

저온 전사법을 이용한 고성능 MEA 제조

*조 재형^{1,2)}, 김 장미^{1,2)}, Joghee Prabhuram¹⁾, 황 상엽¹⁾, **안 동준²⁾, 하 흥용¹⁾, **김 수길¹⁾

Fabrication of membrane electrode assemblies by low temperature decal methods

*Jae Hyoung Cho, Jang Mi Kim, Joghee Prabhuram, Sang Youp Hwang, **Dong June Ahn, Heung Yong Ha, **Soo-Kil Kim

Key words : Direct Methanol Fuel Cell(직접 메탄올 연료 전지), Membrane electrode assembly(막 전극 접합체), Low temperature decal(저온 데칼 전사법), carbon(카본), Ionomer skin(이오노머 스킨)

Abstract : 본 연구에서는 저온 데칼 전사법을 이용하여 막 전극 접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)를 제조하였다. 제조된 MEA는 직접 메탄올 연료 전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)를 이용하여 성능 테스트를 하였다. 저온 데칼 전사법은 140°C의 낮은 온도에서 촉매 층을 데칼 기판에서 멤브레인으로 전사시키고, 전사된 촉매 층의 표면에 형성되는 것으로 알려진 이오노머 스킨 층의 형성을 막기 위해 이오노머/촉매/카본/기판의 구조로 되어 있는 데칼 기판을 사용한다. 저온 데칼 전사법으로 제조된 카본 층이 있는 MEA의 DMFC 성능이 카본 층이 없이 데칼 전사법으로 제조된 MEA나 전통적인 고온 데칼 전사법으로 제조된 MEA, 또는 직접 스프레이 코팅법으로 제조된 MEA의 성능보다 높게 나온 것을 알 수 있다. 저온 데칼 전사법으로 제조된 MEA의 DMFC 성능이 향상된 것은 촉매 층 위에 이오노머 스킨이 형성되지 않아 반응물의 확산이 원활하게 이루어지기 때문이다. 이를 위한 특성 분석으로 EIS, CV를 측정하였다.

1. 서론

휴대용 전자 장치와 소형 운송 수단에 적합한 전력원인 직접 메탄올 연료 전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)는 메탄올 산화와 산소 환원의 화학 반응을 통해 전기를 생산한다. MEA의 제조는 성능과 가격을 결정하는 중요한 요소이기 때문에 문헌에서 많이 강조되고 있다.^{1,2)} MEA를 제조하는 방법으로 CCS(Catalyst Coated Substrate)와 CCM(Catalyst Coated Membrane)의 전통적인 방법이 많이 쓰이고 있지만 멤브레인으로 전사시키는데 효과적이 못하거나 멤브레인에 촉매 잉크를 스프레이할 때 swelling되는 문제점들이 있다. DMFC의 상업화를 위한 대량생산에도 적합하지 않기 때문에 이를 위한 대안으로 데칼 공정이 연구되고 있다. 본 연구에서는 공정을 간단히 하고 촉매 층의 이오노머 스킨 형성을 방지하기 위해 저온에서 완전한 전사가 이루어지는 저온 전사법을 개발하였다.

데칼법, 아우터(outer) 이오노머를 사용하는 저온 데칼법(데칼-I), 아우터 이오노머와 카본 층을 사용하는 저온 데칼법(데칼-IC)이 그것이다. 모든 방법에는 DuPont에서 제조된 나피온115가 멤브레인으로 사용되었다. 저온 데칼법에서는 촉매 층을 데칼 기판에서 멤브레인으로 완벽하게 전사시킬 수 있는 데칼 기판을 찾기 위해 테프론, PDMS, 캡톤, 알루미늄 호일을 테스트하였다. 촉매 층이 100% 완전히 전사될 수 있도록 하기 위해 코팅된 촉매 층 위에 나피온 이오노머를 추가로 0.1g/cm²을 도포하는 데칼-I 방법을 사용하였다.³⁾ 도포된 아우터 이오노머는 접합 층의 역할을 하게 된다. 촉매 층의 전사 과정은 아우터 이오노머와 핫 프레스링 시간이 미치는 영향이 큰 것을 관찰하였다. 또한, 데칼 전사 후 촉매 층 위에는 이오노머 스킨 층이 형성되는데 이를 막기 위해서 카본 파우더를 기판위에 도포하는 데칼-IC 방법을 고안하였다.

2. 실험 방법

2.1 MEA의 제조

MEA를 제조하기 위해 다음 네 가지 방법을 사용하였다. 직접 스프레이 코팅법, 전통적인 고온

1) 한국과학기술연구원

E-mail : sookilkim@kist.re.kr

Tel : (02)958-5294 Fax : (02)958-5199

2) 고려대학교

E-mail : ahn@korea.ac.kr

Tel : (02)3290-3301 Fax : (02)3290-3290

2.2 MEA의 특성분석

FESEM을 통해 데칼 기판에 스프레이 코팅된 촉매의 표면과 제조 방법에 따른 MEA의 단면을 관찰하였다. 촉매가 완벽하게 전사되었는지 확인하기 위해 EDX가 사용되었다. 각기 다른 방법으로 제조된 MEA의 성능을 확인하기 위해 80°C에서 0.5M, 1.0M로 싱글 셀 테스트를 하였다. 각각의 전기화학적 특성을 알아보기 위해 EIS와 CV를 측정하였다.

3. 결과 및 토의

먼저, 데칼 공정에서 촉매가 도포되는 기판으로서 여러 타입의 얇은 판을 테스트하였다. 이 실험에서 촉매 층이 고분자 전해질 막으로 완전히 전사되기 위한 조건을 여러 가지로 실험하였다. 예를 들면, 촉매 층을 기판으로부터 멤브레인으로 완전히 전사하기 위해 핫 프레싱 시간은 5분과 8분으로 설정하고, 촉매 층의 바깥 부분에 이오노머를 추가하였다. 그림 1은 촉매 층이 멤브레인으로 전사된 후의 기판의 모습이다. 이로부터 촉매 층의 완전한 전사는 기판의 타입, 아우터 이오노머의 유무, 핫 프레싱 시간에 따르는 것을 알 수 있다. 모든 경우 촉매 잉크는 각각의 기판에 직접 스프레이 되었고, 핫 프레싱 온도는 140°C로 고정하였다. 네 가지 경우의 경향성을 보면 Pt 촉매 층보다 PtRu 촉매 층이 더 쉽게 전사되는 것으로 보인다. 핫 프레싱 시간은 8분으로 하는 것이 전사를 더 향상시키는 것으로 보인다. Teflon의 경우 Pt 촉매는 완전히 전사가 이루어졌다. 양 전극 면이 다른 결과를 나타내는 것은 Pt와 PtRu 촉매의 물질 특성이 다른 것이 하나의 요인이 될 수 있다. Al 호일의 경우 전사가 약간 향상된 반면, PDMS와 Kapton 기판은 큰 차이가 없는 것으로 보인다. 핫 프레싱 전에 촉매 표면에 아우터 이오노머를 추가로 도포하면³⁾ Kapton을 제외한 대부분의 경우 전사율이 매우 향상된다. 특히 Teflon 기판을 사용하면 양쪽 전극 촉매 모두 완전히 전사가 이루어진다. 이것은 아우터 이오노머가 나피온 멤브레인과 촉매 층 사이에 바인더 역할을 할 수 있음을 암시한다. 이 공정을 데칼-I라고 한다.

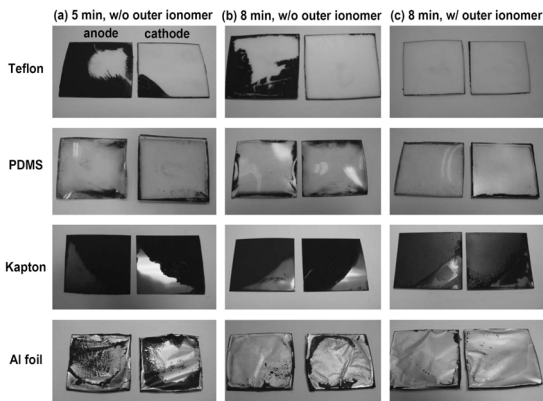


그림 1. 데칼 전사 후 여러 기판의 잔류 표면

직접 코팅법으로 제조한 MEA의 최대전력은 350 mA/cm²의 전류밀도에서 122mW/cm²이다. 한편 전통적인 고온 데칼법으로 제조한 MEA는 310 mA/cm²에서 110mW/cm²으로 약간 낮은 성능을 보인다. 전

통적인 고온 데칼법은 물질 전달의 방해가 되는 이오노머 스킨을 형성하는 결점이 있다.⁴⁾ 고온 데칼법은 직접 코팅법에 비해 높은 전류밀도 영역에서 빠르게 감소하는데 이오노머 스킨 층에 의해 반응물의 공급이 원활하게 이루어지지 못하기 때문이라고 볼 수 있다. 또한 촉매 층과 가스 확산 층 사이의 전기적 접촉 저항이 증가했기 때문이라고 볼 수도 있다. 그림 2에서 세 가지 MEA 제조 방법 중 아우터 이오노머가 코팅된 저온 데칼법(데칼-I)이 제일 낮은 성능을 보임을 알 수 있다. 이는 아우터 이오노머가 멤브레인과 촉매 층 사이에 있어서 ohmic 저항을 증가시키고, 일부분은 촉매 층의 기공에 들어가서 물질 전달 저항을 증가시켜서 반응물이 촉매 입자에 접근하는 것을 막기 때문이다. 또한 데칼 전사로 인한 이오노머 스킨 층의 형성으로 저항이 증가했기 때문이다. EIS 결과는 각 제조 방법에 대한 저항이 각각의 성능에 대한 결과와 논리적으로 일치함을 보여주고 있다.

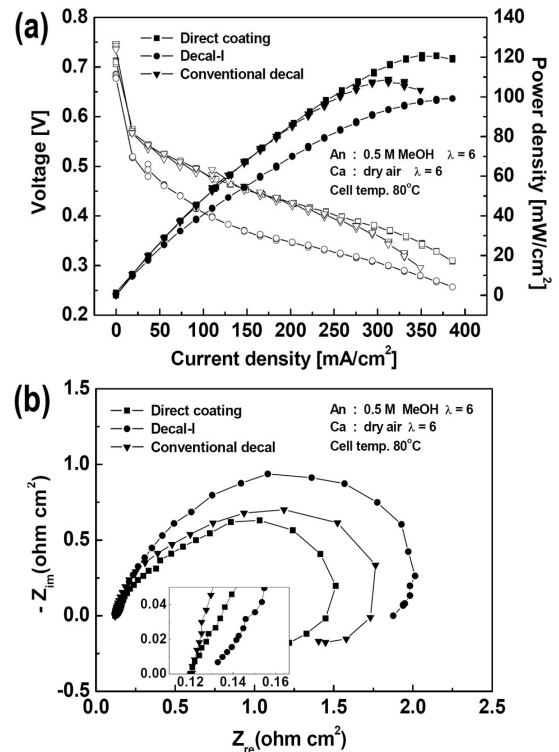


그림 2. 직접 코팅, 데칼-I, 고온 데칼의 MEA 제조 방법에 따른 (a) MEA 성능 (b) 임피던스

Xie 그룹⁴⁾은 스킨의 형성을 막기 위한 방법의 하나로 Kapton 필름과 같은 덜 소수성인 기판을 사용하라고 제안한다. 하지만 앞서서와 같이 Kapton은 DMFC 촉매 층의 전사를 위한 저온 데칼 공정에 적절한 기판이 아니다. 스킨 층이 형성되는 데는 hydrophobic interaction⁴⁾, 공기와 이오노머의 계면 사이의 계면 에너지 차이, 이오노머와 Teflon의 불소와 수소 원자 사이의 수소 결합과 같은 몇 가지 개연적인 이유가 있다. 이오노머 스킨의 형성을 효과적으로 막으면서 저온에서 촉매 층을 완전히 전사하기 위해 Teflon 기판

위에 카본을 코팅하였다. 이를 가지고 촉매 층을 전사(데칼-IC)한 결과 기관위에 검은 잔류물이 남았다. 이 잔류물이 촉매 입자인지 기관위에 코팅된 카본 과유더인지 알아보기 위해 EDX로 분석한 결과 카본 층에 함유된 원소 C와 Teflon에 함유된 원소 F임이 나타났다. 따라서 데칼-IC 방법에서는 촉매 층이 완전히 전사되고, Pt나 PtRu의 촉매 타입에 상관없이 약간의 카본 잔류물만이 남는다. 그림 3은 데칼-I와 데칼-IC 방법으로 제조한 MEA의 성능비교이다. 이오노머 스킨의 형성이 저지되어 데칼-I MEA에 비해 촉매 층의 이오노머의 양과 분포가 유지될 수 있고, 그에 따른 MEA의 성능도 더 뛰어나게 된다. 데칼-IC MEA는 직접 코팅 MEA보다 촉매 층의 두께가 보다 조밀하며(데칼-I MEA 15~16 μm , 데칼-IC MEA 7~10 μm), 촉매-이오노머의 네트워크 구조가 잘 되어있다.

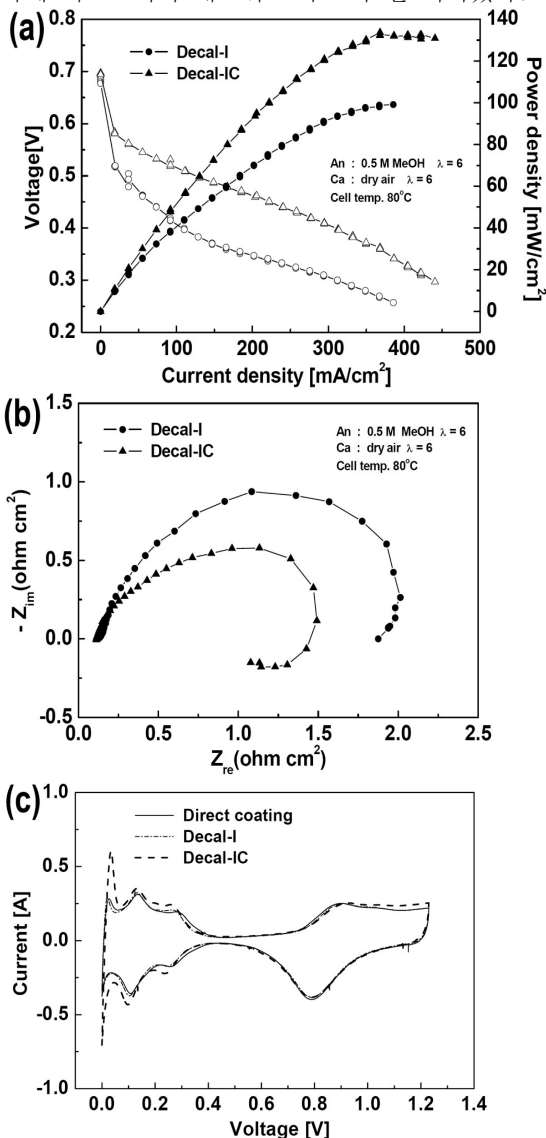


그림 3. MEA 제조 방법에 따른 (a) MEA 성능 (b) 임피던스 (c) cyclic voltammogram

하지만, 그림 4에 도시한 바와 같이 메탄올 크로스오버의 영향을 고려하면 성능 면에서 얇은 촉

매 층이 항상 좋은 것은 아니다. 데칼-IC MEA는 직접 코팅 MEA보다 높은 전극 활성을 나타내지만, 메탄올 크로스오버에는 취약한 것을 알 수 있다. 따라서 데칼-IC 방법은 메탄올 투과도가 낮은 탄화수소 멤브레인을 이용하는 것이 더 나은 결과를 낼 수 있음을 예상할 수 있다.

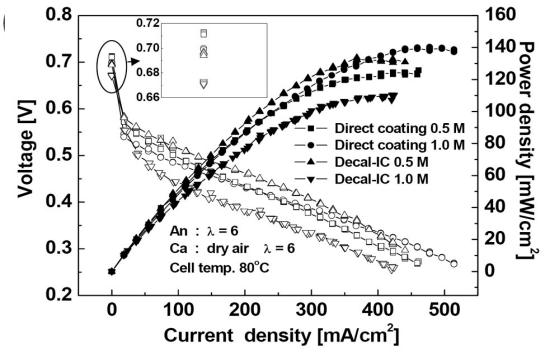


그림 4. 메탄올 농도에 따른 MEA의 성능

4. 결론

본 연구에서는 직접 메탄올 연료 전지에 적용하기 위한 MEA를 제조하기 위해 저온 데칼 전사법이 개발되었다. 이 방법은 Teflon 데칼 기관위에 먼저 도포된 카본, 촉매, 이오노머의 세 층을 140°C의 저온에서 나피온 멤브레인으로 전사하여 MEA를 제조하는 것이다. 저온 데칼 전사 방법은 여러 층으로 된 기관을 사용하여 촉매 층을 데칼 기관에서 멤브레인으로 100% 전사시킬 수 있고, 전사된 촉매 층의 표면에 이오노머가 형성되는 것을 막는다. 저온 데칼 전사 방법에 카본 층을 도입하는 것은 DMFC에서 MEA의 성능 향상에 크게 도움이 된다. 메탄올 크로스오버에 대한 취약점은 낮은 메탄올 투과도를 갖는 탄화수소 멤브레인을 이용하여 보완할 수 있을 것으로 예상된다.

후기

본 연구는 2007년도 차세대 신기술 개발사업의 일환으로 진행되고 있는 DMFC용 고성능 MEA 및 전해질막 상업화 기반기술 개발(과제번호 : 10029900) 과제의 지원을 받아 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

References

- [1] S. Wang, 2007, Fuel Cell Bull., Vol. 2007, pp. 12-16
- [2] T. P. Ralph, 1997, "Low Cost Electrodes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells", J. Electrochem. Soc. Vol. 144, pp. 3845-3857
- [3] S. G. Yan, 2005, U.S. Patent, US 6,933,003
- [4] J. Xie, 2004, "Ionomer Segregation in Composite MEAs and Its Effect on Polymer Electrolyte Fuel Cell Performance", J. Electrochem. Soc. Vol. 151, pp. A1084-A1093