

Pd 박막이 코팅된 직접 메탄올 연료전지의 운전특성

Performance of Direct Methanol Fuel Cells Using Pd
layered Polymer Electrolyte Membrane

윤성렬, 오인환, 홍성안, 조원일, 하홍용
한국과학기술연구원 전지·연료전지센터

서론

직접 메탄올 연료전지(DMFC)는 수소를 사용하는 고분자 연료전지(PEMFC)와 동일한 구조와 작동원리를 갖고 있으며, 고분자 전해질 연료전지에 비하여 연료 공급 체계가 단순하여 소형화가 가능하다. 따라서, 직접 메탄올 연료전지는 휴대용으로 사용할 수 있는 소형 전원용으로 주로 개발되고 있으며, 다른 형태의 연료전지에 비해 상업화 가능성이 매우 높은 것으로 인식되고 있어 전세계적으로 매우 활발한 연구개발이 이루어지고 있다^{1,2)}. 하지만 직접 메탄올 연료전지는 연료로 사용되는 메탄올의 산화반응이 느리고, 전극의 활성이 낮아서 전력 생산밀도가 작아지는 문제점이 있다. 이론적으로는 애노드 전위가 가역수소전극(RHE: Reversible Hydrogen Electrode)에 대해 0.05 V 이상이 되면 자발적으로 메탄올의 산화반응이 일어나며, 캐소드 전위가 1.23 V 이하가 되면 산소 환원반응이 자발적으로 일어나야 한다. 그러나 실제시스템에서는 수소와 같은 기상연료를 사용하는 PEMFC와 달리 메탄올을 분해하여 수소이온을 생성하기 때문에 활성손실(kinetic loss)과 내부 저항 손실(ohmic loss)이 발생하고, 또한 미처 반응에 참가하지 못한 메탄올이 수소이온과 함께 캐소드 쪽으로 이동하는 메탄올 크로스오버(methanol crossover) 때문에 높은 과전압(overpotential)을 형성하기 때문에 이상적인 열역학 값에서 벗어나게 된다. 메탄올 크로스오버 현상은 순수하게 전해질 막을 통한 투과현상 때문에 발생하는 것이며, 실제로 전류가 흐르게 되면 물과 메탄올은 양이온에 이끌리게 되므로 메탄올 크로스오버가 더 증가한다³⁾. 따라서, 메탄올 크로스오버를 방지하게 되면, 캐소드의 전위를 0.15 V 이상 증가시킬 수 있다. 메탄올 크로스오버를 방지하기 위해서는 팔라듐(Pd) 또는 팔라듐/백금(Pd/Pt)을 전해질 막 위에 형성시키는 방법⁴⁾과 탄화수소계열의 전해질 막을 사용하는 방법⁵⁾ 등이 시도되고 있다.

본 연구에서는 메탄올 크로스오버를 방지하기 위한 방법으로 백금과 물리적 성질이 비슷한 팔라듐을 나피온 117위에 스퍼터링 방법으로 박막을 형성하여 메탄올 크로스오버 방지효과를 관찰하였으며, 팔라듐 박막의 두께에 따른 이온 전도도와 단위전지의 성능을 측정·분석하였다.

실험

1. 직접 메탄을 연료전지의 전극제조

본 연구에 사용된 전해질-전극 접합체(membrane and electrode assembly: MEA)는 촉매층, 촉매지지체, 기체 확산층, 그리고 팔라듐이 코팅된 고분자 전해질 막으로 이루어져 있다. 촉매층은 Johnson Matthey에서 제조된 백금계 촉매와 5 wt% 나피온 이오노머를 물과 이소프로필 알코올(iso-propyl alcohol) 혼합용액에 넣어 초음파 교반기에서 잘 혼합하여 촉매잉크로 만든 후, 촉매지지체 위에 분사도포 방법으로 캐소드와 애노드 각각 3 mg/cm^2 의 촉매층을 형성하였다. 이때 사용된 지지체는 테플론으로 처리된 탄소종이(TGPH-060)를 사용하였다. 기체 확산층은 탄소분말(Cabot, Vulcan XC-72R)과 테플론 에멀전을 혼합한 슬러리를 스크린 프린팅 법으로 탄소종이 위에 $1.15 \pm 0.05 \text{ mg/cm}^2$ 형성시켰다. 고분자 전해질 막은 Du Pont사의 NafionTM 117을 사용하였다. MEA 제조는 전극과 전해질 사이의 접촉을 가능한 한 좋게 하기 위하여 가열 압착 방법으로 제조하였다. 이때 전극의 면적은 28 cm^2 이었다. 이렇게 제조된 전해질/전극 접합체(MEA)를 전지틀에 장착한 단위전지의 성능은 상압, 90°C 에서 환원극에는 산소를, 산화극에 메탄올을 공급하여 시험운전 하였다.

2. 팔라듐 박막의 형성과 이온 전도도 측정

팔라듐 박막은 4인치 팔라듐 타겟을 이용하여 초기 진공도 1.5×10^{-5} torr, 작업 진공도 6×10^{-3} torr에서 DC magnetron sputtering 방법을 이용하여 형성하였다. 이때, 타겟과 나피온 막과의 거리는 12 cm 였다. 이와 같이 형성된 팔라듐 박막의 두께 및 표면 상태는 그림 1과 같이 SEM을 이용하여 확인하였다. 이온 전도도의 측정은 그림 2와 같이 자체 제작한 시험 셀을 통하여 측정하였다. 고분자 전해질 막을 100°C 의 증류수에서 1시간 처리한 후, 3차 증류수 속에서 blocking 전극을 사용하여, 4 MHz~1 kHz의 주파수 영역에서 측정하였다.

결과 및 토론

Table 1은 고분자 전해질 막 위에 팔라듐 박막을 코팅한 경우와 팔라듐이 코팅되지 않은 순수한 고분자 전해질 막의 이온 전도도를 측정한 결과이다. 측정결과, 팔라듐 코팅두께가 두꺼워질수록 아주 미세한 변화는 보였으나 차수의 변화가 없는 것으로 보아 실질적인 이온 전도성에는 큰 변화가 없다고 보아야할 것이다. 따라서 팔라듐이 고분자 전해질 막 위에 형성되더라도 H^+ 이온의 전도성에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다.

Fig. 3은 팔라듐이 100 \AA 로 코팅된 고분자 전해질 막을 이용하여 제조된 단위전지의 성능을 측정한 결과이다. 이때, 사용된 촉매의 양은 캐소드와 애노드 각각 3 mg/cm^2 이었고, 환원극에는 250 sccm 의 산소를 공급하였고, 산화극은 메탄올 농도를 1M 에서 5M 까지 변화시켰다. 실험결과, 1M 메탄올 농도에서는 물

질전달의 제한성을 보여 원만한 성능을 확인할 수 없었으며, 2M 이상의 메탄올 농도부터 물질전달의 제한 현상이 없었다. 단위전지의 성능은 2M 메탄올 농도에서 가장 좋은 성능을 보여 0.3 V에서 200 mW/cm^2 였으며, 메탄올 농도가 증가할수록 2M 메탄올 농도에 비해 3M과 4M은 각각 10% 와 15% 정도의 성능감소를 보였으며, 5M 메탄올 농도에서는 50% 이상의 성능 감소를 보였다. Fig. 4는 메탄올 크로스오버 방지에 대한 팔라듐의 역할을 나타낸 것이다. 실험결과 메탄올 농도가 변할수록 개회로전압(Open circuit voltage: OCV)이 일정한 값으로 낮아지는 것으로 보아 팔라듐은 메탄올 크로스오버 방지에 큰 역할을 하지 못하는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 2M 메탄올 농도에서 팔라듐의 두께를 변화시켜 단위전지의 성능을 측정한 결과이다. 실험결과 팔라듐이 코팅되지 않은 고분자 전해질막과 팔라듐 100 Å, 300 Å은 0.3 V 에서 약 200 mW/cm^2 의 성능을 보였으며, 400 Å에서는 약 10% 감소한 180 mW/cm^2 의 성능을 보였다. 이와 같이 일정한 메탄올 농도에서 OCV가 각각 0.67 V로 변화가 없고, 단위전지 성능의 변화가 없는 것으로 볼 때, 실질적으로 팔라듐 박막은 메탄올 크로스 오버에 크게 기여하지 못한다고 생각된다.

결론

메탄올 크로스오버 방지를 위한 팔라듐 박막은 두께 변화에 따라 이온 전도성에 큰 차이는 없었으나, 일정한 메탄올 농도에서 단위 전지의 성능 및 OCV의 변화가 없는 것으로 보아 메탄올 크로스오버 방지에 직접적인 역할을 하지 못하는 것으로 생각된다.

이 밖에도 본 연구팀에서는 400 Å 이상의 두께의 팔라듐이 단위전지에 미치는 영향과 각 두께에 따른 정량적인 메탄올 크로스오버에 관한 연구를 수행하고 있다.

참고문헌

1. R. Hockaday and C. Navas, Portable Fuel Cells, Proc., Lucerne, Switzerland, 45 (1999)
2. U.S. Patent No. 5945231, (1999)
3. J. Cruickshank and K. Scott, *J. Power Sources*, **70**, 40 (1998)
4. C. Pu, W. Huang, K.L. Ley, and E.S. Smotkin, *J. Electrochem. Soc.*, **142(7)**, 119-120 (1995)
5. J.T. Wang, W. F. Lin, M. Weber, S. Wasmus, and R. F. Savinell, *Electrochem. Acta*, **43**, 3821 (1198)

Table 1. Ionic conductivity of the Nafion 117 membrane with a thin Pd thin film

Thickness (Å)	Ionic conductivity (S/cm)
None of Pd thin film	3.06×10^{-2}
100	3.17×10^{-2}
300	2.33×10^{-2}

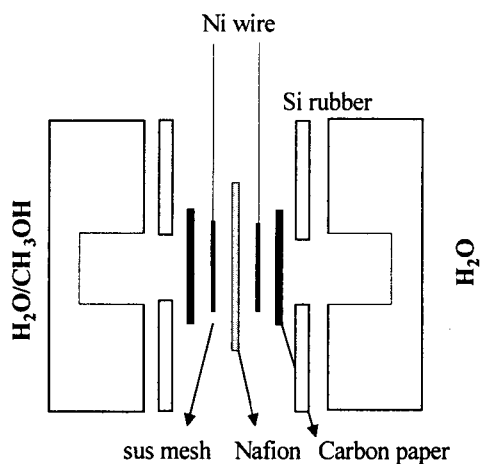


Fig. 1. Schematic diagram of a test cell for ionic conductivity.

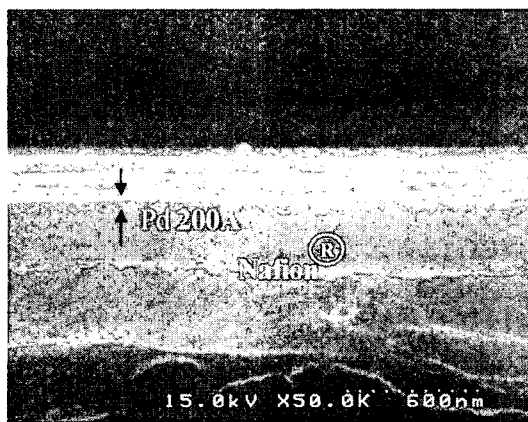


Fig. 2. SEM image of the Pd thin film coated on Nafion 117

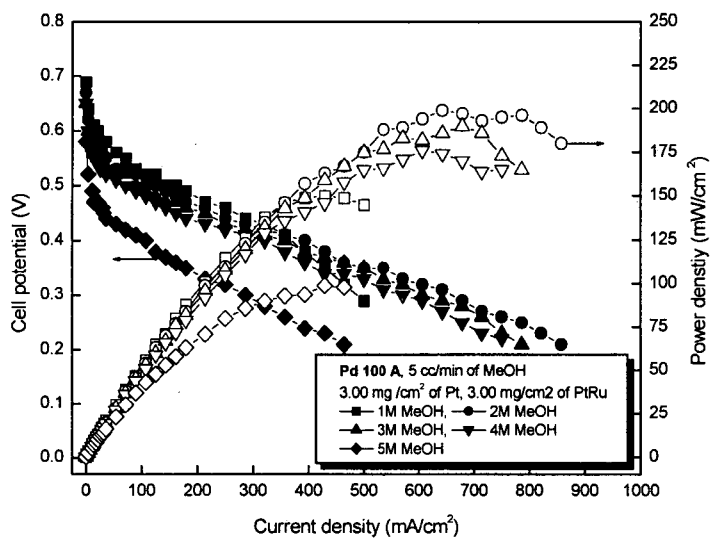


Fig. 3. Single cell performance with various methanol concentration.

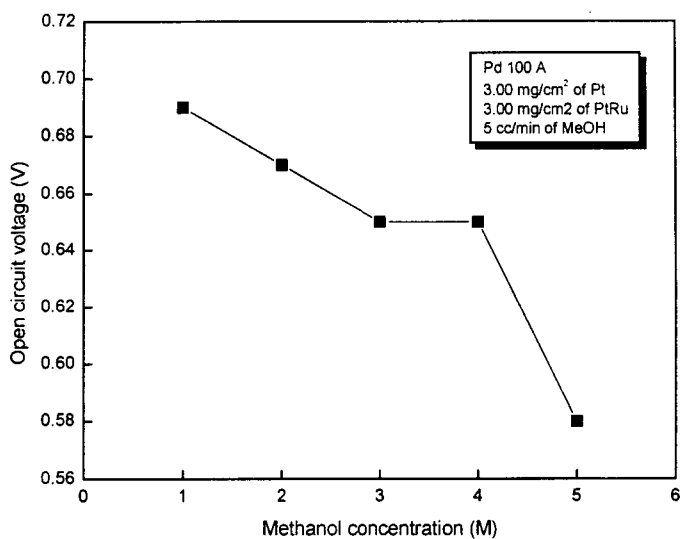


Fig. 4. OCV change with various methanol concentration.

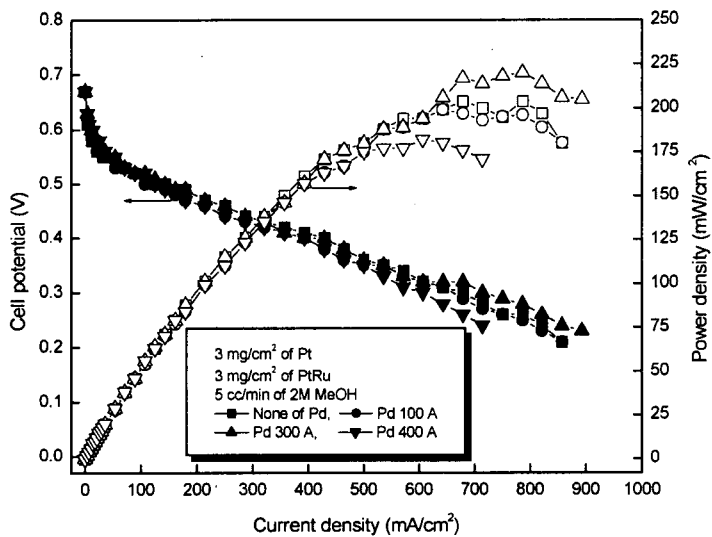


Fig. 5. Single cell performance with various thickness of the Pd thin film on Nafion 117 at 2M MeOH concentration