

## Bar-Coating 방법으로 제조한 직접메탄올 연료전지 MEA의 성능

강세구 · 박영철 · 김상경 · 임성엽 · 정두환 · 장재혁<sup>†</sup> · 백동현\*

한국에너지기술연구원, <sup>†</sup>삼성전기

(2007년 10월 26일 접수 : 2008년 1월 22일 채택)

### Performance of Membrane Electrode Assembly for DMFC Prepared by Bar-Coating Method

Segoo Kang, Young-Chul Park, Sang-Kyung Kim, Seong-Yop Lim, Doo-Hwan, JungJae-Hyuk Jang<sup>†</sup>, and Dong-Hyun Peck\*

Korea Institute of Energy Research (KIER), Yuseong, Daejeon, 305-343, Korea

<sup>†</sup>Samsung Electromechanics, Yeongtong, Suwon, Gyeonggi, 443-803, Korea

(Received October 26, 2007 : Accepted January 22, 2008)

#### 초 록

직접메탄올 연료전지 (DMFC)의 핵심 구성 요소 중에서 하나는 고분자 전해질막과 촉매층 (연료극과 공기극)으로 구성된 전해질/전극 집합체 (MEA)이다. 그중에서 촉매층은 브러싱법, 전사법, 스프레이 코팅법, 스크린 프린팅법과 같은 다양한 방법을 사용하여 carbon paper나 carbon cloth 등과 같은 전극 지지체 위에 코팅한다. 그러나 이러한 촉매 코팅 방법들은 전극 지지체 위에 촉매를 균일한 두께로 코팅하기 어렵고, 촉매의 손실이 많으며, 또한 코팅 시간이 많이 필요하다는 단점들이 있다. 본 연구에서는 DMFC용 MEA의 전극층을 바코팅 방법 (bar-coating method)을 사용하여 한 번에 원하는 양의 촉매가 코팅되도록 제조하였다. 이렇게 제조한 전극 촉매층 표면과 단면의 형태를 SEM을 사용하여 관찰하였다. 제조한 MEA의 성능과 저항은 단위전지와 임피던스 분석기를 사용하여 측정하였다.

**Abstract :** The key component of a direct methanol fuel cell (DMFC) is the membrane electrode assembly (MEA), which comprises a polymer electrolyte membrane and catalyst layers (anode and cathode electrode). Generally the catalyst layer is coated on the porous electrode supporter (e.g. carbon paper or cloth) using various coating methods such as brushing, decal transfer, spray coating and screen printing methods. However, these methods were disadvantageous in terms of the uniformity of catalyst layer thickness, catalyst loss, and coating time. In this work, we used bar-coating method which can prepare the catalyst layer with uniform thickness for MEA of DMFC. The surface and cross-section morphologies of the catalyst layers were observed by SEM. The performances and resistance of the MEAs were investigated through a single cell evaluation and impedance analyzer.

**Keywords :** Direct methanol fuel cell, MEA, Bar-coating, Catalyst coating method.

#### 1. 서 론

직접메탄올 연료전지 (DMFC)는 다른 형태의 연료전지에 비하여 연료의 취급이 용이하고 운전온도가 낮으며, 시스템이 간단하여 소형화 할 수 있다는 장점을 가지고 있어서 이를 휴대용 전원으로 사용하기 위한 개발이 활발히 진행되고 있다.<sup>1,2)</sup> 이러한 DMFC의 성능을 향상시키기 위해 전해질막, 촉매, 전해질/전극 집합체 (MEA), 분리판, 스택 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 중에서 DMFC 스택을 구성하는 핵심 부품 중의 하나인 MEA는 고분자 전해질 막과 연료극 (anode), 공기극 (cathode)의 촉매 전극으로 구성되어 있으며, MEA의 성능은 연료극과 공기극의 전극 촉매의 활성화에 크게 의존한다.

MEA의 성능을 향상시키기 위하여 촉매 (PtRu와 Pt)의 담지량,<sup>3,4)</sup> 나피온 이오노머의 함량 최적화,<sup>5)</sup> MEA의 제조 공정<sup>3,6,7)</sup> 등에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다. MEA 제조에는 주로 2가지 방법이 많이 사용되는데, 촉매를 가스확산층에 코팅하는 catalyst coated diffusion layer (CCD) 방법과<sup>6)</sup> 촉매를 전해질막에 직접 코팅하는 catalyst coated membrane (CCM) 방법이<sup>7)</sup> 있다. 일반적으로 많이 사용하고 있는 CCD의 경우, 촉매와 나피온 이오노머를 혼합하여 촉매 슬러리를 만들고, 이를 다공성의 카본 종이 (carbon paper) 혹은 카본천 (carbon cloth)에 고르게 코팅한 다음 전해질막 (membrane)의 양쪽에 전극을 설치하여 열간 가압 (hot pressing)하여 제조한다. 반면에 CCM은 나피온 이오노머가 포함된 촉매 슬러리를 전해질막에 직접 코팅하거나 테프론 등과 같은 전사필름에 코팅한 전극을 전해질막에 전사하는 방법으로 제조한다.

\*E-mail: dhpeck@kier.re.kr

이와 같은 MEA 제조 공정에서 촉매를 코팅하는 방법으로는 브러싱법, 전사법, 스프레이 코팅법, 스크린 프린팅법 등이 있다.<sup>8-10)</sup> 그러나 이러한 촉매 코팅 방법들은 촉매를 전극 지지체 위에 균일한 두께로 연속적으로 코팅하기 어렵고, 촉매의 손실이 많으며, 또한 코팅 시간이 많이 필요하다는 단점들이 있다. 이러한 단점을 보완하여 촉매를 코팅하기 위해서 코팅 방법에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 여러 가지 코팅 방법 중에서 바코팅 방법 (bar-coating method)은 이러한 문제점을 최소화하여 촉매를 코팅할 수 있는 방법 중의 하나이다. 바코팅 방법은 일정한 두께로 촉매층을 코팅할 수 있고, 한 번에 원하는 양의 촉매를 바로 코팅할 수 있다는 장점이 있다. 또한 자동식 바코팅 기기를 사용하면 촉매 코팅층을 연속적으로 생산할 수 있다.

본 연구에서는 바코팅 방법을 사용하여 전극 위에 촉매를 코팅하여, 코팅한 촉매층의 두께와 촉매의 담지량을 조절하였다. 바코팅 방법으로 코팅한 촉매층의 단면과 표면의 미세구조를 SEM으로 관찰하였다. 전극 슬러리 제조시 이온 전도와 결합제 역할을 하는 나피온 이오노머의 함량을 변화시켜 전극의 특성이 최대가 되는 조성을 조사하였다. 바코팅 방법과 브러싱 방법으로 각각 제조한 MEA의 성능을 비교하였으며, 산화극에 대한 임피던스 값을 측정하여 전극 코팅 방법에 따라 촉매층 내에서 전하 및 물질 전달이 어떻게 변화하는가에 대해서 분석하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 슬러리 및 MEA 제조

연료극 촉매 슬러리는 Pt-Ru black (Johnson Matthey) 촉매, 10 wt% Nafion 용액 (Dupont) 및 용매인 propanol을 넣은 후에 이들이 서로 잘 혼합되고 분산이 잘 이루어지도록 초음파 교반기로 교반시켜서 제조하였다. 제조한 촉매 슬러리는 카본종이 (Toray Co.)에 일정한 두께가 되도록 코팅하였으며, 전극의 촉매 담지량이  $4 \text{ mgPt/cm}^2$ 가 되도록 조절하였다. 공기극 슬러리는 Pt black (Johnson Matthey) 촉매를 사용하여 연료극 제조 공정과 같은 방법으로 제조하였다. 이 때 공기극의 촉매 담지량은  $5 \text{ mgPt/cm}^2$ 가 되도록 carbon paper (SGL Carbon)에 일정한 두께로 촉매를 코팅하였다.

촉매가 코팅된 전극은  $80^\circ\text{C}$  건조기에서 건조시킨 다음 hot pressing 방법으로 전해질막 (Nafion 115, Dupont)과 접합하였다. MEA는 Hot press 온도를  $150^\circ\text{C}$ 로 유지하고 단위 면적당  $50 \text{ kg/cm}^2$ 의 압력으로 1분간 압착하여 제조하였다. 이러한 방법으로 제작한 단위전지의 전극 활성 면적은  $9 \text{ cm}^2$ 이다. 바를 이용하여 전극을 제조하는 경우에는 나피온 이오노머의 함량을 조절하여 제조한 MEA를 단위전지에 설치하여 성능을 평가하고 이오노머의 최적 함량을 결정하였다. 각각 다른 방법으로 제조한 MEA를 단위전지에 설치하여 연료극과 공기극에는 1.5 M 농도의 메탄올 연료와 공기를 각각  $2 \text{ ml/min}$ 와  $350 \text{ cc/min}$ 를 공급하면서 온도를  $60^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지시키면서 성능을 측정하였다.

### 2.2 Bar-coating 방법

바 (bar)를 이용하여 촉매를 전극에 코팅하는 반자동식 bar-coating machine을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보듯이 바를 가스 확산층인 카본 종이 위에 놓고, 제조한 촉매 슬러리를 바의 앞쪽에서 공급하면서 바를 전진시키면 촉매 슬러리가 카본 종이 위에 일정한 두께로 코팅된다. 이 때 바의 높이 (100

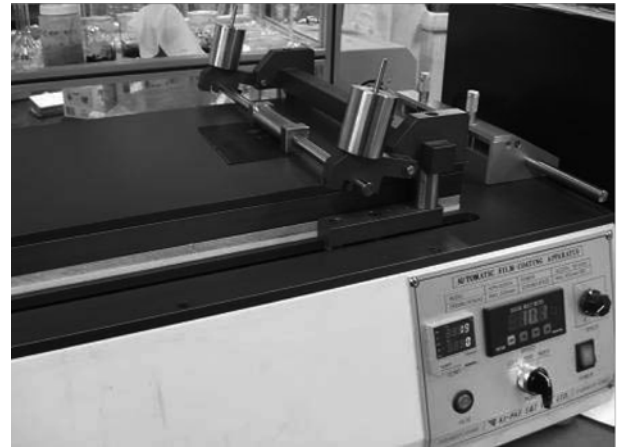


Fig. 1. Semiautomatic bar-coating machine.

$\sim 400 \mu\text{m}$ )와 속도 ( $0\sim 100 \text{ mm/s}$ )를 조절하면 카본 종이 위에 코팅되는 전극층의 두께와 촉매 담지량을 조절할 수 있다.

본 실험에서는 너비가 4 cm인 바를  $5 \text{ mm/s}$ 의 속도로 전진시키면서 코팅하였다. 그리고 bar-coating machine을 사용하여 기계식으로 제조한 전극과 기존의 브러싱 공정 (brushing process)으로 제조한 전극으로 MEA를 각각 제조하여 단위전지 성능을 측정하고 이들을 서로 비교하였다.

### 2.3 전극과 MEA의 특성 평가 방법

바코팅 방법과 브러싱 방법으로 전극 지지체 위에 코팅한 촉매층의 두께와 단면, 및 표면의 미세 구조는 주사전자현미경 (SEM, S-4800, Hitachi)으로 관찰하였다. 각 산화극의 분극 저항을 정확하게 비교하기 위해 임피던스 분석기 (IM6&IM6ex, Zahner)를 사용하여 전하전달 저항을 측정하였다.

분극 저항을 측정하기 위한 임피던스 분석에는 MEA 성능 평가를 위한 단위전지의 경우와는 다르게 연료극과 공기극에 1.5 M 메탄올 연료와 수소를 각각  $2 \text{ ml/min}$ 와  $50 \text{ ml/min}$ 의 양으로 공급하였다. 임피던스의 측정 전위는 0.3, 0.4, 0.5 V였으며, 주파수 범위는  $100 \text{ mHz}\sim 100 \text{ kHz}$ 로 하고, 전압 진폭은 10 mV의 조건으로 하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 전극에 담지된 촉매층

바코팅 방법으로 제조한 전극의 촉매 담지량과 촉매층 두께를 관찰하기 위하여 bar-coating machine의 코팅 속도를  $5 \text{ mm/s}$ 로 고정시킨 상태에서 바의 높이를  $100\sim 400 \mu\text{m}$ 의 범위에서 단계적으로 변화시켜 연료극 촉매층을 제조하였다. Table 1은 바의 높이에 따라 카본종이 위에 코팅된 촉매층의 두께와 양의 변화를 나타낸 것이다. 바의 높이를  $100 \mu\text{m}$ 로 하여 촉매

Table 1. Thickness of coated layer and loading quantity of catalyst layer depend on the bar's height (anode)

Bar height ( $\mu\text{m}$ )	Thickness of coated layer ( $\mu\text{m}$ )	Catalyst loading quantity ( $\text{mgPt/cm}^2$ )
100	14.6	1.43
200	24.3	2.51
300	30.4	3.04
400	49.6	4.05

를 코팅하였을 때, 촉매층의 두께는  $14.6\ \mu\text{m}$ 이고 촉매의 담지량은  $1.43\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 인 것을 확인하였다. 그리고 바의 높이를  $400\ \mu\text{m}$ 로 높였을 때 촉매층의 두께는  $49.6\ \mu\text{m}$ 로 두꺼워지고, 촉매 담지량도  $4.05\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 로 많아지는 것을 알 수 있었다. 즉, 바의 높이를  $100\ \mu\text{m}$ 에서  $400\ \mu\text{m}$ 로 높였을 때, 코팅되는 촉매층의 두께는 두꺼워지고 이로 인하여 담지되는 촉매량도 많아졌다.

바코팅 방법으로 코팅한 촉매층의 미세 구조를 확인하기 위해서 연료극 코팅 촉매층의 단면과 표면을 SEM으로 관찰하였으며, 일반적으로 많이 사용하고 있는 브러싱 방법으로 제조한 촉매층의 미세구조와도 비교하였다.(Fig. 2) 이때 카본 종이 위에 담지된 촉매의 Pt 담지량은 모두  $4\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 로 동일하게 하였다. 브러싱 방법을 이용하여 촉매를 코팅한 촉매층의 단면 사진(Fig. 2 (a))을 보면 촉매들이 카본 종이의 표면뿐만 아니라 많은 양의 촉매가 카본 종이 속으로 스며들어 간 것을 확인할 수 있다. 그리고 촉매층의 표면 사진(Fig. 2 (b))을 보면 많은 양의 촉매가 카본 종이 속으로 스며들어 갔기 때문에 카본 종이 표면에는 촉매가 상대적으로 적게 코팅되어 카본 종이를 구성하는 카본 파이버(carbon fiber)가 외부로 드러나 있는 것을 볼 수 있다. 이에 반해 바코팅 방법을 이용하여 촉매를 코팅한 경우에는 촉매가 카본 종이 속으로는 거의 스며들지 않고 카본 종이 표면에만 코팅된 것을 Fig. 2(c)에서 확인할 수 있다. 표면의 SEM 사진(Fig. 2(d))을 보더라도 브러싱 방법에 비해서 표면에 촉매가 더 많이 덮여진 것을 확인할 수가 있다. 바를 이용하여 촉매를 카본종이에 코팅했을 때는 브러싱했을 때와 비교하여 촉매층의 두께(약  $50\ \mu\text{m}$ )가 일정하고, 균일하게 코팅되어 있는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 카본종이 위에 microporous layer(MPL)를 미리 코팅하고 그 위에 브러싱 방법과 바코팅 방법으로 촉매층을 코팅한 공기극의 단면과 표면의 미세구조를 SEM으로 관찰한 것이다. 촉매층을 구성하는 촉매의 Pt 담지량은 모두  $5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 로 동

일하게 하였다. 브러싱 방법으로 코팅한 전극 촉매층의 단면 사진(Fig. 3 (a))을 보면, 촉매층의 두께가 일정하지 않은 것을 확인할 수 있다. 이에 반해 바코팅 방법으로 코팅한 촉매층은 MPL 위에 균일하게 코팅되어 있는 것을 확인할 수 있다(Fig. 3(c)). 그러나 코팅한 촉매층의 표면(Fig. 3(d))에는 균열이 많이 생긴 것을 확인 할 수 있다. 브러싱 방법으로 코팅한 전극의 단면에는 균열이 많지 않지만 표면에는 균열이 많은 것을 확인할 수 있는데, 이는 일정량의 촉매를 카본 종이 위에 담지시킬 때까지 여러 번 브러싱을 하기 때문에 아래쪽의 균열들은 메워지고 표면에서만 균열이 관찰되는 것으로 여겨진다. 이에 반해 바코팅 방법을 이용한 경우에는 균열이 촉매층의 아래쪽까지 생긴 것을 볼 수 있는데, 이는 촉매를 한 번에 코팅하기 때문에 균열이 아래쪽까지 이어져 나타나는 것으로 판단된다.

### 3.2 나피온 함량에 따른 단위전지 성능 최적화

단위전지에 사용한 MEA의 성능을 최적화시키기 위해서 연료극과 공기극의 나피온 이오노머의 함량을 각각 달리한 전극 촉매를 제조하였다. 바코팅으로 제조한 연료극과 공기극의 나피온 이오노머 함량을 최적화하기 위하여 연료극 혹은 공기극의 어느 하나는 전극을 브러싱 방법으로 코팅한 것을 사용하였다. 브러싱 방법으로 코팅한 연료극 혹은 공기극은 이오노머 함량을 7 wt%로 하여 제조하였는데, 이는 브러싱 방법의 경우에는 양쪽 전극의 이오노머 함량이 7 wt%일 때가 가장 높은 성능을 나타내기 때문이다.

우선 연료극 촉매의 나피온 이오노머 함량을 최적화시키기 위하여 공기극은 나피온 이오노머 함량을 7 wt%로 고정시킨 촉매를 브러싱 방법으로 촉매를 코팅하고 연료극은 나피온 이오노머 함량을 10, 15, 20 wt%로 변화시킨 촉매를 바코팅 방법으로 코팅하였다. Fig. 4는 이렇게 제조한 MEA의 성능 곡선을 나타낸 것이다. 연료극의 나피온 이오노머 함량이 15 wt%일 때, MEA의

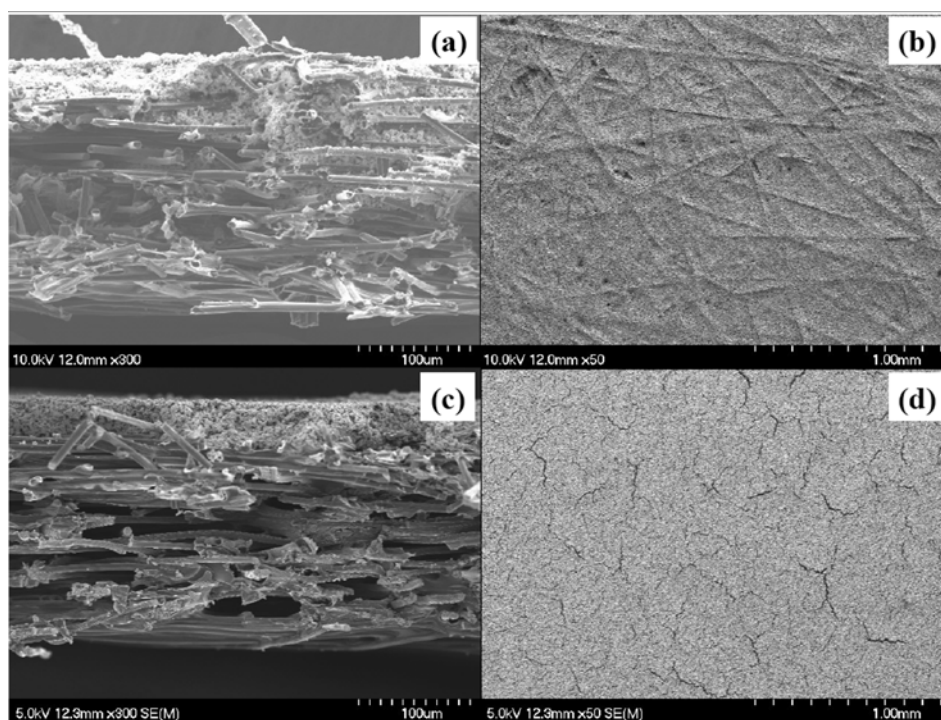


Fig. 2. SEM images of anode coated (a and b) by brushing and (c and d) by bar-coating method. (cross-section: a and c; surface: b and d).

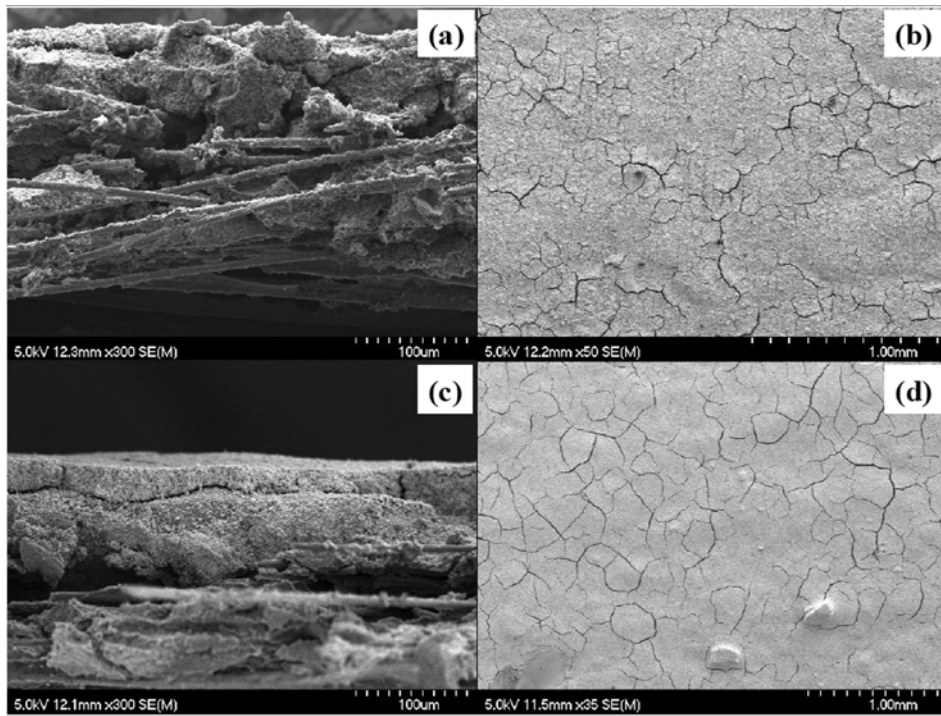


Fig. 3. SEM images of cathode coated (a and b) by brushing and (c and d) by bar-coating method. (cross-section: a and c; surface: b and d).

단위전지 최고 출력밀도는 0.4 V와 0.3 V에서 각각  $128 \text{ mW/cm}^2$ 와  $153 \text{ mW/cm}^2$ 로 가장 높았으며, 10 wt%일 때는 15 wt% 보다 약간 낮게 나타났으며, 20 wt%인 경우에는 더 낮게 나타났다.

그리고 공기극 촉매의 나피온 이오노머 함량을 최적화시키기 위하여 연료극은 나피온 이오노머 함량을 7 wt%로 고정시킨 촉매를 브러싱 방법을 이용하여 코팅하고, 공기극은 나피온 이오노머의 함량을 15, 20, 25 wt%로 달리하여 제조한 촉매 슬러리를 바코팅 방법으로 코팅하여 제조하였다. Fig. 5는 이렇게 제조한 MEA의 단위전지 성능을 평가한 전류/전압 곡선을 나타낸 것이다. 그 결과 연료극 촉매 슬러리의 나피온 이오노머 함량이 20 wt%일 때 최고 출력밀도가 0.4 V와 0.3 V에서 각각  $124 \text{ mW/cm}^2$ 와  $148 \text{ mW/cm}^2$ 로 가장 높았으며, 15 wt%와 25 wt%의 경우에는 더 낮게 나타났다.

나피온 이오노머가 단위전지의 성능에 영향을 크게 미치는 것

은, 연료, 이오노머 (전해질), 촉매의 3상이 만나는 활성면적이 증대되어 촉매의 이용률이 증가하고, 수소 이온의 이동을 원활하게 하여 주기 때문인 것으로 여겨진다.<sup>11)</sup> 나피온 이오노머의 함량이 최적 조건보다 낮을 경우에는 전극 촉매와 반응물 (연료, 공기) 사이의 3상 계면이 적고, 촉매층과 전해질 사이가 잘 접합되지 않아 촉매층과 전해질막 사이의 접촉 저항이 높게 나타난다. 반면에 나피온 이오노머의 함량이 너무 높아지면 접촉 저항은 낮아지나 전극 촉매 표면에 나피온 층이 두껍게 형성되어 전극 촉매와 반응물 사이의 3상 계면이 적어지고 촉매층의 전기전도도가 낮아지는 것으로 판단된다.<sup>12)</sup>

### 3.3 브러싱 방법과 바코팅 방법으로 제조한 MEA의 성능 비교

Fig. 4와 Fig. 5로부터 바코팅 방법으로 촉매 슬러리를 코팅할 경우에는 연료극과 공기극의 나피온 이오노머의 함량이 각

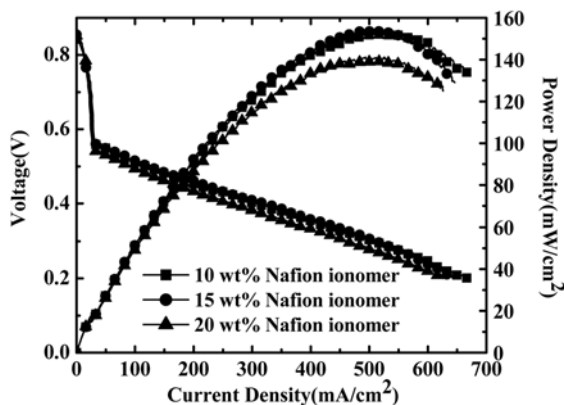


Fig. 4. Polarization curves of the MEAs with different Nafion ionomer contents in anode catalyst layer.

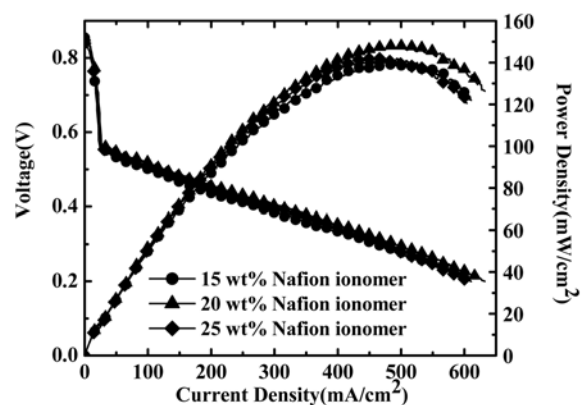


Fig. 5. Polarization curves of the MEAs with different Nafion ionomer contents in cathode catalyst layer.

각 15 wt%와 20 wt%일때 MEA의 성능이 가장 높은 것을 알 수 있었다. 이와 같은 나피온 이오노머의 함량이 되도록 제조한 연료극과 공기극 촉매 슬러리를 모두 바코팅 방법으로 코팅하여 제조한 MEA와 브러싱 방법으로 제조한 MEA를 각각 사용한 단위전지의 성능을 측정하고 이들을 서로 비교하여 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 브러싱 방법과 바코팅 방법으로 코팅하여 제조한 MEA의 단위전지 최고 출력이 거의 같은 것을 알 수 있다. 그러나 높은 전압 영역에서는 바코팅 방법을 적용한 MEA가 브러싱 방법을 적용한 MEA 보다 성능이 조금 더 높게 나타났다. 브러싱 방법과 바코팅 방법을 적용한 MEA의 출력 밀도는 0.4 V에서 각각 112 mW/cm<sup>2</sup>와 122 mW/cm<sup>2</sup>를 나타내었다. 0.5 V, 0.4 V, 0.3 V에서 측정한 이들 MEA의 출력밀도를 Table 2에 정리하여 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 바코팅 방법을 적용한 경우가 브러싱 방법을 적용한 경우보다 조금 더 높은 출력밀도를 얻을 수 있었다.

Fig. 7은 Fig. 6에서 성능을 평가한 MEA의 연료극 분극(anode polarization) 곡선을 나타낸 것이다. 연료극 분극 측정을 위하여 상대전극이자 기준전극인 공기극에는 수소를 50 cc/min로 일정하게 공급하였으며, 작업 전극인 연료극에는 1.5 M 메탄올 연료를 2 ml/min로 공급하였다. 측정한 전압 범위는 0 V에서 0.6 V로 하였다. 바코팅 방법으로 제조한 MEA의 연료극 분극은 0.35 V 이후부터 브러싱 방법으로 제조한 MEA 보다 더 낮게 나타나는 것을 Fig. 7에서 알 수 있으며, 이는 바코팅으로 제조한 MEA의 전압 강하가 고전류 영역에서 더 적은 것을 의미한다.

Fig. 8은 위의 2가지 코팅 방법으로 전극을 코팅하여 제조한 MEA의 임피던스 결과이다. 임피던스는 연료극 분극 측정 방법과 동일하게 공기극에 수소를 공급하고, 연료극에는 1.5 M 메탄올 연료를 공급하면서, 전압을 0.3, 0.4, 0.5 V로 하여 각각

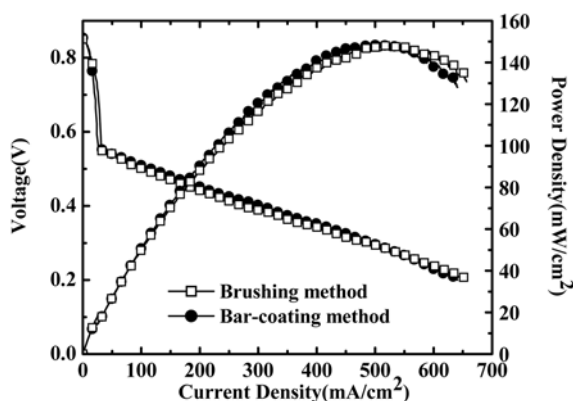


Fig. 6. Polarization curves of MEAs prepared by brushing and by bar-coating methods (cell temperature: 60 °C).

Table 2. The performance of MEAs prepared by brushing and by bar-coating methods.

Cell voltage (V)	Brushing method	Bar-coating method
	Power density (mW/cm <sup>2</sup> )	Power density (mW/cm <sup>2</sup> )
0.5	52	58
0.4	112	122
0.3	146	148

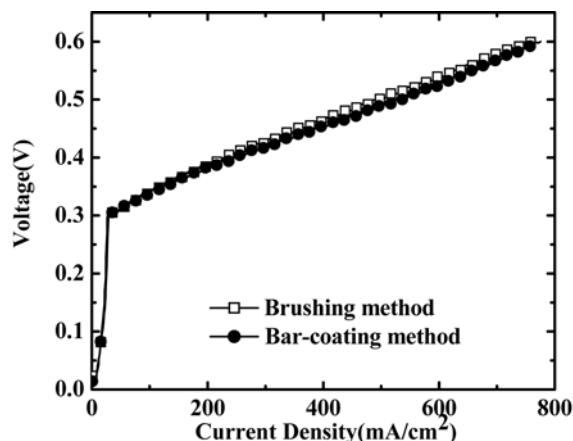


Fig. 7. Anode polarization curves of MEAs prepared by brushing and by bar-coating methods (cell temperature: 60 °C) (Anode/cathod : 1.5 M methanol fuel/Hydrogen).

측정하였다. 각각의 전압에서 측정한 셀의 저항은 모두 비슷한 값인  $0.208 \pm 0.003 \Omega \text{cm}^2$ 을 나타내었다.<sup>13)</sup> 이들 2가지 방법으로 제조한 MEA의 임피던스를 측정한 결과 전하전달 저항을 나타내는 반원의 반지름 크기가 0.3 V 전압에서는 서로 비슷하지만 (Fig. 8 (a)), 0.4 V와 0.5 V에서는 바코팅 방법으로 제조한 MEA에서 더 작게 나타났다. 이는 Fig. 7의 결과와 같이 0.3 V에서는 연료극 분극 곡선이 서로 겹쳐지고 0.35 V 이상의 전압에서 바코팅 방법으로 제조한 경우가 더 낮게 나오는 것과 서로 일치한다. 연료극 분극저항을 측정한 결과 (Fig. 8)에서 0.5 V에서 측정된 저항의 반원 크기가 저전압인 0.3 V에서 측정된 것보다 작게 나타나있는데, 이는 0.3 V 영역보다 고전압인 0.5 V 영역이 고전류 영역이 되어 activation overpotential이 크고 발생하는 전류의 양이 많기 때문에 activation kinetic이 향상되어 전하 전달 저항을 나타내는 반원의 크기가 더 줄어드는 것으로 여겨진다.

전하전달 저항은 전극내 전기화학 반응이 발생하는 곳에서의 저항을 의미하고, 전기화학 반응은 촉매의 표면에서 일어나므로 전하전달 저항이 커진다는 것은 촉매의 금속 입자 표면에서 전자 전달이 잘 일어나지 않는다는 것을 의미하며, 이는 전극 촉매와 전해질 계면의 3상 계면의 형성과 밀접한 관계가 있다.<sup>14)</sup> 바코팅 방법을 적용하여 제조한 MEA는 전극 촉매가 전극 지지체 속으로 많이 스며들지 않기 때문에 반응에 참여하지 않는 촉매 손실이 적고, 촉매층이 균일한 두께로 코팅되어 전해질막과 접합이 잘 이루어지는 것으로 판단된다. 그리고 실제 반응 사이트인 3상 계면이 많이 형성됨으로서 전기화학 반응의 활성 면적이 증가되어 브러싱 방법으로 제조된 MEA보다 전하전달 저항이 적게 나타난 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 직접메탄올 연료전지 (DMFC)의 MEA에 사용되는 전극을 바코팅 (bar-coating) 방법으로 기계식으로 코팅하여 제조하였다. 바코팅 방법으로 코팅한 전극으로 MEA를 제조하여 단위 전지 성능을 평가하였으며, 기존의 방법인 브러싱 방법으로 제조한 MEA와 성능을 서로 비교하였다. 또한 이들 MEA와 전극의 미세구조를 관찰하고 전기화학적 특성을 서로 비교하였다.

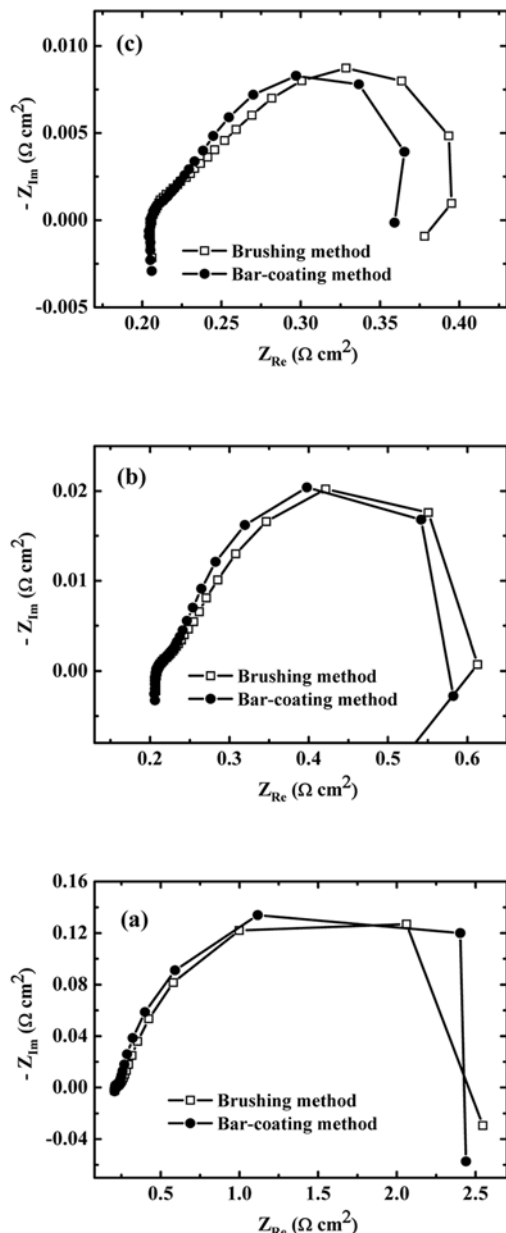


Fig. 8. Nyquist plots of single cells at (a) 0.3 V, (b) 0.4 V and (c) 0.5 V (Anode/cathode : 1.5 M methanol fuel/Hydrogen).

Bar-coating machine을 사용하여 한 번의 코팅으로 원하는 양의 촉매를 전극 지지체 위에 균일한 두께로 코팅할 수 있었다. 바코팅 방법을 이용하여 촉매를 코팅하면, 기존의 브러싱 방법보다 촉매층을 균일한 두께로 코팅할 수 있었다. 바코팅 방법으로 전극 지지체 위에 코팅하여 제조한 MEA의 연료극과 공기극 촉매 슬러리의 나피온 이오노머 함량이 각각 15 wt%와 20 wt%일 때 최고 성능을 얻을 수 있었다. 나피온 이오노머의 함량이 촉매의 이용률과 전극 내에서의 수소이온 이온 전도성에 영향을 미치므로 최적의 함량으로 조절하여야 하는 것을 알 수 있었다.

기존의 브러싱 방법과 바코팅 방법으로 코팅한 전극을 사용한 MEA의 성능을 비교하였을 때, 바코팅 방법으로 제조한 MEA가 0.5 V, 0.4 V, 0.3 V의 전압 영역에서 더 높은 출력 밀

도를 얻을 수 있었다. 촉매의 코팅 방법에 따른 단위전지 성능 차이를 알아보기 위하여 SEM과 임피던스를 이용하여 미세구조와 전기화학적 특성을 분석한 결과 바코팅 방법을 이용한 경우는 촉매가 전극 지지체 안으로 거의 스며들지 않아 반응에 참여하지 않는 촉매의 손실이 적고, 또한 촉매층이 균일하게 코팅되어 전해질막과 접촉이 잘 이루어져 3상계면이 더 많이 형성되는 것으로 생각된다.

이러한 바코팅 방법을 사용하여 촉매를 전극에 코팅할 경우 촉매의 담지량과 전극 두께를 쉽게 조절 할 수 있으며, 촉매 코팅 시간이 빠르고 간단하고 재현성 있는 기계식 공정으로 촉매를 코팅할 수 있기 때문에 자동화를 통한 대량 생산을 할 수 있을 것으로 기대된다.

## 참고문헌

1. B. R. Rauhe, Jr., F. R. McLarnon and E. J. Cairns, 'Direct Anodic Oxidation of Methanol on Supported Platinum/Ruthenium Catalyst in Aqueous Cesium Carbonate' *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1073 (1995).
2. D. H. Jung, S. H. Hong, D. H. Peck, R. H. Song, D. R. Shin and H. N. Kim, 'Development of two-layer electrode for direct methanol fuel cell' *J. Korean Electrochem. Soc.*, **6**(1), 68 (2003).
3. Z. Wei, S. Wang, B. Yi, J. Liu, L. Chen, W. Zhou, W. Li and Q. Xin, 'Influence of electrode structure on the performance of a direct methanol fuel cell' *J. Power Sources*, **106**, 364 (2002).
4. C. Y. Chen, P. Yang, Y. S. Lee and K. F. Lin, 'Fabrication of electrocatalyst layers for direct methanol fuel cells' *J. Power Sources*, **141**, 24 (2005).
5. K. Furukawa, K. Okajima and M. Sudoh, 'Structural control and impedance analysis of cathode for direct methanol fuel cell' *J. Power Sources*, **139**, 9 (2005).
6. W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteiger (Eds.), "Handbook of fuel cells", **3**, John Wiley & Sons, (2002).
7. H. Tang, S. Wang, M. Pan, S. P. Jiang and Y. Ruan, 'Performance of direct methanol fuel cells prepared by hot-pressed MEA and catalyst-coated membrane (CCM)' *Electrochimica Acta*, **52**, 3714 (2007).
8. X. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey and S. Gottesfeld, 'Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory' *J. Power Sources*, **86**, 111 (2000).
9. M. S. Wilson, J. A. Valerio and S. Gottesfeld, 'Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers' *Electrochimica Acta*, **40**, 355 (1995).
10. J. Zhang, G. Yin, Z. Wang and Y. Shao, 'Effects of MEA preparation on the performance of a direct methanol fuel cell' *J. Power Sources*, **160**, 1035 (2006).
11. T. V. Reshetenko, H. T. Kim, H. Lee, M. Jang and H. J. Kweon, 'Performance of a direct methanol fuel cell (DMFC) at low temperature: Cathode optimization' *J. Power Sources*, **160**, 925 (2006).
12. Q. Mao, G. Sun, S. Wang, H. Sun, G. Wang, Y. Gao, A. Ye, Y. Tian and Q. Xin, 'Comparative studies of configurations and preparation methods for direct methanol fuel cell electrodes' *Electrochimica Acta*, **52**, 6763 (2007).
13. C. A. Schiller, F. Richter, E. Glzow and N. Wagner, 'Relaxation impedance as a model for the deactivation mechanism of fuel cells due to carbon monoxide poisoning' *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2113 (2001).
14. J. H. Kim, H. Y. Ha, I. H. Oh, S. A. Hong and H. I. Lee, 'Influence of the solvent in anode catalyst ink on the performance of a direct methanol fuel cell' *J. Power Sources*, **135**, 29 (2004).