

## 직접 스크린 프린팅법으로 제조된 고분자 전해질 연료전지의 고성능 전극

임재욱<sup>1,2)</sup> · 최대규<sup>2)</sup> · 류호진<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup>한국화학연구원 화학소재부, <sup>2)</sup>전북대학교 신소재공학부

### High Performance Electrode of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Prepared by Direct Screen Printing Process

Jae Wook Ihm<sup>1,2)</sup>, Dae-kyu Choi<sup>2)</sup>, and Hojin Ryu<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup>Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

<sup>2)</sup>Advanced Materials Engineering, Chonbuk National University

**초 록:** 스크린 프린팅법은 고분자 전해질 연료전지의 전극 촉매층 제조의 편리함과 적용성의 면에서 가장 일반적인 방법 중에 하나이다. 본 논문은 기존의 방법과 비교하여 매우 낮은 백금 함침량을 가지기 때문에 경쟁적이고, 부가적인 공정없이 swelling 문제를 간단하게 억제시켜 개선된 스크린 프린팅법을 제안하였다. 특히, 가스켓 일체형 MEA는 고분자 전해질 연료전지의 작동 중에 가스 침투의 영향을 방지하여 고전류 영역에서 기존의 방법으로 제조된 MEA보다 높은 성능을 가지게 제작하였다. 이와 같은 방법들은 보다 간단하고 빠른 제조의 기회를 준다.

**Abstract:** Screen printing is one of the most popular methods for the fabrication of catalytic layer in electrode of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) due to its convenience and adaptability. This paper suggests an improved screen-printing method, which is rather simple suppressing the swelling trouble without additive process and competitive with very low Pt loading in comparison with the previous methods. Particularly, the gasket unified MEA made better performances than the other especially at high current area due to blocking effect on the gas leakage during the operation. These methods give us more simplified and faster fabrication chances.

**Keywords:** polymer electrolyte membrane fuel cells, direct screen printing method, low platinum loading, gasket unified MEA

### 1. 서 론

스크린 프린팅법은 브러싱법, 롤링법, 스프레이법 등의 많은 전극 촉매층 형성 방법 중 하나로써, 고분자 전해질 연료전지의 전극 촉매층을 형성하는데 가장 쉽고 편리한 방법이다<sup>1-3)</sup>. 전통적인 스크린 프린팅 공정은 고분자 전해질 막의 일시적으

로 변하는 현상을 방지하기 위해 고분자 전해질 막을 Na<sup>+</sup>의 형태로 변환하여 사용한다. Na<sup>+</sup> 형태의 고분자 전해질 막 위에 전극 촉매층을 형성한 다음, 전극 지지체인 카본 종이와의 결합을 원활하기 위해 150°C에서 160°C 사이의 고온에서 열간 압착을 실시하여 MEA가 제조되어진다<sup>4)</sup>. 완성된 MEA는 I-V 측정을 위해 다시 H<sup>+</sup> 형태로 변환되어야 한다. 직접 스크린 프린팅 공정에서도 Na<sup>+</sup> 형태의 고분자 전해질 막을 적용하거나, 촉매 슬러리 내에 TBA<sup>+</sup>(tetra-butyl ammonium)를 첨가하

\*Corresponding author  
E-mail: hjryu@kriect.re.kr

여 고분자 전해질 막의 물리적 강도를 강화하여 촉매층의 안정을 유지하기도 한다<sup>5)</sup>. 이러한 이유로 두 공정에 의해 전극을 구성하는 방법은 공정이 다소 복잡하다는 단점을 지니고 있다.

본 연구에서는 고분자 전해질 막을 Na<sup>+</sup> 형태로 뿐만 아니라 H<sup>+</sup> 형태의 고분자 전해질 막의 변형을 방지하는 방법을 개발하는데 그 목적을 두었다. 첫 번째 방법은 H<sup>+</sup> 형태의 고분자 전해질 막 위에 직접 스크린 프린팅을 실시하여 전극 촉매층을 형성한 다음, 일정시간 동안 수분을 함유시켜 원래의 전극 면적을 회복시키는 방법과 두 번째 방법은 고분자 전해질 막 위에 스크린 프린터를 이용하여 전극 촉매층을 형성하기 전에 가스켓을 지지하여 MEA와 일체화 시키는 방법으로 구분하였다. 두 방법으로 제조된 MEA의 I-V 특성 평가 및 백금 함침량의 분석 결과, 매우 낮은 백금 함침량을 가지고도 우수한 전극 성능을 얻을 수 있었으며, 기존의 방법들과 비교하여 우수한 I-V 특성을 가짐을 확인하였다.

2. 실험방법

전극 제조 방법 중에 고분자 전해질 막 위에 스크린 프린팅을 실시하여 전극 촉매층을 형성하는

방법을 직접 코팅법이라고 하고, Kapton 필름이나 테프론 필름 위에 스크린 프린팅을 실시하여 건조시킨 다음 고분자 전해질 막을 사이에 넣어 열간 압착을 실시하여 고분자 전해질 막에 전극 촉매층이 전사되게 하여 전극 촉매층을 형성하는 방법을 전사법이라고 한다<sup>4,6)</sup>.

본 실험에서는 스크린 프린터를 이용하여 직접 코팅법으로 MEA를 제조하였다. 스크린 프린팅법을 실시하기 위한 전극 촉매 슬러리를 제조하기 위해 2.4g 5wt% Nafion 용액과 2.4g glycerin을 교반 공정을 실시하여 분산한 후, 20wt%Pt/C를 넣으면서 교반하였다. 골고루 분산된 전극 촉매 슬러리는 H<sup>+</sup> 형태의 고분자 전해질 막 위에 #250의 스크린 위에서 프린팅하였다. 전극 촉매층이 형성된 고분자 전해질 막과 발수 처리된 카본 종이(GDL 10-H, SGL Carbon Group Technologies Sigracet) 사이의 원활한 열간 압착 공정을 위하여 130°C, 1000 kg/cm<sup>2</sup>, 2분 동안 열간 압착 공정을 실시하여 MEA를 제조하였다<sup>7)</sup>.

MEA 제조 과정에서 H<sup>+</sup> 형태의 고분자 전해질 막에 주로 발생하는 swelling 현상을 제거하기 위해 Fig. 1의 두 가지 방법을 제안하였다. Fig. 1(a)는 먼저 스크린 프린터를 이용하여 전극 촉매층을

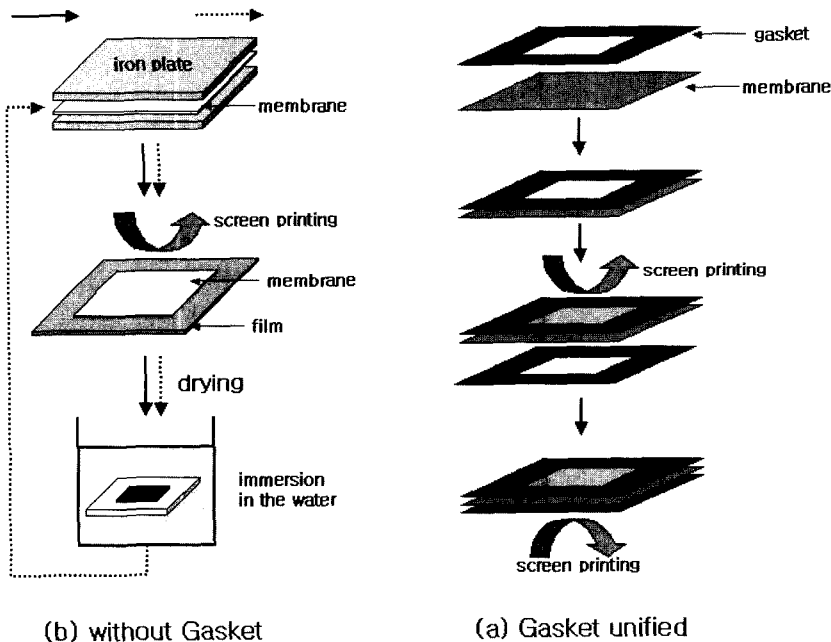


Fig. 1. MEA fabrication using two kinds of renovated screen printing process. (a) Without gasket, (b) Gasket unified.

형성하여 80°C로 유지된 오븐에서 10분 동안 건조시킨 다음, 전극 촉매층이 형성된 고분자 전해질 막을 증류수 안에 5분에서 10분 동안 유지시켜 초기에 형성된 전극 촉매층의 면적을 회복시켰다. 전극 촉매층이 회복된 고분자 전해질 막의 재변형을 방지하기 위해 iron plate 사이에 넣어 30분간 유지하여 상온에서 건조시켰다. 전극 촉매층이 형성된 고분자 전해질 막의 반대면에 다시 스크린 프린터를 이용하여 전극 촉매층을 형성하고, 위의 공정을 반복하여 고분자 전해질 막 위에 전극 촉매층을 구성하였다. Fig. 1(b)는 스크린 프린팅을 실시하기 전에 고분자 전해질 막의 양쪽면에 전극 면적에 맞게 구멍이 뚫린 폴리에스텔 필름을 놓은 다음 직접 스크린 프린팅을 실시하여 전극 촉매층을 형성하였다. 한쪽면에 전극 촉매층이 형성된 고분자 전해질 막을 고온으로 유지된 오븐에서 15분 정도 유지한 다음, 다시 반대면에도 전극 촉매층을 형성하였다. 이 방법은 고분자 전해질 막과 폴리에스텔 필름을 긴밀하게 결합시키며, 폴리에스텔 필름이 단위전지의 구성에 포함되는 가스켓을 대신하게 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)의 방법은 고분자 전해질 막이 수분에 크게 영향을 받는 것을 이용한 것으로서, 고분자 전해질 막의 확장 및 수축 현상을 조절하여 스크린 프린팅법을 이용한 전극 촉매층의 활성 면적을 조절하는 방법에 관한 것이다. 따라서 고분자 전해질 막의 확장 및 수축 현상을 조절하기 위해 대기상태에서 고분자 전해질 막의 시간에 따른 중량과 면적 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 이때의 고분자 전해질 막은 H<sup>+</sup> 형태를 가지고 있으며, 증류수 안에서 유지한 상태의 고분자 전해질 막을 이용하였다. 고분자 전해질 막의 중량과 면적은 시간에 따라 지수함수로 급격히 감소하여 상온에서 20분 이상 유지하게 되면 중량은 15%, 면적은 17.5% 정도가 줄어들고, 그 이상의 시간에서의 중량 및 면적 변화는 거의 발생하지 않는다. 이것은 고분자 전해질 막의 수분 함유량이 감소되면 수축하는 특성을 가지기 때문에, 건조 시간의 증가에 따라 수분 함유량이 감소하게 되어 고분자 전해질 막의 중량 및 면적이 감소한 것으로 생각된다. 고분자

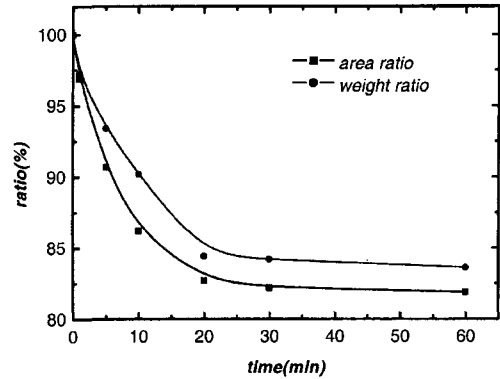


Fig. 2. The ratio of area and weight of Nafion membrane during the drying at ambient atmosphere. (Initial area : 10.5 cm × 4.2 cm = 44.1 cm<sup>2</sup>, initial weight : 1.072 g).

전해질 막의 한쪽면 위에 전극 촉매층을 형성하여 고온에서 건조시킨 다음, 증류수 안에서 일정 시간동안 유지하여 고분자 전해질 막 및 전극 촉매층의 면적을 최대로 확장시키는 공정을 유지하였다. 이것은 고온 건조 공정에 의해 전극 촉매층의 활성 면적이 크게 감소되기 때문이다. 최대로 확장된 고분자 전해질 막의 반대면에 다시 전극 촉매층을 형성하기 위해서는 수분 함유량을 감소시켜 전극 촉매층의 활성 면적을 초기의 상태로 유지시켜야 한다. 이것은 상온 건조 공정을 통해 실시되었으나, 각각의 고분자 전해질 막에 따라 약간의 차이가 나기 때문에 초기의 전극 촉매층의 활성 면적이 복구되기 위해서는 많은 주의가 필요하다. 그러나 경험적으로 10분 정도의 시간이 가장 적당함을 확인하였다.

Fig. 3은 Fig. 1(a)의 방법으로 제조된 MEA로써, 스크린 프린팅 횟수를 1회 실시한 것과 2회 실시한 시료를 준비하여 I-V 특성을 확인한 결과이다. 제조된 MEA는 제조 공정 중에 백금 함침량을 확인할 수 없기 때문에 ICP(Inductively Coupled Plasma)를 통해 확인한 결과, 1회 스크린 프린팅 한 MEA는 0.038 mg/cm<sup>2</sup>, 2회 스크린 프린팅 한 MEA는 0.075 mg/cm<sup>2</sup>의 백금 함침량을 가지고 있었다. 이것은 MEA가 0.1mg/cm<sup>2</sup> 이하의 매우 낮은 백금 함침량으로 비교적 높은 I-V 특성을 나타내고 있는데, 1회 스크린 프린팅하여 제조된 MEA는 1000 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 0.4V, 2회 스크린 프린팅하여 제조된 MEA는 0.5V의 값을 가짐을 확인하

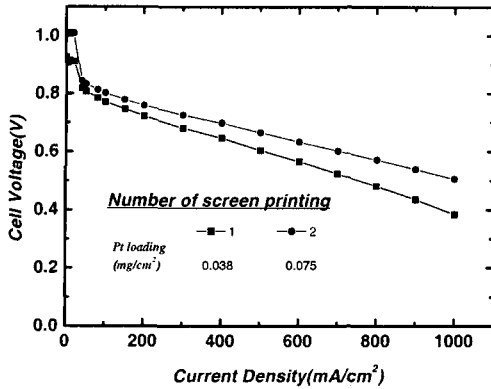


Fig. 3. Cell performance and Pt loadings with the number of screen printing.

였다. 따라서 Fig. 1(a)의 방법은 전극 촉매층의 형성을 원활하게 하여 전극 성능을 향상시키는데 기여함을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 Fig. 1(b)의 방법으로 제조된 가스켓 일체형 MEA와 가스켓 없이 제작된 MEA의 I-V 특성을 스크린 횟수에 따라 비교하여 나타낸 것이다. 가스켓 일체형으로 제작된 MEA의 I-V 특성이 400 mA/cm<sup>2</sup> 이상의 고 전류밀도로 갈수록 더욱 우수한 전극 성능을 나타내고 있음을 알 수 있다. 1회 스크린 프린팅한 경우 1000 mA/cm<sup>2</sup>에서 0.155V, 2회의 경우 0.061V, 3회의 경우 0.045V 정도로 가스켓 없이 제작된 MEA와 비교하여 높은 전압 값을 가진다. 저 전류밀도의 영역 즉 400 mA/cm<sup>2</sup> 이하에서는 거의 비슷한 전압 값을 가지나, 고 전류밀도의 영역으로 갈수록 전압 값의 차이가 나타나는 것은 가스켓 일체형 MEA의 가스 sealing 능력과 관련이 있을 것으로 생각된다. 즉, 가스켓 일체형일 경우 상대적으로 높은 가스 sealing 능력 때문에 고 전류밀도 영역에서 물질 전달 분극에 의한 전압 강하의 영향이 줄어드는 것으로 판단된다. 그러나 스크린 프린팅 횟수가 증가할수록 즉, 백금 함침량이 증가할수록 가스켓 일체형 MEA와 가스켓 없이 제작된 MEA의 고 전류영역에서의 전압 값의 차이가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 MEA내부에 백금 함침량이 더욱 증가할 경우에는 가스켓 일체형 MEA의 우수한 특성이 사라질 가능성도 배제할 수는 없지만, 매우 낮은 백금 함침량을 가지는 MEA에 대해서는 가스켓 없이 제작된 MEA와의 전압 값이 더욱 향상되리라 예

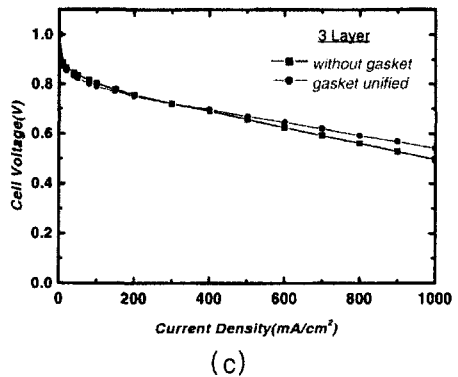
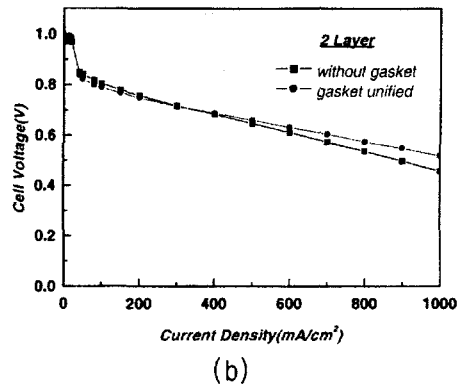
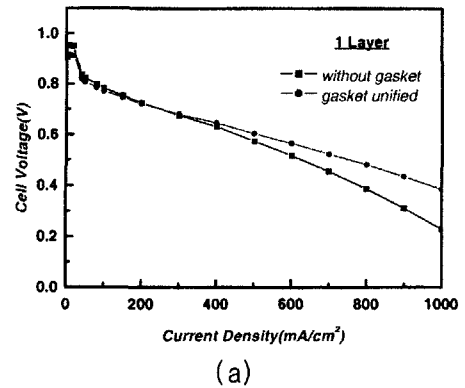


Fig. 4. Comparison of cell performance between the gasket unified and the without gasket. (a) 1 layer (b) 2 layers (c) 3 layers.

상할 수 있다.

#### 4. 결 론

전극 제조시 촉매층 형성을 위해 직접 스크린 프린팅법으로 고분자 전해질 막을 Na<sup>+</sup> 형태로 치환

할 필요가 없는 기존의 방법보다 간단한 MEA 제작 공정을 제안하였다. 제안된 방법들로 제조된 MEA의 백금 함침량은 각각  $0.038 \text{ mg/cm}^2$ 와  $0.075 \text{ mg/cm}^2$ 으로 매우 낮음에도 불구하고 고성능 전극 성능을 가진다. 또한 가스켓 일체형 MEA의 경우에는 단위전지 내에 가스켓 장착 공정을 제거해 보다 간편하고, 경제적이라는 측면에서 기존의 직접 스크린 프린팅법보다 유리할 것으로 예상되었다. 가스켓 일체형으로 제작된 MEA의 경우에는  $400 \text{ mA/cm}^2$  이상의 고 전류밀도 영역에서 가스켓 분리형보다 향상된 전압 값을 나타내었는데, 이것은 가스켓 일체형인 경우 수소/산소 가스에 대한 sealing이 향상되어 물질 전달 분극에 의한 전압 강하 현상이 감소되었기 때문이라 판단된다.

### 참고문헌

1. L. J. Hobson, Y. Nakano, H. Ozu, and S. Hayase, "Targeting improved DMFC performance", *J. Power Sources*, 104(1), pp. 79-84(2002).
2. K. Bolwin, E. Gulzow, D. Bevers, and W. Shumber, "Preparation of porous electrodes and laminated electrode-membrane structures for polymer electrolyte fuel cells (PEFC)", *Solid State Ionics*, 77, pp. 324-330(1995).
3. D. Bevers, N. Wagner, and M. V. Bradke, "Innovative production procedure for low cost PEFC electrodes and electrode/membrane structures", *Int. J. Hydrogen Energy*, 23(1), pp. 57-63(1998).
4. 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*, 71(1-2), pp. 174-178(1998).
5. M. S. Wilson, J. A. Valerio, and S. Gottesfeld, "Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers", *Electrochem. Acta*, 40(3), pp. 355-363(1995).
6. M. S. Wilson and S. Gottesfeld, "High performance catalyzed membrane of ultra-low Pt loading for polymer electrolyte fuel cells", *J. Electrochem. Soc.*, 139(2), L28-L30(1992).
7. A. T. Zawodzinski, C. Derouin Jr., S. Radzinski, R. J. Sherman, W. T. Smith, T. E. Springer, and S. Gottesfeld, "Water uptake by and transport through Nafion 117 membranes", *J. Electrochem. Soc.*, 140(4), pp. 1041-1047(1993).