

기공형성제 Li_2CO_3 및 Hot Coating법을 이용한 고분자 전해질 연료전지용 고성능 전극의 제조

공창선 · 이태희[†]

연세대학교 화학공학과

(2000년 7월 13일 접수, 2000년 11월 2일 채택)

Fabrication of High Performance Electrode for PEMFCs Using Pore Former Li_2CO_3 and Hot Coating Method

Chang-Sun Kong and Tae-Hee Lee[†]

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-Dong, Sudaemoon-Ku, Seoul 120-749, Korea

(Received 13 July 2000; accepted 2 November 2000)

요 약

고분자 전해질 연료전지의 단위전지 운전시 성능저하의 원인이 되는 분극현상의 영향을 최소화하는 고성능의 기체확산전극을 제조하였다. 기공형성제 Li_2CO_3 의 첨가와 350 °C의 열처리 공정을 통하여 기체투과층 내부에 이중 기공구조를 형성시킨 결과, 고전류밀도 영역에서 전압강하가 크게 감소하였으며, hot coating법을 사용하여 PTFE와 글리세린을 첨가하지 않고 Pt/C와 Nafion 용액만으로 촉매층을 제조함으로써 백금촉매의 이용률이 크게 향상되었다. 수소/산소 단위전지 시스템을 구성하고 성능실험을 수행한 결과, 20 wt% Pt/C(0.4 mg Pt/cm²)와 Nafion®115 막을 사용하고 75 °C에서 무가압 운전했을 때, 0.7 V의 셀 전압에서 517 mA/cm²의 전류밀도를 얻었으며, 0.5 V에서 0.52 W/cm²의 최대전력밀도를 나타내었다.

Abstract – New fabrication method of gas diffusion electrodes for PEM fuel cells was developed to minimize the effect of polarization that causes the decrease of cell performance. The cell voltage drop in the high current density region was significantly decreased by the influence of the bimodal pore structure of gas diffusion layer which is established through pore former, Li_2CO_3 and heat treatment at 350 °C. Pt/C utilization was improved by using hot coating method for catalyst layer that doesn't include PTFE and glycerin. In H_2/O_2 single cell system at 75 °C and 1 atm, best performance of 517 mA/cm² at 0.7 V and 0.52 W/cm² at 0.5 V has been obtained with Nafion®115 membrane and 20 wt% Pt/C(0.4 mg/cm²) loaded electrode assembly.

Key words: PEMFC, Pore Former, Li_2CO_3 , Hot Coating, Bimodal Pore Structure

1. 서 론

고분자 전해질형 연료전지의 성능은 전극, 전해질, 집전체(current collector) 등 연료전지의 각 부분을 구성하는 소재들의 특성과 전지의 온도, 반응기체의 유량, 압력 등의 운전조건, 그리고 발생하는 열과 물의 처리방법 등 여러 가지 복합적인 요인에 의해서 결정된다[1]. 특히, 전극은 반응기체가 공급되고 촉매에 의해 전기화학반응이 일어나는 장소이며, 반응 생성물인 물과 전하가 이동하는 통로로서, 구조적·전기적 특성과 촉매 이용률, 반응 유효 표면적 등의 전극 성능은 연료전지의 성능 및 운전조건의 최적화에 많은 영향을 주게 된다.

전극을 설계할 때는 다음의 몇 가지 사항을 반드시 고려해야 한다. 첫째, 전극 내부에서 반응기체의 확산과 반응 후 생성된 물의 효과적 처리가 이루어질 수 있는 구조를 가지고 있어야 한다. 양극(cathode)과 전해질의 계면에서 생성된 물은 back diffusion에 의해 전해질막을 통해서

음극(anode) 쪽으로 이동, 막의 기습에 이용되거나 전극을 통과하여 기체흐름을 따라 외부로 배출되는데(Fig. 1), 전극의 내부구조가 물의 배출에 적합하지 않은 경우 물이 기공 내부에 채워져 반응기체의 흐름을 차단하게 되며 이러한 water flooding 현상은 특히, 고전류밀도 영역에서 물질전달 과전압을 증가시키는 직접적인 원인이 되고 있다. 물질전달 과전압을 줄이기 위해서는 전극 내에서 반응기체의 확산이 원활하게 이루어질 수 있는 흐름경로와 함께, 양극 쪽에서 생성된 물의 배출을 위한 통로가 확보되어 있어야 한다. 즉, 전극의 내부 기공구조는 이중 혹은 다중의 역할을 할 수 있는 형태를 요구하게 되며, 이를 위해서는 기공의 크기와 모양에 따른 기공의 기능(pore functioning)과 전극 내부에서의 물질전달 과정을 이해해야 한다. 최근에 carbon paper 지지체와 촉매층 사이에 탄소분말과 PTFE로 구성된 소수성의 기체투과층을 도입함으로써 전극 내부에서 반응기체의 확산과 물의 처리능력이 개선된 연구결과가 보고된 바 있으며[2-3], water flooding에 의한 성능저하를 막기 위해서 양극에서 음극방향으로 전해질막을 통한 물의 back diffusion 흐름을 증가시키거나, 물의 배출이 용이한 기체 흐름 channel

[†]E-mail: leeth@trans1.yonsei.ac.kr

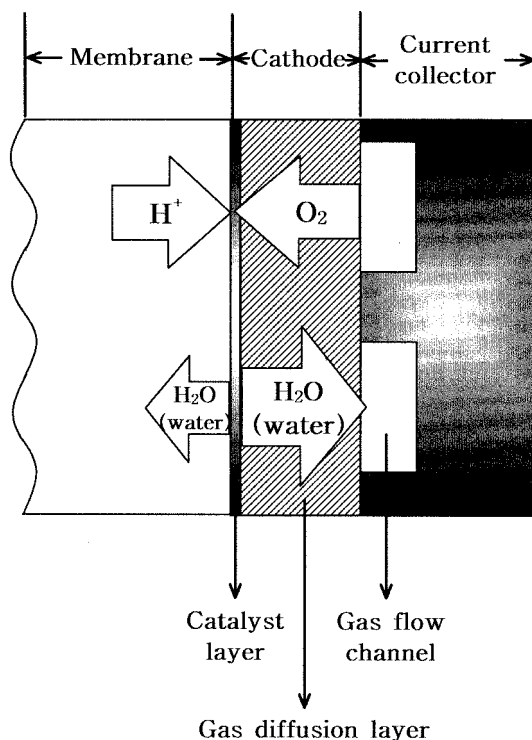


Fig. 1. Schematic of mass transports at the interface between cathode and membrane.

을 설계하는 방법 등이 개발되었다[4-6]. 또한, 전극구조의 중요성이 부각되면서, 전극 구성물질의 조성과 제조방법이 전극 구조 형성에 미치는 영향에 대한 많은 연구가 시도되고 있다[7-11]. 그러나, 아직까지는 전극의 기공구조가 전극 내부에서의 물질전달 메커니즘 및 연료전지 성능에 미치는 역할이 명확히 밝혀져 있지 않은 실정이다. 둘째로, 촉매입자가 반응에 참여할 수 있는 위치에 효율적으로 분포되어 있고, 전해질과의 접촉특성을 향상시킴으로써 전극 반응을 위한 삼상계면(three phase zone)이 충분히 형성되어야 한다. 귀금속 촉매인 백금촉매의 사용량을 최소화하여 연료전지의 경제성을 확보하기 위한 많은 연구가 진행되고 있음에도 불구하고[12-15], 촉매의 상당부분이 반응에 참여하지 못하고 있음이 알려져 있으며, 이러한 백금촉매의 낮은 이용률은 연료전지의 상용화를 위해서 반드시 해결해야 할 문제로 지적되고 있다. 촉매층 제조시 PTFE와 글리세린을 첨가할 경우, 이들 성분이 촉매 표면을 덮거나(blocking), 기공을 막아버림(clogging)으로써 촉매 이용률과 반응 유효 표면적을 감소시킬 뿐만 아니라, 전극의 전기전도성을 저하시키게 된다. 또한, 기공도가 과도하게 크거나, 전극 두께가 두꺼워질 경우에도 전극의 전기적 저항이 증가하게 되는 단점이 있다. 따라서, 전기적 특성이 우수한 전극 소재를 개발함과 동시에 전기적 저항을 최소화할 수 있는 구조를 형성시키기 위한 최적의 제조방법을 찾는 것이 필수적이다.

본 연구는 전극 제조방법의 개선을 통한 고분자 전해질형 연료전지의 성능향상을 목적으로 하고 있으며, 분극현상에 의한 단위전지의 성능저하를 최소화하기 위하여 다음의 두 가지 관점에서 연구가 수행되었다. 첫째로, water flooding 현상이 발생할 때 물질전달 저항으로 인한 전압강하가 증가하는 문제점을 해결하기 위하여 기공형성제의 첨가 및 열처리 과정을 통해서 기공구조를 개선시킨 다공성의 기체투과층을 전극 구조에 형성시켰다. 둘째로, 전하전달저항과 촉매 이용률을 감소시키는 PTFE와 글리세린의 사용을 완전히 배제시키기 위해서 hot coating법을 도입하여 촉매층을 제조하였다. 이와 같이 제조된 전극으로 전극-전해질막 어셈블리를 구성하고 단위전지의 성능을 측정하였으며, 전극의 구

Table 1. Characteristics and fabrication conditions of electrodes

Electrode type	Fabrication method	
	Gas diffusion layer	Catalyst layer
Type A	w/ ¹⁾ pore former	w/o ²⁾ glycerin
Type B	w/ pore former	w/ glycerin
Type C	w/o pore former	w/o glycerin
Type D	w/o pore former	w/ glycerin

¹⁾w/: with, ²⁾w/o: without

조와 제조방법의 개선이 전지 성능에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 전극의 제조

본 실험에서 제조된 전극은 탄소 지지체, 기체투과층 그리고 촉매층으로 구성된 3층 구조로 이루어져 있으며, 기체투과층의 내부구조 변화와 촉매층의 조성에 따른 성능의 개선효과를 알아보기 위해서 기체투과층과 촉매층에 대한 기공형성제와 글리세린의 첨가 유무에 따라서 네 가지 유형의 전극을 제조하였다(Table 1). 본 연구에서 개발된 고성능 전극의 제조과정의 개요를 Fig. 2에 흐름 선도로 나타내었다. Fig. 3은 기공형성제로 사용한 Li_2CO_3 결정의 광학 현미경 사진으로서, 길이가 약 $50\text{ }\mu\text{m}$ 이고 직경이 수 μm 인 백색의 알칼리성 분말이다. 녹는점은 $618\text{--}720\text{ }^\circ\text{C}$ 로 높으나, 높은 황산과 끓는 물에 용해되며, 알코올에는 용해되지 않는 성질을 이용하기 위하여 기공형성제로 채택하였다.

2-1-1. 다공성 기체투과층의 제조

탄소분말(Vulcan XC-72, Cabot Co.)과 Li_2CO_3 결정(E. Merck Darmstadt)을 혼합하고 IPA(Isopropyl alcohol) 적당량을 넣은 후 초음파 분산기에서 5분간 분산시켜 slurry를 만들었다. 이때 기체투과층 내의 탄소 분말의 함량은 5 mg/cm^2 가 유지되도록 하였다. 결합제로서 PTFE(Polytetrafluoroethylene, 60 wt%, Aldrich Chemical Co., Inc.)를 30 wt%의 일정한 질량비율로 첨가하여 paste상태로 만든 다음 발수처리한 carbon cloth 지지체위에 얹고 rolling법에 의하여 고르게 입혔다. IPA 성분은

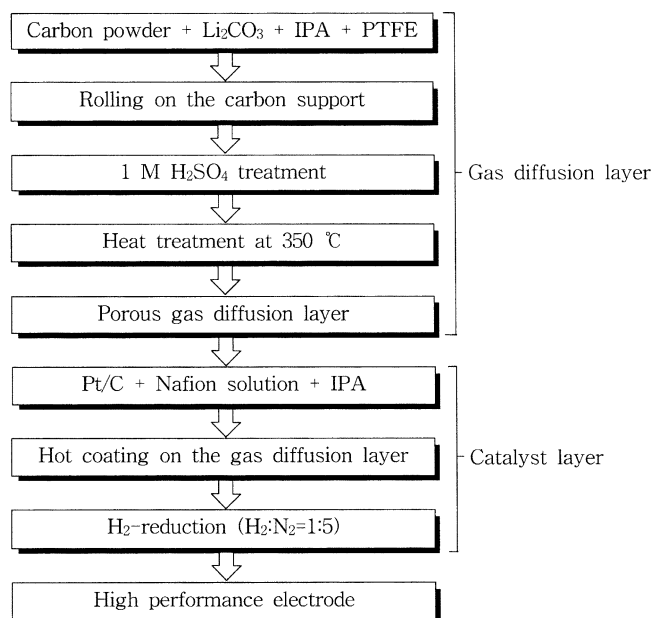


Fig. 2. Flow diagram for the preparation of electrode using pore former loading and heat treatment for gas diffusion layer and hot coating method for catalyst layer.

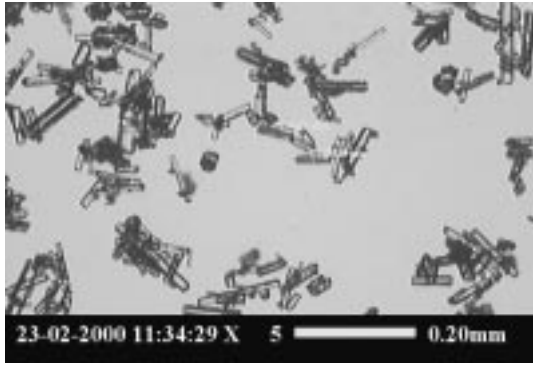


Fig. 3. Microscopic image of pore former, Li_2CO_3 .

제거하기 위해 70°C , 진공 중에서 1시간 동안 전극을 건조시켰다. 1 M의 황산용액에 전극을 넣고 30분간 끓여 Li_2CO_3 결정을 제거하고, 3-4 회 증류수에 넣고 끓여 황산성분을 씻어낸 다음 80°C , 진공 중에서 1 시간동안 건조시켰다. 350°C , 공기분위기에서 열처리하여 PTFE 용액 중에 포함된 분산제 성분을 제거하고 전극 표면을 소결시켰다.

2-1-2. 촉매층의 제조

2-1-2-1. 글리세린 첨가법에 의한 촉매층의 제조

Pt/C(20 wt% on Vulcan XC-72R carbon, ElectroChem, Inc. 0.4 mg Pt/cm^2)를 Nafion® solution(5 wt%, Aldrich Chemical Co., Inc.)과 3:1(건조 질량 기준)의 질량비로 혼합하고, 용매인 IPA와 글리세린(Pt/C: 글리세린=1:4의 질량비)을 넣은 후 초음파 분산기에서 분산시켜 slurry를 만든 다음 전극의 기체투과층 위에 고르게 도포하였다. 전극을 상온, 공기 중에서 10시간 동안 건조시키고, 다시 60°C , 진공 중에서 1시간 동안 건조시킨 다음, 350°C , 수소와 질소의 혼합기체 분위기(1:5의 부피유량비)하에서 환원 열처리시켰다.

2-1-2-2. Hot Coating법에 의한 촉매층의 제조

Pt/C 촉매를 Nafion® solution과 3:1의 질량비로 혼합하고, IPA를 적당량 넣은 후 초음파 분산기에서 분산시켜 점성을 가진 slurry로 만든 다음, 용매를 신속하게 증발시키기 위해서 45°C 의 일정온도로 가열되는 hot plate에 고정시킨 기체투과층 위에 silicon blade를 이용하여 소량씩 반복하여 brushing하였다. 전극을 80°C , 진공 중에서 1시간 동안 건조시킨 후, 350°C , 수소와 질소의 혼합기체 분위기(1:5의 부피유량비)하에서 환원 열처리하였다.

2-2. 전해질막의 전처리 및 막/전극 어셈블리(MEA)의 제조

고분자 전해질막은 당량 무게가 1,100이고 두께가 $127 \mu\text{m}$ 인 DuPont사의 Nafion®115를 사용하였다. 과산화수소(H_2O_2) 수용액과 황산(H_2SO_4) 수용액 중에서 각각 1시간씩 끓인 후 증류수로 2, 3회 세척하였다. 소량의 Nafion® solution을 전극 표면에 brushing하고 80°C 의 공기분위기에서 1시간동안 건조시킨 다음, Nafion®115 막의 양쪽에 동일하게 제조된 1 cm^2 면적의 전극을 두고 120°C , 3 Metric ton(2,000 psi)의 온도와 압력으로 3분간 hot-pressing하여 어셈블리를 만들었다.

2-3. 전극 구조 및 전기화학적 분석

Mercury pore sizer(Autopore III, Micromeritics Co.)를 이용하여 전극 기체투과층의 기공분포를 측정하였다. 그리고, SEM(H-6010, Hitachi Co.)을 이용하여 전극 기체투과층의 표면구조를 관찰하였다.

Cyclic voltammetry(CV)는 PAR M270 소프트웨어에 의해 monitoring 되는 PAR 273A potentiostat를 사용하여 측정되었으며, 수소 흡착 피크의 면적을 이용하여 전극반응의 유효표면적과 백금촉매의 이용률을 계산하였다.

2-4. 단위전지 성능 측정

MEA의 성능을 측정하기 위하여 단위전지 성능측정 시스템을 구성하고 DC electronic load(6060B, Hewlett Packard)를 이용하여 전류 대 전압 특성곡선을 얻었다. 전해질막의 건조를 방지하기 위해서 반응기체가 단위전지에 공급되기 전에 외부 가습기를 통해서 가습시켰다. 가습기의 온도는 단위전지의 온도보다 anode측과 cathode측 각각 10°C 와 5°C 만큼 높게 운전하였다. 단위전지는 75°C 의 일정 온도에서 운전하였으며 외부 가압은 하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전극 구조 및 전기화학적 분석

3-1-1. 구조 분석

Fig. 4는 기공형성제의 첨가와 열처리 공정에 의한 기체투과층의 기공분포 변화를 나타내는 기공도 분석결과이다. Fig. 4(a)에서 알 수 있는 바와 같이, 기공형성제와 열처리 공정에 의한 기공형성 과정을 거치지 않은 기존의 기체투과층의 기공은 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ 이하인 범위에 주로 분포되어 있다. 그러나, 350°C 에서 열처리한 기체투과층의 경우, 직경 $0.03\text{--}0.06 \mu\text{m}$ 범위의 미시기공(micropores)의 비율이 크게 증가하였으며, Li_2CO_3 를 첨가하고 황산처리한 기체투과층은 열처리 과정을 통하여 형성된 미시기공 영역과 함께 약 $5\text{--}20 \mu\text{m}$ 범위의 거시기공(macropores) 영역의 기공 비율이 증가하였다. 즉, Li_2CO_3 를 첨가한 기체투과층을 황산처리하여 Li_2CO_3 를 제거시킴으로써 거시기공이 생성되었으며, 열처리 공정을 통하여 결합제로 사용한 PTFE 용액 중에 포

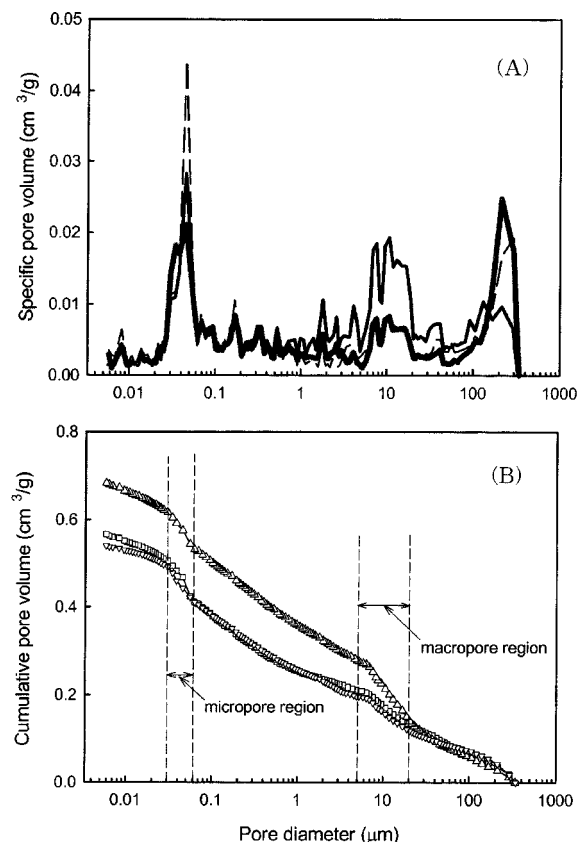


Fig. 4. Specific (A) and cumulative (B) pore volume distribution of the gas diffusion layer with or without pore former loading and heat treatment: (●, ▽) without heat treatment and pore former loading, (---, □) heat treated without pore former loading, (—, △) heat treated with pore former loading.

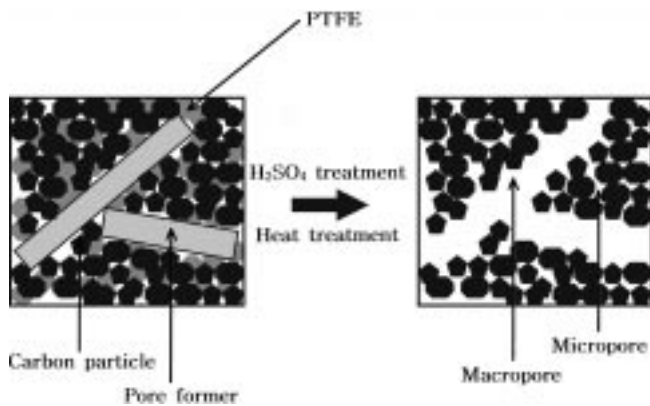


Fig. 5. Schematic diagram of the bimodal pore forming mechanism for gas diffusion layer.

함되어 있던 분산제 성분을 증발시키는 과정을 통하여 미시기공 영역의 비율이 증가하게 되었음을 알 수 있다. 기공형성제 처리가 기공분포에 미치는 영향은 기공의 직경에 따른 기공 부피의 누적분포를 나타내는 Fig. 4(b)에서도 확인할 수 있는데, 거시기공 영역에서 누적곡선의 기울기가 기공형성제의 첨가에 의해 상대적으로 급격하게 증가하고 있음을 볼 수 있다. 기존의 제조방법으로 제조된 기체투과층의 기공분포와 비교해 볼 때, 본 연구에서 사용한 2단계 기공형성 과정 즉, 기공형성제 처리와 열처리 공정을 통하여 제조된 기체투과층의 전체 기공도는 8% 이상 증가하지 않으나, 기체투과층 내부에 이중 기공구조 분포(bimodal pore size distribution)가 형성됨으로써 다중구조의 물질 이동경로가 생성되었다는 점에 주목할 필요가 있다.

Fig. 5는 기공형성제 Li_2CO_3 의 첨가와 열처리 공정을 통하여 기체투과층 내부에 이중 기공구조를 형성시키는 과정을 도식적으로 나타낸 것이다. 기공형성제로 사용된 Li_2CO_3 의 크기와 모양에 따라 거시기공의 형태가 결정되고, 350°C 에서의 열처리 과정을 통하여 미시기공 영역이 생성되는 과정을 보여주고 있다.

Fig. 6은 기공형성제를 첨가한 전극의 기체투과층을 황산처리하기 전 [(a), (b)]과 후 [(c), (d)], 그리고 350°C 의 온도에서 열처리한 후 [(e), (f)]의 기체투과층 표면을 2,000배와 20,000배로 확대한 SEM 사진이다. 본 연구에서 사용한 Li_2CO_3 결정의 평균 직경이 수십 μm 범위임을 고려할 때, 기공형성제를 첨가한 전극의 기체투과층을 황산처리하여 기체투과층 내부에 존재하고 있던 Li_2CO_3 가 황산에 용해, 제거됨으로써 그 자리가 빈 공간으로 남게 되어 (c)와 (e)에 보이는 바와 같은 5-20 μm 직경의 기공들이 많이 생성된 것을 알 수 있다. (b)와 (d)를 비교해 볼 때, 기공형성제의 제거를 위해 수행한 황산처리 과정을 통해서 기체투과층 표면의 미세구조의 변화가 거의 나타나지 않았다. 그러나, 열처리 이후에 거시기공의 크기와 분포는 거의 변화가 없는 반면에, (f)에서처럼 0.1 μm 이하의 기공이 많이 증가함으로써 미시기공구조가 향상된 것을 확인할 수 있었다.

3-1-2. 전기화학분석

Fig. 7은 촉매층 제조시 글리세린의 첨가유무에 따른 전극의 촉매 이용률과 반응 유효 표면적을 비교해 보기 위하여 각각 글리세린 첨가법과 hot coating법으로 제조된 전극(Type A와 B)에 대하여 측정된 CV (Cyclic Voltammetry) 결과이다. 수소의 흡착과 탈착 peak의 면적을 비교해 보면 hot coating법에 의해 제조된 전극의 peak면적이 더 넓은 것을 볼 수 있다. 수소 흡착 peak의 면적을 이용하여 [14] 반응 유효 표면적과 촉매 이용률을 계산한 결과 (Table 2), 글리세린을 첨가하지 않은 전극의 촉매 이용률(57.6%)이 글리세린을 첨가한 전극(28.1%)보다 2배 이상 향상되었으며 유효 반응면적도 크게 증가하였음을 확인할 수 있었

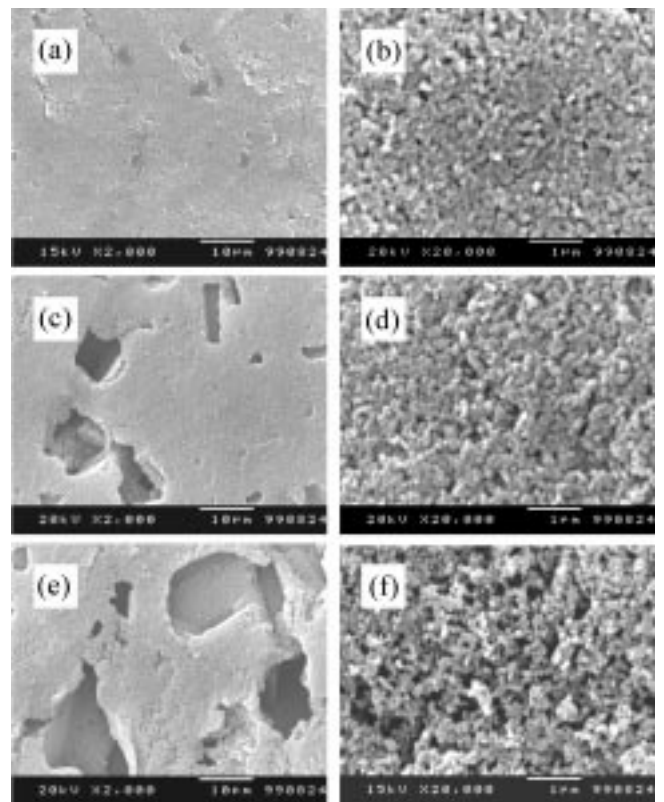


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the surface of the gas diffusion layer at each preparation steps. (a), (b): before acid treatment; (c), (d): after acid treatment; (e), (f): after heat treatment.

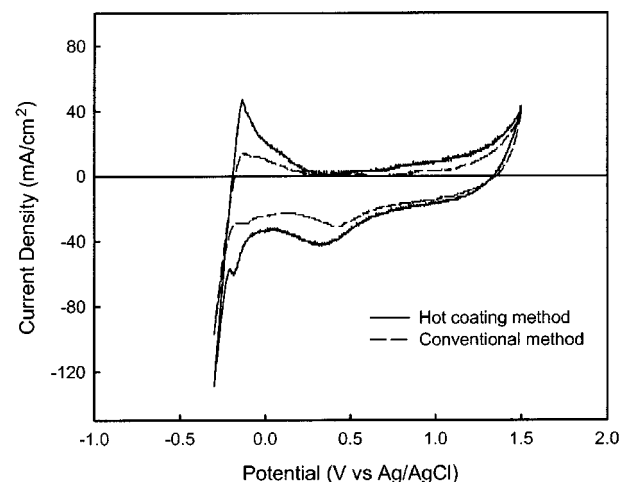


Fig. 7. Cyclic voltammograms of electrode fabricated using hot coating method and conventional glycerin method (Type A vs. B).

Table 2. Effective surface area and catalyst utilization of electrodes prepared by different methods for catalyst layer from CV results¹⁾

Preparation method	H ₂ adsorption peak area(mC)	Effective surface area(m ² /g)	Catalyst utilization(%)
Hot coating method	67.72	62	57.6
Conventional method	32.99	39.3	28.1

¹⁾Assumptions [14], 1. Pt particle mean diameter: 2 nm, 2. density of Pt: 21.4 g/cm³, 3. surface charge of Pt: 210 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

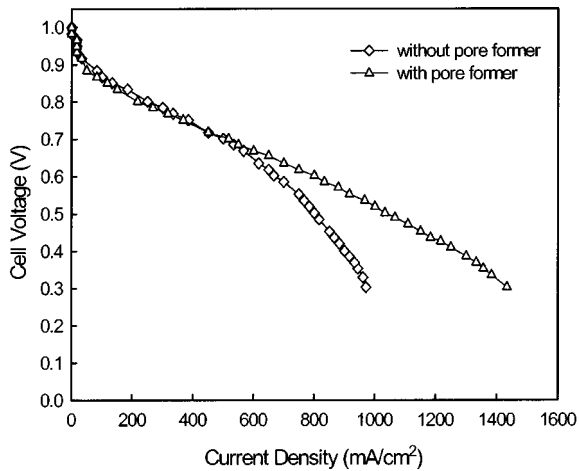


Fig. 8. Influence of the pore former loading in the gas diffusion layer on the performance curves for H_2/O_2 , PEM single cells at 75 °C, 1 atm with 1 cm² active electrode area and 20 wt% Pt/C, 0.4 mg Pt/cm² in the catalyst layer fabricated by hot coating method (Type A vs. C).

다. 촉매층 제조시 PTFE 또는 글리세린을 결합제로 사용하지 않을 경우, 건조과정에서 전극 표면이 갈라지는 문제점이 있으며 또한, 전극의 물리적 강도가 작아지기 때문에 연료전지의 장시간 운전시에 성능 저하가 발생하는 주요 원인이 된다. 그러나, PTFE 또는 글리세린을 사용할 경우, 전기 전도성이 감소하고, 과량으로 첨가될 때에는 기체의 이동 통로가 되는 기공을 막게 될 뿐만 아니라, 촉매 표면을 덮어 반응면적을 감소시키게 된다. 본 연구에서는 hot coating법을 사용하여 촉매 slurry 중에 포함된 용매 성분을 기체투과층 표면에 바름과 동시에 증발시킴으로써 갈라짐 현상이 일어나지 않았으며, 전극의 반응 유효 표면적과 촉매 이용률이 증가되었음을 알 수 있었다.

3-2. 전극 제조 방법에 따른 단위전지 성능 변화

3-2-1. 기체투과층 제조방법에 따른 영향

Fig. 8은 기공형성제 첨가에 의한 기체투과층의 기공구조 변화가 단위전지의 성능곡선에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 촉매층은 hot coating법에 의하여 동일하게 제조하고 기체투과층에 기공형성제를 첨가한 전극과 첨가하지 않은 전극 (Type A와 C)으로 나누어 각각 단위전지를 구성하고 성능을 측정 한 결과이다. 기체투과층에 기공형성제를 첨가한 전극의 단위전지 성능곡선에서 고전류밀도 영역에서의 성능이 크게 향상되었음을 알 수 있다. 수소/산소 단위전지 시스템의 경우, 물질 전달 과전압 영역에서 급격한 전압강하가 발생하는 것은 water flooding에 의하여 전극 내에서 반응기체의 전달이 제한됨으로써 촉매 반응위치에서 반응기체의 농도가 감소하는 것이 주원인이며, 이러한 현상은 고전류밀도 영역으로 갈수록 심해지게 된다. 그러나, 기공형성제 처리된 기체투과층을 가진 전극의 성능곡선에서는 고전류밀도 영역에서의 급격한 전압강하 현상이 나타나지 않았으며, 이는 water flooding이 생기지 않음으로써 물질전달 과전압이 감소하였기 때문인 것으로 판단된다. 따라서, 기공형성제에 의하여 생성된 5-20 μm 범위의 거시기공이 전극의 물 배출능력을 향상시킨 것으로 사료된다. Wilson 등[16]은 평균 직경 30 μm 의 기공구조를 가진 carbon paper를 사용했을 때 water flooding 현상이 심해져서 성능이 크게 감소됨을 보이는 결과를 보고하면서, 전극 반응에 의해 생성된 물을 효과적으로 제거하기 위해서는 미시기공 구조를 가진 확산층을 사용하는 것이 적합하다고 주장한 바 있다. 한편, Fischer 등[9]은 기공형성제 처리한 thin film catalyst layer를 제조하여 촉매층 내부에 거시기공을 생성시킴으로써 촉매 이용률을 증

가시키는 방법을 개발, 공기를 산화제로 사용한 연료전지의 성능을 크게 향상시킬 수 있음을 보였다. 그러나, 산소를 산화제로 사용한 경우에는 전지성능에 큰 변화가 없었는데, 이러한 결과는 기공형성제로 생성된 촉매층의 거시기공이 전극의 water flooding에 영향을 주기보다는 공기중 질소성분의 clogging에 의한 성능저하를 줄이는데 효과가 있음을 의미한다. 반면에, 수소와 산소를 반응기체로 사용한 Fig. 8의 성능실험 결과는 기체투과층에 생성된 이중 기공구조가 전극 내부의 water management에 영향을 주고 있음을 보여주고 있다. 앞으로 수소/공기 시스템에 대한 성능실험결과가 추가됨으로써 전극 내부에서의 효율적 물질 전달을 제어하기 위한 기공구조 설계에 필요한 더 많은 정보를 얻을 수 있을 것으로 보인다. 전지 전압 0.6-0.3 V의 구간에서 전압 강하는 0.47 ohm/cm²이었으며, 기공형성제를 첨가하지 않은 전극은 동일한 구간에서 0.98 ohm/cm²의 전압 강하를 나타내었다.

3-2-2. 촉매층 제조방법에 따른 영향

본 연구에서는 기존의 촉매층 제조과정에서 사용되었던 글리세린과 PTFE를 첨가하지 않고, Pt/C 촉매와 Nafion 용액을 IPA 용매 중에서 혼합한 slurry를 hot plate에 고정되어 있는 기체투과층 위에 소량씩 반복적으로 바르고 건조시키는 hot coating법을 사용하였으며, 촉매층에 글리세린이 첨가된 전극과 단위전지 성능을 비교하였다. Fig. 9 (Type A와 B)와 Fig. 10 (Type C와 D)은 글리세린 첨가법과 hot coating법을 이용하여 촉매층을 제조한 전극의 성능곡선 및 전력밀도의 변화를 비교한 결과를 나타낸 것이다. 기체투과층에 기공형성제를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 모두 hot coating법에 의해 촉매층을 제조한 전극의 단위전지 성능이 글리세린을 첨가한 전극보다 더 우수하였으며, 특히 저전류밀도 영역에서 활성화 과전압에 의한 전압강하가 현저하게 감소함을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 CV의 측정결과와도 일치하는 것으로서, 글리세린의 사용을 배제함으로써 촉매의 이용률이 증가하였기 때문에 전극 촉매의 성능과 유효 반응면적에 크게 의존하는 활성화 과전압이 감소한 것으로 생각된다.

4. 결 론

단위전지 운전시 성능저하의 원인이 되는 분극현상의 영향을 최소화하는 고분자 전해질 연료전지용 고성능 전극의 제조방법을 개발하고,

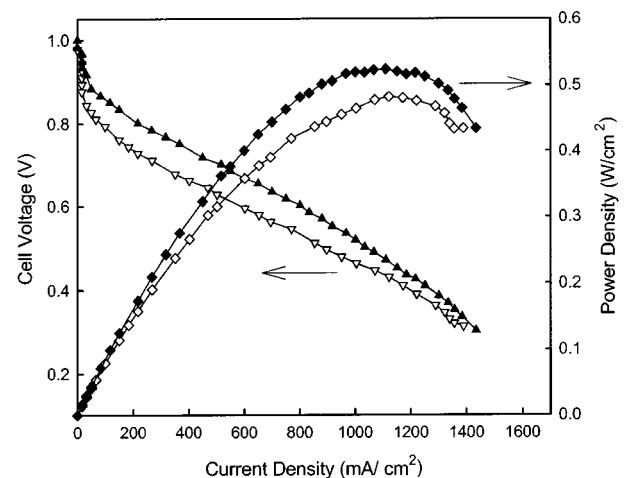


Fig. 9. Comparison of polarization curves of electrodes fabricated by different method for catalyst layer with pore former loading; (▲, ◆): hot coating method, (▽, ◇): conventional glycerin method; H_2/O_2 , PEM single cells at 75 °C, 1 atm with 1 cm² active electrode area and 20 wt% Pt/C, 0.4 mg Pt/cm² in the catalyst layer (Type A vs. B).

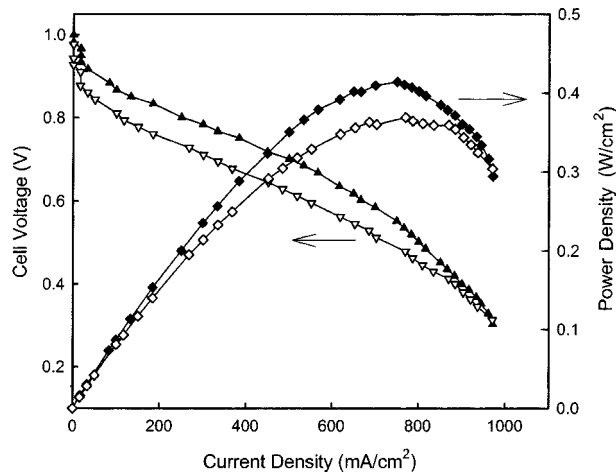


Fig. 10. Comparison of polarization curves of electrodes fabricated by different method for catalyst layer without pore former loading; (▲, ◆): hot coating method, (▽, ◇): conventional glycerin method; H_2/O_2 , PEM single cells at 75 °C, 1 atm with 1 cm² active electrode area and 20 wt% Pt/C, 0.4 mg Pt/cm² in the catalyst layer(Type C vs. D).

기체투과층의 기공구조와 촉매층의 조성이 전극 특성과 연료전지 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여 구조 및 전기화학적 분석과 수소/산소 단위전지의 성능실험을 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 기공형성제 Li_2CO_3 의 도입과 350 °C 고온 열처리의 2단계 공정을 통하여 이중 기공구조를 가진 기체투과층을 전극 내부에 형성시켰다. 기체투과층의 이중 기공구조는 water flooding에 의한 고전류밀도 영역에서의 전압강하를 크게 감소시켰으며 이는 거시기공이 물의 배출통로 역할을 함으로써 전극의 물 처리 능력이 향상되었기 때문인 것으로 사료된다.

(2) 전극의 유효반응면적과 촉매 이용률을 향상시키기 위해서 촉매층의 조성 및 제조방법을 개선하였다. Pt/C 촉매에 Nafion 용액과 IPA만을 혼합하여 hot coating법으로 촉매층을 제조한 전극의 촉매 이용률과 유효반응면적이 글리세린을 첨가한 전극에 비해 증가되었으며, 그 결과 중·저전류밀도 영역에서 연료전지의 성능이 크게 향상되었다.

(3) 본 연구에서 제조된 고성능 전극으로 구성된 수소/산소 단위전지 시스템의 최대성능은 20 wt% Pt/C(0.4 mg Pt/cm²)와 Nafion®115 막을 사용하고 75 °C, 무가압 조건에서 운전하였을 때, 0.7 V의 셀 전압에서 517 mA/cm²의 전류밀도를 나타내었으며, 0.5 V에서 최대전력밀도 0.52 W/cm²을 얻었다.

참고문헌

1. Ward, C. A. and Garcia, J. A.: *J. Power Sources*, **66**, 83(1997).
2. Passalacqua, E., Lufrano, F., Squadrito, G., Patti, A. and Giorgi, L.: *Electrochimica Acta*, **43**(24), 3665(1998).
3. Lufrano, F., Passalacqua, E., Squadrito, G., Patti, A. and Giorgi, L.: *J. Applied Electrochemistry*, **29**, 445(1999).
4. Voss, H. H., Wilkinson, D. P., Pickup, P. G., Johnson, M. C. and Basura, V.: *Electrochimica Acta*, **40**(3), 321(1995).
5. Nguyen, T. V.: *J. Electrochem. Soc.*, **143**(5), L103(1996).
6. Wood III, D. L., Yi, J. S. and Nguyen, T. V.: *Electrochimica Acta*, **43**(24), 3795(1998).
7. Giorgi, L., Antolini, E., Pozio, A. and Passalacqua, E.: *Electrochimica Acta*, **43**(24), 3675(1998).
8. Shin, C. S., Lee, K. D., Lee, S. J. and Lee, T. H.: *HWAHAK KONG-HAK*, **36**, 387(1998).
9. Fischer, A., Jindra, J. and Wendt, H.: *J. Applied Electrochemistry*, **28**, 277(1998).
10. Paganin, V. A., Ticianelli, E. A. and Gonzalez, E. R.: *J. Applied Electrochemistry*, **26**, 297(1996).
11. Escibano, S., Aldebert, P. and Pineri, M.: *Electrochimica Acta*, **43**(14), 2195(1998).
12. Wilson, M. S. and Gottesfeld, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, L28(1992).
13. Chun, Y. G., Kim, C. S., Peck, D. H. and Shin, D. R.: *J. Power Sources*, **71**, 174(1998).
14. Cheng, X., Yi, B., Han, M., Zhang, J., Qiao, Y. and Yu, J.: *J. Power Sources*, **79**, 75(1999).
15. Kumar, G. S., Raja, M. and Parthasarathy, S.: *Electrochimica Acta*, **40**(3), 285(1995).
16. Wilson, M. S., Valerio, J. A. and Gottesfeld, S.: *Electrochimica Acta*, **40**(3), 355(1995).