

장기성능 향상을 위한 직접메탄올 연료전지용 MEA 후처리 및 특성 분석 Optimization of MEA treatment for long-term durability of DMFCs

이현숙, 임상연, 이태희, 오인환*, 홍성안*, 하홍용*
연세대학교 화학공학과, *한국과학기술연구원 연료전지센터

1. 서론

직접 메탄올 연료전지는 수소를 원료로 사용하는 고분자 전해질 연료전지와 동일한 구조와 작동원리를 가지고 있다. 다만 반응물로 수소가 아닌 액상의 메탄올을 사용하게 되는데, 메탄올은 수소에 비해 에너지 밀도가 크고 운반, 저장이 간편하며, 안정한 화합물이라는 장점을 갖는다. 따라서 연료공급 체계가 단순하고 전체 장치가 간단하여 소형화가 가능하여, 현재 우리가 사용하고 있는 2차 전지의 문제점과 한계를 동시에 극복할 수 있는 대안으로 평가되고 있다. 이러한 직접 메탄올 연료전지의 상용화를 위한 연구가 많은 연구소와 기업들에 의해 진행되고 있으며, 고가의 제조단가와 장기운전 성능 등이 현재 직접 메탄올 연료전지의 상용화를 위해 극복되어야 할 가장 큰 문제점이 되고 있다.

장기운전 성능은 전극구조 및 운전조건 등에 의해 영향을 받는다. 전극의 구조와 성능은 MEA(Membrane-electrode assembly) 제조방법이나 제조조건 등에 의하여 영향을 받으며, 결국 장기운전 성능에 영향을 미치게 된다. 전극으로 사용되는 백금 촉매층은 전기화학 반응이 전해질 막 표면에 근접해서 발생될 때 성능 향상을 극대화 할 수 있다. 따라서 고분자 전해질 막 위에 촉매 슬러리를 직접코팅하게 되면 고분자 전해질 막 표면에 얇은 반응층을 형성할 수 있고, 고분자 전해질 막과 전극 사이의 접촉을 좋게 하여 저항 손실을 최소화시킬 수 있다[1,2]. 직접코팅법은 상업적으로 높은 잠재력을 가지고 있기 때문에 장기운전에 대한 연구가 필수적이다.

본 연구에서는 장기성능 감소의 원인으로 추정되는 Nafion[®] 이오노머의 용출 등을 방지하기 위하여[3], 적절한 MEA제조 조건이나 후처리 방법을 적용하여, 직접 메탄올 연료전지용 MEA의 장기성능 특성 분석을 수행하였다.

2. 실험방법

Anode 촉매로는 Pt-Ru black을, Cathode촉매로는 Pt black을 5% Nafion[®] 용액과 일정량의 용매(물, IPA)와 초음파 교반기에 잘 혼합하여 촉매 잉크로 만든 후, 전해질 막 위에 직접 뿌려 다양한 담지량의 촉매층을 형성시켰다. 이렇게 제조된 MEA를 사이에 두고 양쪽에 탄소종이나 탄소천을 부착한 후 cell을 체결한다. 이때 단순히 MEA에 지지체를 대는 방법과 hot-press방법[2]을 사용하여 비교하였다.

장기성능을 향상시키기 위해서 직접 코팅법으로 제조한 MEA를 셀에 체결하기 이전에 적

절한 열처리방법으로 처리하여 장기성능의 변화를 보았다. 열처리 공정에는 기존의 MEA 제조법에서 널리 쓰이는 hot-press와 진공오븐, 수증기를 매체로 열과 물의 적절한 처리를 위한 오토클레이브(auto clave)가 사용되었다. 구체적인 4개의 MEA 제조법에 대해서 Table 1에 자세히 표시하였다.

장기성능의 감소 원인을 분석하기 위하여 주기적으로 MEA의 성능 및 캐소드와 애노드 분극을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 4개의 MEA 제조법으로 열처리 과정을 거친 직접코팅 MEA와 기존 hot-press MEA의 장기성능 변화를 나타낸 것이다. 2M 메탄올 용액과 500 sccm의 공기 분위기에서 100 mA/cm²의 일정전류로 걸어주면서 전압 변화를 관찰하였다. 열처리를 거치지 않은 직접코팅 MEA(Method 1)의 전압이 측정 중반까지 소폭으로 감소하다가 240시간 이후 급격하게 성능이 감소하였는데, Fig. 2에서 애노드의 과전압과 저항 증가에 의한 것으로 판단된다. 이것은 MEA의 애노드가 시간에 따라 조금씩 내부저항이 증가하기 시작하여 일정 시간 이후에 전극 내부의 급격한 퇴화가 일어난 것으로 생각할 수 있다. 그러나 이러한 변화는 직접코팅법으로 제조한 MEA에 열처리를 해준 다른 두 MEA에서는 크게 관찰되지 않았는데, 특히 지지체와 MEA를 hot-press한 직접코팅 MEA는 급격한 성능 변화 없이 일정한 기울기로 조금씩 감소하였다. 진공오븐과 오토클레이브 그리고 Hot-press로 열처리 및 수처리를 해준 MEA(Method 4)는 초기전압의 값이 장시간동안 일정하게 유지되는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 열처리를 통한 MEA의 내구성 향상과 hot-press에 의한 계면저항 감소 때문으로 추측된다. Fig. 3에 보여준 성능측정 시간에 따른 애노드와 캐소드의 작은 과전압의 변화는 위에 언급된 결과를 명확하게 증명하고 있다.

4. 결론

직접메탄올 연료전지의 촉매층 내부에서 이온전달 및 촉매의 바인더 역할을 하는 캐스팅 이오노머는 메탄올에 의해 용해되기 때문에 촉매층이 손상되어 장기성능 감소의 원인이 된다. 직접코팅법으로 제조한 MEA를 100~140℃의 온도로 열처리하면, 이오노머의 용해도가 감소하여, 직접메탄올 연료전지의 장기성능을 향상시킬 수 있었다. 4가지의 MEA 장기성능 측정 중 가장 좋은 성능을 보인 Method 4로 추가 실험할 계획이다.

참고문헌

1. M. S. Wilson, J. A. Valerio and S. Gottesfeld, *Electrochim. Acta*, **40**, 355(1995).
2. Sylvie Escribano and Pierre Aldebert, *Solid State Ionics*, **77**, 318(1995).
3. Lois Anne Zook and Johna Leddy, *Anal. Chem.*, **68**, 3793(1996).
4. V.A. Paganin, E.A. Ticianelli and E.R. Gonzalez, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 297(1996).

	Fabrication	Heat treatment	Remark
Method 1.	Direct coating	×	Only direct coating with no heat treatment
Method 2.	Hot-press	Hot-press	Conventional hot-press method
Method 3.	Direct coating	Hot-press	Hot-press MEA with backing layer
Method 4.	Direct coating	Vacuum oven, Autoclave, Hot-press	Vacuum oven followed by Autoclave and hot-pressed later

Table 1. Fabrication and heat treatment method of MEA.

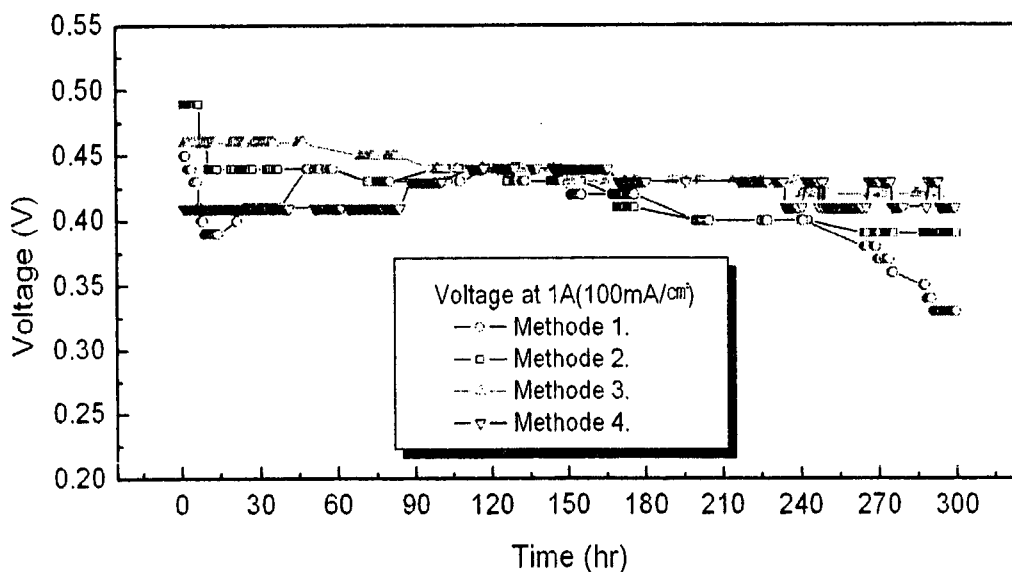


Fig. 1. Long-term durability of DMFC single cell with different MEA preparation.

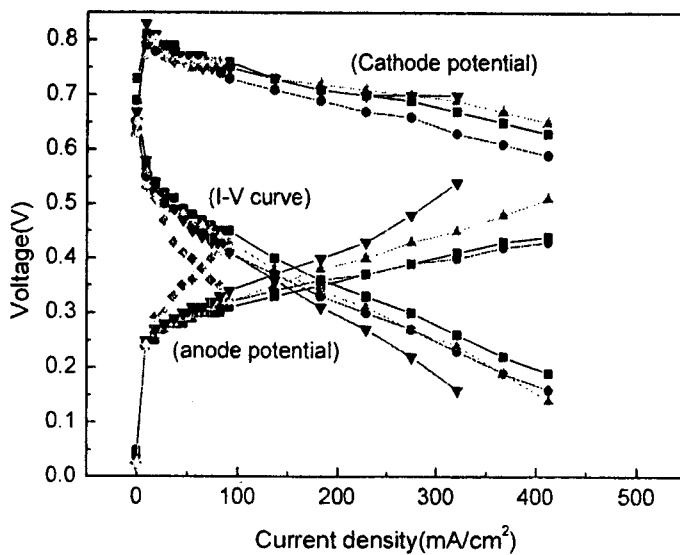


Fig. 2. Time dependence of cell performance with a MEA treated by method 1. ■ : 1day; ● : 2day; ▲ : 5day; ▼ : 8day; ◆ : 13day.

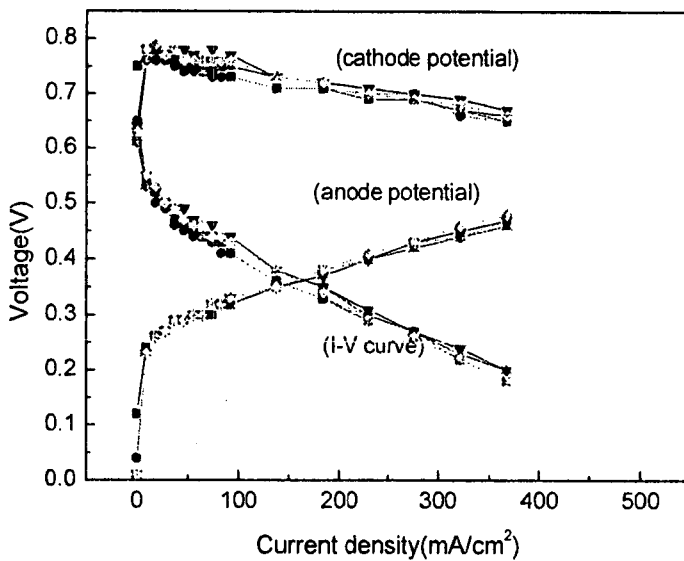


Fig. 3. Time dependence of cell performance with a MEA treated by method 4. ■ : 1day; ● : 2day; ▲ : 5day; ▼ : 8day; ◆ : 13day