

고분자 전해질 연료전지의 전극 성능에 미치는 글리세린의 영향

Effect of Glycerin on PEM Fuel Cell Electrode Performance

임재욱, 최대규*, 류호진

한국화학연구원 화학소재부, 전북대학교 신소재공학부

1. 서론

연료전지의 전극 성능은 전극 촉매층의 두께 및 제조 조건등과 밀접한 관련이 있다. 전극 촉매층의 두께는 얇아야 하고 촉매층은 다공성이며 백금 촉매가 고르게 분산되어 있어야 한다. 따라서 연료전지의 전극 촉매층의 제조방법에 따라 전극 특성은 다양하게 관찰된다. 전극 촉매층을 형성하기 위한 방법에는 brushing법, spraying법, 스퍼터링법, screen printing법 등이 사용되어져 왔다. 촉매층 지지 방법 중 screen printing법은 전극 촉매층의 두께를 얇게 할 뿐만 아니라 빠르고 간편하게 제조할 수 있기 때문에 연료전지의 상용화의 측면에서 많은 연구들이 진행되어져 왔다. 스크린 프린팅을 이용하여 전극 촉매층을 제조하는 방법 중에 고분자 전해질 막 위에 전극 촉매층을 지지하는 방법은 direct coating법과 transfer printing법이 있는데, 고분자 전해질 막을 Na⁺ form으로 형성한 후 H⁺ form으로 만들어 주어야 하기 때문에 전극 제조 공정을 복잡하게 한다. 반면, 스크린 프린팅을 원활하게 실시하기 위해서는 점도성이 큰 글리세린과 같은 물질로 점도를 조절하여 전극 촉매층을 구성한다. 그러나 글리세린은 끓는점이 높기 때문에 전극 촉매층 내에서 제거하기가 용이하지 않다.

따라서 본 연구에서는 고분자 전해질 막을 Na⁺ form으로 하지 않고, 직접 고분자 전해질 막 위에 준비된 전극 촉매 슬러리를 코팅하여 전극 제조 공정을 간소화하고, 글리세린이 전극 성능에 미치는 영향을 조사하는데 목적을 두었다. 먼저 촉매 슬러리 내의 글리세린의 양을 변화시킨 다음 전극 측정 횟수에 따른 전극 성능 특성과 전극 성능 측정 전과 측정 후의 전극 내부의 글리세린의 변화를 Thermogravimetric 분석을 통해 알아보았다.

2. 실험방법

본 연구의 전극 제조를 위해 20%Pt/C(E-TEK Division of De Nora North America Inc., USA)인 전극촉매, 발수 처리된 카본페이퍼(GDL 10-H, SGL Carbon Group Technologies Sigracet), 고분자 전해질막으로는 Nafion 115™, 고분자 전해질은 5% Nafion 용액을 사용하였다. 먼저, 고분자 전해질 막 위에 스크린 프린팅을 실시하기 위한 촉매 슬러리는 20%Pt/C, Glycerin, Nafion 용액, water 등을 사용하였으며, 촉매 슬러리의 균일한 분산을 위해 sonication이 실시되었고, 점도 조절은 가열교반을 통해 실시되었다. 전극 촉매층은 촉매 슬러리를 고분자 전해질 막의 한쪽 면 위에서 스크린 프린팅법에 의해 형성되었다. 촉매층이 형성된 고분자 전해질 막은 80℃로 유지된 오븐에서 1시간동안 건조한 후, 동일한 방법으로 반대쪽 면에 형성되었다. MEA 제조를 위해 두 카본 페이퍼 사이에 촉매층이 형성된 고분자

전해질 막을 넣고, 130℃에서 2분동안 90atm으로 hot pressing을 실시하여 전극을 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

고분자 전해질 연료전지에서 스크린 프린팅을 이용한 전극 촉매층 형성에 첨가되는 글리세린은 전극 활성화의 시간이 오래 걸리고 전극 측정 전에 제거하기가 용이하지 않기 때문에 많은 연구들이 진행되어 왔다. 본 연구는 고분자 전해질 막 위에 스크린 프린팅을 실시하여 전극 촉매층을 형성할 때 슬러리 내에 첨가되는 글리세린이 전극에 미치는 영향을 조사하였다.

Fig 1.은 고분자 전해질 막 위에 촉매층이 형성된 전극의 I-V 측정 횟수에 따른 특성과 글리세린의 조성 변화에 의한 I-V 특성을 나타낸 것이다. 고분자 전해질 막 위에 스크린 프린팅을 실시하여 제조한 전극 특성 측정 횟수의 증가에 따라 전극의 성능이 향상되어짐을 알 수 있는데, 글리세린이 전극 내에 첨가되면 전극 촉매의 활성화를 위한 시간이 길어진다. 전극 성능 향상은 카본 페이퍼 위가 아닌 고분자 전해질 막 위에 촉매층이 형성되어 전해질 막과 촉매의 접촉 상태가 양호해지고 스크린 프린팅을 실시하였기 때문에 균일하고 얇은 촉매층이 얻어지기 때문이다. 1회의 특성 평가에서 낮은 성능은 촉매의 활성화가 이루어지지 않았을 뿐만 아니라 전극 내부에서 글리세린이 기체와 이온들의 이동을 방해하기 때문이다. 그러나 전극 측정 횟수가 증가됨에 따른 성능의 향상은 촉매가 활성화되고 전극 내부에서 성능 향상에 기여하지 않는 글리세린이 제거되기 때문이다.

전극 내부의 글리세린 조성에 대한 영향은 Fig 1의 Glycerin 1과 Glycerin 2를 통하여 알 수 있다. Glycerin 1은 20%Pt/C : 5% Nafion solution : Water : Glycerin의 조성비를 1:8:8:8로 하여 촉매 슬러리를 제조한 것이고 Glycerin 2는 1:8:8:16으로 하여 제조한 것이다. 전극 내부에 글리세린의 양이 적을수록 전극 성능이 향상되는 것을 알 수 있다. 그러나 촉매 슬러리 내에 글리세린의 양이 너무 적어지면 스크린 프린팅을 실시하였을 때 좋은 촉매층을 얻기 어려워지게 되므로 촉매 슬러리의 최적화된 조성이 필요하다.

Fig 2.는 전극 특성 평가 전후의 TGA 분석 결과이다. 이것은 전극 특성 평가 전후의 전극 내부의 글리세린의 변화를 알아보기 위한 것으로서 특성 평가 횟수가 증가함에 따라 성능이 증가하는 요인 중에 전극 내부의 글리세린 양의 감소에 있다는 것을 보여준다. 글리세린의 끓는점은 290℃이기 때문에 그 이상의 온도에서 무게 감소가 일어나는 것을 예상할 수 있다. 특성 평가 전의 300℃이하 온도에서 무게 감소는 물, 알콜 등이고 300~400℃의 온도에서의 무게 감소는 글리세린이 무게 감소의 주요 원인임을 알 수 있다. 400℃ 이상에서 무게 감소는 Nafion에서 SOF₂, COF₂, C_xF_y등이 분해되기 때문이다. 특성 평가 후에는 300℃ 이하의 온도에서는 무게 감소가 거의 없는데 이것은 특성 평가 온도가 80℃로 유지되어 그 이하의 끓는점을 가진 물질들이 제거되기 때문이다. 300℃이상에서의 무게 감소는 특성 평가 전의 무게 감소의 원인과 일치한다. 그러나 특성 평가 전후의 300~400℃에서의 무게 감소량이 크게 차이가 나는 것을 알 수 있다. 따라서 특성 평가 후에 전극 내의 글리세린은 완전

히 제거되지 않으나 많은 글리세린이 제거되어 전극 성능 향상에 기여함을 알 수 있다. 전극 내부에서 글리세린의 감소는 80℃의 특성 평가 온도에서 상온의 글리세린보다 점도가 감소하고 유동성이 증가하게 되어 글리세린이 전극 외부로 유출된다고 예상되어진다. 따라서 전극 내부에서 글리세린이 제거되어 전극 촉매층 내부의 물질들이 재배치되고 기체의 흐름이 보다 원활하게 되어 전극 성능 향상에 기여함을 예상할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 스크린 프린팅법을 이용하여 형성된 전극 내부에서 글리세린이 전극 성능에 미치는 영향을 파악하는데 주안점을 두었다. 스크린 프린팅을 이용하여 전극 촉매층 형성하기 위해서는 고점도 용매인 글리세린이 필요하지만 전극 내부에서 글리세린은 전극 성능 향상에 기여하지 않기 때문에 전극 내부에 글리세린이 적을수록 전극 성능이 향상되어짐을 확인할 수 있었다. 전극 슬러리를 제조할 때, 글리세린의 양이 적을수록 전극 성능이 향상되지만 글리세린이 부족하게 되면 고분자 전해질 막 위에 스크린 프린팅을 실시하였을 때 좋은 촉매층을 얻기가 어렵다. 따라서 전극 촉매 슬러리 조성에서 글리세린의 적절한 조절이 전극 성능의 중요 요소임을 알 수 있다.

전극의 활성화를 위해서 많은 전극 측정 횟수를 가지게 한 결과 전극 측정 횟수가 증가함에 따라 전극 성능이 향상이 이루어졌는데, 이것은 전극 내부의 글리세린이 감소하기 때문임을 알 수 있었다. 그러나 10회 이상에서의 전극 성능 향상이 거의 없는 것으로부터 10회 정도에서 전극의 상태가 최적화가 이루어짐을 알 수 있었고 전극 내부에서 글리세린의 감소가 더 이상 이루어지지 않음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Y-G Chun, C-S Kim, D-H Peck and D-R Shin, *J. Power Sources* 71 (1998) 174-178
2. M. S. Wilson, J. A. Valerio and S. Gottesfeld, *Electrochimica Acta*, 40(3), (1995) 355-363
3. S. H. de Almeida and Y. Kawano, *J. Thermal Analysis and Calortmetry*, 58 (1999), 569-577

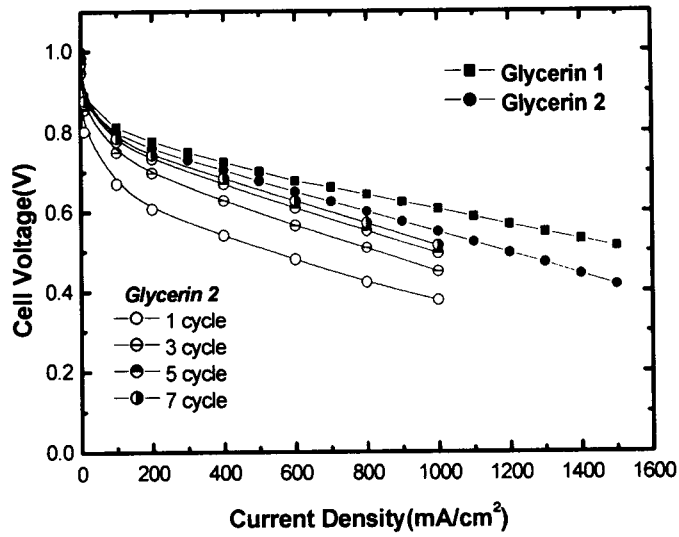


Fig 1. Characteristics evaluation cycle and I-V characteristics of glycerin content change in the catalyst slurry

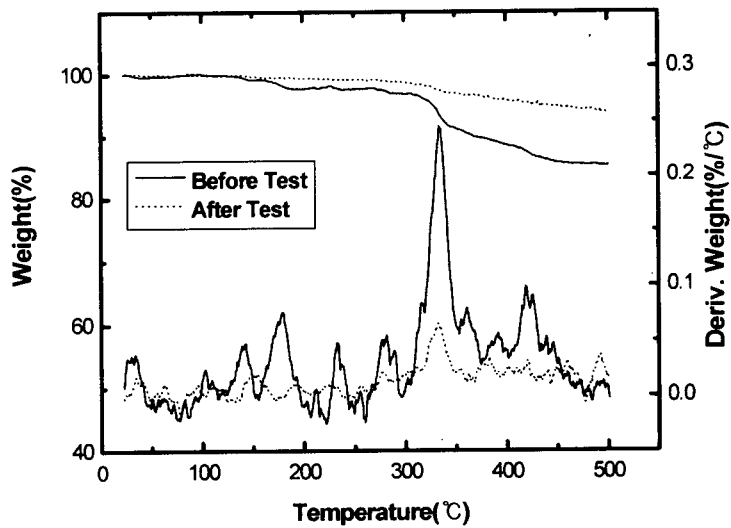


Fig 2. TGA analysis of behind and front electrode characteristic evaluation.