

스크린 프린팅법을 이용하여 제조된 고분자 전해질 연료전지의 MEA 특성

임재욱^{1,2*}, 최대규^{2*}, 류호진^{1*}

¹한국화학연구원 화학소재부, ²전북대학교 신소재공학,

초 록

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지의 촉매 슬러리 함침 도구와 전극 촉매층 형성 방법이 전극 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 촉매 슬러리 함침 도구는 브러쉬, 스프레이 건, 스크린 프린터를 이용하였으며, 전극 촉매층 형성 방법은 스크린 프린터를 이용하여 고분자 전해질 막 위에 전극 촉매층을 형성하는 방법, 카본 페이퍼 위에 전극 촉매층을 형성하는 방법과 위의 두 방법을 결합하여 전극 촉매층을 형성하는 방법으로 구분하였다. 스크린 프린터로 제조된 전극은 브러쉬와 스프레이 건으로 제조된 전극들과 비교하여 백금 함침량을 50% 이상 줄일 수 있었으며, 고분자 전해질 막 위에 전극 촉매층을 형성하는 방법과 카본 페이퍼에 전극 촉매층을 형성하는 방법을 결합한 전극이 1A/cm²에서 0.6V로 가장 좋은 I-V 특성을 나타내었다.

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지는 에너지와 환경적인 면에서 가장 유망한 분야로 대두되고 있다. 특히, 자동차의 동력원으로써의 적용이 활발히 이루어지고 있는데, 이것은 연료전지가 기존의 동력원보다 훨씬 높은 에너지 효율을 가지며 유해가스가 배출되지 않아 거의 공해를 발생시키지 않기 때문이다.

고분자 전해질 연료전지의 상용화를 위해서 고성능 전극을 제조하기 위한 방법 중에서 전극 촉매인 백금의 양을 효율적으로 줄여나가는 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.[1-3] 백금 촉매의 양을 줄이기 위해서는 전극 촉매층이 얇아야 하고, 다공성을 가지며, 백금 촉매가 촉매층 위에 고르게 분산되어야 한다. 따라서 브러쉬, 스프레이 건, 스크린 프린터 등을 이용하여 백금 촉매의 분산성을 향상시키기 위한 연구가 진행되고 있으며, 전극 촉매층, 전극 지지체, 전해질 막을 구성 및 접합하는 공정을 통해 전극 성능 향상을 위한 연구들이 제시되었다. [3-8]

본 연구에서는 screen printer 를 이용하여 백금 촉매의 분산성을 향상시키고, MEA 의 빠른 제조공정을 통해 고분자 전해질 연료전지의 상용화에 기여하고, 고분자 전해질 막 위에 직접 촉매층을 도포하여 백금 촉매와 고분자 전해질 막의 접촉을 증가시켜 백금 촉매의 이용률을 증가시켜 높은 전극 성능을 얻는데 그 목적을 두었다.

일반적으로 고분자 전해질 막 위에 전극 촉매층을 함침하는 직접 코팅법은 고분자 전해질 막을 Na⁺ form 으로 변환하여 전극 촉매층을 형성하여 MEA(Membrane Electrode Assembly)를 제조한 다음 H⁺ form 으로 변환하여야 전극이 완성되기 때문에 전극 제조 공정이 다소 복잡해지는

단점이 있다.[9-10] 그러나 본 실험에서는 고분자 전해질 막을 H⁺ form 으로 유지한 채 전극을 제조하기 때문에 비교적 간단한 전극 제조 공정을 갖는 장점이 있다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 스크린 프린터를 이용하여 연료전지의 전극 촉매층을 고분자 전해질 막 위에 직접 코팅하여 MEA(Membrane Electrode Assembly)를 제조하였다. MEA 를 제조하기 위해 전극 촉매로는 20% Pt/C(E-TEK)을 사용하였으며, 전극 지지체는 카본 페이퍼, 이온 전도성 물질인 5% Nafion solution, 고분자 전해질 막으로는 Nafion[™] 115 를 사용하였다.

먼저 고분자 전해질 막인 Nafion[™] 115 을 5% H₂O₂, ultra pure water, 0.5M H₂SO₄, ultra pure water 의 순서로 80℃에서 1 시간씩 처리하여 H⁺ form 고분자 전해질 막으로 전 처리하여 ultra pure water 안에 유지하였다. 전극 촉매 슬러리를 전처리된 Nafion[™] 115 위에 직접 스크린 프린팅 하기 위해 고점도 용매인 글리세린과 이온 전도성을 가지는 5% Nafion solution 을 혼합하여 30 분 동안 sonication 을 실시한 후, 20% Pt/C 를 첨가하여 1 시간동안 교반을 하였다. 제조된 촉매 슬러리를 5 cm², 250mesh 로 제작된 스크린 제판 아래에 전 처리된 Nafion[™] 115 를 놓은 후, 스크린 프린팅을 실시하여 전극 촉매층을 형성하였다. Nafion[™] 115 의 반대면도 같은 방법을 이용하여 전극 촉매층을 형성하였다. 위의 공정으로 제조된 Nafion[™] 115 를 카본페이퍼 사이에 넣은 다음 130℃의 온도에서 90atm의 압력을 2분간 유지하여 MEA 를 제작하였다.

제작된 MEA 의 성능 측정을 위해 anode 에는 수소, cathode 에는 산소를 각각 200sccm/min 의 유량을 유지하여 I-V 특성을 측정하였으며, 단위전지의 온도는 80℃, 배압은 각각 1atm 으로 고정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

고분자 전해질 연료전지의 전극 제조 방법에는 브러싱법, 스프레이법, 스크린 프린팅법 등이 있다. 브러쉬를 이용하여 전극 촉매층을 형성하는 방법은 가장 간단한 방법으로써 별도의 장비가 필요치 않게 되어 연료전지의 전극 제조 단가를 낮출 수 있고, 백금 함침량을 쉽게 제어할 수 있으나 원활한 전극 촉매층을 얻는 것이 다른 방법에 비해 어렵다는 단점을 가지고 있다. 스프레이 건을 이용하는 경우에는 원활한 전극 촉매층을 얻을 수 있으나 전극 제조 시간이 길어지며 전극 촉매 슬러리의 손실이 발생하는 단점을 지니고 있다. 스크린 프린터를 이용하여 전극 촉매층을 형성할 때는 전극 제조 시간이 다른 방법에 비해 가장 짧으며, 원활한 촉매층을 얻을 수 있다. 그러나 촉매 슬러리의 손실이 다른 방법에 비해 많고, 백금 함침량을 제어할 수 없는 단점을 지니고 있다. Fig.1 은 브러쉬, 스프레이 건, 스크린 프린터로 제조된 MEA 의 I-V 특성을 나타낸 것이다. 전극 촉매층은 카본 페이퍼 위에 형성되었으며, 브러쉬나 스프레이 건을 이용한 전극의 백금 함침량은 0.4 mg Pt/cm²로 고정하였다. 그러나 스크린 프린터를 이용하여 제조된 전극의 백금 함침량은 전극 제조 과정에서 조절할 수 없었다. 전극 성능은 브러쉬를 이용하여 제조된 전극, 스크린 프린터를 이용하여 제조된 전극, 스프레이 건을 이용하여 제조된 전극의 순으로 나타났다.

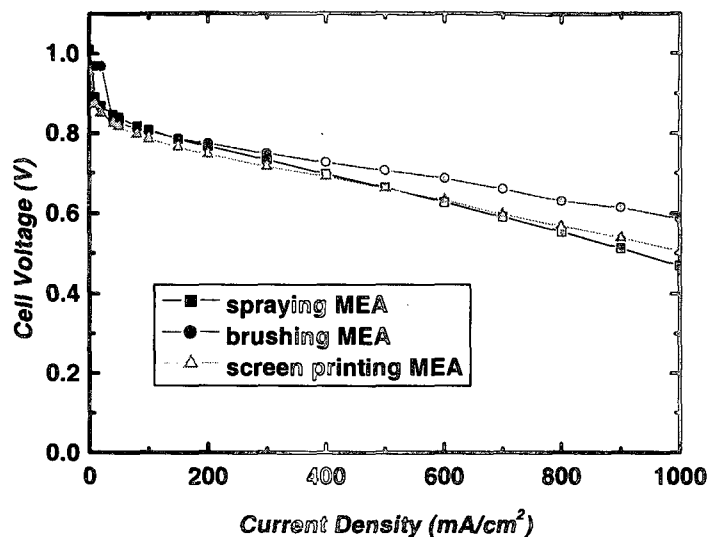


Fig. 1 전극 촉매층 제조 도구에 따른 I-V 특성 비교
 Pt loading (brush : 0.4 mg Pt/cm², spray : 0.4 mg Pt/cm²), Cell Temp : 80°C,
 Back Pressure : H₂/O₂ = 1/1atm.

브러쉬, 스프레이 건, 스크린 프린터와 같은 전극 촉매층 제조 도구가 전극 성능에 영향을 미치는 것을 Fig.1 을 통해 알 수 있었는데, 그 이외에 전극 촉매층 형성 방법에 따른 전극 성능에 영향을 알아 보기 위하여 스크린 프린터를 이용하여 다양한 전극 촉매층을 형성하여 I-V 특성을 비교하여 Fig.2 에 나타내었다. 전극 촉매층을 카본 페이퍼 위에 형성하는 방법과 고분자 전해질 막 위에 형성하는 방법, 그리고 위의 두 방법을 결합하여 형성하는 방법으로 구분하였다. 카본 페이퍼 위에 전극 촉매층을 형성하는 방법에 비해 고분자 전해질 막 위에 직접 전극 촉매층이 형성된 전극의 I-V 특성이 비교적 우수함을 알 수 있었다. 이것은 전극 촉매층 형성 방법에 따라 전극의 활성 능력이 달라지는 점에서 기인되는 것으로 예상된다. 또한 스크린 프린팅 과정에서 스퀴지가 일정한 압력으로 유지되어 전극 촉매층을 형성하면서 이동되기 때문에 전극 촉매층과 고분자 전해질 막의 접촉 상태를 더욱 향상시켜 백금 촉매의 활성화에 기여하리라 예상된다. 전극 성능은 고분자 전해질 막과 전극 촉매층 사이의 계면에 크게 영향을 받는데, 카본 페이퍼 위에 형성된 전극 촉매층은 고분자 전해질 막과 열간 압착되기 전에 건조되어 고착된 상태된 상태로 접합되고, 고분자 전해질 막 위에 형성된 전극 촉매층은 건조되면서 그 계면의 결합력이 커지게 되어 전극 성능이 향상되는 결과를 가져옴을 예상할 수 있다. 그러나 고분자 전해질 막 위에 전극 촉매층을 형성하는 방법은 열간 압착 과정에서 전극 지지체인 카본 페이퍼와의 접합력을 약화시킨다. 따라서 고분자 전해질 막과 전극 촉매층의 결합력을 증가시키면서 전극 촉매층과 전극 지지체의 접합력을 증가시키기 위해 고분자 전해질 막과 전극 지지체 위에 각각 스크린 프린팅하여 전극을 형성한 결과, 1A/cm²에서 0.6V 의 전극 성능을 얻을 수 있었다. 이것은 전극 성능은 촉매층을 함침하는 방법에 의해서도 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

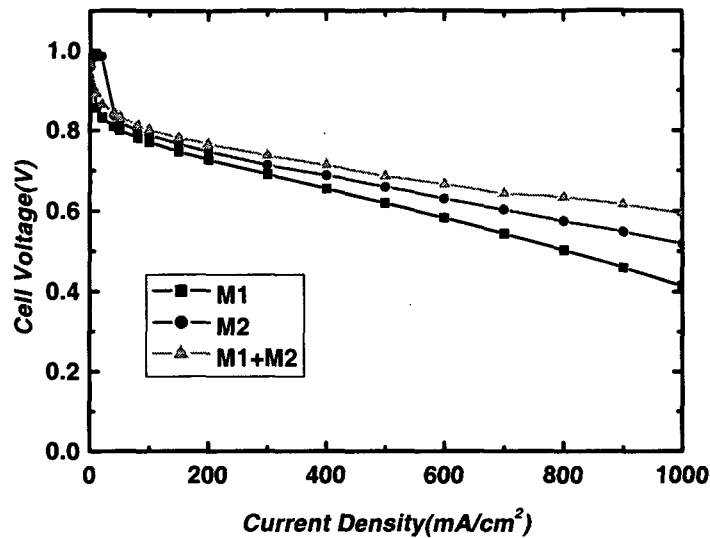


Fig. 2 전극 촉매층 형성 방법에 따른 I-V 특성
 M1 : screen printing on the carbon paper
 M2 : screen printing on the polymer electrolyte membrane
 Cell temp : 80°C, Back Pressure : H₂/O₂ = 1/1atm

스크린 프린팅을 이용한 전극 제조 방법에서 가장 큰 문제가 되는 것은 전극 촉매인 백금의 함침량을 전극 제조 과정에서 조절할 수 없다는 것이다. 따라서, 스크린 프린팅을 실시한 횟수에 따른 백금 함침량을 ICP-MS(유도결합 플라즈마 질량분석기)를 이용하여 I-V 특성과의 관계를 알아보았다. ICP-MS 분석 결과 1 회 스크린 프린팅한 전극의 백금 함침량이 0.1 mg Pt/cm²임을 알 수 있었고, 2 회 스크린 프린팅한 전극의 백금 함침량이 0.18 mg Pt/cm²임을 확인하였다. 이것은 백금 함침량이 0.4 mg Pt/cm²로 조절된 Fig.1 의 브러싱과 스프레이로 제조된 전극의 I-V 특성에 비해 낮지 않을 뿐만 아니라 스크린 프린팅으로 제조된 전극이 백금 함침량을 반 이상으로 줄일 수 장점을 가짐을 알 수 있었다.

스크린 프린팅 횟수에 따른 전극 촉매층의 두께를 SEM 을 이용하여 알아본 것이 Fig.4 이다. SEM 분석 결과 1 회 스크린 프린팅된 전극 촉매층은 100 μm이고, 2 회 스크린 프린팅된 전극 촉매층은 200 μm임을 확인하였다. 이것은 전극 촉매층의 백금 함침량에 거의 비례하고 있음을 알 수 있고, 1 회 스크린 프린팅된 전극 촉매층의 두께의 상태보다 2 회 스크린 프린팅된 전극 촉매층의 두께의 상태가 더욱 치밀한 구조를 갖고 있음을 확인하였다. 그러나 이 전극 촉매층은 전극이 열간 압착되기 전의 상태이기 때문에 열간 압착이 실시되면 전극 촉매층의 두께는 더욱 얇아지고 치밀해질 것임을 예상할 수 있다.

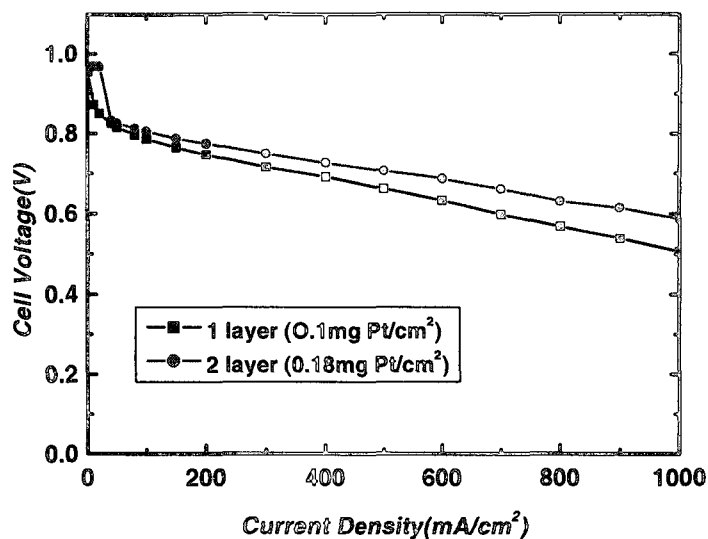


Fig. 3 스크린 프린팅 횟수에 따른 백금 함침량과 I-V 특성
 Cell Temp : 80°C, Back Pressure : H₂/O₂ = 1/1atm
 1 layer : 1 time screen printing, 2 layer : 2 time screen printing

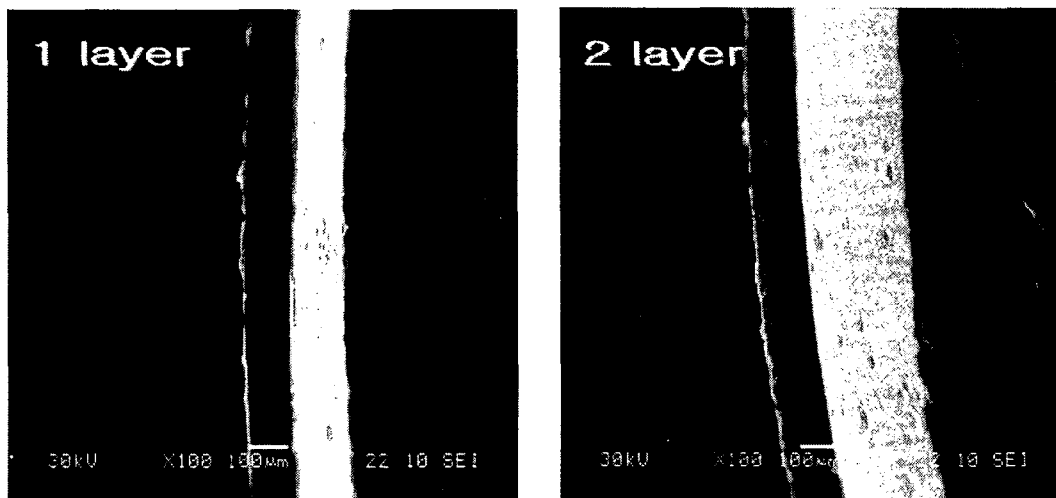


Fig. 4 스크린 프린팅 횟수에 따른 전극 두께
 1 layer : 1 time screen printing, 2 layer : 2 time screen printing

4. 결론

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지에서 전극 제조 방법에 따른 I-V 특성을 고찰하였다. 특히 스크린 프린팅으로 고분자 전해질 막 위에 전극 촉매층을 형성할 때, 고분자 전해질 막을 Na⁺ form 으로 변환하지 않았기 때문에 전극 제조 공정을 단순화할 수 있었다. 전극의 I-V 특성을 고려할 때 브러싱이나 스프레이를 이용하여 제조된 전극에 비해 스크린 프린팅으로 제조된 전극 성능이 향상되어짐을 알 수 있었고, 전극 촉매인 백금의 함침량을 0.4 mg Pt/cm²에서 0.2 mg Pt/cm²이하로 낮추어도 전극 성능이 저하되지 않음을 알 수 있었다. 따라서 스크린

프린팅으로 제조된 전극은 다른 방법에 비해 전극 제조 시간을 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 고성능 전극을 제조할 수 있음을 확인하였다.

참고문헌

- [1] S. Srinivasan, E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, "Advances in solid polymer electrolyte fuel cell technology with low platinum loading electrodes", *J. Power Sources*, Vol. 22, pp 359-375, 1988.
- [2] G. Sasi Kumar, M. Raja, S. Parthasarathy, "High performance electrodes with very low platinum loading for polymer electrolyte fuel cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 40, pp285-290, 1995
- [3] Sergei Gamburgzev, A. John Appleby, "Recent progress in performance improvement of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)", *J. Power Sources*, Vol. 107, pp 5-12, 2002.
- [4] Jun Maruyama, Ikuo Abe "Application of conventional activated carbon loaded with dispersed Pt to PEFC catalyst layer", *Electrochimica Acta*, Vol. 48, pp 1443-1450, 2003.
- [5] C. H. Hsu, C. C. Wan, "An innovative process for PEMFC electrodes using the expansion of Nafion film", *J. Power Sources*, Vol. 115, pp 268-273, 2003.
- [6] Sunny E. Iyuke, Abu Bakar Mohamad, Abdul Amir H. Kadhum, Wan R. W. Daud, Chebbi Rachid, "Improved membrane and electrode assemblies for proton exchange membrane fuel cells", *J. Power Sources*, Vol. 114, pp 195-202, 2003.
- [7] Zhigang Qi, Arthur Kaufman, "Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells", *J. Power Sources*, Vol. 113, pp 37-43, 2003.
- [8] C. S. Kim, Y. G. Chun, D. H. Peck, D. R. Shin, "A novel process to fabricate membrane electrode assemblies for proton exchange membrane fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 23, pp 1045-1048, 1998.
- [9] Y. G. Chun, C. S. Kim, D. H. Peck and D. R. Shin, "Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell with thin film catalyst electrodes", *J. Power Sources*, Vol. 71, pp174-178, 1998
- [10] M. S. Wilson, J. A. Valerio, S. Gottesfeld, "Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers", *Electrochimica Acta*, Vol. 40, pp355-363, 1995.