

PEMFC 시스템의 성능향상을 위한 단위전지 설계에 관한 연구

김홍건*, 김유신⁺, 양성모⁺⁺, 나석찬⁺⁺⁺

(논문접수일 2005. 5. 23, 심사완료일 2005. 7. 13)

A Study on Unit Cell Design for the Performance Enhancement in PEMFC System

Hong Gun Kim*, Yoo Shin Kim⁺, Sung Mo Yang⁺⁺, Seok Chan Nah⁺⁺⁺

Abstract

The catalyst layer design is one of the most important factors to enhance the performance of PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cell) system. The hydrophobic and ion conductive type is studied for the MEA(Membrane Electrolyte Assembly). It is found that those have some limitations for performance enhancement when they are used separately. Thus, the dual catalyst type, a mixed model, is developed for the better MEA performance. In the meantime, the design of flow field plate is subsequently carried out in order to give more enhanced output during its operation. The conductivity of flow field plate showed better performance in the case of manufactured by the more compressed process(20MPa) than by the less compressed process(10MPa). The micro-structure of the flow field plate is examined in details using SEM(Scanning Electron Microscope) to analyse the effects on the different compression processes.

Key Words : MEA(전해질 막), Flow Field Plate(유로판), PEMFC(고분자전해질형 연료전지), Dual Catalyst(이중구조촉매), Scanning Electron Microscope(주사전자현미경)

1. 서 론

최근 각국은 연료전지의 핵심부품인 막-전극 집합체(MEA)를 제작함에 있어서 산화환원 반응이 일어나는 촉매

층의 조성 및 구조를 효율적으로 제작하여 연료전지의 성능을 향상시키기 위하여 연구개발을 하고 있다⁽¹⁾. 직접메탄올 연료전지는 연료의 취급이 용이하다는 장점이 있으나 메탄올 크로스오버 등의 문제로 인한 효율의 감소, 일산화탄소의

* 전주대학교 기계공학과 (hkim@jj.ac.kr)
주소 : 560-759 전북 전주시 완산구 효자동 3가 1200번지
+ 전주대학교 대학원 기계공학과
++ 전북대학교 기계항공시스템 공학부
+++ 전북대학교 대학원 정밀기계공학과

백금촉매에 대한 피독성 문제로 인한 촉매 사용량의 증가 등으로 단위전력 발생량 당 가격이 높은 편이어서 현재로서는 소형 전력공급원 이외에는 적합하지 못하다.

그러나 고분자전해질형 연료전지는 에너지 효율이 높으면서 고분자막을 전해질로 사용하기 때문에 부식이나 크랙 발생의 염려가 없고 전해질이 누출될 염려도 없으며 제작이 간편하여 차량용 이외에도 현지 설치형 발전용 및 군사용 전원으로써도 응용이 되고 있다⁽²⁾. 또한 소형 및 초소형 개질기의 개발로 직접 메탄을 연료전지의 분야에 까지 응용분야가 확대될 것으로 예측 된다^(3,4). 현재 시험 중인 연료전지 개발 제품들은 아직 기존의 에너지원에 비해 가격이 높아 시장진입에 어려움을 겪고 있으며 이런 문제를 해결하기 위하여 연료전지 성능의 향상, 제작공정의 개선, 신소재개발 및 사용량 감소 등을 통하여 꾸준히 발전되어 가고 있는 상태이다⁽⁵⁻⁹⁾.

시장진입이 목전에 온 것으로 생각되고 있는 고분자전해질형 연료전지는 아직 각 구성부품의 단가가 현실적으로 높은 상태다. 주요부품은 이온전도성 전해질막, 백금촉매 및 담체와 바인더, 가스확산 및 전기전도층, 밀봉용 가스켓, 유로판, 기타 전류 집전기 및 스택 조립을 위한 부속품으로 구성되어 있다. 또한 시스템화를 위하여 수소와 산소의 공급 및 조절을 위한 부분, 습도 조절 부분, 냉각 및 온도 조절 부분 등이 있고, 그 외에도 발전된 전기에너지의 제어장치와, 수소를 연료로 사용하지 않았을 때 필요한 수소 발생장치 등을 주요 부분으로 볼 수 있다. 고분자전해질형 연료전지의 전기화학적 반응의 핵심부품으로 볼 수 있는 막-전극 접합체(MEA)와 유로판(Flow Field Plate)은 가격구성 비율이 높은 이온전도성 전해질막과 백금촉매 등이 사용되는데 또한 이 부분은 전력 생산효율과 직결된 부분이기 때문에 연료전지의 성능향상과 가격경쟁력을 높이는데 가장 중요한 부분으로 간주되고 있다⁽¹⁰⁻¹¹⁾.

일반적으로 사용되고 있는 막-전극 접합체의 제조방식은 몇 가지로 나눌 수 있는데 먼저 고분자 전해질 용액을 포함한 촉매 페이스트를 제작하여 건조, 형성된 촉매 층 필름을 고분자 전해질 막의 양면에 열 압착하여 제작하거나, 촉매 페이스트를 전해질 막 상에 인쇄 또는 스프레이 등으로 도포한 후 건조하여 제작할 수도 있다. 촉매 페이스트는 고분자 전해질 용액뿐 아니라 소수성 고분자 용액을 사용하기도 하며 고분자 전해질 용액과 소수성 고분자 용액을 혼합하여 사용하기도 한다. 그 후 양쪽바깥 면에 가스확산층을 열 압착하여 완성한다.

다른 방법으로는 위와 같은 촉매층을 가스확산층의 한 면에 스프레이나 인쇄에 의하여 먼저 형성시킨 후 촉매층이 형성된

가스확산층의 면을 고분자 전해질 막의 양면에 열 압착하여 제작 할 수도 있다. 이 때에도 촉매 페이스트는 고분자 전해질 용액이나 소수성 고분자 용액을 사용하며 고분자 전해질 용액과 소수성 고분자 용액을 혼합하여 사용하기도 한다.

가격경쟁력을 높이기 위한 또 다른 중요한 부분인 유로판은 연료공급의 통로로서 MEA를 지지하고 전류집전 역할을 하며, 반응 후 발생한 물의 제거의 역할을 한다. 하지만 전기전도도가 높고 가스투과율이 낮으며 기계적 강도가 우수한 유로판을 제작하기 위해서는 흑연(Graphite)과 소량의 에폭시(Epoxy)를 압축성형하여 사용하므로 제조 단가가 연료전지의 제작시에 상당한 부분을 차지하고 있다.

따라서 본 논문에서는 이온전도성 촉매층과 소수성 촉매층을 결합한 빗살형태의 계면을 갖는 이중구조 촉매층을 갖는 전해질막을 설계하고 유로판의 재질분석을 실시하여 막-전극 접합체(MEA)의 성능을 향상시킬 수 있는 방안을 모색하였다.

2. 촉매층 형성 및 유로판의 재질분석

2.1 기존의 촉매층 형성 방법

촉매층 형성에 있어서 촉매 페이스트를 제작할 때 소수성 고분자 용액을 사용 하는 목적은 물의 응축을 방지하여 가스의 원활한 움직임을 확보하고자 함이며 이와 함께 촉매입자의 바인더로써의 역할을 수행한다. 이러한 경우 문제점은 Fig. 1에서 보이는 바와 같이 삼상계면영역이 전해질막과 촉매층 사이의 비교적 평탄한 계면으로써 넓은 영역을 갖지 못하며 제조 시 열 압착에 의한 약간의 굴곡 정도가 발생한다. 따라서 삼상계면영역 이외의 위치에 있는 대다수의 촉매는 전자를 전도시키는 역할정도만 할 뿐 고유의 산화환원 반응을 완성할 수가 없게 된다. 또한 지나친 열 압착은 양쪽의 촉매층 사이에서 쇼트가 일어날 수도 있으며, 너무 약한 열 압착 시에는 전해질막과 소수성 고분자 바인더 사이에서 상분리(Phase Separation)가 일어나 계면저항이 높아질 수도 있다.

촉매 페이스트 제작 시 전해질 막과 같은 이온 전도성 고분자 전해질 용액을 바인더로써 사용할 때의 문제점은 Fig. 2에

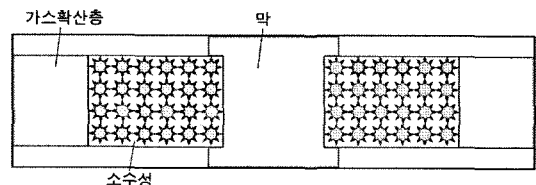


Fig. 1 MEA structure using Hydrophobic type

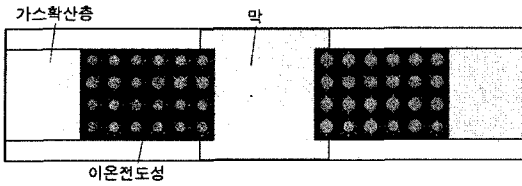


Fig. 2 MEA structure using ion conductive type

서 보이는 바와 같이 촉매층 내부에 물의 응축 가능성이 높아져 가스 유로의 확보가 어려워지며 따라서 삼상계면영역이 촉매층과 가스확산층 사이의 비교적 평탄한 계면으로써 넓은 영역을 갖지 못하며 제조 시 열 압착에 의한 약간의 굴곡 정도가 예상될 따름이다.

촉매 페이스트 제작 시 바인더로서 고분자 전해질 용액과 소수성 고분자 용액을 혼합하여 사용할 때도 있는데 두 고분자 용액의 구성비는 여러 경우가 있을 수 있겠으나 대체적으로 소수성 고분자 용액을 위주로 사용하고 전해질 용액을 소량 첨가하는 방식이 주를 이루고 있다. 이러한 경우 Fig. 3에서 보듯이 구성성분이 적은 고분자 전해질 촉매층은 분리된 상(Separate Phase)으로 존재하게 되며 소수성 고분자 촉매층이 연속상(Continuous Phase)으로 존재하게 된다.

이러한 구조를 갖게 되는 촉매층은 위에서 기술한 소수성 고분자 용액만을 사용했을 때의 문제점을 그대로 내포하고 있으며 부분적인 물의 응축으로 인하여 오히려 가스의 유로를 더욱 방해할 가능성도 있을 수 있다. 분리된 상으로 존재하는 전해질 층은 수소이온을 전해질 막까지 전달할 확률이 매우 적으며 막을 통과한 수소이온 역시 분리된 상으로 존재하는 공기극 측의 전해질 층으로 전달될 확률이 매우 적기 때문에 불필요한 삼상계면영역이라고 볼 수 있다.

만일 촉매 페이스트를 제작할 때 바인더로서 고분자 전해질 용액의 구성비가 소수성 고분자 용액보다 높아진다면 고분자 전해질 촉매층이 연속상이 될 것이며, 소수성 촉매층이 분리된 상으로 될 것이다. 분리된 상으로써의 소수성 촉매층은 주변과의 가스확산이 어려워져 결국 위에서 기술한 고분

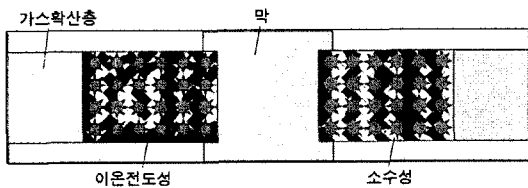


Fig. 3 MEA structure using ion conductive and Hydrophobic type

자 전해질 용액만을 사용했을 때의 문제점을 그대로 내포하고 있게 되며 오히려 수소이온 통로의 단면적을 축소시킬 가능성도 있다. 촉매층의 조성과는 별도로 막-전극 접합체(MEA)의 형상이나 소재 자체의 변형 등을 통하여 성능향상을 기하고자 하는 노력도 시도 되어 왔다. 이러한 시도들은 대체적으로 시설비용이 추가되어야만 하고 또한 공정상의 애로점도 존재하여 결과적으로 연료전지의 성능향상과 가격경쟁력 강화라는 두 가지 필수적인 요건을 동시에 충족시키지는 못하고 있는 실정이다.

2.2 계면이 빗살 형태를 갖는 막-전극 접합체 형성 방법

따라서 본 논문에서는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 추가적인 시설비용이 필요치 않고 공정상의 애로점도 없으면서 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있는 새로운 촉매층의 조성 및 구조를 제시하고 그 제조법의 제공을 목적으로 하고 있다. 제시하고자 하는 막-전극 접합체의 구조는 Fig. 4에서 보이는 바와 같이 산화환원 반응이 일어나는 촉매층의 구조가 소수성 고분자 촉매층과 이온전도성 고분자 촉매층의 두 층으로 구성되어 있으며 특히 이 두 층 사이의 계면은 두 개의 빗살이 맞물려 있는 형태로 되어 있다. 또한 소수성 고분자 촉매층은 발수 처리된 가스확산층과 접하고 있고 이온전도성 고분자 촉매층은 이온전도 고분자 전해질 막의 양 면과 접하고 있다.

핵심을 이루고 있는 이중구조 촉매층의 제작에 있어서 먼저 소수성 고분자 촉매층과 이온전도성 고분자 촉매층을 각각 제작한 후 이 둘을 열 압착의 방식으로 접합하게 되는데 접합 후 계면 상에 빗살이 맞물려 있는 구조를 형성하기 위하여 각 촉매층의 조성을 Fig. 4와 같이 한다.

2.3 유로판 분석 방법

연료전지의 전체 무게에서 80%를 차지하는 유로판은 무겁고 크며, 제작시에 비용이 많이 들고 부식성이 있다. 따라서 이러한 유로판의 단점을 해결하기 위해서는 재료의 선정과 충전율을 확립할 수 있는 제조방법을 확립하여야 한다. 경화제로 사용되는 아민류 및 경화촉진제는 에폭시와 흑연

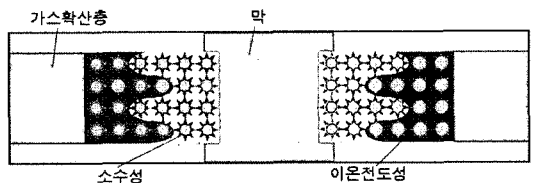


Fig. 4 MEA structure having the interfacial stripe

으로 압축성형을 한다. 일반적으로 사용되는 흑연은 미국의 Asbury의 입도가 3243, 3610, 4012 4995, 4956, 4957을 사용하여 에폭시는 Nippon-Kayaku사의 EOCN-1020-65를 사용한다. 또한 압축 성형시에 유로판과 몰드의 분리를 이롭게 하기 위하여 Caranba Wax를 사용한다. 시료의 제조는 흑연의 함량을 에폭시에 비해 8배정도 높은 85:15 함량이 이상적인 것으로 알려져 있다. 본 논문에서는 유로판 제작시 에폭시의 상태를 고체상태에서 가공하여 전기적 특성이 높게 하였으며 흑연의 함량을 85% 에폭시의 함량을 15%로 하여 가공압력이 다른 두개의 유로판을 A-Type과 B-Type으로 분류하여 재질 분석과 전기전도도를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 이중구조 촉매층의 형성

Fig. 5는 위에서 설명한 실험조건을 만족하는 이중구조 촉매층을 형성하여 MEA를 제작하는 과정을 보여주고 있다. 여기서 L_m 은 고분자 전해질막을 나타내며, 양단에 붙어있는 L_c 는 탄소전극을 의미하며 열 압착기를 사용하여 L_m 과 L_c 를 처음에는 상판온도를 134~140°C로 하여 압착하고, 두 번째는 하판온도를 147~150°C로 유지하여 압착하면 MEA가 만들어진다. 이 때 Nafion은 150°C 이상에서는 파괴되므로 유의하여야 한다.

이렇게 접합된 이중구조 촉매층은 Fig. 6의 a와 같이 소수성 고분자 촉매층과 b와 같은 이온전도성 고분자 촉매층이 빗살이 맞물려 있는 구조로 접합이 되어 있는데 그 이유는

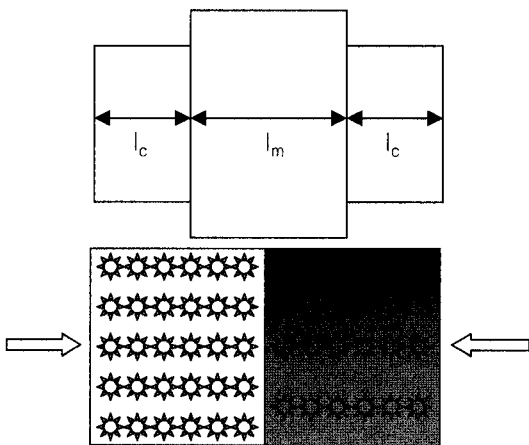


Fig. 5 Micro-structure manufacturing the dual catalyst layer

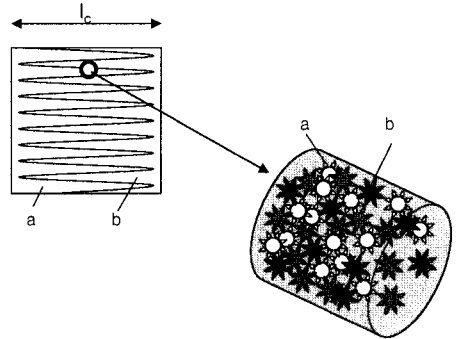


Fig. 6 The glued structure of both ion conductive and hydrophobic type

두 촉매층의 조성이 상기와 같이 다르기 때문에 경도의 차이가 생기게 되고 더욱이 이온전도성 고분자 촉매층은 자체 내부의 경도차이가 특히 커 경도가 작은 부분이 뒤로 물러나게 되며 이에 따라 다른 부분은 앞으로 나오게 되어 소수성 고분자 촉매층의 비교적 낮은 경도의 부분을 파고들게 된다. 이 때 계면에서는 Fig. 6에 삼입된 확대 그림과 같이 양 촉매층의 담체를 포함한 촉매 사이에 마찰, 혹은 압착이 일어나게 되고 수지 부분을 밀어내든가 파괴시키며 접촉을 할 수도 있게 된다.

상기와 같이 제작된 이중구조 촉매층은 빗살 형태의 계면이 삼상계면영역의 역할을 하게 되는데 이는 소수성 고분자 촉매층이 계면의 모든 영역까지 연속상으로 연결되어 있어 가스의 유로를 확보하여 계면까지 가스를 원활하게 공급할 수 있으며, 계면에는 양 촉매층에서 만난 촉매들이 접하고 있고, 계면 상의 촉매표면에서 반응한 수소이온은 곧바로 연결된 이온전도성 고분자 촉매층으로 전달되어 연속상인 이온 전도성 수지를 통해 전해질 막까지 이동할 수 있으며 막을 통과한 수소이온 역시 연속상인 공기극 측의 이온전도성 수지를 통하여 공기극 측 계면영역에 전달 될 수 있기 때문이다. 소수성 고분자 촉매층에 담체를 포함한 촉매의 양이 70~80% 부피가 되게 조성한 이유는 삼상계면영역의 확장을 위한 경도의 조절뿐 아니라 압착 후 확고한 전기 전도성을 갖게 하고 가스의 통로를 확보하고자 하는 목적도 포함한다. 반면에 이온전도성 고분자 촉매층은 수지의 양을 50% 부피 이상으로 하였는데 이는 삼상계면영역의 확장을 위한 경도의 조절과 함께 막-전극의 압착 시 쇼트의 확률을 줄이고자 하는 의도도 있으며, 전기 전도도와 가스의 통로가 중요한 요소가 아니기 때문에 불필요한 촉매의 낭비를 막기 위한 의도도 있다.

이렇게 제작된 막-전극 접합체는 소수성 고분자 촉매층은 발수 처리된 가스확산층과 접하고 있고 이온전도성 고분자 촉매층은 이온전도 고분자 전해질 막의 양 면과 접하고 있다. 따라서 이중구조 촉매층 내부에 있는 빗살 형태의 계면 영역 이외의 계면들은 모두 같은 종류의 수지끼리 접하고 있어 낮은 압력조건에서 열 압착을 하여도 상분리가 일어나지 않아 계면에서의 저항이 높아질 염려가 없다. 낮은 압력 조건에서 열 압착을 하여도 좋은 성능을 가진다는 것은 제조 공정에서 연료극과 공기극 사이의 촉매층 간의 쇼트의 확률을 줄일 수 있는 의미를 내포하고 있으며 이는 앞서 기술한 이온전도성 고분자 촉매층에서 수지의 조성비율을 높여 막-전극의 압착 시 쇼트의 확률을 줄이고자 하는 시도와 함께 이를 더욱 확고히 할 수 있는 것이다.

이중구조 촉매층 내부에 있는 빗살 형태의 계면영역은 소수성 고분자 촉매층과 이온전도성 고분자 촉매층의 접합으로 되어 있지만 이는 앞서 기술한 바와 같이 고압의 조건에서 접합을 하게 되므로 접합면의 균일성을 확보할 수 있으며 이러한 고압의 접합은 상기한 바와 같이 전해질 막과는 별도의 공정에서 수행되기 때문에 아무런 지장이 없다. 만일 이 종 수지간에 약간의 상분리가 존재한다고 하여도 담체를 포함한 촉매는 밀착이 되어 있으며 이는 삼상계면영역의 가스 확산에 오히려 도움이 된다고도 볼 수 있다.

3.2. 유로판의 재질분석 결과

유로판은 흑연의 함량을 85%로 에폭시의 함량을 15%로 하고 가공압력을 각각 100kgf/cm², 200kgf/cm²로 하여 제작 후 A-Type은 가공압력을 100kgf/cm²으로 B-Type은 200kgf/cm²을 SEM으로 재질 분석을 실시하였다. 분석결과 A-Type은 B-Type에 비하여 입자모양이 불균일하고 기공이 Fig. 7에서와 같이 많이 나타나는 것으로 확인되었다. 또한 MEA에서 발생된 전기를 잘 흐르게 하는지를 확인하기 위하여 전기전도도를 측정된 결과 A-Type은 120S/cm으로, B-Type은 160S/cm으로 나타났다. 따라서 가공압력이 높은 B-Type이 A-Type에 비하여 전기적 특성이 좋은 것으로 나타났다.

4. 결 론

기존의 촉매층 조성은 삼상계면영역 이외의 위치에서 대다수의 촉매는 전자를 전도시키는 역할정도만 하였고 촉매층 사이에서 쇼트발생, 상분리 및 계면저항이 높은 문제가 있었다. 따라서 이러한 현상을 발생시키는 요인을 줄이고 고분자전해질 연료전지의 전류출력밀도를 향상시키기 위하여 본 논문에서는 기존의 소수성이나 이온전도성을 갖는 촉매

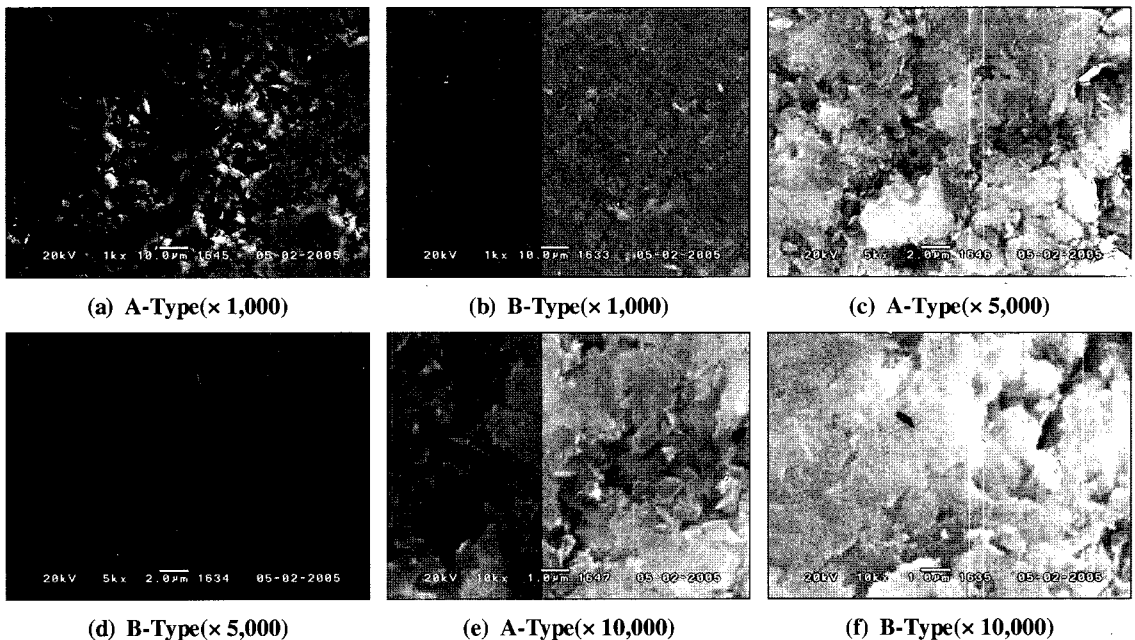


Fig. 7 The micro-structure examined by SEM(scanning electron microscope) according to the size of flow field plate

층을 개선하여 계면이 빗살형태를 갖는 이중구조 촉매층의 MEA 모델을 제시하여 전류출력밀도를 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

또 연료전지의 성능향상을 위하여 유로판의 제작 공정에서 가공압력 조건을 다르게 주어 두 가지 형태의 탄소판을 제작하여 비교하였다. 유로판은 흑연의 함량을 85%로 에폭시의 함량을 15%로하고 가공압력을 각각 100kgf/cm², 200kgf/cm²로 하여 제작 후 A-Type은 가공압력을 100kgf/cm²으로 B-Type은 200kgf/cm²을 SEM으로 재질 분석을 실시하였다. 분석결과 A-Type은 B-Type에 비하여 입자모양이 불균일하고 기공이 많이 나타나는 것으로 확인되었고 전기전도도를 측정 한 결과 A-Type은 120S/cm으로, B-Type은 160S/cm으로 나타났다. 따라서 가공압력이 높은 B-Type이 A-Type에 비하여 전기적 특성이 좋은 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

참 고 문 헌

- (1) Scholta, J., Rohland, B., Trapp, V., 1999, "Investigation on Novel Low-cost Graphite Composite Bipolar Plate," *Journal of Power Sources*, Vol. 84, pp. 231~234.
- (2) Patil, P. G., 1996, "Alternative Fuels in Future Vehicles," *Automotive Engineering*, Vol. 1, No. 1, pp. 39~43.
- (3) Barbir, F., 1998, "Technical Challenges in PEM Fuel Cell Development," *Proceedings of the 12th World Hydrogen Energy Conference Buenos Aires, Argentina*, Vol. 2, No. 1, pp. 1717~1726.
- (4) Blomen, L., and Mugerwa, M. N., 1993, *Fuel Cell Systems*, Plenum Press
- (5) Oh, I. H., 2002, "PEMFC Technique of Vehicle Power," *HYUNDAI Fuel Cell Workshop*, pp. 97~114.
- (6) Kim, H. G., Nah, S. C., Kim, S. C., Kang, Y. W., Yang, G. E., Lee, H. K., and Choi, M. C., 2004, "A Study on the Dynamic Analysis in the Shaft of Turbo-Blower for Fuel Cell," *KSMTE*, Vol. 13, pp. 81~87.
- (7) Kim, H. G., Kang, Y. W. and Yu, G. H., 2003, "A Study on the Vehicle Dynamics Design of Mini-BAJA Driven by Battery," *Journal of the institute for engineering and technology*, Vol. 9, No. 1, pp. 41~48.
- (8) Kim, H. G., Kang Y. W., and Yu, G. H., 2003, "A Study on the Motor Control System Driven by Battery," *Proceedings of the KSMTE Fall Conference 2003*, pp. 195~200.
- (9) Kim, H. G., Kang, Y. W., and Kim, Y. S., 2004, "Fundamental Study on Performance Analysis and Design of Fuel Cell Vehicle," *Proceedings of the KSMTE Spring Conference*, pp. 178~183.
- (10) Laurencelle, F., Chahine, R., Hamelin, J., Agbossou, K., Fournier, M., Bose, T. K., and Laperriere, A., 2001, "Characterization of a Ballard MK5-E Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack," *Fuel Cells*, Vol. 2, No. 1, pp. 66~71.
- (11) Jiang, R. and Chu D., 2001, "Stack Design and Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, Vol. 93, No. 3, pp. 20~102.