

## 고체고분자 연료전지용 대면적 단위전지의 특성

전영갑, 김창수, 백동현, 정두환, 신동열  
한국에너지기술연구소, 연료전지연구팀

### Performance of Large Electrode Single Cell for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells

Y.G. Chun, C.S. Kim, D.H. Peck, D.H. Jung, D.R. Shin  
Korea Institute of Energy Research, Fuel Cell Research Team

**Abstract** - In order to obtain key technologies for a kW class internal humidifying proton-exchange-membrane fuel cell (PEMFC) a single cell with a large electrode area has been designed and manufactured and the performance of large area membrane/ electrode assemblies (MEAs) has been evaluated by using the single cell. A small area MEA made of commercial E-TEK electrode and Nafion 117 membrane showed a performance of 0.7V, 300mA/cm<sup>2</sup> whereas large area MEA made of catalyst layer on carbon support and Nafion 117 showed a lower performance. To improve the performance of large MEA direct coating of catalyst was carried out on the membrane using a screen printer.

#### 1. 서 론

현재 고분자 전해질 연료전지에 관한 연구는 주로 고성능 전극과 전해질막 개발 및 MEA제조기술에 집중되고 있다. 대부분의 kW급 고체고분자 연료전지에는 200~300 cm<sup>2</sup> 정도의 전극면적이 요구되므로 kW급 스택을 제조하기 위해서는 이 정도의 크기를 갖는 고성능 전극 및 MEA 제조와 관련된 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 kW급 스택에 적용할 수 있는 크기의 전극 제조기술 및 MEA 제조기술과 이들의 성능을 평가할 수 있는 대면적 단위전지를 제작하여 실험하였다.

#### 2. 실험 방법

##### 2.1 전극제조

대면적 MEA제조에 사용할 전극제조방법은 그림

1에 나타내었다. 전극지지체는 탄소종이를 사용하였고 전극촉매층은 백금이 분산된 탄소분말(Pt/C)을 사용하였으며, 백금함량은 10-30 wt.%의 범위 내로 하였다. 탄소종이는 물이 유입되어 탄소종이 내의 기공을 막는 것을 방지하기 위해 물과 혼합된 방수처리액에 30초간 담근후에 대기중에서 하루동안 건조시키고, 370℃에서 30분간 소성시켜 방수처리(wetproofing) 하였다.

촉매층 슬러리는 아래와 같은 2단계의 혼합공정을 거쳐 제조하였다. 먼저 10g의 Pt/C 분말에 80cc의 용매를 넣고 30분간 교반시켜 균일하게 혼합한다. 그 다음 13.6g의 PTFE 유상액(polytetrafluoroethylene emulsion)을 첨가한 후 2분간 초음파를 이용하여 교반시켰다. 그리고 나서 15g의 가교제(bridge-builder)와 15g의 해교제(peptization agent)를 각각 첨가한 후 30분간 교반하여 최종적으로 코팅용 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 코팅기를 이용하여 전극지지체 위에 코팅하였다.

이렇게 제조된 전극을 대기중에 하루동안 건조시키고 225℃의 불활성 가스분위에서 30분간 건조시켰다. 건조된 전극은 롤링기를 이용하여 롤링하였다. 롤링된 전극을 350℃의 불활성 가스분위에서 소결을 시킨다. 이와 같이 제조된 전극의 촉매층 두께는 25-30 μm이었으며, 전극 촉매층의 두께는 코팅날의 높이를 조절하거나, 롤링후 소결하지않고 다시 코팅 및 건조하고 롤링하는 순서를 반복함으로써 변화시킬 수 있었다.

##### 2.2 MEA 제조

###### 2.2.1 전해질막의 전처리

Nafion 117을 이용하여 MEA를 제작하였으며 MEA를 만들기 전에 Nafion막에 존재하는 유기물과 무기물 분순물을 제거하고 H<sup>+</sup>형태로 만들기 위해 전처리하였다. 먼저 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>수용액에 Nafion막

을 넣고 약 1시간 가량 끓여서 유기 불순물을 제거한다. 그리고 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 속에 Nafion막을 넣어 1시간 가량 끓인다. 그 후에 다시 증류수 속에 넣어서 1시간 가량 끓이는 세척 과정을 두차례 반복한다. 최종적으로 처리한막을 증류수 속에 방치하였다가 MEA제조에 이용하였다.

### 2.2.2 소형 단위전지용 MEA 제조

E-TEK사의 ELAT전극을 2.25×2.25cm크기로 자른 다음 5% Nafion용액을 적당량 도포하였다. Nafion용액의 용매와 물을 제거하기 위해 80℃의 건조기에서 약 2시간 가량 건조한다. 이 때 Nafion 함량은 건조상태의 전극 중에 약 1.2mg/cm<sup>2</sup>이 되도록 한다. 증류수 속에 보관하였던 전해질막을 건져서 표면의 물기를 제거한 후 준비된 양전극과 음전극 사이에 넣고 약 145℃에서 200Kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 3분간 열간가압한다.

### 2.2.3 대면적 단위전지용 MEA 제조

탄소층이 지지체 위에 촉매층을 코팅한 전극을 17×18cm 크기로 자른 다음 5wt.% Nafion 용액을 건조시 2mg/cm<sup>2</sup>이 되도록 바른다. 이 전극을 80℃의 오븐에서 건조한다. 전해질막의 양쪽면에 건조된 전극을 붙인 다음 Hot-press에 넣고 145℃에서 49MPa의 압력으로 3분간 열간 압착시킨다.

## 2.3 성능 시험

### 2.3.1 소형 단위전지

MEA 접합체를 소형 단위전지에 장착하여 서서히 70℃까지 올린 후에 성능시험을 실시하였다. 고순도의 수소와 산소는 전지에 공급되기 직전에 가습기를 통과시켜 가습시켰다. 단위전지에서 반응후에 방출되는 가스는 압력조절장치를 통과시켜 대기중으로 배출하였다. 이 압력조절장치는 단위전지로부터 배출되는 가스의 압력을 조절하는 역할을 한다.

단위전지의 성능은 약 2시간 동안 전극을 활성화시킨 후에 전자부하를 사용하여 측정하였다. 이 때 전지의 온도는 70℃로 일정하게 유지하고 가습기의 온도는 수소가스의 경우 80℃, 산소가스의 경우 75℃로 유지하였다. 수소의 공급량은 400cc/min, 500cc/min, 630cc/min로 변화시켰으며, 수소가스의 배출압을 1기압에서 2기압으로 변화시켰다.

### 2.3.2 대면적 단위전지

대면적 단위전지의 전체 구성은 kW급 스택제작에 그대로 적용할 수 있도록 냉각수와 내부가습기의 물공급을 같은 유로를 따라 흐르도록 하였으며,

전지부와 가습기부로 구성되도록 하였다. 모든 유체의 흐름은 전지부쪽에서 들어가고 나온다. 수소가스는 입구를 통해 들어가서 스택의 오른쪽 끝쪽으로 공급시켜 전해질막을 통해 수증기로 포화되어 전지쪽에 공급된다. 산소가스도 동일하게 스택의 가습기부를 거쳐서 가습된 후에 전지 쪽에 공급된다. 그러나 물은 전지부의 반응열을 먼저 식힌 후 가습부에 도달하여 반응기체를 가습시킨다. MEA의 성능시험 방법은 소형 단위전지에서와 같다.

## 3. 결과 및 고찰

그림2는 소형 단위전지에서 상용전극을 사용하여 성능시험한 결과를 보여준다. 대기압 하에서 개회로전압은 대략 0.9V 이상이었으며, 전지의 성능은 수소가스 유량이 00cc/min일 때 250mA/cm<sup>2</sup>에서 500cc/min일 때 300mA/cm<sup>2</sup>로 증가하였다. 또 back pressure를 2기압으로 증가시키고 가스유량을 630cc/min로 증가시켰을 때 개회로 전압도 증가하였고, 0.7V에서의 전지의 성능도 350mA/cm<sup>2</sup>로 증가하였다. 이러한 결과는 Nafion을 함침 하지 않은 경우에서 얻은 전지전압 0.7V에서 200mA/cm<sup>2</sup>인 것에 비하면 크게 향상된 값이다. E-TEK 전극의 백금함량은 0.4mg Pt/cm<sup>2</sup>이었다.

그림3은 대면적 단위전지에서 탄소종이를 전극 지지체로 하여 제조한 대면적 MEA의 성능시험한 결과이다. 대면적MEA의 경우 소형MEA에 비하여 성능이 많이 떨어짐을 알 수 있다. 이것에 대한 이유는 상용전극의 가스확산층과 전극지지체인 탄소종이의 기공도 및 전기전도도차이 등을 생각할 수 있다.

전형적인 MEA 제조 방법에서는 Nafion 용액이 전극면에 고르게 함침되어야 한다. 부분적으로 Nafion 함침량이 다르면 기체 확산층이 불균일해져서 전극의 성능이 크게 떨어질 것이다. 이러한 제조상의 어려운 점으로 인하여 촉매층을 제조할 때 Nafion 용액을 첨가한 다음 전극지지체나 전해질막에 직접 코팅하는 새로운 MEA 제조법을 개발하였다.

전해질막에 직접 전극을 바르는 방법에서는 전해질막의 부피변화가 없어야 하고, 고온에서도 잘 견딜 수 있어야 한다. 따라서 5% NaOH 용액 중에서 1시간 가량 끓여 Na<sup>+</sup> 형태로 바꾼다. 이렇게 Na<sup>+</sup> 처리된 전해질막은 진공건조기에서 80℃로 건조하였다.

전극 촉매 잉크는 다음과 같은 방법으로 제조한다. 먼저 20wt.% Pt/C, 물, glycerol의 무게비가 1:5:20이 되도록 한 잉크를 초음파를 이용하여 혼합

한다. 잉크의 점도를 적당하게 조절한 후, 스크린 프린팅법으로 전해질막에 촉매층을 입힌다. 전극촉매 잉크를 바를 때 전해질막이 변형되는 것을 방지하기 위해서 진공판을 사용하였다. 스텐레스 스크린망에 적당한 점도의 잉크를 바른 후 고무칼로 긁어서 일정한 두께의 촉매층이 형성되도록 한다. 진공판의 온도를 120°C로 유지하여 잉크내의 용매를 날려 보낸다. 이 과정을 2회 반복하여 촉매층이 고르게 코팅되도록 한다.

이렇게 해서 한쪽면을 코팅한 전해질막의 다른 면도 같은 방법으로 코팅한다. 이때 수소극 보다 산소극의 백금 함량을 2배 정도 많게 한다. 그런 다음 이 MEA를 Teflon 판 사이에 끼운 다음 Hot-press에 넣고 195°C의 온도에서 70atm으로 약 90초간 열간압착 시킨다. 이 접합체를 다시 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 넣고 끓여서 전해질막을 H<sup>+</sup>형태로 바꾼다. 그후 증류수로 세척한 후 건조시킨다.

### 3. 결 론

고체고분자 연료전지의 핵심 요소기술인 MEA제조기술을 확보하기 위해 상용전극(E-TEK)을 사용하여 소형 단위전지 성능 시험을 수행하였으며 0.7V, 300mA/cm<sup>2</sup>의 성능을 얻었다. 스택에 적용할 수 있는 대면적 MEA 제조 기술을 개발하였으며 이를 위해 대면적 단위전지를 설계 제작하였다. 이 단위전지는 내부가습을 할 수 있도록 제작되었다. 탄소 종이를 전극지지체로 사용하여 제작한 대면적 MEA와 촉매층을 전해질막에 직접 스크린 프린팅법으로 형성시킨 대면적 MEA 제조 기술을 확립하였다.

### [참 고 문 헌]

- [1]M.S. Wilson and S. Gottesfeld, "Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes", J. Applied Electrochemistry, 22, 1-7, 1992
- [2]H.H. Voss, D.P. Wilkinson, and D.S.Watkins, "Method and apparatus for Removing water from electrochemical fuel cells", U.S. Patent, No. 5,260,143. Nov. 9, 1993
- [3]C.Y. Chow and B.W. Wozniczka, "Electrochemical Fuel Cell Stack with Humidification Section Located Upstream from the Electrochemically active Section", U.S. Patent 5,382,478, Jan. 17, 1995
- [4]신동렬 외 "인산형 연료전지용 단위전지 요소기

술 개발", 연구보고서, 통상산업부, 95I101112-AG1, 1996

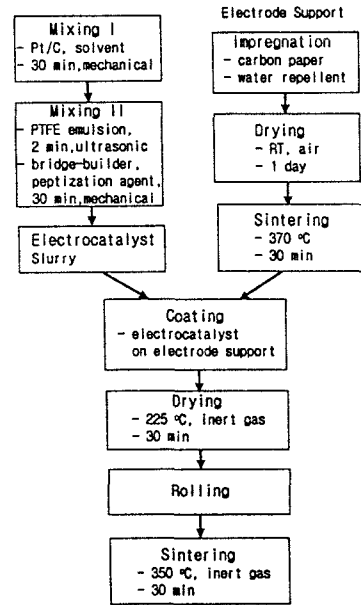


그림 1 혼합법에 의한 연료전지 전극 제조 공정도

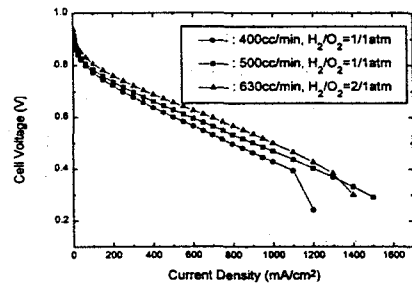


그림 2 I-V 특성 곡선 (전극면적 5cm<sup>2</sup>, E-TEK 전극, 0.4mg Pt/cm<sup>2</sup>, 1.2mg Nafion/cm<sup>2</sup>, Nafion 117, 전지온도=80°C)

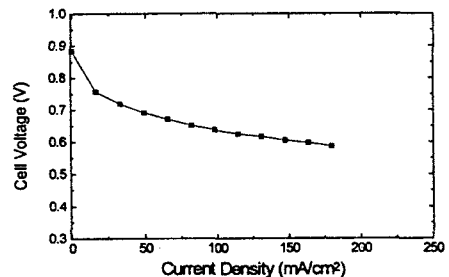


그림 3 대면적 단위전지의 I-V곡선 (Nafion117, 0.3mg Pt/cm<sup>2</sup>, 1.2mg Nafion/cm<sup>2</sup>, 전지온도 80°C, H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>=1/1 atm)