

## 첨가제를 이용한 촉매슬러리 조성 안정화 및 열-압착 공정 최적화 통한 PEMFC용 MEA 개발

장현숙\*, 조은애\*<sup>†</sup>

\*한국과학기술연구원 연료전지센터

## Effects of Additives and Hot-Pressing Conditions on the Surface and Performance of MEAs for PEMFCs

HYUNSOOK JANG\*, EUNAE CHO\*<sup>†</sup>

\*Fuel Cell Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1 Hawolgok-dong Sungbuk-gu  
Seoul 136-791 South Korea

### ABSTRACT

Process conditions for MEA fabrications have significant effects on properties and performance of the MEAs for PEMFCs. In this study, effects of additives on the surface properties of the MEA was investigated to improve homogeneity of the coated catalyst layer. Another parameter that affects on characteristics of the MEAs is hot-pressing condition. Hot pressing condition was optimized by using DOE (design of experiment) method.

**KEY WORDS** : PEMFC(고분자 전해질 연료전지), Composition of slurry(슬러리의 조성물), Additive(첨가제), Pressing conditions(열압착 공정)

### 1. 서 론

연료전지(fuel cell)는 전기화학반응에 의해 메탄올, 에탄올, 천연가스와 같은 탄화수소 계열의 물질 내에 함유되어 있는 수소와 산소의 화학 에너지를 직접 전기 에너지로 변환시키는 발전 시스템이다. 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 다른 형태의 연료 전지에 비해 효율이 높고 작동온도가 낮으며 시동 시간이 짧

고 응답특성이 우수해 미래 전기자동차의 동력원으로서 각광 받고 있다<sup>1,2)</sup>. 최근에는 금속분리판이 개발되어 가격을 낮추고 출력밀도를 향상시키는 데 성공하여 PEMFC의 상용화를 촉진시키고 있다.<sup>3,4)</sup>

PEMFC에서 성능을 좌우하는 중요 요소 중 하나는 막-전극 접합체(membrane electrode assembly, MEA)이다<sup>5)</sup>. MEA는 고체 고분자 전해질을 바탕으로 제조된 이온 전도성막(ion conducting membrane)과 이에 의하여 분리된 두 개의 촉매화된 전극들로 구성되는데, 탄소종이 같은 지지층 위에 도포된 탄소 분말이 기체 확산층을 형성하며, 촉매가 담지된

<sup>†</sup>Corresponding author : eacho@kist.re.kr

[ 접수일 : 2010.9.7 수정일 : 2010.10.6 게재확정일 : 2010.10.20 ]

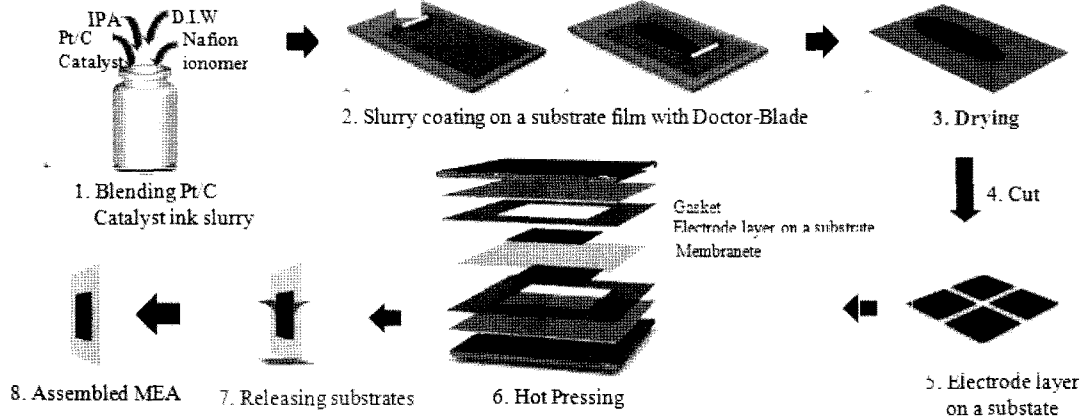


Fig. 1 Process of MEA fabrication.

탄소 분말이 확산층 위에 도포되어 촉매층을 형성한다.

먼저, 촉매층을 substrate 에 코팅한 수 전해질막으로 전사하여 MEA를 제작하는 decal 공정에서 높은 성능을 달성하기 위해서는, 촉매 슬러리 제조와 열압착 [Pressing]공정의 안정화가 달성되어야 한다. 먼저 촉매 슬러리에서는 촉매 및 전도성 ionomer 입자의 용매에 대한 분산이 잘 이루어져야한다. 열압착공정에서는 Pt/C 및 전도성 바인더의 membrane으로의 전사시키는 전사율이 중요하다. 촉매 슬러리의 분산성은 코팅 공정에서 촉매층 분포와 성능에 영향을 주고, 열압착 공정의 변수는 코팅된 기재 위의 촉매층을 membrane으로의 전사율을 결정하게 된다.

본 연구에서는 분산제 첨가를 통한 촉매 슬러리의 분산성과 코팅성 효과를 살펴보고, 열압착공정 변수의 최적화를 통하여 개선된 성능을 갖는 막-전극 접합체를 제공하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 촉매슬러리의 제조

촉매 슬러리는 45wt% Pt/C와 IPA, DIW, nafion ionomer를 이용하여 제조하였으며, additive A 첨

가의 영향을 조사하기 위해 additive A를 첨가하였다. 분산 효과를 증진시키기 위하여 교반장치를 통해 교반하고, 교반 공정, 초음파 처리, homogenizer를 통한 균일화 과정을 거쳐 슬러리의 분산 공정을 진행한다.

## 2.2 전극접합체(MEA)의 제조

### 2.2.1 촉매 슬러리 코팅(Decal 법)

촉매 슬러리 조성물을 기재 상에 도포하는 방법은 예를 들어, 코팅법(spray coating), 스크린 프린팅법(screen printing), 테이프 캐스팅법(tape casting), 붓칠법(brushing) 및 슬롯 다이 캐스팅법(slot die casting)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 방법을 통해 이루어질 수 있다. 본 연구에서는 닥터블레이드를 이용하여 촉매층을 substrate에 코팅한 후 전해질막으로 전사하는 decal 법을 이용하였으며, 촉매 슬러리에 additive를 추가함으로써 나타나는 코팅 및 분산효과를 살펴보았다.

MEA 제조 공정은 Fig. 1과 같다. 전극은 연료극과 공기극 모두 45,6wt% Pt/C(Tanaka사) 촉매로 제조하였고, 전해질은 20wt% nafion 용액과 nafion 112(dupont)의 membrane과 IPA와 물의 혼합용제 및 분산성을 향상 시켜줄 수 있는 첨가제를 혼합하여 촉매 슬러리를 제조하고, 이를 substrate 에 코

팅하여 건조시킨 후, 열압착 공정을 통해 전해질막으로 전사시켜 막-전극접합체(membrane electrode assembly, MEA)를 제조하였다. 기체 확산층(gas diffusion layer, GDL)으로는 탄소 종이(SGL)를 사용하였고 전극 면적은 25cm<sup>2</sup>이다.

2.1의 공정에서 제조된 촉매 슬러리 조성물은 substrate 위에 닥터 블레이드를 통해 일정한 두께로 코팅한다. 이러한 촉매층이 코팅된 층은 건조 후, 필름 위에 코팅된 촉매층을 25cm<sup>2</sup>로 절단한다. 이 코팅된 촉매 슬러리 층을 열 압착(hot-pressing) 공정을 통하여 전해질 막의 양면에 전사하여 막전극 접합체(MEA)를 제조한다.

### 2.2.2 코팅 후 분석

촉매 슬러리의 decal법으로 substrate 위에 코팅된 균일성을 파악하기 위해 SEM을 이용하여 코팅과 건조 공정을 거친 최종 Pt/C와 nafion binder와의 표면 상태를 관찰하였다. 코팅후 건조공정을 거쳐 용제 제거를 통해 발생한 균열(crack)의 크기와 분포를 파악하여 수소이온과 전하이동을 방해하는 dead space를 파악하고 분산성 정도와 첨가제의 효과를 평가해보았다.

### 2.3 열 압착[Pressing] 변수 최적화

2.1과 2.2를 통해 제조된 촉매 코팅층은 열 압착(hot-pressing)과정을 통해 전도성 막에 전사된다. 이때, 촉매의 분포 및 기공 구조가 결정되며, 이에 따라 수소 이온, 전자 및 캐소드 층에서의 생성된 물이 배출되는 경로가 결정된다. 이러한 경로는 연료전지의 성능에 영향을 끼치게 된다.

본 연구에서는 열 압착 공정의 변수인 온도, 압력과 슬러리 제조시 glycerol의 첨가 여부가 막 전극 접합체(MEA) 성능에 끼치는 영향을 DOE(design of experiment)의 실험계획법을 통하여 주요 요인과 방향성을 판단해보고자 했다.

실험은 3가지 변수와 2가지 수준의 실험조건을 L<sub>4</sub><sup>2</sup>의 taguchi matrix를 통하여 full factorial 실험인 2<sup>3</sup>번의 실험을 진행하지 않고 4가지 실험만으로

Table 1 Design of matrix

	Pressure	Temp.	Glycerol
Level 1	4 ton	140℃	○
Level 2	6 ton	120℃	×

↓

	Pressure	Temp.	Glycerol
Ex 1	4 ton	120℃	○
Ex 2	4 ton	140℃	×
Ex 3	6 ton	120℃	×
Ex 4	6 ton	140℃	○

성능에 영향을 줄 수 있는 요인을 추려내고자 하였다. 실험 matrix는 Table 1와 같다.

### 2.4 단위 전지 성능 분석

단위전지는 25cm<sup>2</sup>의 면적을 가진 MEA(membrane electrode assembly)를 바탕으로 진행하고, 운전 온도는 65℃, 반응 가스는 H<sub>2</sub>/Air로 상대습도는 100%로 유지하였다. 단위전지의 activation 시간은 2.5day, 유량은 stoichiometry를 H<sub>2</sub>:Air =1.5: 2로 흘려주어 진행하였다. 측정기기는 CNL에서 제조한 station을 이용하였다.

Ohmic resistance와 charge transfer resistance를 측정하기 위해 solartron FRA로 EIS를 측정하였다. 100% 가습된 H<sub>2</sub>를 anode에 air를 cathode로 공급하였다. 측정 조건은 amplitude ; 5mV, frequency ; 50mHz~10kHz potential ; 0.85V로 하였다.

## 3. 결 과

### 3.1 촉매층 필름 SEM표면 분석

Fig. 2는 첨가제가 첨가된 촉매층 슬러리를 substrate에 decal법으로 코팅하고 충분히 건조시켜 용제를 제거한 후, substrate 위에 코팅된 Pt/C 촉매와 nafion binder의 표면 상태를 SEM으로 측정된 결과이다.

(a)의 첨가제를 첨가한 촉매 슬러리 조성물의 코팅상태가 (b)의 투입하지 않은 슬러리의 코팅상

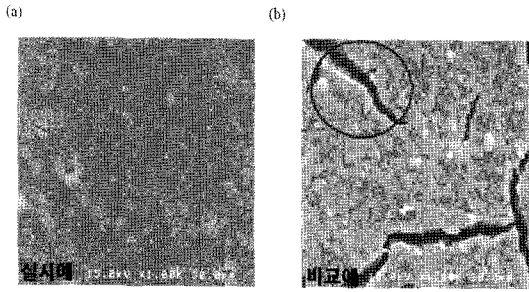


Fig. 2 Surface morphology of the MEAs (a) with and (b) without the additive.

태보다 입자들의 분포가 더 균일하고 크랙과 같은 균열화 현상이 더 적음을 확인할 수 있었다.

따라서 첨가제를 투입함으로써 촉매 슬러리 조성물에 포함된 촉매 및 전도성 바인더 입자의 분산성을 향상시킬 수 있고, 촉매와 전도성 바인더의 빈 부분을 연결해주는 역할을 해줌으로서 건조공정을 거쳐 용제가 제거되어도 그 부분이 dead space로 남아 있지 않게 하여 crack 발생을 방지할 수 있었다.

### 3.2 열 압착 공정 변수 최적화

#### 3.2.1 ANOVA 분석(분산 분석)

첨가제를 투입한 새로운 촉매 조성물이 촉매층 코팅상태를 안정하게 함을 확인함으로써, 이러한 조성을 바탕으로 코팅된 촉매층을 전도성 멤브레인에 전사시키는 열 압착 공정 변수의 최적화 실험을 진행하였다. 막-전극 접합체의 성능이 열 압착 공정 변수에 영향을 받는 경향성을 파악하기 위해 실험계획법을 진행하였고, 이를 위해 변수를 온도와 압력, 슬러리 내의 글리세롤으로 지정하여, 촉매층에서 멤브레인으로서의 촉매 슬러리의 전사율과 전지 성능에 영향이 있는지 그 방향성을 결정하고자 하였다.

Table 2는  $L_42^3$  실험 matrix에 대한 수준과 변수이고, 이에 따른 성능(current density,  $\text{mA}/\text{cm}^2$  @ 0.6V)을 표로 나타낸 것이다. Matrix의 실험 결과의 단위 전지 성능 I-V 성능은 Fig. 3과 같다.

Fig. 3에서의 단위 전지 성능 결과를 바탕으로,

Table 2 Matrix of DOE

	Pressure (ton)	Temp. (°C)	Glycerol	$i@0.6V$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
DOE 1	4	120	○	610
DOE 2	4	140	×	705
DOE 3	6	120	×	710
DOE 4	6	140	○	780

minitab program을 이용하여 ANOVA 및 main effect plot 분석을 진행하여, 단위 전지의 성능에 영향을 줄 수 있는 주요 요인을 분석하였다.

이를 통해 단위성능(current density,  $\text{mA}/\text{cm}^2$  @ 0.8, 0.6, 0.4V)과 촉매 코팅량, 촉매 전사율 간의 상관관계 분석을 통하여 decal 공정에서의 단위 전지 성능에 영향을 끼칠 수 있는 key point를 확인할 수 있었다.

먼저, Table 3과 Fig. 4에서 본 current density,  $\text{mA}/\text{cm}^2@0.6V$ 의 결과에 주요한 영향을 주는 요인을 살펴볼 수 있다.

ANOVA(analysis of variance: 분산분석) 분석에서 Y의 결과에 영향을 줄 수 있는 열 압착 공정의 X(종속변수)의 우선 순서와 방향성을 SS(sum of sequence)의 크기와 main effect plot으로 확인할

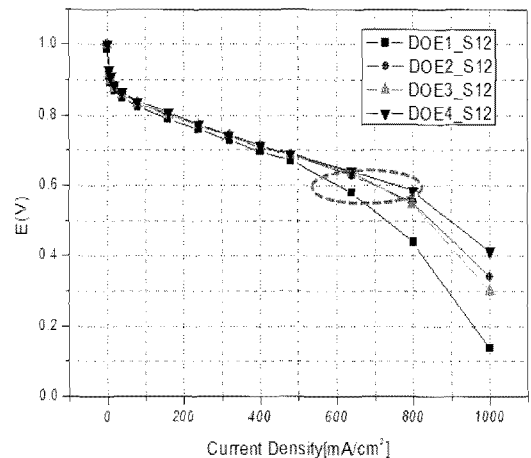


Fig. 3 I-V curves for the MEAs;  $T_c = 65^\circ\text{C}$ ,  $\text{SR}(\text{H}_2/\text{air}) = 15/2.0$ ,  $\text{RH}(\text{H}_2/\text{air}) = 100/100\%$ .

Table 3 Anova analysis of DOE; analysis of variance for 0.6 V

Source	DF	Seq SS	Adj SS
Pressure	1	7656.3	7656.3
Temp	1	6806.2	6806.2
Glycerol	1	156.2	156.2
Error	0	0.0	0.0
Total	3	14618.7	

수 있다. I-V curve의 바탕으로 막 전극 집합체 (MEA) 성능에 영향을 주는 순서는 압력>온도>> 글리세롤이고, 이에 대한 방향성으로 140°C, 6ton, glycerol 투입하지 않는 조건이 막-전극 집합체 성능을 더욱 향상시킴을 확인할 수 있었다.

그러나 글리세롤 투입여부는 온도나 압력에 비해 SS가 156.2로 상대적으로 압력과 온도의 7656, 6806 값에 비해 워낙 적은 값을 가지고 있고, 주요 요인 효과 분석 그래프에서도 그 폭이 온도나 압력에 미미함을 볼 수 있으므로, 글리세롤 여부가 직접적으로 막전극 집합체의 성능향상에 기여를 한다고 보기에 어려운 면이 있다. 이는 글리세롤 외의 다른 요소들이, 예를 들어 운전조건이나 코팅 공정 변수들이 글리세롤 투입여부보다 더 큰 영향을 줄 수 있기 때문에 글리세롤의 투입은 막 전극 집합체에 직

Table 4 Correlation of Y value

$ r  \geq 0.9$	Strong correlation
$ r  \geq 0.7$	Normal correlation
$ r  \geq 0.5$	Weak correlation

접적으로 큰 영향을 준다고 볼 수 없었다.

### 3.2.2 상관성 분석

열 압착 공정의 변수인 온도, 압력, 글리세롤 투입 여부가 막-전극 집합체에 영향을 끼치는 원인을 살펴보기 위하여 막-전극 집합체의 성능 외 최종 전도성 멤브레인으로 전사된 촉매 로딩양, 필름 층에서 전도성 멤브레인으로서의 촉매 전사율의 상관성을 minitab으로 분석해보았다. 상관계수의 값에 따라 상관성 정도를 알아 볼 수 있고, 차기 실험 변수로 고려해야 할 정보를 얻을 수 있었다. 상관계수,  $|r|$ 의 값에 따른 상관성은 Table 4와 같고, 상관성 관계 분석 결과, Table 5와 같다.

이를 해석해보면, cathode catalyst loading양과 성능(current density, mA/cm<sup>2</sup>@ 0.4V, 0.6V, 0.8V)은  $|r| \geq 0.7$ 로서 상관성을 가지고 있으며, 이 cathode catalyst loading양과 조작변수 pressure, temperature의 변수의 상관성에서는 온도와 높은 상관관계 ( $|r| \geq 0.9$ )를 가지고 있음을 확인해 볼 수 있었다. 또한 anode catalyst loading에 있어서도,  $|r| \geq 0.7$  이상의 값을 지니고 있어 상관성이 있음을 알 수 있었다. 이외의 필름층에서 전도성 멤브레인으로서의 촉매 전사율과 열 압착공정 변수와의 상관관계를 보면, cathode/anode catalyst transfer yield가 모두 temperature와는  $|r| \geq 0.7$  상관성이 있음을 확인할 수 있었지만, pressure와는  $|r| \leq 0.5$ 으로 상대적으로 관계성이 적은 것으로 확인할 수 있었다. 또한, transfer yield  $|r|$  계수의 편차가 cathode/anode가 적지 않음을 확인하여, anode/cathode의 멤브레인에 촉매 층을 전사하는 공정에서 비슷한 로딩양을 옮기도록 하는 일관성 확보의 문제가 있음을 확인하였다. 따라서 현재 실험에서는 고려되지 않은 다른 변수가 일관성 확보와 catalyst

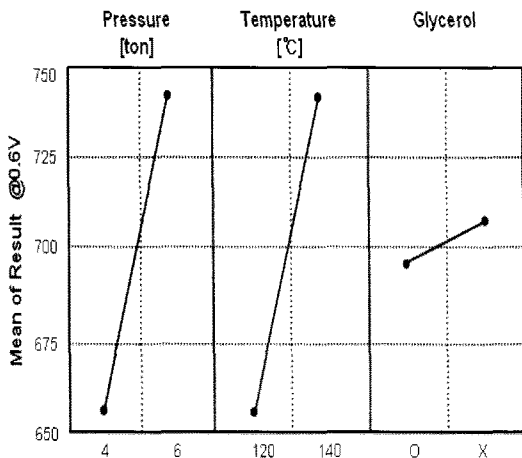


Fig. 4 Main effect of plot for the cell performance measured at 0.6V.

Table 5 Correlations: Pressure, Temperature, Current density @ 0.8, 0.6, and 0.4, cathode Pt loading, cathode transfer yield, anode Pt loading

	Pressure	Temp.	i@0.8V	i@0.6V	i@0.4V	Ca.Pt loading	Ca.trasfer yield	An.Pt loading
Temp.	0 1							
0.08V	0.705 0.295	0.705 0.295						
0.6V	0.724 0.276	0.682 0.318	0.999 0.001					
0.4V	0.56 0.44	0.821 0.179	0.982 0.018	0.977 0.023				
Ca.Pt loading	0.316 0.684	0.947 0.053	0.895 0.105	0.881 0.119	0.961 0.039			
Ca.trasfer yield	-0.121 0.879	0.817 0.183	0.535 0.465	0.528 0.472	0.666 0.334	0.771 0.229		
An.Pt loading	0.638 0.362	0.71 0.29	0.973 0.027	0.977 0.023	0.973 0.027	0.892 0.108	0.671 0.329	
An.trasfer yield	0.453 0.547	0.818 0.182	0.923 0.077	0.922 0.078	0.965 0.035	0.94 0.06	0.814 0.186	0.975 0.025

Cell content: person correlation  
p-value

loading양에 영향을 줄 수 있음을 생각할 수 있었고, 차후 실험에는 이를 고려한 실험을 고려하고자 한다.

### 3.3 전기 저항 분석

3.2에서 열 압착 공정의 변수가 막-전극 집합체의 성능과 촉매 로딩양과 코팅층에서 전도성 멤브레인으로의 전사율에 영향을 주는 정도와 이들의 상관성을 살펴보았다. 실질적으로 슬러리에 투입된 글리세롤은 ANOVA분석과 main effect plot에서 나왔다시피, 투입여부가 막-전극 집합체 성능향상에 크게 기여하지 않음을 확인할 수 있었지만, 추가적으로 이를 전기 저항분석을 통한 결과, 글리세롤이 전자 전달 저항(charge transfer resistance)에서는 온도와 함께 글리세롤이 전자 전달 저항에 영향을 끼침을 확인하였다.

Fig. 5의 nyquist plot으로부터 ohmic 저항과 전하 전달저항을 구하여<sup>6)</sup> Table 6에 정리하였다. 이로부터 main effect를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6의 minitab을 통해 본 전자 전달 저항 main effect plot을 분석 해본 결과, 온도>글리세롤 투

입>압력의 순으로 전자 전달 저항을 증가시키는 우선순위를 알 수 있다.

따라서, 글리세롤이 직접적인 막전극 집합체의 성능향상에 크게 기여함을 3.2.1에서 볼 수는 없었지만 전자 전달 저항 부분에서는 저항을 줄여줄 수 있음을 확인하였다. 이는 촉매슬러리에 글리세롤을

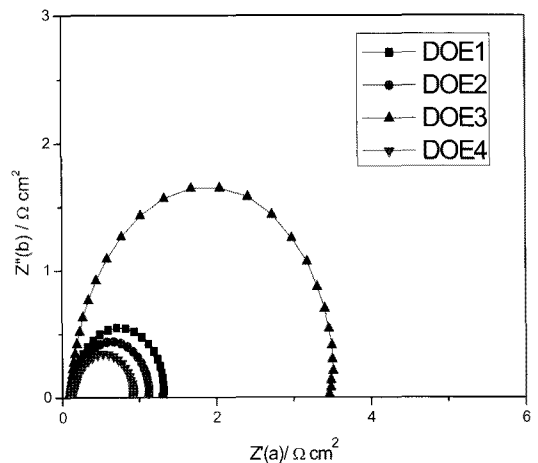


Fig. 5 Nyquist plots for the MEAs prepared based on DOE.

Table 6 Ohmic and charge transfer resistance obtained from the data in Fig. 5

	Ohmic resistance	Charge transfer resistance
DOE 1	0.11	1.19
DOE 2	0.12	0.99
DOE 3	0.09	3.37
DOE 4	0.11	0.81

투입함으로써 decal 공정을 거친 막 전극 접합체가 최종적으로 안정한 기공구조를 이루는데 도움을 줄 수 있음을 확인한 것이기도 하다. 비록 직접적인 성능 향상에 영향을 준다는 결과가 아니었지만 결과에 방해하지 않는 범위 하에서 전자 전달저항을 감소시킬 수 있는 적정 범위의 함량 조절 및 표면 분석을 차후 진행해야 함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 막 전극 접합체를 제조하는데 있어, 기본 촉매 슬러리 조성에 첨가제를 투입함으로써 촉매 슬러리의 분산성 향상과 코팅된 필름위의 촉매층의 균일화를 달성할 수 있었다.

촉매층 전사 이후의 열 압착 공정 변수의 실험계획법(L<sub>4</sub>2<sup>3</sup>) 실험 및 분석 결과, 막 전극 접합체의 성능에는 열 압착 공정에서 압력과 온도가 큰 영향을

미치고 있으며, 주어진 조건에서는 140°C, 6ton의 조건이 막전극 접합체의 성능 향상에 기여하는 것으로 나타났다. 이에 비해, 슬러리에 글리세롤을 투입하는 것은 직접적인 막전극 접합체의 성능향상에 크게 기여한다고 볼 수는 없었지만, charge transfer resistance를 감소시켰다. 또한 열 압착 공정 변수와 멤브레인으로의 촉매 로딩양, 전사율, 성능간의 상관관계를 비교 해본 결과, 막 전극 접합체의 성능 (current density, mA/cm<sup>2</sup>)은 필름 코팅 층으로부터 전도성 멤브레인으로의 촉매 로딩양(Pt mg/cm<sup>2</sup>)과 상관관계가 높았고 (|r| ≥ 0.9), 이러한 로딩양을 많이 전사하기 위해서는 압력보다는 온도와 상관관계가 높았다 (|r| ≥ 0.7). 또한 촉매 로딩양을 결정하는, 필름을 제거한 후 멤브레인으로 전달되는 촉매 전사율도 온도와 상관관계를 나타냈으나 (|r| ≥ 0.7), 양/음극간의 일관성이 낮아 온도, 압력 외 이 실험 변수에서 고려되지 않은 변수의 영향이 있는 것으로 사료된다.

#### 후 기

본 논문은 한국학술진흥재단의 국제공동연구지원사업 (신진인력방문연구) 의 지원으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa, "Fuel Cell Systems", Plenum Press, New York, 1993, p. 16.
- 2) K. Kordesch and G. Simader, "Fuel Cells and Their Applications", VCH, Weinheim, Germany, 1996, p. 10.
- 3) 전의식, 조은애, 하홍용, 홍성안, 오인환, 강성균, 한국 수소 및 신에너지 학회 논문집, Vol. 15, No. 1, 2004, pp. 39-45.
- 4) 조은애, 한국 수소 및 신에너지 학회 논문집, Vol.14, No.4, 2003, pp. 291-297.
- 5) M. Prasanna, E.A. Cho, T.-H. Lim, I.-H. Oh, Electrochimica Acta, 2008, pp. 5434-5441.
- 6) T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc. 143, 1996, p. 587.

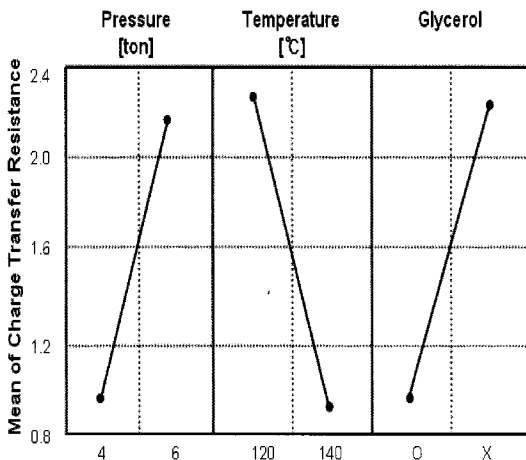


Fig. 6 Main effect plot for charge transfer resistance.