wt.%)	24	27	30	33	36	39
Pt/C (wt.%)	76	73	70	67	64	61

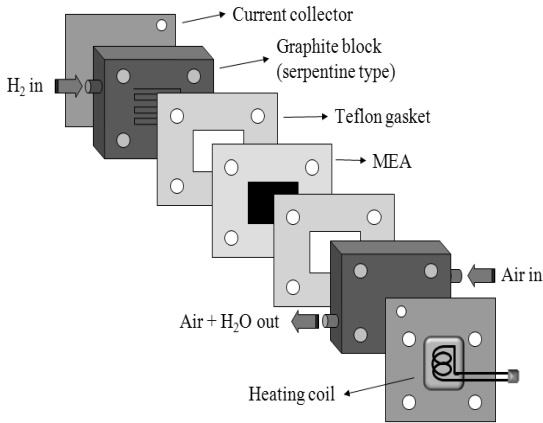


Fig. 2 Schematic diagram of I-V characteristics test for single cell.

하였다. 전극의 촉매층 내 백금촉매의 양은 연료극과 공기극에 각각 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 고정하였다. 막 전극 집합체(MEA)를 제조하기 위해서 촉매층이 코팅된 25cm^2 전극을 나피온 212 멤브레인 양쪽에 두고 열간 압착을 하였다.

2.3 단위 셀 테스트

Fig. 2에는 전극의 성능을 측정하기 위해 본 실험에서 사용한 단위 셀을 나타내었다. 단위 셀 실험은 막 전극 집합체(MEA), 개스킷(gasket), serpentine 형태의 유로가 형성된 흑연 블록(graphite block) 그리고 전류 집전체(current collector)로 구성되어 있다. 연료와 산화제는 대기압 하에서 수소와 공기를 각각 사용하였으며, 유량은 각각 화학양론비 1.5와 2.5로 유지하였다. 수소와 공기의 포화온도는 가습기에 의해 70°C 로 동일하게 유지시켰고, 단위 셀의 운전 온도도 전류 집전체에 붙어있는 열선으로 70°C 로 유지시켰다.

단위 셀 성능평가 장치는 반응가스의 유량조절, 반응가스의 가습조절, 단위 셀의 온도를 조절할 있는 전용 연료전지평가 장치(100W, Wona Tech Corp., Korea)을 사용하여 전류-전압 특성을 측정함으로써 평가하였다. 연료전지평가 장치의 개략적인 구조는 Fig. 3에 나타내었다.

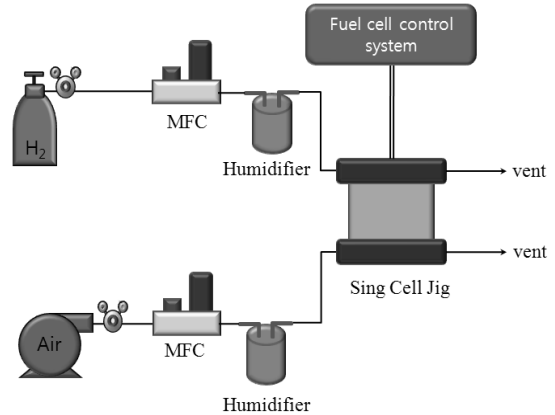


Fig. 3 Schematic diagram of fuel cell test station.

2.4 순환전압전류법

촉매층 내에 다른 양의 나피온 아이오노머가 분포된 전극의 전기화학적 활성비표면적(electrochemically active specific area, ECA)과 전극의 성능을 개략적으로 알아보기 위해 단위 셀 성능평가 후 CV(potentiostat-galvanostat model 273A, EG&G)를 측정하였다. 백금의 실제 이용률은 이론적 백금 비표면적에 대한 백금의 전기화학적 활성 비표면적의 비로 계산될 수 있다. 이론적 백금 비표면적은 구형인 백금 입자의 크기가 2nm 일 때 $140\text{m}^2/\text{g}$ 이다.

전기화학적 활성 비표면적은 수소의 흡착/탈착과정에서 흐르는 총 전류를 적분하여 계산되는데, 두 가지의 가정을 전제로 한다. 첫째, 백금의 입자는 구형이고, 둘째, 백금 표면에 단층의 수소이온이 흡착되는데 필요한 전하가 $210\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이다. 백금의 전기화학적 활성 비표면적은 순환전압전류법 측정을 통해 백금 표면에서 수소의 탈착에 따른 전하량(Q)과 촉매 제조시 사용된 백금촉매의 양과 함께 식 (1)으로 결정하였다⁸⁾.

$$S_P^{electrochem} = \frac{Q(C/\text{cm}^2)/2.1(C/\text{m}^2)}{Pt\text{ loading}(\text{g}/\text{cm}^2)} \quad (1)$$

CV 측정은 25cm^2 의 단위 셀을 이용하여 측정하였다. 작업전극으로 단위 셀의 공기극을 이용하였고 $200\text{ml}/\text{min}$ 의 질소 가스를 가습기를 통하여 공

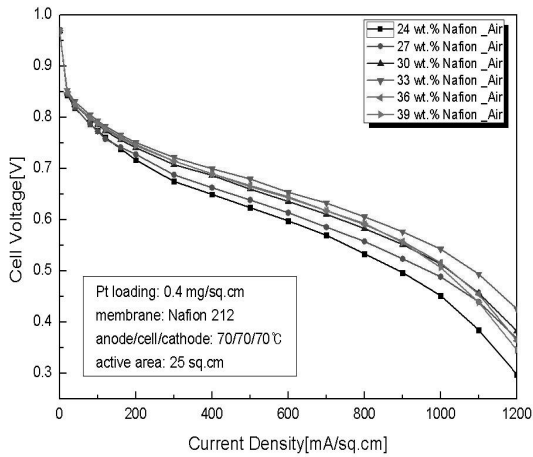


Fig. 4 I-V characteristics of MEAs with various content of nafion ionomer.

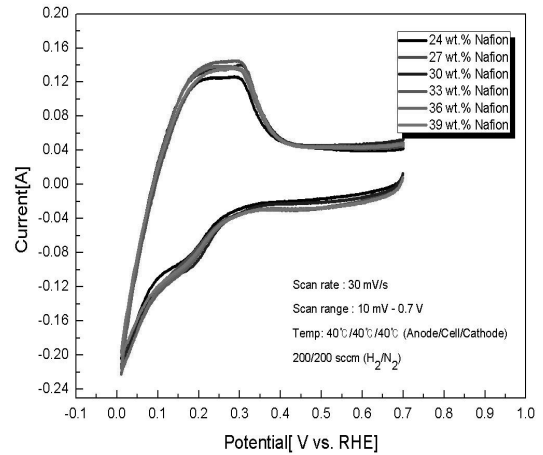


Fig. 5 Cyclic voltammograms for MEAs with various content of Nafion ionomer.

급하여 가스 공급 라인과 단위 셀 내의 남아있는 산소를 완전히 제거하였다. 상대전극과 기준전극으로서는 단위 셀의 연료극을 사용하였고 200ml/min.의 수소가스를 흘려보냈다. 전극의 온도는 40°C로 하고 30mV/s의 주사 속도로, 0.01V-0.7 V(vs. RHE)의 전위 범위에서 전류밀도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

나피온 아이오노머의 양에 따른 단위 셀의 전류-전압 특성을 Fig. 4에 나타내었다. 단위 셀의 최고 성능은 촉매층 내에 33wt.% 나피온 아이오노머가 존재할 때 얻어졌다. 가장 낮은 단위 셀 성능은 24wt.% 나피온 아이오노머에서 측정되었다. 단위 셀의 성능은 나피온 아이오노머의 양이 24wt.%에서 33wt.%로 증가시킴으로써 증가하였다. 나피온 아이오노머의 양을 39wt.%까지 더 증가시키면 성능이 감소하는 결과를 보였다. 그러나 33wt.%에서 39wt.% 나피온 아이오노머를 가지는 단위 셀의 성능은 33 wt.% 나피온 아이오노머를 가지는 전극보다 약간 감소하는 결과를 보였다. 24wt.% 나피온 아이오노머에서 낮은 단위 셀 성능은 낮은 전기화학 활성면적 때문일 것이다. 그리고 39wt.% 나피온 아이오노머에서 단위 셀 성능 감소는 과량의 나피

온 아이오노머가 촉매층 내에서 전기통로 역할을 하는 Pt/C를 덮어 전기전도성을 떨어뜨리고 촉매층의 기공이 막혀 반응에 필요한 반응가스가 반응영역에 쉽게 투과하지 못해 투과성 감소에 의한 물질전달 분극 증가 때문일 것이다.

이와 같은 현상은 Uchida와 그 동료들, Paganin과 그 동료들에 의하여 보고되었다. 그들은 각각 1.0mg/cm² (NFP=33%)와 1.75~2.0mg/cm² (NFP=30~35)에서 최대 성능을 얻었다. 그 저자들은 같은 촉매층을 사용하였으나 다른 종류의 백금 촉매(각각 25wt.%, 10wt.%) 그리고 전극 내에 다른 백금 양(각각 0.5, 0.4mg/cm²)을 사용하였다^{9,10}. Sasikumar와 그 동료들은 전극의 성능이 감소하는 현상을 앞의 저자들과 같은 결론을 내렸지만 촉매층 내에 백금 양에 따라 최적의 나피온 아이오노머의 양도 함께 변한다고 발표하였다¹¹.

Fig. 5는 촉매층 내에 나피온 아이오노머를 24, 27, 30, 33, 36, 39wt.%으로 가지는 전극의 cyclic voltammograms을 나타내었다. 전기화학적 활성비표면적과 백금 이용률은 Fig. 6의 수소탈착피크로부터 계산되었고, 그 결과들을 Table 2에 나타내었다. 백금의 활성비표면적을 계산한 결과 가장 높은 백금의 비표면적은 33wt.% 나피온 아이오노머가 첨가된 전극이었다. 백금의 활성비표면적은 나피온

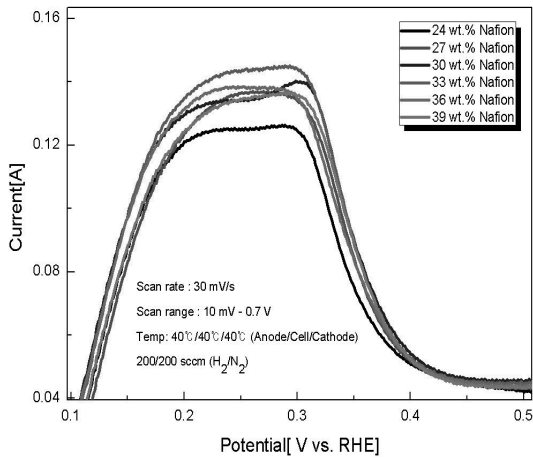


Fig. 6 Desorption peaks of hydrogen for MEAs with various content of Nafion ionomer.

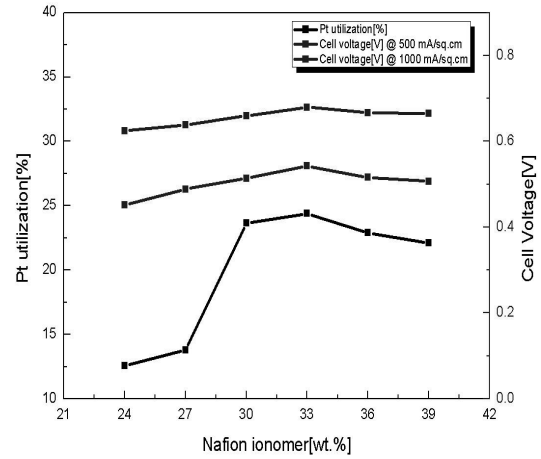


Fig. 7 Effect of Nafion content (wt.%) in catalyst layer on percentage Pt utilization, current-voltage characteristics.

아이오노머의 양을 증가시키에 따라 증가하는 경향을 보이다가 33wt.%를 초과했을 때 다시 감소하는 경향을 보였다. 이것은 전극의 전류-전압 측정결과와 같은 경향을 나타내고 있다. 과량의 나피온 아이오노머에서 백금의 활성비표면적은 감소하는데 이는 과량의 나피온 아이오노머에 의해 전극의 기공률이 감소되어 반응 가스의 물질전달저항이 증가하게 되고 또한 나피온 아이오노머가 백금입자를 감싸게 되어 백금촉매가 반응에 참가하지 못하게 되기 때문인 것으로 보인다. 반면 적은 양의 나피온 아이오노머는 전해질의 역할인 이온전도성을 제공하기에는 부족한 것으로 보인다. 최대값을 얻은 33wt.% 나피온 아이오노머에서 전기화학적 활성비표면적

은 $34.14\text{m}^2/\text{g}$ 이고 백금촉매의 이용률은 24.39%이다.

이러한 실험결과를 K.-H.Kim과 그 동료들과 Ying Song과 그 동료들도 얻었다. 그들은 각각 NFP=33 wt.%에서 백금 이용률 61.42%(ECA=86), NFP=35 wt.%에서 백금 이용률 77.07%(ECA=107.9)를 보였다고 발표하였다. 이러한 수치는 본 논문과 다른 결과를 보여주는데 이는 촉매로 사용된 백금촉매(각각 45.5wt.%, 46.6wt.%)의 종류가 다르기 때문인 것으로 판단된다^{5,12)}.

Table 2 ECA, percentage Pt utilization of MEAs with various content of Nafion ionomer

Nafion ionomer (wt.%)	ECA (m^2/g)	Pt utilization (%)
24	17.62	12.59
27	19.29	13.78
30	33.1	23.64
33	34.14	24.39
36	32.05	22.89
39	30.95	22.11

Fig. 7은 전류-전압 특성과 백금촉매의 이용률의 관계를 나타내었다. 촉매층 내에 나피온 아이오노머 양에 따른 단위 셀의 성능과 백금 이용률의 관계가 Fig. 7에서 보이는 것처럼 서로 연관되어 있다는 것을 확인할 수 있었다. 단위 셀의 성능과 백금 이용률은 나피온 아이오노머의 양이 증가함에 따라 단위 셀의 성능과 백금 이용률이 증가하다가 나피온 아이오노머의 양이 33wt.%를 넘어서면서 다시 감소하는 경향을 보였다. 이것으로 최적 나피온 아이오노머 양은 33wt.%인 것으로 판단된다. 촉매층 내에 33wt.% 나피온 아이오노머가 첨가된 전극은 $500\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 0.68V, $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 0.543V의 전압을 얻었으며 24.39% 백금의 이용률을 보였다.

4. 결 론

나피온 아이오노머가 전극 성능에 미치는 영향을 조사하기 위해서 다른 양의 나피온 아이오노머가 첨가된 촉매잉크를 준비하고 전극을 제작하였다. 각 전극의 나피온 아이오노머의 영향은 순환전압전류법으로 평가하였고 단위 셀의 성능은 수소와 공기를 이용하여 단위 셀 테스트를 통하여 확인하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 단위 셀의 성능 평가에서 나피온 양이 단위 셀 성능에 미치는 영향을 정량적으로 입증할 수 있었으며 촉매층 내의 나피온 아이오노머 양이 촉매무게에 대하여 33wt.%로 하였을 때 최고의 전극성능을 나타내었다.
- 2) 공기극의 촉매층 내의 나피온 양이 전기화학적 활성비표면적과 백금의 이용률에 영향을 끼친다는 것을 순환전압전류법 평가를 통해 확인하였고 공기극의 촉매층 내에 33wt.% 나피온 아이오노머가 포함되었을 때 가장 넓은 전기화학적 활성비표면적과 백금의 이용률을 나타냈다.
- 3) 촉매층 내의 최적 나피온 아이오노머 양은 33 wt.% 나피온 아이오노머이고 이 전극은 500 mA/cm²에서 0.68V, 1000mA/cm²에서 0.543V의 전압을 얻었으며 24.39% 백금의 이용률을 보였다.

후 기

이 연구(논문)은 지식경제부 동남광역경제권 선도산업 육성사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) S. J. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y. W. Rho, Y. T. Kho and T. H. Lee, "Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes", *Electrochimica Acta*, Vol. 43, No. 24, 1998, pp. 3693-3701.
- 2) S. H. Seo and C. S. Lee, "Performance Analysis of Polymer Electrolyte Membrane Fuel cell by

- AC Impedance Measurement", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 20, No. 4, 2009, pp. 283-290.
- 3) S. J. Lee, K. H. Choi, T. H. Lee, W. I. Cho, Y. W. Rho and Y. T. Kho, "Effect of Nafion Impregnation for a Proton Exchange Membrane Fuel Cell", *J. of the Korean Institute of Chemical Engineers*, Vol. 34, No. 2, 1996, pp. 188-193.
- 4) J. P. Shim, T. Y. Oh, H. K. Lee and S. G. Park, "Characteristics and manufacturing proton exchange membrane fuel cell electrode by ion exchange method", *J. of RIEET*, Vol. 2, 1995, pp. 133-791.
- 5) K. H. Kim, H. J. Kim, K. Y. Lee, J. H. Jang, S. Y. Lee, E. Cho, I. H. Oh and T. H. Lim, "Effect of Nafion Gradient In dual catalyst layer on proton exchange membrane fuel cell performance", *Int. J. of Hydrogen Energy*, Vol. 33, 2008, pp. 2783-2789.
- 6) J. K. Lee, H. Y. Ha, S. A. Hong, H. S. Chun, T. W. Lim and I. H. On, "Effect of Preparation Method of Catalytic Layer on the Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", *J. of the Korean Institute of Chemical Engineers*, Vol. 39, No. 1, 2001, pp. 109-115.
- 7) G. SasiKumar, J. W. Ihm and H. Ryu, "Optimum Nafion content in PEM fuel cell electrodes", *Electrochimica Acta*, Vol. 50, 2004, pp. 601-605.
- 8) X. Cheng, B. Yi, M. Han, J. Zhang, Y. Qiao and J. Yu, "Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells", *J. of Power Sources*, Vol. 79, 1999, pp. 75-81.
- 9) M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, A. Ohta, "Investigation of the Microstructure in the Catalyst Layer and Effects Both Perfluorosulfonate Ionomer and PTFE-Loaded Carbon on the Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells", *J. of the Electrochemical Society*. Vol. 142, No. 2, 1995, pp. 4143-4149.

- 10) V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, "Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells", J. of the Applied Electrochemistry, Vol. 26, No. 3, 1996, pp. 297-304.
- 11) G. Sasikumar, J.W. Ihm, H. Ryu, "Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading", J. of the Power Sources, Vol. 132, 2004, pp. 11-17.
- 12) Ying Song, Hui Xu, Yu Wei, H. Russell Kunz, Leonard J. Bonville, James M. Fenton, "Dependence of high-temperature PEM fuel cell performance on Nafion content", J. of Power Sources, Vol. 154, 2006, pp. 138-144.