

# 친수성 SiO<sub>2</sub> 입자 첨가를 통한 PEMFC용 MEA의 물관리 능력 향상 Enhancement of Water Management of PEMFC MEA by Addition of Hydrophilic SiO<sub>2</sub> Particles

정운호, 박기태, 박은희, 김성현  
고려대학교 화공생명공학과

## 1. 서론

PEMFC는 높은 에너지 밀도를 가지며 작동온도가 낮고 공해물질의 배출이 없다는 장점으로 인해 많은 연구가 수행되고 있다. 수송용, 정지형, 소형 전자기기용으로 응용이 가능하며 일부는 상용화되어 시제품으로 판매되고 있다. 핵심구성요소인 촉매, membrane, GDL 등에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있으며 PEMFC의 가장 중요한 운전요소중의 하나인 저가습 및 무가습 운전을 위한 연구가 진행되고 있다. Shanhai Ge 등은 cathode 내부에 물을 흡수할 수 있는 polyvinyl alcohol sponge를 이용하여 공급가스를 가습하고 내부에 발생되는 과잉의 물을 흡수하여 내부적으로 가습이 가능한 시스템을 제안하였다[3]. GDL의 구조 변화를 통하여 저가습 운전에서의 성능향상이 가능하였으며[4] 최근에는 membrane 내부에 촉매입자를 첨가하여 cathode와 anode에서 투과된 H<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>로부터 물을 생성함으로써 membrane에 물을 공급하는 self-humidifying membrane에 관한 연구가 이루어지고 있다[5-8]. 또한 SiO<sub>2</sub> 등의 친수성 입자를 첨가하여 membrane의 물 흡수능력이 향상되는 결과가 보고되고 있다[9-11].

본 연구에서는 촉매층의 제조시 친수성 SiO<sub>2</sub> 입자를 첨가하여 촉매층의 젖음성을 증가시키고 이에 따른 전지성능의 변화를 측정하였다. Cathode 및 anode 촉매층에서의 젖음성 변화에 대하여 각각의 가습온도를 변화를 통하여 전지성능에 미치는 영향을 알아보았다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 MEA 제조

40wt.% Pt/C, Nafion solution, isopropyl alcohol (IPA)을 혼합하여 catalyst ink를 제조한다. Spraying 방법을 통하여 Nafion 112 membrane에 균일하게 분사한다. Pt loading량은 0.4mg/cm<sup>2</sup>, 전극면적은 25cm<sup>2</sup>(5x5cm)이다. 제조된 MEA는 50℃ 공기분위기에서 3시간 건조시킨 후 10Mpa의 압력으로 2분간 가압하였다. 그리고 gas diffusion layer로는 carbon paper(GDL 10BC, SGL)를 사용하였다. SiO<sub>2</sub>(fumed silica, 7nm, Aldrich)가 첨가된 MEA를 제조할 경우에는 SiO<sub>2</sub>를 IPA에 혼합한 후 10분간 초음파분산을 하였으며 이후의 제조공정은 SiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 MEA와 동일하다.

제조된 MEA 각각의 조성을 Table 1에 나타내었다. ('SC20'은 Pt/C의 중량을 기준으로

20%의 SiO<sub>2</sub>가 cathode에 첨가되었음을 의미하며, 'SA20'은 20%의 SiO<sub>2</sub>가 anode에 첨가되었음을 의미한다.)

Table 1  
Compositions of MEAs

MEA	Weight fraction based on Pt/C			SiO <sub>2</sub> Addition to
	Pt/C	SiO <sub>2</sub>	Nafion <sup>®</sup> ionomer	
S0	1	0	0.33	none
SC20	1	0.2	0.4	cathode
SC40	1	0.4	0.47	cathode
SA20	1	0.2	0.4	anode
SA40	1	0.4	0.47	anode
SA60	1	0.6	0.53	anode

## 2.2. 촉매층의 접촉각 측정

접촉각 측정에 사용된 촉매층은 Nafion membrane 대신 알루미늄 foil위에 catalyst ink를 분사 후 제조하였다. Pt loading량, 건조조건 및 가압조건은 MEA의 경우와 동일하도록 하였다. 접촉각 측정은 sessile drop 방법을 사용하였으며 상온에서 측정하였다.

## 2.3. I-V curve 측정

제조된 MEA는 H<sub>2</sub>/Air 조건에서 운전되었으며 전지의 온도는 70℃, 압력은 상압을 유지하였다. 공급가스는 전류값에 비례하도록 조절하였으며 cathode와 anode에 공급되는 가스의 양론비가 각각 1:3, 1:1.5에 해당하도록 과잉으로 공급하였다. Bubbler type의 가습기를 사용하여 공급가스의 상대습도를 조절하였다. 가습기의 온도는 70, 65, 58, 50, 37℃로 조절하였으며 이때의 상대습도는 각각의 온도에서의 포화수증기압을 기준으로 계산할 경우 100, 80, 60, 40, 20%에 해당한다. 0%의 상대습도를 적용하기 위해서 가습기를 통과하지 않는 건조가스를 사용하였다. (가습정도를 나타내기 위하여 포화수증기압을 기준으로 계산한 상대습도를 사용하였다.)

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. MEA의 접촉각 측정

각각의 MEA에 대해 측정된 접촉각을 Fig. 1에 나타내었다. SiO<sub>2</sub>가 첨가된 촉매층의 경우 SiO<sub>2</sub>의 농도가 높아질수록 접촉각은 작아지는 경향을 나타낸다. 접촉각이 작아지는 것을 통하여 촉매층의 젖음성이 향상되었음을 알 수 있다.

### 3.2. Cathode에서의 SiO<sub>2</sub> 첨가에 따른 영향

Fig. 2에 나타낸 바와 같이 cathode 공급가스의 경우 상대습도 100%에서 'flooding' 현상이 나타난다. 'Flooding'현상이란 cathode 내부에서 과잉의 물이 존재함으로써 응축되어 O<sub>2</sub>의 물질이동을 저해하는 것을 의미한다. 따라서 cathode 공급가스의 상대습도가 80%인 경우 고전류영역에서 상대습도 100%의 조건보다 우수한 성능을 보여준다.

Fig. 3에는 cathode 및 anode 상대습도 100%인 경우 SiO<sub>2</sub> 첨가에 따른 전지성능 변화를 보여준다. 'SC40'의 경우 'S0'보다 전압강하가 급격하게 나타나며 이러한 현상은 'flooding'에 기인한다. SiO<sub>2</sub>의 농도가 높을수록 전압강하가 심하게 나타나며 cathode 촉매층의 젖음성 변화로 인해 촉매층 내부에서의 flooding현상이 원인으로 예상된다. Cathode 촉매층의 젖음성 증가는 'flooding'을 유발하여 전지성능을 저하시키지만 SiO<sub>2</sub>첨가에 따른 영향을 나타내고 있다.

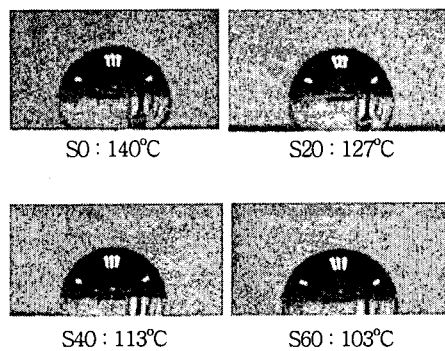


Fig. 1. Contact angles of MEAs measured by water droplet.

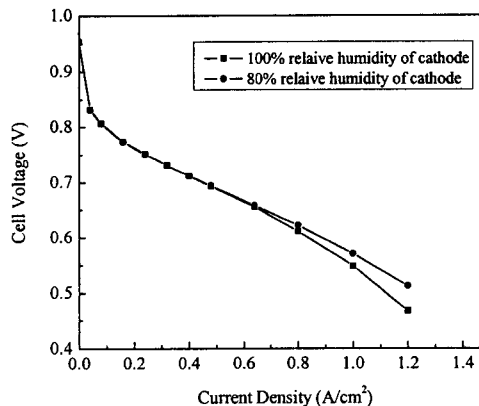


Fig. 2. Polarization curves of MEA 'S0' at 100% relative humidity of anode.

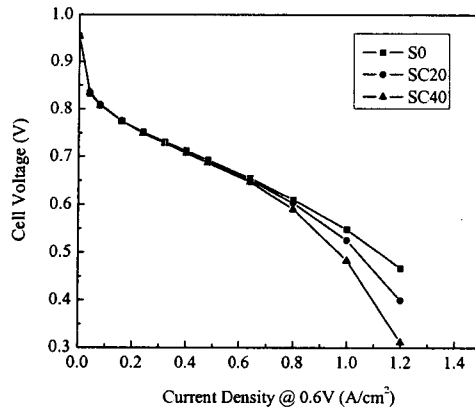


Fig. 3. Polarization curves of MEAs at 100% relative humidity of anode and cathode.

### 3.2. Cathode에서의 SiO<sub>2</sub> 첨가에 따른 영향

Anode 가습조건에 따른 전지성능 변화를 Fig. 4에 나타내었으며 0.6V에서의 전류밀도 값을 비교하였다. 각각의 MEA는 anode 상대습도가 낮아질수록 전류밀도 값이 낮아지지만 SiO<sub>2</sub>가 첨가될 경우 성능저하가 크지 않음을 보여준다. 'SA60'의 경우 SiO<sub>2</sub>첨가량이 많음에도 불구하고 낮은 성능을 나타내고 있는데 과도한 SiO<sub>2</sub> 첨가로 인해 촉매와 공급가스의 접촉이 좋지 않기 때문으로 예상된다. 'SA40', 'SA20'의 경우 상대습도 0%에서의 성능이 상대습도 100%의 성능과 비교하여 각각 93%, 90%를 유지하였다. 이에 비해 'S0'의 경우 같은 조건에서 85%만을 유지하였다. 따라서 SiO<sub>2</sub>첨가로 인해 anode 촉매층의 가습정도가

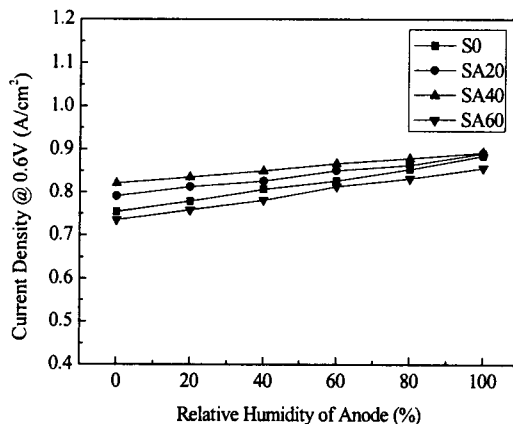


Fig. 4. Current density @ 0.6V at various relative humidity of anode.

향상되었음을 알 수 있다. 하지만 외부가습에 의한 효과 이외에도 cathode로부터의 back diffusion을 통한 물 공급도 증가되었을 것으로 추정된다. 외부가습의 효과에 의한 영향만을 고려한다면 anode 상대습도 0%에서는 SiO<sub>2</sub>첨가에 관계없이 동일한 성능을 나타내어야 하기 때문이다. Fig. 5에서 back diffusion에 의한 영향을 확인하였다. 'SA40'의 경우 SiO<sub>2</sub>가

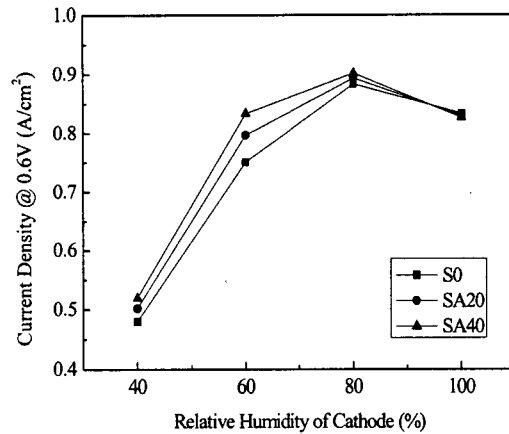


Fig. 5. Current density @ 0.6V at various relative humidity of cathode.

anode 촉매층에 포함되어 있지만 cathode 상대습도 변화에 대하여 'S0'보다 높은 성능을 나타내었다. Cathode의 상대습도가 낮아질 경우 anode로 back diffusion에 의해 이동할 수 있는 물의 양도 줄어든다. Anode 촉매층의 젖음성이 증가된 'SA20', 'SA40'의 경우 'S0'보다 물의 흡수가 용이하여 anode 상대습도 40, 60%의 조건에서 전극성능이 향상되었다.

#### 4. 결론

친수성  $\text{SiO}_2$  입자는 isopropyl alcohol에 쉽게 분산되며  $\text{SiO}_2$ 가 촉매층에 첨가된 MEA의 제조가 가능하였다.  $\text{SiO}_2$ 의 첨가에 따른 촉매층의 젖음성 변화는 sessile drop 방법에 의한 접촉각 측정을 통하여 알아보았으며  $\text{SiO}_2$ 의 농도가 높을수록 젖음성이 향상되었다.  $\text{SiO}_2$ 가 첨가된 cathode 촉매층의 경우 젖음성 증가에 의한 영향으로서 flooding 현상이 심화되어 나타났다. Anode 촉매층에 첨가된  $\text{SiO}_2$ 는 외부가습 및 back diffusion을 통한 물의 이동을 원활하게 하여 낮은 anode, cathode 상대습도에서 전지성능 저하가 감소되었다.

## References

- [1] Thomas A. Zawodzinski, Jr., Thomas E. Springer, Francisco Uribe and Shimshon Gottesfeld, *Solid State Ionics* 60 (1993) 199.
- [2] Marcella Cappadonia, J. Wilhelm Erning, Seyedeh M. Saberi Niaki and Ulrich Stimming, *Solid State Ionics* 77 (1995) 65.
- [3] Shanhai Ge, Xuguang Li and I.-Ming Hsing, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1909.
- [4] Minkmas V. Williams, H. Russell Kunz and James M. Fenton, 145 (2004) 122.
- [5] M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori, P. Stonehart, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3847.
- [6] M. Watanabe, H. Uchida, M. Emori, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1137.
- [7] Sang-Hee Kwak, Tae-Hyun Yang, Chang-Soo Kim and Ki Hyun Yoon, *J. Power Sources* 118 (2003) 200.
- [8] Fuqiang Liu, Baolian Yi, Danmin Xing, Jingrong Yu, Zhongjun Hou and Yongzhu Fu, 124 (2003) 81.
- [9] P. L. Antonucci, A. S. Aricò, P. Cretì, E. Ramunni and V. Antonucci, *Solid State Ionics* 125 (1999) 431.
- [10] K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A256.
- [11] Zhi-Gang Shao, Prabhuram Joghee and I-Ming Hsing, *J. Memb. Sci.* 229 (2004) 43.