

스크린 인쇄법을 이용한 고분자 연료전지 MEA 제조

Fabrication of PEMFC MEA Using Screen Printing Technique

양태현, 윤영기, 박구곤, 이원용, 김창수
한국에너지기술연구원 연료전지연구센터

1. 서론

매우 높은 전력 밀도를 갖는 고분자 전해질형 연료전지는 상업적으로 높은 잠재력을 지니고 있다. 이러한 높은 전력 밀도는 반응 층에 있는 미세한 백금(Pt) 촉매들의 효율적인 이용을 통해서 얻을 수 있다. 고분자 전해질 막 표면 위에 있는 백금 입자들이 반응 층에 얇은 막 형태로 있고, 또한 전기화학 반응이 전극 표면에 근접해서 발생될 때, 성능 향상을 극대화할 수 있다. 이러한 것은 고분자 전해질 막 위에 촉매 슬러리를 코팅함으로써 고분자 전해질 막 표면에서 더욱 더 얇은 반응 층을 형성할 수 있다. 또한 이 방법은 산소 환원속도를 빠르게 할 뿐 아니라, 고분자 전해질 막과 전극 사이의 접촉을 좋게 하여, 저항 손실을 최소화하는데 효율적이다. 이러한 방법으로 4 ~ 0.4 mg/cm² 정도로 백금의 담지량을 줄일 수 있지만, 전지의 성능도 조금 감소하는 결과를 초래한다고 보고되어 있다. 촉매층의 강성은 연료 전지를 장시간 운전할 때, 백금 입자들의 응결을 최소화하는데 효과적이다. 이러한 촉매 구조에 있어서의 강성은 제조 공정과 슬러리를 만들기 위해 사용된 유기 용매에 의해 크게 좌우된다.

2. 실험방법

스크린 인쇄법을 이용하여 전해질막에 직접 촉매층을 코팅하여 MEA를 제작할 경우 백금 촉매 담지량과 촉매층의 두께를 조절할 수 있으며 자동화를 통한 대량생산을 할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 직접 코팅시 발생하는 전해질막의 팽윤 및 접착성의 문제로 현재 연구가 진행중이다. 본 연구센터에서는 직접 코팅 방법이 아닌 스크린 인쇄법과 전사 인쇄법을 조합한 독창적인 MEA 제조 기술을 보유하고 있다. 이를 기반으로 직접 코팅법을 개발 중이며 이의 중간 단계로 전사인쇄기술을 더욱 발전시키고 있다.

이전의 연구 결과로부터 슬러리 제작시 첨가될수 있는 유기용매의 선택폭을 줄일 수 있었다. Ethylene glycol, butyl acetate, iso-amyl alcohol, dimethyl oxalate을 유기용매로 하여 Nafion 용액과 TBAOH, Pt/C, 물을 혼합하여 슬러리를 제조하였고 제조된 슬러리를 고분자 필름에 스크린 인쇄하였다. 촉매가 도포된 고분자 필름들을 우선 진공오븐에서 140°C, 8시간 동안 건조하였다. 그리고 나서 건조된 필름들을 Na⁺ form 의 Nafion 115 membrane 의 양면에 배치한후 77기압, 195°C 의 조건에서 120초간 hot pressing 하여 MEA를 제조하였다.

Hot pressing 후 양면이 촉매로 도포된 MEA 는 60분간 0.5M 황산용액에서 재수화되고 H⁺ form 으로 전환되었다. MEA를 지지하고 가스확산을 위한 협수성 기공구조를 만들기 위

해 Teflon 으로 방수처리된 탄소천을 집전체로 사용한다. 탄소천은 카본블랙 분말과 PTFE 에멀전을 포함한 슬러리로 코팅된 것을 사용한다. Anode 와 cathode 의 촉매담지량은 모두 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 으로 유지되었다. 전지의 온도는 80°C 로 유지하였고 연료극 공기극 가습기의 온도는 90°C 로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1-4 에 나타난 바와 같이 butyl acetate를 이용한 슬러리의 경우 수소/ 산소를 공급 하였을 때 0.5V 에서 $920\text{ mA}/\text{cm}^2$, 0.6V 에서 $560\text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 성능을 보였으며 수소/공기를 공급하였을 경우 $630\text{ mA}/\text{cm}^2$ at 0.5V and of $430\text{ mA}/\text{cm}^2$ at 0.6V 의 성능을 얻었다. Dimethyl oxalate를 이용한 슬러리는 수소/산소를 공급한 경우 0.5 V 에서 $465\text{ mA}/\text{cm}^2$ at 0.6 V 에서 $310\text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 성능을 보였다. Ethylene glycol 을 용매로 사용한 경우 수소/ 산소, 수소/공기의 경우 각각 0.5 V 에서 $1230\text{ mA}/\text{cm}^2$, 0.6V 에서 $840\text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 성능을, 0.5V 0.6V 에서 800 and $500\text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 성능을 얻을 수 있었다. Amyl alcohol 을 이용한 경우 수소/산소를 공급한 경우 $360\text{ mA}/\text{cm}^2$ (0.5V) 과 $290\text{ mA}/\text{cm}^2$ (0.6V)의 성능을 보였다.

기존의 연구에서 탄소천에 슬러리를 코팅하여 MEA 제조하는 시 가장 적합한 유기용매가 amyl alcohol 이었으나 스크린 인쇄법을 이용할 경우 ethylene glycol 이 가장 적합한 유기용매였다. MEA 제조방법에 무관하게 ethylene glycol 을 이용한 경우 우수한 성능을 보였다. 이는 전극층내에 촉매의 고른 분산을 촉진시키며 전극층의 강도를 증가시켜 미세한 백금 촉매의 응집을 막기 때문이다. 그리고 스크린 인쇄법으로 MEA를 제조할 경우 슬러리의 점도와 인쇄성에 크게 영향을 받으며 이러한 제조 공정 변수에 MEA의 성능이 크게 영향을 받기 때문으로 생각된다. 그림 5에 각 MEA에 대한 oxygen gain을 나타내었다. Oxygen gain 은 첨가되는 유기용매에 영향을 받는다. 유기용매의 끓는점이 높을수록 oxygen gain 이 크고 끓는점이 낮은 경우는 반대의 경향을 보인다. 이는 촉매제조 시 수행되는 건조과정에서 유기용매가 완전히 분해되어 제거되지 않고 전극층의 기공에 잔류하여 반응물질의 확산을 억제 물질이동저항을 증가시키기 때문이다.

4. 결론

고분자 연료전지용 MEA를 제조시 스크린 인쇄법을 이용하는 경우는 ethylene glycol 이 0.6V 에서 $840\text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 최고의 성능을 보였다. 열가소체의 도입으로 촉매층의 구조적 안정성을 높여 다른 촉매층에 비하여 월등한 성능을 보인다. 첨가되는 유기용매에 의하여 oxygen gain 값이 변하게되며 유기용매의 끓는점이 높을수록 oxygen gain 이 크고 끓는점이 낮을수록 oxygen gain은 적었다.

참고 문헌

- (1) S. Srinivasan, J. D. Maubo, H. Koch, M. A. Enayetulah, and A. J. Appleby, *J. Power Sources*, 29, 367 (1990)[1]
- (2) M. S. Wilson, J. A. Valerios, and S. Gottesfeld, *Electrochim. Acta*, 40, 285(1995)
- (3) M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 463 (1995)
- (4) Y.-G. Chun, C. S. Kim, D.-H. Peck, and D.-R. Shin, *J. Power Sources*, 71, 174 (1998)
- (5) F. Gloaguen, P. Convert, S. Gamburgzev, O. A. Velev and S. Srinivasan, *Electrochim. Acta*, 43, 3767 (1998)

그림

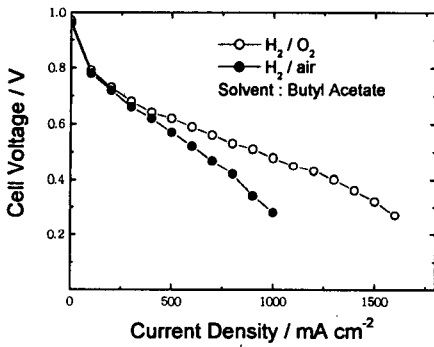


Fig. 1. Polarization curves of the electrode using normal butyl acetate as a solvent at ambient pressure: ○, H₂/O₂; ●, H₂/air. T_{cell} = 80°C, T_{humidifiers} = 95 °C

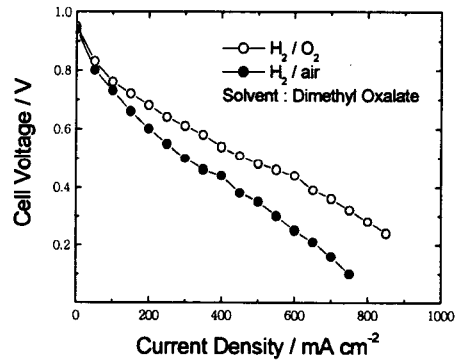


Fig. 2. Polarization curves of the electrode using normal diethyl oxalate as a solvent at ambient pressure: ○, H₂/O₂; ●, H₂/air. T_{cell} = 80°C, T_{humidifiers} = 95 °C

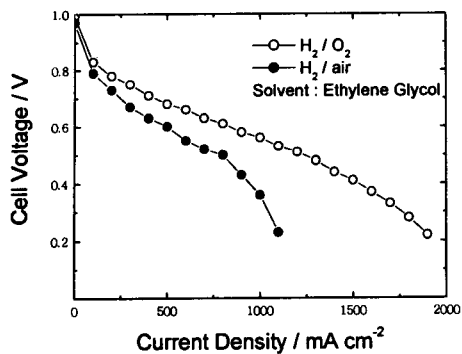


Fig. 3. Polarization curves of the electrode using normal ethylene glycol as a solvent at ambient pressure: \circ , H_2/O_2 ; \bullet , H_2/air . $T_{cell} = 80^\circ C$, $T_{humidifiers} = 95^\circ C$

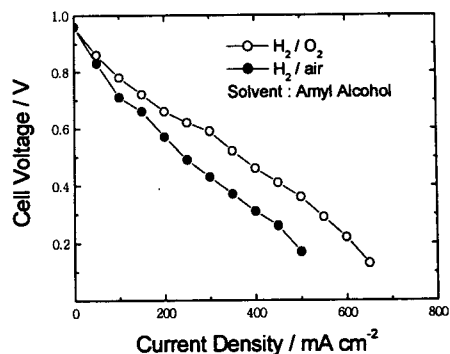


Fig. 4. Polarization curves of the electrode using normal iso-amyly alcohol as a solvent at ambient pressure: \circ , H_2/O_2 ; \bullet , H_2/air . $T_{cell} = 80^\circ C$, $T_{humidifiers} = 95^\circ C$

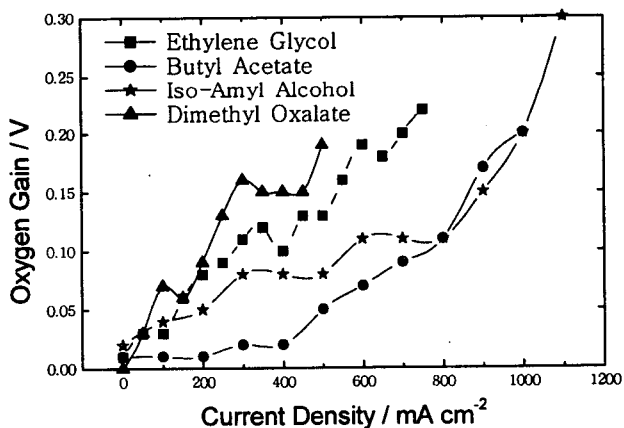


Fig. 5. Oxygen gain for catalytic layers prepared using various solvents