

직접 코팅법을 이용한 직접메탄올 연료전지용 MEA제조 및 장기성능 특성 분석

A study on the effects of preparation variables on the performance of MEAs and theirs life time for direct methanol fuel cells.

임상언, 이현숙, 이태희, 오인환*, 홍성안*, 김혁년**, 하홍용*

연세대학교 화학공학과, *한국과학기술연구원 연료전지센터, **(주)LG화학

1. 서론

직접 메탄올 연료전지는 고분자 전해질 연료전지보다 연료의 취급이 간단하고, 개질기와 같은 부가장치가 필요 없기 때문에 소형화가 가능하여, 현재 우리가 사용하고 있는 2차 전지의 문제점과 한계를 동시에 극복할 수 있는 대안으로 평가되고 있다. 이러한 직접 메탄올 연료전지의 상용화를 위한 연구가 많은 연구소와 기업들에 의해 진행되고 있으며, 고가의 제조단가와 장기운전 성능 등이 현재 직접 메탄올 연료전지의 상용화를 위해 극복되어야 할 가장 큰 문제점이 되고 있다.

장기운전 성능은 전극구조 및 운전조건 등에 의해 영향을 받는다. 전극의 구조와 성능은 MEA 제조방법이나 제조조건 등에 의하여 영향을 받으며, 결국 장기운전 성능에 영향을 미치게 된다. 전극으로 사용되는 백금 촉매층은 전기화학 반응이 전극 표면에 근접해서 발생될 때 성능 향상을 극대화 할 수 있다. 이러한 것은 고분자 전해질 막 위에 촉매 슬러리를 직접코팅함으로써 고분자 전해질 막 표면에서 더욱 더 얇은 반응층을 형성할 수 있고, 고분자 전해질 막과 전극 사이의 접촉을 좋게 하여, 저항 손실을 최소화시킬 수 있다[1,2]. 직접 코팅법은 상업적으로 높은 잠재력을 가지고 있기 때문에 장기운전에 대한 연구가 필수적이다.

본 연구에서는 직접코팅법으로 MEA를 제작하여, 그에 적합한 제조 및 운전조건을 최적화하고, Hot-press법으로 제작한 MEA와의 장기운전 성능을 비교 분석하였다. 또한 장기성능 감소의 원인으로 추정되는 Nafion[®] 이오노머의 용출 등을 방지하기 위하여[3], 적절한 MEA 제조 조건이나 후처리 방법을 강구, 직접 메탄올 연료전지용 MEA의 장기성능 특성 분석을 수행하였다.

2. 실험방법

직접 메탄올 연료전지의 Anode 촉매로 Pt-Ru 합금, Cathode Pt 촉매에 Nafion[®]115 (고분자 전해질)용액과 소량의 용매(물, IPA)를 초음파 교반기에 잘 혼합하여 촉매 잉크로 만든 후, 전해질 막 위에 직접 뿌려(Spray) 다양한 로딩량의 촉매층을 형성시켰다.

이렇게 제조된 MEA를 사이에 두고 양쪽에 탄소종이나 탄소천을 부착한 후 cell을 체결한다. 이때 단순히 MEA에 지지체를 대는 방법과 hot-press방법[2]을 사용하여 비교하였다.

지지체 위에 올라가는 기체확산층은 탄소분말과 테플론 에멀전 그리고 글리세롤을 혼합한

슬러리를 스크린 프린팅법으로 지지체 위에 $1\sim 3\text{mg}/\text{cm}^2$ 도포하여 여러 두께의 기체 확산층을 형성시켰다.

장기성능을 향상시키기 위해서 직접 코팅법으로 제조한 MEA를 Cell에 체결하기 이전에 적절한 열처리방법으로 시간과 온도를 변수로 하여 열처리에 의한 장기성능의 변화를 보았다.

장기성능의 감소 원인을 분석하기 위하여 주기적으로 MEA의 성능 및 캐소드와 애노드 분극을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

기존의 MEA 제조 조건과 동일한 조건으로 전해질 막에 촉매층을 직접코팅한 MEA는 기체확산층에 촉매층을 형성시킨 기존의 MEA보다 약 25%이상 성능이 감소하였다. 그러나 지지체인 카본천에 탄소층의 담지량에 따라 성능차이를 보이는데, 애노드에서는 탄소층의 담지량이 적을수록 성능이 향상되어, 애노드에서의 로딩량이 0이 될 때, 기존의 hot-press법으로 제조한 MEA와 거의 같은 성능을 보였다. 특히, 이 경우에는 촉매의 담지량을 줄여도 성능이 유지되었는데, 임피던스 측정결과 각 전위에서도 저항값의 절대적인 차이를 볼 수가 있었다. 이것은 전극과 기체확산층의 두께가 얇아져서 저항이 감소하고, 물질전달이 향상되었기 때문이다. 즉, 직접코팅의 특성상 촉매층의 두께가 줄어들어 촉매의 이용률이 향상되고, flooding현상이 줄어든 것 때문이라 할 수 있다.

기체확산층은 연료전지 성능에 큰 영향을 미친다[4]. hot-press법으로 제조한 MEA에서 탄소층은 촉매층을 지지하는 역할이 있으나, 반응물의 확산에는 저항으로 작용할 수 있다. 따라서 일정량까지는 탄소의 담지량이 줄수록 성능이 증가하게 된다. 그러나 직접코팅법으로 제조한 MEA에서는

Loading		Catalyst layer (mg/cm^2)	Carbon layer (mg/cm^2)
#1. Hot-press	Anode	3	2.5
	Cathode	3	2.5
#2. Direct-coating	Anode	3	2.5
	Cathode	3	2.5
#3. Direct-coating	Anode	3	0
	Cathode	3	2.5
#4. Direct-coating	Anode	1.8	0
	Cathode	1.5	2.5

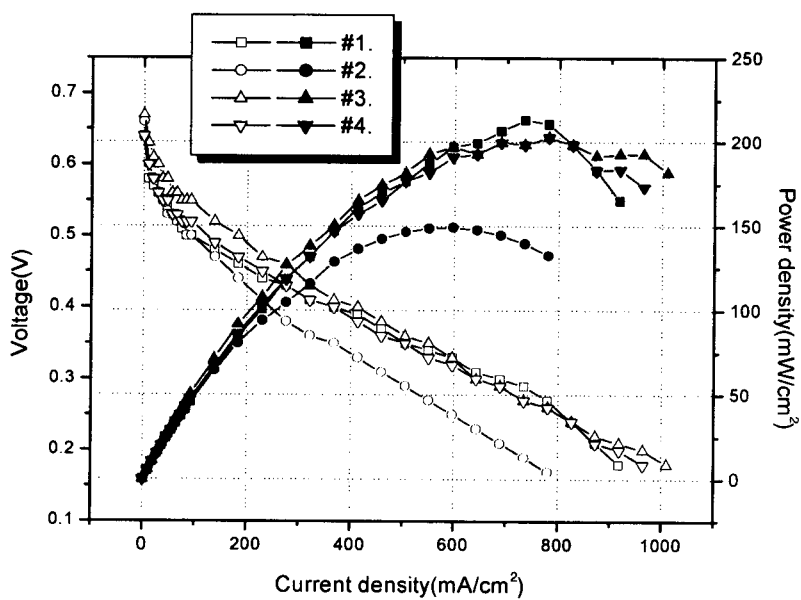


Fig 1. Performances of single cells depending on preparation variables

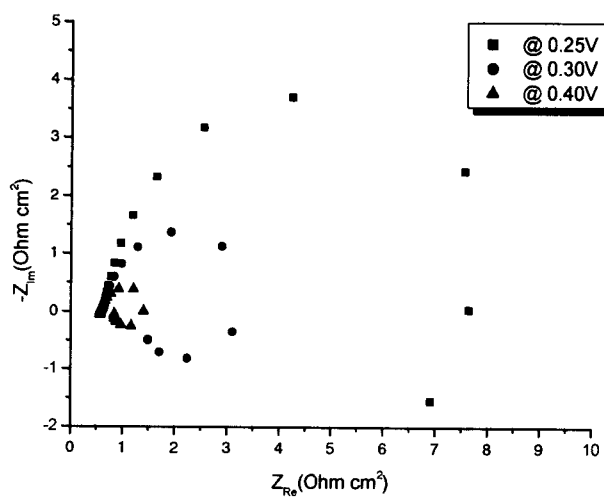


Fig 2. Nyquist plots of # 2. MEA

Carbon layer : Anode 2.5mg/cm², Cathode 2.5mg/cm²

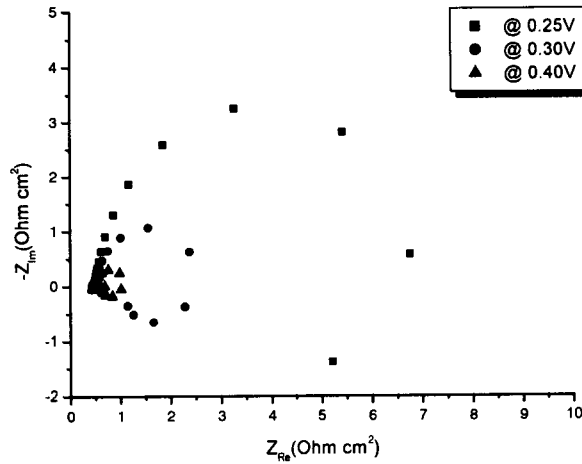


Fig 3. Nyquist plots of # 3. MEA
Carbon layer : Anode 0mg/cm², Cathode 2.5mg/cm²

촉매가 전해질 막에 직접 붙어 있으므로 촉매지지체의 역할은 필요가 없게 된다. 따라서 탄소층을 전혀 사용하지 않았을 때 가장 높은 성능을 나타내게 된다.

특히 hot-press법으로 제조된 MEA는 높은 전류밀도에서 성능이 급격하게 떨어지는 반면에, 직접코팅법으로 제조된 MEA는 좀 더 완만하게 성능이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 촉매층이 얇아서 전기저항과 물질전달 면에서 보다 유리한 효과가 나타난 것으로 볼 수 있다.

4. 결론

전해질 막에 촉매층을 직접 형성시키는 직접코팅법을 사용하여 MEA를 제조하게 되면 촉매층의 두께를 매우 얇게 만들 수 있어서 촉매층에서의 물질전달 및 전하전달 저항을 감소시킬 수 있으며, 촉매층과 전해질 막 사이의 계면저항을 낮출 수 있다. 또한, 기체확산층으로 사용되는 탄소천에 탄소층을 형성시키지 않아도 되기 때문에 저항성분을 하나 줄이는 효과도 얻을 수 있다. 따라서 직접코팅법으로 MEA를 제조하면 물질전달 및 전하전달 저항을 감소시킴으로써 성능을 향상시키고 촉매 사용량을 줄일 수 있는 장점이 있다.

장기성능에 관한 내용은 추후에 발표할 것임.

참고문헌

1. M. S. Wilson, J. A. Valerio and S. Gottesfeld, *Electrochim. Acta*, **40**, 355(1995)
2. Sylvie Escribano and Pierre Aldebert, *Solid State Ionics*, **77**, 318(1995)
3. Lois Anne. Zook and Johna Leddy, *Anal. Chem.*, **68**, 3793(1996)
4. V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, *J. Appl. Electrochem.* **26**, 297(1996)