

고분자 전해질형 연료전지에서 Hot Pressing 조건의 영향

이승재 · 최경환 · 이태희[†] · 조원일* · 노용우* · 고영태*

연세대학교 화학공학과

*한국가스공사 연구개발원

(1995년 4월 18일 접수, 1995년 7월 24일 채택)

Effects of Hot Pressing Conditions for a Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Seung Jae Lee, Kyoung Hwan Choi, Tae Hee Lee[†], Won Il Cho*, Yong Woo Rho* and Young Tai Kho*

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

*R & D Center, Korea Gas Corporation

(Received 18 April 1995; accepted 24 July 1995)

요 약

고분자 전해질형 연료전지에서 고분자막/전극 어셈블리를 hot pressing 조건을 달리하여 제조하고 그 성능을 반응면적 5 cm²인 단위전지에서 측정하였다. 전지의 성능은 고분자막과 전극간의 접합이 가능한 온도 범위에서 hot pressing 온도가 낮을수록, hot pressing 압력이 높을수록 향상되었다. 즉, 고분자 전해질형 연료전지의 성능은 고분자 전해질 내의 수분 함량 증가, 고분자막/전극간 접촉저항 감소 및 얇은 고분자막을 사용한 전해질의 이온저항 감소 등으로 향상시킬 수 있었다.

Abstract—For a proton exchange membrane fuel cell, membrane and electrode assemblies were fabricated by different hot pressing conditions and those performances were observed in a unit cell having 5 cm² active electrode area. The cell performance increased with lower hot pressing temperature in the range of temperature having intimate contact between membrane and electrodes and with higher hot pressing pressure. Namely, the performance of proton exchange membrane fuel cell could be raised with higher water content in the membrane, with lower contact resistance between membrane and electrodes and with lower ion resistance of the electrolyte using thinner membrane.

Key words: PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cell), Hot Pressing, Membrane/Electrode Assembly, A.C Impedance

1. 서 론

고분자 전해질형 연료전지는 초기에 우주선 및 군사용 목적으로 개발되었다. 그러나 최근에는 세계적으로 급증하고 있는 자동차에 의한 환경오염 문제 때문에 이를 전기자동차의 동력원으로 사용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 전기자동차에 응용 가능한 연료전지에는 여러 가지가 있으나, 이 중 전해질로서 고상의 고분자막을 사용하는 고분자 전해질형 연료전지는 단위 면적과 단위 무게당 높은 전력밀도, 저온작동 가능, 부식문제의 결여, 기계적인 충격에 대한 안전성 등의 장점을 갖고 있어 전기자동차의 동력원으로 주목을 받고 있다[1,2].

연료전지에서 높은 에너지 변환효율과 높은 전력밀도를 얻는 것은 여러 과전압을 줄이는데 있다. 첫째, 산소환원 반응에서 높은 교환 전류밀도를 갖는 촉매의 사용과 촉매 활성 면적의 극대화로서 활성화 과전압을 줄일 수 있다[3]. 이는 Los Alamos National Laboratory에서 개발 초기에 4 mg/cm²의 백금 담지량을 사용하다가 후에 0.4 mg/cm²의 백금함량 전극으로 0.7 V에서 약 1 A/cm²의 성능을 획득한 사실이 보여주고 있다. 근래에 Wilson과 Gottesfeld[4]는 고분자막에 Pt/C 전극을 직접 입혀서 백금 촉매량을 0.17 mg/cm²

까지 줄이는 연구를 수행하였다. 또한 Ballard Power System사[5, 6]는 다공성 기계확산 전극에 양이온 전도체 Nafion 용액을 함침 시킴으로써 전기화학적으로 3차원적 반응면적을 확장시키는 방법을 시도하였으며 Ticianelli[7]와 Poltarzewski 등[8]도 이에 관한 다양한 연구를 수행하였다.

둘째, 이온전도도가 우수한 막을 사용하고 전해질층의 두께를 줄이므로써 연료전지에서 저항 과전압을 낮출 수 있다. 1950년대말 General Electric사가 개발하여 1963-1965년 Gemini 우주선의 전력원으로 사용한 polystyrene sulfuric acid 막은 백금 존재하에서 가수분해 안정성의 결여로 효율이 매우 낮았다. 그러나 1962-1964년 divinylbenzene과 가교결합한 polystyrene sulfuric acid 막과 polytrifluorostyrene sulfuric acid 막이 개발되었고, 그 후 당량무게가 1100-1500이고 효율이 100 mW/cm²인 perfluorosulfuric acid 막(Nafion)이 Du Pont사에 의하여 상용화되었다. 최근에 Nafion과 비슷한 실험용막이 Dow Chemical사와 Asahi Chemical사에 의해 개발되었는데, 이들은 낮은 저항, 높은 전도도, 많은 황산기 및 작은 당량무게의 물성을 갖고 있다고 보고하고 있다[9-11].

셋째, 활성점으로 향하는 반응기체와 활성점에서 떠나는 생성물의 이동을 원활하게 하도록 전극구조 및 고분자막/전극 조립 구조를

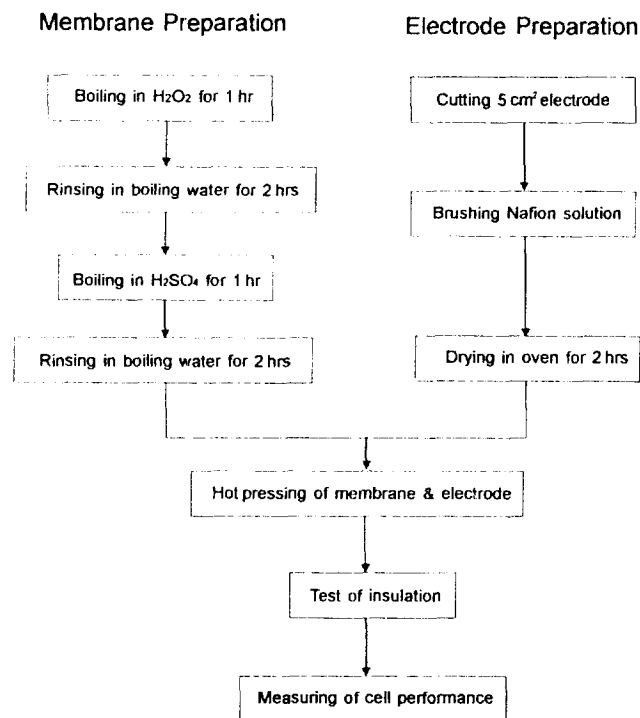


Fig. 1. Preparation procedure of membrane and electrode assembly.

최적화함으로써 물질전달 과전압을 최소화할 수 있다. 따라서 전극제조 및 고분자막/전극 조립에 관한 다양한 연구가 이루어지고 있다. 특히 고분자막/전극 어셈블리를 제조하는 방법에는 hot pressing법, electrodeposition법, impregnation/reduction법, sputtering법 및 screen printing법 등이 있다. 이 중 hot pressing법은 전처리한 고분자막과 전극을 고온에서 높은 압력으로 접합시키는 방법으로 현재 가장 널리 사용되고 있다.

이 연구에서는 고분자막/전극 어셈블리를 고분자막의 유리전이 온도 이하에서도 접합이 가능한 온도부터 고온까지 변화시켜 hot pressing하고 그 성능을 단위전지에서 측정하였으며, 막두께를 달리한 전극의 결과와 비교하고 열무게 분석법 및 교류 임피던스법으로 분석하였다.

2. 실험

2-1. 고분자막/전극 어셈블리 제조

고분자막은 당량무게가 1100이고 두께가 각각 127 및 178 μm 인 Du Pont사의 Nafion 115 및 Nafion 117을 사용하였다. 전극으로는 테프론으로 발수 처리된 카본직물(carbon cloth)위에 담체인 Vulcan XC-72 카본블랙에 백금을 0.4 mg/cm^2 함침시킨 Globe Tech 전극을 사용하였다.

Fig. 1은 고분자막/전극 어셈블리 제조 순서를 보여준다. 고분자막에서 유기불순물을 제거하기 위하여 막을 끓는 과산화수소에 넣고 1시간 동안 처리한 뒤 다시 금속불순물을 제거하기 위하여 끓는 황산에 넣고 1시간 동안 처리하였으며, 각 단계 사이에 초순수 용액으로 잔류 불순물을 제거하였다. 한편 5 cm^2 의 면적으로 자른 전극에 반응활성 면적을 증가시키기 위하여 5 wt% Nafion 용액(Al-drich Chemical Co.)을 0.6 mg/cm^2 만큼 칭량하여 이를 전극에 붓으로 균일하게 칠하였다. 이 때 잔존 용매 aliphatic alcohol과 물을 제거하기 위하여 이 전극을 80°C의 항온기에서 2시간 동안 건조시

Table 1. Fabrication conditions of membrane and electrode assembly

Expt. No.	Membrane	Hot pressing condition
1	Nafion 115	80°C, 1000 kg/cm^2
2	Nafion 115	100°C, 1000 kg/cm^2
3	Nafion 115	145°C, 1000 kg/cm^2
4	Nafion 115	190°C, 1000 kg/cm^2
5	Nafion 115	80°C, 2000 kg/cm^2
6	Nafion 115	80°C, 3000 kg/cm^2
7	Nafion 117	145°C, 1000 kg/cm^2

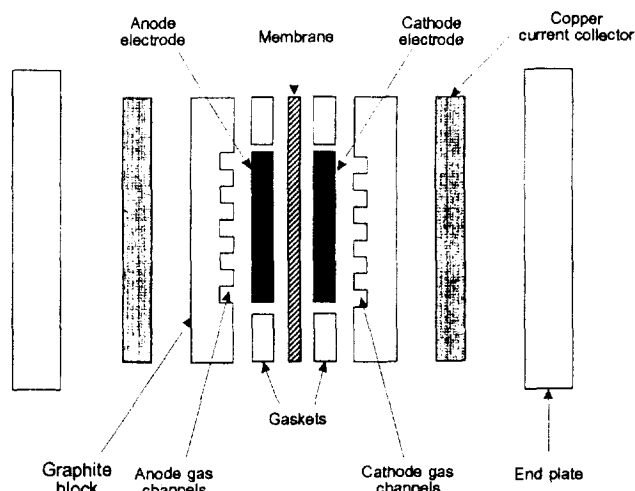


Fig. 2. Schematic diagram of proton exchange membrane fuel cell assembly.

켰다. 이와 같이 처리한 고분자막과 전극을 hot pressing법을 사용하여 접합시켰다. Table 1은 본 실험에서 사용한 hot pressing 조건과 고분자막을 보여준다.

2-2. 단위전지 구성

Fig. 2는 고분자막/전극 어셈블리를 장치한 단위전지의 구성도이다. 고분자막/전극 어셈블리 양쪽에 개스킷, 흑연 블록 및 전류집전체를 놓고 고정시켜 단위전지를 구성하였다. 개스킷은 기체의 유출과 crossover를 방지함과 동시에 고분자막의 손상을 방지하기 위한 것으로서 반응면적을 제외한 부분에 테프론 천으로 채웠다. 흑연 블록은 반응기체와 전극의 접촉면적을 극대화하고 반응기체를 효과적으로 이용하기 위하여 series-parallel 형으로 설계하였으며, 반응면적은 5 cm^2 이 되도록 하였다. 전류집전체에는 전기히터를 장치하여 전지 내부의 온도조절과 함께 전류집전 역할을 동시에 할 수 있도록 제작하였다.

2-3. 단위전지 성능 측정

Fig. 3은 본 실험에서 사용한 단위전지의 성능 측정 장치를 나타낸다. 수소 및 산소는 각각 저장탱크로부터 유량 조절기(Model 8274, Matheson Co.)를 거쳐 가습기로 유입되고, 가습기에서 포화된 기체는 단위전지로 도입되었다. 전지와 가습기의 온도를 온도 조절기로 조절하여 수소는 단위전지보다 10°C 높게, 산소는 5°C 높게 유지하였다. 특히 가습기에서 나온 기체의 포화상태를 유지하기 위하여 가습기 출구에서 단위전지 입구까지 보온을 시켰다. 단위전지 내의 압력은 기체 배출부에 연결된 back-pressure regulator

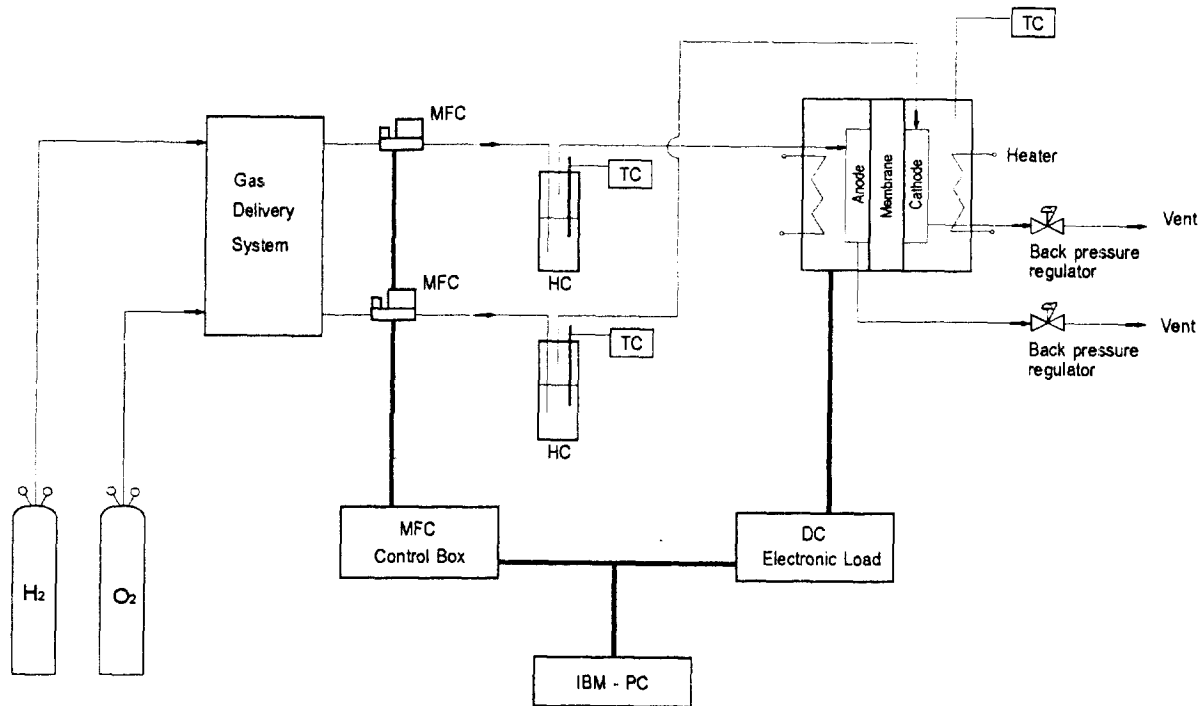


Fig. 3. Schematic diagram of the fuel cell test station(HC : humidification chamber, MFC : mass flow controller, TC : temperature controller).

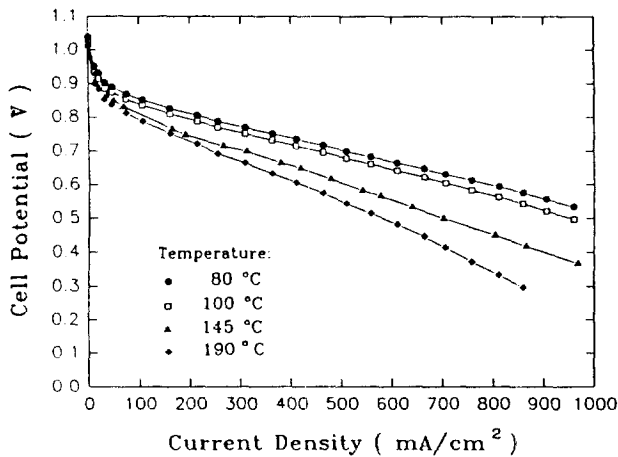


Fig. 4. Effect of hot pressing temperature on cell potential vs. current density plot in a PEMFC with Globe Tech electrode and Nafion 115 membrane at 2 atm, 70°C and a 1.5 times stoichiometric flow rate. M & E assembly is fabricated by hot pressing at 1000 kg/cm² for 3 minutes at the designated temperature.

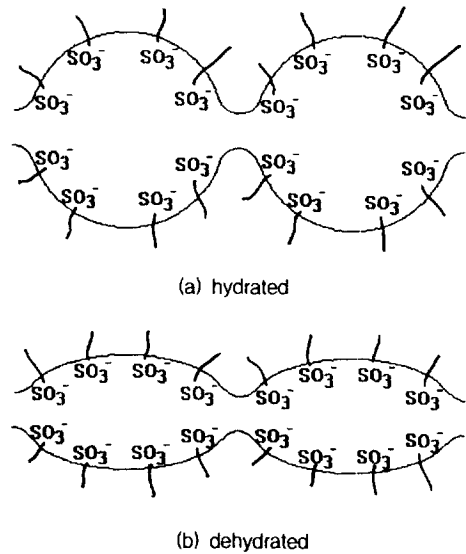


Fig. 5. Schematic diagram of Nafion's cluster-network structure[14]
(a) hydrated (b) dehydrated.

(44-2300 series, Tescom Co.)로 조절하였다. 단위전지의 성능 실험은 반응기체의 유량을 각각 양론비 1.5로 고정하고 50-70°C 전지온도와 1-2 atm 전지압력에서 행하였다. 단위전지에서 발생하는 전류와 전압 특성을 dc electronic load(HP-6050A, Hewlett Packard Co.)를 사용하여 측정하였으며 이를 IBM-PC에 연결하여 출력하였다.

2-4. 고분자막의 수화 측정

Hot pressing 온도를 달리하여 제조한 고분자막/전극 어셈블리의 고분자막 내 수화(hydration) 정도를 열무게 분석기(Thermogravi-

metry Analyzer, TA-50, Shimadzu Inc.)를 사용하여 측정하였다. 실험자료의 공정성을 주기 위하여 시료 고분자막들을 일정 시간 동안 밀폐상태에 방치한 후 측정하였다. 측정시 시료의 무게는 15 mg으로 칭량하여 27-250°C의 온도 범위에서 10°C/min의 승온속도로 온도 상승에 따른 고분자막 내 함유된 물의 무게 감소를 측정하였다.

2-5. 고분자막/전극의 저항 측정

고분자막/전극에서의 각종 저항을 50°C, 1 atm의 단위전지 운전 중 0.85 V의 정전위에서 Impedance Analyzer(IM5d, Zahner Elektrik GmbH Co.)를 사용하여 측정하였다. 대전극과 기준전극은 수

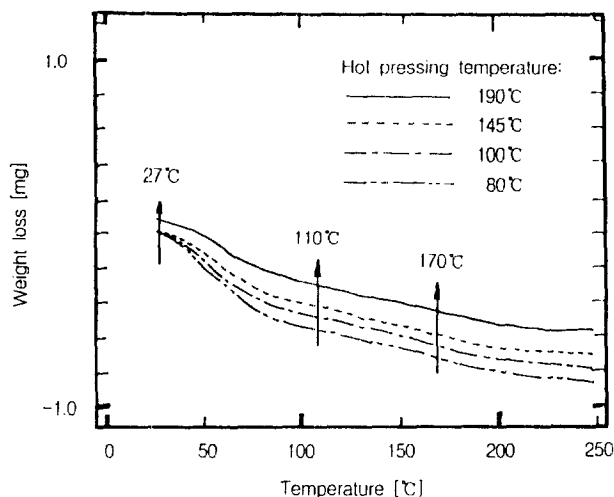


Fig. 6. Comparison of thermogravimetric analysis data for membrane hot pressed at varying temperature.

Table 2. TGA results of membranes prepared by different hot pressing conditions

Hot pressing condition (membrane/temperature/pressure)	Weight loss(%)		
	Temperature range(°C)		Total
N115 190°C 1000 kg/cm ²	27-110	110-170	-4.37
N115 145°C 1000 kg/cm ²	-2.67	-0.98	-4.37
N115 100°C 1000 kg/cm ²	-3.00	-1.01	-4.75
N115 80°C 1000 kg/cm ²	-3.52	-1.03	-5.28
N115 80°C 1000 kg/cm ²	-3.99	-1.06	-5.80

소전극에, 작동전극은 산소전극에 각각 연결하여 산소전극에 대한 저항을 측정하였다. 이 때 작은 교류전압의 교란을 보정하기 위하여 10 mV의 진폭을 작동전극과 기준전극에 적용하여 측정 주파수를 50 mHz-5 kHz 범위에서 변화시키며 저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Hot pressing 온도의 영향

각각 다른 hot pressing 온도에서 제조한 고분자막/전극 어셈블리에 대한 단위전지에서 성능을 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 hot pressing 온도가 낮을수록 전지의 성능이 향상된 것을 볼 수 있는데, 이는 고분자막의 수분 함량과의 관계로서 설명할 수 있다. 즉, 고분자막의 유리전이온도(약 120°C 근처) 이상에서 제조된 고분자막/전극 어셈블리의 고분자막은 유리전이온도 이하에서 제조된 것보다 막의 탈수로 인한 이온전달이 감소하여 전지의 성능저하를 초래한다. Fig. 5는 탈수에 의한 Nafion 막의 구조 변화를 나타낸 그림이다. 막이 수화되면 Fig. 5(a)와 같이 Nafion 막의 $-SO_3H$ 는 분해되어 유동성의 H^+ 과 고정성의 $-SO_3^-$ 로 나뉘어지고 유동성 H^+ 는 전기삼투에 의한 물이동과 함께 H_2O/H^+ 으로 이동한다. 그러나 막이 탈수되면 Fig. 5(b)와 같이 관형 구조가 수축되어 H^+ 의 이동이 자유롭지 못하게 된다[12]. Gottesfeld 등[13]도 고분자막의 처리 온도에 따른 수분 함량의 변화를 측정하고 고분자막과 전극의 접합온도가 너무 높으면 막의 탈수가 일어나서 구조가 재배열하여 수축된다고 보고하였다.

Fig. 6은 각각 여러 온도에서 hot pressing한 고분자막 내의 수분

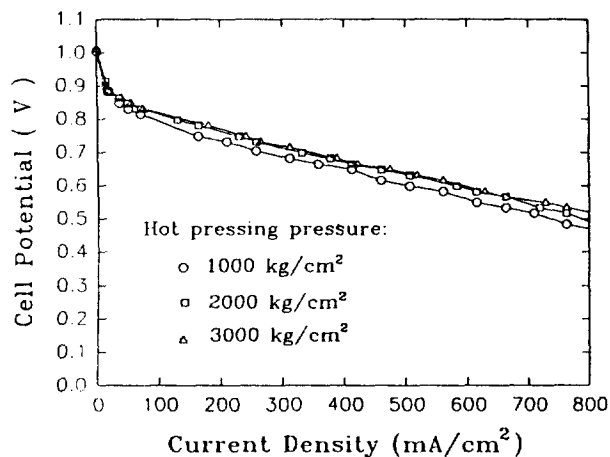


Fig. 7. Effect of hot pressing pressure on cell potential vs. current density plot in a PEMFC with Globe Tech electrode and Nafion 115 membrane at 1 atm, 50°C and a 1.5 times stoichiometric flow rate. M & E assembly is fabricated by hot pressing at 80°C for 3 minutes at the designated temperature.

함량을 열무게 분석기로 측정한 결과이다. 여기서 hot pressing 온도가 낮을수록 고분자막이 물을 더 많이 수용할 수 있는 구조로 배열되어 있다는 것을 알 수 있다. Table 2는 열무게 분석기로 측정한 고분자막 내 함유된 물을 측정 온도 범위에 따라 정량화한 것이다. 여기서도 hot pressing 온도가 낮아짐에 따라 고분자막에 함유된 물의 양이 증가함을 보이는데, 특히 이 경향은 상온에서부터 고분자막의 유리전이온도까지의 범위와 고분자막 내의 물이 완전히 제거되는 전체 온도 범위에서 같게 나타났다.

그러므로 고분자 전해질형 연료전지에서 H^+ 의 전달은 고분자막 내 수분 함유 정도에 좌우되며 전지의 성능 향상을 위하여 적절한 수분을 수용할 수 있는 고분자막/전극 어셈블리 제조가 필수적이다. 이상의 결과로부터 고분자막과 전극간에 접합이 가능한 최저 온도인 80°C 이상에서 최적 hot pressing 온도는 80°C라고 할 수 있다.

3-2. Hot pressing 압력의 영향

Fig. 7은 hot pressing 압력에 따른 단위전지의 성능을 나타낸다. Hot pressing 압력이 높을수록 전지 성능은 증가하였는데, 이는 hot pressing 압력에 따른 고분자막/전극 어셈블리의 두께 변화로 설명할 수 있다. Hot pressing하기 전 전극과 고분자막의 두께는 각각 0.35와 0.127 mm(전체 두께: 0.827 mm)이었는데 1000, 2000 및 3000 kg/cm²의 압력으로 hot pressing한 후 고분자막/전극 어셈블리의 전체 두께는 각각 0.720, 0.690 및 0.660 mm로 감소하였다. 즉, 높은 압력에 의하여 접합된 고분자막/전극 어셈블리의 성능 향상은 두께 및 접촉 저항의 감소로 인한 빠른 기체 확산 및 이온전달 때문이라고 사료된다. 이와 같은 경향은 성능곡선의 저항 과전압 영역에서 두드러지게 나타나고 있다. 또 Fig. 7에서 단위전지의 성능 향상이 2000과 3000 kg/cm²의 hot pressing 조건 사이에서 보다는 1000과 2000 kg/cm² 사이에서 더 크게 나타남으로써 hot pressing시 2000 kg/cm² 이상의 압력은 전지 성능 향상에 별로 영향을 주지 않는다고 예측할 수 있다.

Fig. 8은 두께가 다른 고분자막에 대하여 전지 성능을 비교한 결과이다. 두께가 127 μ m인 Nafion 115는 두께가 178 μ m인 Nafion 117에 비하여 저항 과전압 영역에서 성능 향상을 보이고 있다. 이것은 다른 물성은 동일하고 오직 두께만 얇은 Nafion 115가 저항

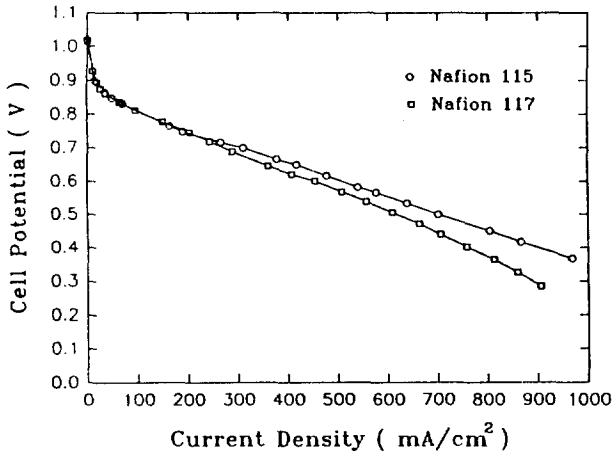


Fig. 8. Effect of membrane thickness on cell potential vs. current density plot in a PEMFC with Globe Tech electrode at 2 atm, 70°C and a 1.5 times stoichiometric flow rate. M & E assembly is fabricated by hot pressing at 145°C and 1000 kg/cm² for 3 minutes.

Table 3. Comparison of current densities for membrane and electrode assemblies prepared by different hot pressing conditions

Hot pressing condition (temperature /pressure)	Membrane	Operating condition (temperature /pressure)	Current density at 0.7 V (mA/cm²)
80°C, 1000 kg/cm²	N115	70°C, 2 atm	510
100°C, 1000 kg/cm²	N115	70°C, 2 atm	455
145°C, 1000 kg/cm²	N115	70°C, 2 atm	312
190°C, 1000 kg/cm²	N115	70°C, 2 atm	242
80°C, 1000 kg/cm²	N115	50°C, 1 atm	270
80°C, 2000 kg/cm²	N115	50°C, 1 atm	330
80°C, 3000 kg/cm²	N115	50°C, 1 atm	357

과전압 영역에서 Nafion 117 보다 전해질의 이온저항이 작기 때문이라고 설명할 수 있다.

Table 3은 Nafion 115에 대한 hot pressing 조건 변화에 따른 단위전지의 성능을 0.7 V의 동일한 전압에서 비교한 것이다. 여기서 단위전지의 운전조건을 50-70°C, 1-2 atm 범위로 할 경우 최적 고분자막/전극 어셈블리 제조 조건은 80°C에서 2000 kg/cm² 이상이 라고 할 수 있다.

3-3. 교류 임피던스법에 의한 고찰

Fig. 9는 0.85 V 정전위에서 주파수 변화에 대한 저항값의 Bode plot이다. 이것은 hot pressing 압력이 더 크면 전극-고분자막의 접촉 상태가 향상되어 저주파수 범위에서 계면저항이 감소한다는 것을 보여준다. 이러한 현상은 hot pressing 압력의 증가로 전극층이 고분자막층을 파고 들어가 두 물질간 계면의 거칠기가 커져서 반응 접촉면이 증가하는 것으로 사료된다. 또한 hot pressing 압력에 의한 고분자막/전극 어셈블리의 두께 감소도 반응 기체 및 H⁺의 전달 거리를 짧게 함으로써 반응의 또 다른 저항을 줄인 것으로 생각된다.

Fig. 10은 Fig. 9를 실수부와 허수부의 임피던스 관계로 표현한 Nyquist plot이다. 여기서 hot pressing 압력 증가에 따른 전해질 자체의 내부저항은 거의 변함이 없으나 산소전극에서 계면저항의

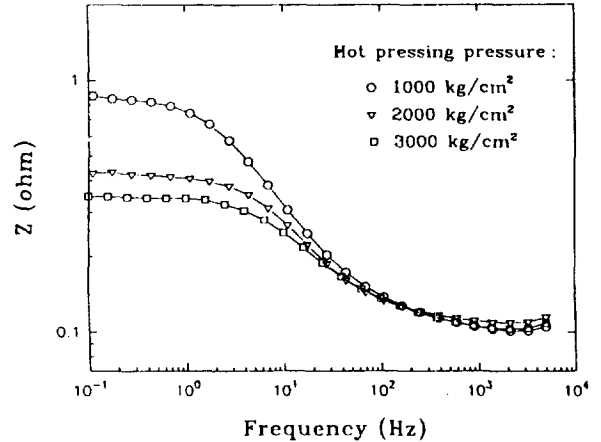


Fig. 9. Effect of hot pressing pressure on the Bode plot of a PEMFC with Globe Tech electrode and Nafion 115 membrane at 0.85 V. Experimental conditions are identified with those of Fig. 7.

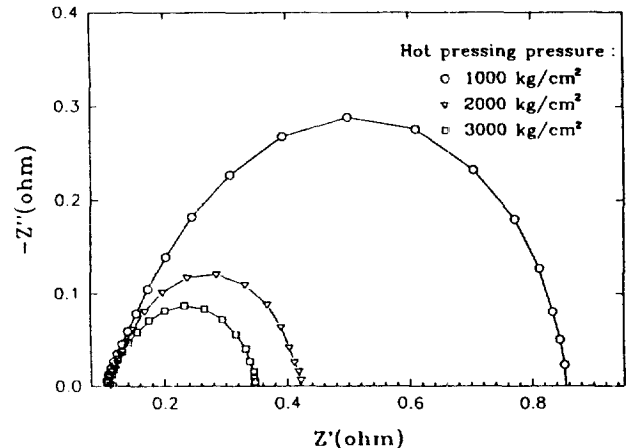


Fig. 10. Effect of hot pressing pressure on the complex impedance behavior of a PEMFC with Globe Tech electrode and Nafion 115 membrane at 0.85 V. Experimental conditions are identified with those of Fig. 7.

Table 4. Impedance results of membrane and electrode assemblies with different hot pressing pressures at 0.85 V

Hot pressing pressure (kg/cm²)	Internal resistance (Ω·cm²)	Interfacial resistance of oxygen electrode (Ω·cm²)
1000	0.515	3.760(100.00%)
2000	0.555	1.595(42.42%)
3000	0.525	1.210(32.18%)

큰 감소를 볼 수 있다. 내부저항의 변화가 작다는 것은 hot pressing 압력 변화에 따른 고분자막에서 H⁺의 확산이 별로 영향을 받지 않는 것이라고 할 수 있다. 반면에 전극-고분자막의 계면저항 감소는 위에서 기술한 바와 같이 전극-고분자막 사이의 접촉 향상과 두께의 감소로 인한 결과로 사료된다.

Table 4는 hot pressing 압력 변화에 대한 저항 변화를 50°C, 1 atm의 단위전지 운전 중 0.85 V의 정전위에서 측정한 결과이다.

산소반응에서 계면저항은 hot pressing 압력이 1000 kg/cm²에서 2000 및 3000 kg/cm²으로 증가함에 따라 각각 42.42 및 32.18%로 감소한 것을 보여준다.

4. 결 론

고분자 전해질형 연료전지에서 hot pressing 조건에 따른 단위 전지의 성능을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 고분자막과 전극간의 접합 가능한 온도 범위 내에서 최적 hot pressing 온도는 80°C이며 이 때 고분자막이 수용할 수 있는 수분 함유량이 최대임을 알 수 있다.

(2) Hot pressing 압력 상승에 따른 전지 성능의 증가는 고분자막/전극 어셈블리의 두께 감소와 접합 향상에 의한 접촉저항 감소로 설명할 수 있다.

(3) 얇은 고분자막은 저항 과전압 영역에서 전해질의 이온저항을 줄일 수 있었다.

감 사

본 연구의 일부는 한국과학재단의 특정기초 연구과제(과제번호: 93-0600-01-01-3) 연구비에 의하여 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Srinivasan, S., Velez, O., Parthasarathy, A., Manko, D. and

- Appleby, A. J.: *J. of Power Sources*, **36**, 299(1991).
2. Appleyard, M.: *J. of Power Sources*, **37**, 189(1992).
3. 고영태, 노용우: 화학공업과 기술, **12**, 4(1994).
4. Wilson, M. S. and Gottesfeld, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, L28 (1992).
5. Raistrick, I. D.: US Patent 4,876,115(1990).
6. Dhar, H. P.: *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 32(1993).
7. Ticianelli, E. A., Derouin, C. R., Renondo, A. and Srinivasan, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2209(1988).
8. Staiti, P., Poltarzewski, Z., Alderucci, V., Maggio, G. and Giordano, N.: *International Association for Hydrogen Energy*, **19**, 523(1994).
9. Huff, J. R.: *Progress in Batteries & Solar Cells*, **8**, 302(1989).
10. Scherer, G. G.: *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **94**, 1008(1990).
11. Eisman, G. A.: *J. of Power Sources*, **29**, 389(1990).
12. Bockris, J. O'M and Srinivasan, S.: "Fuel Cells: Their Electrode Chemistry", McGraw-Hill, N.Y.(1969).
13. Zawodzinski, T. A., Derouin, C. R., Radzinski, S., Sherman, R. J., Smith, V. T., Springer, T. E. and Gottesfeld, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **140**, 1041(1993).
14. Gierke, T. D., Munn, G. E. and Wilson, F. C.: *J. of Polymer Science*, **19**, 1687(1981).