

데칼 공정을 적용한 고성능 MEA 개발

이기섭^{*,†}, 이재승^{*}, 권낙현^{*}, 황인철^{*}

*현대자동차

Development of High Performance MEA by Decal Method for PEM Fuel Cell

KISUB LEE^{*,†}, JAESEUNG LEE^{*}, NAKHYUN KWON^{*}, INCHUL HWANG^{*}

*Hyundai Motor Company, 104 Mabuk-dong, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 446-912, Korea

ABSTRACT

This study has focused on the development of high performance membrane-electrode assemblies (MEAs) fabricated by decal method for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). To study the effect of ionomer contents on performance, we fabricated MEAs with several electrodes which were prepared by varying the quantity of ionomer from 20 wt.% to 45 wt.% in catalyst layer. The MEA performance was obtained through single cell test. The MEA prepared from electrode with 25wt.% of ionomer showed the best performance. We evaluated the surface area and pore volume of electrode with BET. We found that the surface area and pore volume in electrode decreased rapidly at the electrode with 40wt.% of ionomer in catalyst layer. MEA was fabricated by roll laminator machine and the roll laminating conditions for the preparation of MEA, such as laminating press, temperature and speed, were optimized. The MEA performance is not affected by laminating temperature and speed, but roll laminating press have a great effect on MEA performance.

KEY WORDS : Decal method(전사 방법), PEMFC(고분자 전해질 연료전지), MEA(전극막 접합체), Roll laminator machine(롤 라미네이터)

Nomenclature

MEA : membrane electrode assembly

1. 서 론

연료전지 MEA(membrane electrode assembly)

는 연료전지 자동차 개발에 필수적이다. 그의 역할은 수소와 산소를 반응시켜 얻어진 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 장치이다. 그의 역할에서 알 수 있듯이 MEA는 그의 성능여하에 따라 연료전지의 출력과 내구성에 직접적인 영향을 미치는 중요한 핵심 부품이다^{1,2)}.

3 layer MEA 제조는 크게 전해질 막에 직접 촉매층을 코팅하는 방법과 이형지에 촉매를 코팅한

[†]Corresponding author : kslee74@hyundai.com

[접수일 : 2011.7.29 수정일 : 2011.8.22 게재확정일 : 2011.10.21]

후 전해질 막에 열압착하는 데칼법이 있다. 전해질 막에 직접 촉매층을 코팅하여 제조한 MEA는 전극/전해질 막 계면 저항이 적은 장점이 있으나 전해질 막이 촉매 슬러리 용매에 의해 변형되고 생산속도에도 한계가 있다.

본 연구에서는 MEA 제조 속도가 높고 scale up이 용이하여 향후 MEA 양산 공정 적용이 가능한 데칼 공정을 적용한 MEA를 제조하였고 MEA 출력 성능 향상을 위한 제조 조건 최적화 실험을 실시하였다. 또한, 전극내 아이노머 함량 최적화를 통해 성능이 우수한 MEA를 개발하였다.

2. 실험

2.1 전극 제조

전극 슬러리에 첨가된 아이노머는 Nafion(EW 1100)을 사용하였고 이의 첨가량은 촉매 슬러리 고형분의 총무게(촉매+아이노머)대비하여 20, 25, 30, 35, 40, 45 % 를 각각 적용하여 실험하였다. 슬러리 용매로는 IPA(isopropylalcohol)와 H₂O를 사용하였다. 촉매 슬러리를 이형지(Kepton, Teflon, PET등)에 30~100 μ m 두께로 바 코팅하고 전극을 100 $^{\circ}$ C 오븐에 7시간 이상 건조 후 사용하였다.

2.2 MEA 제조

완전 건조된 전극을 롤 라미네이터를 이용해 전해질 막에 열압착한 후 이형지를 제거함으로써 3 layer MEA를 제조하였다. 전극/전해질 막 접합 조건은 온도, 압력, 접합 속도에 따라 제조하였다. 접합 온도는 120, 140, 160 $^{\circ}$ C로 제조하였고 접합 압력은 60, 120, 240kgf로 접합하였다. 또한 접합 속도는 0.5m/min, 2m/min으로 제조하였다. 이때 사용된 촉매량은 anode/cathode 각각 0.2/0.4 pt mg/cm²이고 실험에 사용된 MEA 전극 면적은 25cm²이다.

2.3 분석 및 평가

MEA 제조 조건에 따라 성능 평가를 실시하였다. 공급 가스는 anode/cathode를 수소/공기로 사용하

였고 상대 습도는 anode/cathode 각각 100%에서 평가하였다. 반응 가스들의 화학 양론비는 anode 1.5, cathode 2.0으로 고정하였다. 전극 건조 조건을 알아보기 위해 이형지에 코팅된 전극을 100 $^{\circ}$ C 오븐에 0.5~24시간 변화시켜 건조 시킨 후 전극 내 잔여 용매량을 측정하였다. 전극 건조 시간에 따른 잔여 용매 측정은 thermogravimetric analysis(TGA)를 통해 측정하였다. 측정 조건은 질소 분위기에서 5 $^{\circ}$ C/min의 승온 속도로 측정하였다. 전극 내 아이노머 함량을 변화시켜 MEA를 제조하여 성능 평가를 실시 하였고 비표면 분석기를 이용해 전극의 표면적 및 기공 부피를 측정하였다. 전극/전해질 막 접합 온도범위를 알아보기 위해 전극 내 아이노머의 열분해 온도를 측정하였다. 측정 장비는 pyrolyzer gas chromatography를 이용하였다. 측정 범위는 100 $^{\circ}$ C~200 $^{\circ}$ C이며 측정 온도까지 순간적으로 승온시킨 후 30분 동안 유지하고 gas chromatography(GC)를 이용해 분석함으로써 아이노머의 열화 온도를 알아보았다. 전극/전해질 막 접합 압력 최적화를 통해 접합 압력을 선정하였고 접합 압력이 높거나 낮을 경우 MEA 성능이 저하되는 원인을 분석하기 위해 임피던스 측정을 실시하였다. 측정전류는 1.0A/cm²이며 amplitude 50mA/cm²로 하였고, 공급가스는 가습도 100%로 공급하였으며, 유량은 anode/cathode 각각 0.1/0.33 lpm으로 공급하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전극 내 아이노머 함량 최적화

촉매층 설계의 주안점은, 촉매층 내에서 연료가스의 확산 및 촉매 접촉이 순조롭게 이루어질 수 있도록 일정한 다공성을 가지는 구조(pore-structure)가 되어야 하며 반응수 및 연료의 물질전달(mass-transfer)이 원활하게 이루어지도록 설계해야 한다. 이는 형성된 촉매층에 흡착된 아이노머가 얼마나 균일한 분포나 함량으로 존재하느냐에 따라 크게 좌우된다.

일반적으로, MEA의 촉매층에 과량의 아이노머가 존재할 경우 촉매층이 과도하게 치밀해진다. 이

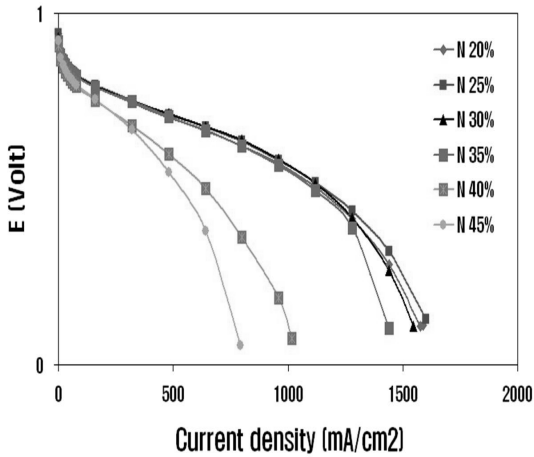


Fig. 1 I-V characteristics of MEAs with various content of binder

로 인해 전기 전도성이 떨어지고 촉매층의 기공을 막아 반응에 필요한 공급 가스가 촉매층 내부까지 투과하지 못하여 MEA 출력 성능이 저하 된다³⁾. 이와 반대로, 촉매층에 적정량 이하의 아이노머가 함유되면 수소이온 전도도가 떨어져 성능 감소의 원인으로 작용한다.

따라서, 본 연구에서는 촉매층의 아이노머 함량 최적량을 찾기 위해 실험하였으며 데칼법으로 MEA를 제조하여 성능 변화를 관찰하였다. 그 결과 Fig.

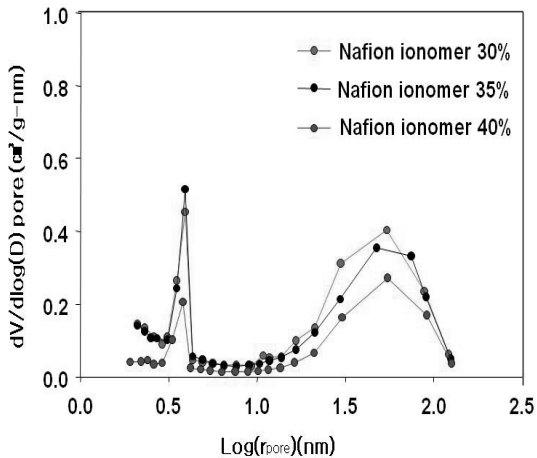


Fig. 2 BET analysts of electrode with various content of ionomer

Table 1 characteristics of electrode with various content of ionomer by BET

Nafion 함량 (%)	Surface area ^a (m ² /g)	Pore volume ^b (cm ³ /g)	Average pore diameter ^c (nm)
N 30%	142.93	0.3310	11.09
N 35%	132.37	0.294	10.29
N 40%	45.83	0.1868	13.97

^a BET surface area, b,c BJH desorption (pore range= 1.7~300 nm

1에서 보듯이, 사용량이 25%에서 최적 성능을 보이다가 30% 이상에서는 점진적으로 성능저하가 관찰된다. 아이노머 함량이 40% 이상에서 MEA 출력 성능이 급격히 감소하는데 이는 아이노머 함량이 많아 촉매층이 치밀해지고 촉매층의 기공을 막아 반응에 필요한 공급 가스가 촉매층 내부까지 투과하지 못하기 때문이다. 이를 입증하기 위해 Fig. 2에서는 비표면 분석기(BET)를 이용해 전극의 표면적 및 기공부피 등을 측정하였다. 촉매층 아이노머 함량을 30~40wt.%로 전극을 제조하였다. 전극의 표면적 및 기공 부피를 측정하여 전극 내 아이노머 함량과 MEA 성능과의 관계를 분석하였다. Table 1 결과에서 나타나듯이, 전극 내 아이노머 함량이 40wt.% 일때 표면적 및 기공 부피가 급격히 감소함을 볼 수 있다. 이는 전극 내 아이노머 함량이 40wt.% 이상 일때 촉매층이 과도하게 치밀해지고 아이노머가 기공을 막아 공급 가스가 원활하게 유입되지 못하며 그로 인해 MEA 성능이 저하됨을 알 수 있다.

이 결과를 바탕으로 본 실험에서 데칼 공정을 적용해 제조한 MEA의 경우 촉매층의 바인더 함량이 25 ± 2% 정도가 최적임을 확인하였고 실험에 적용하였다.

3.2 전극 건조 조건 최적화

이형지에 코팅된 전극을 전해질 막에 열 압착하여 전사하는 데칼 공정에서 촉매 슬러리를 이형지에 코팅한 후 용매를 완전히 제거하지 않으면 전극이 전해질 막에 완전히 전사 되지 않는다. 그 이유는 전극을 전해질 막에 접합하는 고온 고압의 조건에

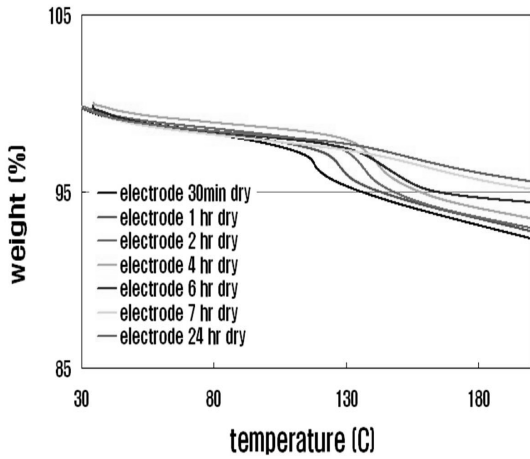


Fig. 3 TGA of electrode as dry time

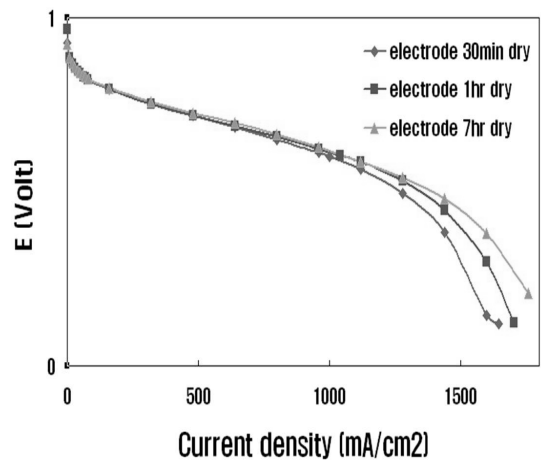


Fig. 4 I-V performance of MEAs as electrode dry time

서 전극 내에 있는 잔여 용매가 전해질 막과 전극 사이에 존재하여 전극 전사를 방해하기 때문이다. 뿐만 아니라, MEA를 오염시켜 MEA 제조 수율 및 성능 저하 원인이 된다.

본 실험에서는 전극 잔여 용매가 완전히 제거되는 건조 시간을 알아 보았다. Fig. 3에서 TGA 분석 결과를 보면 6시간 이내로 건조된 전극은 100~150°C 부근에서 잔여 용매가 남아 있는 반면에 전극 건조 시간이 7시간을 넘은 경우 100~150°C 부근에서 무게 변화가 거의 없다. 이 결과, 이형지 필름에 코팅된 전극은 7시간 이상 건조를 해야만 잔여 용매를 완전히 제거됨을 확인하였다. 이를 확인하기 위해 전극 건조시간을 변화시켜 MEA를 제조한 후 성능 평가를 실시하였다.

Fig. 4에서 보듯이, 전극을 7시간 건조하여 제조한 MEA 성능이 가장 좋았고 전극 건조 시간이 충분하지 않으면 전극 내 용매가 완전히 제거되지 않아서 MEA 성능이 낮아짐을 알 수 있다. 이 결과를 바탕으로 전극 건조 조건을 7시간으로 고정하여 본 실험에 적용하였다.

3.3 MEA 제조 조건 최적화

본 실험에서는 데칼 공정을 적용하여 3layer MEA를 제조하였다. 3 layer MEA는 GDL(gas diffusion

layer)에 촉매를 코팅하는 5 layer MEA 보다 계면 저항이 적고 출력 성능이 높은 장점이 있다^{4,5)}. 또한 데칼 공정은 전해질 막이 슬러리 용매에 의해 변형되는 것을 방지하고 연속 공정이 용이하며 향후 MEA 양산 공정 적용이 쉽다는 장점이 있다. 특히 롤 라미네이터를 이용하여 전극/전해질 막을 접합할 경우 손쉽게 scale up을 할 수 있다. 하지만 데칼법은 전극 전사 공정에서 전극과 전해질 막을 열압착하여 치밀한 촉매층을 형성시켜며 이로 인해 촉매층의 기공성이 떨어지는 단점이 있다^{6,7)}.

전극 내 고분자 바인더는 유리전이 온도 (Tg) 주변 온도에서 연성을 가져 전극 내 바인더의 상호 결합력이 좋아져 전극 전사가 잘 된다⁸⁾. 이런 이유로 낮은 온도에서 전극/전해질 막을 접합할 경우 전극이 전해질 막에 전사되지 않는다. 반대로 접합 온도가 너무 높으면 전극 내 바인더 고분자가 열분해되며 열화되어 MEA 출력 성능 및 내구성이 떨어진 다. 이와 같이 적정한 전극/전해질 막 접합 온도 범위 선정이 필수적이다. 이를 위해 pyrolyzer gas chromatography(GC)를 이용해 바인더의 열분해 온도를 측정하였다. Fig. 5에서 보면, 200°C에서 전극 아이노머가 열분해되는 것을 확인할 수 있다. 이 결과를 바탕으로 MEA 제조 시 전극/전해질 막 접합 공정은 200°C 이하에서 실시해야함을 알 수 있다⁹⁾.

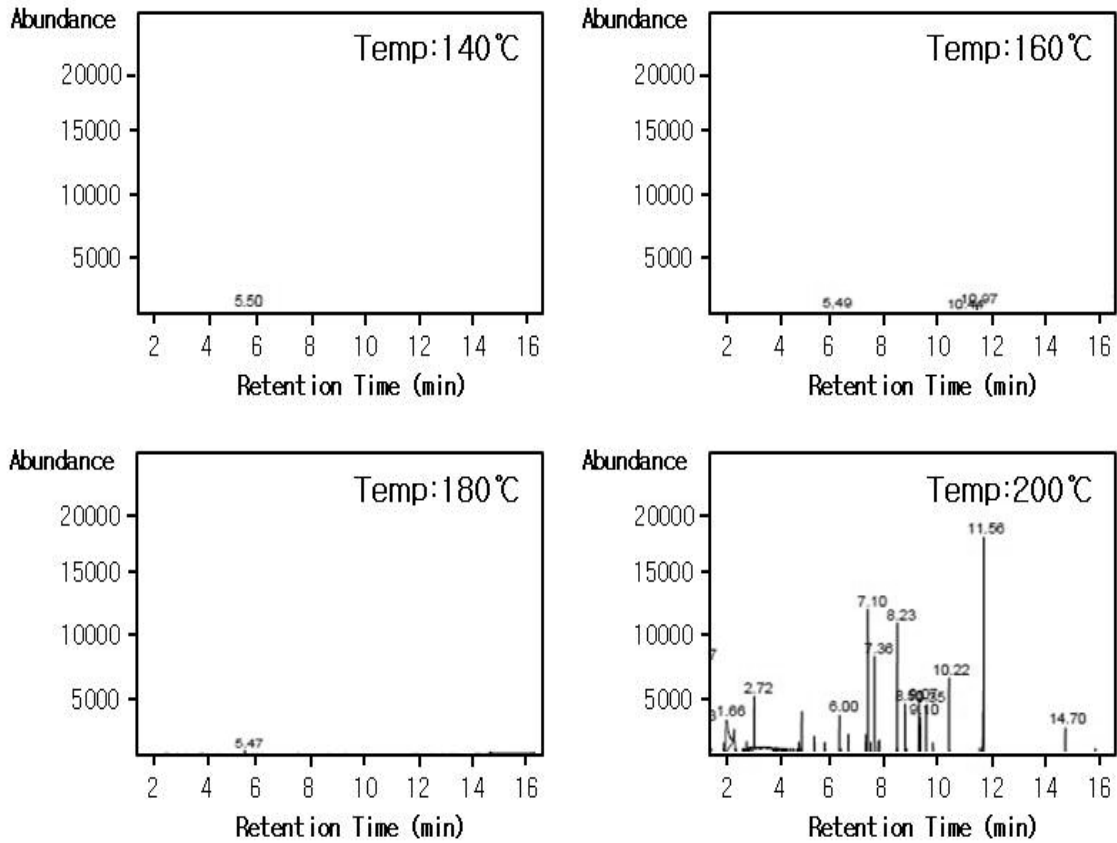


Fig. 5 Analysis pyrolyzed materials of MEAs by pyrolyzer GC

를 라미네이터를 이용해 최적화된 MEA 제조 조건을 알아보았다. 먼저 최적화된 전극/전해질 막 접합 온도 및 접합 속도를 알아보았다. 전극/전해질 막 접합 온도 및 속도 따라 MEA를 제조한 후 MEA 출력 성능을 평가한 결과 Fig. 6 결과에서 나타나듯이, 전극/전해질 막 접합 온도 및 접합 속도는 MEA 성능에 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 그러나 전극을 전해질 막에 열 압착할 때 전해질 막이 열에 의해 변형되는 것을 막기 위해서는 낮은 온도에서 MEA를 제조하는 것이 MEA 공정상 유리하며 본 실험에서는 120°C 조건에서 MEA를 제조하였다. 또한 향후 MEA 양산 공정 적용을 위해서는 전극/전해질 막의 접합 속도가 증가하는 것이 바람직하며 본 실험에서는 전극/전해질 막 접합 속도를 2m/min으로

MEA를 제조하였다.

전극/전해질 막 접합 압력 최적화 조건 실험을 실시하였다. 접합 압력에 따라 MEA를 제조한 후 MEA 성능을 평가하였다. 그 결과 Fig. 7에서 보듯이 MEA 출력 성능은 전극/전해질 막 접합 압력에 크게 좌우되며 120kgf의 힘으로 전극을 전해질 막에 전사하였을 때 높은 MEA 출력 성능을 얻을 수 있었다. 전극/전해질 막 접합 압력이 낮을 경우 전극/전해질 막 계면 접합력이 낮아 계면 저항이 상승하여 MEA 성능이 낮아진다. 이와 반대로 전극/전해질 막 접합 압력이 높을 경우 전극층 내 기공도가 낮아지고 물질 전달이 원활이 되지 않아 공급 가스가 전극 층내로 전달되기 어렵기 때문에 MEA 출력 성능이 낮아진다. 이를 입증하기 위해 전극/전해질 막 접합 압

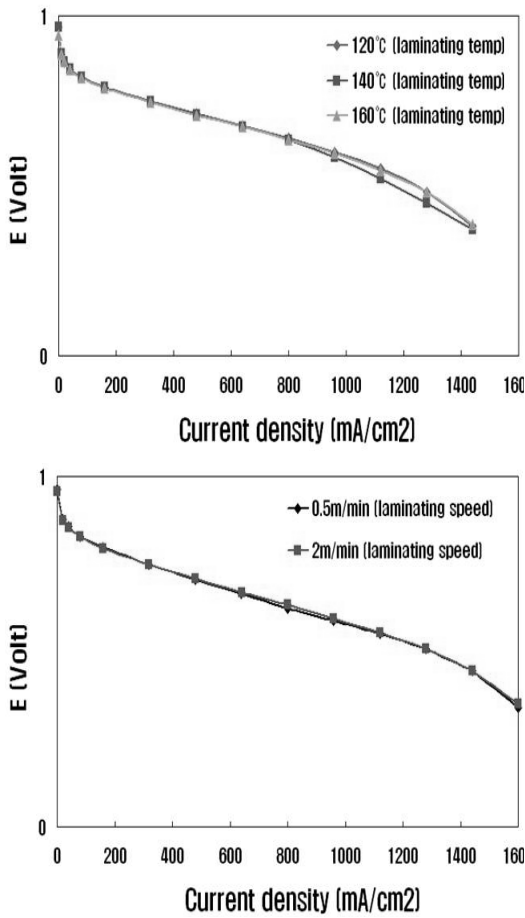


Fig. 6 I-V performance of MEAs as roll laminating temperature and speed

력에 따라 임피던스를 측정하였다. Fig. 8의 결과에서 나타나듯이, MEA 접합 압력이 높을수록 low frequency에서 나타나는 물질전달 저항이 크게 나타나며, 반대로 MEA 접합 압력이 낮을수록 high frequency에서 나타나는 ohmic 저항값이 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 전극 바인더 함량 및 MEA 제조 조건 최적화 실험을 실시하였다. 또한 향후 MEA 양산성을 고려하여 데칼 공정으로 MEA를 제조하

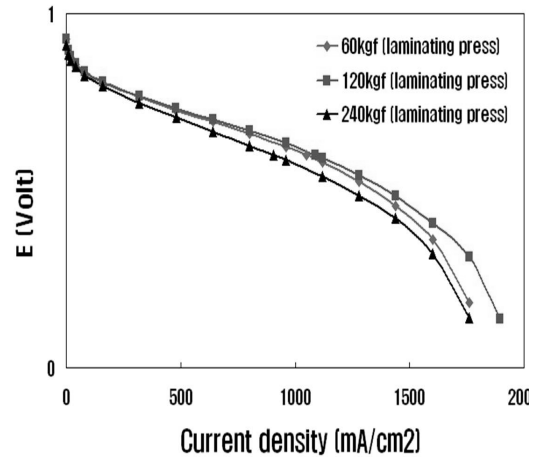


Fig. 7 I-V performance of MEAs as laminating press

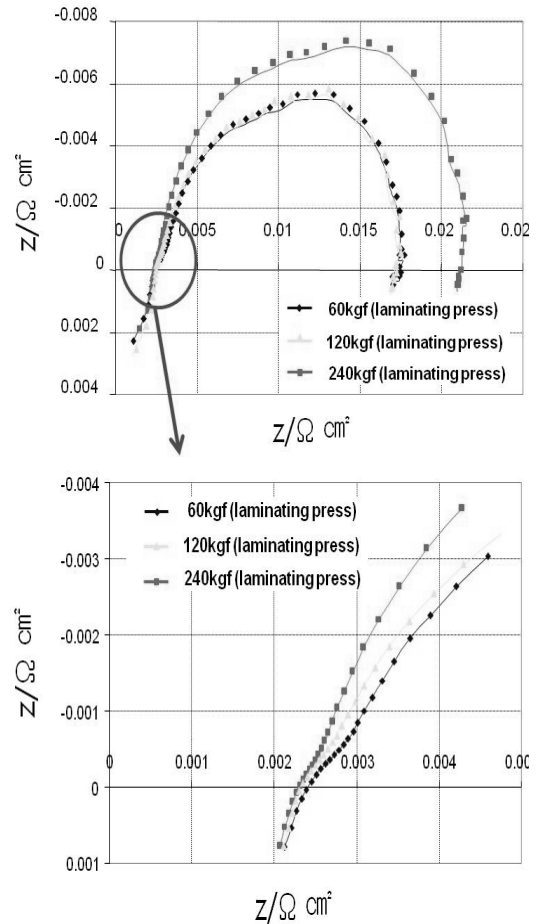


Fig. 8 Impedance plots of MEA at laminating press

였다. 전극/전해질 막 접합 장비로는 scale up이 용이한 롤 라미네이터를 이용하였다. MEA 제조 조건과 출력 성능과의 상관관계를 알아보기 위해 접합 온도, 접합 압력, 접합 속도를 변화시켜 MEA를 제조하여 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) MEA 제조 시 데칼 공정을 적용할 경우 전극층 내 기공도가 낮아 아이노머 함량에 따라 MEA 성능이 민감하며 많은 량의 아이노머가 들어갈 경우 전극 기공도 및 표면적을 떨어뜨려 오히려 MEA 성능이 낮아진다.
- 2) 전극에 포함되어 있는 잔여 용매를 완전히 제거하기 위해서는 전극 건조를 100°C에서 7시간 이상 건조해야하며 이와 같은 조건으로 건조한 전극을 이용해 MEA를 제조하여 성능을 평가한 결과 7시간 이하에서 건조한 전극으로 제조한 MEA 보다 출력 성능이 우수함을 알 수 있었다.
- 3) 전극/전해질 막 접합 시 접합 온도와 접합 속도는 일정 범위 안에서 MEA 출력 성능에 영향이 없으나 접합 압력은 MEA 출력 성능에 크게 영향을 미친다.

후 기

본 연구는 지식경제부 신재생에너지융합원천기술 개발 사업의 일환(2008-N-FC12-J-01-2-100)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) W. Vielstich, A. Lamm, Hubert, "Handbook of Fuel Cells", John Willey & Son, Vol. 1, 2003.
- 2) C. H. Steele, A. Heinzl, "Materials for fuel cell technologies", Nature, 414, 345-352. 2001.
- 3) 안경용, 양철남, 이 수, "고분자 전해질 막 연료전지의 촉매층 내의 나피온 아이오노머양에 따른 단위 셀의 전기화학적 특성 연구",

한국 수소 및 신에너지 학회 논문집, Vol. 21, No. 6, 2010, pp. 540-546.

- 4) Haolin Tang, Shenlong Wang, Mu Pan, San Ping Jiang, Yunzhang Ruan "Performance of DMFCs prepared by hot-pressed MEA and catalyst-coated membrane", Original Research Article Fuel Cells Bulletin, Volume 2007, Issue 5, May 2007, pp 12-16.
- 5) Haolin Tang, Shenlong Wang, San Ping Jiang, Mu Pan, "A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells", Journal of Power Sources, Volume 170, Issue 1, 30 June 2007, pp. 140-144.
- 6) J. Xie, K. L. More, T. A. Sawodzinski, W. H. Smith, "Porosimetry of MEAs Made by Thin Film Decal Method and Its Effect on Performance of PEFCs", J. Electrochem. Soc., Vol. 151, 2004, pp. 1841-1846.
- 7) Sarawalee Thanasilp, Mali Hunsom, "Effect of MEA fabrication techniques on the cell performance of Pt-Pd/C electrocatalyst for oxygen reduction in PEM fuel cell", Original Research Article Fuel, Vol. 89, 2010, pp. 3847-3852.
- 8) D.J. You, Y.H. Lee, H.J. Cho, J.H. Kim, C.H. Pak, G.H. Lee, K.Y. Park, J.Y. Park, "High performance membrane electrode assemblies by optimization of coating process and catalyst layer structure in direct methanol fuel cells", Original Research Article International Journal of Hydrogen Energy, Volume 36, Issue 8, April 2011, pp. 5096-5103.
- 9) H.Y. Jung, K.Y. Cho and J.K. Park, "Influence of annealing of membrane electrode assembly (MEA) on performance of direct methanol fuel cell (DMFC)", J. of Power Sources, Vol. 163, 2007, pp. 952-956.