

공정 효율 향상을 위한 연료전지전극 개발

박석정[†] · 이재승 · 이기섭 · 노범욱
현대자동차 연구개발본부 연료전지기술개발팀

Manufacturing Process Improvement of Electrode for PEMFC

SEOK JUNG PARK[†], JAE SEUNG LEE, KI SUB LEE, BUM WOOK ROH
Fuel Cell Technology Development Team, R&D Division, Hyundai Motor Company 17-5,
Mabuk-Ro 240, Giheung-gu, Yongin-Si, Gyeonggi-do, 16891, Korea

Abstract >> For commercialization of fuel cell electric vehicles, one of the key objectives is to reduce cost of full stack assembly. Regarding Membrane Electrode Assembly, the major issue is to improve fuel cell activation process in the initial Hydrogen Oxidation Reaction and Oxygen Reduction Reaction. In this research, the VD (Vacuum Drying) process has been developed for improvement of activation process. The VD condition is developed by controlling the temperature and degree of vacuum to remove the remaining solvent of electrode. Consequently, the electrode applied to VD process showed the low characteristics such as 3.5% of remaining solvent content and the improved efficiency such as 15% of activation process speed.

Key words : Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell(고분자 전해질막 연료전지), Membrane Electrode Assembly(막-전극 접합체), Vacuum Drying Process(진공건조 공정), Activation Process(활성화 공정), Remaining Solvent(잔류용매)

Nomenclature

E_0 : standard reduction potential

MEA : Membrane Electrode Assembly
HOR : Hydrogen Oxidation Reaction
ORR : Oxygen Reduction Reaction
VD : Vacuum Drying

Subscripts

O_2 : oxygen
 H_2 : hydrogen

1. 서론

수소연료전지 개발부분에 있어 그 동안 지속적인 관심을 받아 온 부분은 내연기관 차량을 연료전지 차량으로 대체하기 위한 연료전지 자체의 성능향상 부분으로 MEA (Membrane Electrode Assembly) 자체의 성능 향상이었으나, 현재 수소연료전지가 양산이 되는 시점에서는 차량에 적용되는 연료전지의 조립 공정성 또한 중요하다.

향후에는 양산공정에서의 연료전지 제조 시 많은 비용이 발생하는 활성화 공정 및 제품품질 향상이

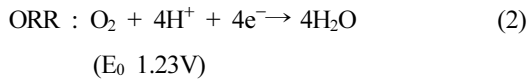
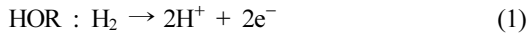
[†]Corresponding author : mhyi@hyundai.com

Received : 2015.10.29 in revised form : 2015.12.7 Accepted : 2015.12.30

Copyright © 2015 KHNES

고려되어야 한다. 특히 MEA는 연료전지 자동차의 핵심 부품으로서, MEA 제조공정에 따라서 연료전지의 출력과 내구성에 직접적인 영향을 미치는 중요한 핵심 부품이다^{1,2)}.

MEA의 구성은 음극, 전해질 막, 양극의 세 부분으로 구성되며, 전해질 막을 사이에 두고 양쪽에 각각의 전극들이 접합되어 있는 구조이다. 전해질 막 양측에 도포되는 전극에 촉매가 분산되는데, 이는 탄소 담지체에 담지된 형태의 백금으로 수소산화(HOR, Hydrogen Oxidation Reaction)와 산소환원(ORR, Oxygen Reduction Reaction)이 일어나는 반응 장소를 제공하는 역할을 하게 된다. 촉매의 역할은 연료가스(수소/산소)의 산화환원반응인 식 (1) 및 (2)와의 반응으로 전기에너지로서 변환시키는 반응을 발생토록 하는 것이다.



일반적으로 촉매는 슬러리 상태의 믹싱 및 건조공정을 거쳐서 연료전지전극으로 제조가 되어진다. 이때 연료전지 전극 안에는 믹싱공정 시 사용된 용매들이 전극 기공 사이에 필연적으로 잔류하게 되며, 이러한 잔류 용매는 연료전지 제조과정인 활성화 공정에서 백금 촉매와 반응가스와의 활성화면적을 감소시키거나 촉매 활성을 저하시켜 활성화 공정 효율을 저하시킨다.

이러한 현상은 향후 수소연료전지 양산 시 활성화공정을 통한 제품 검수 공정에서의 분별력을 저하시킬 수도 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 촉매 및 전극의 활성화 공정 향상을 위해 전극 제조 시 전극 기공 사이에 잔류 되어있는 용매들을 추가적인 건조 공정을

통하여 제거함으로써 활성화 공정을 향상 시킬 수 있다.

일반적인 열풍건조에서는 전극내에 이오노머에 열화에 따른 MEA의 성능 저하가 발생하지 않는 조건에서는 전극의 기공 사이에 있는 잔류 용매의 제거가 어렵다. 본 연구에서는 기존의 열풍건조 공정을 개선한 VD(Vacuum Drying) 공정을 통하여, 전극내 이오노머의 열화 및 MEA의 성능저하를 발생시키지 않으면서 잔류용매를 제거하고, 이를 통하여 MEA의 활성화 공정 향상 효과를 가질 수 있게 하였다.

2. 본 론

2.1 전극 제조

촉매 슬러리는 용매별로 건조조건을 확인하기 위해 탄소에 담지된 백금촉매에 이오노머 및 용매를 첨가하여 제조하였으며, 촉매슬러리의 고형분은 5%로 실험하였다. 슬러리 용매로는 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol과 H₂O를 사용하였다. 열풍건조온도는 100, 130, 160°C이며 건조시간은 1, 2, 3, 4시간 건조하였다. 진공건조 온도는 100°C이며 진공도는 2×10⁻² torr에서 1, 2, 3, 4시간 건조하였다.

MEA 평가를 위한 전극은 위의 용매들을 사용하여 촉매슬러리의 고형분 10%로 실험하였다. 촉매슬러리의 도포 기재로는 PEN(Polyethylene naphthalate)를 사용하였으며, 전극 슬러리는 80°C 건조 존을 통해서 도포 후 사용하였다. 열풍건조온도는 100, 160°C이며 진공건조 온도는 100°C에서 진공도는 2×10⁻² torr에서 2시간 건조 하였다.

2.2 MEA 제조

건조된 전극을 롤 라미네이터를 이용해 전해질 막에 열압착한 후 이형지를 제거함으로써 3 layer MEA를 제조하였다. 전극/전해질 막 접합 조건은 접합 온

도는 100°C로 제조하였고 집합압력은 120kgf로 집합하였다. 또한 집합 속도는 0.2m/min으로 decal 방법에 의해 연료전지 MEA로 제조하였다^{3,4)}.

2.3 분석 및 평가

전극의 진공건조 조건에 따라 성능 평가를 실시하였다. 공급 가스는 anode/cathode를 수소/공기를 사용하였고 상대 습도는 anode/cathode 각각 100%에서 평가하였다. 반응 가스들의 화학 양론비는 anode 1.5, cathode 2.0으로 고정하였다. 진공건조조건에 따른 잔류용매량 측정은 NETZSCH사 TG209F3 모델 TGA (thermogravimetric analysis)를 통해 잔류용매량을 측정하였다. 측정 조건은 헬륨(He) 분위기에서 10°C/min의 승온 속도로 측정하였다.

입도 분석은 Microtrac사 S3500 모델을 이용하여 입자 크기 및 분포 정도를 측정하였다.

기공도 분석은 Quantachrome사 Poremaster 33GT 모델에 수은압입법을 이용하여 측정하였다.

2.4 실험결과 및 고찰

처음 생산된 연료전지 전극 내에서 연료가스의 확산 및 촉매 접촉이 용이하게 이루어 질 수 있기 위해서는 전극 내에 촉매 표면에 반응가스의 흡착이 원활하게 이루어져야 한다.

일반적으로 연료전지 활성화 공정 시, 전극도포 공정에서 제거되지 않은 잔류 용매 여부에 따라 촉매 반응활성에 영향이 미치고, 이로 인하여 활성화 공정 효율에 영향을 미친다.

연료전지에 사용되는 탄소담지체는 1 μm 이하이며 담지된 백금 촉매의 경우 평균 입자 크기가 약 2-7 nm 사이가 되며 탄소담지체 및 백금촉매의 입자의 크기가 작을수록 전체 표면적이 증가하여 수소 및 산소 등의 가스화 반응이 더욱 활발하게 일어나는 경향이 있는 반면, 이렇게 입자가 작은 담지체 일수록 슬러

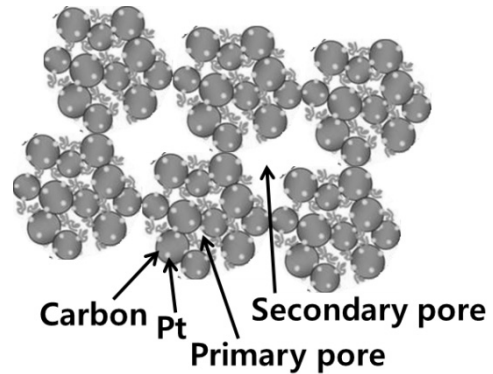


Fig. 1 Schematic illustration of the introduction of electrolytes with different sizes into primary pores and secondary pores

리 제조 후 작은 입자 사이에 다량의 잔류 용매가 존재하게 된다. Fig. 1은 연료전지에서 사용되어지는 전극 구조를 나타낸 모식도이다. 전극의 구조는 탄소, 백금, 바인더로 구성 되어지며 전극 내부에는 백금이 담지된 탄소 1차 입자들 사이에 존재하는 Primary pore와 2차 입자들 사이에 존재하는 Secondary pore가 존재한다. 일반적인 열풍건조 방식으로는 전극 내부에 존재하는 Secondary pore에 존재하는 용매는 제거 가능하나, Primary pore에 존재하는 용매들은 작은 입자들 및 바인더 사이에 갇혀서 제거가 어렵다.

본 연구에서는 연료전지 전극 슬러리 제조 시 사용되는 용매들을, 용매의 화학구조에 따라 3종류 (1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol)로 분류하여 전극 슬러리를 제조한 후 건조 조건에 따른 잔류 용매량을 TGA 자료로 확인 할 수 있었다.

Fig. 2는 탄소수가 5개인 비점이 가장 높은 용매 1-Pentanol로 제조된 전극을 온도 조건 100°C에서 열풍건조와 진공건조로 건조시간에 따른 TGA 분석결과이다. TGA를 통해 잔류 용매량을 확인할 수 있으며, Fig. 2의 (a)와 (b)는 100°C에서 2시간 건조 후 잔류 용매량이 열풍건조의 경우 약 3.6%, 진공건조의 경우 약 1.9%가 남음을 확인하였다. 두 건조 방식 모두 2시간 이후부터는 잔류 용매량에 있어 더 이상에 큰 감소를 보이지 않았다. 이 결과를 토대로 전극 내

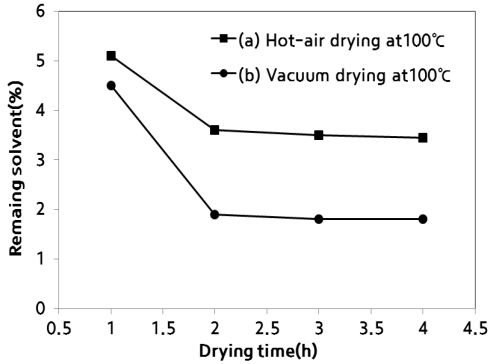


Fig. 2 TGA data of (a) Hot-air drying at 100°C, (b) Vacuum drying at 100°C

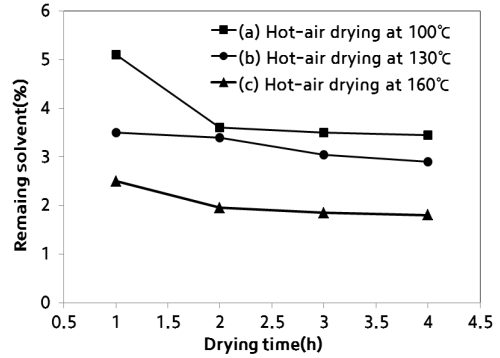


Fig. 4 TGA data of 1-Pentanol applied to hot-air dried electrode at 100, 130, 160°C

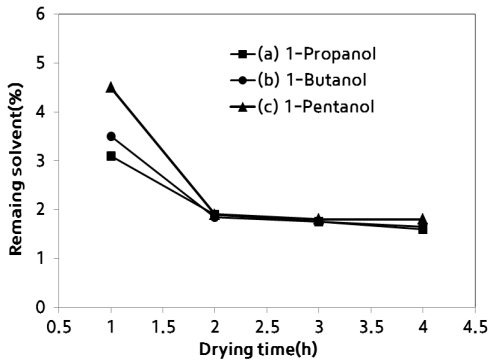


Fig. 3 TGA data of (a) 1-Propanol, (b) 1-Butanol, (c) 1-Pentanol applied to Vacuum dried electrode at 100°C

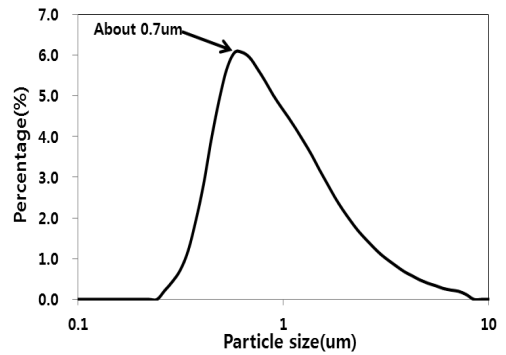


Fig. 5 Particle size analyzer data of electrocatalysts

에 존재하는 잔류용매의 경우 건조방법에 따른 잔류용매가 제거 되는 정도에 차이를 확인 하였다.

Fig. 3은 전극 제조 시 사용되는 용매별 진공건조 온도 조건에 따른 TGA 분석결과이다.

Fig. 3에서는 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol 용매별로 제조된 전극을 100°C에서 진공건조를 2시간 경과 이후에는 잔류용매량은 3종류 모두 약 1.9% 정도임을 확인하였다. 모두 2시간 이후부터는 더 이상에 큰 감소를 보이지 않았다. 이 결과를 토대로 전극 제조 시 사용되는 대부분의 용매들이 진공건조 조건인 100°C, 2시간 조건에서 2% 미만의 잔류 용매량을 가짐을 확인하였다.

Fig. 4에서는 1-Propanol 용매로 제조된 전극을 열풍건조로 100, 130, 160°C에서 건조시간을 1, 2, 3, 4

시간 경과 이후에는 잔류용매량을 측정하였다. 130°C 이하의 열풍건조 조건에서는 4시간 이상으로 건조 진행결과 약 3%정도의 잔류용매가 남음을 확인하였으며, 160°C, 2시간 이상 건조 시 2.0% 미만의 잔류용매를 가짐을 확인하였다. 이 결과를 토대로 전극의 잔류용매를 효율적으로 제거하기 위해서는 진공건조 조건은 100°C, 2시간이며 진공도는 2×10^{-2} torr이며, 열풍건조 조건은 160°C, 2시간이 소요됨을 확인하였다.

Fig. 5은 전극 제조 시 사용되는 슬러리의 입도분석 결과이다. 평균 입자 크기는 약 0.7um로 1um 이하의 입자 크기로 일반적인 열풍건조로는 1차입자 사이에 nm단위에 기공이 존재함을 알 수 있다. 구체적인 입도분포는 Table 1에 나타내었다⁵⁾.

Table 1 Particle size analyzer data of electrocatalysts

Particle size distribution	D10	D30	D50	D70	D100
Particle size (um)	0.435	0.597	0.736	1.175	7.72

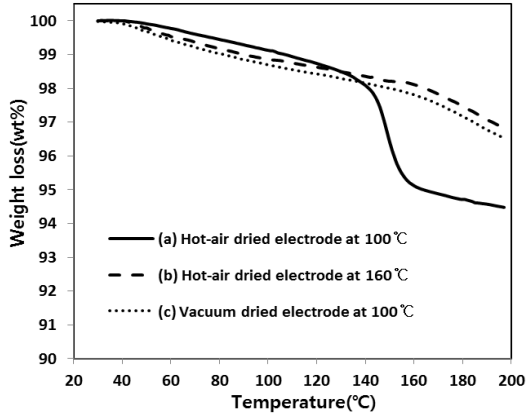


Fig. 6 TGA data of (a) Hot-air dried electrode at 100°C, (b) Hot-air dried electrode at 160°C, (c) Vacuum dried electrode at 100°C

Fig. 6은 MEA제조에 적용될 전극을 건조조건에 따라 열풍건조 및 진공건조 후 TGA분석 결과이다.

전극 내에 잔류용매가 제거되는 영역인 30~200°C에서는 (a) 100°C 열풍건조의 경우 약 5.5%의 질량 감소를 보였으며, (b) 160°C 열풍건조전극은 약 3.3%, (c) 100°C 진공건조 전극은 약 3.1% 정도의 질량 감소를 보여 건조를 통해 잔류용매를 제거하기 위해서는 열풍건조 방식으로는 160°C 이상에서 제거됨을 확인하였다. 그러나 160°C 이상의 건조온도는 연료전지전극 내에 아이노머가 열화가 발생하는 온도로 실제로 잔류용매를 제거를 위해서는 적용이 어려운 건조조건이다⁶⁾. 그에 반해 진공건조의 경우 온도조건 100°C도, 진공조건 2.0×10⁻²torr에서 연료전지전극 내에 아이노머 열화에 영향을 미치지 않는 온도조건으로 연료전지 성능의 감소 없이 잔류용매를 제거 할 수 있다.

연료전지 전극의 경우 전기화학반응이 촉매담지체의 비표면적 및 기공도에 따라 성능에 영향을 미친다. 기공도가 큰 전극일수록 전기화학 반응면적이

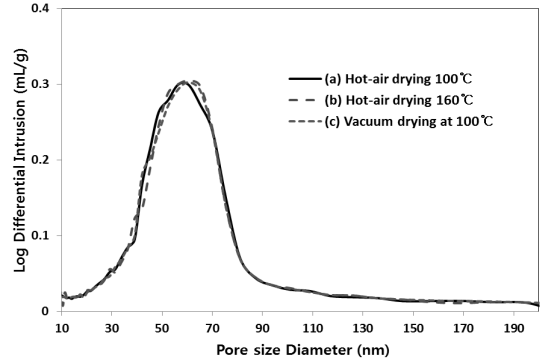


Fig. 7 Pore size data of (a) Hot-air dried electrode at 100°C, (b) Hot-air dried electrode at 160°C, (c) Vacuum dried electrode at 100°C

커서 성능이 향상되는 경향을 나타낸다. Fig. 7은 건조 방법에 따른 연료전지용 전극의 기공도 분석 자료이다. Fig. 7의 기공도 분석 자료에 따르면 100°C에서 열풍건조 전극에 비해 160°C 열풍건조 및 진공건조 100°C, 2.0×10⁻²torr의 조건으로 건조를 한 전극의 경우 기공도 Main peak이 58nm에서 60nm이상으로 약 2nm 이상 기공이 커진 것을 확인 할 수 있었다. 그에 따라 진공건조 적용 시 전극내의 2차 입자 계면 뿐만 아니라 1차 입자의 기공 내에 잔류되어있는 잔류용매 까지도 제거함을 확인 하였다. 또한 전체적인 열풍 및 진공건조 전후의 전극의 기공도 형상 변화가 거의 없으므로 전극의 구조 변화가 없음을 확인하였다.

본 연구에서는 연료전지 전극의 잔류 용매 제거를 위한 최적의 건조 공정 조건을 찾기 위해 실험하였으며, 열풍건조 및 진공건조를 적용하여 연료전지를 제조하여 활성화 공정효율 및 성능 변화를 관찰하였다.

Fig. 8에서 보듯이, 100°C에서 열풍건조를 수행한 전극 대비 160°C에서 열풍건조 및 100°C, 2×10⁻²torr에서 진공건조를 수행한 전극이 활성화 공정효율이 향상됨을, 활성화 공정 완료에 소요된 시간을 통해서 확인 할 수 있었다. 100°C에서 열풍건조를 수행한 전극의 경우 활성화 완료 기준인 0.58V, 1.2A/cm²에 도달하는데 65분이 소요된 반면, 열풍 및 진공건조를

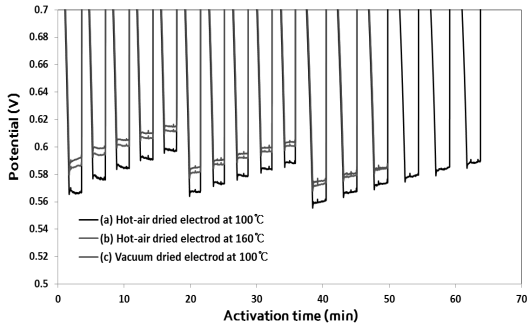


Fig. 8 Comparison of the MEA activation performances for hot-air dried electrode at 100, 160°C and Vacuum dried electrode at 100°C, Cell temperature 65°C, RH100, 1bar_a

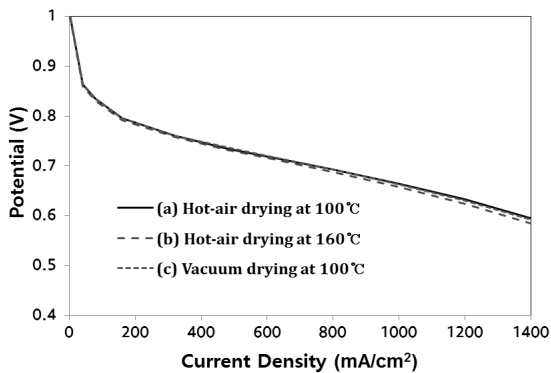


Fig. 9 Comparison of the MEA performances for hot-air dried electrode at 100, 160°C and Vacuum dried electrode at 100°C, Cell temperature 65°C, RH100, 1bar_a

수행한 전극의 경우 활성화 완료 기준에 도달하는데 50분 정도 소요되었다⁷⁻⁸⁾.

Fig. 9는 세 종류의 전극을 연료전지 평가한 것으로, 전극도포공정 후 추가건조를 하지 않은 전극과 100°C, 2×10^{-2} torr에서 진공건조를 한 전극은 저, 고전류 모든 영역에서 동등한 성능을 나타냈다. 그러나 160°C 열풍건조를 적용한 전극의 경우 고전류 영역으로 갈수록 100°C 열풍건조 전극대비 낮은 성능을 확인하였다. 그 결과 160°C 이상의 고온에 전극이 노출 될 경우 전극 내에 바인더가 열분해에 의한 열화가 발생하여 연료전지 성능이 떨어짐을 확인하였다. 100°C 진공건조 전극의 경우 진공건조공정이 MEA의 성능 저하 없이 활성화 공정이 약 30%(65분→50분) 향상에 효과를 확인하였다.

3. 결 론

연료전지에 적용되는 전극은, 연료전지 자동차의 엔진 역할을 하는 MEA가 실제 전기화학 반응을 하는 작동부이며, 향후 그 중요성이 더욱 부각되는 부품이다. 이러한 부품을 양산하는 것에 있어 공정 효율성을 높이는 것 또한 중요한 일이다. 본 연구에서는 전극 내에 잔류하는 잔류 용매 제거를 통하여 연료전지의 활성화 공정을 향상시킬 수 있는 방안을 아래와 같이 얻을 수 있었다.

- 1) 연료전지 전극 도포 후 잔류용매를 제거하는 방안으로 추가 건조공정을 고안하였다.
- 2) 전극 슬러리 제조에 사용되는 다양한 용매들을 사용하여 1차 입자사이에 존재하는 잔류용매 제거 건조 조건을 확립하였다.
- 3) 전극내의 고분자 바인더가 열분해 되거나, 열화가 발생하지 않는 온도에서 잔류용매 제거를 가능하게 하는 진공건조공정을 개발 하였다.
- 4) 100, 160°C 열풍건조 전극 및 100°C 진공건조 전극 세 종류의 연료전지 MEA를 만들어 활성화 공정 및 성능평가를 통하여 진공건조 공정의 효과를 확인하였다.

References

1. W. Vielstich, A. Lamm, Hubert, "Handbook of fuel cells", John wiley & Son, Vol. 1, 2003.
2. C.H. Steele, A. Heinzel, "Materials for fuel cell technologies", Nature, Vol. 414, 2001, p. 345.
3. H.L. Tang, S.L. Wang, M. Pan, S.P. Jing, Y.Z. Ruan "Performance of DMFCs prepared by hot- pressed MEA and catalyst-coated membrane", Original Research Article Fuel Cells Bulletin, Vol. 2007, Issue 5, May 2007, pp. 12-16.
4. H.L. Tang, S.L. Wang, S.P. Jing, M. Pan, "A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for

- PEM fuel cells”, *J. of Power Sources*, Vol. 170, Issue 1, 30 June 2007, pp. 140-144.
5. A. Sayari, M. Jaroniec, T.J. Pinnavaia (EDS.), *Nanoporous Materials II*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 129 (2000).
 6. H.Y. Jung, K.Y. Cho and J.K. Park, “Influence of annealing of membrane electrode assembly (MEA) on performance of direct methanol fuel cell(DMFC)”, *J. of Power Sources*, Vol. 163, 2007, pp. 952-956.
 7. X.Z. Yuan, S.S. Zhang, J.C. Sun, H.J. Wang, “A review of accelerated conditioning for a polymer electrolyte membrane fuel cell”, *J. of Power Sources*, Vol. 196, 2011, pp. 9097-9106.
 8. T.W. Lim, S.H. Kim, S.Y. Ahn, B.K. Hong, B.K. Ahn, “System and method for activating fuel cell”, US 2010/0129689 A1.