

Pt-Ru/C 촉매를 이용한 직접메탄올 연료전지 운전 특성

정 두환, 이 창형*, 김 창수, 전 영갑, 신동열,
한국에너지기술연구소, *고려대학교 화학과

Operating Characteristics of Direct Methanol Fuel Cell Based on Pt-Ru/C Anode Catalyst

D.H.Jung, C.H.Lee*, C.S.Kim, Y.G.Chun, D.R.Shin
Korea Institute Energy of Research, *Korea Univ., Dept. of Chemistry

Abstract - Direct methanol fuel cell based on a proton-exchange membrane electrolyte was investigated. 60% Pt-Ru/C and 60%Pt/C catalysts were employed for methanol oxidation and oxygen reduction, respectively. Morphologies of the catalysts were investigated by x-ray power diffraction, energy dispersive x-ray spectroscopy, and transmission microscopy. Electrochemical characteristics of the catalysts were tested by using cyclic voltametry technique. I-V characteristics of the fuel cell were tested by changing methanol concentration, temperature, and Nafion type as a proton-exchange membrane electrolyte. AC impedance technique was used to investigate the electrochemical performance of the fuel cell. The performance of single cell was enhance with increasing cell temperature. High operation temperature attributed to the combined effects of the reduction of ohmic resistance and polarization. High cell voltage was obtained from the concentration of 2.5M methanol. With Nafion 112, a current density of 230mA/cm² at 0.55V was obtained from the concentration of 2.5M methanol.

1. 서 론

수소를 연료로 사용하는 기체형 연료전지는 에너지 밀도가 큰 특성이 있으나 수소가스의 취급에 주의할 요하는 문제점이 있고, 연료인 수소가스를 생산하기 위하여 메탄, 메탄올 등을 이용한 연료개질 장치 등의 부대 설비가 필요하다¹⁾. 이에 반해 액체를 연료로 사용하는 연료전지는 에너지 밀도가 기체형에 비하여 낮으나 연료의 취급이 용이하고 운전 온도가 낮으며 특히 연료개질장치가 필요하지 않기 때문에 소형, 범용 이동용 전원으로써 적합한 시스템으로 판단되고 있다^{2,3)}.

위에서 설명한 DMFC의 장점으로 인하여 그동

안 DMFC의 개발을 위하여 많은 연구가 수행되어 왔으나 메탄올 산화반응의 가역전위가 부반응으로 생성된 프롬알데히드, 개미산 등의 반응에 의하여 관찰되지않고, 촉매의 피독에 의하여 과전압이 매우 높은 문제점 등으로 인하여 연구가 담보 상태에 있었다. 그러나 최근 미국 Los Alamos 국립 연구소에서는 고체 고분자 막을 전해질로 이용하여 단위전지의 성능이 0.5V에서 670mA/cm² 인 고성능의 DMFC의 개발을 발표하였고⁴⁾, Jet Propulsion Laboratory에서는 0.6V에서 180mA/cm²의 스택을 개발⁵⁾하는 등 액상 연료인 메탄올을 직접 발전용 연료로 이용한 연료전지의 실용화 가능성을 입증하였다.

본 논문에서는 고체고분자 분리막을 전해질로 사용하는 고성능의 DMFC 단위전지를 개발하였으며, 이를 이용하여 단위전지의 운전조건, 즉 운전 온도, 압력 등의 운전 조건과, 연료 농도 등이 전지의 성능에 미치는 특성에 대하여 고찰한다.

2. 실험

2.1 단위전지 제조

2.1.1 전극제조

직접메탄올 고분자 전해질형 연료전지는 연료극과 공기극의 촉매의 조성 및 제조 방법이 상이하다. 전극은 촉매층과 지지층으로 구분되며 촉매층위에 지지체를 접합시켜 전극을 제조한다.

연료극은 Vulcan XC-72에 60w% Pt-Ru(몰비 1:1)의 금속 촉매가 담지된 상업용 촉매(E-Tek, Inc.)를 사용하여 제조하였다. Pt-Ru/C 촉매는 테프론 유상액(Dupont Co., Teflon 30 J) 및 Isopropanol를 일정 비율로 첨가하여 혼합 후 초음파 교반을 하여 슬러리를 만든 후 탄소종이위에 painting하여 오븐에서 건조하여 전극을 만든 후 원하는 함량이 될 때까지 위의 과정을 반복하였다.

공기극은 Vulcan XC-72에 60% Pt가 담지된 촉매(E-Tek, Inc.)와 Pt-black을 사용하여 제조 하였다. Pt/C 전극은 연료극의 Pt-Ru/C 촉매의 제조 법과 동

일하게 제조하였고, Pt-black 전극은 93% Pt-black(E-Tek, Inc.)을 7% Nafion solution과 혼합 후 초음파 교반을 하여 슬러리를 만든 후 탄소종이위에 painting하여 오픈에서 1시간 동안 건조하여 전극을 만든 후 원하는 함량이 될 때까지 위의 과정을 반복하여 제조하였다. 이 때 연료극 및 공기극의 촉매 함량은 3mg Pt/cm^2 의 범위에서 조정하였다. 제조된 연료극 및 공기극 촉매층은 전극지지체(Toray H-90) 위에 밀착시킨 후 소성하여 전극을 제조하였다.

2.1.2 전해질 분리막의 전처리

본 연구에 사용한 고분자 분리막은 당량무게가 1100이고 두께가 $178\ \mu\text{m}$ 인 Du Pont 사의 Nafion 117을 이용하였다. 시판용 전해질 분리막을 직접 전해질로 사용하기에는 부적합하기 때문에 이를 전처리 하여야 한다. 일정한 크기로 자른 고분자 전해질 막은 5%의 과산화수소 용액에 넣어서 약 $80\ ^\circ\text{C}$ 에서 30분간 가열하여 고분자 막에 존재하는 유기물질을 제거하고 계속하여 묽은 황산 용액속에 넣고 $80\ ^\circ\text{C}$ 에서 수십분간 가열하여 Na^+ 형태의 작용기를 H^+ 로 치환하고 금속 불순물을 제거한다. 각 공정 사이에는 순수한 증류수를 이용하여 세척하며, 이러한 공정을 통해서 나피온 막을 전처리하였다.

2.1.3 M & E Assembly 제조

M&E의 제조는 연료극 및 공기극의 전극을 각각 $7.4\ \text{cm}^2$ 의 크기로 절단하여 그 위에 액체 나피온 용액(Aldrich Chemical Co.)을 가는 붓으로 바르고 $80\ ^\circ\text{C}$ 에서 수 시간 건조 시켰다. 이 때 나피온의 용액은 건조 후 약 $0.6\ \text{mg/cm}^2$ 범위에서 조정하였다. 나피온이 함침된 전극은 전 처리된 나피온 막을 사이에 넣고 hot pressing 법을 사용하여 접합 시켰다. hot pressing 조건은 $125\ ^\circ\text{C}$, $100\ \text{Kgf/cm}^2$ 에서 2분간 접합 시켰다.

2.2. 단위전지 및 측정장치 구성

단위전지는 제조한 M&E Assemble의 양쪽에 개스킷, bipolar판 및 동판 전류집전체를 놓고 고정시켜 단위전지를 구성하였다. 개스킷은 연료의 유출과 crossover를 방지함과 동시에 고분자막의 손상을 방지하기 위한 것으로 반응면적을 제외한 부분에 실리콘과 바이톤 고무로 코팅된 섬유천(Silicon & Viton rubber coated fabric Longhorn Gasket and supply Co.)으로 채웠다.

단위전지의 성능 측정 장치는 단위전지를 중심으로 하여 연료극 및 공기극에 연료를 공급하는 연료 공급부와 데이터의 측정 및 계측 제어 부분으로 구분하여 구성하였다.

연료극의 연료인 메탄올은 순수한 증류수와 혼합하여 메탄올의 농도가 0.5 ~ 2.5 몰 범위에서 제조하여 아크릴 관으로 제작된 연료통에 보관하고 정량펌프(Masterflex)를 통해 일정한 양을 연료예열기에 예열

하여 연료극으로 연료를 공급하였다. 공기극의 연료로는 순수한 산소를 이용하였고 반응에 필요한 양을 가습기(Humidifier)를 통과하여 공기극으로 공급 되게 하였다. 단위전지내의 압력은 연료배출부에 연결된 압력 조절밸브를 이용하였다. 단위전지의 성능은 $60\sim 130\ ^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 $0\sim 3(\text{kg/cm}^2)$ 게이지 압력(kg/cm^2)의 범위에서 실험을 행하였고 전류와 전압 특성은 decade resistor(ED Lab.)를 사용하였다.

내용을 입력하세요. 내용을 입력하세요. 내용을 입력하세요. 내용을 입력하세요. 내용을 입력하세요. 내용을 입력하세요. 내용을 입력하세요. 내용을 입력하세요. 내용을 입력하세요. 내용을 입력하세요.

3. 결과 및 고찰

[그림 1]은 단위전지의 운전온도에 따른 전압-전류 특성이다. 전체적으로 운전온도가 상승함에 따라 일정 전압에서 출력 전류 값은 상승하고 있음을 보여주고 있다. 출력 전위 0.5V를 기준으로 하였을 때, $60\ ^\circ\text{C}$ 에서는 $10\ \text{mA/cm}^2$ 이었으나 운전온도를 $10\ ^\circ\text{C}$ 간격으로 증가시킨 $70\ ^\circ\text{C}$, $80\ ^\circ\text{C}$, $90\ ^\circ\text{C}$, $100\ ^\circ\text{C}$, $110\ ^\circ\text{C}$, $120\ ^\circ\text{C}$ 에서는 각각 $20\ \text{mA/cm}^2$, $30\ \text{mA/cm}^2$, $80\ \text{mA/cm}^2$, $125\ \text{mA/cm}^2$, $220\ \text{mA/cm}^2$, $250\ \text{mA/cm}^2$ 로 전류밀도가 증가하였다. 즉 직접메탄올 연료전지의 전극특성은 운전온도에 크게 의존하고 있음을 알 수 있으며, 이는 운전온도가 증가함에 따라 연료극 메탄올의 산화 반응속도가 증가와 연료극으로부터 전해질 막을 통과해온 수소 이온이 공기극에서 산소분자와 반응하는 환원 반응 속도 상승 및 전극저항의 감소에 기인된 결과이다.

[그림 2]은 M&E 1 전극을 이용하여 연료 메탄올의 농도를 0.1 M, 0.5 M, 및 2.5 몰로 변화시키고, 운전온도가 $120\ ^\circ\text{C}$ 인 경우 셀의 전압-전류 특성 곡선이다. 그림에서와 같이 가장 우수한 I-V 특성 값은 연료 메탄올 농도가 2.5 M인 경우였으며, 연료의 농도가 낮을수록 전류밀도의 증가에 따른 셀 전압의 감소 폭은 점점 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 수소의 확산속도 지연에 따른 농도분극에 기인된 현상으로 설명될 수 있다.

[그림 3]은 $60\%\text{Pt-Ru/C}(1.13\ \text{mgPt/cm}^2)$ 를 연료극 촉매로 사용하고 $\text{Pt/C}(2\ \text{mgPt/cm}^2)$ 를 공기극 촉매로 사용하여 제작한 단위전지를 2.5M 메탄올 농도 연료를 이용하여 $120\ ^\circ\text{C}$ 에서 운전 하였을 경우 운전차압(공기극-연료극 압력변화에 따른 전압-전류 특성이다.

차압이 없을 경우에는 0.5V에서 $25\ \text{mA/cm}^2$ 의 전류 밀도 값이었으나 운전차압을 1, 2, $3\ \text{kg/cm}^2$ 로 증가시켰을 경우에는 동일 전압에서 각각, 70, 110, $135\ \text{mA/cm}^2$ 로 출력 전류밀도 값이 상승되었다.

이와 같은 현상은 공기극의 압력상승으로 인하여 연료극으로부터 공기극으로 통과하는 메탄올의 crossover가 억제되고 또한 산소압의 상승으로 인하여 공

기극에서 수소이온과 산소의 반응이 전극 촉매층에 활발하게 일어난 결과로 생각된다.

[그림 4]는 Nafion 전해질 두께가 다른 Nafion112, 115, 및 Nafion 117를 이용하여 120°C에서 운전하였을 경우의 단위전지의 전압 전류 특성값을 나타내었다. 그림에서와 같이 Nafion 112를 전해질로 사용하였을 경우에는 0.55V에서 약 230mA/cm²의 높은 전류 밀도를 얻을 수 있었다. Nafion 115를 사용하였을 경우에는 약 183mA/cm²로 Nafion 117에서 득한 160mA/cm²에 비하여 높은 전류밀도 값을 보여 주고 있다. 이는 Nafion의 두께가 증가하면 셀의 저항이 증가하고 또한 수소이온 전달지연에 따른 분극에 기인된 원인으로 해석된다.

4. 결론

고분자를 전해질로 사용한 직접메탄올 연료전지 전극 특성 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) Pt-Ru/C 촉매는 직접메탄올 연료전지의 연료극 촉매로써 우수한 성능을 나타내었다.
- (2) 운전 온도, 메탄올 농도, 운전압력은 단위 전지의 성능을 좌우하는 중요한 운전 변수임을 알 수 있었다.
- (3) Nafion의 두께는 전지성능에 영향을 미쳤으며 두께가 증가하면 전지의 성능이 감소하였다.

[참 고 문 헌]

- 1) 최 수현 외, 한국전력 연구보고서, KRC-85G-J03, 1989
- 2) 律久井勤 外, 省エネルギー, 37,15(1985)
- 3) M. Vebruge, J. Electrochem. Soc., 417(1989)
- 4) X.Ren, M.S.Wilson, and S.Gottesfeld, J, Electrochem. Soc, 143,L12(1996)
- 5) G.Halpert et al, Commercial fuel cell conference, Chicago(USA), 1996

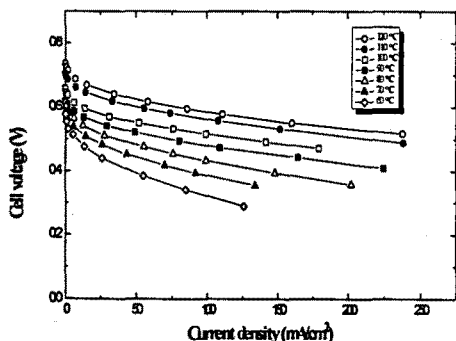


Fig. 1 I-V characteristics of DMFC single cell with various operating temperature. anode: 2.5M methanol, 1/min, 1kgf/cm², 60%Pt-Ru/C(3mgPt/cm²), cathode: O₂, 105 SCCM, 3kgf/cm², 60%Pt/C(3mgPt/cm²)

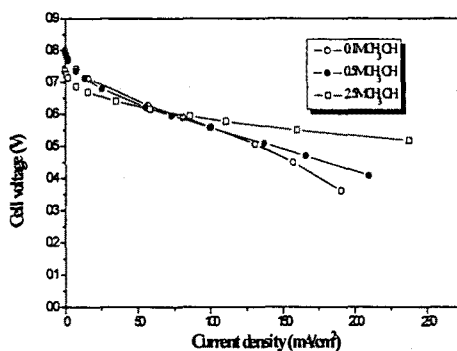


Fig. 2 I-V characteristics of DMFC single cell with various methanol concentration. operating temp.: 120°C, anode: 9ml/min, 1kgf/cm², 60%Pt-Ru/C(3mgPt/cm²), cathode: O₂, 105SCCM, 3kgf/cm², 60%Pt/C(3mgPt/cm²)

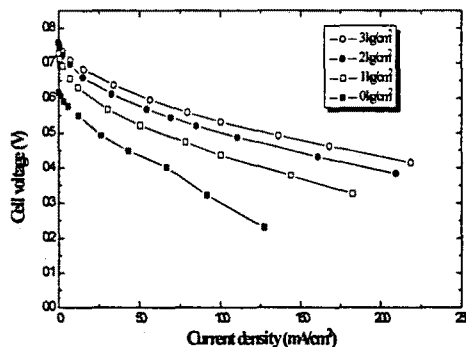


Fig. 3 I-V characteristics of DMFC single cell with various operating pressure. operating temp. : 120°C, anode: 60%Pt-Ru/C (1.13mgPt/cm²), 2.5M CH₃OH, 9ml/min. cathode:60%Pt/C(2mgPt/cm²), O₂, 105SCCM

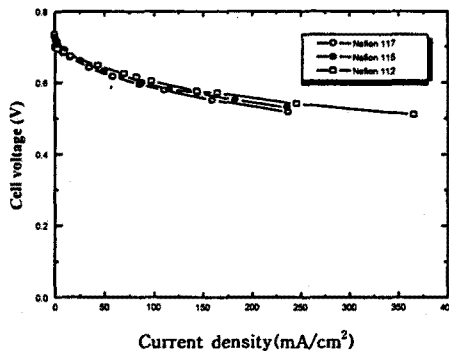


Fig. 4 I-V characteristics of DMFC single cell with various Nafion types. operating temp.: 120°C, anode: 9ml/min, 1kgf/cm², 60%Pt-Ru/C(3mgPt/cm²), cathode: O₂, 105SCCM, 3kgf/cm², 60%Pt/C(3mgPt/cm²)