

DMFC 산화극 제조시 사용되는 용매가 전지 성능에 미치는 영향

Effects of Solvent for Anode Catalyst Ink on the Performance of DMFC

김준희, 유환배, 하홍용*, 오인환*, 홍성안*, 김혁년**, 이호인

서울대학교 응용화학부, *한국과학기술연구원 연료전지센터, **(주)LG화학

1. 서론

직접 메탄올 연료전지(DMFC)에 대하여는 많은 연구자들이 관심을 갖고 있으며, 그 성능을 향상시키기 위하여 많은 노력을 기울이고 있다[1,2]. DMFC의 성능에 큰 영향을 미치는 요소는 산화극 촉매의 활성화와 메탄올 크로스오버 현상이라고 할 수 있다. 그러나 아직 촉매와 전해질 막의 성능향상은 크게 이루어지지 않고 있으며 상용촉매와 Nafion[®]막을 주로 사용하여 기본적인 연구를 수행하고 있는 실정이다. 최근에는 여러 가지 전극 제조법을 이용하여 전지 성능을 향상시키기 위한 연구들과 전극 내에서 나타나는 여러 현상들을 해석하기 위한 연구들이 많이 발표되고 있다[3,4].

전극 제조에 사용되는 촉매 잉크는 촉매 분말과 고분자 전해질 용액(Nafion[®] 용액)을 적당한 용매에 섞어서 제조하게 되는데, 이때 사용되는 용매의 극성, 즉 유전상수 값에 따라 촉매 슬러리는 균일한 혼합용액, 콜로이드 용액 또는 침전에 의한 상 분리의 세 가지 상태로 변화된다. Uchida 등[5]은 PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell)에서 여러 가지 용매를 사용하여 전극을 제조하여 전지 성능 및 촉매층 구조변화를 관찰하였다. 이들에 따르면 콜로이드를 형성하는 용매를 사용하는 것이 단위전지의 성능향상에 유리하였으며, 이는 콜로이드 형성을 통한 입자크기의 증가로 응집체들 사이의 공간이 증가하여 물질 전달에 유리하게 된 결과라고 보고하였다.

DMFC에서는 반응물로 메탄올 수용액을 사용하며 생성물로 이산화탄소가 발생하게 되므로 PEMFC에 비해 물질전달의 측면을 많이 고려해야 한다. 따라서 DMFC 산화극의 특성 분석에 임피던스 측정법이 이용된다. Müller 등[6]은 임피던스 분석법을 이용하여 DMFC의 성능해석을 위한 기초적인 연구를 수행하였으며, 특히 여러 운전조건에 따른 저항값의 변화를 통하여 전하 및 물질 전달에 관한 특성분석을 수행하였다.

본 연구에서는 DMFC 산화극 촉매층 제조시 사용되는 용매가 전지 성능 및 촉매층의 구조에 미치는 영향에 대해 전처리 시간에 따라 살펴보았다. 그리고 산화극에 대한 임피던스 값의 측정을 통하여 용매에 따라 촉매층 내에서의 전하 및 물질 전달이 어떻게 변화하는가에 대해서도 분석하였다.

2. 실험방법

환원극 촉매로는 45.7 wt% Pt/C (Tanaka)를 사용하였고, 산화극 촉매로는 53.3 wt% PtRu/C (Tanaka)를 사용하였다. 이들 촉매는 5% Nafion[®] 용액과 용매(Table 1 참조)와 함께 초음파 교반기에서 잘 혼합하여 촉매 슬러리를 제조한 다음, 전극지지체로 사용되는 테프론으로 처리된 탄소 종이(Toray, TGPB-060)에 골고루 뿌려 전극을 제조하였다.

Table 1. Composition of DMFC Electrodes (10 cm²)

Electrode	Catalyst	Metal Loading	Solvent	Backing Material
Cathode	45.7 wt% Pt/C	3 mg Pt/cm ²	IPA ^a	Carbon Paper
Anode	53.3 wt% PtRu/C	3 mg PtRu/cm ²	MeOH, EtOH, IPA, DPK ^b , NBA ^c	Carbon Paper

a: isopropyl alcohol, b: dipropyl ketone, c: n-butyl acetate

전해질로는 Nafion[®] 117 (DuPont)을 사용하였고, 이를 두 전극 사이에 놓고 가열 - 압착시켜 전해질-전극 어셈블리를 제조하였다. 제조된 전해질-전극 어셈블리를 전지틀에 장착하여 단위전지의 성능을 측정하였다. 단위전지의 성능은 상압, 90 °C에서 환원극에는 산소 250 sccm, 산화극에는 2 M 메탄올 수용액을 5 cc/min으로 흘려주어 측정하였다. 각 단위전지는 2 시간동안 실제 운전조건하에 방치한 후 첫 측정을 하고, 전류를 흘려주거나 전체 시스템을 꺼주는 방식의 전처리 과정을 반복적으로 거치면서 각 단위전지의 성능 및 임피던스를 측정하였다.

임피던스 값은 각 단위전지의 성능을 측정한 직후 측정하였다. 상대전극(counter electrode)이자 기준전극(reference electrode)인 환원극 쪽에는 수소 200 sccm을 흘려주어 NHE (normal hydrogen electrode)를 만들어 주었고, 작동전극(working electrode)인 산화극에는 실제 반응 조건과 같이 메탄올 수용액을 흘려주었다. 측정 전위는 0.2, 0.3, 0.4 V였으며 주파수 범위는 50 mHz ~ 1kHz이었다.

전극의 기공크기분포를 알아보기 위하여 질소흡착법(ASAP 2010)을 이용하였고 좀 더 큰 기공들에 대해서는 수은 기공측정기를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

DMFC 전극 제조시 만들어지는 촉매잉크에는 촉매와 Nafion[®] 용액을 분산시키기 위한 용매가 사용된다. 이 때 용매의 극성에 따라 Nafion[®] 용액이 용액, 콜로이드, 침전물과 같은 세 가지 상태 중 하나로 존재하게 된다. 이를 분류하는 기준으로 용매의 유전상수를 들 수 있다. Uchida 등[5]에 따르면 용매의 유전상수가 10 이상인 경우에는 용액이 형성되고, 10

~ 3인 경우에는 콜로이드 용액을 형성하게 되며 3 이하인 경우에는 침전물을 형성하게 된다. Nafion[®] 용액과 같은 ionomer 용액인 Flemion 용액(Asahi Glass, Inc.)에도 이와 비슷한 결과가 나타난다.

본 연구에서는 환원극에는 IPA를 일정하게 사용하고 산화극에는 유전상수 값이 다른 MeOH (33.10), EtOH (23.80), IPA (18.30), DPK (12.60), NBA (5.01) 등의 용매를 사용하여 전극을 제조하였다. Fig. 1은 각 전극들로 제조한 단위전지의 성능을 나타낸 것이다. 각 전극에 대한 전력밀도를 비교하여 보면 용매의 유전상수가 줄어들수록 대체로 성능이 증가하다가 NBA에서 약간 성능이 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 유전상수가 작은 용매일수록 촉매 잉크내의 입자 크기가 증가하게 되어 산화극 촉매층 내에서의 물질전달이 용이하게 되기 때문이라고 생각할 수 있다. 이를 확인하기 위해 각 산화극에 대하여 SEM 사진을 찍어 본 결과 유전상수가 작은 용매를 사용한 전극일수록 입자크기가 커지고 있음을 볼 수 있었다. 각 산화극에서의 분극 저항을 정확하게 비교하기 위해 임피던스를 측정하여 보았다(Fig. 2-4). 전위값이 증가할수록 메탄올 산화반응이 활발하게 일어나게 되며 낮은 전위에 비해 높은 전위에서는 물질전달과정이 산화반응의 제한적 요소가 된다[7]. Fig. 2-4에서 나타나는 아크의 지름은 산화극에서의 분극저항을 나타내는데 낮은 전위에서는 주로 전하전달 저항을, 높은 전위에서는 물질전달 저항에 해당하는 값을 나타내게 된다. DPK를 용매로 사용한 전극은 낮은 전위에서는 다른 전극들에 비해 저항이 크다가 전위가 커질수록 그 저항값이 점점 줄어들고 있다. 물질전달저항이 주로 나타나게되는 높은 전위로 갈수록 DPK의 저항값이 줄어들고 있다는 것은 다른 전극들에 비하여 이 전극의 물질전달 저항이 매우 적다는 것을 의미한다. 전극의 구조는 이오노머 상태에 따라서 크게 달라질 수 있다. 반응물로 사용하는 메탄올 수용액은 장시간 전극과 접촉할 경우 전극의 구조를 변형시킬 수 있을 것이라 생각하여 각 전극을 2M 메탄올 수용액에 일주일 동안 담가놓은 후 수은 기공측정기로 기공 분포의 변화를 측정하였다. 메탄올과 에탄올로 제조한 전극의 경우에는 오히려 기공의 크기가 감소하였으나 DPK나 NBA의 경우에는 크기가 증가하였다. 단위전지 성능에서 메탄올이나 에탄올로 제조한 전극의 경우 전처리 과정에서 시간이 지날수록 높은 전류밀도 영역에서는 오히려 성능이 감소하는 경향을 보였는데 이는 반응물인 메탄올 수용액으로 인해 기공의 크기가 감소하여 이산화탄소 제거와 같은 물질전달 과정에 어려움이 생겼기 때문인 것으로 보인다.

4. 결론

촉매 잉크 제조시 사용되는 용매의 극성이 비교적 낮은 것의 경우가 높은 것에 비해 더 나은 성능을 보였으며 이는 주로 산화극 촉매층에서의 기공크기의 증가로 인한 물질전달 저항의 감소로 인한 것이었다.

참고문헌

1. P. Argyropoulos, K. Scott, and W. M. Taama, *Electrochim. Acta*, **45**, 1983(2000).
2. A. S. Aricò, P. Cretì, E. Modica, G. Monforte, V. Baglio, and V. Antonucci, *Electrochim. Acta*, **45**, 4319(2000).
3. C. K. Witham, W. Chun, T. I. Valdez, and S. R. Narayanan, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3**, 497(2000).
4. J. C. Amphlett, B. A. Peppley, E. Halliop, and A. Sadiq, *J. Power Sources*, **96**, 204(2001).
5. M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 463(1995).
6. J. T. Müller and P. M. Urban, *J. Power Sources*, **75**, 139(1998).
7. I.-M. Hsing, X. Wang, and Y.-J. Leng, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A615(2002).

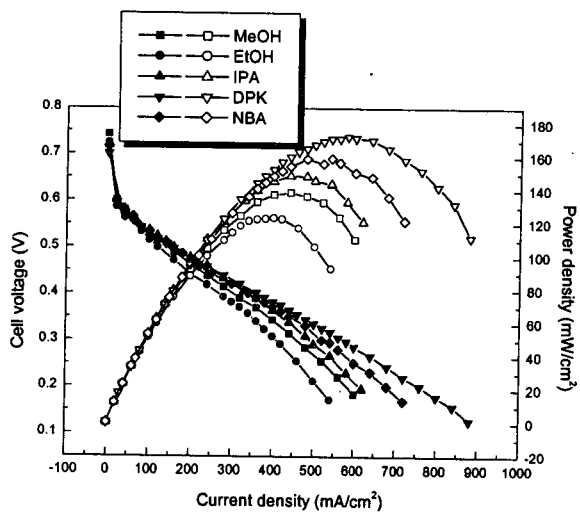


Fig. 1. Performances of single cells depending on solvent of catalyst ink.

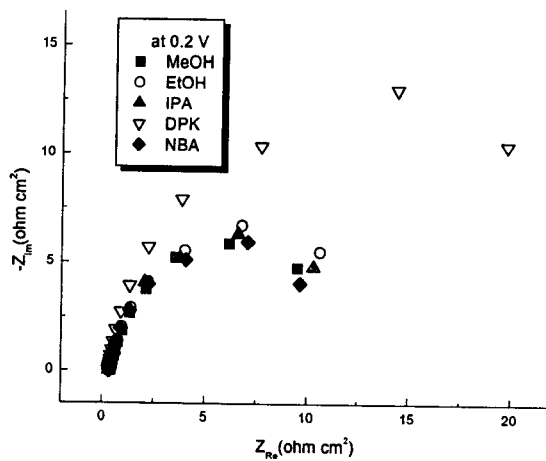


Fig. 2. Nyquist plots of single cells depending on solvent of catalyst ink at 0.2 V.

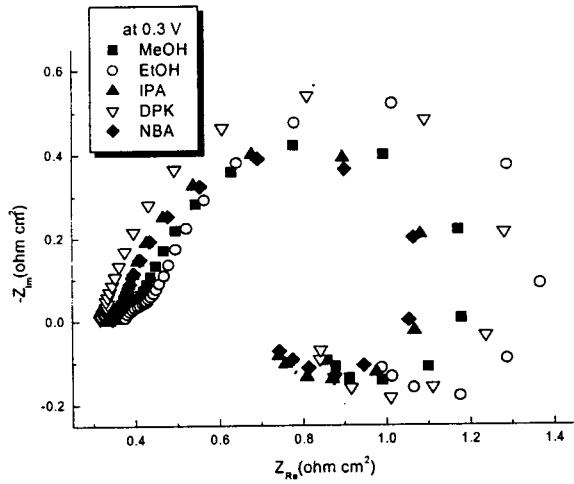


Fig. 3. Nyquist plots of single cells depending on solvent of catalyst ink at 0.3 V.

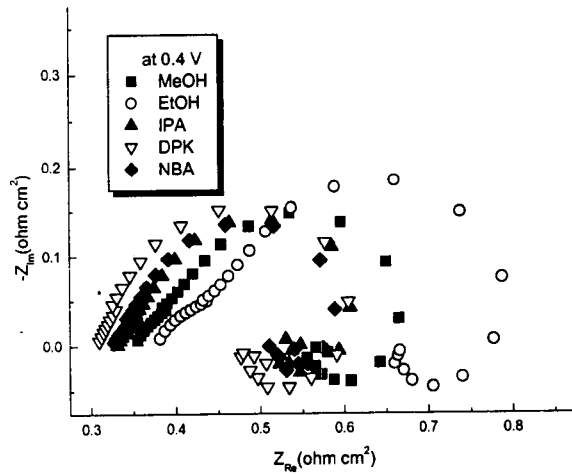


Fig. 4. Nyquist plots of single cells depending on solvent of catalyst ink at 0.4 V.