

고분자 전해질 연료전지용 MEA 연구 동향

전극에서 촉매층을 형성시키기 위한 결합제로 보통 Teflon을 첨가하는데 [1], Teflon은 결합제 역할을 하는 외에도 촉매층의 소수성을 증가시킴으로써 삼상계면을 형성시키는 역할을 한다. 즉, Teflon이 덮여 있는 소수성 기공은 반응기체 통로가 되고 Teflon이 덮여 있지 않은 친수성 기공은 전해질이 채워지게 되어 촉매층에 삼상계면이 형성된다. 그러나 실제적으로는 삼상계면의 형성이 어려우며 따라서 삼상계면에서의 전기화학 반응보다는 반응기체가 H₂O에 용해된 후 금속표면으로 확산되어 가서 용해된 산소와 H⁺ 이온이 금속촉매의 표면에서 반응하는 액체-금속촉매의 이상계면에서의 반응이 대부분을 차지한다. 실제반응에 있어서 H⁺ 이온의 백금촉매로의 이동은 수소이온 전달물질인 ionomer를 통하는 것이 물을 통한 것보다 훨씬 빠르므로 백금촉매와 ionomer의 연결은 전극성능의 향상에 있어서 매우 중요한 문제이다.

특히 고분자 전해질 연료전지에서는 이온전도체로서 고체인 고분자 전해질 막을 사용하므로 전극의 촉매층과 고분자 전해질 막 경계에서만 삼상계면이 형성될 우려가 있다. 따라서 촉매전극의 접촉을 통한 삼상계면 면적을 확대시켜 촉매의 유효반응면적을 확대시키고 수소이온의 이동을 원활히 하기 위해서는 Nafion ionomer 용액과 같은 액체 전해질이 촉매층 내에 존재하게 하여야 한다. 여기에는 촉매층을 먼저 만든 후 그면에 Nafion ionomer 용액을 얇게 도포하는 방법과 Pt/C를 Nafion 용액과 함께 혼합하여 촉매층을 제조하는 방법이 있다 [2]. 전자의 경우 Nafion ionomer 용액이 촉매층 내로 너무 깊이 침투하면 촉매층에서의 기체확산이 방해받을 수도 있으므로 촉매층의 약 10 μm 정도 깊이까지 함침시키며 후자의 경우 20 wt.%의 Pt/C를 사용할 때 Nafion ionomer의 양을 Pt/C의 1/3만큼 사용한다.

촉매물질을 분산제, 결합제, Nafion ionomer 용액 등과 혼합하여 슬러리를 만든 후 이를 촉매층 지지체 위에 입혀 전극을 만드는 방법으로는 brushing, pressing, rolling, spaying, screen printing 방법 등이 있다. 촉매층을 탄소지나 탄소천 지지체 위에 입히는 conventional한 방법 외에 촉매 슬러리를 Teflon과 같은 다른 지지체 위에 먼저 도포한 후 생성된 촉매층을 고분자 전해질 막으로 전사시키는 "decal" 방법 (decalomania method) [3], 촉매층을 고분자 전해질 막에 직접 도포시키는 직접코팅 방법 (direct coating method) [4] 등이 있다. "Decal" 방법이나 직접코팅 방법에서 Nafion ionomer가 촉매층에 함침되어 있을 경우 고온에서 촉매층을 소결함으로써 Nafion ionomer에 구조적 안정성을 주게 되는데 ionomer가 H⁺ 형태인 경우 130-135 °C에서 가열하지만 ionomer가 Na⁺ 형태인 경우는 150-160 °C까지, tetra-butyl ammonium⁺ (TBA⁺) 형태인 경우에는 195°C까지 가열이 가능하다 [5]. Na⁺나 TBA⁺ 형태의 ionomer를 사용했을 경우에는 가열 건조 및 hot-pressing을 가한 후 H⁺로 다시 치환시킨다. Fig. 1 과 2 에 가장 대표적인

MEA 제조방법인 conventional 방법과 direct coating 방법의 개략도를 나타내었다.

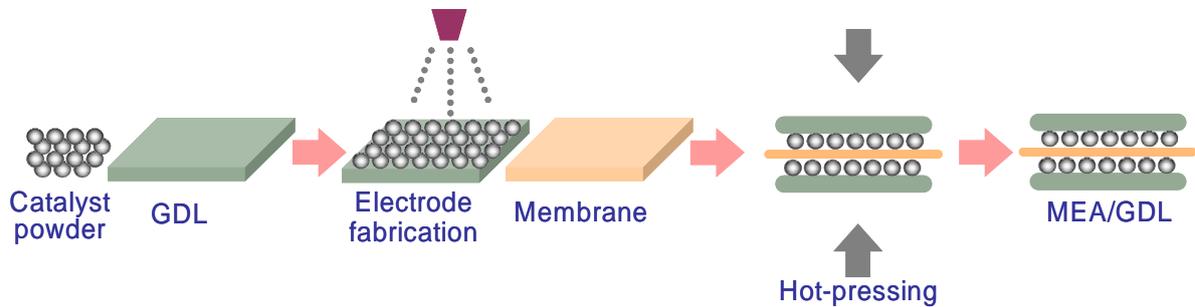


Fig. 1 A schematic MEA fabrication process of the conventional method.

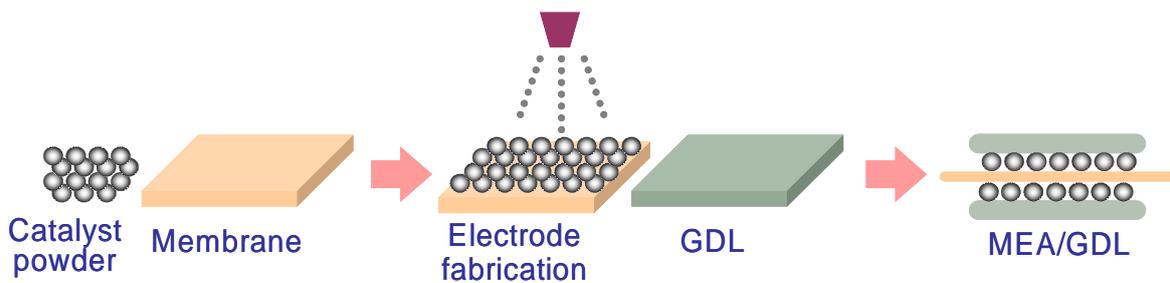


Fig. 2 A schematic MEA fabrication process of the direct coating method.

Fig. 3은 두 가지 방법의 장점을 살려 KIST에서 개발한 전극상 막 (membrane on electrode) 제조법의 개략도이다. 즉, conventional 방법은 전극과 전해질의 접촉은 좋으나 hot pressing 에 의해 기체 확산층의 기공구조가 변형되는 단점이 있으며, hot pressing 이 대량생산에 부적합하다. 반면, direct coating 방법은 hot pressing 이 없어 공정이 단순하고 기체 확산층의 기공구조가 그대로 유지되는 장점이 있으나 전극과 전해질의 접촉 이 나쁘다. 전극상 막 방법에서는 반응속도가 느린 cathode 위에 액상의 Nafion solution 을 casting 하여 전해질을 제조함으로써 전극과 전해질의 접촉 특성을 향상시켰으며, 동시에 hot pressing 공정을 제거하여 기체 확산층의 기공구조의 변형이 없고 공정을 단순 화시켰다.

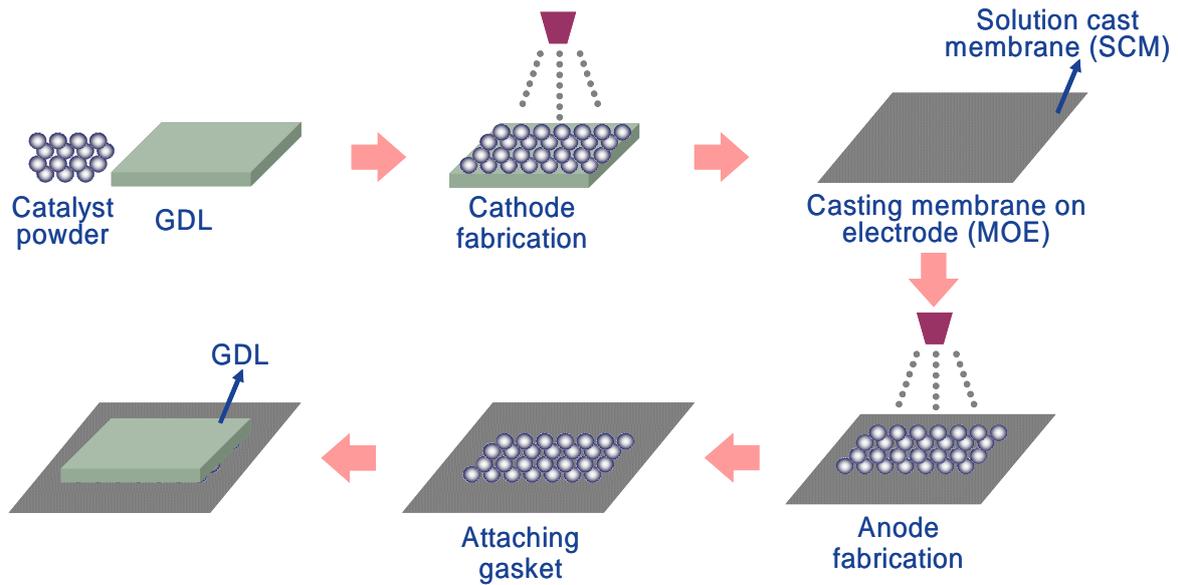


Fig. 3 A schematic MEA fabrication process of the membrane on electrode method.

한편 conventional한 방법에 의해 만들어진 anode 와 cathode의 두 전극을 수화된 상태의 고분자전해질 막에 접합시켜 MEA를 만드는 데에는 hot-pressing 방법을 이용한다. Hot-pressing의 온도가 증가할수록 막의 탈수가 일어나 전하의 전달을 어렵게 하므로 hot pressing 시의 온도, 압력, 시간 등과 같은 조건은 전극-전해질막 계면의 특성을 크게 좌우하는 요소이다. 예를 들면 고온 (120 °C 이상) 에서 hot pressing할 경우에는 전해질막이 softening됨에 따라 저압 (1 metric ton/cm² 이하)에서 pressing하며, 저온 (100 °C 이하)에서는 압력을 높여 전극-전해질막의 접합이 충분히 이루어지게 한다. 하지만 압력이 너무 높을 경우 (2 metric ton/cm² 이상) carbon paper가 압력에 의하여 두께가 감소하고 기계적 강도가 상당히 약화되는 문제점이 발생한다. Hot pressing의 온도는 전해질막의 열적 안정성 문제로 인하여 제한이 있다. 특히 hot pressing 과정동안 전해질막의 건조가 진행되어 전해질막의 크기가 수축되는데 이를 다시 수화시킬 경우 크기팽창으로 인하여 전극이 전해질로부터 떨어지는 문제점이 발생한다. 이러한 전해질막의 건조를 막기 위하여 hot-pressing 중에 전극-전해질 접합체에 물을 공급하는 방법이 이용되기도 한다. 한편 양 전극에 걸리는 압력의 균일성도 중요한 문제이다. Hot plate 사이의 거리가 균일하지 않아서 hot pressing시에 압력의 편중이 생기면 전극-전해질의 접합이 균일하지 못하여 전극성능을 저하시키는 요인이 된다. 주의해야 할 사항은 hot pressing시에 전해질막 표면의 물기를 제거해야 하는 점이다. 전해질막은 충분히 수화되어 있어야 하나 전극과 접하는 전해질막 표면에 물기가 존재하면 이들이 전극-전해질 사이의 접촉면 사이에 갇히게 되어 발수성이 강한 carbon paper와 전해질막에 침투된 촉매층 사이를 갈라놓게 된다.

Pt 함량의 경우 고분자 전해질 연료전지 전극 개발의 초기에는 Pt black을 사용하여 전극 단위면적당 촉매함량이 4 mgPt/cm²로 비교적 높았으나 [1], Los Alamos National Laboratory (LANL) [6], Texas A&M 대학 [7] 등 여러 연구기관에서는 supported Pt/C 촉매를 사용함으로써 백금촉매의 함량을 약 0.4 mgPt/cm²로 낮추면서도 향상된 성능을 보이는 전극제조 방법을 개발하였다. 또한 앞서 언급된 향상된 공정들을 사용함으로써 0.1-0.15 mgPt/cm²의 낮은 백금함량으로도 우수한 성능을 보이는 전극제조 방법들도 [4,8] 개발되었다. Microcoating Technology 에서는 combustion-CVD 법을 이용하여 가스 확산층 위에 Pt 와 Ru, 탄소, Nafion을 동시에 증착하여 0.2 mgPt/cm² 이하의 낮은 백금 함량으로도 우수한 성능을 나타내고 CO 내피독성도 향상된 촉매를 제조하는 기술을 개발하였다.

Johnson Matthey는 Pt/C 및 Pt alloy/C 등의 촉매를 상업적으로 판매하고 있는 외에 앞으로 전극이나 MEA도 개발할 계획을 가지고 있다. Prototech이 전신인 E-Tek은 촉매, 전극 (ELAT[®]), MEA를 판매하고 있고 W. L. Gore Associate도 Gore-Select 막에 gas diffusion layer (CARBEL[®])를 붙인 MEA (PRIMEA[®])를 판매하고 있다. 3M도 Nafion 막을 이용한 MEA를 개발하여 시판중에 있다.

국내에서는 한국과학기술연구원과 에너지기술연구소에서 MEA 성능 향상을 위한 연구개발을 진행중에 있으며,

참고문헌

1. S. S. Penner, "Assessment of Research Needs for Advanced Fuel Cells", Pergamon Press, New York, 1986.
2. I. D. Raistrick, U. S. Patent 4,876,115 (1989).
3. M. S. Wilson and S. Gottesfeld, J. Appl. Electrochem., **22**, 1 (1992).
4. M. S. Wilson, U. S. Patent 5,211,984 (1993).
5. M. S. Wilson, T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, J. R. Davey, C. R. Derouin, J. A. Valerio, and S. Gottesfeld, in Fuel Cell Seminar, San Diego, p 281, 1994.
6. E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, and S. Srinivasan, J. Electroanal. Chem., **251**, 275 (1988).
7. S. Srinivasan, O. A. Velev, A. Parthasarathy, D. J. Manko, and A. J. Appleby, J. Power Sources, **36**, 299 (1991).
8. G. Sasi Kumar, M. Raja, and S. Parthasarathy, Electrochimica Acta, **40**, 285 (1995).