

AAO를 사용한 고분자전해질 연료전지의 공기극 촉매층 구조 제어

조윤환 · 조용훈[†] · 정남기 · 안민제 · 강윤식 · 정동영 · 임주완 · 성영은*

서울대학교 화학생명공학부, [†]국민대학교 신소재공학부

(2012년 4월 17일 접수 : 2012년 5월 30일 채택)

Morphology Controlled Cathode Catalyst Layer with AAO Template in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

Yoon-Hwan Cho, Yong-Hun Cho[†], Namgee Jung, Minjeh Ahn, Yun Sik Kang,
Dong Young Chung, Ju Wan Lim, and Yung-Eun Sung*

World Class University (WCU) Program of Chemical Convergence for Energy & Environment (C₂E₂), School of
Chemical and Biological Engineering, Seoul National University (SNU), Seoul 151-744, Korea

[†]School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, 861-1 Jeongneung-dong, Seongbuk-gu,
Seoul 136-702, Korea

(Received April 17, 2012 : Accepted May 30, 2012)

초 록

고분자전해질 연료전지 (PEMFC)의 공기극을 양극산화 알루미늄 (AAO) 템플레이트를 이용하여 제조하고 촉매층의 구조적 특성을 주사현미경 (SEM) 측정과 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 분석을 통해 알아보았다. SEM 측정을 통해 일정한 크기와 모양의 Pt nanowire 가 규칙적으로 형성된 것을 확인할 수 있었다. BET 분석을 통해 AAO 템플레이트로 인하여 20-100 nm 크기의 기공 분포가 증가한 것을 확인하였다. 단위전지 성능평가와 임피던스 측정을 통하여 막-전극 접합체 (MEA)의 전기화학적 특성을 분석하였다. 그 결과, AAO 템플레이트를 이용하여 제조한 MEA는 촉매층의 구조 개선으로 인하여 물질 전달 저항을 감소시킬 수 있었으며, 25%의 단위전지 성능이 향상되었다.

Abstract : The cathode catalyst layer in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) was fabricated with anodic aluminum oxide (AAO) template and its structure was characterized with scanning electron microscopy (SEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis. The SEM analysis showed that the catalyst layer was fabricated the Pt nanowire with uniform shape and size. The BET analysis showed that the volume of pores in range of 20-100 nm was enhanced by AAO template. The electrochemical properties with the membrane electrode assembly (MEA) were evaluated by current-voltage polarization measurements and electrochemical impedance spectroscopy. The results showed that the MEA with AAO template reduced the mass transfer resistance and improved the cell performance by approximately 25% through controlling the structure of catalyst layer.

Keywords : Polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC), Membrane-electrode assembly, Cathode catalyst layer, AAO template

*E-mail: ysung@snu.ac.kr

1. 서 론

화학에너지를 전기에너지로 직접 변환하는 고분자 전해질 연료전지 (PEMFC)는 낮은 운전온도와 높은 에너지 변환 효율로 인하여 자동차, 휴대용 전자기기, 가정용 전원 등 다양한 분야의 차세대전원으로 주목받고 있다.¹⁻³⁾ 그러나 PEMFC를 상용화하기 위해서는 연료전지의 내구성을 높이고 제조 가격을 낮추어야 한다. 막-전극접합체 (MEA)의 성능을 향상시키고 촉매로 사용하는 백금의 사용량을 줄이기 위하여 백금 합금 촉매 및 비백금 촉매에 관한 연구가 진행되고 있다.⁴⁻⁷⁾ 또한, 백금 이용률을 증가시키고 촉매층의 구조를 최적화하기 위하여 MEA 제조 방법에 관한 연구가 진행되고 있다.⁸⁻¹¹⁾

촉매층의 구조를 개선하려는 연구의 일환으로 기공형성제를 이용한 MEA 제조에 관한 연구가 진행되고 있다.¹²⁻¹⁴⁾ 암모늄 카보네이트, 리튬 카보네이트, 암모늄 설포네이트 등을 기공형성제로 사용하며, MEA 제조 과정 중 넣어준 기공형성제를 열이나 특정 용액을 이용하여 제거하는 방식으로 촉매층 내 기공을 형성한다. 기공형성제를 사용할 경우 촉매층의 구조 개선으로 인하여 성능이 향상되고 물질 전달 저항이 감소하는 것으로 보고되고 있다.

본 연구에서는 MEA의 촉매층 구조 개선을 위하여 양극산화 알루미늄 (anodic aluminum oxide, AAO) 템플레이트를 사용하여 촉매층을 제조하였다. AAO 템

플레이트는 일정한 크기의 기공이 규칙적으로 정렬된 다공성 물질로서 AAO 템플레이트의 제조 과정에서 산화 전압과 전해질 종류에 따라 기공 크기와 두께를 제어할 수 있다. 또한, AAO 템플레이트를 사용하여 촉매를 제조 할 경우, 다양한 소재의 나노와이어 (nanowire, NW)를 제조할 수 있으며, 촉매의 제조 조건의 변화를 통하여 나노와이어의 크기를 제어할 수 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 본 연구에서는 공기극 촉매층의 전극 구조 변화에 따른 연료전지의 특성에 대해 평가하였다. 공기극 촉매층은 AAO 템플레이트의 한쪽면에 Pt/C 층을 형성하고 그 위에 전기도금을 하여 Pt NW층을 제조하였으며, 제조된 촉매층의 구조적 특성을 주사현미경 (SEM)과 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 분석을 통하여 측정하였다. 또한, 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 단위전지를 제조하고 성능을 평가하였으며, 임피던스 측정을 통해 촉매층 구조 변화에 따른 저항 변화를 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1. AAO 템플레이트를 이용한 MEA 제조

공기극 촉매층의 구조가 제어된 MEA를 제조하기 위하여 AAO 템플레이트에 전기도금을 하여 Pt NW층을 형성하였으며, 연료극과 공기극을 제조하기 위하여 Pt/C 촉매를 사용하였다. AAO 템플레이트는 상용 AAO membrane filter (Anodisc™, Whatman)를

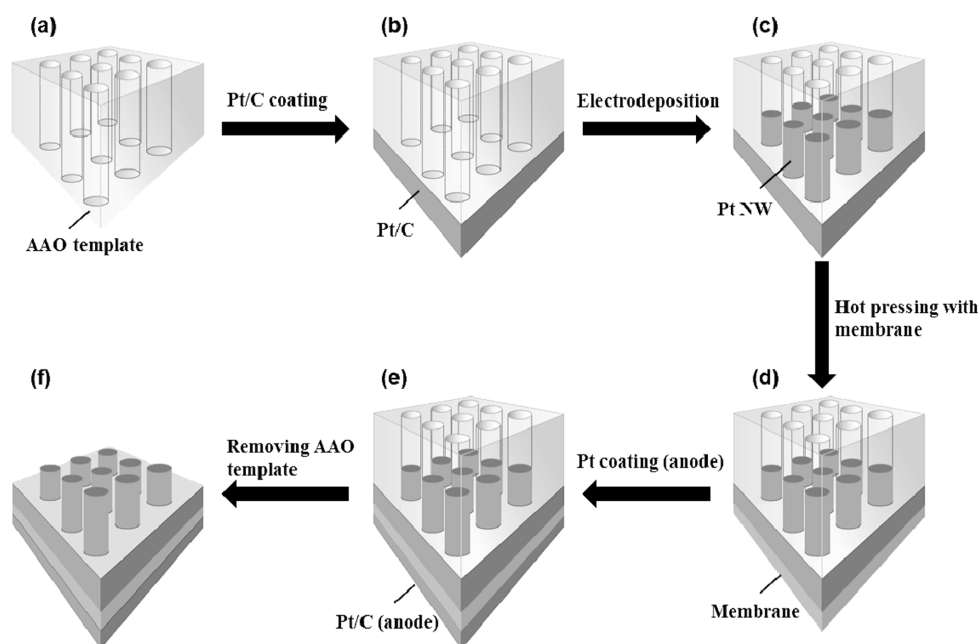


Fig. 1. Schematic illustration of the fabrication of MEA with AAO template.

사용하였으며, 40 wt.% Pt/C 촉매 (Johnson Matthey)는 코팅을 위하여 촉매 슬러리 형태로 준비하였다. 분말 상태의 Pt/C를 deionized water와 IPA (Isopropylalcohol)에 넣고 ultrasonic으로 분산한 후, ionomer (5 wt.% Nafion solution, Aldrich Chem Co.)를 첨가하여 촉매 슬러리를 제조하였다. MEA는 Fig. 1의 순서로 제조하였다. 우선, AAO 템플레이트의 한쪽 면을 Pt/C로 코팅한 후 Pt 염 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aldrich Chem. Co.)을 용해시킨 0.5 M 황산에서 전기도금을 하였다. 2 mA cm^{-2} 의 정전류 조건에서 1시간 동안 전기도금을 수행하여 Pt NW층을 Pt/C층 위에 제조하였다. 제조된 Pt/C 층과 Pt NW층으로 구성된 공기극은 110°C , 80 kg cm^{-2} 의 조건에서 3분간 핫프레싱을 통하여 고분자 전해질에 전사하였다. 고분자 전해질로는 Nafion 212막을 0.5 M의 과산화수소와 황산 용액으로 각각 1시간씩 처리하여 사용하였다. 전사된 공기극과 고분자 전해질은 촉매층의 반응 면적인 5 cm^2 의 크기로 제작된 틀에 고정하여 공기극이 전사된 반대편에 Pt/C 촉매 슬러리를 스프레이 코팅하여 연료극을 제조하였다. 연료극 코팅 방법은 공기극의 Pt/C층을 제조하는 방법과 동일하다. 제조된 MEA는 NaOH 용액에 2시간 동안 담가두어 AAO 템플레이트를 제거한 후, 0.5 M 황산 용액에서 1시간 동안 처리를 하여 평가하였다. 연료극에는 0.1 mg cm^{-2} , Pt/C층과 Pt NW층으로 구성된 공기극에는 총 0.06 mg cm^{-2} 의 백금을 사용하였다. AAO 템플레이트를 이용하여 제조한 MEA와 비교하기 위하여 AAO를 사용하지 않고 같은 방식으로 MEA를 추가 제조하였다.

2.2. 공기극 촉매층 구조 분석 및 MEA의 전기화학적 특성 평가

SEM을 통하여 AAO 템플레이트를 이용하여 제조한 MEA의 형상을 확인하였다. 상용 AAO 템플레이트와 AAO 템플레이트를 이용하여 제조한 Pt 나노와이어 및 AAO를 사용하지 않고 제조한 MEA의 표면 형상을 확인하였다. 제조한 MEA의 기공 분포는 BET 분석을 통하여 평가하였다. BET 분석을 위하여 기체 확산층 (gas diffusion layer, GDL) 위에 같은 방식으로 촉매층을 제조하여 분석을 수행하였다.

전기화학적 특성을 평가하기 위하여 제조한 MEA를 사용한 단위전지 성능을 평가하였다. 공기극 촉매층 구조에 따른 성능 변화를 확인하기 위하여 AAO 템플레이트를 사용하지 않고 제조한 MEA에 대한 단위전지 성능 평가도 진행하였다. 단위전지의 반응 면적은 5 cm^2 로 평가를 위하여 제조한 MEA는 serpentine flow field가 새겨진 흑연판 사이에 GDL을 접한 채 장착하였다. 단위전지는 같은 압력으로 체결

하기 위하여 토크 렌치를 사용하였다. 연료전지 평가 장치 (FCTS, WonATech Co., Ltd.)에 체결한 단위전지는 연료극 쪽으로 55°C 로 가습된 수소 가스를, 공기극 쪽으로 50°C 로 가습된 산소 가스를 양론비 1.5/2로 공급하였으며, 단위전지의 온도는 50°C 로 유지하고 상압에서 평가하였다.

공기극 촉매층 구조에 따른 저항 변화를 확인하기 위하여 임피던스 분석을 수행하였다. 임피던스는 정전압 조건에서 단위전지의 운전 조건과 동일하게 연료극과 공기극에 각각 수소와 산소 기체를 공급하며, 100 mHz에서 10 kHz의 주파수 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 SEM을 통해 확인한 상용 AAO 템플레이트 및 제조된 공기극 촉매층의 표면 SEM사진이다. Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 상용 AAO 템플레이트는 특정한 형태의 기공이 배열되어 있어 기공의 모양과 크기에 따라 다양한 형태의 Pt 나노와이어를 제조할 수 있다. AAO 템플레이트는 제조 과정 상 한쪽 면은 제품의 고유 크기에 맞게 제조되었으나, 다른쪽 면은 보다 큰 크기의 기공 형태가 나타난다. 따라서, 특정한 기공 크기의 나노와이어를 제조하기 위해서는 AAO 템플레이트의 면을 고려하여 사용해야 한다.¹⁸⁾ AAO 템플레이트를 이용하여 제작한 공기극 촉매층의 표면을 Fig. 2(b)에 나타내었다. Pt/C 층 위에 전기도금을 통해 생성된 Pt 나노와이어는 AAO 템플레이트의 기공 크기와 모양에 따라 20-50 nm 직경의 나노와이어 형태로 제조되었다. 또한, Pt 나노와이어의 길이는 약 200 nm로 생성되었다. 본 실험에 사용한 전기도금 시간을 조절함으로써 Pt 나노와이어의 길이는 조절이 가능하다. 반면, AAO 템플레이트를 사용하지 않고 같은 전압과 시간 조건에서 전기도금을 할 경우 Fig. 2(c)와 같은 형태의 Pt 입자가 제조되었음을 확인할 수 있었다. 제조된 Pt 입자는 약 200 nm 크기의 구형으로 표면이 얇은 조각 형태가 겹쳐진 형상으로 생성되었다. 이와 같은 형태와 크기는 전기도금 조건에 따라 다양하게 변화시킬 수 있으며, 본 연구에서 사용한 전기도금 조건을 사용할 경우에는 얇은 조각 형태로 제조된다.

AAO 템플레이트를 이용한 공기극 촉매층의 기공 크기 및 분산도를 Fig. 3에 나타내었다. 두 촉매층 모두 유사한 형태의 분포 곡선을 나타냈다. AAO 템플레이트를 사용하지 않은 촉매층과 비교해보면, 20 nm 이하의 기공 크기 분포는 유사하게 나타나지만, 20-100 nm 크기의 기공 크기 분포가 증가하였음을 확인할 수 있다. 기공 크기 분포의 증가는 AAO 템플레이

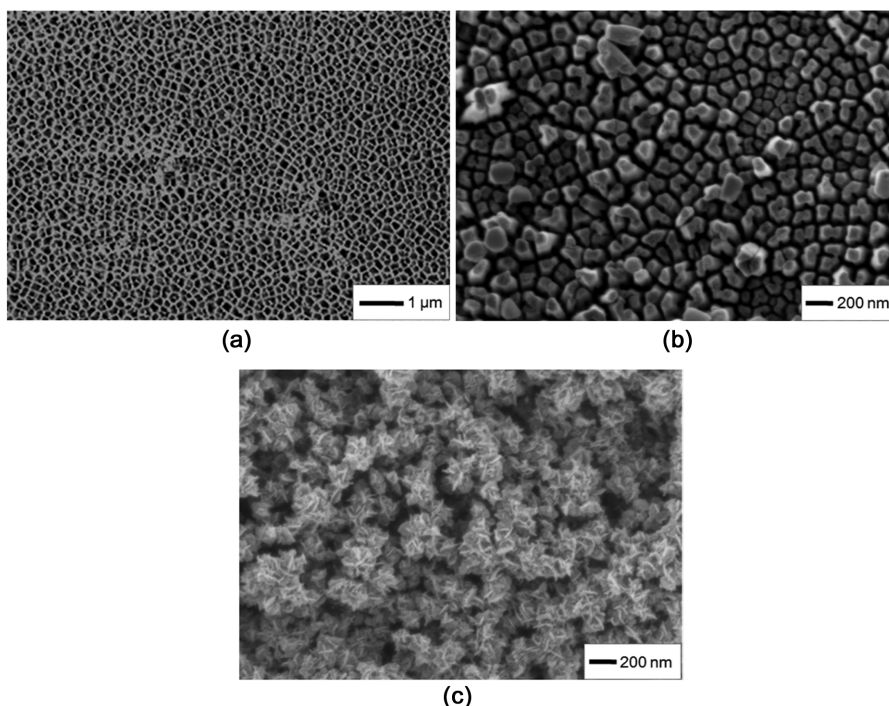


Fig. 2. SEM images of (a) AAO template, (b) Pt NWs and (c) Pt particles by electrodeposition.

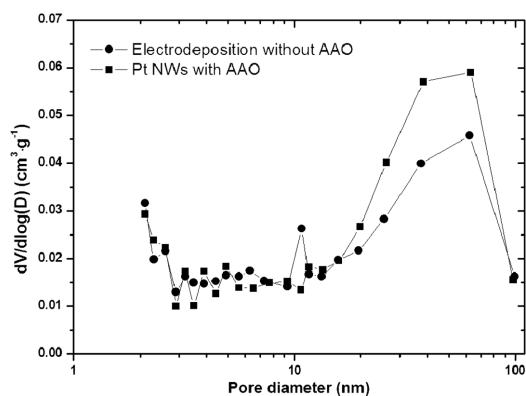


Fig. 3. BET analysis of pore size distribution of the catalyst layer with and without AAO template.

트를 이용해 제조된 Pt 나노와이어 사이의 기공 증가에 의한 것으로 판단된다. 촉매층 내에서 기공은 반응물인 산소와 공기 기체 및 생성물인 물의 이동 경로 역할을 한다. 그러므로 촉매층 내 20-100 nm 크기의 기공 분포의 증가는 반응물과 생성물의 물질 전달에 영향을 줄 것으로 유추할 수 있다.¹⁹⁻²⁰⁾

Fig. 4는 연료극과 공기극에 각각 수소와 산소 기체를 공급하고 운전한 MEA의 단위전지 성능을 나타내

는 I-V 곡선이다. 50°C에서 평가한 결과, OCV의 경우에는 두 MEA가 0.93 V로 유사하게 나타났으며, AAO 템플레이트 없이 전기도금을 통해 제조한 MEA의 경우 0.6 V에서는 320 mA cm^{-2} , 0.4 V에서는 670 mA cm^{-2} 의 전류밀도를 나타냈다. 반면에, AAO 템플레이트를 이용해 제조한 MEA는 0.6 V에서는 유사한 성능을 나타냈으나, 0.4 V에서 약 150 mA cm^{-2} 정도의 전류밀도 증가를 보였다. 0.6 V의 영역에서는 유사한 성능을 나타낸 반면, 0.4 V의 저전압 영역에서의 성능 증가는 AAO 템플레이트를 사용하여 정렬된 구조를 지닌 MEA의 기공 크기 분포의 변화에 의한 것으로, BET 분석 결과에서 나타난 것처럼 기공 크기 분포의 변화가 공기극 내 반응물인 산소 기체와 생성물인 물의 물질 전달 효과를 개선하여 단위전지 성능이 향상된 것으로 유추할 수 있다. 물의 응축이 보다 용이한 30°C에서 MEA를 평가한 결과, 50°C에서의 평가와 유사하게 AAO 템플레이트를 사용하지 않은 경우 0.6 V에서 230 mA cm^{-2} , 0.4 V에서 480 mA cm^{-2} 인 반면에, AAO 템플레이트를 사용한 경우 각 전압에서 270 mA cm^{-2} , 640 mA cm^{-2} 의 전류밀도를 보였다. 이와 같은 결과는 앞서 50°C에서 평가한 결과와 유사한 경향을 나타내며, AAO 템플레이트의 사용에 따른 공기극의 구조 변화에 의한 영향으로 판단할 수 있다.

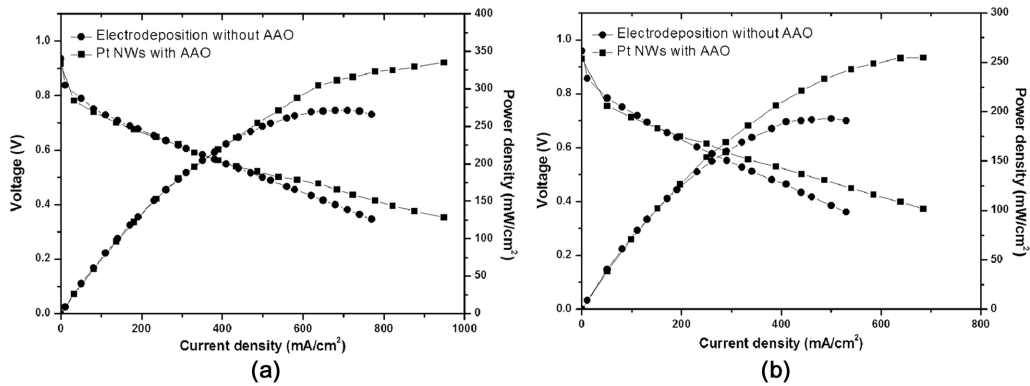


Fig. 4. Polarization curves of the MEA with and without AAO template at (a) 50°C and (b) 30°C.

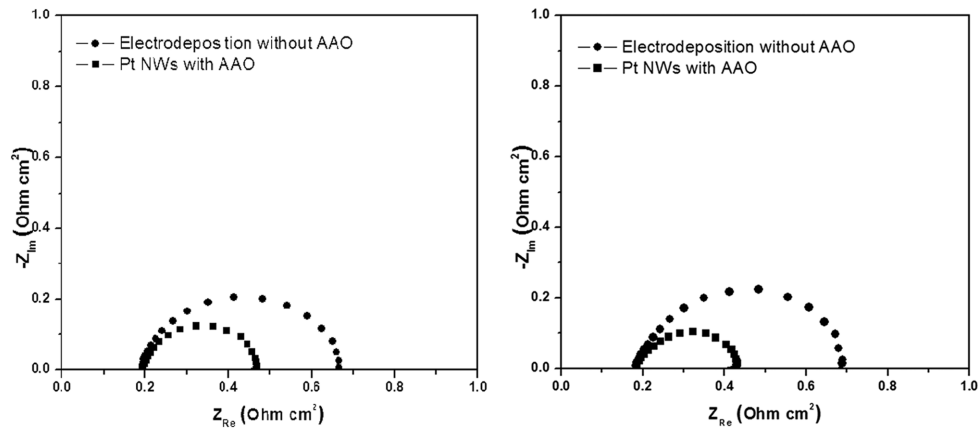


Fig. 5. Electrochemical impedance spectra of a single cell with and without AAO template at (a) 0.6 V and (b) 0.4 V.

Fig. 5는 AAO 템플레이트를 사용한 MEA와 사용하지 않은 MEA의 임피던스 측정 결과이다. 임피던스는 단위전지 운전과 동일한 조건에서 측정 온도를 30°C로 유지하며, 전압을 0.6, 0.4 V로 하여 각각 측정하였다. 임피던스 측정 결과, 측정한 두 MEA는 0.6과 0.4 V 조건에서 유사한 형태가 나타났다. 각각의 전압에서 측정한 이온 저항은 유사한 값을 나타내었다. 이는 두 MEA 모두 같은 전해질막을 사용하여 제조했기 때문이다. 반면에, 측정된 결과의 반원의 반지름 크기는 0.6과 0.4 V에서 AAO 템플레이트를 사용한 MEA의 경우 더 작게 나타났다. 이는 Fig. 4(b)의 단위전지 성능 결과에서 0.6과 0.4 V에서 AAO 템플레이트를 사용한 경우 더 높은 성능이 나타나는 것과 일치한다. 일반적으로 단위전지를 이용한 임피던스 측정 결과에서 Nyquist plot은 주파수에 따라 낮은 주파수 영역과 높은 주파수 영역으로 나눌 수 있다. 높은 주파수 영역은 전하 이동과 양성자의 반응과 연관이 있는 반면에, 낮은 주파수 영역은 물질 전달 효과

와 연관이 있다.²¹⁾ 본 연구에서 제조한 MEA는 백금 촉매를 사용하였으며, 사용한 촉매의 양과 고분자전해질도 같은 반면 제조 과정에서의 AAO 템플레이트 사용 유무에 따른 촉매층 구조의 차이가 있다. 따라서 단위전지 성능과 임피던스 측정에서 저항의 차이는 물질 전달 특성의 개선에 의한 것으로 판단할 수 있다.

4. 결 론

고분자 전해질 연료전지의 공기극 촉매층을 AAO 템플레이트를 이용하여 촉매층 구조가 개선된 MEA를 제조하였다. AAO 템플레이트를 통해 구조를 제어한 공기극 촉매층은 AAO 템플레이트의 모양과 크기에 따라 Pt NW층이 제조되었으며, AAO 템플레이트를 사용하지 않은 공기극 촉매층과 비교하면 20-100 nm 크기의 기공 분포가 증가함을 확인할 수 있었다. 수소와 산소 기체를 연료로 공급한 단위전지 성능 평가 결과 고전압 부분에서는 AAO의 사용 여부에 따른 성

능 차이가 크게 나타나지 않았으나, 물질 전달의 역할이 증대되는 저전압 영역에서는 AAO 템플레이트를 이용하여 제조한 MEA의 경우 25% 성능이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 단위전지 성능 향상의 결과는 공기극 촉매층 개선을 통한 물질 전달 저항의 감소에 의한 것으로 예상된다. 따라서 기공 크기 및 분포에 따른 연료전지의 특성을 이해하고 이를 개선한다면 연료전지 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 기초기술연구회에서 지원하는 “고온 PEMFC 핵심소재의 고성능/고내구 메커니즘 규명 및 개발” 과제와 2009년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단이 지원하는 중점연구소지원사업 (2009-0093814)으로 수행하였습니다.

참고문헌

1. E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, and S. Srinivasan, 'Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells', *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2209 (1998).
2. L. Carrette, K. A. Friedrich, and U. Stimming, 'Fuel cells: Principles, types, fuels, and applications', *ChemPhysChem*, **1**, 163 (2000).
3. S. G. Chalk and J. F. Miller, 'Key challenges and recent progress in batteries, fuel cells, and hydrogen storage for clean energy systems', *J. Power Sources*, **159**, 73 (2006).
4. Y.-H. Cho, B. Choi, Y.-H. Cho, H.-S. Park, and Y.-E. Sung, 'Pd-based PdPt(19:1)/C electrocatalyst as an electrode in PEM fuel cell', *Electrochem. Commun.*, **9**, 379 (2007).
5. H. Li, G. Sun, N. Li, S. Sun, D. Su, and Q. Xin, 'Design and preparation of highly active Pt-Pd/C catalyst for the oxygen reduction reaction', *J. Phys. Chem. C*, **111**, 5605 (2007).
6. S. J. Seo, H.-I. Joh, H. T. Kim, and S. H. Moon, 'Performance of Pt-Co/C prepared by the selective deposition of Co on Pt as a cathode in PEMFCs', *J. Power Sources*, **163**, 403 (2006).
7. E. H. Yu, S. Cheng, K. Scott, and B. Logan, 'Microbial fuel cell performance with non-Pt cathode catalysts', *J. Power Sources*, **171**, 275 (2007).
8. H.-S. Park, Y.-H. Cho, Y.-H. Cho, C. R. Jung, J. H. Jang, and Y.-E. Sung, 'Performance enhancement of PEMFC through temperature control in catalyst layer fabrication', *Electrochim. Acta*, **53**, 763 (2007).
9. M. S. Saha, D. K. Paul, B. A. Peppley, and K. Karan, 'Fabrication of catalyst-coated membrane by modified decal transfer technique', *Electrochem. Commun.*, **12**, 410 (2010).
10. Y.-G. Yoon, G.-G. Park, T.-H. Yang, J.-N. Han, W.-Y. Lee, and C.-S. Kim, 'Effect of pore structure of catalyst layer in a PEMFC on its performance', *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**, 657 (2003).
11. V. Mehta and J. S. Cooper, 'Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing', *J. Power Sources*, **114**, 32 (2003).
12. J. Zhao, X. He, L. Wang, J. Tian, C. Wan, and C. Jiang, 'Addition of NH₄HCO₃ as pore-former in membrane electrode assembly for PEMFC', *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 380 (2007).
13. C. S. Kong, D.-Y. Kim, H.-K. Lee, Y.-G. Shul, and T.-H. Lee, 'Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells', *J. Power Sources*, **108**, 185 (2002).
14. T. V. Reshetenko, H. T. Kim, and H. J. Kweon, 'Cathode structure optimization for air-breathing DMFC by application of pore-forming agents', *J. Power Sources*, **171**, 433 (2007).
15. H. Wang, C. Xu, F. Cheng, and S. Jiang, 'Pd nanowire arrays as electrocatalysts for ethanol electrooxidation', *Electrochem. Commun.*, **9**, 1212 (2007).
16. L. Liu, E. Pippel, R. Scholz, and U. Gosele, 'Nanoporous Pt-Co alloy nanowires: fabrication, characterization, and electrocatalytic properties', *Nano Lett.*, **9**, 4352 (2009).
17. C.-H. Cui, H.-H. Li, and S.-H. Yu, 'Large scale restructuring of porous Pt-Ni nanoparticle tubes for methanol oxidation: a highly reactive, stable, and restorable fuel cell catalyst', *Chem. Sci.*, **2**, 1611 (2011).
18. S. Park, Y. J. Song, H. Boo, J.-H. Han, and T. D. Chung, 'Arrayed hybrid nanoporous Pt pillars', *Electrochem. Commun.*, **11**, 2225 (2009).
19. M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, and A. Ohta, 'Investigation of the microstructure in the catalyst layer and effects of both perfluorosulfonate ionomer and PTFE-loaded carbon on the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells', *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 4143 (1995).
20. M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, N. Eda, and A. Ohta, 'Effects of microstructure of carbon support in the catalyst layer on the performance of polymer-electrolyte fuel cells', *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2245 (1996).
21. D. Malevich, E. Halliop, B. A. Peppley, J. G. Pharoah, and K. Karan, 'Investigation of charge-transfer and mass-transfer resistances in PEMFCs with microporous layer using electrochemical impedance spectroscopy', *J. Electrochem. Soc.*, **156**, B216 (2009).