

# 고분자 전해질 연료전지 성능에 미치는 MEA 가압제조 공정 조건의 영향

이기성 · 심수만 · 김동민<sup>†</sup>  
홍익대학교 재료공학부

## Performance of Fuel Cell with PEMFC Fabricated under Different Pressure

KI-SEONG LEE, SOOMAN SIM, DONGMIN KIM<sup>†</sup>

Department of Materials science and Engineering, Hongik University, 2639 Sejongro, Jochiwon, Sejong, 339-701, Korea

**Abstract** >> It has fabricated membrane electrode assemblies (MEA) for proton exchange membrane fuel cell by hot-pressing method. The hot-pressing was used for the fabrication of MEA which is composed of commercial platinum electrode on carbon paper. The performance of MEA was studied with different fabrication conditions of temperature, pressure and torque. As the temperature increased, the performance of MEA was increased. and started to decrease I after arrived at the maximum performance of MEA. This is related with good contact between electrode and polymer electrolyte membrane at high temperature and microstructural change at much higher temperature. Similarly, as the pressure increased, the performance of the MEA increased up to highest values and start to decrease. According to the our results, the maximal performance of the MEA was at the temperature of 140°C and the pressure of  $1.5 \times 10^3$  kPa. The optimal torque to assemble the single stack was 3.2 N·m.

**Key words** : PEMFC(고분자 전해질 연료전지), Fuel cell stack(연료전지 스택), 막-전극접합체(MEA), Hot-press (핫프레스), CCG(catalyst coated gas diffusion media)

### 1. 서 론

부존 에너지 자원이 부족한 우리나라는 해외 의존도가 높아 세계정세 변화에 따른 에너지 공급이 불안정하다. 석유의 원가 상승과 국내 에너지 소비의 증가로 인해 에너지에 대한 국가 경제 부담이 커지고 이로 인해 국가 경쟁력의 저하로 이어지고 있다. 따라서 국가 경쟁력을 향상을 위해 에너지원 및 관

련 기술을 확보해야 할 필요가 있다. 지구 온난화의 주요인으로 지목된 이산화탄소는 화석 연료의 사용 시 대량으로 배출된다. 이로 인해 발생된 이산화탄소 저감을 위한 청정에너지 기술 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>1,2)</sup>. 특히 기존의 화석연료가 아닌 햇빛, 물, 지열, 신에너지 등을 사용하는 신재생에너지에 대한 연구가 많은 부분을 차지하고 있다. 신재생에너지의 대표적인 종류로는 태양열발전, 풍력, 수력, 생물자원(바이오매스), 지열, 조력, 수소에너지, 연료전지 등이 있다. 풍력과 수력에너지의 경우 많은 연구가 진행되어 실용화 단계에 접어들었지만 다른 에너지원

<sup>†</sup> Corresponding author : dmkim@hongik.ac.kr

[ 접수일 : 2013.1.29 수정일 : 2013.2.25 게재확정일 : 2013.2.28 ]

Copyright © 2013 KHNES

의 경우 여전히 많은 연구가 요구 되고 있다. 신재생 에너지는 몇몇의 경우 초기 설치비용이 많이 든다는 단점을 가지고 있지만 발전을 위해 사용 될 에너지를 별도로 필요로 하지 않고 태양이나 바람 같이 변환 없이 무한으로 사용하거나 물을 이용하여 수소로 변환하여 사용 하는 등의 방법으로 에너지를 확보 할 수 있다는 장점이 있다.

그중 연료전지는 에너지 효율이 높아 미래의 에너지원으로 각광받고 있다<sup>3,4)</sup>. 1839년 영국의 William Grove가 발명한 연료전지는 1960년대 이후 본격적으로 개발되어 제한적이지만 우주, 항공 등의 특수용으로 사용되었다<sup>5)</sup>. 연료전지는 물을 전기분해하는 반응의 역반응을 이용하는 것으로 수소와 산소를 이용하여 전기를 만들어 내는 것이다. 배터리와 같은 에너지 저장장치가 아닌 전기화학반응을 통해 화학 에너지를 전기에너지로 변환하는 발전장치이다. 이러한 연료전지는 Carnot 순환을 통하지 않기 때문에 발전효율은 40~55% 정도며 열 회수까지 감안하면 총 효율은 70% 정도에 이른다. NOx, SOx 등의 오염물질 배출이 거의 없고 발전 중 소음 또한 거의 없어 친환경 에너지로써 각광을 받고 있다<sup>6)</sup>. 연료전지의 가장 큰 특징은 연료가 공급되는 한 반영구적으로 사용하는 에너지 변환장치라는데 있어 소형 전자제품과 운송용에 적합한 전원으로 주목 받고 있다.

연료전지는 전극과 전해질로 구성되며 사용되는 전해질과 작동온도에 따라 그 종류가 나뉜다. 전해질 종류에 따라 분류 하면 인산형(phosphoric acid fuel cell, PAFC), 알칼리형(alkaline fuel cell, AFC), 용융탄산염형(molten carbonate fuel cell, MCFC)이 액체 전해질을 사용하고, 고체전해질을 사용하는 고체산화물형(solid oxide fuel cell, SOFC), 직접메탄올(direct methanol fuel cell, DMFC), 고분자전해질형(proton exchange membrane fuel cells, PEMFC)으로 분류 할 수 있다<sup>7)</sup>. 이중 고분자 전해질 연료전지는 다른 연료전지들보다 비교적 낮은 온도에서 작동하기 때문에 이동용 전원장치로서의 응용이 널리 연구되고 있다<sup>8,9)</sup>. 고분자 전해질 연료전지의 구동온도는 100°C이하이고 고체산화물 연료전지와 같이 고온에서 작동되는

것이 아니기 때문에 구성 재료의 열화에 따른 내구성 문제가 거의 없다. 일반적으로 제작되는 고분자 전해질 연료전지의 구성은 분리판, 유로판, 가스켓, 전극, 전해질 그리고 확산층으로 이루어진다. 이중 고분자 전해질 연료전지의 핵심 부품인 MEA는 이온전도성 고분자막으로 된 고분자 전해질 막과 두개의 전극 그리고 다공성 가스확산층으로 되어있다. 제작된 MEA의 양쪽 극으로 수소와 산소가 들어가 전기, 열 그리고 물이 생성된다. 연료전지의 공기극에서 산화 환원 반응 속도는 전지성능에 가장 큰 영향을 미치는 요인이다. 연료극에서의 수소산화반응(hydrogen oxidation reaction, HOR)은 빠르기 때문에 성능에 크게 영향을 미치지 않지만, 공기극에서의 산소환원반응(oxygen reduction reduction, ORR)은 상대적으로 속도가 느려서 전지성능에 크게 영향을 준다. MEA의 제작 방법은 크게 두 가지로 나뉜다. CCG(catalyst coated gas diffusion media)과 CCM(catalyst coated membrane)이다<sup>10-12)</sup>. 이중 CCG는 촉매를 GDL 위에 만들어 이온전도성 고분자를 양쪽극의 촉매층 사이에 넣고 고온에서 높은 압력으로 접합하는 hot pressing을 한다. 이 방법은 비교적 간단하여 브러싱이나 스프레이 등으로 촉매를 GDL층에 올려 빠르게 제작이 가능하다. 이후 hot press를 이용하여 고온고압으로 접합하기 때문에 접촉저항을 최소화 할 수 있다<sup>13-15)</sup>.

본 연구에서는 hot pressing 법을 이용하여 막-전극접합체(MEA)을 다양한 조건으로 결합시켜 그 성능변화를 살펴보았다. 전극의 접합되는 압력과 온도 그리고 스택 제작을 최적화 시키는 압력을 분석하고 PEMFC 스택의 성능을 측정하여 최적의 제작조건을 탐구하였다. 이는 PEMFC용 MEA제작을 통하여 스택의 성능 향상에 기여할 것이다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 MEA제작을 위해 사용된 전해질막은 나피온(Nafion 211, Dupont<sup>®</sup>)이 사용되었다. 나피온의 전처리에는 증류수, 과산화수소 그리고 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

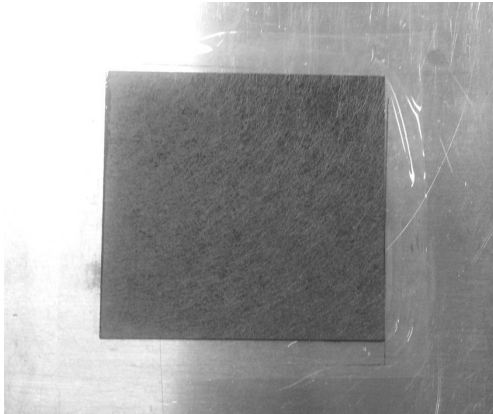


Fig. 1 A Fabricated MEA with GDE which contain Pt (0.4 mg/cm<sup>2</sup>)

순으로 각각 2~3회 1시간씩 처리 하였다. 이후 증류수에 보관하였다. 이를 통해 이물질이 제거된 나피온은 그 말단에 술포기(SO<sub>3</sub>)만 남게 된다. 연료극과 공기극의 촉매 및 GDL층은 GDE(Pt 0.4mg/cm<sup>2</sup>, 퓨어 셀파워)를 사용하였다. MEA제작은 CCG 방식으로 제조하였다. GDE와 나피온을 결합하고 hot press의 온도를 바꾸어가며 MEA를 제작하였다. Fig. 1은 Hot press 한 이후 MEA이다.

제작된 MEA는 스택에 넣고 결합하였다. 스택은 전극면적이 25cm<sup>2</sup>인 싱글스택을 사용하였다. 유로는 Parallel serpentine 타입으로 제작 되었다. 스택과 MEA 결합 시 가스의 누수 방지와 고른 압력분포를 위해 토

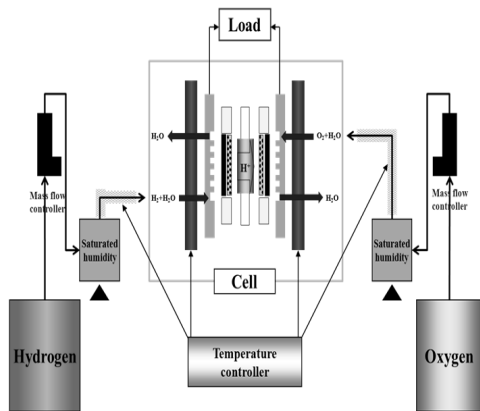


Fig. 2 A schematic diagram of PEMFC measurement system



Fig. 3 PEMFC measurement system

크렌치를 사용하였다. 또한 다양하게 토크 압력조절을 통해 결합 압력을 바꾸어주며 실험을 진행하였다. 스택의 성능 평가를 위해 제작한 시스템의 모식도는 Fig. 2에 나타내었다. 성능평가를 위해 사용된 부하는 Kikushu 664WA(Japan)로 660W용으로 132A까지 측정이 가능하며 0V~150V까지 스캔 할 수 있다. 주입된 가스는 공기극과 연료극에 각각 산소(99.95%)와 수소(99.9%)이며 MFC(mass flow controller)를 사용하여 주입 양을 조절하였다. 주입된 산소와 수소는 양론비 1:1로 하여 산소를 과량으로 넣었다. Fig. 3은 설계에 의한 PEMFC의 구성 장면이다.

### 3. 결과 및 분석

본 연구에서는 GDL 위에 촉매를 코팅하는 5-layer MEA를 제조하였다. 3-layer MEA보다 제조 공정이 많지만 빠른 시간 내 제조가 가능하고 기법이 단순하다는 장점이 있다. 따라서 5-layer MEA 제조 조건을 바꾸어 가며 스택의 성능을 측정하였다. hot-press 법으로 제조한 MEA에서의 GDL은 촉매를 지지하는 역할을 한다. 탄소종이(carbon paper)는 수 마이크론 크기의 기공을 가지고 있어서 촉매의 지지역할 뿐만 아니라 기체가 촉매전극층으로 확산하는 유로의 역할도 한다. MEA 제조 시 가장 주요한 점은 layer간의 접촉 저항을 최소화 하며 GDL의 충분한 기공을 확보하는 것이다. 따라서 hot press의 압력과 온도는

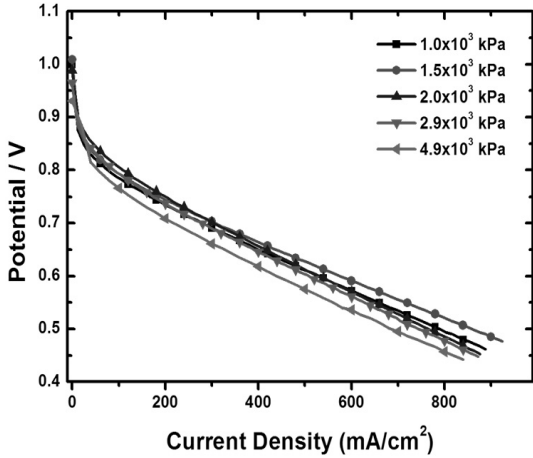


Fig. 4 Performance curves of PEMFC stack with various pressure of hot-press for MEA fabrication

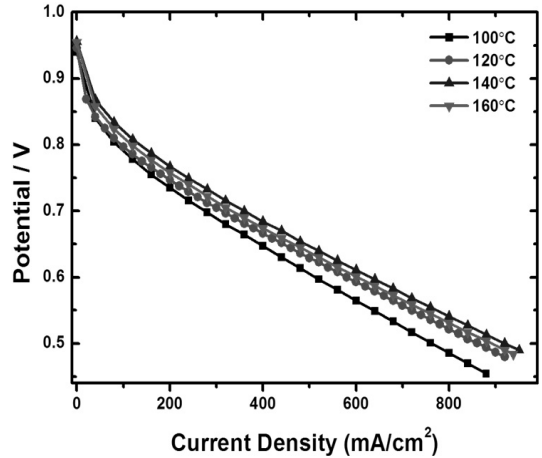


Fig. 5 Performance curves of PEMFC stack with various temperature of hot-press for MEA fabrication

주요한 변수로 작용 될 수 있다. Fig. 4는 MEA 제작 시 hot press의 압력의 변화에 따른 성능평가의 결과이다. 압력이 증가 할수록 그 MEA 성능이 증가하다  $1.5 \times 10^3 \text{ kPa}$  인 경우에 최대 값을 나타내며 이후 압력이 더 증가하면 그 성능이 떨어짐을 알 수 있다. 이 결과로부터 압력이 낮을 경우 전해질과 GDE의 접촉이 잘되지 않아 접촉저항이 증가하여 성능이 저하되며, 또한 압력이 너무 높아지면 그 압력의 작용에 의해 GDE 구조의 변형이 생기고 그 내부 기공의 크기가 줄어들어 반응물이 수소와 산소 기체의 확산에 장애가 되거나 flooding 현상을 유발 할 수 있다<sup>16)</sup>. 말하자면, 원료인 수소와 산화제인 산소의 이동이 원활하지 못한 결과 GDE에 함침되어 있는 촉매전극과의 충분한 접촉이 어려워지고 충분한 전류가 생성되지 못하고 MEA의 성능은 저하된다. 그러므로 적절한 압력으로 MEA를 제조할 할 필요가 있으며, 최적의 압력조건을 찾아야 한다.

Fig. 5는 MEA 제작 시 hot press의 온도 변화에 따른 성능의 결과이다. 온도가 증가할수록 MEA의 성능이 증가함을 알 수 있다. 이는 고분자인 전해질 막과 GDE 제작 시 아이노머로써 들어간 나피온이 온도가 증가할수록 유리전이 상태가 되어 전극과 전해질의 결합이 잘 이루어짐을 알 수 있다. 하지만 온도

가 계속 올라갈 경우 고분자 막의 열화에 따른 구조적 변형으로 MEA의 출력 성능 및 내구성이 떨어진다. 이로 인해 전해질의 본래의 기능인 proton의 전달이 원활하지 못해 충분히 전류를 생성하지 못하고 연료전지의 성능이 저하한다. 이러한 이유로 고온으로 갈수록 hot press 방법에 의해 제조된 MEA는 그 효율이 저하됨을 알 수 있다. 그러므로 MEA를 제조하는 경우에 최적의 성능을 나타내는 MEA 제조의 온도조건을 찾아야 하고 본 연구에서는  $140^\circ\text{C}$  에서

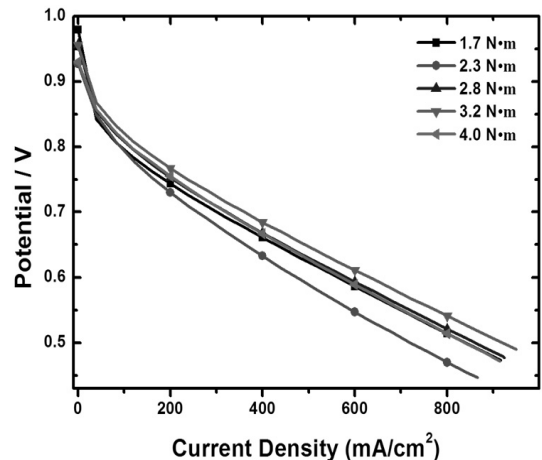


Fig. 6 Performance curves of PEMFC stack with various torque for stack.

최적의 성능을 보인다<sup>17)</sup>.

스택을 조립할때의 주안점은 모든 돌레 부분을 동일한 압력으로 조립하는 것이다. 이는 가스의 누수를 방지하며 스택 내부의 가스의 거동 그리고 layer의 변형을 막아 그 성능에 영향을 끼친다. Fig. 6은 앞서 진행된 hot press 조건에 따라 제작된 MEA와 스택간의 결합 토크의 변화에 따른 성능의 변화를 보여준다. 조립 토크가 증가 할수록 성능이 향상되지만 최적의 성능을 나타내는 토크에 도달한 이후에는, 토크가 더 증가하게 되면 성능이 저하됨을 볼 수 있다. 이 또한 토크가 증가 할수록 스택 내부의 부품들이 잘 접촉하여 저항을 최소화 하지만 그 이상으로 토크가 가해지면 가스 확산층 변형으로 인해 공극율에 변형이 생기고, 이로 인해 연료와 산소의 공급이 어려워져 성능이 떨어지는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 PEMFC용 핵심 부품의 하나인 MEA를 제작할 때에 제작 변수의 영향을 살펴보았다. Hot-press 방법으로 MEA를 제작할 때의 압력에 따른 성능의 영향과, 온도 변화에 따른 영향, 그리고 스택을 조립할 때 토크의 영향에 대하여 고찰하였다. 그 결과는 다음과 같이 설명할 수 있다.

- 1) MEA 제작시 hot press의 압력이 증가 할수록 성능이 증가한다. 하지만 최적의 성능을 보여주는 일정 압력이 넘어 설 경우 GDE의 가스 확산층 부분의 변형으로 인해 기체의 이동에 영향을 주고 MEA의 성능은 저하된다.
- 2) MEA 제작시 hot press의 온도가 증가할수록 MEA 성능은 증가 하였다. 이는 고온에서 고분자인 전해질막이 전극의 결합이 잘 이루어지는 것으로 판단된다. 140°C에서 제작된 MEA가 최적의 성능을 보이고, 더 높은 온도에서는 나피온의 구조적 변형으로 인해 성능이 떨어지는 현상이 나타났다.
- 3) 스택 조립 시 볼트마다 고른 압력 조립은 누수뿐만 아니라 그 성능에도 영향이 있음을 알 수 있다.

토크를 증가 시킬수록 접촉 저항은 감소하여 성능은 증가하지만, 마찬가지로 최적의 성능의 보이는 토크보다 더 높은 토크에서 조립된 MEA는 GDL의 구조적 변형에 의한 내부 가스확산층의 감소로 인해 성능이 저하한다.

MEA의 제작공정을 최적화 하기위해 추후로 제조된 촉매전극의 MEA제조 공정을 확립 해야 할 필요가 있다.

#### 후 기

이 논문 또는 저서는 2009년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(한국연구재단-2009-C1AAA001-2009-0093168), 이 논문 또는 저서는 2010년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2011-0024237).

#### 참 고 문 헌

1. Johansson TB, et al. (eds), "Renewable energy: sources for fuels and electricity", Washington, D.C.: Island Press, 1993. p. 1-71.
2. G. Jose, "Ethanol for a Sustainable Energy Future", Science, Vol. 315, 2007, p. 808.
3. A. J. Appleby and F. R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
4. V. Noto, E. Negro, "Pt-Fe and Pt-Ni carbon nitride-based "Core-Shell" ORR electrocatalysts for application in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", Fuel Cells Vol. 10, 2010, p. 234.
5. G. J. K. Acres, "Recent advances in fuel cell technology and its applications", J. Power Sources, Vol. 100, 2001, p. 60.
6. J. Larminie, A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained 2nd edition", John Wiley & Sons, LTD, England (2004).
7. S.C.H. Brian, H. Angelika, "Materials for fuel-cell

- technologies”, *Nature*, Vol. 414, 2001, p. 345.
8. R. O’Hayre, C. Suk-Won, W. Colella, F. Prinz, “Fuel Cell Fundamentals”, John Wiley & Sons, LTD, New Jersey 2nd. ed. (2009).
  9. T. Frey, M. Linardi, “Effects of membrane electrode assembly preparation on the polymer electrolyte membrane fuel cell performance”, *Electrochim. Acta*, Vol. 50, 2004, p. 99
  10. W.R.W. Daud, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, R. Chebbi, S.E. Iyuke, “Performance optimisation of PEM fuel cell during MEA fabrication”, *Energy Convers. Manage.*, Vol. 45, 2004, p. 3239.
  11. C.S. Wang, A.J. Appleby, “High-Peak-Power Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 150, 2003, p. A493.
  12. M.S. Wilson, S. Gottesfeld, “High Performance Catalyzed Membranes of Ultra-low Pt Loadings for Polymer Electrolyte Fuel Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139, 1992, p. L28.
  13. A. Kuver, I. Vogel, W. Vielstich, “Distinct performance evaluation of a direct methanol SPE fuel cell. A new method using a dynamic hydrogen reference electrode”, *J. Power Sources*, Vol. 52, 1994, p. 77.
  14. S.C. Kelley, G.A. Deluga, W.H. Smyrl, “Miniature methanol/air polymer electrolyte fuel cell”, *Electrochem. Solid State Lett.*, Vol. 3, 2000, p. 407.
  15. J.X. Zhang, R. Datta, “Online Monitoring of Anode Outlet CO Concentration in PEM Fuel Cells”, *Electrochem. Solid State Lett.*, Vol. 6, 2003, p. A5.
  16. A. Fischer, J. Jindra, H. Wendt, “Porosity and catalyst utilization of thin layer cathodes in air operated PEM-fuel cells”, *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 28, 1998, p. 277.
  17. K.S. LEE, J.S. LEE, N.H. KWON, I.C. HWANG, “Development of High Performance MEA by Decal Method for PEM Fuel Cell”. *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 22, No. 5, 2011, p. 585.