


연료 전지차용 고농도 수소 센서 감도 개선을 위한 막 전극 접합체 Hot Press 공정 최적화

조경준, 김성철, 이가은, 이승윤 

국립한밭대학교 신소재공학과

Optimization of Hot Press Process for Membrane Electrode Assembly to Enhance Sensitivity of High-Concentration Hydrogen Sensors for Fuel Cell Vehicles

Kyeong Joon Jo, Seong-Cheol Kim, Ga-Eun Lee, and Seung-Yun Lee

Department of Materials Science and Engineering, Hanbat National University, Daejeon 34158, Korea

(Received August 29, 2024; Accepted September 11, 2024)

Abstract: As the importance of eco-friendly technologies increases, hydrogen vehicles are gaining significant attention as a key component of future mobility. However, the sensor technology required to accurately measure the concentration of high-purity hydrogen gas, which serves as the fuel for hydrogen vehicles, currently lacks the sensitivity needed for commercialization and remains at a demonstrative stage. This study aims to enhance the detection performance of hydrogen sensors by optimizing the fabrication process of a membrane electrode assembly (MEA) with a Pt-based electrode-electrolyte-electrode structure, where the proton-conducting electrolyte is sandwiched between upper and lower Pt electrodes. The MEA was fabricated using a hot press method, and the process was optimized by adjusting pressure, temperature, and time parameters to improve both the physical and electrical properties of the MEA. The hydrogen sensor produced using the optimized MEA showed improved sensitivity. This enhancement enables the effective monitoring of high-purity hydrogen gas used in hydrogen vehicles, thereby improving the fuel efficiency of these vehicles.

Keywords: Hydrogen, Sensor, Membrane, Catalyst

친환경 기술이 중요해지면서 수소차에 대한 관심이 크게 증가하고 있다 [1,2]. 수소는 청정하고 풍부하며 효율적이기 때문에 유망한 친환경 에너지로 떠오르고 있으며, 다양한 응용 분야가 개발되고 있다 [3,4]. 수소 연료 전지차는 연료 전지에서 발생한 전기를 동력으로 하면서 잉여 전력을 배터리에 저장하여 이용하는데 그 수요가 증가함에 따라 고농도 수소의 필요성이 확대되고 있다 [5]. 수소 연

료 전지차에 사용되는 연료인 고농도 수소의 농도를 측정하는 기술은 아직 미흡한 수준이며 수소 연료 전지차에서의 성능과 연비를 극대화하기 위해서는 수소 공급 시스템에서 수소 농도를 모니터링하는 기술이 필수적으로 개발되어야 한다. 지금까지 활발하게 연구되었던 수소 센서는 ppm 수준인 미량의 누출 수소 가스만 감지할 수 있는 기술이다 [6]. 따라서 고농도 수소의 농도를 측정하는 수소 센서 기술의 개발이 반드시 필요하다. 특히, 고농도 수소 센서의 낮은 감도는 수소 연료 전지차의 상용화를 위해 꼭 개선이 필요한 요소들 중의 하나이다 [7]. 현재까지 연구되고 있는 수소 센서로는 열전도식 센서 [8,9], 일함수 기반 센서 [10-15], 광학식 센서 [16-18], 전기화학식 센서 [19-

✉ Seung-Yun Lee; sy_lee@hanbat.ac.kr

Copyright ©2025 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

25]가 존재한다. 전기화학식 수소 센서 중 고체 전해질 기반 센서는 저전력, 비용 효율성, 가혹한 차량 환경에서의 견고성 때문에 주목받고 있다 [26]. 수소 연료 전지차 적용 외에도 수소가 저장되거나 운반되는 수소 충전소와 같은 수소 인프라 구축을 위해 고체 전해질 기반 고농도 수소 센서의 필요성이 증가하고 있다. 또한, 전기화학식 센서는 비교적 구조가 단순하고 전력 소모가 작기 때문에 상용화 가능성이 높다고 평가된다. 전기화학식 수소 센서는 고농도 수소 센서 기술로서 연구 개발이 활발하게 진행되고 있으며, 전기화학식 수소 센서의 핵심 부품인 막 전극 접합체(membrane electrode assembly, MEA)는 열간 압착 접합 공정(hot press)에 따라 센서 성능에 크게 영향을 준다는 사실이 최근에 보고되었다 [27]. Hot press 온도가 낮을 경우 전극과 전해질 막은 완벽하게 접합되지 않으며, 온도가 높을 경우 접합이 강하게 되지만 성능이 감소하게 된다. 본 연구에서는 수소 센서의 검지 성능을 개선시키기 위해 프로톤 전도체 전해질의 상부와 하부에 Pt계 전극이 적층된 전극-전해질-전극 구조인 MEA의 제작공정을 최적화하고, 수소 센서에 적용하였다. MEA 제작에는 hot press를 이용했으며, 압력, 온도, 시간 조건을 변화시키면서 접합의 물리적 특성과 전기적 특성을 동시에 고려하여 최적화를 진행하였다. 또한, 수소 센서를 제작할 때의 전극 방향과 촉매 물질의 변화를 통해 더욱 개선된 수소 센서의 특성을 확보하였다. 전극은 탄소섬유층 위에 코팅된 촉매층으로 구성된다. 전극 방향에 따른 센서 출력 전압 특성의 변화를 관찰하고, 새로운 Pd 나노 입자층을 Pt 촉매 위에 코팅한 후 기존 Pt 전극만을 사용했을 때와의 전압 특성을 비교하였다. Pt 촉매층이 전해질과 접촉하지 않았을 때는 센서 출력 전압이 불안정하였고, 측정이 반복될수록 전압이 변동되는 것을 확인하였다. Pt 촉매층이 전해질과 접촉한 경우에는 비교적 안정적으로 전압이 측정되었으나, 수

소가 주입되면서 약 10 mV 전압이 강하하는 현상이 발생했다. Pd 촉매를 추가로 도입하면 전압 강하 현상이 사라지고 매우 안정적으로 전압이 측정되는 것을 확인하였다.

수소 센서의 전해질은 나피온 막(멤브레인)을 사용했다. 이온 전도도를 높여 주기 위해 나피온의 전처리를 실시했으며 자세한 방법은 이전 연구에서 확인할 수 있다 [7]. MEA를 제작할 때는 아래에 테플론 기판을 두고 hot press를 진행했으며, 상부 전극에 열전달이 직접 되지 않도록 보호 하기 위해 A4 용지를 위에 두고 진행했다. 제작된 MEA의 상부 및 하부 전극에 metal tape를 붙이고 에폭시를 이용해 하부 전극을 외부와 차단시켜 줌과 동시에 상부 전극과 나피온 사이에 틈이 없도록 밀봉하였다. 그림 1(a)는 Pt 촉매층이 나피온과 접촉하지 않게 하여 제조한 수소 센서의 모식도이다. 그림 1(b)는 Pt 촉매층이 나피온과 접촉하도록 하여 제조한 수소 센서의 모식도이다. 그림 1(c)는 Pt-Pd 이중 촉매 구조의 수소 센서 모식도이다. Pd 파우더를 용매와 섞어 Pd 용액을 전극의 Pt 촉매 부분에 코팅시켜 충분히 말려 준 후, hot press를 진행하였다. Hot press 조건은 각각 온도 40°C, 60°C, 80°C, 시간 30sec, 60sec, 90sec, 120sec, 압력 1 MPa, 2 MPa, 3.5 MPa, 5 MPa로 하였다. 그림 2는 다양한 조건에서의 hot press 결과를 그래프로 나타낸 것이다. Hot press를 진행할 때는 온도, 압력, 시간을 변수로 바꿔 가면서 진행했다. 표 1은 hot press를 진행했을 때 얻은 접합 특성들을 정리해 놓은 표이다. DB1은 hot press를 했을 때, 나피온 막에 A4 용지의 일부가 붙어서 잔류하는 결과를 나타낸다. DB2는 MEA가 만들어지지 않고 전극과 나피온의 접합이 제대로 되지 않은 결과를 나타낸다. DB3는 MEA가 테플론 기판에 붙는 결과를 나타낸다. DB4는 MEA가 A4 용지에 붙는 결과를 나타낸다. PB는 MEA가 완벽하게 제작되는 것을 나타낸다. 그림 2(a)는 40°C에서의 hot press 결과를 보여준

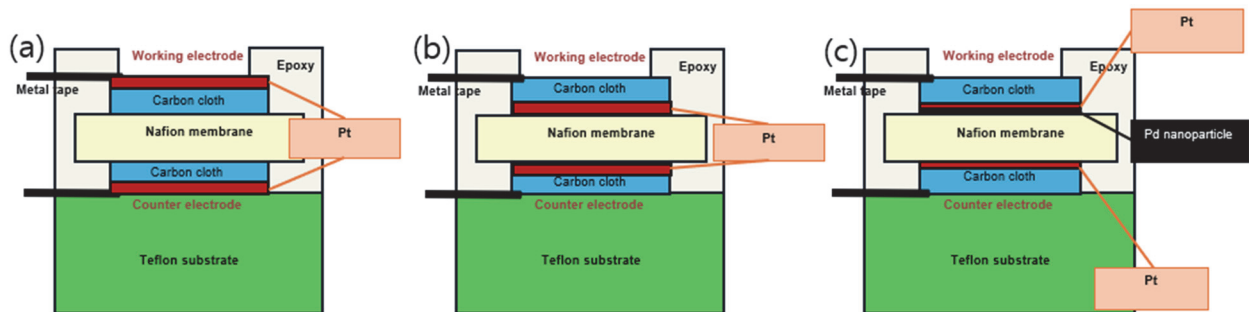


Fig. 1. Schematics of fabricated hydrogen sensors: (a) the Pt layer does not contact with Nafion, (b) the Pt layer contacts with Nafion, and (c) the Pd layer locates between Pt and Nafion.

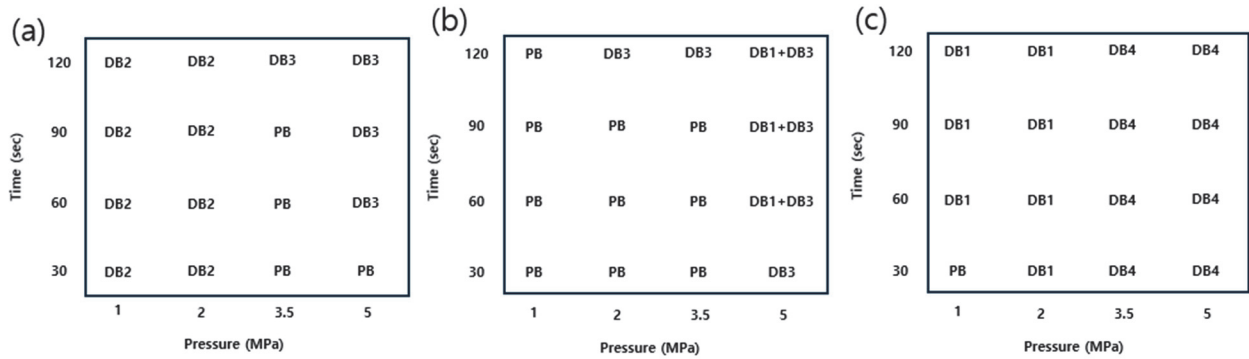


Fig. 2. Hot press results based on temperature variation: (a) 40°C, (b) 60°C, and (c) 80°C.

Table 1. Bonding characteristics.

DB1	An A4 sheet adheres to the Nafion membrane.
DB2	An ideal MEA cannot be fabricated.
DB3	The MEA is attached to the teflon substrate.
DB4	The MEA is attached to the A4 sheet.
PB	An ideal MEA is fabricated.

다. 압력이 낮으면 전극이 나피온에 제대로 붙지 않고 떨어져 완벽하게 접합되지 않은 MEA가 만들어진다. 하지만 압력이 3.5 MPa 이상인 경우 상대적으로 짧은 시간 조건에서 완벽한 MEA가 얻어진다. 그러나 시간이 상대적으로 길어지면 테플론 기판에 MEA가 달라붙어 떨어지지 않아 수소 센서를 제작할 수 없게 된다.

그림 2(b)는 60°C에서의 hot press 결과로, 다른 온도 조건들에 비해 낮은 압력, 다양한 시간 조건에서도 MEA가 완벽하게 제작되는 결과를 나타냈다. 하지만 압력이 5 MPa로 높아지게 되면 MEA가 테플론 기판에 완전히 붙어 버리는 현상과 함께 나피온에 A4 용지의 일부가 잔류하는 현상이 발생하게 된다. 그림 2(c)는 80°C에서의 hot press 결과를 보여준다. 온도가 높기 때문에 낮은 압력 및 짧은 시간 조건에서 완벽한 MEA가 제작되는 것을 알 수 있다. 하지만 압력이 2 MPa 이상으로 올라가게 되면 MEA는 제작되지 않고 나피온에 A4 용지가 붙거나 A4 용지에 MEA가 붙어 버리는 현상이 발생한다. 따라서 완벽한 MEA를 얻기 위해서는 온도, 압력, 시간이 최적화되어야 한다는 것을 알 수 있다. 그림 3은 MEA의 전기적 특성을 확인하기 위해 시간과 온도의 변화를 주고 면 저항을 측정할 결과이다. 그림 3(a)는 온도가 다를 때의 면 저항 비를 그래프로 나타낸 것이다. 40°C, 60sec, 2 MPa의 조건에서 면 저항이 가장 낮지만 그림 2(a)에서 알 수 있듯이 전극이 떨어지

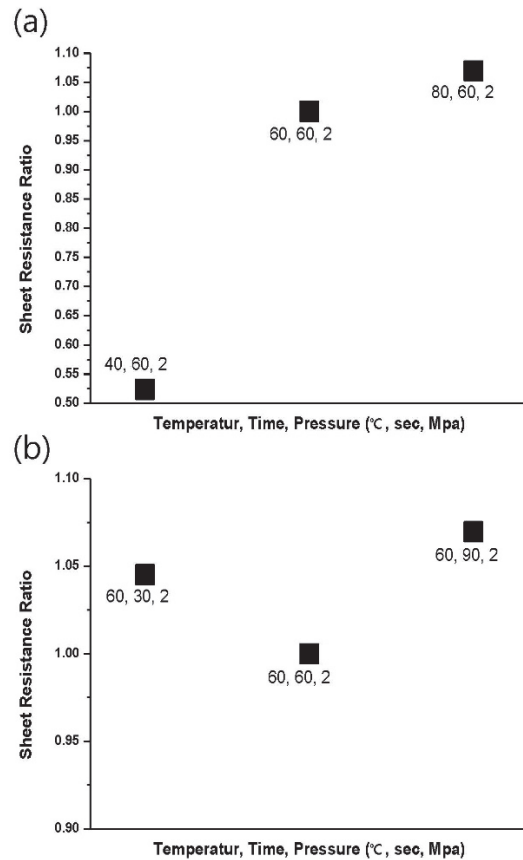


Fig. 3. Sheet resistance ratio according to hot press conditions: (a) temperature and (b) time.

는 현상이 발생해 온전한 MEA가 만들어지지 않는다. 80°C, 60sec, 2 MPa의 조건에서는 A4 용지의 일부가 나피온 표면 위에 잔류하여 높은 면 저항을 나타낸 것으로 판단된다. 그러므로 60°C가 MEA 제작에 적합한 전기적 특성을 나타내는 온도 조건이라는 결론을 얻을 수 있다. 그림

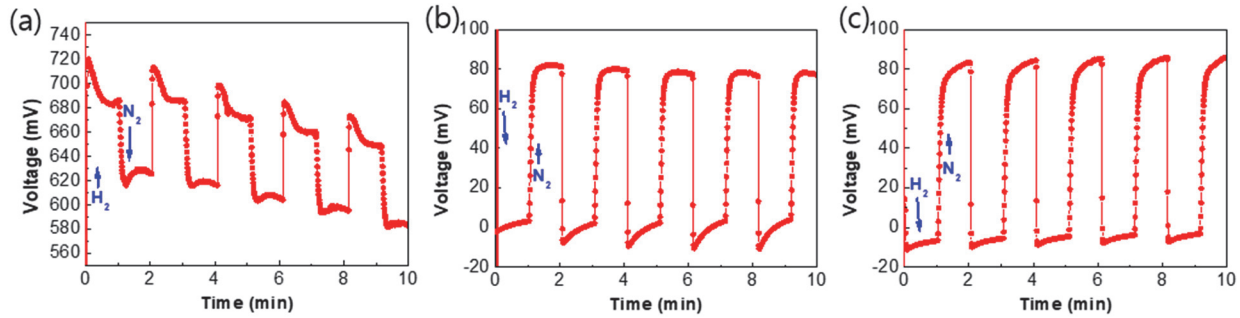


Fig. 4. Response curves of difference sensor structures: (a) the Pt layer does not contact with Nafion, (b) the Pt layer contacts with Nafion, and (c) the Pd layer locates between Pt and Nafion.

3(b)는 시간이 다를 때의 면 저항 비를 그래프로 나타낸 것이다. 30sec와 90sec 조건에서는 60sec에 비해서 저항이 더 높은 것을 확인할 수 있다. 따라서 60sec가 가장 우수한 전기적 특성을 나타내는 시간 조건이라는 것을 확인할 수 있다. 따라서 MEA의 물리적 특성과 전기적 특성을 고려했을 때 최적의 MEA 제작 조건은 60°C, 60sec, 2 MPa 이라고 결론 내릴 수 있다. 그림 4는 최적의 MEA 제작 조건에서 제조한 수소 센서의 출력 전압 특성이다. 다양한 구조의 수소 센서의 전압 특성을 측정하였고 수소 가스의 농도를 100%에서 0% (질소 100%)로 반복 주입해서 얻은 결과이다. 그림 4(a)는 전극의 Pt 촉매층이 나피온과 접촉하지 않은 수소 센서의 전압 특성이다. MEA를 제작할 때 전기적 특성과 물리적 특성이 우수한 조건으로 수소 센서를 제작했지만, 전압이 일정하지 않고 감소하는 경향을 보이며 특히 100%일 때와 0%일 때의 값이 일정하지 않고 불안정한 결과를 보여준다. Pt는 촉매로서 전기화학 과정을 촉진하고 수소 센서에서는 수소의 해리를 원활하게 하는데, 촉매가 수소의 해리가 발생하는 나피온 쪽이 아닌 외부로 향하고 있어 촉매가 제 역할을 할 수 없어서 전압이 일정하지 않고 계속 변화하는 거동을 보여준다. 그림 4(b)는 Pt 촉매층이 나피온과 접촉하고 있는 수소 센서의 전압 특성이다. 촉매가 수소의 해리가 발생하는 곳으로 향해 있어서 그림 4(a)와는 다르게 전압이 일정하게 유지되는 거동을 보여준다. 그러나 수소 가스가 주입되면 전압이 급격하게 감소하는 현상이 발생한다. 그림 4(c)는 Pt 촉매층에 Pd 나노 입자를 추가 코팅하여 제작한 수소 센서의 전압 특성이다. Pd도 Pt와 같이 촉매의 역할을 하는 원소 중 하나이며 그림 4(b)의 경우에 비해 수소 가스가 주입되었을 때 급격한 전압 강하 현상이 억제되는 것을 확인할 수 있다.

그림 5는 수소 농도가 70%인 수소-질소 혼합 가스를 주입하고 측정한 전압 특성이다. 그림 5(a)는 Pd 나노 입자 촉매층이 없는 수소 센서의 전압 특성이다. 그림 4(b)와 동

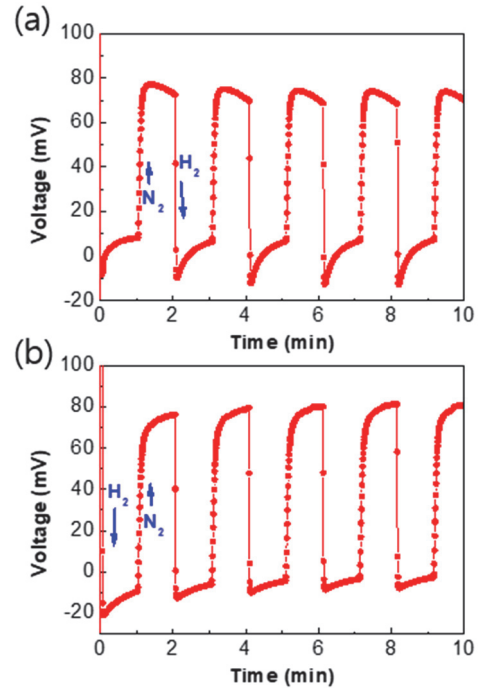


Fig. 5. Response curves of the hydrogen sensors at 70% hydrogen concentrations: (a) single Pt catalyst and (b) Pd-Pt composite catalyst.

일하게 수소 가스가 상부 전극에 주입되면 전압이 감소하는 결과를 볼 수 있다. 그림 4(b)와 그림 5(a)를 비교했을 때 순수한 수소(100% 수소 가스)를 주입하고 측정한 전압보다 그 값이 13.7 mV 더 감소한 결과를 확인할 수 있다. 그림 5(b)는 Pd 나노 입자 촉매층을 도입한 수소 센서의 전압 특성이다. Pd 촉매층이 존재할 때 전압이 감소하는 현상이 사라졌고, 시간이 경과할수록 반복 특성이 안정화되는 것을 볼 수 있다. 또한 그림 4(c)와 그림 5(b)를 비교하면 수소 농도가 100%일 때보다 전압이 12.9 mV 더 감소한 모습을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 전극의 촉매층을

전해질에 직접 접촉하게 하고 Pd 나노 입자 촉매층을 추가하면 감도가 향상되어 고농도 수소 가스의 정확한 모니터링이 가능하게 된다는 것을 의미한다.

본 연구에서는 고농도 수소를 검지하는 수소 센서를 제작하여 검지 성능을 평가하였다. Hot press 공정을 이용하여 수소 센서를 제작하였으며, 이때 최적의 MEA를 제작하기 위해서는 최적화된 온도, 시간, 압력 조건이 요구되는 것을 확인하였다. Pt 계열의 전극의 앞면과 뒷면을 구분하여 수소 센서를 제작하고 Pd 촉매를 추가로 도입하여 수소 센서를 제작하였다. 전극에 Pt 촉매만을 사용했을 때와 Pd 촉매를 함께 사용했을 때는 전압 특성의 차이가 발생했다. Pt 촉매층이 나피온과 접촉하지 않았을 때는 전압이 안정하지 않고 변동되는 결과를 보여주었으며, Pt 촉매층이 나피온과 접촉했을 때는 전압이 변동되지는 않지만 수소 가스가 주입되면 급격하게 감소하는 불안정한 결과를 나타내었다. Pd 촉매를 Pt 촉매 위에 코팅하고 제작한 수소 센서는 전압이 감소하는 현상이 사라지면서 매우 안정한 결과를 보여주었다. Pd는 촉매제로서 수소를 흡착시키는 성질 [28]을 가지고 있어서 농도 차 전지의 작동 원리를 따르는 전기화학식 가스센서가 수소 가스에 노출되었을 때 수소 이온의 활동도 차이를 줄여 주어 전압이 급격하게 감소하는 현상을 방지한다고 판단된다. 이상의 연구 결과는 고농도 수소를 정확하게 모니터링하는 기술은 수소차의 연비를 향상시키고, 고농도 수소가 필요한 인프라에서 유용하게 응용될 것이라는 점을 뒷받침한다.

ORCID

Seung-Yun Lee

<https://orcid.org/0000-0002-4435-0796>

REFERENCES

- [1] G. J. Offer, D. Howey, M. Contestabile, R. Clague, and N. P. Brandon, *Energy Policy*, **38**, 24 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2009.08.040>
- [2] A. Pramuanjaroenkij and S. Kakaç, *Int. J. Hydrogen Energy*, **48**, 9401 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.103>
- [3] G. Korotcenkov, S. D. Han, and J. R. Stetter, *Chem. Rev.*, **109**, 1402 (2009).
doi: <https://doi.org/10.1021/cr800339k>
- [4] M. K. Singla, P. Nijhawan, and A. S. Oberoi, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **28**, 15607 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12231-8>
- [5] M. Kimura and N. Takashima, *Sens. Mater.*, **23**, 419 (2011).
doi: <https://doi.org/10.18494/SAM.2011.742>
- [6] T. Hübert, L. Boon-Brett, V. Palmisano, and M. A. Bader, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 20474 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.042>
- [7] E. G. Lee, S. W. Jung, Y. E. Jo, H. R. Yoon, B. K. Yoo, S. H. Choi, J. W. Choi, J. S. Jang, and S. Y. Lee, *Phys. Status Solidi A*, **219**, 2100782 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.202100782>
- [8] L. Boon-Brett, G. Black, P. Moretto, and J. Bousek, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 7652 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.139>
- [9] I. Simon and M. Arndt, *Sens. Actuators, A*, **97**, 104 (2002).
doi: [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(01\)00825-1](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(01)00825-1)
- [10] C. C. Cheng, Y. Y. Tsai, K. W. Lin, H. I. Chen, W. H. Hsu, H. M. Chuang, C. Y. Chen, and W. C. Liu, *Semicond. Sci. Technol.*, **19**, 778 (2004).
doi: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/19/6/022>
- [11] J. Kim, B. P. Gila, G. Y. Chung, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, and F. Ren, *Solid State Electron.*, **47**, 1069 (2003).
doi: [https://doi.org/10.1016/S0038-1101\(02\)00485-9](https://doi.org/10.1016/S0038-1101(02)00485-9)
- [12] I. Lundström, S. Shivaraman, C. Svensson, and L. Lundkvist, *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 55 (1975).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.88053>
- [13] L. Stibler and C. Svensson, *Rev. Sci. Instrum.*, **46**, 1206 (1975).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.1134446>
- [14] K. Yokosawa, K. Saitoh, S. Nakano, Y. Goto, and K. Tsukada, *Sens. Actuators, B*, **130**, 94 (2008).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.084>
- [15] K. Scharnagl, A. Karthigeyan, M. Burgmair, M. Zimmer, T. Doll, and I. Eisele, *Sens. Actuators, B*, **80**, 163 (2001).
doi: [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(01\)00672-0](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(01)00672-0)
- [16] C. C. Chan, W. C. Hsu, C. C. Chang, and C. S. Hsu, *Sens. Actuators, B*, **145**, 691 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.01.021>
- [17] S. Okazaki, H. Nakagawa, S. Asakura, Y. Tomiuchi, N. Tsuji, H. Murayama, and M. Washiya, *Sens. Actuators, B*, **93**, 142 (2003).
doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00211-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00211-9)
- [18] M. Slaman, B. Dam, M. Pasturel, D. M. Borsa, H. Schreuders, J. H. Rector, and R. Griessen, *Sens. Actuators, B*, **123**, 538 (2007).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.058>
- [19] J. R. Stetter and J. Li, *Chem. Rev.*, **108**, 352 (2008).
doi: <https://doi.org/10.1021/cr0681039>
- [20] C. Ramesh, N. Murugesan, M. V. Krishnaiah, V. Ganesan, and G. Periaswami, *J. Solid State Electrochem.*, **12**, 1109 (2008).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0448-4>
- [21] S. Zhuyikov, *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**, 749 (1996).
doi: [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0360-3199(96)00008-0)
- [22] Y. Tan and T. C. Tan, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1923 (1995).
doi: <https://doi.org/10.1149/1.2044215>

- [23] L. P. Martin, A. Q. Pham, and R. S. Glass, *Solid State Ionics*, **175**, 527 (2004).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.04.042>
- [24] M. Nogami, M. Matsumura, and Y. Daiko, *Sens. Actuators, B*, **120**, 266 (2006).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.02.018>
- [25] N. Maffei and A. K. Kuriakose, *Sens. Actuators, B*, **98**, 73 (2004).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.09.024>
- [26] S. W. Jung, E. K. Lee, and S. Y. Lee, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **7**, Q239 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1149/2.0321811jss>
- [27] A. Therdthianwong, P. Manomayidhikarn, and S. Therdthianwong, *Energy*, **32**, 2401 (2007).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.07.005>
- [28] B. D. Adams and A. Chen, *Mater. Today*, **14**, 282 (2011).
doi: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70143-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70143-2)