

데칼법을 이용한 연속 제조 공정에서의 고분자 전해질 연료전지용 전극 개발

임성대*, 박석희, 윤영기, 양태현**, 김창수

Development of a MEA Made by Decal Method in PEM Fuel Cells

Sung-Dae Yim*, Seok-Hee Park, Young-Gi Yoon, Tae-Hyun Yang** and Chang-Soo Kim

Abstract

Membrane electrode assemblies (MEAs) for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) have been extensively studied to improve their initial performance as well as their durability and to facilitate the commercialization of fuel cell technology. To improve the MEA performance, particularly at low Pt loadings, many approaches have been made. In the present study, MEA performance improvement was performed by adding TiO₂ particles into the catalyst layer of MEA. Most of previous studies have focused on the MEA performance enhancement under low humidity conditions by adding metal oxides into the catalyst layer mainly due to the water keeping ability of those metal oxides particles such as Al₂O₃, SiO₂ and zeolites. However, this study mainly focused on the improvement of MEA performance under fully humidified normal conditions. In this study, the MEA was prepared by decal method aiming for a continuous MEA fabrication process. The decal process can make very thin and uniform catalyst layer on the surface of electrolyte membrane resulting in very low interfacial resistance between catalyst layer and the membrane surface and uniform electrode structure in the MEA. It was found that the addition of TiO₂ particles into the catalyst layer made by decal method can minimize water flooding in the catalyst layer, resulting in the improvement of MEA performance.

Key words

Fuel cell(연료전지), PEMFC(고분자전해질 연료전지), MEA(막전극접합체), Decal method(데칼공정), Electrode(전극)

(접수일 2010. 3. 11, 수정일 2010. 4. 5, 게재확정일 2010. 4. 5)

* 한국에너지기술연구원 연료전지연구단

■ E-mail : jimmyim@kier.re.kr ■ Tel : (042)860-3548 ■ Fax : (042)860-3104

** 한국에너지기술연구원 연료전지연구단

■ E-mail : thyang@kier.re.kr ■ Tel : (042)860-3572 ■ Fax : (042)860-3104

1. 서론

전 세계적으로 석유 자원 고갈, 고유가, 지구 온난화를 비롯한 환경 문제 등 미래 사회에 대한 끊임없는 경고로 인하여 미래 대체 에너지에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 특히, 최근

에는 그린에너지, 녹색 성장이라는 정부 비전을 바탕으로 청정 에너지에 대한 요구가 더욱 커지고 있으며 이러한 차세대 에너지 대안의 하나로써 연료전지 또한 지속적으로 연구되어지고 있다. 연료전지는 수소와 산소의 반응에 의하여 전기 에너지를 생산하며 부산물로는 물만이 발생된다는 매우 간단하면서도 친

환경적인 메카니즘을 바탕으로 미래 에너지원으로써 지난 수십년간 전 세계적으로 매우 활발히 연구가 진행되어 왔으며 그에 따라 기술 또한 괄목할 만한 성장을 보였다. 하지만 연료전지 기술이 본격적으로 각 분야에서 시장에 진입하기 위해서는 여전히 경제성 및 내구성 확보 측면이 걸림돌이 되고 있다. 미국 DOE 기준으로 자동차용 연료전지의 경우 2015년까지 kW당 30불 미만의 경제성 확보와 5000시간 이상의 내구성 확보를 목표로 하고 있으며, 가정용 연료전지 또한 kW당 750불 미만, 40,000시간의 내구성을 목표로 하고 있다. 이러한 목표를 현실적으로 만족시키기 위해서는 연료전지를 구성하는 기본 재료 측면에서 혁신적인 기술 발전이 요구되며, 이러한 관점에서 연료전지의 핵심 부품 중 하나인 막전극접합체(MEA)의 기술 개발은 연료전지의 성능, 내구성 및 경제성 확보 측면에서 매우 중요하다. 실제로 MEA의 전극촉매로 사용되는 백금은 연료전지 스택의 절반 이상의 가격을 차지하고 있으며 시스템 측면에서도 전체 시스템의 30%가 MEA에서 비롯되고 있다⁽¹⁾.

이러한 연료전지용 MEA에 대한 연구는 성능 향상으로 인한 전극 촉매의 핵심 금속인 백금의 사용량 저감 및 촉매의 수명 확보 기술에 집중되고 있다. 백금 사용량 저감을 위해서는 백금을 대체할 수 있는 비백금계 금속 개발, 백금 합금을 통한 백금 사용량 저감 및 전극 구조 개선을 통한 백금 이용률 향상 등의 방향으로 연구가 진행되고 있으며, 내구성 확보 측면에서는 촉매의 주요 성능 저하가 지지체로 주로 사용되는 탄소의 부식에 의한 것으로 보고되고 있어 내부식성 지지체 개발에 관심이 집중되고 있다. 하지만 실제적인 측면에서 바라본다면 비백금계 촉매의 개발은 쉽지 않은 것이 현실이며 어쩌면 영원한 숙제로 남을 수도 있다. 그리고, 연료전지의 경우 전극 촉매는 MEA에서 그 역할을 하고 있으며 촉매 개발은 이러한 MEA의 구조적인 측면을 고려하여 수행되어야 한다. 따라서, MEA의 구조 최적화를 통한 백금 사용량 저감이 실제 MEA 개발을 위해서는 현실적인 접근이 될 수 있으며 또한 이러한 MEA의 대량 생산을 위해서는 양산을 고려한 MEA 제조 공정 개발이 필요하다. 기존의 MEA 관련 연구들은 전극 구조 측면보다는 전극을 구성하는 촉매 및 전해질 막과 같은 부품의 물성에 관하여 많은 노력들이 있어 왔으며 제조 공정 또한 양산화에는 다소 적용이 어려운 브러싱 혹은 스프레이 공정을 기반으로 연구가 진행되어왔다.

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지용 MEA 개발을 위하여 연속 제조 공정에서의 전극 구조 최적화를 수행하였으며 이를 위하여 TiO_2 와 같은 금속산화물을 데칼공정에 의하

여 제조된 촉매층에 첨가함으로써 물제어 측면에서 유리하고 결과적으로 우수한 성능의 MEA 개발을 수행하였다. 특히, 데칼 공정에서 제조되는 치밀한 촉매층에 TiO_2 입자를 첨가함으로써 얻을 수 있는 촉매층의 물성 및 성능 특성에 주안점을 두고 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

2.1 MEA 제조 공정

연료전지용 MEA 제조는 크게 전극촉매 및 이오노머를 포함하는 슬러리 제조 공정, 준비된 슬러리를 얇은 전해질막에 도포하는 전극 형성 공정 및 최종적으로 7-layer MEA와 같이 MEA를 제폭화하는 단계로 나누어 질 수 있다. MEA를 양산화하기 위해서는 이들 공정 중 전해질막에 전극을 형성하는 공정의 연속 공정화가 되어야 하며 이를 위해서는 기존의 다양한 제조 공정 중에 극히 제한된 방법만이 적용 가능하다. 본 연구에서는 Fig. 1에서와 같은 공정을 거쳐 MEA를 제조하였다.

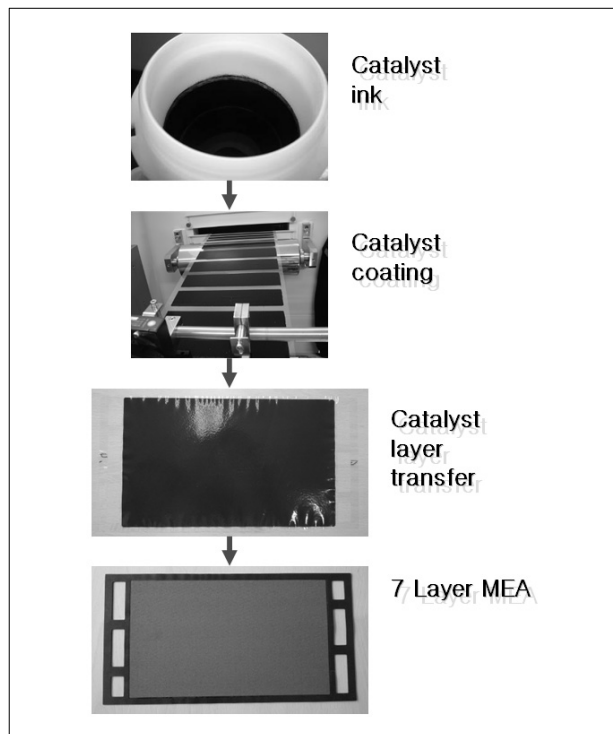


Fig. 1 MEA manufacturing process.

탄소에 백금이 담지된 전극촉매, 나피온 이오노머 현탁액 및 용매를 사용하여 이를 충분히 혼합하는 촉매 슬러리 제조 공정을 거친 후에 촉매 슬러리 도포는 닥터 블레이드 방식을 적용하여 roll-to-roll 연속공정으로 이형 필름 상에 슬러리를 박막코팅하여 최종적으로 약 10um 두께의 촉매층을 형성하였다. 이렇게 전극촉매가 코팅된 이형필름은 약 130-150°C의 고온 및 수백기압의 고압에서 수소이온 전도성 막으로 촉매층만을 전사하는 전사공정을 거치게 된다^(2,3). 이 공정을 거치면 수소이온 전도성 고분자막 사이에 얇은 전극촉매층이 형성된 3-layer MEA가 되며 이 MEA에 기체확산층, 보호필름, 가스켓 등을 형성하면 최종적인 제품으로 완성된다. 이렇게 제조된 MEA는 후에 연료전지용 분리판 사이에 적층됨으로써 연료전지용 스택의 성능을 좌우하는 중요 부품으로 사용되어 진다.

2.2 MEA 성능평가

2.2.1 단위전지 성능평가

단위 셀은 본 연구팀에서 자체 제작한 단위 셀 치구를 사용하여 성능을 측정하였다. 활성면적은 25cm² 이며 가스의 흐름은 co-flow 방식을 사용하였다. 장기간의 시간 동안 성능을 측정하는 동안 체결압이 감소하여 성능이 감소하는 것을 막기 위해 단위전지 치구에는 코일 스프링을 사용하여 일정면압 (10bar) 이 항상 유지 되도록 하였다. 이러한 스프링을 사용한 체결압 유지 방식은 일반적으로 사용하는 나사의 토크를 이용한 방식보다 체결압을 일정하게 조절하는 데 훨씬 효과적이므로 더 안정적으로 재현성 있는 성능을 얻을 수 있는 장점이 있다.

단위 셀 운전은 Table 1과 같은 조건에서 전류를 변화시키며 정전류 모드에서 각 전압의 변화를 기록하였다. 셀의 활성면적이 25cm²로 작기 때문에 약간의 가습수 응축이 발생하여 셀이 저가습 상태로 되는 것을 방지하기 위해 가습기의 온도와 라인의 온도를 셀의 온도보다 각각 5°C 및 10°C 높게 유지하였다.

Table 1. Single cell operating condition

	Anode	Cathode
Cell Temp. (°C)	75	75
Humidifier Temp. (°C)	80	80
Line Temp. (°C)	85	85
Gas utilization (%)	70	40

2.2.2 MEA 특성 분석

MEA를 구성하는 전극 촉매층의 구조적 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경, BET 질소흡착법 및 X-ray 회절 분석을 시행하였다. 제조 조건에 따른 MEA의 전극 구조 변화를 측정하기 위해 기본적인 성능 측정 및 ac-impedance 측정을 수행하였다.

3. 실험 결과

3.1 MEA의 물리화학적 특성 분석

MEA의 성능 향상은 기본적으로 전극 구조적 측면에서의 접근이 가장 현실적이다. 본 연구에서는 MEA 구조적 측면에서의 접근을 위하여 TiO₂와 같은 금속산화물 첨가 영향을 관찰하였다. Table 2에서와 같이 TiO₂ 함량을 달리하는 5종류의 전극촉매 슬러리를 제조하여 MEA를 준비하였다. 기본적으로 이오노머 함량은 30%로 유지하였으며 TiO₂첨가가 많아짐에 비례하여 이오노머 함량 또한 증가시켰다. 슬러리 코팅 두께를 일정하게 유지하였으므로 백금 담지량은 TiO₂첨가가 많아짐에 따라 다소 감소하는 경향을 보였으며 대략 0.3mg/cm² 전후로 유지되었다. 본 연구에서 사용된 TiO₂는 마이크로기공을 다량 함유하고 있어 표면적이 넓은 것이 특징이며 대부분 아나타제 구조를 지니고 있다. 전극촉매로 사용한 Pt/C 및 TiO₂에 대한 BET 기공분포도를 Fig. 2 및 Fig. 3에 도시하였다. TiO₂의 경우 5nm 미만에서 상대적으로 다수의 기공이 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 4에서는 TiO₂가 첨가된 MEA들의 SEM 이미지를 보여준다. 모두 MEA 단면을 측정한 결과들로서 촉매층 두께는

Table 2. MEA with different TiO₂ contents

MEA	Content (mg/cm ²)					
	Pt		Ionomer		TiO ₂	
	AN	CA	AN	CA	AN	CA
Pt/C-Ti-0	0.33	0.34	0.36	0.37	0	0
Pt/C-Ti-10	0.33	0.36	0.39	0.43	0.08	0.09
Pt/C-Ti-20	0.30	0.33	0.39	0.42	0.15	0.16
Pt/C-Ti-30	0.28	0.28	0.39	0.39	0.21	0.21
Pt/C-Ti-40	0.24	0.26	0.36	0.38	0.24	0.26

대략 8-9 μm 정도였으며 TiO_2 의 첨가량 정도에 따른 전극 구조의 차이는 관찰되지 않았다. 단지 탄소의 1차 입자 및 2차 입자들이 매우 균일하게 배열되어 있으며 이러한 입자들 사이에 TiO_2 가 존재하는 것으로 판단되었다. 또한 촉매층과 전해질 사이의 계면이 매우 균일한 접촉을 하고 있으며 촉매층 내부의 구조는 30nm 전후의 탄소 1차 입자들이 일정한 기공을 가지고 2차 입자를 형성하고 있으며 나피온의 접촉에 의하여 다소 거친 표면을 보여주고 있다. TiO_2 의 형상은 파악할 수 없었으며 단지 탄소 1차 입자 사이 혹은 탄소 다발로 이루어진 2차 입자 사이에 형성되는 기공에 주로 TiO_2 입자들이 존재할 것으로 파악되었다.

Fig. 5의 XRD 분석에서는 TiO_2 첨가에 따른 TiO_2 특성 피크들이 커짐을 관찰할 수 있으며 이를 바탕으로 TiO_2 의 존재를 파악할 수 있다.

Fig. 6은 촉매층의 표면 특성을 확인하기 위한 물 접촉각

결과이다. TiO_2 가 첨가됨에 따라 MEA의 물에 대한 표면 특성이 달라질 것으로 예상되었지만^(4,5) 실제 물의 접촉각 테스트에 의하면 미세한 차이가 있긴 하지만 거의 변화가 없는 것으로 보이며 이는 TiO_2 미세 입자들이 탄소 구조의 메조 기공

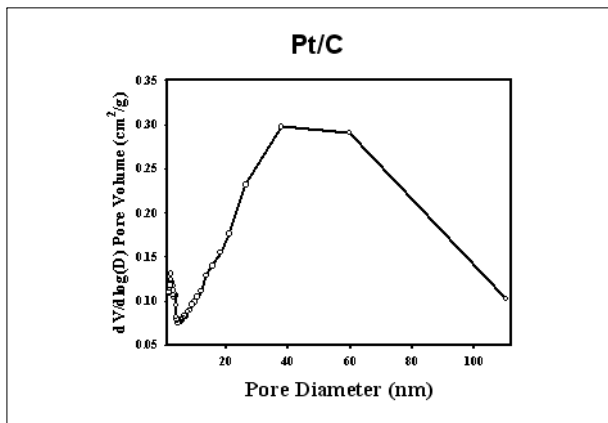


Fig. 2 Pore size distribution of Pt/C powder.

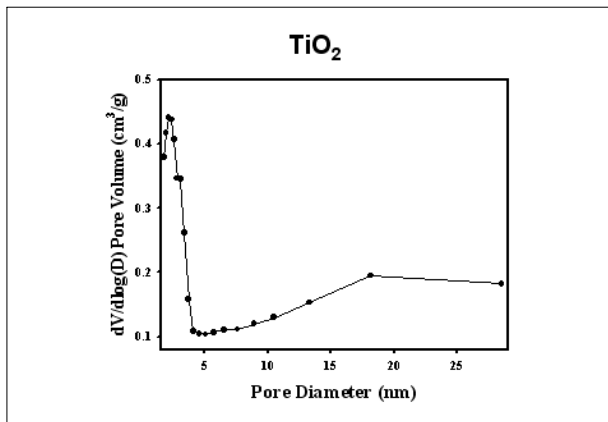


Fig. 3 Pore size distribution of TiO_2 powder.

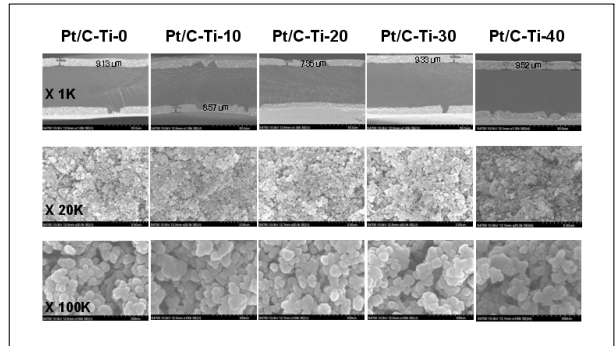


Fig. 4 Cross-sectional SEM Images of MEA.

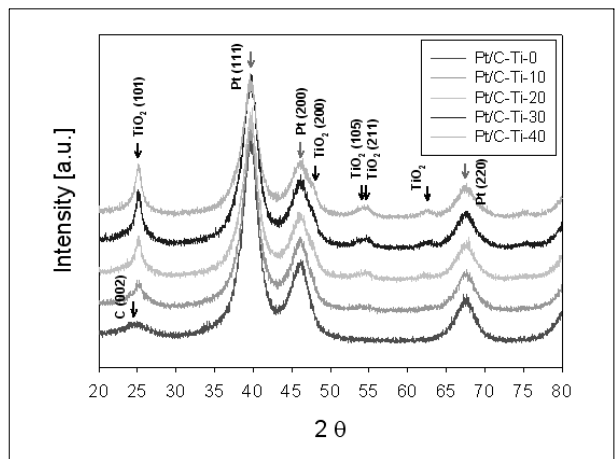


Fig. 5 XRD patterns of MEA.

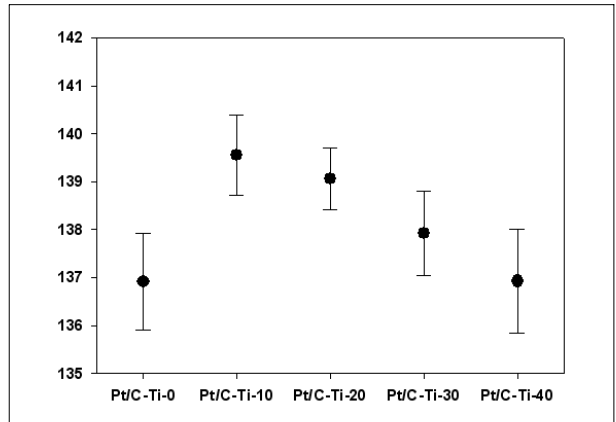


Fig. 6 Water contact angle measurement of MEA.

속에 존재함에 따라서 실제 MEA 표면특성 변화에 영향을 주지는 못하는 것으로 생각된다.

3.2 MEA의 전기화학적 특성 분석

Figs. 7 및 8에서는 실제 이렇게 제조된 TiO₂가 첨가된 MEA의 I-V 특성 결과를 보여준다. TiO₂가 소량 첨가되었을 때는 그다지 뚜렷한 차이가 보이지 않았지만 무게비로 대략 23% 첨가된 경우에는 뚜렷한 성능 향상을 관찰할 수 있다. 하지만 그 이상의 TiO₂ 첨가에서는 오히려 성능이 감소하게 된다. 이러한 TiO₂ 영향은 특히 600mA/cm² 이상의 고전류 밀도 영역에서 확연히 드러나며 이는 연료전지 반응에서 발생하는 물제어와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단되며 이러

한 물제어 정도가 MEA에서 전기화학 반응이 일어나는 동안 확산저항을 완화시키는 것으로 생각된다.

실제로 임피던스 분석 결과를 살펴보면 특히 고전류밀도에서 성능에 비례한 확산저항 경향을 관찰할 수 있다. 저 전류 밀도에서는 TiO₂ 함량에 상관없이 접촉저항은 거의 일정하며 반응 저항을 의미하는 반원의 직경크기 또한 별 차이가 없는 모습을 보여준다. 반면에 고전류밀도에서는 접촉저항은 차이가 없지만 반응저항에서는 Pt/C-Ti-30 촉매의 경우 가장 작은 값을 보여주며 그 외 촉매들의 경우에는 특히 저주파 영역의 확산 저항으로 알려져 있는⁽⁶⁻⁸⁾ 부분에서 저항 값이 크게 나타남을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지용 막전극 접합체 개발을 수행하였다. 데칼 방식의 연속 제조공정에서 제조된 MEA는 9um 내외의 매우 얇고 균일한 촉매층을 형성하였으며, 이러한 촉매층에 고다공성의 TiO₂ 파우더를 첨가하게되

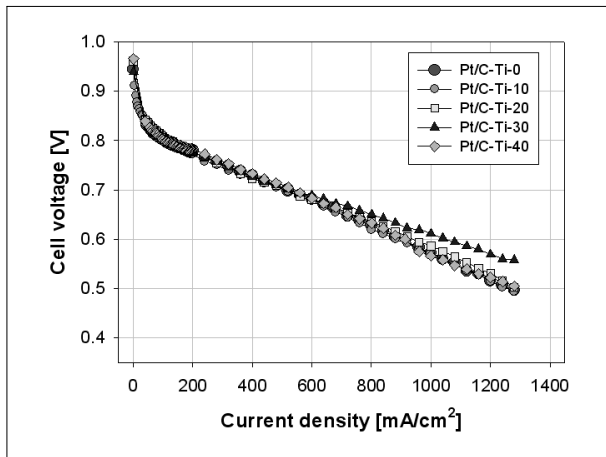


Fig. 7 I-V characteristics of MEA.

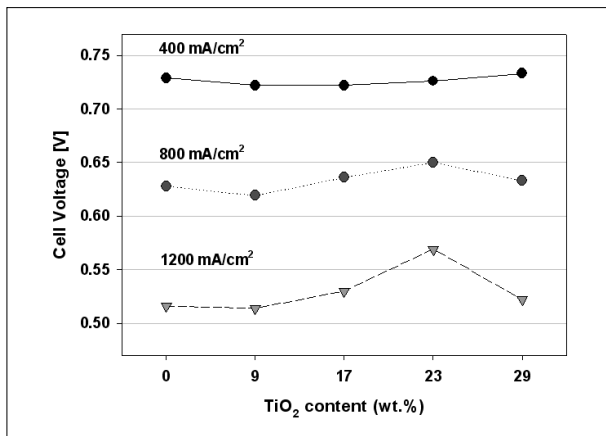


Fig. 8 MEA performance with TiO₂ content.

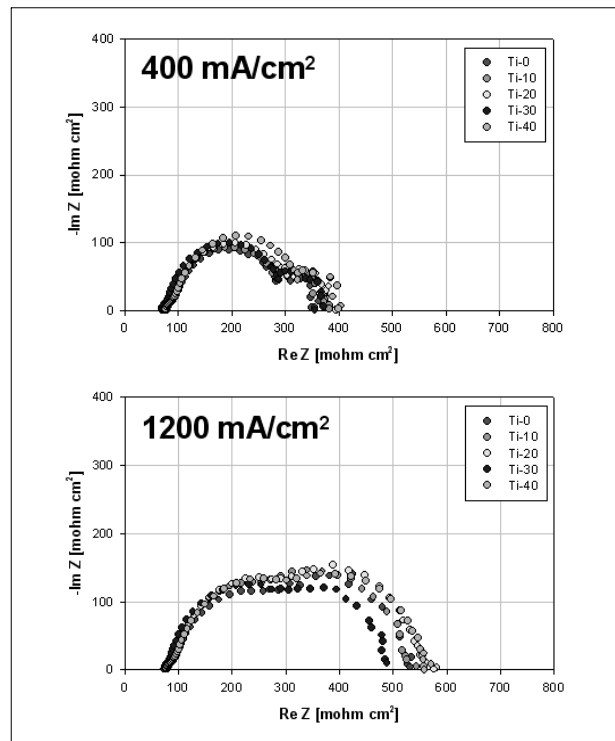


Fig. 9 Impedance spectra of MEA.

면 촉매층의 기공율 증가 및 물제어 능력 향상으로 인하여 반응기체의 물질전달이 향상되며 그 결과 고 전류밀도 영역에서 MEA 전극의 성능이 향상되었다. TiO_2 담지량 23% 부근에서 최적의 MEA 성능을 보였으며 이러한 TiO_2 의 첨가로 인하여 $1200\text{mA}/\text{cm}^2$ 기준으로 약 0.05V의 셀 전압 향상이 관찰되었다. 또한 백금 담지량 측면에서도 최적의 MEA의 경우 $0.28\text{mg}/\text{cm}^2$ 로서 TiO_2 가 첨가되지 않은 MEA의 $0.34\text{mg}/\text{cm}^2$ 에 비하여 낮은 백금 담지량에서도 높은 성능을 피할 수 있었다. 이상의 본 연구 결과는 연료전지의 핵심 부품인 MEA의 성능 및 경제성 절감에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 한국에너지기술연구원 주요사업 및 지식경제부 신재생에너지기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Garland, N. N., presented at "2008 DOE Hydrogen Program", 2008.
- [2] Xie, J., More, K. L., Zawodzinski, T. A., Smith, W. H., J. Electrochem. Soc., Vol. 151, p. A1841, 2004.
- [3] Xie, J., Garzon, F., Zawodzinski, T. A., Smith, W. H., J. Electrochem. Soc., Vol. 151, p. A1084, 2004.
- [4] Chao, W.-K., Lee, C.-M., Tsai, D.-C., Chou, C.-C., Hsueh, K.-L., Shieu, F.-S., J. Power Sources, Vol. 185, p. 136, 2008.
- [5] Jung, U. H., Park, K. T., Park, E. H., Kim, S. H., J. Power Sources, Vol. 159, p. 159, 2006.
- [6] Yuan, X., Wang, H., Sun, J. C., Zhang, J., Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 32, p. 4365, 2007.
- [7] Springer, T. E., Zawodzinski, T. A., Wilson, M. S., Gottesfeld, S., J. Electrochem. Soc., Vol. 143, p. 587, 1996.
- [8] Ciureanu, M., Roberge, R., J. Phys. Chem. B, Vol. 105, p. 3531, 2001.

임 성 대



1996년 연세대학교 화학공학 학사
1998년 포항공과대학교 화학공학 석사
2001년 포항공과대학교 화학공학 박사

현재 한국에너지기술연구원 선임연구원
(E-mail : jimmyim@kier.re.kr)

박 석 희



1989년 서울대학교 식품공학 학사
1993년 서울대학교 화학공학 학사
1995년 서울대학교 화학공학 석사

현재 한국에너지기술연구원 선임연구원
(E-mail : skipark@kier.re.kr)

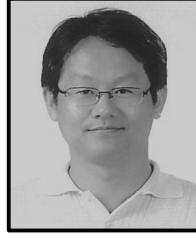
윤 영 기



1989년 연세대학교 요업공학 학사
1991년 한국과학기술원 재료공학 석사
1995년 한국과학기술원 재료공학 박사

현재 한국에너지기술연구원 책임연구원
(E-mail : yoonyg@kier.re.kr)

양 태 현



1990년 한국과학기술원 전자재료공학 학사
1992년 한국과학기술원 재료공학 석사
1996년 한국과학기술원 재료공학 박사

현재 한국에너지기술연구원 책임연구원
(E-mail : thyang@kier.re.kr)

김 창 수



1977년 연세대학교 요업공학 학사
1980년 연세대학교 요업공학 석사
1994년 한국과학기술원 재료공학 박사

현재 한국에너지기술연구원 책임연구원
(E-mail : cskim@kier.re.kr)