

촉매층의 제조 방법이 고분자 전해질 연료전지의 성능에 미치는 영향

이정규 · 하흥용 · 홍성안 · 전해수* · 임태원** · 오인환[†]

한국과학기술연구원 전지 · 연료전지 연구센터

*고려대학교 화학공학과

**현대자동차 선행개발센터 연료전지개발팀

(2000년 8월 28일 접수, 2000년 11월 2일 채택)

Effect of Preparation Method of Catalytic Layer on the Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

Jeong-Kyu Lee, Heung Yong Ha, Seong-Ahn Hong, Hai-Soo Chun*, Tae Won Lim** and In-Hwan Oh[†]

Battery and Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology

*Department of Chemical Engineering, Korea University

**Fuel Cell Vehicle Team, Hyundai Motor Company

(Received 28 August 2000; accepted 2 November 2000)

요 약

고분자 전해질 연료전지의 전극성능을 향상시키기 위하여 전극의 조성 및 구조가 전극 성능에 미치는 영향을 살펴보았다. 전극의 성능은 촉매층내 전해질 이오노머의 조성 과 분포에 의해 가장 큰 영향을 받았으며, 전극내 전체 이오노머의 양을 촉매층 무게에 대하여 1/3 첨가하고, 전체 이오노머 중에서 촉매층내에 1/4, 전해질 막과 촉매층 계면에 3/4으로 이오노머를 분포시키는 것이 최적 조건임을 알 수 있었다. 전극용 촉매잉크 제조시 전해질 용해법 대신 콜로이드법을 사용하면 전극의 수 소이온 전도도와 반응물 확산속도가 증가되어 전극성능이 향상되었다. 전극 제조법에 따른 성능변화는 순환 전위법과 임피던스 측정법 등의 전기화학 분석법이나 저항층을 이용한 전극성능 분석법 등을 통해 확인하였다.

Abstract – The performance of polymer electrolyte membrane fuel cells(PEMFC) has investigated by varying composition of the electrodes which consist of catalyst and proton-conductive ionomer. Their performance appeared to be significantly affected by the total amount and the distribution of the ionomer in the electrodes. The best performance was obtained when the ionomer content was 1/3 of the total amount of the catalyst(by weight); but, 1/4 of the ionomer was inside the catalytic layer and 3/4 at the interface between the catalytic layer and polymer electrolyte membrane. The performance of the electrodes was also influenced by the preparation method of catalyst inks which were composed of solvent, catalyst powders and ionomer solution, in such a manner that the so called “colloidal method” showed better results than did the conventional “solution method”. The former method appeared to secure continuity of the ionomer network and also a higher porosity in the catalytic layer, resulting in a higher proton conductivity and a less mass transfer resistance. The effect of preparation methods was investigated by employing the various electrochemical analysis techniques.

Key words: Fuel Cells, PEMFC, Electrode, Colloidal Method, Ionomer

1. 서 론

연료전지는 전기화학 반응에 의해서 전기와 열을 생산하는 발전장치로서 Carnot's 효율에 제한 받는 기존의 연소기관보다 높은 효율의 에너지를 얻을 수 있는 장점이 있으며, 또한 공해 물질 배출도 거의 없기 때문에 대규모 열 병합 발전 시스템에서 자동차용 동력원까지 다양한 용도로 활용하기 위한 연구가 이루어지고 있다. 특히 고분자 전해질 연료전지는 전해질 누출이 없고 낮은 온도에서 작동하며 부식이 없을 뿐 아니라, stack design의 간편성, 큰 압력차에 대한 내구성, 긴 수명 등의

장점으로 인하여 자동차나 이동전원에 가장 적합한 형태로 인식되고 있다[1].

연료전지의 성능을 높이기 위해서는 전극의 조성 과 구조의 최적화가 이루어져야 하며, 특히 전극 활성 물질로 사용되는 비싼 백금촉매의 양을 줄이고 전극성능을 향상시키기 위해서는 전극내 반응 활성점들을 증가시켜야 한다. 그러나 전해질로 사용되는 고분자 막은 고체로 되어 있어 전극의 촉매층과 전해질과의 계면형성에 한계가 있다. 따라서, 이러한 계면의 면적을 증가시키기 위해서는 촉매층에 나뉘어 있는 이오노머를 함침시켜 촉매와 이오노머의 접촉을 향상시켜 주어야 하며, 이때 형성된 삼상 계면에 의해 촉매인 백금의 이용율이 높아지게 된다. 그러나 나뉘어 있는 전기 절연체이기 때문에 카본 표면을 두껍게 감싸게 될 경

[†]E-mail: oih@kistmail.re.kr

우 전자의 이동을 방해하게 된다. 최근 들어 백금과 고분자 전해질 사이의 계면 면적을 증가시키기 위해서 많은 기술들이 개발되고 있는데, Liu 등[2]은 고분자막 표면에 합침-환원 공정으로 백금을 도금하였고, Verbrugge[3]는 백금 이온을 함유하고 있는 전해질을 사용한 전기 도금법에 의해 촉매층 표면 위에 백금층을 형성하기도 하였다. 그러나 이러한 방법들은 특별한 기술과 복잡한 제조공정이 요구되므로 일반적으로는 촉매층만 도포하는 간단한 공정이 많이 사용되고 있다. Uchida 등[4]은 이오노머 콜로이드 용액에 백금촉매와 테프론 코팅된 탄소 분말(PTFE-C)을 섞어 촉매 잉크를 제조하고, 이것을 탄소종이 위에 분산, 여과시키는 방법에 의해 전극을 제조하여 좋은 전기성능을 얻었으며, Giorgi 등[5]은 탄소종이 위에 테프론과 탄소분말이 섞인 확산층을 도포하고 그 위에 촉매층을 얹어 전극을 제조하였다.

본 연구에서는 전극의 구성요소가 단위전지 성능에 미치는 영향을 관찰하기 위해 촉매층의 전해질 함량과 촉매 잉크 제조 방법이 연료전지의 성능에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한, 전기화학적 및 물리적 방법을 사용하여 전극의 특성을 분석하였다.

2. 실험

2-1. 고분자 전해질 연료전지 전극 제조

촉매로는 미세한 탄소입자(Vulcan XC-72R)에 백금이 분산된 Pt/C(E-Tek)를 사용하였고, 촉매 지지체로는 PTFE를 20% 함유한 카본 종이(TGPH-060, Toray)를 사용하였다. 전해질막은 Nafion 115(Dupont)를, 전해질 용액은 5% Nafion 용액을 사용하였다.

촉매는 10-60 wt% Pt/C를 사용하였으며, 전극에 합침시킨 이오노머의 양은 담지되는 촉매 무게에 대하여 1/6에서 1/2로 변화시켰다. 촉매 분말에 이오노머를 합침시킬 때 사용하는 용매로는 isopropyl alcohol(IPA, 순도 99.5%)와 normal butyl acetate(NBA, 순도 99%)의 두 종류를 사용하였다. IPA를 용매로 사용하는 “전해질 용해법”에서는 용매에 이오노머가 완전히 용해되어 합침되므로, 촉매 분말과 IPA가 혼합된 용액에 적정의 나피온 용액을 일시에 혼합하여 촉매 잉크를 제조하였다. “전해질 콜로이드법”은 IPA보다 친수성이 적은 NBA를 용매로 사용하므로써 이오노머가 콜로이드 형태로 존재하게 되는데, 촉매분말과 NBA가 혼합된 용액을 초음파로 교반하면서 나피온 용액을 조금씩 떨어뜨려서 혼합하여 촉매잉크를 제조하였다. 이와 같은 방법으로 제조한 전극 제조용 잉크를 카본종이 위에 스프레이 코팅시켜 촉매층을 형성시켰다. 제조된 애노드 및 캐소드 전극과 나피온 115 막을 140 °C 및 200 atm의 조건에서 90초간 열 압착을 하여 전해질/전극 접합체(membrane-electrode assembly, MEA)를 제조하였다.

2-2. 단위전지를 이용한 전극의 분극 측정과 특성 분석

유료가 형성된 흑연판과 알루미늄 고정판으로 이루어진 전지 틀에 전극 면적 25 cm²의 MEA를 장착하여 단위전지 성능을 측정하였다. 전극의 성능 측정을 위하여 전류 부하기(electronic load, Daegil electronics, EL 500P)를 이용하여 전지의 전압과 전류를 측정하였다. 전지 운전조건은 작동 온도 80 °C, 작동압력 1기압으로 하였으며, 가습된 산소와 수소를 캐소드와 애노드에 공급하였다. 전기화학적 활성 표면적을 측정하기 위하여 작업 전극인 캐소드로 질소를 공급하고, 기준 전극이자 상대 전극인 애노드로 수소를 공급하여 potentiostat/galvanostat(EG&G, M 273)의 순환전위법을 이용하여 캐소드의 수소 탈착 전하를 분석하였으며[6], impedance analyzer(EG&G 5210 LOCK-IN Amplifier)를 사용하여 1 mHz에서 50 kHz frequency 범위에서 5 mV 진폭의 교류 입력에 대한 전류를 측정하여 MEA의 저항을 측정하였다.

IPA와 NBA 용매 내에서의 촉매와 이오노머 입자 크기를 측정하기 위해서 dynamic light scattering 장치인 Zeta Master(Malvern Instruments,

England)를 사용하였고, 촉매층 내의 기공분포를 측정하기 위하여 수는 기공측정기(Micromeritics 9220)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매층 내 나피온 함량의 영향

일반적으로 촉매층에 고분자 전해질(이오노머)을 합침시키는 방법으로는 촉매층 표면에 전해질 용액을 칠한 뒤 건조시키는 방법을 사용한다. 제조된 촉매층은 전해질 막과 함께 열 압착시키면 촉매층 표면의 이오노머층이 촉매층으로 침투하게 되어 촉매층 내에 이온통로가 형성된다. 그러나 이 경우에는 이온전달 통로가 촉매층의 표면에만 국한되고 촉매층의 전역에 퍼지는 데에는 한계가 있으므로 전극 반응에 참여하지 못하는 촉매가 상당부분 존재하게 된다. 따라서 이를 개선시키기 위해 촉매층 제조과정에서 촉매와 전해질 용액을 혼합하여 이온 전달 경로가 촉매층내에 균일하게 분포되도록 하는 방법을 사용하기도 한다[7-9].

본 연구에서는 촉매층내에서 이오노머 분포를 균일하게 하고 촉매층과 전해질 막 계면의 이온전도성과 접합성을 향상시키기 위해서, 촉매와 전해질 용액을 혼합하여 촉매층을 제조하고 그 표면위에 다시 전해질 층을 형성시키는 방법을 사용하여 전극을 제조하였다.

Fig. 1은 테프론을 촉매 무게에 대하여 10%코팅한 20 wt% 백금 담지 촉매를 사용하고 전해질 용해법을 사용한 조건에서, 전극에 담지되는 나피온 양에 따른 전기성능의 변화를 나타낸 것이다. 여기에서 이오노머 양은 전극의 촉매(Pt/C) 무게에 대한 상대적인 무게비로 나타내었다. Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 이오노머가 촉매량의 1/3일 때 가장 좋은 전기성능을 보였으며, 그 이상으로 증가하면 성능감소가 크게 나타났다. 촉매층내에 이오노머가 과다하게 담지되면 전극의 기공율이 감소하여 반응물과 생성물의 물질전달 저항이 증가하게 되고, 나피온이 백금입자를 감싸게 되어 백금촉매가 반응에 참가하지 못하게 되며 또한, 나피온은 전기 부도체이므로 전극반응에서 생성된 전자의 이동을 방해하는 저항역할을 하게 되므로써 전극 성능이 감소하게 되는 것이다.

Fig. 2는 이오노머의 전체량을 일정하게 유지시킨 조건에서 촉매층에서의 이오노머 분포에 따른 영향을 살펴본 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 나피온 분포량은 전체 필요 나피온 양의 1/4(촉매량을 기준으로 하면 촉매무게의 1/12)을 촉매층에, 3/4(촉매무게의 1/4)을 계면에 합침시켜 줄 때 0.6 V에서 816 mA/cm²로 가장 높은 전지 성능을 나타내었다.

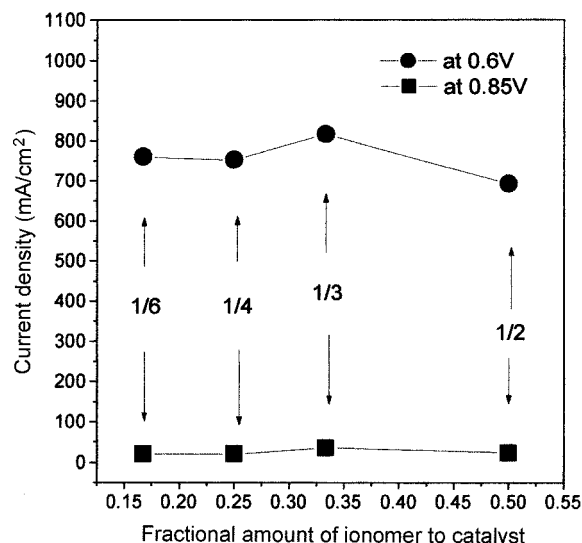


Fig. 1. Effect of ionomer contents in the electrode on the cell performance. Pt/C=20 wt%, solvent=IPA, H₂/O₂=1/1 atm, and T=80 °C.

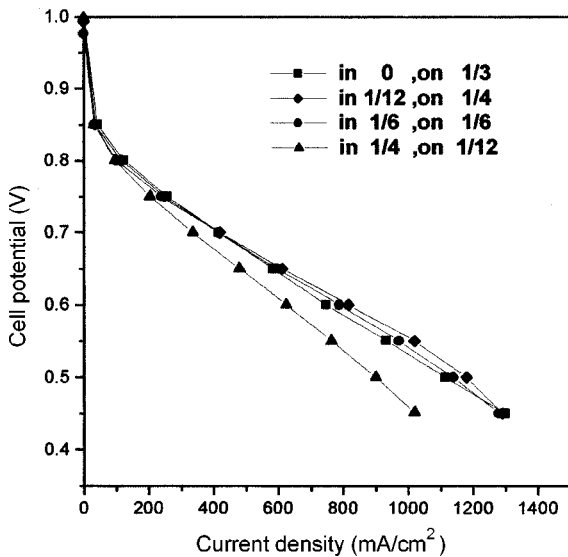


Fig. 2. Effect of the ionomer distribution in the catalytic layer on the cell performance. Pt loading = 0.7 mg/cm², Pt/C=20 wt%, solvent =IPA, H₂/O₂=1/1 atm, and T=80 °C.

in: relative amount of ionomer in the catalytic layer, on: relative amount of ionomer on the surface of the catalytic layer.

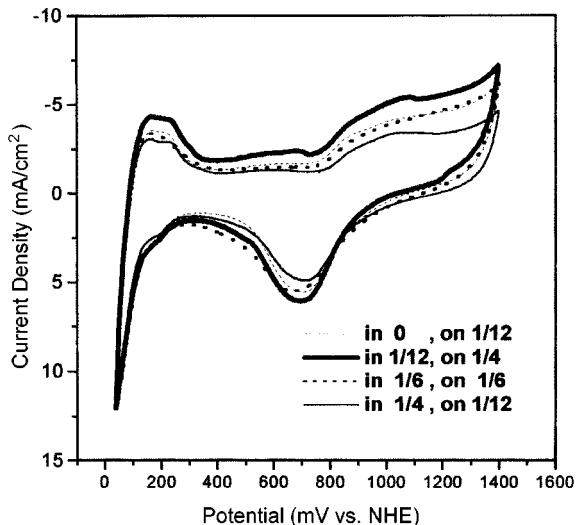


Fig. 3. Cyclic voltammograms as a function of ionomer distribution in the catalyst layer(scan rate 50 mV/s), Pt loading = 0.7 mg/cm², 20 wt% Pt/C, Ca./An. = N₂/H₂, at 80 °C and 1 atm.

그 이상으로 증가하면 성능감소가 크게 나타나는데, 이것은 촉매층내에 이오노머가 과도하게 담지되면 전극의 기공률이 감소되어 반응물과 생성물의 물질전달 저항이 증가되고 또한, 이오노머가 백금입자를 감싸게 되어 백금촉매가 반응에 참가하지 못하게 되기 때문이다.

Fig. 3은 나피온 분포에 따른 전기화학적 반응면적을 순환전위법에 의해 측정된 결과로 나타낸 것이며 백금표면에서 수소원자의 monolayer가 흡착/탈착에 필요한 전하를 220 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 가정하고 그에 따른 roughness factor를 계산하여 Table 1에 열거하였다[10]. 전기화학적 반응면적은 Fig. 2의 전지성능 결과와 같은 경향을 나타내고 있다. 즉 촉매층에 존재하는 이오노머량이 증가하고 계면에 함침되는 양이 작아질수록 전지 성능이 감소하고 있는데, 이것은 촉매층 표면의 전해질량이 감소하면 촉매층과 전해질 막 사이의 계면저항이 증가하고 또한, 촉매

Table 1. Roughness factors of electrodes with Nafion distribution

Ionomer distribution				
in	0	1/12	1/6	1/4
on	1/3	1/4	1/6	1/12
Roughness factor	28.56	35.51	27.51	27.48

층내에 나피온이 과도하게 존재하게 되면 촉매층의 기공이 감소하여 반응기체와 생성물의 물질 전달 저항이 증가하기 때문인 것으로 보인다.

한편, 이오노머를 모두 계면에만 도포하였을 때는 큰 성능저하가 일어나지 않았고, 전기화학적 반응면적도 크게 감소하지 않았다. 이것은 스프레이 법으로 나피온 용액을 촉매층 표면에 도포하는 경우 이오노머의 일부가 촉매층 내부로 침투되면서 연속적인 이오노머의 네트워크를 형성함으로써 수소이온 전달을 용이하게 하는 효과를 나타내기 때문인 것으로 보인다.

3-2. 전극에 담지된 백금 함량의 영향

일반적으로 전극에 담지되는 백금의 양이 많을수록 전극의 성능이 증가하게 된다. 그러나 Curtis 등[11]은 촉매의 양이 증가할수록 촉매층의 두께가 두꺼워져 반응기체인 산소의 확산이 어려워지게 되고 따라서, 물질 전달 저항의 증가로 인해 백금 이용률이 낮아진다고 보고한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 최적의 촉매층 두께와 백금함량을 알아보기 위해 전극에 담지된 백금량을 0.1 mg/cm²에서 1 mg/cm²까지 변화시켜 그에 따른 전지성능 변화를 살펴보았다. Fig. 4는 백금 담지량에 따른 전지 성능 변화를 나타낸 것으로 400 mA/cm²이하의 낮은 전류밀도 영역에서는 촉매담지량이 증가할수록 전지성능이 증가하였으나, 400 mA/cm² 이상의 높은 전류밀도 조건에서는 0.1 mg/cm²에서 0.4 mg/cm²까지는 백금함량이 증가함에 따라 성능이 증가되었으나, 백금함량 1.0 mg/cm²에서는 급격한 성능 저하가 나타났다. 이것은 높은 전류밀도 영역에서는 백금 담지량이 0.7 mg/cm² 이상이 되면 물질전달 저항이 증가하기 때문으로 보인다. 즉, 애노드에서는 반응물의 공급이 부족해지고 캐소드에서는 생성된 물이 원활히 제거되지 않아 홍수현상이 나타나게 되어 전극성능이 감소하게 되는 것이다. 또한 Table 2는 백금 담지량에 따른 촉매층 두께와 성능을 비교한 것이다. 따라서 촉매층 두께 50 μm 인

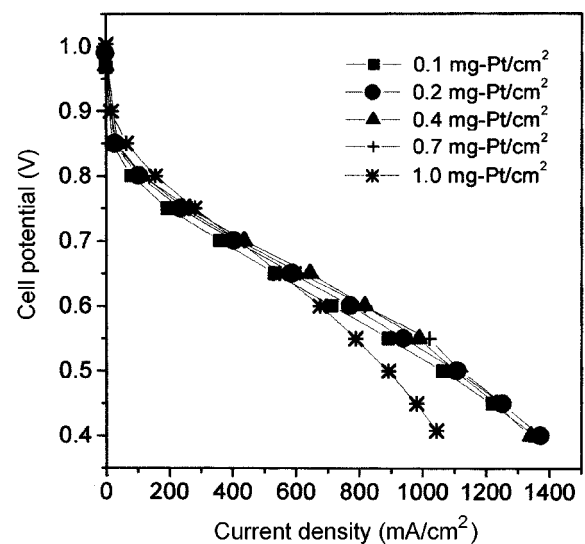


Fig. 4. Effect of the Pt loading on the cell performance. Ionomer content =1/3 of catalyst, Pt/C=20 wt%, solvent=IPA, H₂/O₂=1/1 atm, and T=80 °C.

Table 2. Physical properties of electrodes

Solvent	Properties	Pt/C-Nafion agglomerate size (nm)	Catalytic layer thickness(μm)
IPA	avg. size	550	20
	polydispersity	0.044	
NBA	avg. size	736	40
	polydispersity	0.487	

0.4 mg/cm²의 백금 담지량이 적적임을 알 수 있다.

3-3. 콜로이드 법으로 제조한 전극의 특성

전극의 백금 이용률을 증가시키기 위해서는 카본 표면에 담지된 백금 주위에 삼상계면을 형성시켜 반응에 참여시켜야 한다. 이를 위해서는 이오노머가 촉매층내에 존재하는 모든 백금 입자와 접촉하면서 촉매 입자들 사이에서 연속적인 이온 통로를 형성시키도록 해야 한다. 본 연구에서 사용한 전극제조 방법은 스프레이를 이용하여 촉매 잉크를 탄소 종이 위에 코팅하는 것으로써, 이 방법을 사용하면 촉매의 일부가 탄소 종이층 내부까지 침투하여 반응에 참여하지 못하게 되어 촉매의 손실을 가져오게 된다. 촉매층 제조과정에서 나타나는 이러한 현상을 막으려면 촉매 잉크내 촉매입자들과 나피온 사슬간의 응집력을 증대시켜 접촉을 향상시키고 동시에, 촉매 나피온 응집체 크기의 성장을 유도하여 촉매입자가 탄소종이 내부로 침투되지 않도록 하면 가능할 것이다. 따라서 본 연구에서는 촉매층 제조방법을 개선하기 위해 전해질 콜로이드법을 시도하였다.

나피온은 친수성과 친유성을 동시에 갖고 있는 고분자 물질로써, 사용된 용매의 극성에 따라 완전 용해되어 균일한 용매를 형성하거나 또는 용해되지 못하고 응집되어 침전물을 형성하기도 한다. 예를 들어 친수성이 강한 알콜인 IPA(isopropyl alcohol) 속에서는 완전히 용해되어 균일한 용액을 형성하나, 친수성이 작은 에스테르 계의 NBA(normal butyl acetate) 속에서는 완전히 용해되지 못하고 콜로이드 형태의 응집체를 형성하여 분산된다. 본 연구에서는 친수성이 작은 NBA를 용매로 사용하여 나피온 이오노머를 콜로이드화 시키고, 이오노머 콜로이드가 촉매 입자들과 응집되도록 유도하였다. 이 방법을 사용하여 제조한 촉매 잉크로 촉매층을 제조하면 촉매층 내에서 이오노머의 연속적인 네트워크가 형성되고, 촉매와 이오노머간의 접촉이 향상되며[12], 또한 촉매 나피온 응집체의 덩어리가 커져서 촉매층의 기공이 증가하여 물질전달 저항이 감소한다.

즉, 백금 이용률이 증가되고 이오노머층이 카본 표면에 상대적으로 얇게 형성되어 전자 전달 저항이 감소하게 된다[13]. Uchida 등[12]은 위의 방법으로 제조된 이오노머와 촉매분말이 섞인 잉크를 카본종이 위에 분산시켜 용매를 제거하는 여과법을 사용하여 촉매층을 형성시켰다. 그러나, 콜로이드법을 사용하는 경우에도 촉매층 내부에 이오노머가 과다하게 존재하게 되면 촉매층의 기공 감소, 백금 입자의 이용률 저하 및 전기 전도성 저하 등으로 인해 전기 성능이 감소될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 촉매층에 첨가하는 이오노머 중에서 일부는 콜로이드 용액 제조시 첨가하여 촉매층에 담지시키고, 나머지는 촉매층 표면에 추가로 도포하였다. 촉매층 위에 추가로 도포된 이오노머는 대부분이 촉매층 위에 존재하여 MEA 제조시 전해질 막과 촉매층 사이의 계면 저항을 감소시키게 되고, 그 중 일부는 촉매층의 기공 내부로 침투하여 응집체간에 이온통로 역할을 하게 된다.

Fig. 5는 촉매 잉크의 용매로 IPA를 사용한 전극과 NBA를 사용하여 나피온 콜로이드 방법으로 제조한 전극의 성능을 비교한 것이다. 전기 성능은 0.6 V 기준으로 IPA를 사용한 전극이 728 mA/cm²을 나타내었고, NBA 사용시에는 868 mA/cm²의 성능을 보여 약 20%의 성능 향상을 나타내었다.

Fig. 6은 용매로 IPA를 사용한 용해법과 NBA를 사용한 콜로이드법으로 제조한 전극의 전기 화학적 반응 면적을 알아보기 위해 순환 전위법으로 분석한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 6에서 나타난 수소 탈착 전하를 이용하여 백금 단위 무게당 반응면적을 계산한 결과, 콜로이드법으로 제조한 전극이 81 m²/g이고, 용해법으로 제조한 전극이 42 m²/g을 나타내어 콜로이드법을 사용한 경우 전극의 반응면적이 약 30% 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 7은 용매 종류에 따른 분극 저항(polarization resistance)변화를 알아보기 위하여 0.9 V에서 impedance 분석 결과를 나타낸 것이다. 전자 전달 저항과 확산 저항을 함께 나타내는 분극 저항[5, 14]은 전해질 콜로이드법을 사용한 경우가 용해법을 사용한 경우보다 0.9 V에서 7 Ω cm² 정도 줄어들었다. 이 분석 결과로부터 NBA 용매를 사용한 전해질 콜로이드 방법을 사용하여 전극을 제조하면 촉매 표면에 나피온 층이 얇게 형성되어 전자전달 저항이 감소되고 또한, 촉매층내의 기공이 증가되어 확산전달 저항이 감소됨을 알 수 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 촉매 잉크의 특성에 따라 제조된 전극의 전기 화학적 활성에 큰 차이가 나타난다. 이러한 차이는 촉매 잉크 및 제조된 전극의 물리적 특성과 관련이 있는 것이다. 따라서 이러한 물리

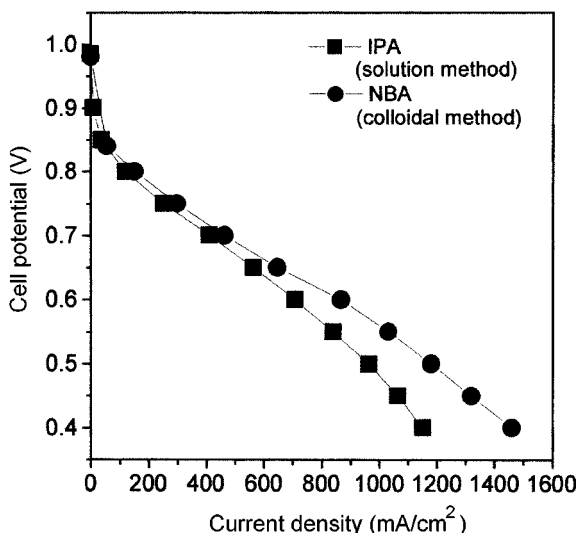


Fig. 5. Effect of the catalytic ink solvents on the cell performance. Pt loading=0.4 mg/cm², Pt/C=20 wt%, H₂/O₂=1/1 atm, and T=80 °C.

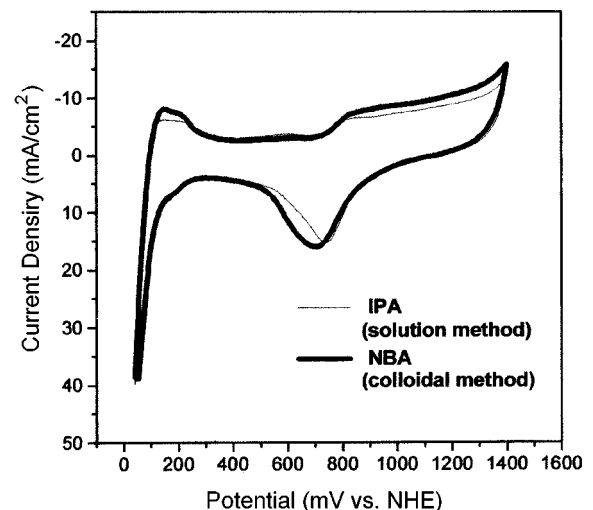


Fig. 6. Cyclic voltammograms for the different catalytic ink solvents (scan rate 50 mV/s). Pt loading=0.4 mg/cm², Ca/An.=N₂/H₂=1/1 atm, and T=80 °C.

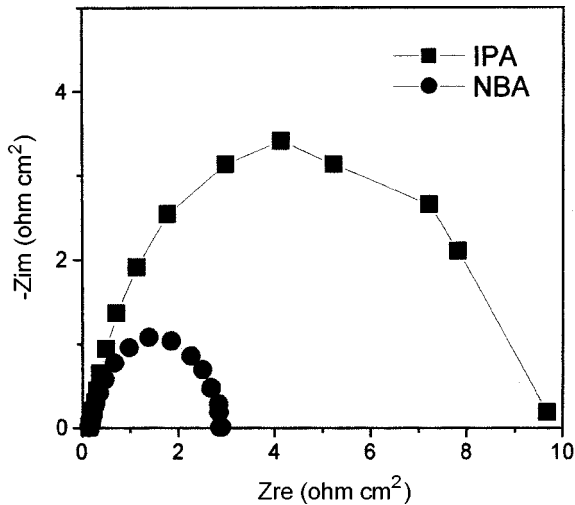


Fig. 7. Nyquist plots of the electrodes at 0.9 V for the different catalytic ink solvents.

Table 3. Cell performance and thickness of the catalytic layer with Pt loading amounts

Pt loading(mg/cm ²)	0.1	0.2	0.4	0.7	1.0
Current density(mA/cm ²)	712	772	816	816	684
Thickness of catalytic layer(m)	10	30	50	100	190

적 특성을 알아보기 위해 각 용매를 사용하여 제조한 촉매 잉크의 입자 크기와 전극의 촉매층 두께를 분석하여 Table 3에 나타내었다. Table 3에 열거한 바와 같이, 촉매 잉크에 분산되어 있는 콜로이드 입자 즉, 나피온 + 촉매 응집체의 크기는 NBA가 IPA보다 180 nm 더 크게 나타나, NBA 용매를 사용하는 경우 잉크속의 촉매 응집체가 크게 성장함을 알 수 있다. 또한 동일한 백금 함량에서 촉매층 두께도 NBA가 IPA보다 20 μm 정도 더 두꺼운 것으로 나타났다. 촉매 응집체의 입자가 커지게 되면 촉매층 형성시 지지층인 카본종이 내부로 침투되는 촉매의 양이 줄어들어 촉매의 손실이 적어지고, 또한 반응기체의 공급이 원활하게 되어 결과적으로 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 500 mA/cm² 이상의 높은 전류밀도 영역에서 물질 전달 제한 현상이 상당히 감소하게 된다.

3.4. 저항층을 이용한 전극특성 분석

반응기체의 전달과 수소 이온 전도도의 개선 여부를 알아보기 위하여 전극 구조를 두 개의 층 즉, 촉매층과 저항층으로 구성하여 그 영향을 살펴보았다[15]. 저항층은 전극내에서의 반응기체 확산 또는 수소이온 전달저항을 증대시킴으로써 전지성능에 영향을 미치게 된다. 따라서 저항층의 제조조건이 수소이온 전달과 물질전달에 어떠한 영향을 미치는지를 파악할 수 있다. 저항층은 탄소분말과 나피온 이오노머로 이루어졌으며, 사용된 탄소분말의 양은 촉매층에 존재하는 촉매분말에서 백금을 제외한 탄소량과 동일하고, 이오노머도 촉매층에서와 동일한 양으로 넣어주었다. 이때 저항층 잉크 용매로는 IPA 또는 NBA를 사용하였고 모든 전극의 촉매층은 NBA를 사용한 콜로이드법에 의해 제조하였다. 저항층은 이오노머와 탄소분말로 이루어져 있기 때문에 전기화학 반응은 일어나지 않고 반응기체의 확산 또는 수소이온의 전달 통로로서의 역할만 하게된다. Fig. 8은 저항층의 위치를 나타낸 것으로, (a)와 같이 저항층이 전해질 막과 촉매층 사이에 존재하게 되면 전극의 성능은 저항층을 통한 수소 이온 전도도에 의해 좌우되며, (b)와 같이 저항층이 탄소종이층과 촉매층 사이에 존재하게 되면 전극성능은 저항층을 통한 반응기체의 확산속도에 의해 좌우된다.

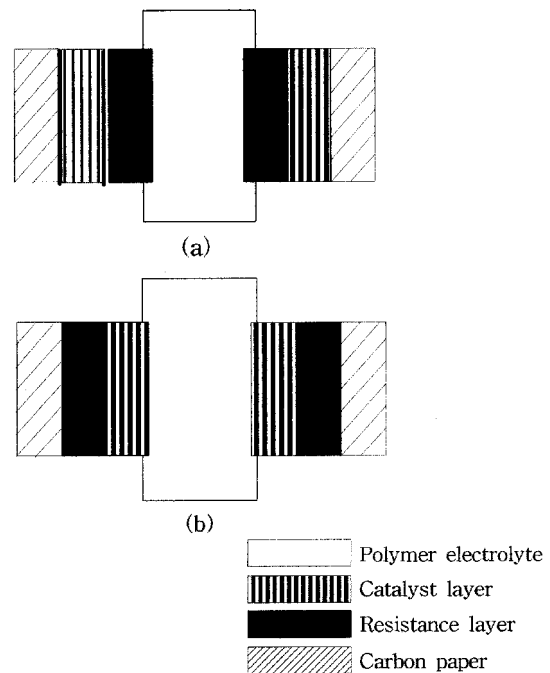


Fig. 8. Schematic diagram of the multilayer electrode system.

(a) System for proton conductivity, (b) System for mass transfer.

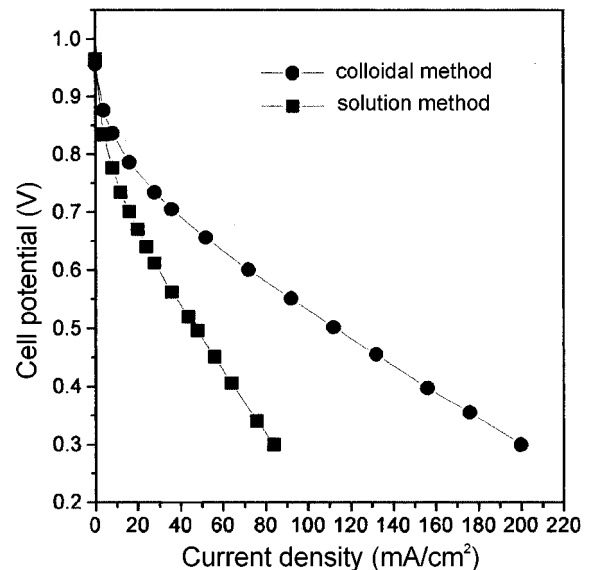


Fig. 9. Effect of the resistance layer to proton conductivity on the cell performance.

먼저 촉매층과 전해질 막 사이에 저항층이 존재하는 전극을 제조하고, 이때 저항층 제조시 용매를 변화시켜 그 영향을 살펴보았다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 IPA를 용매로 사용한 전해질 용해법을 이용하여 제조한 저항층으로 구성된 전지의 성능은 0.7 V 기준으로 16 mA/cm²를 나타내었고, NBA를 용매로 사용한 콜로이드법으로 제조한 전극은 36 mA/cm²의 성능을 보였다. 이러한 전지성능은 저항층이 없는 경우의 성능 (350-400 mA/cm² at 0.7 V)에 비해 매우 낮은 값으로써 전극과 전해질 막 사이에 저항층이 존재함으로써 수소이온 전달저항이 증가하여 성능이 크게 감소하였음을 알 수 있다. 또한 전해질 용해법에 비해 콜로이드법으로 제조한 저항층의 전지성능이 높게 나타난 것은 NBA를 용매로 사용한 콜로이드법을 사용하면 저항층내에서 나피온의 상호연

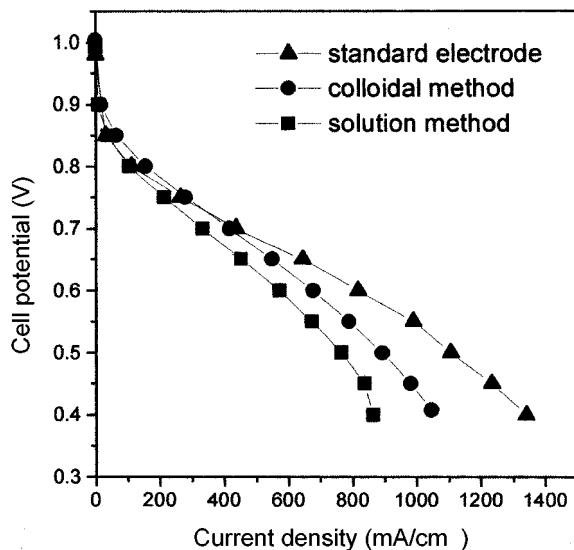


Fig. 10. Effect of the resistance layer to mass transport on the cell performance.

결이 향상되어 수소 이온 전도도가 향상되기 때문으로 판단된다.

Fig. 10은 저항층을 촉매층과 탄소종이 사이에 위치시켜 제조한 전극의 성능을 나타낸 것으로서, 저항층에 의한 물질전달 저항의 영향을 살펴 본 것이다. 그림에서 보면 전지성능은 400 mA/cm^2 이하의 낮은 전류밀도 영역에서는 저항층의 영향이 거의 없으나, 600 mA/cm^2 이상의 고전류 밀도 영역에서는 저항층의 영향이 크게 나타나고 있다. 0.4 V 를 기준으로 할 때 전해질 용해법을 사용한 전극의 성능은 864 mA/cm^2 를 나타내었고, 콜로이드법을 사용할 때 $1,044 \text{ mA/cm}^2$ 의 성능을 나타내어 특히, 고전류 영역에서 콜로이드법의 효과가 두드러지게 나타났다. 이러한 결과는 콜로이드법을 사용한 전극에서는 촉매응집체 크기가 성장되고 그에 따른 전극의 기공률이 증가되어 반응기체의 확산이 보다 원활하게 되기 때문으로 판단된다.

3.5. 탄소분말 확산층의 영향

일반적으로 고분자 전해질 연료전지의 전극 구조는 이중층으로 되어 있으나, 최근에는 삼층구조의 전극을 사용하는 시도가 이루어지고 있다 [5]. 이중층 전극은 소수성을 함유한 지지층(카본종이)과 이오노머를 함유한 촉매층으로 구성되어 있으며, 삼층구조 전극은 지지층(카본종이) 위에 테프론과 탄소분말로 이루어진 확산층을 담지시키고, 이 위에 다

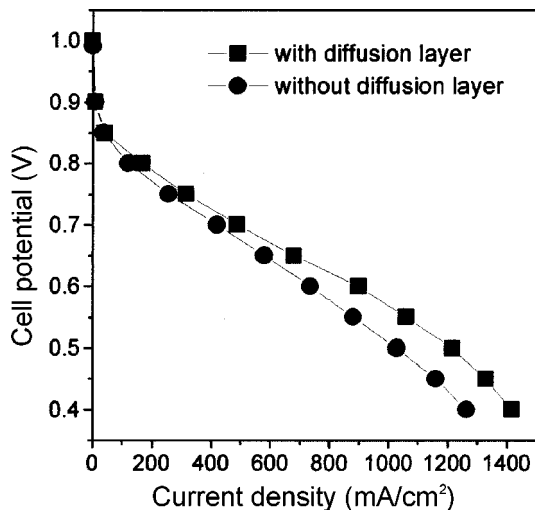


Fig. 11. Effect of the diffusion layer on the cell performance.

Pt loading = 0.4 mg/cm^2 , Pt/C = 40 wt%, solvent = NBA, $\text{H}_2/\text{O}_2 = 1/1$ atm, and $T = 80^\circ \text{C}$.

시 이오노머를 함유한 촉매분말을 형성시켜 제조한다.

이중층 전극의 가장 큰 문제점은 촉매층을 지지층인 카본종이 위에 직접 도포하기 때문에 촉매층의 일부가 다공성의 카본종이 내부로 침투하여 반응에 참가하지 못하게 되므로써 촉매의 활용 효율이 감소하게 되는 것이다. 그러나 카본종이 위에 테프론+탄소분말로 된 확산층을 얇게 도포한 뒤, 이 위에 다시 촉매층을 담지시키게 되면 촉매의 손실을 줄일 수 있다. 이외에도 확산층은 촉매층과 지지층 사이의 전기접촉을 향상시키는 역할도 하게 된다.

Paganin 등[16]은 확산층의 두께와 테프론 함량에 따른 영향을 연구하였는데, 확산층의 두께가 너무 얇으면 ($< 35 \mu\text{m}$) 지지층 표면의 요철에 의해 영향을 받아 확산층과 촉매층의 전기적 접촉이 좋지 않게 되어, 두께가 $35 \mu\text{m}$ 이상으로 확산층을 형성시킬 때보다 전기 전도저항이 크다. 반면 확산층 두께가 너무 두꺼우면 ($> 50 \mu\text{m}$) 반응기체 확산통로가 멀어져 반응물의 전달이 어렵게 되고 홍수현상(flooding)을 일으킬 수 있다. 이 결과에 따르면 확산층의 두께를 $40\text{--}50 \mu\text{m}$ 정도로 형성시키는 것이 유리하다.

본 연구에서는 확산층으로 테프론이 40% 담지된 탄소 분말을 약 $40 \mu\text{m}$ 의 두께로 도포하여 그 영향을 살펴보았다. Fig. 11에 나타낸 바와 같이 전지성능 결과는 확산층이 없는 전극이 0.6 V 기준으로 736 mA/

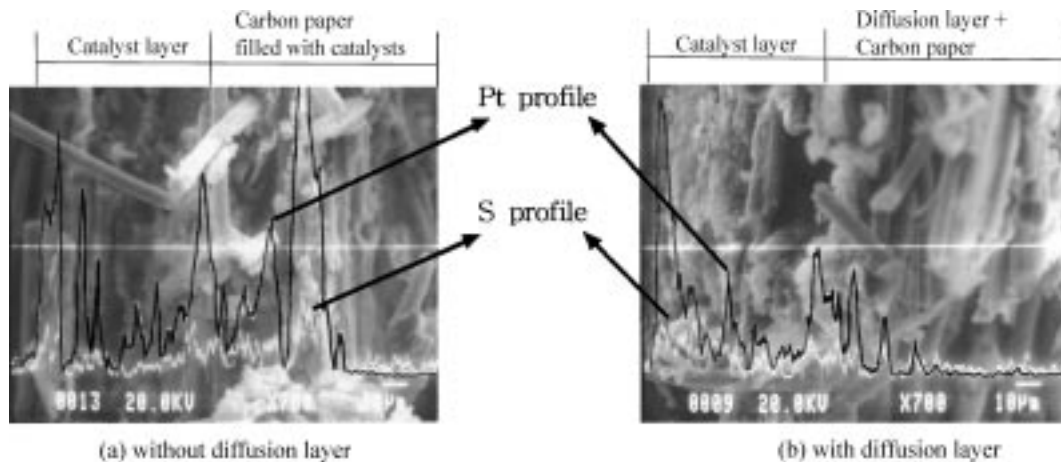


Fig. 12. Distribution of platinum and sulfur on the cross section of the electrodes analysed by EPMA.

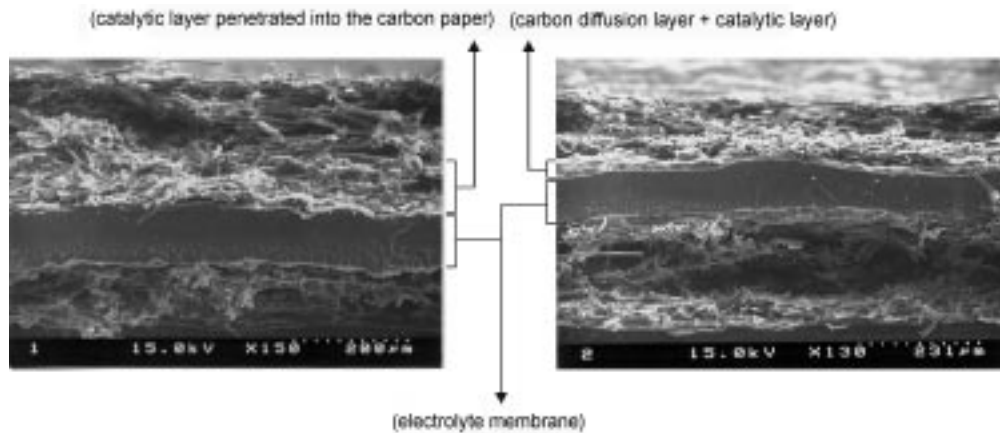


Fig. 13. SEM photographs of the cross-sectional area of the MEAs.

cm^2 을 나타내었고, 확산층이 존재하는 전극은 928 mA/cm^2 의 성능을 나타내어 확산층의 형성에 의해 약 26%의 성능향상을 얻었다. 특히 고 전류밀도 영역에서 성능향상이 커 확산층이 반응기체의 공급과 생성물의 제거를 원활하게 함을 알 수 있다.

Fig. 12와 13에는 확산층 존재 여부에 따른 촉매의 분포를 알아보기 위해 EPMA와 SEM을 사용해 전극의 단면을 분석한 것이다. Fig. 12(a)에 도시된 바와 같이 확산층이 없이 카본종이 위에 촉매층을 도포한 전극에서는 촉매입자가 카본종이 내부로 침투하여 카본종이 내부까지 백금 피크가 나타났으며, Fig. 13(a)의 SEM사진에서처럼 촉매층을 구분하기 어려웠다. 한편 확산층이 존재하는 전극[Fig. 12(b)]에서는 카본종이 표면에서만 백금피크가 나타났으며, Fig. 13(b)에서와 같이 촉매층의 형상을 뚜렷히 볼 수 있었다. 이와 같은 결과로부터, 확산층을 형성시키게 되면 탄소종이 내부로 촉매입자가 침투되지 않아 촉매의 손실없이 대부분의 촉매가 반응에 참여하게 됨을 알 수 있다.

4. 결 론

전극의 조성 및 제조방법이 연료전지의 성능에 미치는 영향을 살펴보기 위해 이오노머의 함량과 촉매잉크 제조방법의 영향을 살펴보았으며, 전기화학적 및 물리적 방법을 사용하여 원인을 분석하였다. 이오노머의 촉매층내 함량은 촉매에 대하여 무게비로 1/3로 하고, 전체 이오노머중에서 1/4은 촉매층에 3/4은 전해질 막과 촉매층 계면에 분포시킬 때 최고의 전지성능을 나타내었다. 한편 IPA를 용매로 한 전해질 용해법을 사용하면 전극층 내에서의 이오노머의 연결이 좋지 않고, 이오노머가 촉매 미세 기공까지 함침되어 반응물의 접근을 어렵게 한다. 또한 촉매 응집체의 크기가 작아 기공률이 작은 촉매층이 형성되어 반응물의 확산이 불리하게 된다. 이에 비해 NBA를 용매로 한 콜로이드법을 사용하여 촉매 잉크를 제조하면 촉매 응집체의 크기가 커져서 전극의 기공률이 증가되고, 촉매 응집체들 사이에 이오노머의 상호연결이 좋아져 수소이온 전도도가 향상되었다. 또한 탄소확산층의 영향을 살펴본 결과 탄소종이 위에 탄소확산층을 도포한 후 촉매층을 형성시키면 촉매의 손실을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 탄소종이 지지층과 촉매층 사이의 접촉 저항 및 물질전달저항을 줄일 수 있음을 알 수 있었다.

이와 같이 이오노머의 양 및 분포를 최적화하고 NBA를 용매로 한 콜로이드법으로 촉매층을 제조하며 탄소확산층을 도입한 결과 $\text{H}_2/\text{O}_2=1/1 \text{ atm}$, $T=80^\circ\text{C}$ 의 조건 하에서 전지성능이 0.6 V를 기준으로 할 때 928 mA/cm^2 를 나타내는 등 전극의 성능을 크게 향상시킬 수 있었다.

참고문헌

1. Lee, S. J. and Mukerjee, S.: *Electrochimica Acta*, **43**, 3693(1998).
2. Liu, R. and Her, W. H.: *ibid*, **139**, 15(1992).
3. Verbrugge, M. W.: *ibid*, **139**, 15(1992).
4. Uchida, M. and Aoyama, Y.: *Journal of Electrochem. Soc.*, **142**(12), 1443(1995).
5. Giorgi, L. and Antolini, E.: *Electrochimica Acta*, **43**(24), 3675(1998).
6. Cheng, X. and Yi, B.: *Journal of Power Sources*, **79**, 75(1999).
7. Ticianelli, E. A., Derouin C. R. and Srinivasan, S.: *Journal of Electrochem. Soc.*, **135**(9), 2209(1988).
8. Wilson, M. S. and Gottesfeld, S.: *Journal of Applied Electrochemistry*, **22**, 1(1992).
9. Wilson, M. S., Valerio, J. A. and Gottesfeld, S.: *Electrochimica Acta*, **40**(3), 355(1995).
10. Ticianelli, E. A., Derouin C. R. and Srinivasan, S.: *Journal of Electroanal. Chem.*, **251**, 275(1988).
11. Curtis, M. and Xianguo, L.: *Journal of Power Sources*, **77**, 17(1999).
12. Uchida, M. and Aoyama, Y.: *Journal of Electrochem. Soc.*, **142**(2), 463(1995).
13. Lee, J. K., Ha, H. Y., Oh, I. H., Choi, H. J., Hong, S. A. and Chun, H. S.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **5**(2), 3769(1999).
14. Wagner, N. and Schnurnberger, W.: *Electrochimica Acta*, **43**(24), 3785(1998).
15. Shim, J. P. Park, Y. S., Lee, H. K. and Lee, J. S.: *Journal of Power Sources*, **74**, 151(1998).
16. Paganin, V. A. and Ticianelli, E. A.: *Journal of Applied Electrochemistry*, **26**, 297(1996).