

Cathode의 Nafion® loading이 PEMFC에 미치는 영향

김근호, 김형준, 이관영^{1,*}
한국과학기술연구원, ¹고려대학교
(kylee@korea.ac.kr^{*})

Influence of Nafion® loading in the cathode catalyst layer for PEM fuel cell

Kun-ho Kim, Hyung-juhn Kim, Kwan-Young Lee^{1,*}
Korea Institute of Science and Technology, ¹KOREA University
(kylee@korea.ac.kr^{*})

1. 서론

연료전지의 종류 중 고분자 전해질 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 다른 연료전지와 구별되게 부식문제와 낮은 작동온도에 비해 높은 출력밀도를 얻을 수 있는 장점이 있다. PEMFC의 성능에 영향을 주는 많은 인자들 중에서도 촉매층(Catalyst layer)의 조성과 구조의 최적화는 단위 전지 성능에 큰 요인으로 작용되며, 그중에서도 촉매층의 Nafion® 함침량을 최적화 함으로써 단위전지의 성능을 향상시킨 연구결과들이 많이 발표되었었다.^{1,2)} 결과적으로 이러한 연구결과들은 촉매층의 반응 활성점인 삼상계면(The triple boundaries)을 증가시켜 전극의 성능을 향상시키기 위한 것으로 볼 수 있다. 그러나 Nafion®의 함침량이 최적의 Nafion® 함침량보다 과다하게 담지되면 오히려 촉매의 이용률을 떨어뜨려 전자의 이동을 방해하는 원인을 제공한다.^{3,4)} 이 경우 촉매의 이용률뿐만 아니라 전극의 기공률 또한 감소하여 반응물과 생성물의 물질전달 저항(mass transport resistance)이 증가되면서 단위 전지의 성능이 감소하게 된다. 이와 반대로 Nafion® 함침량이 너무 적을 경우에도 삼상계면 형성에 어려움을 주어 단위 전지의 성능저하를 유발시키는 요인으로 작용한다.⁵⁾ 그러나 연료전지 연구개발 초기단계부터 촉매층내 Nafion® 함량에 따른 전지성능의 영향에 대한 연구는 anode, cathode의 Nafion® 함량을 단지 동일하게 변화시켜주면서 실험이 되어져 왔다.

본 연구에서는 촉매층내 최적화된 Nafion® binder의 함량에 대해 anode와 cathode의 Nafion® 함침량과 이온당량을 전극마다 각기 다르게 하여 MEA를 제조하였다. 그 결과를 토대로 cathode에 Nafion® 및 이온당량을 각기 다르게 하여 Cathode에 Nafion® 및 이온당량이 미치는 영향에 대해서 살펴보았다. 단위전지 성능에 미치는 영향을 고찰하기 위해 전기화학적 방법을 사용하여 전극의 특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1 고분자 전해질 연료전지 전극 제조

Isopropyl alcohol(IPA, Baker Analyzed HPLC Reagent) 용매에 각각 종류가 다른 Nafion® 전해질 용액(EW1100, 5wt.%), (EW1000, 5wt.%), (EW900, 20wt.%)을 촉매 분말과 함께 혼합하여 촉매 잉크를 제조하였다. 촉매로는 백금이 분산된 Pt/C(45.5wt% TANAKA KIKIZOKU KOGYO K. K)를 사용하여 촉매층을 형성 하였다. NRE-212(DuPont Inc.)인

perfluorosulfonic acid(PFSA) 전해질막을 사용하여 최적의 Nafion[®] 함량을 갖는 MEA와 그에 따른 성능변화를 분석하였다. 활성면적이 25cm²인 촉매층을 Catalyst coated membrane(CCM)방식을 이용하여 제조하였으며, Pt의 함량은 anode와 cathode의 촉매층 전반에 걸쳐 전극면적을 기준으로 0.4mg/cm²로 동일 시 하였다. 반면에 Nafion[®] 함량은 anode와 cathode를 각각 다르게 하였다.

전극의 성능 측정을 위하여 전류 부하기(electrode load, Daegil electronics, EL500P)를 이용하여 전지의 전압과 전류를 측정하였으며, 전지 운전 조건은 가습된 cathode에 공기와 anode에 수소를 공급하였고, 작동온도는 80℃, anode 가습기는 80℃, cathode가습기의 온도는 67℃로 고정하여 실험하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 Nafion 함침량에 따른 단위전지 성능의 변화

Anode와 cathode의 두 전극에 Nafion[®] 함침량을 동일하게 변화시켜 주었으며, 그 결과를 Fig.1(a)에서 나타내고 있다. Anode와 cathode의 Nafion[®] 함침량을 27wt.%에서 47wt.%까지 동일하게 증가 시켜 주었다. 최적의 Nafion[®] 함침량은 anode, cathode가 각각 Nafion[®] 함침량이 33wt.% 였으며, Nafion[®] 함침량이 증가 및 감소하였을 때 전 구간에서 전류 밀도가 저하되었다. 특히 최적의 Nafion[®] 함량 대비 과량의 Nafion[®]이 촉매층 내 주입되면 Nafion[®] 함량이 부족했을 때보다 전지성능이 더욱더 많이 감소하였다.

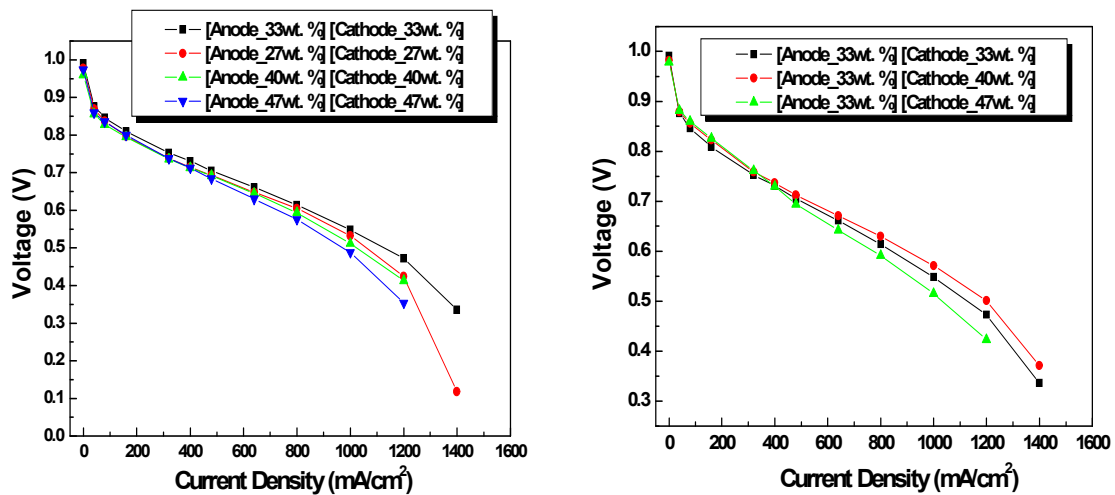


Fig.1. Effect of Nafion ionomers in the electrode on the cell performance. (Left(a), Right(b))

Fig.1(a)와는 반대로 Fig.1(b)는 anode의 Nafion[®] 함침량을 33wt.%로 고정 한 후 cathode의 Nafion[®] 함침량을 40wt.%와 47wt.%로 증가 시켜 i-V Curve를 나타낸 것이다. Fig.1(a)에서 anode와 cathode의 양쪽 전극에 Nafion[®] 함량이 47wt.%일 때 전지성능이 눈에 띄게 감소하였는데, Fig.1(b)의 경우도 cathode쪽의 Nafion[®] 함침량이 47wt.%일 때 전지성능의 저하가 큰 것을 확인할 수 있었다. 이는 anode와 cathode 전극 중 한 쪽 전극이

47wt.% 이상의 Nafion[®] 함침량을 갖는다면 다공성 촉매 표면에 반응기체의 접근이 어려워져 물질 전달저항(mass transfer resistance)이 더욱더 증가됨과 동시에 Nafion[®] 함침량이 증가함에 따라 반응활성면적이 증가하는 것에 대한 장점이 줄어들어 결과적으로는 전지성능을 저하시키는 원인이 된다. 그러나 anode에 Nafion[®] 함침량을 33wt.%, cathode의 함침량을 40wt.% 한 경우는 오히려 성능이 증가하였다. 이는 anode가 최적의 Nafion[®] 함침량으로 인하여 촉매층에 삼상계면 형성측면과 더불어 mass transfer problem 측면에서 장점으로 작용함을 의미하며, cathode쪽에서는 촉매 활성 면적이 anode에 비해 상대적으로 증가하여 anode의 훨씬 빠른 수소 산화반응에 반응할 수 있는 반응활성점이 증가하여 성능이 향상된 것으로 볼 수 있다. 과량의 Nafion[®]을 cathode에 함침하면, 오히려 electro-osmotic drag와 전기화학적 반응에 의한 flooding이 더욱더 심해져 결과적으로는 mass transfer problem이 더욱더 가중 될 것으로 생각할 수 있을 것이다. 그러나 cathode가 전지 운전 시 anode에 비해 양론비(anode 1.5, cathode 2.0)와 더불어 과량의 반응가스(air)를 공급해 주기 때문에 flooding에 의한 mass transfer problem의 영향이 크게 작용하지 않는다.

3.2 이온당량(EW)에 따른 단위전지 성능의 변화

Fig.2(a)는 NRE-212 전해질막에 이온당량만 다른 Nafion[®]을 촉매의 무게비 33wt.%로 동일하게 함침시켜 단위전지 성능을 확인한 것이다. 이온당량이 EW900의 경우가 EW1000과 EW1100에 비해 water uptake와 ionic conductivity등의 물성치가 상대적으로 뛰어나 이온교환 능력(IEC, Ion Exchange capacity)과 반응 활성점등의 향상으로 인하여 단위전지 성능에서도 가장 좋았다. 그러나 이온당량이 EW1000과 EW1100의 경우는 단위전지 성능 차이가 미묘하였으며, 이는 EW1000과 EW1100의 물성치 자체에 큰 차이가 없어 단위전지 성능에는 큰 영향을 주지 못하는 것으로 보인다.

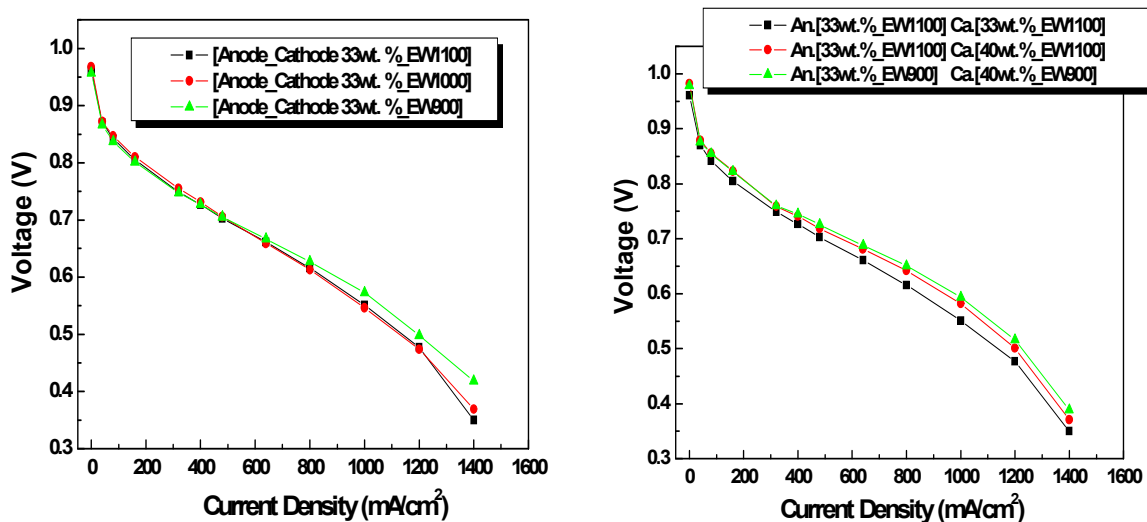


Fig.2 Effect of Nafion ionomers with different EW in the electrode on the cell performance. (Left(a), Right(b))

Cathode의 Nafion[®] 함침량 및 이온당량을 다르게 한 단위전지의 성능을 Fig.2(b)에서 나타내고 있다. Fig. 2(b)를 보면 cathode의 Nafion[®] 함침량을 40wt.%로 고정된 상태에서 anode와 cathode의 이온당량이 낮을수록 이온교환 능력 및 반응 활성점 향상으로 인하여 단위전지 성능이 향상 되었으며, 그에 반해 anode와 cathode의 이온당량이 높은 MEA는 이온교환 능력 및 반응활성점등의 저하로 단위전지 성능이 상대적으로 낮았다. Anode와 cathode의 이온당량이 낮은 경우 이온당량이 높을 때보다 촉매층내 반응 활성점의 향상으로 인하여 단위전지 성능에 영향을 주었다. 결과적으로 cathode에 이온당량이 더 낮은 Nafion[®]을 함침시키면 cathode의 전기 화학적 반응을 더욱 증가시킬 수 있는 반응 활성점의 증가되어 전지 성능이 향상됨을 알 수 있었다. 그러나 Nafion[®] 함침량을 더욱더 증가시키면 다공성 촉매 표면에 반응기체의 접근을 어렵게 할 것이라고 예측할 수 있다.

4. 결론

촉매층내 최적화된 Nafion[®] 함침량에 대해 anode와 cathode의 Nafion[®] 함침량과 이온당량을 전극마다 각기 다르게 하여 MEA를 제조하였다. 그 결과를 토대로 cathode의 Nafion[®] 및 이온당량을 각기 다르게 하여 Nafion[®] 및 이온당량이 미치는 영향에 대해서 살펴보았다.

Anode와 cathode의 Nafion[®] 함침량을 27wt.%에서 47wt.%까지 증가 시켜 주었으며, 최적의 Nafion[®] 함침량은 anode와 cathode에서 33wt.%이었다. 촉매층내 최적의 Nafion[®] 함침량 33wt.%를 anode에 고정 한 후 cathode의 Nafion[®] 함침량을 40wt.%와 47wt.%로 증가시켰을 경우 Nafion[®] 함침량 40wt.%에서 전지 성능이 향상 되었다. 이것은 Cathode의 환원 반응활성 면적이 anode에 비해 상대적으로 증가하여 anode의 훨씬 빠른 수소 산화반응에 대해 대처할 수 있어 성능이 향상되었다.

Anode와 cathode에 함침하는 Nafion[®]의 이온당량을 동일하게 EW1100, EW1000, EW900으로 변화 시켜주었을 경우 이온당량의 물성치가 상대적으로 향상된 EW900의 단위전지 성능이 가장 우수하였다. Anode의 Nafion[®] 함침량을 33wt.%로 cathode의 Nafion[®] 함침량을 40wt.%로 고정 한 상태에서는 anode와 cathode의 이온당량이 낮을수록 이온교환 능력 및 반응 활성점 향상으로 인하여 단위전지 성능에 영향을 주었으며, 그에 반해 anode와 cathode의 이온당량이 높은 MEA는 이온교환 능력 및 반응활성점등의 저하로 단위전지 성능이 상대적으로 낮았다.

References

- [1] "Fuel cells: Principles, Types, Fuels, and Applications", Linda Carrestte, K. Andreas Friedrich, Ulrich Stimming
- [2]"fuel cells-impact and consequence of fuel cells technology on sustainable development", T. Fleischer, D. Oertel (2003)
- [3] Curtis, M. and Xianguo, L.:Journal of Power Sources, 77, 17(1999).
- [4] Uchida, M., Aoyama, Y., Eda, N. and Ohta, A.:Journal of Electrochem. Soc., 142 463(1995).
- [5] Watanabe, M., Uchida, H., Seki, Y. and Emori, M.: Journal of Electrochem. Soc.,143, 3847(1996).