

촉매조성이 PEM용 연료전지의 전극특성에 미치는 영향

임재욱 · 최대규* · 류호진

한국화학연구원, *전북대학교 신소재공학부

Influence of the Catalyst Composition on Electrode Performance for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

Jae Wook Ihm, Dae-Kue Choi* and Hojin Ryu

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

*Department of Advanced Materials Engineering, Chonbuk University

초 록: 본 연구는 고분자 전해질 연료전지에 이용하기 위한 membrane electrode assembly를 제조하는데 있어서 핵심소재인 고성능 전극촉매를 개발하기 위한 것이다. 전극 성능에 영향을 미치는 촉매 조성물 중 Nafion 용액과 백금 함침량을 변화시켜 I-V 특성을 측정하였다. 또한, 연료전지의 운전조건 중 단위전지의 온도에 따른 전극 성능의 변화를 관찰하였다. Nafion 용액이 5 wt%, 백금 함침량이 0.5 mg/cm²의 조성이 될 때, 전극 성능이 가장 우수하였다. Nafion 용액의 함량이 증가할수록 전극 성능은 저하하였다. 또한, 단위전지는 온도가 80°C가 되었을 때, I-V 특성이 가장 우수함을 알 수 있었다. 저전류밀도에서의 성능차이는 거의 없으나, 고전류밀도에서는 온도가 상승됨에 따라 전압값이 향상됨을 알 수 있었다.

Abstract: In this study, high performance electrode catalyst was developed in fabrication of membrane electrode assembly for PEMFCs(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells). The I-V characteristics were measured to evaluate the influence of Nafion solution and Pt loading amount in the catalyst composition. The electrode characteristics were also investigated with respect to temperature change. The electrode performance was optimized at Nafion 5 wt% and 0.5 mg Pt/cm² content. The increase in the concentration of Nafion solution resulted in the decrease in electrode performance. At 80°C of unit cell, I-V characteristics excelled those obtained at lower temperature. There was no difference in performance at low current density, but the improvement of voltage value in higher temperature could be found at high current density.

Key Words: Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Electrocatalyst, Nafion

1. 서 론

연료전지 개발을 위해서 전극개발, 전해질 개발, 적층기술, 냉각기술, 공급계통에 관한 문제들을 해결하는 것이 중요한데, 그 중에서 전극개발에 관한 기술이 연료전지의 경제성을 크게 좌우하는 인자로서 주로 전극의 촉매를 효과적으로 담지하려는 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁾. 따라서 촉매 슬러리의 적절한 제조를 통해 백금 촉매의 이용률을 높이기 위한 연구가 진행되고 있다. 또한, 물질전달과 저항 과정

압 영역에서 높은 전류밀도를 얻기 위해 전극 촉매층을 얇게 해야 하며, 기체 확산층의 두께, 기공도, 소수성을 최적화해야 할 필요가 있다고 한다. 전극 성능을 높이기 위해서는 함침된 Nafion 용액과 PTFE의 양, 열간 가압(hot pressing)의 조건, 작동온도, 압력, 가습온도와 반응가스의 유량이 최적화를 이루어야 한다는 보고들이 있다²⁻⁵⁾.

다공성 전극의 이온 전도체인 Nafion 용액의 함침량이 증가할수록 전도도가 증가하게 되고, 반응영역이 확대되어 촉매의 이용률이 증가되어진다. 그러나

Nafion 용액이 과다하게 함침되면 전극의 기공들 내부의 두께를 증가시키게 되어 flooding 현상을 일으키거나 활성면에 반응가스의 접근을 방해하게 되어 물질 이동에 문제가 생기게 될 뿐만 아니라 Nafion이 고분자 전해질 막보다 이온의 저항이 높게 된다는 연구 결과들이 있다^{6,7)}.

1980년대 중반까지 고분자 전해질 연료전지의 전극 단위 면적당 백금량은 4 mg/cm^2 이었으나 박막(thin film)법에 의하여 0.4 mg/cm^2 까지 줄이기 시작한 후, 현재 막표면에 백금을 직접 코팅하여 백금량을 0.1 mg/cm^2 까지 감소시킨 연구가 있다⁸⁾. 이와 같은 백금량의 감소는 전극 제조시 백금을 잘 분산시켜 활성 면적을 늘리고, 반응기체의 통과 확보 및 전극과 전해질 사이의 접촉 저항을 줄임으로 가능해졌다. 백금 함침량을 줄이고 높은 성능을 얻기 위해서 전극에 활성면적을 구성하는데, 이것은 다공성 전극층으로서 카본 입자와 PTFE(polytetrafluoroethylene)로 이루어진 기체 확산층, 주로 Pt/C와 Nafion으로 이루어지는 전극 촉매층으로 이루어지게 하였다⁹⁾.

본 연구에서는 활성면적을 최대로 하기 위해 촉매 조성 중에 Nafion 용액의 함침량 변화(5~20 wt%)와 백금 함침량의 변화에 따른 전극 성능의 변화를 조사하였다. 또한, 단위전지의 가습온도에 따른 전극 성능의 변화를 측정하였다.

2. 실험방법

본 연구는 고분자 전해질 연료전지에 이용하기 위해 필요한 MEA(membrane electrode assembly)를 제조하는 데 있어서 핵심소재인 고성능 전극촉매를 개발하는 것이다. 이때, I-V(전류-전압) 특성에 영향을 주는 전극 촉매의 종류와 양, 전극 지지체의 종류, 촉매 슬러리 조성, 제조공정 조건 등을 변화시켜 MEA에 사용하기 위한 촉매조성을 알아보았다. MEA의 촉매 잉크 제조를 위해 20%Pt/C(E-TEK Division of De Nora North America Inc., USA)인 촉매를 이용하였고, 전극 지지체로는 발수처리된 카본페이퍼(GDL 10-H, SGL Carbon Group Technologies Sigracet), 고분자 전해질 막으로는 NafionTM 115, 고분자 전해질은 5 wt% Nafion 용액(Du Pont Inc., USA)을 사용하였다.

Fig. 1은 전극 촉매의 I-V 측정을 하기 위한 고분자 전해질 연료전지 반응의 개략도이다. 반응면적이 5 cm^2 인 전극에 음극쪽으로 수소가 흐르고 양극쪽으로 산소를 흐르게 한 유로 사이에 MEA를 넣어 단위전지를 구성한다. 이때, 고분자막이 전도성을 유지

하기 위해 가습기를 통해 가습된 반응가스가 적절한 수분을 유지하게 하여 단위전지 내의 유로를 따라 흐르게 한다. 또 단위 전지 내부의 압력을 일정하게 유지하기 위해 배압조절기를 사용하여 MEA의 I-V 특성을 측정하였다.

Fig. 2는 MEA 제조를 위한 고분자 막의 전처리와 촉매 슬러리의 제조공정을 나타낸 것이다. 고분자 전해질 막의 전처리를 위해 70°C 로 유지된 과산화수소

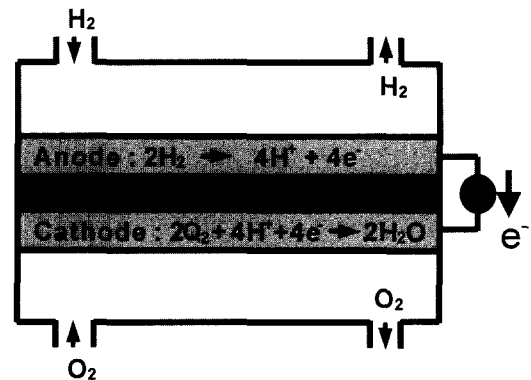


Fig. 1. Schematic basic principle for I-V performance in PEMFC.

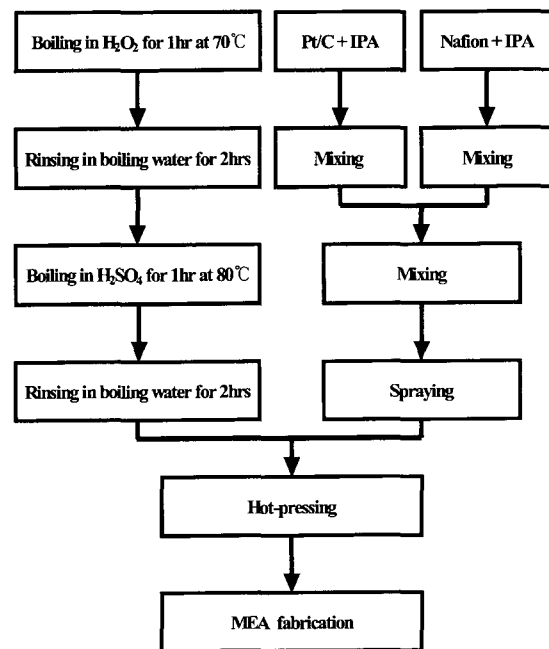


Fig. 2. Manufacturing process of catalyst slurry and pre-treatment of polymer membrane for MEA fabrication.

중에서 1시간동안 유지하여 산화된 유기불순물을 제거하고, 100°C로 끓는 물에서 1시간 동안 유지하여 불순물을 제거하였다. 금속 불순물을 제거하기 위해 0.5 M 황산을 80°C에서 1시간 유지한 후, 다시 끓는 물을 사용해 불순물을 제거하였다. Nafion 용액의 함침량을 변화시켜 전극 촉매를 제조하기 위해 20 %Pt/C(E-TEK)와 IPA(Isopropyl Alcohol)을 적당량 혼합한 후, 각각 30분씩 교반과 초음파처리(sonication)를 실행하여 20%Pt/C가 균일하게 섞이게 한다. Nafion과 IPA 용액을 위와 동일한 방법으로 혼합한 후, 위에 제조된 용액과 혼합하여 촉매 슬러리를 완성하였다. Nafion 용액의 함량 변화에 따른 I-V 특성을 측정하기 위해 위의 촉매 슬러리 제조과정에서 Nafion 용액의 함량을 전체 촉매 슬러리의 양에 대하여 5~20 wt%까지 변화시켰다. 이와 같이 제조한 촉매 슬러리는 스프레이법으로 발수처리된 카본페이퍼 위에 백금을 0.5 mg/cm²로 일정하게 함침시켜 전극 촉매층을 형성하였다. 전극 촉매층의 용매를 제거하기 위해 80°C로 유지된 오븐에서 30분간 유지시킨 다음, 이온 전도성과 활성면적의 증대를 위해 함침된 전극 촉매층 위에 Nafion과 IPA가 1:2의 비율로 섞인 용액을 균일하게 함침시켰다. MEA 제조를 위해 전극 촉매층이 형성된 두 카본페이퍼 사이에 고분자 전해질 막(NafionTM 115)를 넣고, 140°C에서 2분 동안 1500 kg/cm²으로 열간 가압하여 I-V 특성을 측정하였다.

한편, 카본페이퍼에 코팅된 전극 촉매층의 분포와 형성된 전극 촉매층의 두께를 알아보기 위해 SEM을 사용하여 관찰하였고, 촉매 슬러리내의 백금의 분포와 그 크기를 알아보기 위해 TEM을 사용하여 관찰하였다.

전극 촉매인 백금 함침량 변화에 따른 전극 특성을 알아보기 위하여 위와 같은 방법의 실험 조건에 5wt% Nafion 용액을 사용하였다. 수소가 흐르는 음극에는 0.2 mg Pt/cm²로 전극 촉매층의 백금량을 일정하게 함침시키고, 산소가 흐르는 양극에는 0.2~0.6 mg/cm²로 변화시켜 전극 촉매층 형성시 백금의 함침량의 변화에 따른 I-V 특성을 측정하였다. 고분자 전해질 연료전지의 MEA 측정시, 운전조건 중 수소쪽은 90°C, 산소쪽은 85°C로 가습하였다. 수소와 산소의 유량은 2:1의 비로 하고 일정한 압력을 유지하여 전극 성능을 측정하였다. 고분자 전해질 연료전지의 운전조건 중 단위전지 내의 온도를 60, 70, 80°C로 고정하고, 가습온도는 단위전지의 온도에 대하여 수소쪽은 10°C, 산소쪽은 5°C 높게 유지하여 I-V 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 Nafion의 조성 분포의 변화에 따른 단위전지의 I-V 특성을 나타낸 것이다. Nafion 용액을 각각 5~20 wt%까지의 조성 변화를 시켜 전극 촉매층을 형성하였다. 이때 전극 촉매층의 백금 함침량은 0.5 mg/cm²로 일정하게 유지하여 전극 특성을 측정하였다. Fig. 3에서 알 수 있듯이, 측정된 전극의 성능은 5wt% Nafion일 때 가장 우수한 특성을 나타내는데, 전류밀도가 500 mA/cm²일 때, 1 atm에서 0.64 V, 2 atm에서 0.67V를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그러나 Nafion 용액의 함량이 증가하게 되면 전극 성능은 오히려 저하하는 것으로 나타난다. 5 wt% Nafion일 때 전극 특성이 향상되는 것은 Nafion이 다공성 전극 표면과 내부로 침투하여 활성면적이 확대되어 촉매의 유효 표면적의 증가와 이온 전도성의 향상으로 촉매의 이용률이 증가하고, 원활한 수소 이온의 이동으로 인해 단위전지의 전극 성능이 향상되었기 때문이다. Nafion 함침량 5 wt% 이상의 조성분포에서 전극성능의 저하는 Nafion의 함침량이 백금 촉매의 함침량에 비해 과다하게 많아져 백금 촉매의 이용률을 감소시키고, Nafion이 전극의 기체통로를 막아 반응기체의 확산을 방해하기 때문인데, 높은 교환전류밀도를 갖는 촉매의 사용과 사용 촉매의 활성 면적을 최대한으로 함으로써 활성화 과전압을 줄일 수 있다고 한다⁷⁾. 따라서 전극 제조시 활성 면적 증대를 위해 Nafion 용액의 적절한 함침량은 전극 특성에서 중요한 영향을 미치는 인자이다.

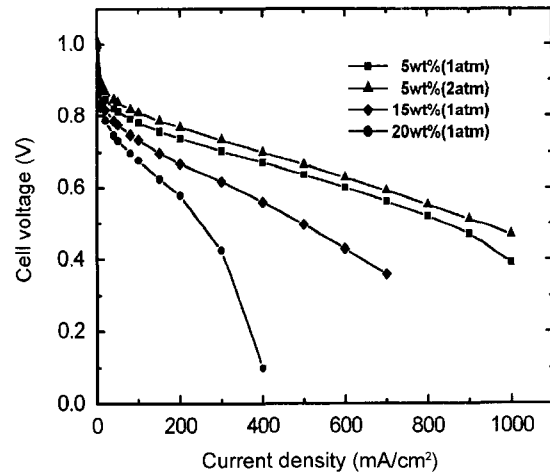


Fig. 3. I-V characteristics of unit cell with the Nafion concentration.

Fig. 4는 카본페이퍼 위에 백금이 0.4 mg/cm^2 로 코팅된 전극 촉매층의 표면을 관찰한 SEM 사진을 나타낸 것이다. 전극 촉매층 형성을 위해 촉매 슬러리를 카본페이퍼 위에 코팅한 후, 입자들의 분포 상태를 관찰하였다. 그 결과, 전극 표면은 다공성 상태의 전극 촉매층을 형성하고 있음을 알 수 있었다. 따라서, 비표면적이 증가하여 전극 촉매층의 활성화를 촉진시키고, 다공성 전극 내로 반응기체의 이동이 증가하여 고분자 전해질 막을 통한 수소이온의 이동이 증가하여 전극 성능이 증가할 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 발수처리된 카본페이퍼 위에 코팅된 전극 촉매층과 기체 확산층의 두께를 알아보기 위해 SEM을 이용하여 관찰한 것이다. 테프론으로 발수 처리된 카본페이퍼는 발수성과 결합 특성을 가지기 때문에, 고분자 전해질 연료전지용 MEA에서는 주로 카본 페

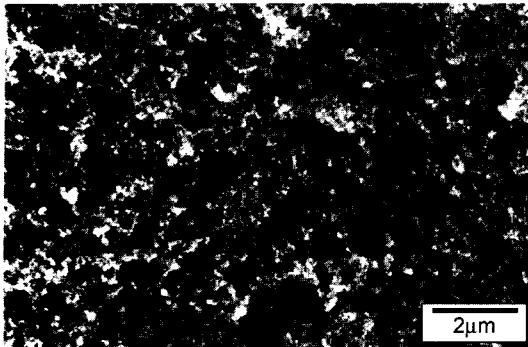


Fig. 4. SEM image of surface of electrode catalyst layer on carbon paper. (0.4 mg Pt/cm^2).

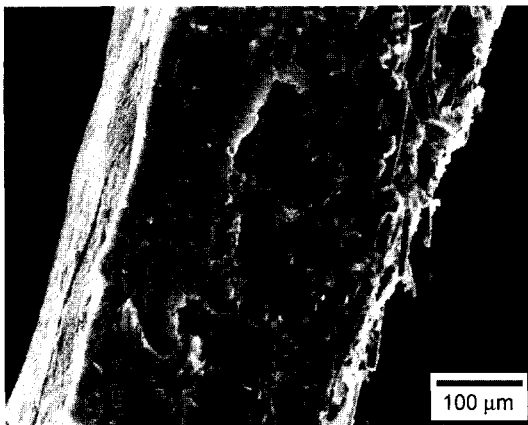


Fig. 5. Cross-sectional SEM image of coated carbon paper. (0.4 mg Pt/cm^2).

이퍼위에 카본과 테프론을 혼합하여 기체 확산층을 형성하는데 사용된다. 그리고 전극 촉매층을 형성하기 위해 여러 용매와 카본, 테프론 등을 혼합하여 사용 전극 촉매층을 형성하는데, 발수성의 원인으로 물의 제거가 용이해져 전극내의 기체 확산 저항의 감소를 가져와 반응가스의 농도와 활성면적의 증가로 인해 전극 성능이 향상된다고 생각되어진다. 또한, 테프론이 결합 특성을 가지고 있기 때문에 백금, 카본, Nafion 등을 유기적으로 결합시켜 전극 성능이 향상된다고 생각되어진다²⁾. 본 실험에서는 기체 확산층을 테프론으로 발수처리된 카본페이퍼를 사용하였다. 전극 촉매층이 형성된 카본페이퍼의 전체 두께는 $400 \mu\text{m}$ 정도이고, 테프론으로 발수처리된 카본페이퍼의 기체 확산층은 $100 \mu\text{m}$ 정도로 확인하였다. 스프레이법을 이용하여 코팅한 전극 촉매층은 비교적 일정한 두께로 약 $65 \mu\text{m}$ 로 확인되었다. 일반적으로 전극 촉매층의 두께가 얇을수록 MEA 내에서의 수소이온의 이동과 이온전도성이 향상되어 전극의 성능이 향상되는 것으로 알려져 있는데, MEA를 제조할 때 전극 촉매층과 고분자 전해질 막의 전체 두께는 $100 \mu\text{m}$ 이하인 것이 적당하다고 한다²⁾.

본 실험에서 MEA 제조시 열간 가압을 실시하기 때문에 촉매층과 고분자 전해질 막의 두께 감소가 이루어져 $100 \mu\text{m}$ 이하의 두께를 얻을 수 있었다. 또한, 기체 확산층을 살펴보면 두께가 일정하지 않고 균일하게 채워지지 않음으로 인해 전극 촉매층의 형성이

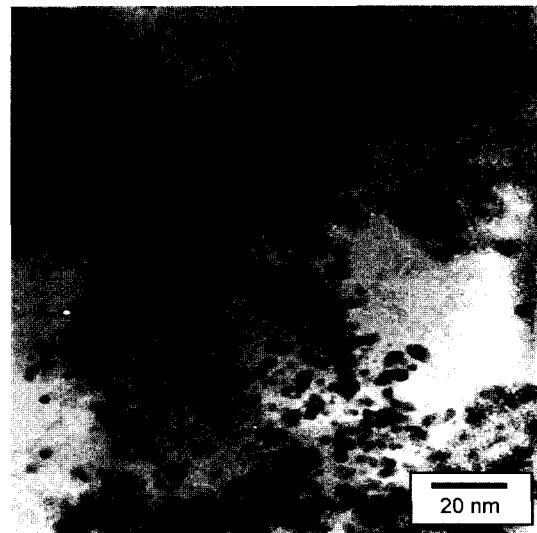


Fig. 6. TEM image of distribution of Pt particles in fabricated catalyst slurry.

아주 우수하더라도 발수처리된 카본페이퍼의 기체 확산층에서 물의 제거를 제대로 수행하는데 어려움이 있다. 따라서, 하나의 전극 내에서 발수처리가 되는 지역과 발수처리가 제대로 되지 않는 지역으로 나뉘어져 전극 성능의 불균형을 초래 할 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 6은 20% Pt/C와 IPA, Nafion 용액을 일정량 섞어 제조한 촉매 슬러리를 TEM을 사용하여 백금 입자들의 분포를 관찰한 것이다. 전극 촉매 슬러리 내에서의 백금 입자들은 주로 10 nm 이하의 입경을 가지고 있음을 알 수 있었다. 그러나 백금 입자들의 분포상태가 일정하지 않은데, 이는 입자들의 분포가 슬러리 상태이기 때문에 나타나는 결과라 생각되어진다. 따라서 촉매 슬러리가 전극 촉매층에 코팅되지 않은 상태이기 때문에 촉매 슬러리 내에서의 백금 입자의 크기, 형태, 분포 상태만을 알 수 있었다.

Fig. 7는 카본페이퍼 위에 함침된 백금량의 변화에 따른 I-V 특성 변화를 나타낸 것이다. 백금의 함침량이 증가할수록 전극의 성능이 증가되어 0.5 mg/cm²일 때, 최대의 전극 성능을 나타내었다. 이것은 백금 촉매의 양이 증가하면서 카본페이퍼 표면과 반응기체 사이의 활성면적이 증가하여 전극 성능이 좋아지기 때문이라 고려된다. 백금 함침량이 0.2~0.4 mg/cm²인 경우 백금촉매가 Nafion으로 과다하게 둘러싸여 활성면적이 감소하게 되고, 백금의 함침량이 0.6 mg/cm²일 때는 전하의 이동을 위한 전도성 물질인 Nafion 용액의 양이 백금 함침량에 비해 적게되어 전극 성능

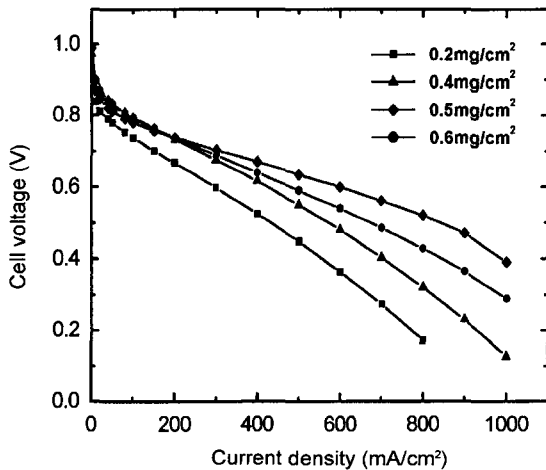


Fig. 7. I-V characteristics with the amount of penetrated Pt on carbon paper (2 atm).

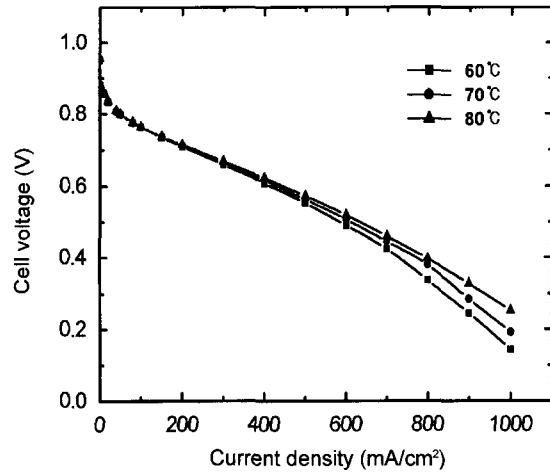


Fig. 8. I-V characteristics of unit cell of the MEA of 0.3 mg Pt/cm² with temperature.

이 저하됨을 알 수 있었는데, 백금 함침량 또한 MEA의 성능을 좌우하는 중요한 인자이며 Nafion 용액과의 적절한 조절이 전극 촉매의 성능에 영향을 미침을 알 수 있었다.

Fig. 8은 백금 함침량이 0.3 mg/cm²인 MEA를 사용한 단위전지에서 셀온도 변화에 따른 I-V 특성을 나타낸 것이다. 고분자 전해질 연료전지의 단위전지에서의 반응은 전극 지지체와 기체 확산층으로 가습된 반응가스가 고분자 전해질 막과의 접촉을 통해 음극에서 생성된 수소이온이 전기화학반응을 통해 전기를 발생한다. 이 반응으로 인해 생성된 물은 양극쪽으로 나가게 된다. 이때, 수소이온의 반응을 촉진시키기 위해서는 고분자 막이 적절한 수분을 함유하여 수화가 이루어지게 해야 한다. 그러나 과잉의 수분은 반응물의 통로를 방해하여 전극 성능을 저하시키는 요인이 된다. 따라서, 단위전지와 가습온도를 적절하게 유지함으로써 전극 성능을 향상시킬 수 있다. 본 실험에서는 단위전지의 온도를 각각 60, 70, 80°C로 변화시키고, 가습온도는 단위전지 각각의 온도에 대하여 음극쪽은 10°C, 양극쪽은 5°C 높게 유지하여 I-V 특성을 측정하였다. 낮은 전류밀도에서의 전압값은 단위전지의 온도의 변화에 영향을 거의 받지 않으나, 전류밀도가 높아질수록 전압값의 차이가 나타남을 알 수 있었다. 따라서 단위전지의 온도가 80°C일 때 가장 우수한 전극 성능을 나타내는데, 이는 온도가 증가함에 따라 반응성이 향상되기 때문이라 생각되어진다.

4. 결 론

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지의 촉매조성과 단위전지의 온도 변화에 따른 I-V 특성을 고찰하였다. 즉, Nafion 용액과 백금 함침량의 변화와 단위전지의 온도 변화에 따른 전극 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Nafion 함침량 변화에 의한 전극 측정시 5 wt% Nafion 용액의 조성에서 가장 우수한 I-V 특성을 나타내었는데, 이는 촉매의 이용률과 이온 전도성이 향상되어 수소이온의 원활한 이동으로 인해 전극 성능이 향상되었다.

2. 백금 함침량의 변화에 따른 전극 측정시 백금 함침량이 0.5 mg/cm²일 때 가장 우수한 전극 성능을 나타내는데, 이는 백금의 양이 증가함에 따라 촉매의 활성이 증가하게 되었기 때문이다. 그러나 백금 함침량이 0.5 mg/cm² 이상에서는 백금의 양이 증가하더라도 I-V 특성이 저하되었는데, 이것은 백금 함침량과 다른 촉매 구성물과의 적절한 조성이 이루어지지 않았기 때문임을 알 수 있었다.

3. 고분자 전해질 연료전지의 운전조건중 단위전지의 온도를 변화시켜 I-V 특성을 측정한 결과 단위전지 내의 온도가 올라감에 따라 MEA의 반응성이 향상 되어 80°C에서 최대의 전극 특성을 나타내었다.

참고문헌

1. E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti and L. Giorgi, "Influence of the Structure in Low-Pt Loading Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Electrochimica. Acta.*, 43(24), 3665(1998).
2. E. A. Ticianelli, C. R. Derouin and S. Srinivasan, "Localization of Platinum in Low Catalyst Loading Electrodes to Attain High Power Density in SPE Fuel Cells," *J. Electroanal. Chem.*, 251, 275(1988).
3. T. Maoka, "Electrochemical Reduction of Oxygen on Small Platinum Particles Supported on Carbon in Concentrated Phosphoric Acid-II. Effects of Teflon Content in the Catalyst Layer and Baking Temperature of the Electrode," *Electrochem. Acta.*, 33(3), 379(1988).
4. A. S. Arico, V. Antonucci, V. Alderucci, E. Modica and N. Giordano, "A.C.-Impedance Spectroscopy Study of Oxygen Reduction at Nafion[®] Coated Gas-diffusion Electrodes in Sulphuric Acid: Teflon Loading and Methanol Cross-over Effects," *J. Appl. Electrochem.*, 23, 1107(1993).
5. L. Giorgi, E. Antolini, A. Pozio and E. Passalacqua, "Influence of the PTFE Content in the Diffusion Layer of Low-Pt Loading Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Electrochimica Acta.*, 43(24), 3675(1998).
6. E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo and S. Srinivasan, "Methods to Advance Technology of Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, 135, 2209(1988).
7. 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.*, 43(24), 3693(1998).
8. M. S. Wilson and S. Gottesfeld, "High Performance Catalyzed Membranes of Ultra-low Pt Loadings for Polymer Electrolyte Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc.*, 139, L28(1992).
9. Z. Poltarzewski, P. Staiti, V. Alderucci, W. Wieczorek and N. Giordano, "Nafion Distribution in Gas Diffusion Electrodes for Solid Polymer-Electrolyte-Fuel-Cell Applications," *J. Electrochem. Soc.*, 139, 761(1992).