Korean Chem. Eng. Res., 57(4), 512-518 (2019)
https://doi.org/10.9713/kcer.2019.57.4.512
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

프로필렌글리콜에 분산된 나피온 이오노머로 제조된 공기극 촉매층의 연료전지 성능 특성 연구

우승희 · 양태현 · 박석희 · 임성대†

한국에너지기술연구원 연료전지연구실
34129 대전시 유성구 가정로 152
(2019년 2월 15일 접수, 2019년 4월 12일 수정본 접수, 2019년 4월 15일 채택)

Electrochemical Behavior of Cathode Catalyst Layers Prepared with Propylene Glycol-based Nafion Ionomer Dispersion for PEMFC

Seunghee Woo, Tae-Hyun Yang, Seok-Hee Park and Sung-Dae Yim†

Fuel Cell Laboratory, Korea Institute of Energy Research (KIER), 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejoen, 34129, Korea
(Received 15 February 2019; Received in revised form 12 April 2019; accepted 15 April 2019)

요 약

고분자연료전지용 막전극접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)의 저가화 및 고성능화를 위하여 촉매층을 구성하는 촉매와 이오노머의 계면 특성에 대한 이해가 중요한 연구주제가 되고 있다. 본 연구에서는 이오노머의 구조 제어를 위하여 상용 이오노머의 용매로 사용되는 물 대신에 프로필렌글리콜(Propylene Glycol, PG)을 용매로 사용하여 단측쇄(Short Side Chain, SSC) 나피온 이오노머가 분산된 현탁액을 제조하고 이를 이용하여 공기극 촉매층을 제조하여 연료전지 성능 특성을 평가하였다. PG 기반 이오노머의 함량을 20~35 wt%로 증가시키면서 제조된 촉매층의 연료전지 성능은 상용 물 기반 이오노머와는 달리 이오노머 함량이 35 wt%까지 증가함에 따라 성능도 지속적으로 증가하였다. PG 기반 이오노머의 작은 입도와 느린 건조 속도는 균일 구조의 촉매층 형성을 유도하여 수소이온전달에는 효과적이었지만 PG 기반 이오노머 필름의 낮은 산소투과도는 MEA 성능을 저하시키는 주요 문제로서 개선이 필요하였다.

Abstract – To develop a membrane electrode assembly (MEA) with lower Pt loading and higher performance in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), it is an important research issue to understand interfacial structure of Pt/C catalyst and ionomer and design the catalyst layer structure. In this study, we prepared short-side-chain Nafion-based ionomer dispersion using propylene glycol (PG) as a solvent instead of water which is commonly used as a solvent for commercially available ionomers. Cathode catalyst layers with different ionomer content from 20 to 35 wt% were prepared using the ionomer dispersion for the fabrication of four different MEAs, and their fuel cell performance was evaluated. As the ionomer content increased to 35 wt%, the performance of the prepared MEAs increased proportionally, unlike the commercially available water-based ionomer, which exhibited an optimum at about 25 wt%. Small size micelles and slow evaporation of PG in the ionomer dispersion were effective in proton transfer by inducing the formation of a uniformly structured catalyst layer, but the low oxygen permeability problem of the PG-based ionomer film should be resolved to improve the MEA performance.

Key words: Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), Cathode catalyst layer, Ionomer dispersion, Propylene Glycol (PG)

1. 서 론

고분자전해질연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) 기술의 지속적인 연구개발을 통한 경제성 및 내구성 향상은 최근 수소차의 본격적인 시장 진출을 견인하고 있다. 연료전지 연구 초반부터 수소차 개발사들의 중요한 연구 과제 중 하나였던 연료전지 전극(Membrane Electrode Assembly, MEA)의 저백금화 및 이를 통한 경제성 확보 노력은 지난 30년동안 수십분의 1 수준으로 백금 사용량을 줄여왔지만, 최근 그 과정에서, 0.05 mg/cm^2 이하 수준의 초저백금 전극에서 일반적이지 않은 산소확산저항 문제[1]가 발생하는 것으로 밝혀지면서 저백금화 연구의 새로운 국면을 맞게 되었다.

이후 자동차 개발사들의 주도로 진행된 다수의 연구를 통하여 그

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jimmyim@kier.re.kr
‡이 논문은 연세대학교 설용건 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

산소확산저항은 저백금 전극의구조적인 문제로 인한 이오노머 필름에서의 과도한 산소플럭스로 인한 확산저항이 주 원인인 것으로 밝혀졌다[2-4]. 이를 계기로 촉매층을 구성하는 이오노머 바인더에 대한 관심이 높아졌으며, 촉매층에서의 이오노머 바인더는 높은 산소투과도와 같은 전해질막과는 완전히 상충된 물리적 특성이 요구됨에 따라서 이를 고려한 이오노머 바인더의 설계 및 적용이 필요함을 알게 되었다. 구체적으로는 백금촉매와 계면을 형성하고 있는 이오노머 바인더의 산소투과 특성[5,6] 및 이오노머의 기능기로 사용되는 술폰산 그룹에 의한 백금 촉매의 피독 특성[7-9]이 연료전지 성능에 크게 영향을 줄 수 있는 것으로 밝혀지게 되었다. 또한, 이오노머 바인더의 특성은 촉매층 및 전해질막의 내구성에도 영향을 줄 수 있음[10,11]이 보고되면서, 나피온 계열 이오노머 바인더의 박막 필름으로서의 특이한 물리화학적 특성에 대한 기초 연구들도 다수 진행되고 있다[12].

최근, 미국 로스알라모스 국립연구소의 주도로 나피온 이오노머 현탁액을 구성하는 용매의 특성에 따라서 나피온의 기본 형상 및 구조가 달라질 수 있음이 보고되었으며[13], 실제로 유기용매의 하나인 디프로필렌글리콜(Dipropylene glycol, DPG)과 물의 조합 비율을 달리하여 이오노머 현탁액에서의 나피온 이오노머의 단위크기를 제어하고 이를 활용하여 제조한 공기극 촉매층에서 이오노머의 크기에 따라서 상이한 연료전지 성능 특성이 보고 되었다[14].

최근 이오노머 바인더에 대한 이상의 활발한 연구 활동들은 이오노머 바인더의 중요성에 대한 인식의 전환을 가져왔지만, 이러한 결과들을 실제 연료전지에 적용하기 까지는 여전히 부족한 부분들이 많다. 특히, 이오노머의 기본적인 물리적 특성과 이를 공기극 촉매층에 적용하여 MEA의 연료전지 성능 특성과 연결하는 연구는 그 중요성에도 불구하고 매우 부족한 상황이다.

따라서, 본 연구에서는 유기용매를 통하여 나피온계 이오노머의 기본 크기를 제어하고 이렇게 제어된 이오노머 바인더의 촉매층에서의 함량에 따른 연료전지의 성능 특성을 고찰하고자 한다. 촉매층에서 이오노머 바인더 함량 영향은 그 중요성으로 인하여 기존의 물 기반 이오노머 바인더에 대해서는 잘 알려져 있는 반면에 유기용매에 현탁됨으로서 상대적으로 작은 이오노머 크기를 유지하고 고비점 유기용매의 특성이 적용된 촉매층에 대해서는 연구가 매우 부족하다. 로스알라모스 국립연구소와의 협력 연구를 통하여 확보된 프로필렌글리콜(Propylene glycol, PG) 기반 나피온 이오노머의 단위구조 및 기본 특성 이해[11]를 바탕으로 PG 기반 이오노머의 함량을 20~35 wt% 범위로 달리한 공기극 촉매층의 MEA를 제조하고 단위전지에서 연료전지 성능 특성을 평가하였다. 연료전지 성능 경향을 이해하기 위한 저항 분석을 위하여 여러 전기화학적 분석을 수행하고 이를 기반으로 PG 기반 이오노머의 함량에 따른 촉매층의 구조 및 물리화학적 현상을 이해하고 보다 개선된 MEA를 설계할 수 있는 실험 기반 정보를 제공하고자 한다.

2. 실험방법

2-1. PG 기반 이오노머 현탁액 및 이를 활용한 MEA 제조

Solvay사의 Aquivion PW79S (coarse powder, PFSA eq. wt. 790 g/mole SO_3H, Sigma-Aldrich)를 나피온 이오노머의 시작 물질로 사용하였다. 고형 이오노머 함량이 3 wt%가 되도록 50 mL 샘플 병에 넣고 프로필렌글리콜 (Propylene glycol, $C_3H_8O_2$, Sigma-Aldrich) 용매를 채워 100~120 ºC에서 5시간 동안 교반 시키면서 충분히 녹인 후 상온에서 식혀 냉장 보관하였다[13]. 촉매로는 탄소 위에 46.4 wt% 백금이 분산된 Pt/C (TEC10E50E, Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K)를 사용하였다. 공기극 촉매층 제조를 위해서는 준비된 PG 기반 이오노머와 비교를 위해 물 기반 상용 나피온 이오노머 (Aquivion D79-25BS, PFSA eq. wt. 790 g/mole SO_3H, liquid, dispersion, 25% in water, Sigma-Aldrich)를 각각 사용하였다. 물 기반 이오노머를 사용한 공기극 촉매층의 경우 기존 연구에서 최적화된 값인 25 wt% 이오노머 함량을 사용하였다. PG 기반 이오노머를 사용한 공기극 촉매층의 경우에는 이오노머 함량을 각각 20, 25, 30, 35 wt%로 달리하여 제조하였다. 모든 MEA의 수소극 촉매층은 물 기반 상용 이오노머 25 wt%를 적용하였다. 질소 분위기 하에서 백금 촉매와 이오노머 비율을 조절하여 투입된 촉매 슬러리를 각각 교반과 분쇄 공정을 통해 잘 분산된 슬러리를 준비하였다. 준비된 촉매 잉크 슬러리를 닥터 블레이드 방법으로 데칼 필름 위에 코팅한 후 100 ºC 진공 오븐에서 건조하였다. 수소극은 0.10±0.007 mg/cm^2_{Pt}, 공기극은 0.15±0.006 mg/cm^2_{Pt} 범위에서 백금 담지량을 제어하였다. 고분자전해질막은 Nafion HP (20 μm, DuPont)를 사용하였으며, 135 ºC, 3 MPa의 조건에서 데칼 필름 위에 코팅된 촉매층을 고분자전해질막 위로 전사하여 유효 면적 25 cm^2의 MEA를 제조하였다. 준비된 MEA의 구체적 사양은 Table 1과 같다.

2-2. 촉매 및 촉매층의 구조 분석 및 MEA의 전기화학적 특성 분석

질소 등온 흡탈착 장비(Micromeritics, ASAP2020)를 이용하여 46.4 wt% Pt/C 촉매의 비표면적과 등온 흡착 곡선을 측정하였다. 촉매층의 표면 구조를 분석하기 위하여 주사전자현미경(SEM, S-4700, HITACHI)을 이용하였으며, 이오노머 현탁액의 용매 내 분산된 이오노머의 유체역학적 직경은 동적 광 산란 장비(Dynamic light scattering, DLS, Zetasizer nano zs, Malvern, UK)를 이용하여 측정하였다. 제조된 MEA의 전기화학적 성능 측정을 위하여 연료전지 평가 장치(CNL Inc.)에서 단위 전지 성능을 평가하였다. 단위 전지에 포함되는 기체확산층은 10BC (SGL Inc.) 제품을 양극에 동일하게 사용하였다. 셀 온도 80 ºC 대기압 운전 조건에서 상대습도 100%와 50%로 가습된 수소와 공기를 공급(화학적 양론비=1.5/2.5) 하여 실험을 진행하였다. 단위 전지의 성능은 분극 곡선으로 확인하였으며, 전기화학적 활성 표면적을 측정하기 위하여 순환전압전류법을 이용하여

Table 1. Specification of prepared MEAs

Ionomer	Solvent		Ionomer Contents (wt%)		Pt Loading Amounts (mg/cm^2)		Membrane
	Anode	Cathode	Anode	Cathode	Anode	Cathode	
Nafion (short side chain, EW 790)	Water	Water	25	25	0.102	0.152	HP (20 μm)
		PG		20	0.098	0.144	
				25	0.104	0.151	
				30	0.107	0.145	
				35	0.106	0.153	

공기극의 수소 탈착 전하를 분석하였다. 셀 저항은 전기화학적 임피던스 분석장비(HCP-803, Biologics Co.)를 이용하여 1000 kHz에서 500 mHz 범위에서 측정하였다. 촉매층의 수소이온 전달 저항을 측정하기 위해 수소/질소 가스를 주입하면서 임피던스 분광법을 이용하여 1-20 kHz 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

촉매층의 중요한 설계 변수인 최적 이오노머 함량은 분산액에 존재하는 이오노머의 단위 크기와 더불어 이오노머로 코팅되는 촉매 입자의 표면적 및 기공 구조에 영향을 받는다. 본 연구에서 사용된 46.4 wt% 백금이 카본 블랙에 담지된 Pt/C 촉매의 비표면적 및 기공 구조는 질소 등온 흡탈착 실험을 기반으로 BET법 및 BJH 도시를 통하여 Fig. 1에서와 같이 얻어졌으며 각각 372.6 m^2/g의 비표면적과 대략 7.37 nm의 메조 기공과 40 nm 부근의 매크로 기공을 지니고 있음을 알 수 있다. 탄소 지지체가 지니는 마이크로 기공은 백금 담지 과정에서 대부분 백금에 의하여 점유되며, 메조 기공은 20 nm 전후의 크기를 지니는 탄소 기본 입자 사이에서 형성되는 기공이며, 매크로 기공은 탄소 기본 입자들이 물리적으로 모여서 형성하는 100~300 nm 크기의 탄소 응집체들 사이에 형성되는 기공인 것으로 알려져 있다[15].

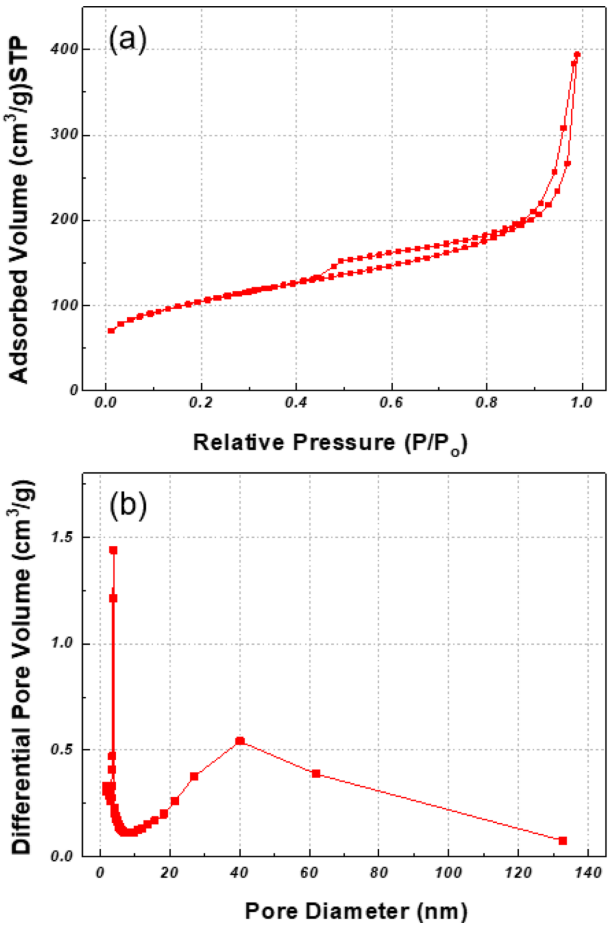

Fig. 1. (a) N_2 adsorption and desorption isotherms and (b) BJH desorption pore size distribution of the commercially available Pt/C catalyst.

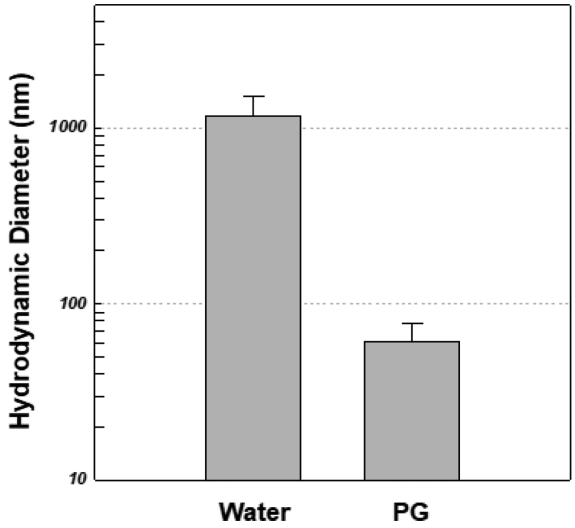

Fig. 2. Hydrodynamic diameter of the 25 wt%, 3 wt% Nafion ionomer dispersed in water and PG.

분산액에 존재하는 나피온의 기본 입자 크기를 측정하기 위하여 실제 촉매 잉크 제조 과정에서 사용되었던 나피온 현탁액의 농도와 동일한 PG에 분산된 3 wt% 나피온 이오노머 및 물에 분산된 25 wt% 상용 나피온 이오노머 현탁액에 대하여 각각 동적 광 산란(DLS) 장비를 이용하여 분석하였다. 잉크 제조에 사용된 나피온 이오노머 현탁액의 농도는 촉매 잉크각 현탁액은 초음파 전처리를 통해 10분 동안 충분히 분산시킨 직후 측정되었다. Fig. 2에 도시된 결과와 같이 물 기반 상용 이오노머의 경우 평균 1177 nm의 유체역학적 직경을 보이는 반면에 PG 기반 이오노머는 62 nm의 평균 직경 크기로서 동일한 나피온을 사용하였음에도 PG 용매에서는 대략 1/20 수준의 작은 입자로 존재함을 알 수 있다. 중성자 산란 분석으로 수행된 선행 연구에 의하면, PG와 유사한 용매 특성을 지니는 글리세롤(Glycerol, GLY) 및 에틸렌글리콜(Ethylene Glycol, EG)에 분산된 2.5 wt% 나피온 이오노머는 4.6 nm 직경의 원통형 구조를 지니며 각 용매의 침투 특성에 따라서 GLY는 15 nm, EG는 37 nm의 원통 길이를 지니는 것으로 보고되었다. 그러나, 물과 이소프로판올(2-propanol, IPA) 혼합물에 분산되어 있는 나피온의 경우에는 물과 나피온 기능기로 존재하는 술폰산과의 강한 친화력으로 인하여 200 nm 이상으로 크게 수화된 무정형 형태로 존재하는 것으로 분석되었다[13]. 이러한 선행 연구 결과는 본 연구의 DLS 분석 결과와 잘 일치하며, PG 기반 이오노머 또한 그 용매 특성으로 인하여 원통형의 기본 입자들이 62 nm의 평균 크기로 뭉쳐 있는 형태로 존재하며, 물에 현탁되어 있는 이오노머는 술폰기에 의한 수화로 인하여 상대적으로 큰 입자로 존재하는 것으로 판단된다. 이상의 결과에서 얻어진 Pt/C의 기공 구조 및 분산액에 존재하는 나피온 이오노머의 단위 크기를 고려해 볼 때 1177 nm 평균 입도의 물 기반 이오노머는 20~100 nm 범위로 분포되어 있는 촉매의 매크로 기공으로의 침투가 쉽지 않은 반면에 62 nm 평균 입도의 PG 기반 이오노머는 촉매의 매크로 기공 내부로의 침투가 가능해 보이며 이러한 특성 차이가 촉매층 내 이오노머 분포의 형태 및 균일성에 영향을 줄 수 있으리라 예상되었다.

실제로 촉매층 내 이오노머 바인더의 분포 형태를 간접적으로 살펴보기 위하여, Fig. 3에서와 같이 촉매층의 표면 구조를 SEM분석을 이용하여 관찰하였다. 물 기반 이오노머로 제조된 촉매층의 경우

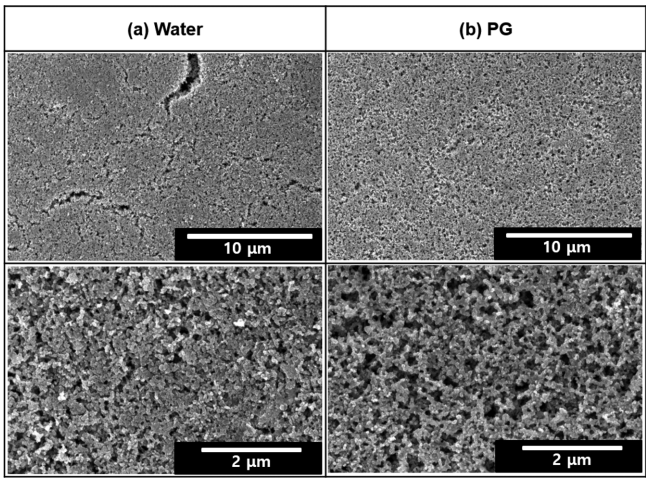

Fig. 3. Surface morphology of the catalyst layers prepared with (a) water and (b) PG-based Nafion ionomers observed by SEM.

1~2 μm의 폭과 5 μm길이의 촉매층 균열과 더불어 다수의 미세 균열들이 관찰되는 반면에 PG 기반 이오노머가 적용된 촉매층은 이러한 균열들이 거의 관찰되지 않았다. 보다 높은 배율에서 측정된 SEM 결과에서는 기공 구조의 차이가 관찰되었으며 PG 기반 촉매층에서는 수백 nm 크기의 상대적으로 큰 기공 크기와 이러한 기공들의 상대적으로 균일한 분포가 관찰되었다. 반면에, 물 기반 이오노머가 적용된 촉매층에서는 기공 크기, 분포의 균일성, 기공도 등이 모두 상대적으로 낮음을 알 수 있다. 이러한 촉매층의 구조 차이는 앞에서 이미 토의된 바와 같이 용매에 따른 이오노머의 입도 차이에서 기인되는 것으로 추측된다. 즉, 촉매층에서 바인더의 역할을 하는 이오노머의 크기가 작을수록 촉매층을 구성하는 매크로 기공내로 이오노머 바인더들이 고루 침투하며 이오노머의 균일한 분포와 이로 인한 균열이 없는 안정된 촉매층을 형성할 수 있다. 반면에, 물 기반 이오노머는 1177 nm의 크기로 인하여 촉매 외부만을 코팅하며 촉매층을 형성하게 되므로 촉매층의 기공도를 떨어뜨리고 상대적으로 촉매층 균열도 많이 형성하는 것으로 유추된다. 또 다른 가능성으로 PG의 상대적으로 높은 비점(188.2 °C)은 촉매층의 건조 과정을 느리게 유도하면서 건조 과정에서 발생되는 이오노머의 탈수로 인한 급격한 부피 변형의 충격을 감소시키고 이오노머의 정렬 및 구조화에 필요한 시간을 충분히 확보함으로써 이오노머 및 촉매층의 기계적 강도 확보에도 영향을 줄 수 있다[11].

이오노머 분산액의 용매에 따른 촉매층의 구조 차이에 대한 이해를 바탕으로 PG 기반 이오노머가 적용된 MEA의 실제 연료전지 성능 및 이오노머 함량 영향을 살펴보기 위하여 단위 전지에서 I-V 특성을 살펴보았다. 이오노머의 특성을 보다 잘 살펴볼 수 있도록 가습 조

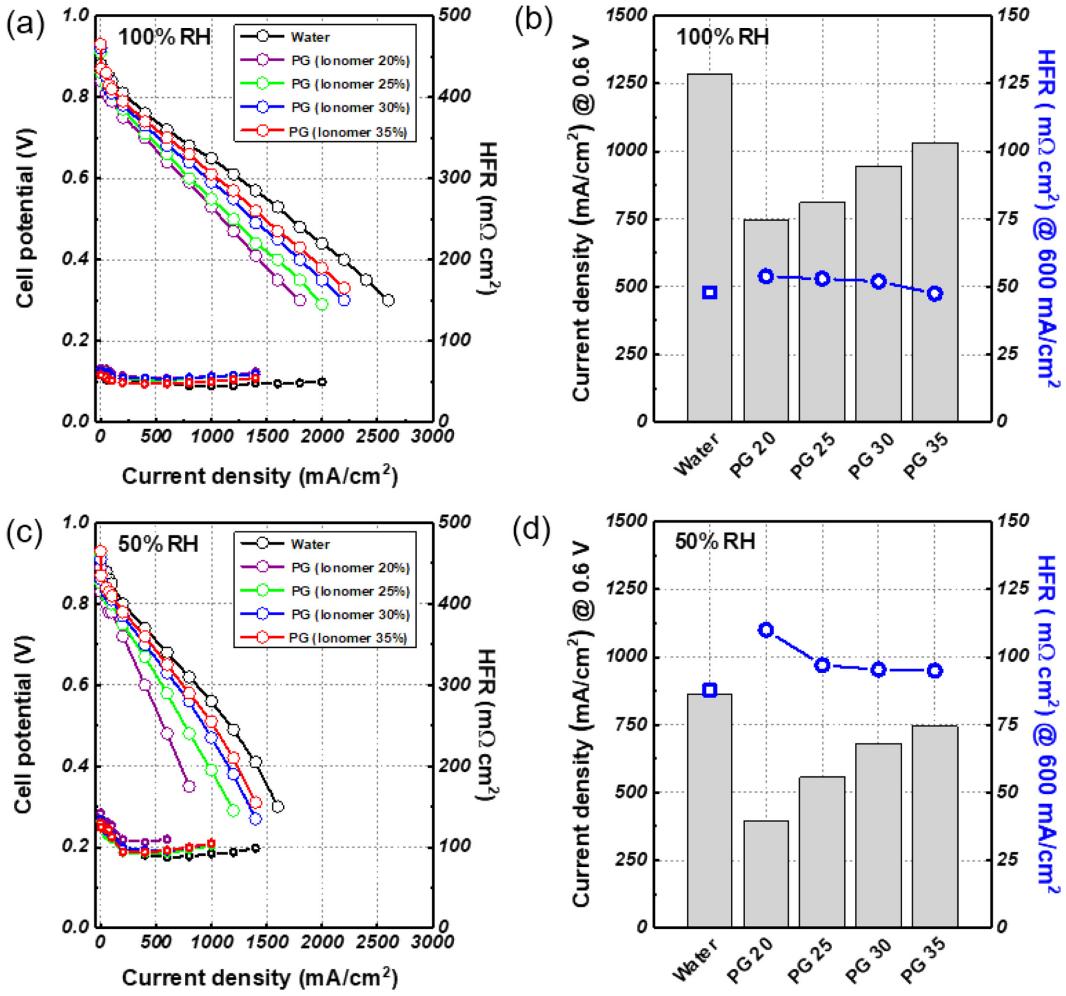

Fig. 4. I-V and HFR curves of MEAs prepared with different contents of PG-based ionomers in a single cell at 80 °C ((a), (b), 100% RH, (c), (d), 50% RH).

건을 달리하여 상대습도 100%와 50% 두 가지 조건에서 관찰하였다. Fig. 4 결과를 살펴보면, 두 가습 조건 모두에서 이오노머 함량이 20에서 35 wt%까지 증가됨에 따라서 MEA의 I-V 출력 성능 또한 0.6 V를 기준으로 상대습도 100%에서는 745에서 1031 mA/cm^{2}로 상대습도 50%에서는 397에서 745 mA/cm^{2}로 각각 점진적으로 향상되었다. 특히, 저가습 조건에서 이오노머 함량에 따른 성능 향상 정도가 상대적으로 크게 나타났다. MEA 제조 공정상의 한계로 인하여 35 wt% 이상의 보다 높은 이오노머 함량의 MEA에 대해서는 연료전지 성능을 확인할 수 없었지만, PG 이오노머 기반 MEA에서의 이러한 이오노머 함량에 따른 성능 거동은 기존에 상용으로 널리 활용되어 왔던 물 기반 이오노머가 적용된 MEA와는 완전히 상이한 양상을 보이는 것이다. 본 연구팀의 선행 결과에 의하면, 물 기반 이오노머가 적용된 MEA는 25 wt% 이오노머 함량에서 최적의 성능을 보이며 그 이상의 이오노머 함량에서는 이오노머의 뭉침으로 인한 분산도 저하로 인하여 MEA 성능이 오히려 감소하는 경향을 보였다. 하지만, PG 기반 이오노머가 적용된 MEA는 35 wt의 높은 이오노머 함량 이상에서 최적 이오노머 함량이 존재하는 것으로 예측된다. 그럼에도 PG 기반 이오노머가 적용된 MEA는 물 기반 이오노머가 적용된 MEA에 비하여 낮은 연료전지 성능을 보여준다. 이오노머 함량에 따른 이러한 PG 기반 MEA의 성능 거동 및 물 기반 MEA에 비하여 여전히 낮은 성능 특성을 보다 자세히 이해하기 위하여 여러 전기화학적 분석을 추가로 수행하였다. 우선, 임피던스 분석에서 측정된 고주파 저항(High Frequency Resistance, HFR)값을 Fig. 4에 I-V 곡선과 같이 도시하였다. HFR 값은 단위 전지를 구성하는 각 부품의 전기적 저항이 모두 반영된 값으로 일반적으로는 전해질막 저항이 가장 큰 비중을 차지한다. 하지만, 본 결과에서는 동일한 전해질막이 사용되었으며 셀 부품 또한 동일하게 적용 되었으므로 촉매층과 전해질막 사이의 계면 저항 또는 이오노머 코팅에 의한 촉매층에서의 전자 전달 저항이 MEA 간의 HFR 차이를 야기하는 것으로 추측된다. HFR 결과를 살펴보면 이오노머 함량이 증가함에 따라서 HFR 저항이 비례하여 감소하는 경향을 보여준다. 이러한 결과는 촉매층의 이오노머 함량이 증가함에 따라 전해질막과 촉매층 계면에서의 이온 전달이 원활해지고 그로 인해서 HFR이 감소되는 것으로 추측된다. 결과적으로, 상대습도 100% 가습 조건에서 35 wt% 이오노머 함량의 PG 기반 MEA는 물 기반 MEA와 거의 동일한 수준까지 HFR 값이 감소 된다. 하지만, 상대습도 50% 조건에서는 물 기반 이오노머에 비하여 PG 기반 이오노머가 적용된 MEA가 여전히 높은 HFR 값을 보여주며, 이로부터 저가습에서는 상대적으로 높은 HFR 값이 PG 기반 MEA의 상대적으로 낮은 연료전지 성능의 한 원인이 되는 것을 알 수 있다. 여기서, 왜 저가습에서는 상대적으로 높은 이오노머 함량에도 불구하고 PG 기반 MEA가 물 기반 MEA에 비하여 높은 HFR을 가지는지에 대한 이해가 필요하다. 그러나, 이 현상을 이해하는 것은 하나의 독립된 연구 주제가 될 만큼 다양한 가능성이 존재하며 다만 현재수준에서는 PG 용매가 지니는 이오노머의 입도 크기 차이와 더불어 용매 영향으로 인한 나피온 이오노머의 표면 특성(친수성 정도) 차이가 전해질막과 촉매층 계면에서의 HFR 차이를 일으키는 원인이 될 수 있을 것으로만 추측하고 있다.

PG 기반 MEA와 물 기반 MEA의 I-V 성능 차이를 좀 더 구체적으로 이해하기 위하여 Fig. 4의 I-V 성능 곡선에서 HFR값을 보정한 결과를 Fig. 5와 같이 도시하였다. HFR 차이가 보정된 이후에도 두 MEA의 성능 차이가 저전류 고전압 영역에서 명확히 확인된다. 이

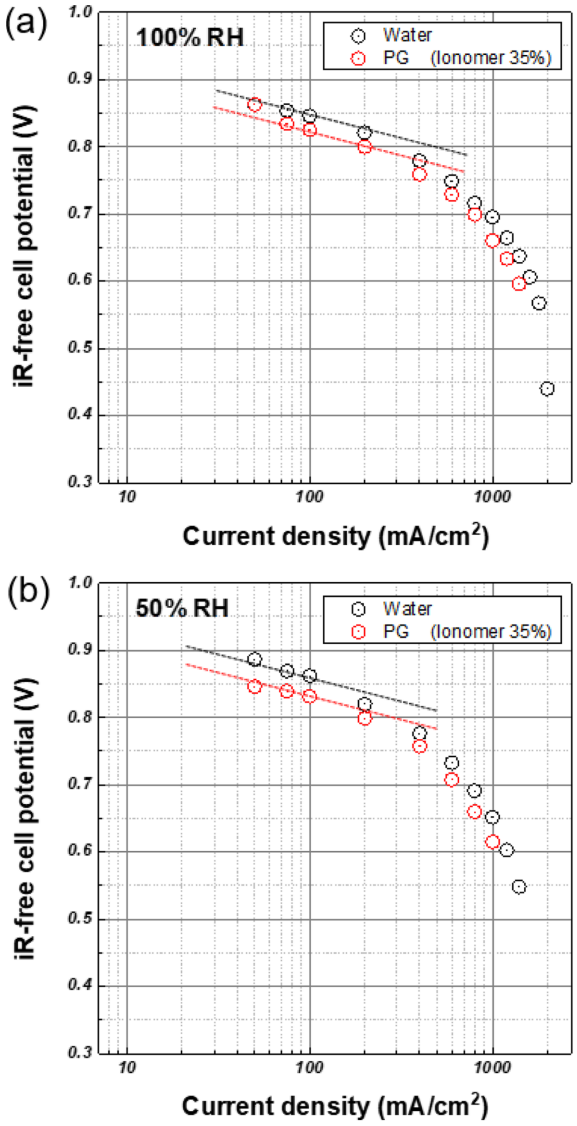

Fig. 5. HFR-corrected I-V polarization curves of MEAs prepared with water-based ionomer and PG-based ionomer in a single cell at 80 °C (a) 100% and (b) 50% RH.

러한 저전류 영역에서의 성능 차이는 촉매와 계면을 이루고 있는 이오노머의 구조적 차이로 인한 산소환원반응 속도의 차이가 주 원인인 것으로 추측된다. 두 MEA의 타펠 기울기는 100% 가습 조건에서 70 mV/dec로서 이론값에 잘 부합되며, 순환전압전류법으로 결정된 두 MEA의 전기화학적 활성 표면적은 99 m^2/g (NEDO 프로토콜 H_2 200, N_2 0 mL/min 조건)로서 동일한 값을 보였다. 따라서, 두 MEA의 성능 차이를 촉매의 활성 표면적 차이로는 설명하기 어렵다. 가능한 설명으로는 촉매층에서 촉매를 감싸고 있는 이오노머 필름의 산소 투과도 차이를 들 수 있다. 마이크로전극으로 측정한 PG 기반 나피온 이오노머와 물-이소프로필알콜 혼합 용매 기반 나피온 이오노머의 전기화학적 특성 평가 실험에서 PG 기반 이오노머의 산소 투과도는 물-이소프로필알콜 기반 이오노머에 비하여 거의 절반 수준의 산소투과도를 보였다[11]. 산소환원반응 속도는 산소 농도에 직접적으로 의존함을 고려할 때 PG 용매 기반 이오노머 필름에서의 낮은 산소투과도는 Fig. 5의 타펠 곡선에서 보여지는 PG-이오노머 기반 MEA의 상대적으로 낮은 성능의 주요 원인으로 판단된다.

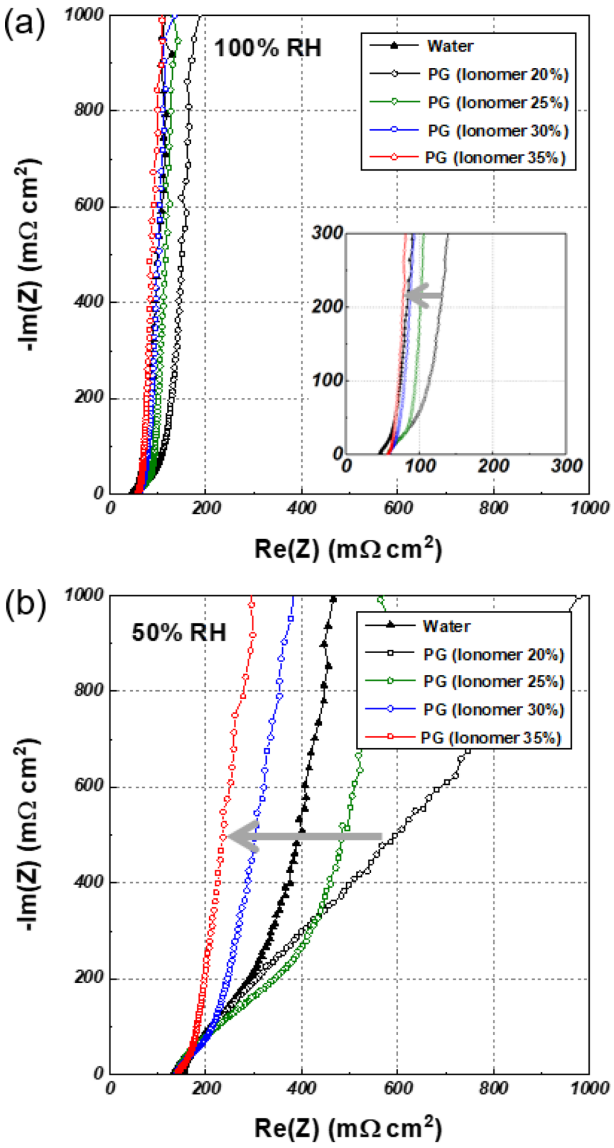

Fig. 6. H_2/N_2 impedance for the measurement of proton transfer resistance in cathode catalyst layers under (a) 100% and (b) 50% RH.

이오노머 함량에 따른 촉매층에서의 수소이온전달 특성 변화를 살펴보기 위하여 단위전지에서 수소/질소 가스를 주입하면서 임피던스를 측정하여 Fig. 6과 같이 나타내었다. 수소이온전달 저항값은 transmission line model에 의해 높은 주파수에서 낮은 주파수로 이동하면서 형성되는 45° 선을 통하여 계산된다[16]. 상대습도 100%에서의 결과를 먼저 살펴보면, PG 기반 이오노머의 함량이 증가함에 따라서 촉매층에서의 수소이온전달 저항이 점진적으로 감소하는 경향을 보이며 30 wt% 이상에서는 물 기반 이오노머에 비해서도 낮은 저항값을 보인다. 상대습도 50%에서는 이오노머 함량에 따른 수소이온전달 저항의 변화가 더욱 명확하다. 특히, 30 wt% 시점부터 물 기반 이오노머에 비하여 낮은 수소이온전달 저항값을 보이며 35 wt%에서는 그 차이가 더욱 분명해진다. 이오노머 함량이 증가함에 따라서 수소이온 전달 저항이 감소하는 것은 촉매층에서 이오노머 바인더의 주 역할이 수소이온 전달 이라는 점에서 자연스러운 결과이다. 그럼에도 물 기반 이오노머와 달리 PG 기반 이오노머에서는 35 wt%의 높은 이오노머 함량에서 가장 낮은 수소이온 전도도를 보이는 결과로부터 PG 기반 이오노머의 작은 크기는 촉매층 내 매크로 기공 내부까지 고루 이오노머가 침투될 수 있으며 이 과정에서 물 기반 이오노머 보다는 상대적으로 높은 양의 이오노머에서 최적값이 형성되리라 생각되며, 이러한 PG 기반 이오노머의 높은 분산성이 상대적으로 낮은 이온전달 저항을 도출하는 것으로 추론된다.

4. 결 론

동적 광 산란법에 의하여 측정된 PG 용매에 분산시킨 SSC 나피온 이오노머 바인더는 62 nm의 작은 입도를 지니며 1177 nm의 입도를 지니는 물에 분산된 이오노머 바인더에 비하여 균열이 없는 균일한 구조의 촉매층을 형성하였다. PG 기반 이오노머의 함량을 20, 25, 30, 35 wt%로 변화하며 제조한 MEA의 단위전지 성능은 이오노머 함량이 증가함에 따라서 비례하여 향상되었다. PG 기반 이오노머의 최적 이오노머 함량은 35 wt% 이상에서 형성되며 이것은 PG 기반 이오노머의 작은 입도와 높은 분산성에서 기인한다. 이러한 PG 기반 이오노머의 특성은 촉매층의 수소이온전달 특성을 향상시키는데는 매우 효과적이었지만 이오노머 필름에서의 상대적으로 낮은 산소투과도를 야기하며 PG 기반 MEA의 상대적으로 낮은 성능의 주요 원인이 되었다. 따라서, PG 기반 이오노머의 활용을 위해서는 산소투과도 개선을 위한 노력이 필요해 보인다.

감 사

본 연구는 한국연구재단 기후변화대응기술개발사업 (2015M1A2A-2056550) 및 한국에너지기술연구원의 주요사업(B9-2412)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

1. Ohma, A., Mashio, T. Sato, K., Iden, H., Ono, Y., Sakai, K., Akizuki, K., Takaichi, S., Shinohara, K., "Analysis of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Layers for Reduction of Platinum Loading at Nissan," *Electrochim. Acta*, **56**, 10832-10841(2011).
2. Nonoyama, N., Okazaki, S., Weber, A.Z., Ikogi, Y., Yoshida, T., "Analysis of Oxygen-Transport Diffusion Resistance in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **158**(4), B416-B423(2011).
3. Owejan, J.P., Owejan, J.E., Gu, W., "Impact of Platinum Loading and Catalyst Layer Structure of PEMFC Performance," *J. Electrochem. Soc.*, **160**(8), F824-F833(2013).
4. Kudo, K., Jinnouchi, R., Morimoto, Y., "Humidity and Temperature Dependences of Oxygen Transport Resistance of Nafion Thin Film on Platinum Electrode," *Electrochim. Acta*, **209**, 682-690(2016).
5. Kinoshita, S., Shimohira, T., Watakabe, A., Hommura, S., Saito, S., Tanuma, T., Yamada, K., "Development of PFSA Ionomers and Their Use in Fuel Cells," *ECS Transactions*, **75**(14), 575-580(2016).
6. Shimizu, R., Park, Y. -C, Kakinuma, K., Iiyama, A., Uchida, M., "Effects of Both Oxygen Permeability and Ion Exchange Capacity for Cathode Ionomers on the Performance and Durability of

Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc*., **165**(6), F3063-F3071(2018).
7. Kodama, K., Shinohara, A., Hasegawa, N., Shinozaki, K., Jinnouchi, R., Suzuki, T., Hatanaka, T., Morimoto Y., "Catalyst Poisoning Property of Sulfonimide Acid Ionomer on Pt(111) surface," *J. Electrochem. Soc*., **161**(5), F649-F652(2014).
8. Masuda, T., Sonsudin, F., Singh, P.R., Naohara, H., Uosaki, K., "Potential-Dependent Adsorption and Desorption of Perfluorosulfonated Ionomer on a Platinum Electrode Surface Probed by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance and Atomic Force Microscopy," *J. Phys. Chem. C*, **117**, 15704-15709(2013).
9. Yarlagadda, V., Carpenter, M. K., Moylan, T. E., Kukreja, R. S., Koestner, R., Gu, W., Thompson, L., Kongkanand, A., "Boosting Fuel Cell Performance with Accessible Carbon Mesopores," *ACS Energy Lett*., **3**, 618-621(2018).
10. Choi, B., Langlois, D.A., Mack, N., Johnston, C. M., Kim, Y. S., "The Effect of Cathode Structures on Nafion Membrane Durability," *J. Electrochem. Soc*., **161**(12), F1154-F1162(2014).
11. Kim, Y. S., Welch, C. F., Mack, N. H., Hjelm, R. P., Orler, E. B., Hawley, M. E., Lee, K. S., Yim, S.-D., Johnston, C. M., "Highly Durable Fuel Cell Eelctrodes Based on Ionomers Dispersed in Glycerol," *Phys. Chem. Chem. Phys*., **16**, 5927-5932(2014).
12. Kusoglu, A., Weber A. Z., "New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers," *Chem. Rev*., **117**(3), 987-1104(2017).
13. Welch, C., Labouriau, A., Hjelm, R., Orler, B., Johnston, C., Kim, Y. S., "Nafion in Dilute Solvent Systems: Dispersion or Solution?," *ACS Macro Lett*., **1**(12) 1403-1407(2012).
14. Doo, G., Lee, J. H., Yuk, S., Choi, S., Lee, D. -H., Lee, D. W., Kim, H. G., Kwon, S. H., Lee, S. G., Kim, H. -T., "Tuning the Ionomer Distribution in the Fuel Cell Catalyst Layer with Scaling the Ionomer Aggregate Size in Dispersion," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 17835-17841(2018).
15. Holdcroft, S., "Fuel Cell Catalyst Layers: A Polymer Science Perspective," *Chem. Mater*., **26**, 381-393(2014).
16. Makharia, R., Mathias, M. F. and Baker, D. R., "Measurement of Catalyst Layer Electrolyte Resistance in PEFCs Using Electrochemical Impedance Spectroscopy," *J. Electrochem. Soc*., **152**(5), A970-A977(2005).