

함침-환원법에 의한 고분자 전해질형 연료전지 막/전극 어셈블리의 제조 및 특성화

박대진* · 최경환 · 이승재 · 설용건 · 이태희†

연세대학교 화학공학과

*한국가스공사 연구개발원

(1995년 9월 6일 접수, 1996년 9월 2일 채택)

Characterization of Membrane/Electrode Assembly for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Fabricated by Impregnation-Reduction Method

Dae Jin Park*, Kyoung Hwan Choi, Seung Jae Lee, Yong Gun Shul and Tae Hee Lee†

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

*KOGAS R&D Center

(Received 6 September 1995; accepted 2 September 1996)

요 약

고분자 전해질형 연료전지의 막/전극 어셈블리를 함침-환원법으로 제조하고, 그 제조 조건과 어셈블리의 구조가 전지의 성능에 미치는 영향을 단전지에서 살펴보았다. 본 실험에서 막/전극 어셈블리의 최적 제조 조건은 1 mM $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 로 60분 동안 함침 후, 1 mM NaOH 로 2시간 동안 환원한 경우이었다. 연료전지의 성능은 막 표면에 과도한 입자 성장 및 촉매층 형성이 일어나지 않도록 전극 구조를 만듦으로써 향상시킬 수 있었다. 교류 임피던스법으로부터 산소전극의 계면저항이 작을수록, 이중층 전기용량이 클수록 연료전지의 성능이 향상됨을 알 수 있었다.

Abstract—Membrane/electrode assemblies for polymer electrolyte membrane fuel cell were fabricated by impregnation-reduction method, and effects of fabrication conditions and assembly structures on the cell performance were investigated in a single cell. The optimal fabrication condition of the membrane/electrode assembly was 1 mM $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ impregnation for 60 minutes and 1 mM NaOH reduction for 2 hours in this experiment. The fuel cell performance could be improved by making the electrode structure not to have large particle creation and thick catalyst layer formation on the membrane. The AC impedance measurement showed that high cell performance corresponded to low interfacial resistance of the oxygen electrode and to high double layer capacitance.

Key words: Impregnation-Reduction Method, AC Impedance, PEMFC, Interfacial Resistance

1. 서 론

근래에 와서 환경오염과 미래의 에너지원에 대한 관심이 고조되면서 수소를 연료로 사용하는 연료전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 여러 가지 형태의 연료전지 중 고분자 전해질형 연료전지는 단위면적당 높은 출력을 나타내고, 저온 운전이 가능하며, 고체막을 전해질로 사용하므로써 부식문제의 해결 및 장치가 간편하다는 장점이 있다[1, 2]. 따라서 최근에는 고분자 전해질형 연료전지와 2차전지를 결합하여 자동차의 동력원으로 사용하려는 연구가 북미와 유럽을 중심으로 활발하게 진행되고 있다.

연료전지 개발을 위한 요소 기술로서 전극 개발, 전해질 개발, 적층기술, 냉각기술 및 공급계통에 관한 기술 등이 있다. 이 중 전극 개발은 고분자 전해질형 연료전지의 경제성을 좌우하는 가장 중요한 인자로서 주로 촉매를 효과적으로 담지하려는 연구가 이루어지고 있는 실정이다. 전극 제조법 중 함침-환원법은 계면의 접촉성질

이 우수하며 낮은 백금 담지량으로 우수한 성능을 나타내는데, 높은 전력밀도를 얻기 위하여는 촉매를 전해질막 표면에 얇고 고르게 분포시키는 것이 매우 중요하다.

Takenaka와 Torikai[3]는 양이온 교환막의 이온교환특성을 이용하여 촉매를 양이온 교환막의 표면에 임하는 Takenaka-Torikai법을 개발하였고, Fedkiew 등[4, 13]은 함침시간과 환원제 농도의 영향을 관찰하였으며, Millet 등[5]과 Takenaka 등[6]은 막표면에 대한 etching이 전극에 미치는 영향을 연구하였다. 이들은 이렇게 제조된 막/전극 어셈블리를 주로 물의 전해에 응용하였다[7, 8]. 또한 Pathasarathy 등[6]은 고분자 전해질형 연료전지의 산화-환원 반응에서 가습 영향에 대한 연구를 수행하였으며, Jeusit 등[10]은 전극구조가 전극촉매에 미치는 영향을 교류 임피던스법을 사용하여 관찰하는 등 여러 연구가 진행 중에 있다[11, 12].

본 연구에서는 함침-환원법으로 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 농도, 함침시간 및 환원제 농도를 달리하여 막/전극 어셈블리를 제조하고, 그 성능을 면

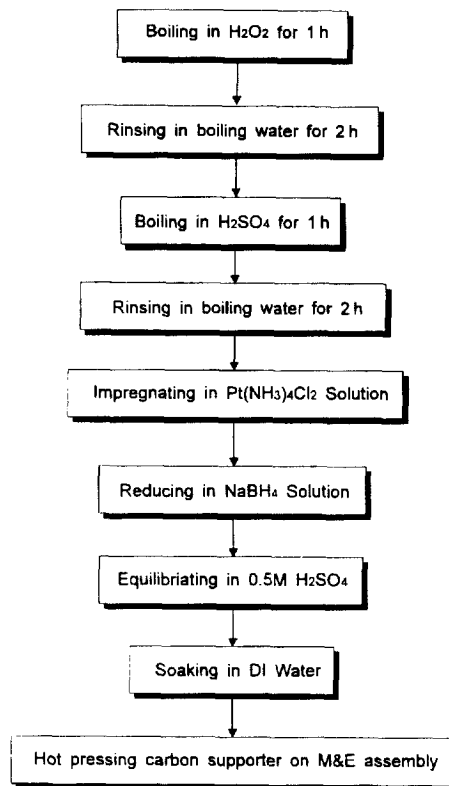


Fig. 1. Fabrication procedure of membrane/electrode assembly by using impregnation-reduction method.

적이 4 cm^2 인 단전지에서 측정하였다. 또 여러 제조 조건으로 만들어진 막/전극 어셈블리의 구조를 SEM, TEM 및 EDX를 사용하여 관찰하고, 이 결과를 연료전지의 성능 및 교류 임피던스법에 의한 측정 결과와 비교하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 막/전극 어셈블리 제조

본 실험에서는 전해질막으로 당량무게가 1100, 두께가 $178\text{ }\mu\text{m}$ 인 Du Pont사의 Nafion 117를 사용하였으며, 백금 약은 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (99.99%, Aldrich Chem. Co.)을 사용하였다. Fig. 1은 막/전극 어셈블리(Membrane/Electrode Assembly)의 제조과정을 보여준다. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 를 증류수/메탄올에 녹인 후, Pt^{2+} 을 전처리된 막에 함침시킨다. 함침된 Pt^{2+} 은 NaBH_4 를 환원제로 사용한 알칼리 용액에서 환원시키며 환원제의 Na^+ 과 함침된 Pt^{2+} 사이에 상호 교환이 일어나서 막 표면에 백금촉매층이 형성된다. 이때 함침 및 환원온도는 50°C 를 유지하고 환원은 pH 13에서 2시간 동안 실시한다. 환원 후 Na^+ 형태의 막을 H^+ 형태로 바꾸기 위하여 황산으로 처리한다. 전극은 함침시간, 환원제의 농도 및 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 의 농도를 변수로 제조하였으며, 전류의 집전을 위하여 탄소종이를 사용하여 120°C , 150 atm 에서 접합시켜 막/전극 어셈블리를 제조하였다.

제조변수에 따른 백금 담지량을 계산하기 위하여 전처리된 Nafion 막과 백금 촉매를 입힌 Nafion막을 항온조에서 170°C , 24시간 동안 건조시킨 후 질량을 측정하여 백금 담지량을 계산하였다. 막/전극 어셈블리 구조는 표면과 단면을 SEM(5410LV, JEOL)을 사용하여 관찰하였으며, 촉매층의 분포 및 백금의 정량적 변화를 관찰하기 위하여 EDX(Oxford Link ISIS)를 사용하여 linear mapping과 정량분석을 하였다. 또한 TEM(H-600, Hitachi)을 사용하여 백금입자의 크

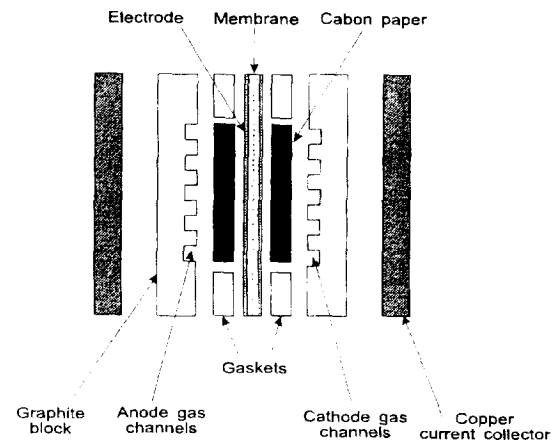


Fig. 2. Exploded view of the proton exchange membrane fuel cell assembly.

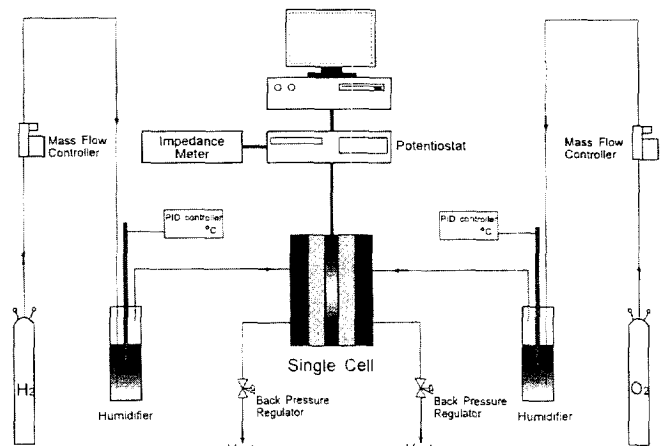


Fig. 3. Schematic diagram of fuel cell test station.

기를 관찰하였다.

2-2. 단전지 구성 및 성능 측정

Fig. 2는 막/전극 어셈블리를 장치한 단전지의 구성도이다. 어셈블리 양쪽에 탄소종이, 개스킷, 흑연블록 및 전류집전체를 놓고 고정시켜 단전지를 구성하였다. 개스킷은 기체의 유출 및 혼합을 방지함과 동시에 고분자막의 손상을 방지하기 위하여 사용하였다. 흑연 블록은 반응기체와 전극의 접촉면적을 극대화하고 반응기체를 효과적으로 이용하기 위하여 series-parallel형으로 설계하였으며, 반응면적은 4 cm^2 가 되도록 하였다. 전류 집전체에는 전기히터를 장치하여 전지 내부의 온도조절과 전류집전 역할을 동시에 수행할 수 있도록 제작하였다.

단전지의 성능측정 장치를 Fig. 3에 나타내었다. 반응기체는 유량 조절기 및 가습기를 통과하여 단전지에 도입되었다. 이때 단전지와 가습기의 온도는 온도 조절기에 의하여 제어되며, 산소와 수소의 가습온도는 단전지보다 각각 5°C 와 10°C 높게 유지하여 막의 탈수를 방지하였다. 한편 반응압력은 기체의 배출구에 연결된 back-pressure regulator(44-2300 series, Tescom Co.)로 조절하였으며, 수소와 산소의 전기화학 반응에 의하여 발생된 전류는 전류 집전체에 연결된 potentiostat(PAR 273, EG & G)로 측정하였다. 연료전지의 성능은 공급된 수소와 산소의 유량 150 ml/min 로 고정하고 운전온도 70°C , 운전압력 1 atm 에서 측정하였다.

막/전극 어셈블리의 각종 저항은 위의 potentiostat에 lock-in amplifier(PAR Model 5210, EG &G)를 연결하여 단전지 운전 중 700 mV의 정전위에서 측정하였다. 기준전극과 대전극은 수소전극에, 작동전극은 산소전극에 각각 연결하여 측정 주파수 범위 10 mHz-100 kHz에서 10 mV의 진폭에 따른 전류응답을 측정하였다. 산소환원반

응 특성을 관찰하기 위하여 구성된 등가회로(Fig. 4)와 전류응답에서 얻어진 Nyquist plot으로부터 전해질저항(R_s)과 계면저항(R_f)을 구한 후, 이로부터 이중층 전기용량(C_{dl})을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 막/전극 어셈블리

합침-환원법으로 제조 조건을 달리하여 제조한 막/전극 어셈블리의 백금담지량은 Table 1과 같다. 백금담지량은 합침시간이 20, 40 및 60분으로 길어질수록 0.42, 0.65 및 0.79 mg/cm²으로, Pt(NH₃)₄Cl₂ 농도가 0.4, 0.7 및 1로 커질수록 0.52, 0.69 및 0.79 mg/cm²으로 증가

Table 1. Platinum loadings of electrodes with different fabrication conditions

Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ concentration (mM)	Impregnation time (min)	NaBH ₄ concentration (mM)	Platinum loading (mg/cm ²)
1	20	1	0.42
1	40	1	0.65
1	60	1	0.79
1	300	1	1.44
1	60	10	0.84
1	60	100	0.89
0.4	60	1	0.52
0.7	60	1	0.69

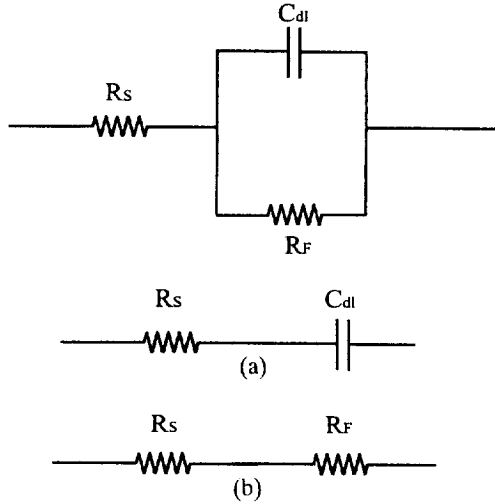


Fig. 4. Equivalent circuit diagram of unit cell at high frequency(a) and at low frequency(b)(R_s : electrolyte resistance, R_f : interfacial resistance, C_{dl} : double layer resistance).

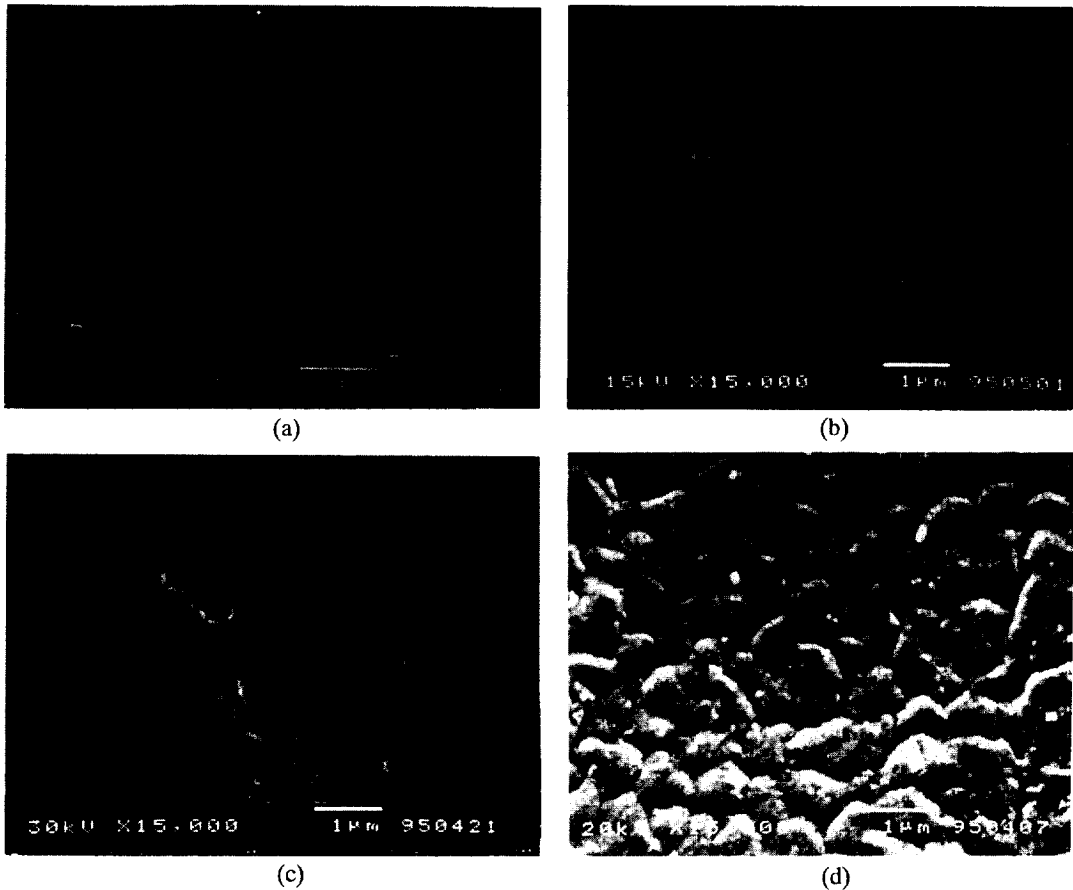


Fig. 5. SEM top view of membrane/electrode assemblies having different impregnation times[1 mM Pt(NH₃)₄Cl₂, 1 mM NaBH₄, 2 h reduction]. (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 60 min, (d) 300 min

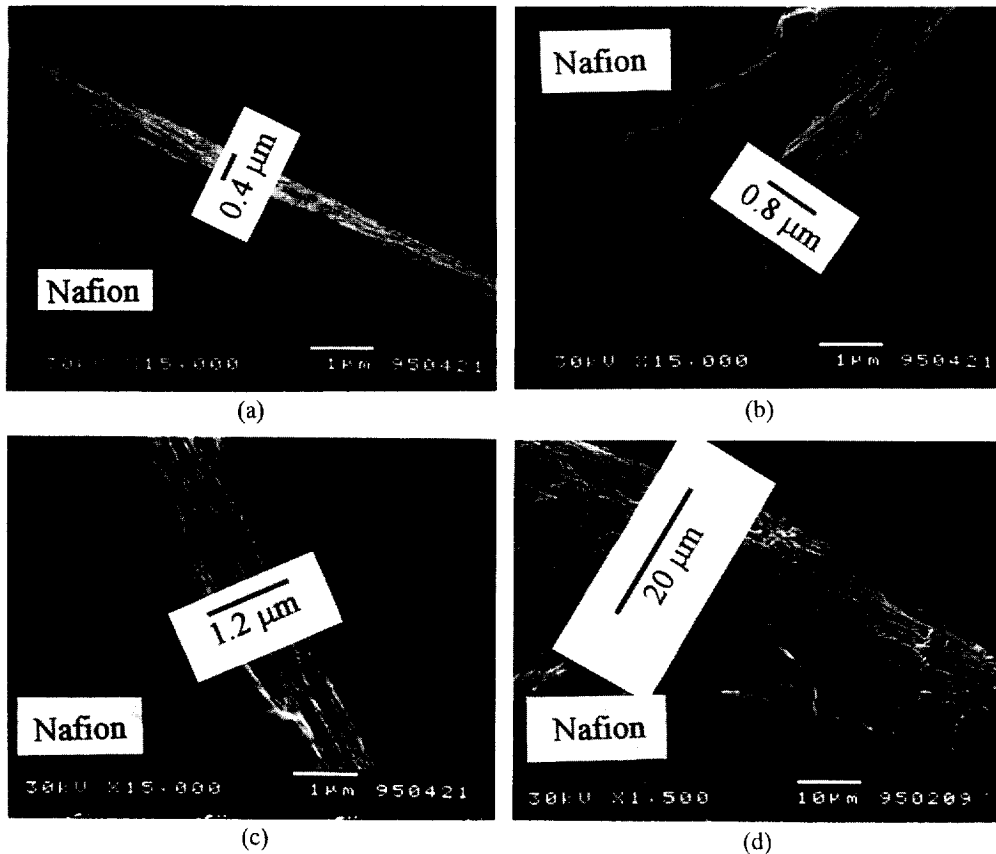


Fig. 6. SEM side view of membrane/electrode assemblies having different fabricating conditions(1 mM NaBH_4 , 2 h reduction time).

(a) 1 h impregnation, 0.4 mM $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, (b) 1 h impregnation, 0.7 mM $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, (c) 1 h impregnation, 1 mM $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, (d) 24 h impregnation, 1 mM $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$.

하는 것을 보였으나, 환원제 농도에는 거의 영향을 받지 않았다. 이로부터 전극 제조 조건에 따른 백금담지량은 함침시간 > $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 농도 > 환원제 농도 순으로 영향을 받음을 알 수 있다.

3-1-1. 함침시간의 영향

Fig. 5는 전처리된 막을 1 mM $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 용액과 1 mM NaBH_4 용액으로 각각 함침 및 환원시킨 경우 함침시간에 따른 막 표면에서의 촉매층 형성을 관찰한 그림이다. 함침을 시키지 않은 막의 표면은 깨끗하였으나, 함침시간이 20분 동안 이루어진 경우 막 표면 위로 미세한 촉매입자에 의한 촉매층 형성이 시작되며, 이때 촉매층의 막 표면 피복률이 1 이하임을 알 수 있다. 함침시간이 60분이면 촉매층이 막의 표면 위를 거의 모두 덮어버리고(피복률 > 1), 300분에 도달하면 촉매층의 표면구조가 치밀해지고 입계가 성장함을 보여준다. 이것은 함침시간이 60분을 초과하면 백금입자가 촉매층 위에 또다른 촉매층을 형성하므로써 2차 입자가 합체 성장하기 때문인 것으로 사료된다.

함침시간에 따른 촉매층의 두께 변화를 Fig. 6의 (c)와 (d)에 나타내었다. 여기서 촉매층의 두께는 1시간 함침한 경우 1.2 μm 이며, 24시간 동안 함침한 경우 20 μm 까지 증가한 것을 보여준다. 이는 함침시간이 길어질수록 촉매층이 막 표면 위에 여러 층으로 중복되어 형성된 것이라고 설명할 수 있다. Table 2는 EDX를 이용한 정량분석 결과로서, 함침시간이 경과함에 따라 불소에 대한 백금의 비율이 증가한 것을 보여준다. 이렇게 계산된 백금담지량은 Table 1에서 측정된 값과 유사한 비율로 변하는 것을 보이는데, 이로부터 EDX를 이용하여 간단하게 백금담지량의 예측이 가능할 것으로 사료된다.

Fig. 7은 함침시간에 따른 촉매입자의 크기를 관찰한 TEM이다.

Table 2. EDX analysis of membrane/electrode assemblies with different impregnation times

	20 min	40 min	60 min
Fluorine(%)	80.53	75.75	76.17
Platinum(%)	6.56	9.68	13.34
Others(%)	12.91	14.57	10.59
Pt/F	0.081	0.123	0.175

백금입자는 함침시간이 1시간인 경우 약 0.5-1 nm의 크기를 가지며, 24시간 동안 과도하게 함침시킨 경우 약 5-10 nm으로 매우 큰 덩어리를 형성하는 것을 보여준다. 이는 함침시간이 길어짐에 따라 표면에 생성된 0.5-1 nm 크기의 초기입자가 입자간 성장에 의하여 합체되었음을 의미한다.

함침시간에 따라 막단면에 형성된 백금의 분포를 Fig. 8에 나타내었다. 여기서 함침시간이 길수록 촉매층은 주로 막의 양쪽 표면에서 두껍게 형성되는 것을 볼 수 있다.

3-1-2. 환원제 농도의 영향

1 mM $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 용액에서 60분 동안 함침시킨 후, 환원제 농도를 달리하여 제조한 막 표면에서 백금입자의 형성 정도를 Fig. 9에 보였다. 여기서 환원제의 농도가 0.1, 1, 10 및 100 mM로 높아질수록 작은 촉매 입자가 점차 크게 응집되어 큰 입자 덩어리(cluster)로 성장하면서 두꺼운 촉매층이 형성됨을 알 수 있다. 특히 환원제의 농도가 100 mM로 과잉일 경우는 커다란 촉매 입자가 두꺼운 촉매층을 형성하고 있음을 볼 수 있다.

Fig. 10은 EDX를 이용하여 막 단면에서 백금의 분포를 나타낸 결

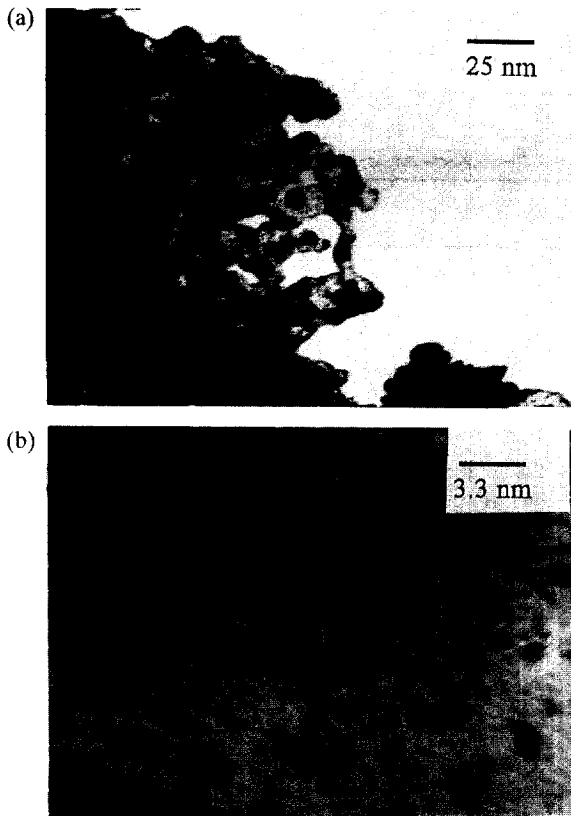


Fig. 7. TEM view of platinum of membrane/electrode with different impregnation times[1 mM $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, 100 mM NaBH_4 , 2 h reduction].

(a) 24 h impregnation, (b) 1 h impregnation

과이다. 환원제의 농도가 1 mM인 경우 백금입자가 주로 막표면 부근에 잘 분포되어 있으나, 100 mM인 경우 백금입자가 막 내부로 침투된 것을 보여준다. 이는 높은 환원제 농도로 인한 막 내부로의 촉매 확산이 크게 일어난 것으로 생각된다.

3-1-3. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 농도의 영향

Fig. 6의 (a), (b) 및 (c)는 1 mM NaBH_4 용액으로 2시간 동안 환원한 경우 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 농도에 따른 촉매층/막의 단면을 비교한 것이다. 여기서 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 의 농도가 0.4, 0.7 및 1 mM로 높아질수록 촉매층의 두께가 0.4, 0.8 및 1.2 μm 로 두꺼워진 것을 볼 수 있다.

3-2. 단전지의 성능 및 저항

3-2-1. 합침시간의 영향

Fig. 11은 70 $^{\circ}\text{C}$, 1 atm에서 측정된 합침시간에 따른 단전지의 성능을 보여준다. 여기서 연료전지의 성능은 합침시간이 20분에서 60분으로 길어짐에 따라 점점 더 높게 나타나지만, 합침시간이 더 이상 길면 오히려 낮게 나타난다. 또 합침시간이 너무 짧으면 Fig. 5(b)에서 볼 수 있듯이 촉매층이 막 표면 위에 거의 형성되지 않아서 적절한 전극으로서의 역할을 하지 못하는 것으로 생각된다. 반면에 합침시간이 너무 길면 Fig. 5(d)에서와 같이 백금 담지량의 증가와 동시에 1차 촉매입자의 합체에 의하여 커진 입자는 60분에 비하여 상대적으로 유효 촉매면적을 감소시키며, 아울러 과도하게 두꺼운 촉매층은 계면저항을 증가시키므로 성능저하에 영향을 미칠 것으로 추정된다. 이러한 결과는 Millet 등[5]과 Fedkiw 등[13]의 결과와 유사한 경향을 보여준다.

교류 임피던스법을 이용하여 단전지 운전 중 700 mV의 정전압에

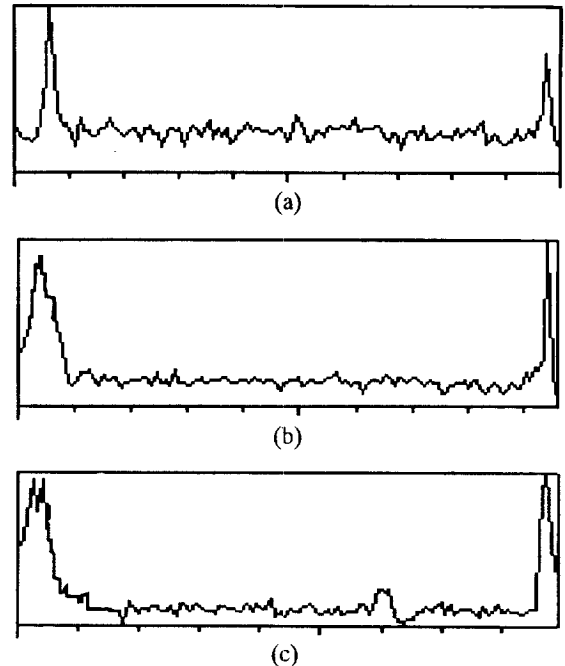


Fig. 8. Linear mapping of platinum distribution along the cross section of membrane/electrode assemblies with different impregnation times[1 mM $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, 1 mM NaBH_4 , reduction time 2 h].

(a) 20 min, (b) 40 min, (c) 60 min

서 합침시간에 따른 저항을 측정하여 Fig. 12에 나타내었다. 합침시간이 길어질수록 산소전극의 계면저항이 낮게 나타나는 것을 알 수 있는데, 합침시간이 300분일 경우 커다란 입자들에 의한 다층의 촉매층 형성 때문에 오히려 계면저항이 높아지며 이러한 결과는 Fig. 11의 단전지 성능 결과와도 일치한다. 이때 전해질 저항은 거의 동일한 값을 얻었는데, 이는 동일한 전해질 막을 사용하였기 때문이다. Table 3은 합침시간에 따른 저항, 이중층 전기용량 및 전지성능 사이의 관계를 보여준다. 여기서 합침시간이 20분에서 60분으로 길수록 연료전지의 성능은 향상된 것을 볼 수 있는데, 이때 산소전극의 계면저항이 작고 이중층 전기용량이 큰 것을 알 수 있다. 반면에 합침시간이 300분으로 너무 길 경우 연료전지의 성능은 계면저항이 커짐으로써 나빠진다. 이는 작은 입자로 균일하게 이루어진 촉매층에 비하여 작은 입자의 응집에 의한 큰 입자로 형성된 두꺼운 촉매층은 반응기체가 촉매점으로 확산하는데 방해 요인이 되는 동시에 막과 접하지 않는 많은 백금촉매가 연료전지 운전시 반응에 참여하지 못하게 됨으로써 계면저항이 커진다고 생각된다.

3-2-2. 환원제 농도의 영향

Fig. 13은 Fig. 11과 동일한 운전조건에서 환원제 농도에 따른 단전지의 성능을 측정한 결과이다. 여기서 환원제 농도가 낮아질수록 전류밀도는 높아진 것을 볼 수 있다. 일반적으로 연료전지에서 원활한 반응을 위해서는 저항을 줄이고 촉매층을 전해질막 표면에 얇고 고르게 분포시켜야 한다. 그러나 환원제 농도가 너무 높을 경우 Fig. 9(d) 및 Fig. 10(b)와 같이 작은 백금입자들의 상호 응집으로 형성된 커다란 입자로 이루어진 촉매층은 반응기체의 확산을 방해하고 동시에 막과 접하지 않는 부분을 증가시켜 촉매의 반응표면적을 감소시킴으로서 연료전지의 성능을 저하시키는 것으로 사료된다.

Fig. 14는 단전지 운전 중 700 mV의 정전압에서 측정된 환원제 농도에 따른 교류 임피던스 결과를 나타낸다. 여기서 환원제의 농도가 높을수록 산소전극의 계면저항은 높게 나타났다. 특히 환원제 농도

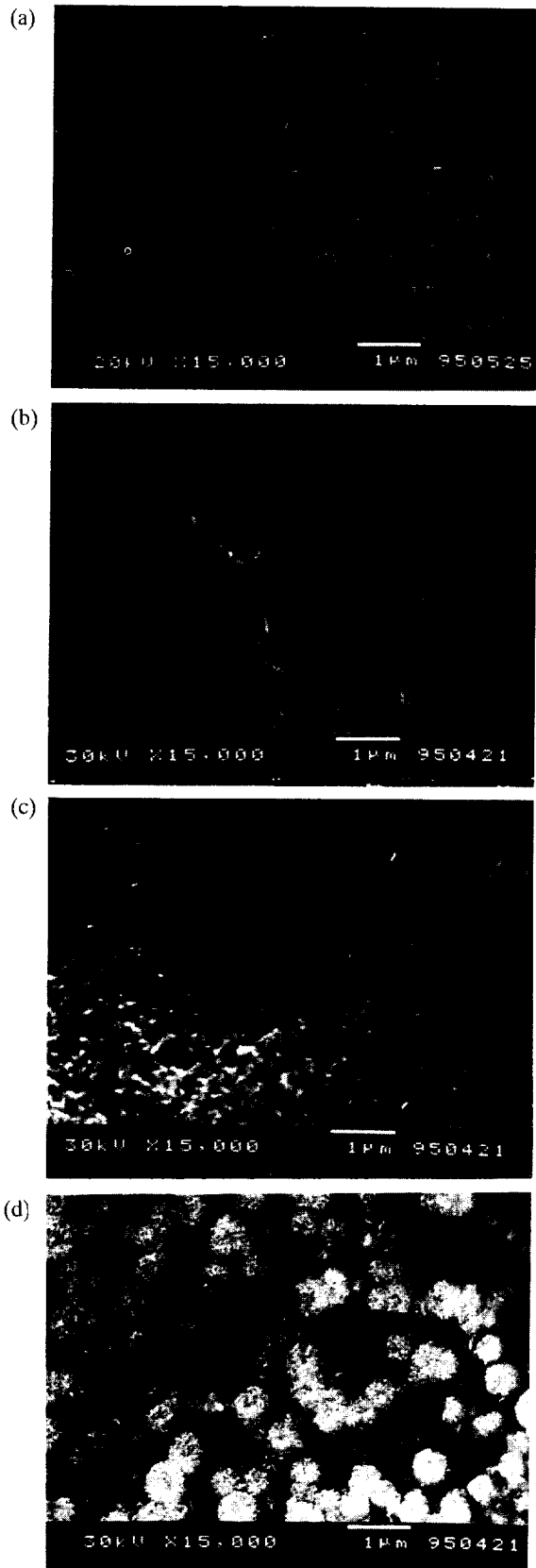


Fig. 9. SEM top view of membrane/electrode assembly having different NaBH_4 concentrations [1 h impregnation, 2 h reduction, 1 mM $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$].

(a) 0.1 mM NaBH_4 , (b) 1 mM NaBH_4 , (c) 10 mM NaBH_4 , (d) 100 mM NaBH_4

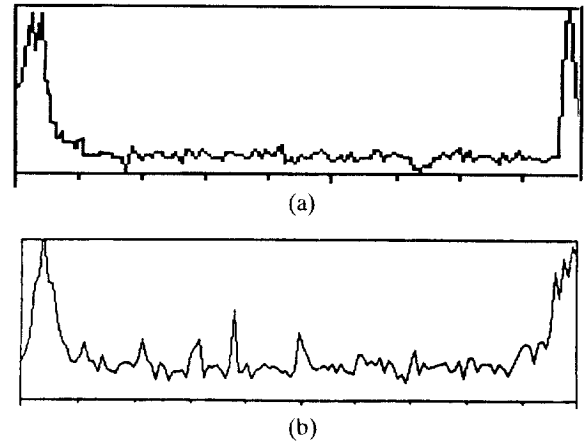


Fig. 10. Linear mapping platinum distribution along the cross section of membrane/electrode assemblies with different reductant concentrations [1 mM $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, 1 h impregnation, 2 h reduction].

(a) 1 mM, (b) 100 mM

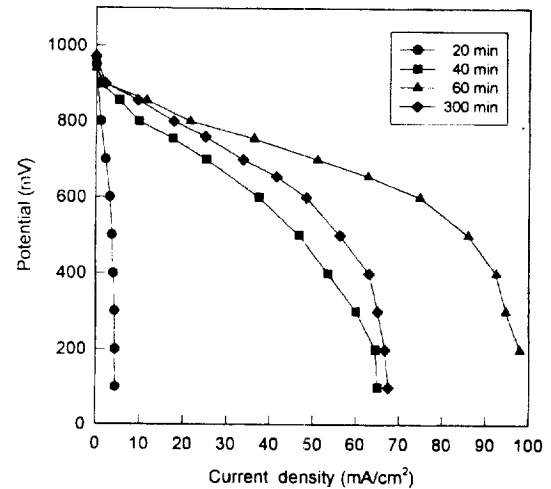


Fig. 11. Effect of impregnation time on potential vs. current density plots [1 mM $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, 1 mM NaBH_4 , 2 h reduction].

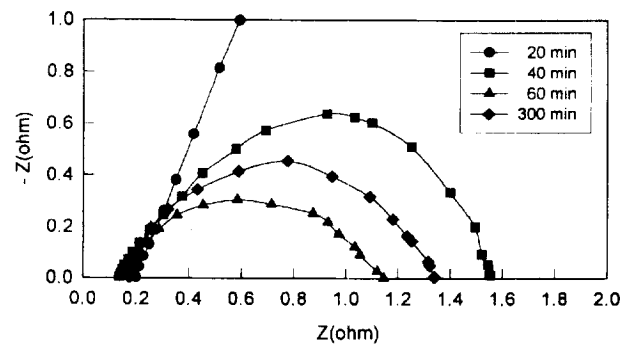


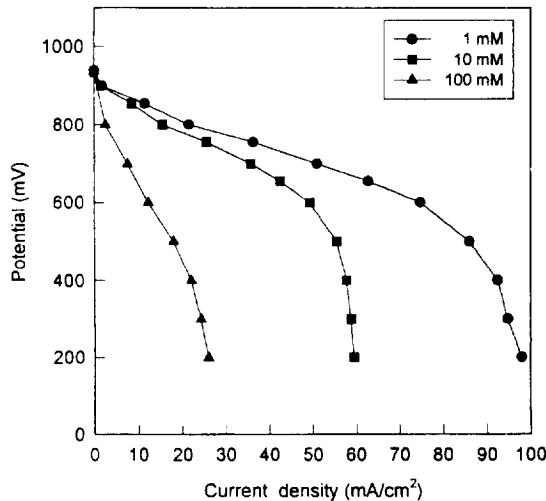
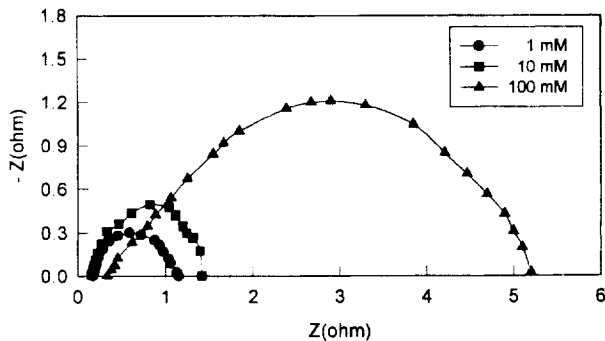
Fig. 12. Nyquist plots with different impregnation times [1 mM $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, 1 mM NaBH_4 , 2 h reduction].

가 매우 높을 경우 전해질 표면에 커다란 촉매입자의 성장과 더불어 막 내부로 백금이 침투하여 전체적인 계면 및 전해질 저항이 높게 나타난 것으로 사료된다[4]. 이때 후자의 결과는 Fig. 10(b)의 막단면에서 백금분포를 나타낸 결과와도 일치한다. Table 4는 환원제 농도

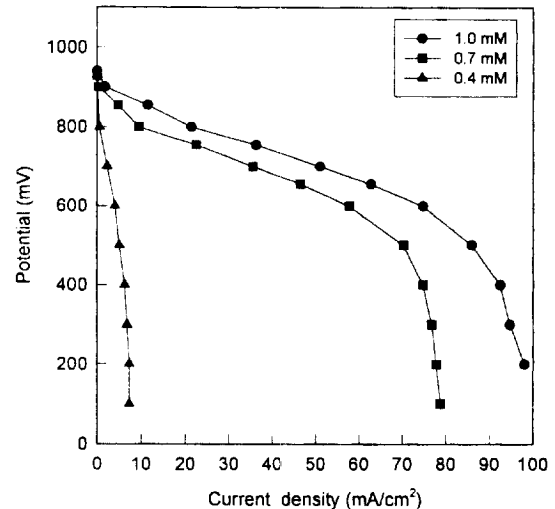
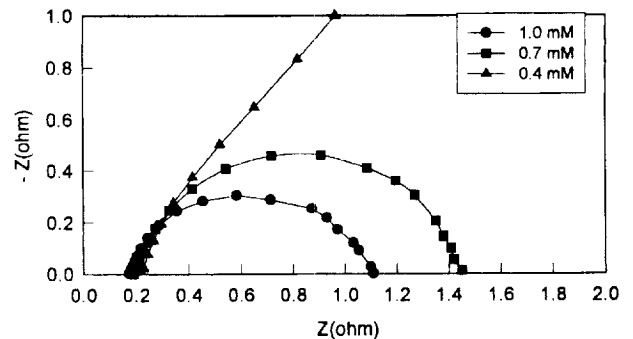
Table 3. Impedance results and single cell performances of membrane/electrode assemblies with different impregnation times [1 mM $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, 1 mM NaBH_4 , 2 h reduction]

Impregnation time(min)	$R_s(\Omega)$	$R_f(\Omega)$	$C_{dl}(F)^*$	Current density (mA/cm^2) at 700 mV
20	0.20	23.9	6.52×10^{-4}	2
40	0.14	1.41	7.16×10^{-3}	25
60	0.17	0.98	6.33×10^{-2}	51
300	0.17	1.15	5.22×10^{-2}	34

*Calculated from $2\pi f_{peak}R_fC_{dl}=1$


Fig. 13. Effect of reductant concentrations on potential vs. current density plots[1 mM $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, 1 h impregnation, 2 h reduction].

Fig. 14. Nyquist plots with different reductant concentrations[1 mM $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, 1 h impregnation, 2 h reduction].
Table 4. Impedance results and single cell performances of membrane/electrode assemblies with different reductant concentrations[1 mM $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, 1 h impregnation, 2 h reduction]

Reductant concentration(mM)	$R_s(\Omega)$	$R_f(\Omega)$	$C_{dl}(F)$	Current density (mA/cm^2) at 700 mV
1	0.17	0.98	6.33×10^{-2}	51
10	0.16	1.25	2.01×10^{-2}	36
100	0.33	4.89	8.77×10^{-3}	8


Fig. 15. Effect of $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ concentrations on potential vs. current density plots(1 h impregnation, 1 mM NaBH_4 , 2 h reduction).

Fig. 16. Nyquist plots with different $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ concentrations(1 h impregnation, 1 mM NaBH_4 , 2 h reduction).
Table 5. Impedance results and single cell performances of membrane/electrode assemblies with different $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ concentrations(1 h impregnation, 1 mM NaBH_4 , 2 h reduction)

$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ concentration(mM)	$R_s(\Omega)$	$R_f(\Omega)$	$C_{dl}(F)$	Current density (mA/cm^2) at 700 mV
0.4	0.23	16.9	9.55×10^{-4}	2
0.7	0.19	1.23	3.33×10^{-3}	36
1.0	0.17	0.94	6.33×10^{-2}	51

수 있는데, 이때 계면저항은 작고 이중층 전기용량이 큰 것을 볼 수 있다. 환원제 농도가 100 mM일 경우 전해질 저항이 크게 나타난 것은 막 내부로 확산된 백금이 막을 통한 수소이온의 이동을 방해하기 때문이라고 생각한다.

3-2-3. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 농도의 영향

Fig. 15는 Fig. 11과 동일한 운전 조건에서 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 의 농도에 따른 단전지의 성능을 측정된 것이다. 여기서 막/전극 어셈블리 제조 시 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 농도가 높을수록 단전지의 성능이 향상되지만, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 농도가 너무 낮으면 백금입자가 거의 형성되지 못하여 적절한 전극으로서의 역할을 수행할 수 없는 것을 알 수 있다.

한편 Fig. 16은 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 농도에 따른 교류 임피던스 측정 결과로서, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 농도가 높을수록 산소전극의 계면저항이 작은 것을 보여준다. Table 5는 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 농도에 따른 저항, 이중층 전기용량 및 전지성능간의 관계를 보여준다. 여기서도 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 농도

에 따른 저항, 이중층 전기용량 및 전지성능 사이의 상관관계를 나타낸다. 환원제 농도가 높을수록 연료전지의 성능이 좋은 것을 알

가 높을수록 연료전지의 성능이 좋은 것을 알 수 있는데, 이때 계면 저항은 작고 이중층 전기용량이 큰 것을 볼 수 있다. 이상의 결과로부터 함침-환원법으로 막/전극 어셈블리를 제조하는 경우 과도한 촉매입자의 성장을 억제하고 적절한 촉매층의 두께를 유지함으로써 연료전지의 성능을 높일 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

고분자 전해질형 연료전지의 막/전극 어셈블리를 함침-환원법으로 제조하고 그 성능을 단전지에서 측정하여 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) 연료전지의 성능은 촉매 담지 조건에 크게 의존하며, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 농도 0.4-1 mM, 함침시간 20-300분 및 환원제 농도 0.1-100 mM 범위에서 막/전극 어셈블리의 최적 제조조건은 1 mM의 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 로 60분 동안 함침하고 1 mM의 환원제로 2시간 동안 환원할 경우이었다.

(2) 전지의 성능은 전해질 표면에 과도한 입자 성장 및 촉매층 형성을 억제하는 전극 구조를 갖도록 하므로써 향상시킬 수 있다.

(3) 전극의 특성을 평가하는 유용한 방법인 교류 임피던스법으로부터 산소전극의 계면저항이 작을수록 그리고 이중층 전기용량이 클수록 연료전지의 성능이 좋다는 것을 알 수 있다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 특정기초 연구과제(과제번호: 93-0600-01-01-3) 연구비에 의하여 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

사용기호

C_{dl} : double layer capacitance [Faraday]

R_F : interfacial resistance [Ω]
 R_S : electrolyte resistance [Ω]
 f_{peak} : peak frequency [Hz]

참고문헌

1. Lemons, R. A.: *J. of Power Sources*, **29**, 251(1990).
2. Eisman, G. A.: *J. of Power Sources*, **29**, 389(1990).
3. Takenaka, H. and Torikai, E.: Japan Patent 5,538,934(1980).
4. Liu, R., Her, W.H. and Fedkiw, P. S.: *J. of Electrochem. Soc.*, **139**, 15(1992).
5. Millet, P., Alleau, T. and Durand, R.: *J. of Appl. Electrochem.*, **23**, 322(1993).
6. Takenaka, H., Torikai, E., Kawai, Y. and Wakabayashi, N.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **7**, 397(1982).
7. Aldebert, P., Pineri, M., Millet, P., Doumain, C. and Durand, R.: *Solid State Ionics*, **35**, 8(1989).
8. Sakai, T., Kawami, Y., Takenaka, H. and Torikai, E.: *J. of Electrochem. Soc.*, **137**, 3777(1990).
9. Parthasarathy, A., Dave, B., Srinivasan, S., Appleby, A. and Martin, C. R.: *J. of Electrochem. Soc.*, **139**, 1634(1992).
10. Jenseit, W., Böhme, O., Leidich, F. U. and Wendt, H.: *J. of Electrochem. Acta.*, **38**, 2115(1993).
11. McDonald, J. R.: "Impedance Spectroscopy", John Wiley & Sons Inc., New York(1987).
12. Parthasarathy, A., Martin, C. R. and Srinivasan, S.: *J. of Electrochem. Soc.*, **138**, 916(1991).
13. Fedkiw, P. S. and Her, W.H.: *J. of Electrochem. Soc.*, **136**, 899(1989).