

고분자 전해질 연료전지 및 수전해용 촉매층의 이오노머 바인더

박종혁^{1,2} · 마하무다아크테르^{1,2} · 김범석³ · 정다혜³ · 이민영³ · 신지윤³ · 박진수^{1,2,3*}

¹상명대학교 일반대학원 건설·환경·의생명공학과

²상명대학교 미래 환경·에너지연구소

³상명대학교 공과대학 그린화학공학과

(2022년 11월 18일 접수 : 2022년 11월 18일 채택)

Ionomer Binder in Catalyst Layer for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell and Water Electrolysis: An Updated Review

Jong-Hyeok Park^{1,2}, Mahamuda Akter^{1,2}, Beom-Seok Kim³, Dahye Jeong³, Minyoung Lee³, Jiyun Shin³, and Jin-Soo Park^{1,2,3*}

¹Department of Civil, Environmental, and Biomedical Engineering, The Graduate School, Sangmyung University, 31 Sangmyungdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan 31066, Republic of Korea

²Future Environment and Energy Research Institute, Sangmyung University, 31 Sangmyungdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan 31066, Republic of Korea

³Department of Green Engineering, College of Engineering, Sangmyung University, 31 Sangmyungdae-gil, Dongnam-gu, Cheonan 31066, Republic of Korea

(Received November 18, 2022 : Accepted November 18, 2022)

초 록

높은 에너지 밀도와 고순도 수소 생산의 측면에서 고분자 전해질 연료전지와 수전해가 주목받고 있다. 고분자 전해질 연료전지 및 수전해를 위한 촉매층은 귀금속 계열의 전기 촉매와 이오노머 바인더로 구성되어 있는 다공성 전극이다. 이 중 이오노머 바인더는 촉매층 내 이온 전도를 위한 3차원 네트워크 형성과 전극 반응에 필요한 또는 생성되는 물질들의 이동을 위한 기공 형성에 중요한 역할을 수행한다. 상용 과불소계 이오노머의 활용 측면에서 이오노머의 함량, 이오노머의 물성, 그리고 이를 분산시킬 분산 매체에 촉매층의 성능 및 내구성이 크게 달라진다. 현재까지 고분자 전해질 연료전지용 촉매층을 위한 이오노머의 활용 방법은 많은 연구가 진행되어왔으나 고분자 전해질 수전해 적용 방법에서는 촉매층 연구가 다소 미비한 실정이다. 본 총설에서는 현재까지 보고된 연료전지 측면에서의 이오노머 바인더 활용 연구결과를 요약하였으며, 수소 경제 시대의 가속화를 위해서 고분자 전해질 수전해 핵심요소 중 하나인 촉매층용 이오노머 바인더에 관한 연구에 유용한 정보를 제공하고자 한다.

Abstract: Polymer electrolyte fuel cells and water electrolysis are attracting attention in terms of high energy density and high purity hydrogen production. The catalyst layer for the polymer electrolyte fuel cell and water electrolysis is a porous electrode composed of a precious metal-based electrocatalyst and an ionomer binder. Among them, the ionomer binder plays an important role in the formation of a three-dimensional network for ion conduction in the catalyst layer

*E-mail: energy@smu.ac.kr

and the formation of pores for the movement of materials required or generated for the electrode reaction. In terms of the use of commercial perfluorinated ionomers, the content of the ionomer, the physical properties of the ionomer, and the type of the dispersing solvent system greatly determine the performance and durability of the catalyst layer. Until now, many studies have been reported on the method of using an ionomer for the catalyst layer for polymer electrolyte fuel cells. This review summarizes the research results on the use of ionomer binders in the fuel cell aspect reported so far, and aims to provide useful information for the research on the ionomer binder for the catalyst layer, which is one of the key elements of polymer electrolyte water electrolysis to accelerate the hydrogen economy era.

Keywords : Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis, Catalyst layer, Ionomer Binder

1. 서 론

전 세계적으로 탄소중립을 선언한 현재, 청정에너지를 활용한 발전이 부각됨에 따라 약 120 MJ/kg의 높은 에너지 밀도를 갖는 수소를 기반으로 하는 에너지 변환기기인 고분자 전해질 연료전지 및 수전해에 대한 연구개발이 큰 관심을 받고 있다.¹⁻⁴⁾ 수소에너지의 활용 측면에서 고분자 전해질 연료전지는 높은 효율 및 빠른 기동성을 기반으로 하여 차량용, 휴대형, 고정 발전형으로 다양하게 활용 중이며, 높은 전류밀도와 적은 소음, 빠른 시동시간 그리고 전기화학적 반응을 통해 물만 발생하여 이산화탄소를 배출하지 않는 장점이 있다.⁵⁻⁸⁾ 수소에너지의 생산 측면에서 고분자 전해질 수전해는 태양열, 태양광, 수력, 풍력과 같은 재생에너지와의 연계를 통한 발전이 가능하며 물을 전기분해 함으로써 수소를 생산하는 과정에서 역시 이산화탄소의 배출이 없고 생산된 수소는 연료전지를 통해 바로 전기로의 효율적인 에너지 변환이 가능하다는 장점이 있다.⁹⁻¹²⁾

고분자 전해질 연료전지 및 수전해를 위한 막-전극 접합체(Membrane-electrode assembly, MEA)는 촉매층(Catalyst layer, CL)과 전해질 막(Polymer electrolyte membrane, PEM)을 기반으로 하며, 일반적으로 전해질 막은 가운데 위치하며 산화극 및 환원극으로 불리는 촉매층이 양쪽에 위치하게 된다. 연료전지 및 수전해의 촉매층은 (1) 귀금속 계열의 촉매, (2) 촉매 지지체, (3) 이오노머로 구성이 되어 있다.^{13,14)} 이온교환성 고분자라 칭하는 이오노머는 촉매층의 삼상계면(Triple phase boundary, TPB) 형성에 중요한 역할을 하며, 이오노머는 전극 내 삼상계면 형성 및 활성을 위해 촉매층 내에서 이온 전도성 및 기공을 제공하여 촉매층을 다공성 전극 형태로 구현하는 역할을 한다. 에너지 변환 반응을 위한 촉매층은 촉매, 이오노머 바인더, 용매를 혼합하여 촉매슬러리의 형태로 제조한 후 전해질 막에 직접 스프레이 코팅하거나

전사 필름에 코팅한 후 전사하는 데칼 코팅을 필요로 한다.¹⁵⁻¹⁷⁾

촉매층 내의 삼상계면 형성을 위한 이오노머는 과불소계 이오노머(Perfluorosulfonic acid based ionomer, PFSA)가 가장 많이 사용되며, PFSA ionomer로 Chemours사의 Nafion™, Solvay사 Aquivion™와 3M사의 3M™ 이오노머가 대표적이다.¹⁸⁻²²⁾ 이러한 이오노머는 용매에 분산된 형태인 분산액의 형태의 사용을 기본으로 한다. 이오노머의 활용 측면에서 이오노머의 종류 혹은 이오노머의 함량에 따라 연료전지 및 수전해의 성능 및 내구성은 차이를 보이게 되며, 이오노머 분산액의 측면에서 용매의 물성에 따라 이오노머가 분산된 형태가 다르며, 이러한 차이가 성능 및 내구성에도 영향을 미치게 된다.²³⁻²⁷⁾

본 총설에서는 이오노머 바인더 연구를 통해 향상된 촉매층 성능 및 내구성이 보고된 연구 논문을 통해 촉매층에서 고성능 및 고내구성 다공성 전극을 위한 이오노머의 활용 방향성에 대해 논의하고자 한다.

2. 본 론

2.1 이오노머의 정의 및 종류

이오노머란 이온 전도도를 가지며 화학적 및 기계적 내구성을 갖는 이온 전도성 고분자를 말한다. 일반적으로 고분자 전해질 연료전지 및 수전해에서의 적용을 위해 이오노머는 주로 필름 형태의 고체 전해질 막으로 사용될 뿐만 아니라 수소 기반의 에너지 변환 반응이 일어나는 다공성 촉매층 내 이온 전도성 부여 및 다양한 크기의 기공 형성을 위해 사용된다.

이오노머 종류에는 과불소계 이오노머와 탄화수소계 이오노머로 구분된다. 높은 화학적 및 기계적 안정성을 제공할 수 있는 화학적 구조를 가져야 하며 동시에 함수(Water swelling) 상태에서 이오노머의 유연한 재구조 배치가 가능해 높은 이온 전도도를 나타낼 수 있어야 한다. 현재까지 이를 가장 잘 부합하는 이

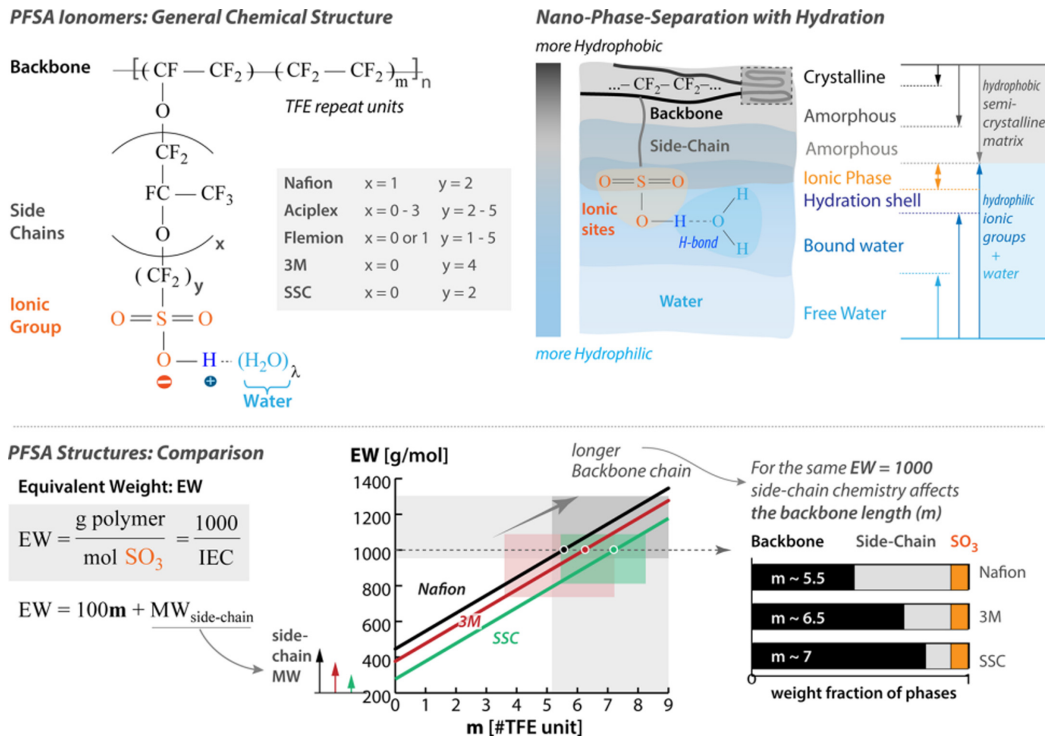


Fig. 1. General chemical formula for the PFSA ionomers of various forms, shown with key chemical structural parameters governing their phase separated morphology and properties. Impact of EW and side-chain chemistry is highlighted for selected commercial PFSA. Reprinted with permission from Ref. 28 Copyright© 2017 American Chemical Society.

오노머는 과불소계 이오노머이며, 랜덤 공중합체 형태의 전기적 중성을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌 (Polytetrafluoroethylene, PTFE)계 주사슬(Backbone)을 가지며 곁사슬(Side-chain) 말단에 SO₃와 같은 양이온 전도성 이온교환기가 공유 결합되어 있는 형태를 갖는다. 주사슬과 곁사슬은 소수성 기질을 띠며 이온교환기는 친수성 기질을 갖는다.²⁸⁾

Fig. 1에서 나타난 것처럼 고분자 전해질 연료전지 및 수전해 촉매층 적용을 위한 과불소계 이오노머는 현재 Chemours사의 NafionTM, Solvay사의 AquivionTM, 3M사의 3MTM ionomers, Asahi Kasei사의 AciplexTM와 Ashai Glass사의 FlemionTM이 대표적이며 이는 당량 무게(Equivalent weight, EW)와 곁사슬 구조 및 길이에 따라 다르게 구분되며, EW와 곁사슬 구조와 같은 특성의 차이는 물질전달에 있어 중요한 요소로 작용한다. 각각의 이오노머의 EW는 이온교환 그룹 당량 당 고분자 무게, 즉, $\frac{g_{polymer}}{e^- mol_{ionic-group}}$ 로 나타내며 이온교환 용량(Ion exchange capacity, IEC)에 반비례한다. EW는 PTFE 기반 주사슬의 개수(m)와 관련이 있으며, $100 \cdot m + MW_{side-chain}$ 으로 나타낼 수 있

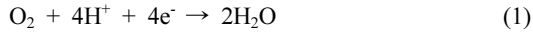
다. 또한 CF₂를 기반으로 한 주사슬을 제외한 곁사슬의 길이에 따라 LSC (Long-side chain) 이오노머와 SSC (Short-side chain) 이오노머로 구분하고 있으며, LSC-이오노머는 Chemours사의 NafionTM을 SSC-이오노머로 Solvay사의 AquivionTM, 3M사의 3MTM ionomers, Asahi Kasei사의 AciplexTM와 Ashai Glass사의 FlemionTM을 주로 사용하고 있다.²⁹⁻³³⁾

2.2 고분자 전해질 연료전지 촉매층에 관한 이오노머의 영향

앞서 언급된 바와 같이 고분자 전해질 연료전지를 위한 촉매층은 귀금속 계열의 촉매, 촉매 지지체 및 이온 교환성 고분자를 용매와 혼합하여 촉매 잉크를 제작한 뒤 전해질 막 혹은 기체확산층에 코팅한 후 건조하여 다공성 전극층으로 제조 사용 한다.

촉매층에서 빠른 반응속도(Kinetics)를 위해서는 촉매층이 적절한 기공, 높은 양성자(Proton) 전도성 그리고 원활한 가스 및 반응물의 이동이 보장되어야 한다. 촉매층 내에서 이오노머는 백금/탄소(Pt/C) 내 탄소 지지체와 함께 기공을 형성하게 되고 환원극 촉매층에

서 식 (1)과 같은 산소 환원 반응(Oxygen reduction reaction, ORR)을 위한 양성자의 이동경로로서 중요한 역할을 수행하고 있다.



일반적으로 고분자 전해질 연료전지에서 LSC 이오노머와 SSC 이오노머를 사용해왔으며, 이를 이용해 제조한 촉매층 구조에 대한 이오노머의 영향이 보고되어 왔다.³⁴⁻³⁷ PFSA 이오노머를 통한 연구는 크게 세 가지로 나뉘며, 서로 다른 EW와 side-chain의 길이에 따른 이오노머의 종류, 동일한 이오노머에서 함량의 차이, 이오노머 분산액 및 촉매잉크를 구성하는 용매로 분류할 수 있다.

이오노머의 EW는 고분자의 backbone 및 side-chain과 가장 관련이 있으며, 이오노머의 거동과 양성자 수송 안정성에 직접적인 중요한 변수로 작용하고 있다. 앞서 설명한 것과 같이 EW는 이온을 교환하는 기능기인 술폰산기 1 당량에 해당하는 반복 단위 무게로 나타내며 IEC에 반비례한다. EW 기반 연구결과로는 고분자 전해질 연료전지 촉매층에 서로 다른 EW를 갖는 Nafion 이오노머를 적용하여 완전히 가습된 조건에서 성능평가를 진행하였을 때 성능에 별다

른 차이는 없지만, 가습률이 낮아질수록 낮은 EW를 갖는 이오노머가 성능에서 더 유리함을 보이는 것으로 밝혀진 바 있다. 동일한 이오노머 고형분 함량 조건에서 낮은 EW를 갖는 이오노머가 더 많은 수분을 보유 및 보존할 수 있으며 이에 따라 양성자 전도도를 유지하는 현상이 관찰되었다. 또한 Fig. 2와 같이 낮은 EW를 갖는 SSC 계열의 이오노머를 사용했을 때 Pt/C와 이오노머의 양성자 전도를 위한 네트워크가 쉽게 형성될 수 있는 것을 보고한 바 있다.³⁸⁻⁴¹

EW 및 side-chain에 따라 촉매층, 즉, 막-전극 접합체의 내구성에도 영향을 주게 된다. 한 연구에서는 side-chain의 길이에 따라 분류되는 SSC 및 LSC 이오노머를 활용하여 AST (Accelerated stress test) protocol로 내구성 평가를 진행하였다. 저 전류밀도 구간에서 SSC-25 (25% SSC 함량)는 4%의 손실을 LSC-25 (25% LSC 함량)는 13%의 손실을 보고하였으며, 이는 짧은 side-chain을 갖는 SSC 이오노머가 갖는 구조적 안정성에 기인할 수 있었다고 한다. 또한 내구성 평가 전, 후의 고정된 전압값(0.6 V)에서의 전류밀도는 SSC-25는 28%의 손실로 67%의 손실을 보인 LSC-25 보다 내구성 평가에 따른 전류밀도 손실이 낮게 평가되었다. SSC 이오노머(Aquivion EW790, Solvay)를 사용하였을 때 LSC 이오노머(Nafion

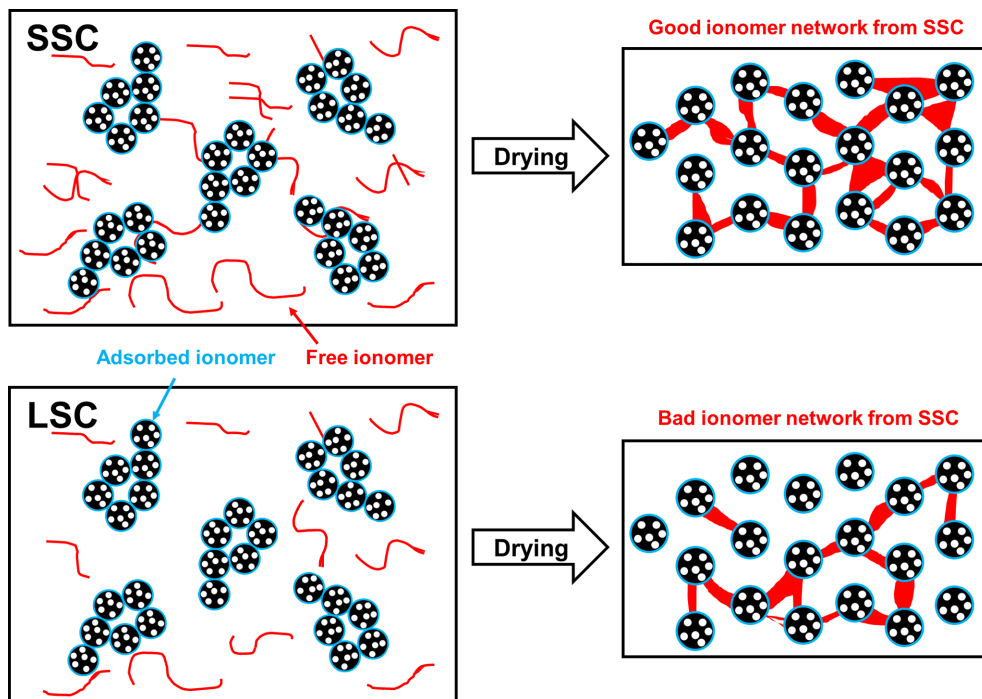


Fig. 2. Ionomer network of catalyst layers for proton exchange membrane fuel cell. Represented contents from Ref. 41.

EW1100, Chemours)보다 더 높은 내구성을 보인다고 밝혔다. 다만, EW에 따른 내구성에 대한 연구는 많이 보고된 바가 없어 추가적인 연구가 필요하다.⁴²⁾

또 다른 영향으로 동일한 종류의 이오노머를 활용한 이오노머 함량의 차이가 있다. 이오노머 함량의 차이로 이오노머의 중량 백분율(Ionomer content %) 및 이오노머/카본 비율(I/C ratio)에 변화를 줄 수 있으며, 이에 따른 성능 및 내구성에 대한 연구가 진행되어 왔다. 이오노머의 함량은 산화극과 환원극 양쪽에서 모두 조절이 가능하며, 대략 20에서 35 wt.%로 활용하고 있다. 이오노머 함량에 따른 성능 결과는 익히 보고되어 왔으며, 이오노머 함량이 증가함에 따라 성능이 비례하여 증가하는 것은 아니다. 촉매층 구현을 위해 사용하는 촉매에 따라 최적화된 이오노머 함량이 존재한다. 한 연구 결과로 산화극 및 환원극 내 이오노머 함량을 조절하여 연료전지용 촉매층에 대한 성능 평가를 진행하였다. 산화극은 25 wt.%에서 가장 높은 전력밀도를 가졌고 이를 토대로 환원극의 함량을 20에서 35 wt.%로 조절하여 이오노머 함량에 따른 성능평가를 진행하였다. M2530 (산화극 25 및 환원극 30 wt.%) 조건의 막-전극 접합체가 가장 높은 성능을 보였다.⁴³⁾ I/C ratio를 변수로 한 최근 연구 결과에 따르면 I/C 비율이 증가(이오노머 함량의 증가)함에 따라 양성자 전도성이 증가하여 양성자 전도 저항은 감소하는 경향을 보였으나, 촉매층 내 기공률 및 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 면적이 작아져 산소 전달 저항이 증가하여 성능이 감소하는 결과를 보고하

였다. 또한 이오노머 함량은 고분자 전해질 연료전지 촉매층 내 가습조건에도 상호 영향을 주게 되고 높은 이오노머 함량을 갖는 촉매층에서는 물질전달 제한 현상에 의한 전압강하가 발생하며, 이에 따라 가습 및 환원반응에 의한 flooding 현상을 조절하기 위해서 가습조건에 따른 이오노머의 함량 최적화 연구로 성능을 증대시킬 필요성을 제고하였다.^{43,44)}

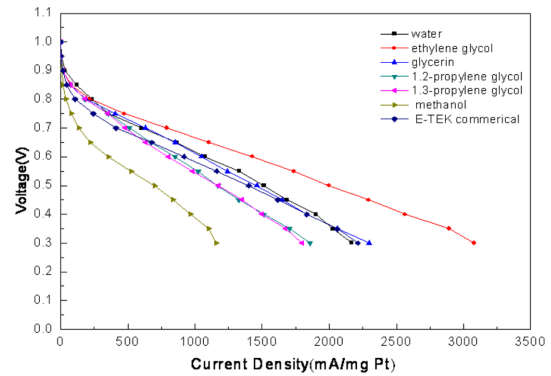


Fig. 3. Polarization curve of single cell for different MEA. Each curve was the MEA made from dispersion solvent in the catalyst ink. MEA processing condition was at hot press temperature 135 °C, pressure 1200 psi for 90 seconds. Single cell testing condition was at cell temperature 65 °C, anode gas flow rate 100 mL min⁻¹, humidification temperature 80 °C, cathode gas flow rate 77 mL min⁻¹, and humidification temperature 80 °C. Ref. 48 Copyright © 2011 International Journal of Electrochemical Science.

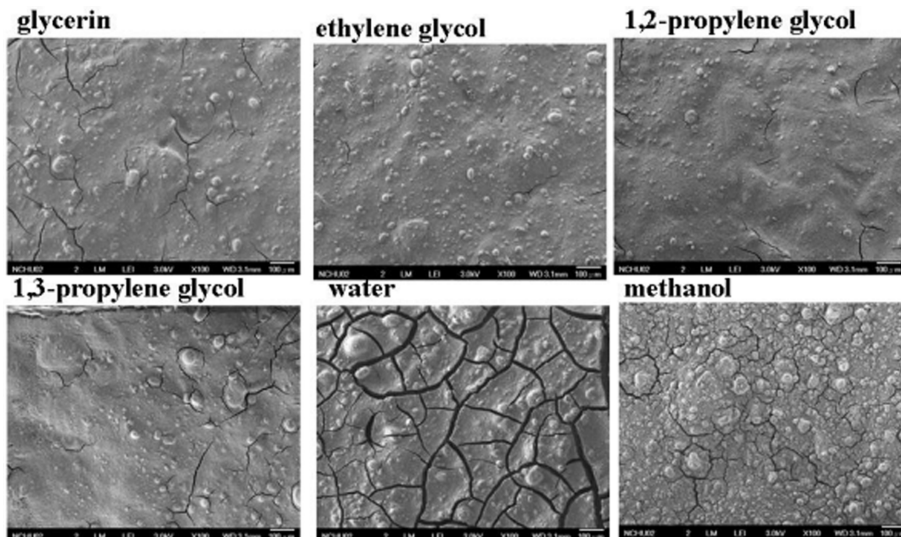


Fig. 4. Surface morphology of catalyst layer coated with ink containing (a) glycerin, (b) ethylene glycol, (c) 1,2-propylene glycol, (d) 1,3-propylene glycol, (e) water, and (f) methanol. Ref. 48 Copyright © 2011 International Journal of Electrochemical Science.

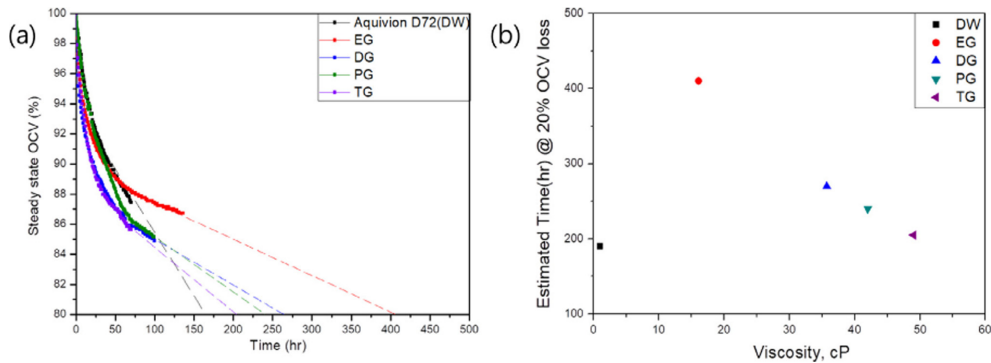


Fig. 5. (a) OCV variation and linearly extrapolated trajectory to predict the estimated time when 20% OCV loss is reached as a function of time and (b) the estimated life time as a function of the viscosity of the dispersing solvent. Ref. 26 with permission from Elsevier.

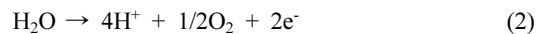
마지막으로 이오노머 분산액 용매, 촉매잉크를 위한 유기용매는 유전상수(Dielectric constant), 끓는점(Boiling point) 및 점도(Viscosity)와 같은 다양한 물성의 최적화이다. 이오노머 분산액을 구성하는 용매 혹은 촉매잉크를 구성하는 용매에 따라 촉매잉크의 형상이 달라지며, 이의 결과로서 촉매층의 성능 및 내구성이 달라진다. Fig. 3에서처럼 일반적으로 사용되는 이오노머 분산액 및 촉매잉크용 용매로서 water, 1-propanol, 2-propanol, ethanol, methanol, glycerol, glycerin, n-methyl-2-pyrrolidone (NMP), ethylene glycol, 1,2-butanediol, propylene glycol을 포함한 여러 용매를 사용하고 있으며, 용매에 따른 이오노머의 hydrodynamic diameter (Ionomer particle size)에 대한 연구 결과를 보고하였으며, water 혹은 alcohol류의 용매보다 NMP 혹은 glycol류의 용매 내에서 작은 입자 크기를 보였다. 즉, 용매의 종류에 따라 이오노머의 hydrodynamic diameter가 변화하게 되며, 이의 결과로 촉매층 내 이오노머 필름의 두께가 다르게 형성되어 환원극 촉매층에서의 산소투과도의 차이와 이로 인한 성능의 차이가 발생하게 된다고 보고되고 있다. 이오노머 분산액 혹은 다양한 용매를 촉매잉크에 적용하여 촉매층을 제작한 후 성능 및 내구성 평가를 진행하였으며, glycol, NMP 혹은 glycerol 계열의 용매를 사용하였을 때 촉매층 내 백금(Pt) 입자의 크기 변화에 둔감하여 내구성이 증가했음을 보고하였다. 또한, Fig. 4와 같이 촉매층 표면 형상에 따라 촉매층의 내구성을 평가하기도 하였는데 촉매잉크용 용매에 따라 표면의 갈라짐 현상이 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)을 통해 다르게 관찰되었다. 촉매층 표면의 갈라짐이 적을수록 내구성이 좋았으며 갈라짐이 많을수록 내구성이 좋지 않은 것으로 밝혀졌다. Fig. 5는 다양한 용매들 중 ethylene glycol

을 사용하였을 때, 높은 유전상수와 점도를 가짐으로써 더 높은 분산성을 가질 수 있다는 연구결과를 보여주고 있으며, 이를 활용하여 높은 성능 및 내구성을 확보할 수 있을 것이다.⁴⁵⁻⁴⁸⁾

2.3 고분자 전해질 수전해 촉매층에 관한 이오노머의 영향

이오노머에 따른 고분자 전해질 수전해에 대한 연구 결과는 고분자 전해질 연료전지에 비해 많이 부족한 상황이며 지속적인 많은 연구가 필요한 상황이다. 고분자 전해질 수전해용 촉매층의 구성요소는 고분자 전해질 연료전지와 동일한 것으로 귀금속 계열의 촉매, 촉매 지지체, 이온교환성 이오노머 분산액을 추가 용매와 혼합하여 촉매잉크를 제작한 뒤 전해질 막 혹은 다공성 수송층(Porous transport layer)에 코팅한 후 건조하여 사용한다. 하지만, 이리듐의 실제 구동조건에서의 안정성으로 인해 산소 발생 반응이 일어나는 산화극용 촉매는 촉매 지지체를 사용하지 않고 블랙 형태의 단일 금속으로 사용하고 있으며, 수소발생반응이 일어나는 환원극용 촉매로서는 Pt/C와 같이 귀금속 계열의 촉매와 촉매 지지체를 함께 사용하고 있다.⁴⁹⁾

촉매층에서 빠른 반응속도를 위해서는 연료전지와 동일하게 양성자 전도, 적절한 기공을 통한 생성가스 및 미반응물의 원활한 이동이 보장되어야 하며, 촉매층 내에서 이오노머 바인더는 이리듐 및 백금/탄소(Pt/C)의 탄소지지체와 함께 기공을 형성하게 되고 산화극 촉매층에서 식 (2)와 같은 산소발생반응(Oxygen evolution reaction, OER)을 그리고 환원극 촉매층에서 식 (3)과 같은 수소발생반응(Hydrogen evolution reaction, HER)이 이루어진다.^{50,51)}





고분자 전해질 연료전지와 동일하게 양이온 및 물질 전달을 위해 같은 양이온 전도성 고분자인 PFSA를 용매에 분산시킨 이오노머 분산액을 활용한다. 이오노머를 고분자 전해질 수전해 촉매층에 활용한 연구 결과로 이오노머에서 함량에 따른 성능 결과를 주

로 보고하고 있다. 산화극 및 환원극의 이오노머 함량을 조절하여 최적의 수전해용 촉매층 조건을 도출하였으며, 해당 연구 결과로는 나피온 115(Chemours) 막을 기반으로 산화극에 이리듐 촉매와 함께 25 wt.%의 이오노머 함량을, 환원극에 백금 촉매와 함께 20 wt.%의 이오노머를 사용하여 평가하였다. 나머지 결과로는 상용 산화극 촉매층을 활용하여 환원극의 이오노머 함량을 10부터 40 wt.%까지 조절하여 평가를 진행하였고 그 결과로 10 내지 20 wt.%의 함량을 갖는 촉매층에서 가장 높은 성능을 보임을 확인하였다. 그 이유는 촉매층 내 가스의 과포화상태는 높은 물질 전달 저항을 나타내게 하며 셀 전압 및 크로스오버 현상을 증가하기 때문이었다. 본 결과는 전기 화학 반응을 위한 촉매의 종류 혹은 촉매 담지량(Loading mass)에 따라 다를 수 있었다.⁵²⁾

Fig. 6에서와 같이 이오노머의 활용 측면에서 최적의 촉매층 조건을 도출하기 위해서 산화극 및 환원극의 이오노머 함량을 최적화하는 연구를 진행하였다. 성능에 가장 큰 영향을 주는 산화극 촉매층을 우선적으로 최적화하였으며, 이때 환원극 촉매층의 이오노머 함량은 15 wt.%로 고정하였다. 산화극 촉매층의 이오노머 함량은 20, 25, 30 wt.%로 분류하였으며 이 중 25 wt.%를 갖는 산화극 촉매층에서 가장 높은 성능을 보였다. 최적 조건인 25 wt.%의 산화극 촉매층 이오노머 함량을 기반으로 환원극 촉매층 내 이오노머 함량 최적 조건에 대한 연구를 진행하였고, 20 wt.%의 이오노머 함량을 갖는 촉매층에서 가장 높은 성능을 보이는 결과를 보고하였다.⁵³⁾

다른 연구에서는 산화극 이오노머 함량을 5, 10, 25 및 40 wt.%로 변경하여 연구를 진행하였으며 나피온 함량이 가장 높은 40 wt.%에서는 촉매층이 오히려 얇아지며 조밀해지는 경향을 보고하였다. 촉매층의 기공은 연료전지와 수전해 모두 생성 가스 및 미반응물의 원활한 이동이 보장되어야 하기 때문에 40 wt.%의 이오노머 함량 조건에서는 불리하며 이에 따라 성능이 낮아지게 되는 것으로 나타났다.⁵⁴⁾

3. 결 론

본 총설 논문에서는 고분자 전해질 연료전지 및 수전해 구동을 위한 막-전극 접합체용 촉매층에서 이온 전도성 이오노머의 역할 및 영향을 간략하게 리뷰하였다. 고분자 전해질 연료전지 및 수전해용 촉매층에서 이오노머는 높은 이온 전도성을 기반으로 하며 촉매들의 네트워크 형성 및 물질 전달 경로 형성에 중요한 역할을 수행하고 있는 것으로 보고되었다. 구동 조건 및 기조 소재에 따라 적합한 이오노머의 선택법

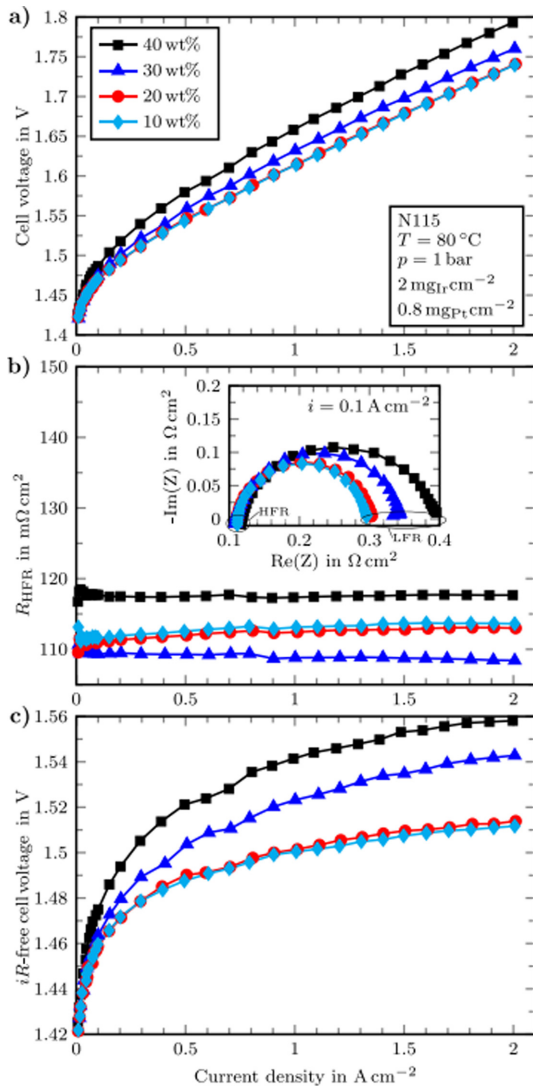


Fig. 6. Performance comparison for the different CCMs: (a) cell voltage, (b) HFR and (c) iR -free cell voltage plotted versus the applied current density. The inset in (b) is a Nyquist plot at 0.1 A cm^{-2} . The high ionomer contents show significantly higher voltages, which also remain in the iR -free cell voltage. Ref. 52 with copyright from Journal of The Electrochemical Society.

위가 달라지며, 고성능 및 고내구화를 위한 촉매층 내 이오노머 함량 조절이 중요한 인자로 고려되어야 한다. 또한, 이오노머 분산성 혹은 촉매잉크 분산을 위한 유기용매도 중요한 요소로 꼽힌다. 촉매층 내 이오노머의 함량 또는 이오노머 분산 매체에 따라 촉매층의 성능 및 내구성은 크게 달라지며, 원인은 촉매층의 두께 혹은 표면 형상 등 촉매층의 물성에 차이에 기인하였다. 하지만 현재까지 고분자 전해질 수전해 촉매층을 위한 연구로서 촉매연구가 월등히 많으며, 현재까지 이오노머를 활용한 촉매층 성능 및 내구성에 관한 연구는 미비한 상태이다. 수소에너지 시대의 가속화를 위해서 고분자 전해질 연료전지와 같이 수전해에서도 촉매에 관한 연구뿐만 아니라 핵심요소 중 하나인 촉매층용 이오노머 바인더에 관한 연구가 지속적으로 수행이 되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 대한민국 산업통상자원부로부터 재원을 부여받은 한국에너지기술평가원(KETEP)의 신재생에너지사업(제20213030040520호)과 2021년 환경부 지원 한국환경산업기술원 그린융합전문인력양성사업 일환으로 수행되었습니다.

References

1. B. G. Pollet, The use of power ultrasound for the production of PEMFC and PEMWE catalysts and low-Pt loading and high-performing electrodes, *Catalysts*, **9**(3), 246 (2019).
2. H. Y. Lee, H. K. Hwang, J. G. Lee, Y. Jeon, D.-H. Park, J. H. Kim, and Y.-G. Shul, Electrospun poly (ether sulfone) membranes impregnated with nafion for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **19**(1), 9-13 (2016).
3. D. Kim, K. Han, and D.-Y. Yoon, Effect of air flow rate on the performance of planar solid oxide fuel cell using CFD, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **18**(4), 172-181 (2015).
4. M. Kim, J. Ha, Y.-T. Kim, and J. Choi, Technology trends in stainless steel for water splitting application, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **24**(2), 13-27 (2021).
5. E. Kim, S. Yim, B. Bae, T. Yang, S. Park, and H. Choi, Self-humidifying electrodes at low humidity for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs), *New Renew. Energy*, **11**(4), 46-51 (2015).
6. R. E. Rosli, A. B. Sulong, W. R. W. Daud, M. A. Zulkifley, T. Husaini, M. I. Rosli, E. H. Majlan, and M. A. Haque, A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**(14), 9293-9314 (2017).
7. M.-S. Shin, C.-H. Song, M.-S. Kang, and J.-S. Park, Decal transfer method of hydrocarbon membranes for fabricating a membrane electrode assembly (MEA), *New Renew. Energy*, **13**(3), 51-57 (2017).
8. H. S. Yoon, W. S. Jung, and M. H. Choe, Recent advances in Studies of the Activity of Non-precious Metal Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **23**(4), 90-96 (2020).
9. Q. Feng, G. Liu, B. Wei, Z. Zhang, H. Li, and H. Wang, A review of proton exchange membrane water electrolysis on degradation mechanisms and mitigation strategies, *J. Power Sources*, **366**, 33-55 (2017).
10. H. Jung, N. Choi, S. Im, D. Yoon, and S. Moon, Performance degradation of mea with cation Contamination in polymer electrolyte membrane water electrolysis, *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **28**(4), 331-337 (2017).
11. J. Kim and K. Lee, Research trend in electrocatalysts for anion exchange membrane water electrolysis, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **25**(2), 69-80 (2022).
12. J. G. Choi, K. Ham, S. Bong, and J. Lee, Phosphate-decorated Pt Nanoparticles as methanol-tolerant oxygen reduction electrocatalyst for direct methanol fuel cells, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **13**(3), 354-361 (2022).
13. 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. Sci. Technol.*, **142**(12), 4143 (1995).
14. S. Zhang, X. Z. Yuan, J. N. C. Hin, H. Wang, K. A. Friedrich, and M. Schulze, A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, **194**(2), 588-600 (2009).
15. D. You, Y. Lee, H. Cho, J.-H. Kim, C. Pak, G. Lee, K.-Y. Park, and J.-Y. Park, High performance membrane electrode assemblies by optimization of coating process and catalyst layer structure in direct methanol fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**(8), 5096-5103 (2011).
16. D. Kim, S. Woo, S.-H. Park, N. Jung, and S.-D. Yim, Study on the CO tolerance of anode catalyst layers with ionomer content for polymer electrolyte membrane fuel cells, *New Renew. Energy*, **14**(4), 38-45 (2018).
17. J.-H. Park, B.-S. Kim, and J.-S. Park, Effect of ionomer dispersions on the performance of catalyst

- layers in proton exchange membrane fuel cells, *Electrochim. Acta*, **424**, 140680 (2022).
18. Nafion™ Polymer Dispersions. Available online: <https://www.nafion.com/en/products/polymer-dispersions> (accessed on 1st November 2022).
 19. Aquivion™ ion conducting polymers. Available online: <https://www.solvay.com/en/brands/aquivion-ion-conducting-polymers> (accessed on 1st November 2022).
 20. 3M™ Ionomers. Available online: https://www.3m.com/3M/en_US/design-and-specialty-materials-us/?utm_medium=redirect&utm_source=vanity-url&utm_campaign=www.3M.com/Ionomers (accessed on 1st November 2022).
 21. Pemion™. Available online: <https://ionomr.com/solutions/pemion/> (accessed on 1st November 2022).
 22. W. J. Cho, M. S. Lee, Y. S. Lee, Y. G. Yoon, and Y. W. Choi, A study on sulfonated fluorenyl poly (ether sulfone) s as catalyst binders for polymer electrolyte fuel cells, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **19(2)**, 39-44 (2016).
 23. D. Lee, and S. Hwang, Effect of loading and distributions of Nafion ionomer in the catalyst layer for PEMFCs, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33(11)**, 2790-2794 (2008).
 24. H. Yu, J. M. Roller, W. E. Mustain, and R. Maric, Influence of the ionomer/carbon ratio for low-Pt loading catalyst layer prepared by reactive spray deposition technology, *J. Power Sources*, **283**, 84-94 (2015).
 25. H. Ishikawa, Y. Sugawara, G. Inoue, and M. Kawase, Effects of Pt and ionomer ratios on the structure of catalyst layer: A theoretical model for polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources*, **374**, 196-204 (2018).
 26. J.-H. Park, M.-S. Shin, and J.-S. Park, Effect of dispersing solvents for ionomers on the performance and durability of catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells, *Electrochim. Acta*, **391**, 138971 (2021).
 27. E. Yuk, H. Lee, N. Jung, D. Shin, and B. Bae, Electrochemical characteristics of electrode by various preparation methods for alkaline membrane fuel cell, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **24(4)**, 106-112 (2021).
 28. A. Kusoglu and A. Z. Weber, New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers, *Chem. rev.*, **117(3)**, 987-1104 (2017).
 29. E. Moukheiber, G. De Moor, L. Flandin, and C. Bas, Investigation of ionomer structure through its dependence on ion exchange capacity (IEC), *J. Mem. Sci.*, **389**, 294-304 (2012).
 30. D. Brandell, J. Karo, A. Liivat, and J. O. Thomas, Molecular dynamics studies of the Nafion®, Dow® and Aciplex® fuel-cell polymer membrane systems, *J. Mol. Model.*, **13(10)**, 1039-1046 (2007).
 31. N. Yoshida, T. Ishisaki, A. Watakabe, and M. Yoshitake, Characterization of Flemion® membranes for PEFC, *Electrochim. Acta*, **43(24)**, 3749-3754 (1998).
 32. M. Saito, N. Arimura, K. Hayamizu, and T. Okada, Mechanisms of ion and water transport in perfluorosulfonated ionomer membranes for fuel cells, *J. Phys. Chem. B*, **108(41)**, 16064-16070 (2004).
 33. S. J. Hamrock, and M. A. Yandrasits, Proton exchange membranes for fuel cell applications, *J. macromol. sci., Polym. rev.*, **46(3)**, 219-244 (2006).
 34. J. Li, M. Pan, and H. Tang, Understanding short-side-chain perfluorinated sulfonic acid and its application for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells, *RSC adv.*, **4(8)**, 3944-3965 (2014).
 35. Y. Garsany, R. W. Atkinson, M. B. Sassin, R. M. Hjelm, B. D. Gould, and K. E. Swider-Lyons, Improving PEMFC performance using short-side-chain low-equivalent-weight PFSA ionomer in the cathode catalyst layer, *J. Electrochem. Soc.*, **165(5)**, F381 (2018).
 36. M. Breitwieser, T. Bayer, A. , Buechler, R. Zengerle, S. M. Lyth, and S. Thiele, A fully spray-coated fuel cell membrane electrode assembly using Aquivion ionomer with a graphene oxide/cerium oxide interlayer, *J. Power Sources*, **351**, 145-150 (2017).
 37. S. Litster, and G. McLean, PEM fuel cell electrodes, *J. Power Sources*, **130(1-2)**, 61-76 (2004).
 38. S.-Y. Ahn, Y.-C. Lee, H. Y. Ha, S.-A. Hong, and I.-H. Oh, Effect of the ionomers in the electrode on the performance of PEMFC under non-humidifying conditions, *Electrochim. Acta*, **50(2-3)**, 673-676 (2004).
 39. T. Li, J. Shen, G. Chen, S. Guo, and G. Xie, Performance comparison of proton exchange membrane fuel cells with nafion and aquivion perfluorosulfonic acids with different equivalent weights as the electrode binders, *ACS omega*, **5(28)**, 17628-17636 (2020).
 40. Y. Liu, C. Ji, W. Gu, D. R. Baker, J. Jorne, and H. A. Gasteiger, Proton conduction in PEM fuel cell cathodes: effects of electrode thickness and ionomer equivalent weight, *J. Electrochem. Soc.*, **157(8)**, B1154 (2010).
 41. H. Ren, Y. Teng, X. Meng, D. Fang, H. Huang, J. Geng, and Z. Shao, Ionomer network of catalyst layers for proton exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources*, **506**, 230186 (2021).
 42. S. Shahgaldi, I. Alaefour, and X. Li, The impact of short side chain ionomer on polymer electrolyte membrane fuel cell performance and durability, *Appl. Energy*, **217**, 295-302 (2018).

43. K.-H. Kim, K.-Y. Lee, H.-Y. Kim, E. Cho, S.-Y. Lee, T.-H. Lim, S. P. Yoon, I. C. Hwang, and J. H. Jang, The effects of Nafion® ionomer content in PEMFC MEAs prepared by a catalyst-coated membrane (CCM) spraying method, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35(5)**, 2119-2126 (2010).
44. Y. V. Yakovlev, Y. V. Lobko, M. Vorokhta, J. Nováková, M. Mazur, I. Matolínová, and V. Matolín, Ionomer content effect on charge and gas transport in the cathode catalyst layer of proton-exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, **490**, 229531 (2021).
45. C.-H. Song, and J.-S. Park, Effect of dispersion solvents in catalyst inks on the performance and durability of catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells, *Energies*, **12(3)**, 549 (2019).
46. C. M. Johnston, K. S. Lee, T. Rockward, A. Labouriau, N. Mack, and Y. S. Kim, Impact of solvent on ionomer structure and fuel cell durability, *ECS Trans.*, **25(1)**, 1617 (2009).
47. C. Lei, F. Yang, N. Macauley, M. Spinetta, G. Purdy, J. Jankovic, D. A. Cullen, K. L. More, Y. S. Kim, and H. Xu, Impact of catalyst ink dispersing solvent on PEM fuel cell performance and durability, *J. Electrochem. Soc.*, **168(4)**, 044517 (2021).
48. D.-C. Huang, P.-J. Yu, F.-J. Liu, S.-L. Huang, K.-L. Hsueh, Y.-C. Chen, C.-H. Wu, W.-C. Chang and F.-H. Tsau, Effect of dispersion solvent in catalyst ink on proton exchange membrane fuel cell performance, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6(7)**, 2551-2565 (2011).
49. K. Ayers, High efficiency PEM water electrolysis: Enabled by advanced catalysts, membranes, and processes, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **33**, 100719 (2021).
50. S. S. Kumar and V. Himabindu, Hydrogen production by PEM water electrolysis—A review, *Mater. Sci. Energy Technol.*, **2(3)**, 442-454 (2019).
51. A. S. Aricò, S. Siracusano, N. Briguglio, V. Baglio, A. Di Blasi, and V. Antonucci, Polymer electrolyte membrane water electrolysis: status of technologies and potential applications in combination with renewable power sources, *J. Appl. Electrochem.*, **43(2)**, 107-118 (2013).
52. P. Trinke, G. P. Keeley, M. Carmo, B. Bensmann, and R. Hanke-Rauschenbach, Elucidating the effect of mass transport resistances on hydrogen crossover and cell performance in PEM water electrolyzers by varying the cathode ionomer content, *J. Electrochem. Soc.*, **166(8)**, F465 (2019).
53. W. Xu, and K. Scott, The effects of ionomer content on PEM water electrolyser membrane electrode assembly performance, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35(21)**, 12029-12037 (2010).
54. Y. Jang, C. Seol, S. M. Kim, and S. Jang, Investigation of the correlation effects of catalyst loading and ionomer content in an anode electrode on the performance of polymer electrode membrane water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, **47(42)**, 18229-18239 (2022).