

직접 메탄올 연료전지의 장기성능 특성 분석

김대진, 임상언, 이재영, 오인환, 하홍용
한국과학기술연구원, 연료전지연구센터

Durability Analysis of Direct Methanol Fuel Cell

Daejin Kim, Sang-Aun Yim, Jaeyoung Lee, In-Hwan Oh, Heung Yong Ha
Korea Institute of Science and Technology, Fuel Cell Research Center

1. 서론

소형, 휴대용 전원장치로서 응용되어질 수 있는 직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)가 상업화가 이루어지기 위해서는 재료적인 측면에서 전해질막을 통한 메탄올의 크로스오버(crossover)[1,2], 촉매의 피독(poisoning)[3,4] 등 해결해야 할 문제들이 산재해 있지만, 그러한 재료들의 결합에 의해 이루어진 전극-전해질막 접합체(membrane-electrode assembly, MEA)의 장기간 사용 시 나타나는 성능 감소 또한 해결되어야 할 문제로 대두되고 있다.

보다 안정적이고 장기적인 전지의 성능을 위해서는 MEA의 장기성능특성을 파악하고 장기운전에 유리한 MEA 제조 및 운전 조건이 필요하다. 직접 메탄올 연료전지의 내구성에 영향을 미치는 요인으로서는 전류, 전압, 온도, 압력 및 가습 등의 운전 조건과 유로 형태, 반응물의 원활한 공급 등이 있는데[5], 전극 내에서 촉매와 촉매를 지지하고 있는 캐스팅 이오노머가 연료인 메탄올에 의해 용해되어 애노드(anode)의 성능 감소가 많이 일어나게 된다[6].

본 연구에서는 직접 코팅법으로 MEA를 제작하여 이에 적합한 제조 및 운전 조건을 최적화하고, 기존의 가열 압착법(hot-pressing)으로 제조한 MEA와의 장기 운전 성능을 비교 분석하였다. 또한 장기 성능 감소의 원인의 하나인 전극 내 Nafion 이오노머(ionomer)의 용출을 방지하기 위하여, 진공오븐(vacuum oven)과 오토클레이브(autoclave)를 장치를 사용하여 MEA를 후처리함으로써 직접 메탄올 연료전지의 장기 성능의 향상을 도모하고자 하였다.

2. 이 론(실험 및 방법)

2.1. MEA 제조

2.1.1. 직접 코팅법

직접 코팅법은 촉매 슬러리를 전해질 막 표면에 스프레이 방법으로 직접 코팅시켜 촉매의 활성을 높이고 이에 따른 촉매의 로딩(loading)량도 줄일 수 있으며 전극 제조 공정이 간단해지는 장점 등이 있다. 분산 용매(IPA, 물)와 나피온 이오노머를 애노드에는 Pt-Ru(Johnson Matthey Co.) 촉매와 캐소드에는 Pt black 촉매와 일정 비율로 섞어 초음파 처리를 한 후 스프레이건으로 Nafion 115 고분자 전해질막 위에 직접 뿌려 전극층을 형성하였다.

2.1.2. 가열 압착법

MEA 제조 시 일반적으로 많이 사용되어지는 방법으로 고분자 전해질을 사이에 두고 애노드와 캐소드를 양쪽에 맞대어 140°C에서 3분 동안 70 atm의 압력으로 가열 압착하였다. 쓰여진 재료들은 직접 코팅법에서 사용한 것들과 같다.

2.2. MEA 후처리

촉매층에는 백금촉매와 함께 그것의 바인더 역할을 수행하는 Nafion 이오노머가 섞여 있

는데, 진공오븐이나 오토클레이브에 MEA를 넣고 적절한 열처리를 하게 되면, 이오노머의 물성이 좋게 되어 촉매층을 보다 견고하고 안정적으로 만들어 주며, 촉매의 활성을 높여줄 수 있다.

2.2.1. 진공오븐처리

직접코팅법으로 제조된 MEA를 진공오븐에 넣어 진공상태에서 140°C의 온도로 1시간 동안 열처리를 해 주었다. 그 후 100°C로 떨어질 때까지 진공을 유지한 후 처리된 MEA를 오븐에서 꺼내었다. 이것을 바로 셀에 체결한 후 애노드와 캐소드에서 각각 1시간씩 5 cc/min으로 펌프를 사용하여 물을 흘려주어 전해질이 수분을 유지할 수 있게끔 만들어 주었다.

2.2.2. 오토클레이브

진공오븐에서 처리된 MEA를 오토클레이브를 이용하여 열처리를 해주었다. 오븐에서 꺼낸 MEA를 오토클레이브에 넣어 120°C에서 1시간 동안 수증기를 쐬어준 후 100°C로 온도를 낮추어 오토클레이브 내부의 압력을 제거하고 MEA를 꺼냈다.

2.3. 전지 성능 평가

2.3.1. 단위전지 운전

제조된 MEA를 단위전지에 장착하고 운전하여 성능을 측정하였다. 애노드에 반응물로 2 M MeOH 수용액을 5 cc/min으로 흘려주었으며, 환원 반응물로는 산소 또는 공기를 250 ~ 1250 sccm 으로 가습하며 주입하였다. 운전조건은 80°C, 1 atm이었으며, electronic loader (Daegil electronics, EL-500P)를 이용하여 전압과 전류를 측정하여 단위전지 운전의 분극곡선을 분석하였다.

2.3.2. 장기 운전 성능

단위전지에 장착된 MEA의 장기성능을 보기 위하여, 애노드에 5 cc/min 의 MeOH 수용액을 흘려주었으며, 환원 반응물로 500 sccm의 가습된 공기를 주입하였다. 위와 같은 운전 조건에서 electronic loader를 이용하여 100 mA/cm² 의 일정 전류밀도에서 시간에 따른 전위의 관찰하였다.

2.4. 임피던스 분석

전해질 저항과 전극의 분극저항을 측정하기 위하여 임피던스 분석을 행하였다. 작동전극인 애노드에 메탄올을 5 cc/min으로 공급하고, 기준전극이자 상대전극인 캐소드에는 수소를 200 cc/min으로 공급하면서, IM6(Zahner)을 사용하여 50 mHz에서 100 kHz사이에서 임피던스를 측정하였다. 측정시 단위전지의 운전온도는 80°C로 하였으며, 기준전극에 대하여 0.2~0.4 V로 전압을 달리하면서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

직접 코팅법으로 제조한 MEA는 기존의 MEA제조 방법과는 달리 가열 압착과 같은 공정이 생략되어지고, 촉매층이 전해질막에 직접 붙어있기 때문에 추가적으로 이오노머층을 형성시켜주지 않아도 되어 공정이 간단해지는 장점이 있다. 그러나 MEA가 열처리 공정을 거치지 않기 때문에 전해질막에 촉매층을 직접 코팅시켜 주는 것만으로는 단위전지나 스택의 안정적인 장기성능을 기대할 수 없게 되었다. MEA의 장기적인 성능 안정성을 위해 직접 코팅법으로 제조한 MEA에 적절한 열처리를 해주었는데, 열처리를 통해 촉매층 내에서 촉매의 바인더 역할을 하는 이오노머와 촉매층을 견고하게 할 수 있어 보다 안정적인 촉매층을 만들 수 있었다.

직접 메탄올 연료전지의 주된 성능저하는 애노드 촉매층 퇴화의 영향으로 생각할 수 있다. 고분자 전해질 연료전지와 다르게 액상의 연료가 애노드로 직접 주입되기 때문에, 메탄올 수용액에 의해 용해 가능한 촉매층 내의 이오노머가 녹아 나올 수 있으며, 그로 인해 촉매의 유실이 생겨 결국 애노드 촉매층의 퇴화를 가져오는 것이다. 제조방법 및 열처리에 의한 MEA의 장기성능 특성을 비교하기 위하여 각 제조 및 열처리 과정을 달리한 4개의

MEA를 제조하였다. 첫째는 가열 압착법으로 제조하여 아무런 열처리를 가하지 않았고 (method 1) 두 번째로는 직접 코팅법으로 제조하여 마찬가지로 열처리를 가하지 않았으며 (method 2), 세 번째는 직접 코팅법으로 MEA를 제조한 후 지지체를 대고 가열 압착해 주고 (method 3), 마지막으로 직접 코팅법으로 제조한 MEA를 진공오븐과 오토클레이브로 열처리를 한 후 가열압착시켜 주었다(method 4).

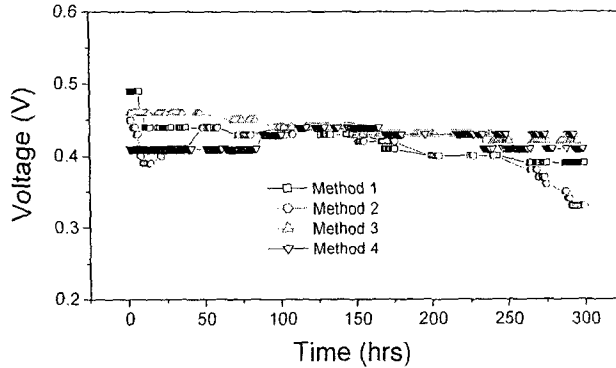


Fig.1. 여러 방법으로 제조된 MEA를 장착한 DMFC 단위전지의 장기 성능

Fig. 1은 각각의 열처리 과정을 거친 직접코팅 MEA와 기존 가열압착 MEA의 장기성능을 나타낸 것이다. 다른 방법과 달리 열처리를 거치지 않은 직접 코팅한 MEA(method 2)의 전압이 측정 중반까지 소폭으로 감소하다가 240시간 이후 급격하게 성능이 감소하였다. Fig. 2는 각 방법에 의해 제조된 MEA의 애노드 전위와 캐소드 전위를 시간에 따라 표시한 그림이며 Fig. 3은 그러한 MEA의 시간에 따른 임피던스 측정 그래프이다. Fig.2(b)와 Fig.3(b)에서 method 2의 MEA의 애노드 전위와 저항이 급격하게 증가한 것을 볼 수 있다. 이것은 MEA의 애노드가 시간이 지남에 따라 조금씩 손상되기 시작하여 일정 시간 이후에 전극 내부의 급격한 퇴화가 일어난 것으로 생각할 수 있다. 이러한 급격한 성능의 변화는 기존의 가열압착법으로 제조한 MEA(method 1)에서는 나타나지 않았는데, Fig.2(a)과 Fig.3(a)에서 측정 8일 이후 애노드 전위와 애노드 저항이 마찬가지로 증가한 것을 볼 수 있다. 이러한 변화는 직접코팅법으로 제조한 MEA에 열처리를 해준 세 번째(method 3)와 네 번째 MEA(method 4)에서는 크게 관찰되지 않았는데, 이것은 가열압착법으로 제조된 MEA에 있어서 촉매층과 전해질막의 계면사이의 저항이 커서 생겨난 것이라 생각할 수 있다.

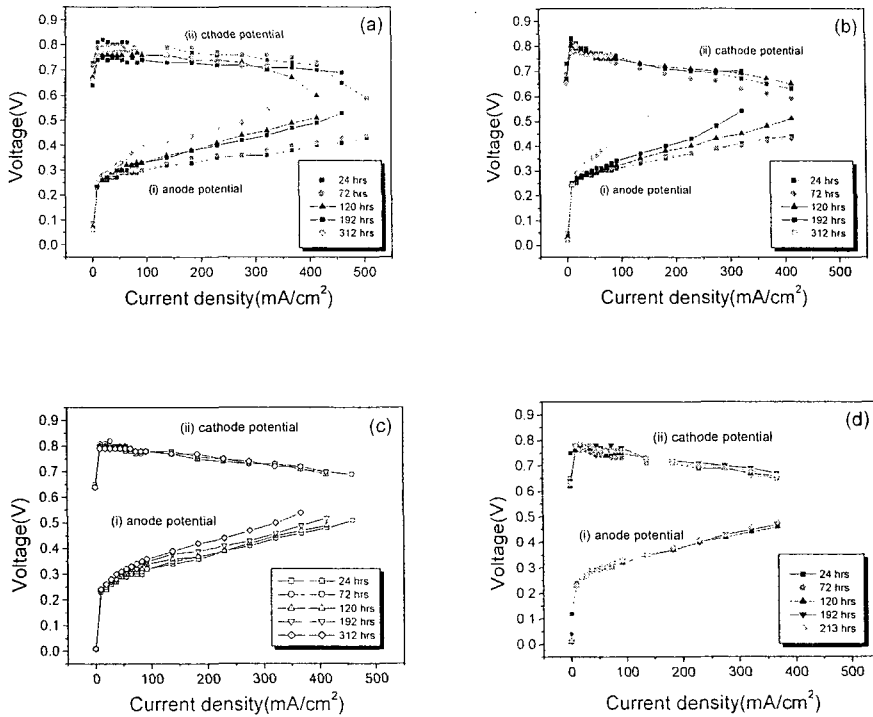


Fig. 2. 여러 방법으로 제조된 MEA의 시간에 따른 애노드와 캐소드 전위 분석

지지체와 MEA를 가열 압착한 직접 코팅된 MEA(method 3)는 급격한 성능 변화 없이, 일정한 기율기로 성능이 소폭 감소하였으며(Fig.1), 애노드의 과전압과 애노드 저항도 8일까지는 거의 증가하지 않았다(Fig.2(c)). 반면, 진공오븐과 오토클레이브의 열처리를 거친 직접 코팅 MEA에 가열 압착을 수행한 MEA(method 4)에서는 보다 안정적인 장기성능(Fig.1)과 과전압 변화(Fig.2(d))를 관찰할 수 있었다. 마찬가지로 임피던스 측정 결과 시간에 따른 저항의 차이가 앞의 두 MEA에 비하여 크지 않은 것을 볼 수 있었다(Fig.3(d)). 특히 캐소드 과전압은 장기운전 전시간에 걸쳐 거의 변화하지 않았는데, 캐소드에 의한 장기성능 저하의 원인은 일시적인 것으로 가역적인 성능감소이다. 이것은 flooding 현상의 영향으로 무가습 상태의 공기나 질소로 캐소드의 물을 제거해주는 것으로 이전의 성능으로 복구시킬 수 있다. 이렇듯, 직접 메탄올 연료전지의 MEA를 진공오븐과 오토클레이브로 열 및 물처리를 해주면 연료전지의 장기성능 향상을 꾀할 수 있다고 할 수 있겠다.

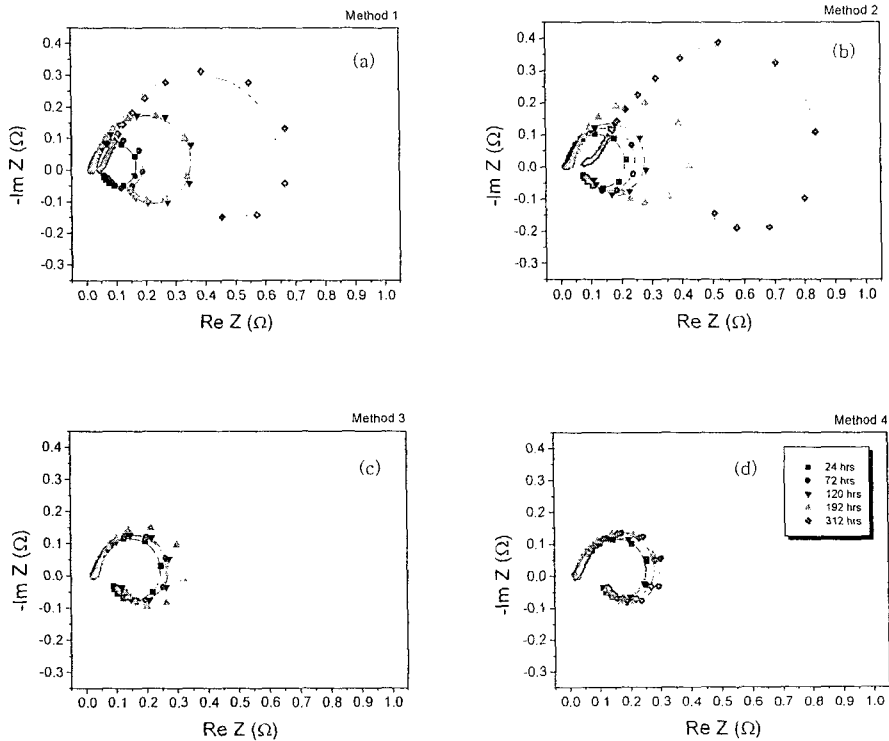


Fig. 3. 여러 방법으로 제조된 MEA의 시간에 따른 임피던스 변화

4. 결론

직접 메탄을 연료전지의 장기 운전을 향상시키기 위해 직접 코팅법으로 제조된 MEA를 진공오븐과 오토클레이브로 열처리와 물처리를 수행하여 장기 성능, 애노드 캐소드 각각의 시간에 따른 전압과 임피던스 변화 등을 관찰하며 장기운전의 특성을 살펴보았다. 직접 코팅법으로 MEA를 제조함으로써 기존의 가열 압착법보다 공정을 단순화 시킬 수 있었고, 이러한 MEA를 후처리함으로써 애노드 촉매층 내의 이온노머의 용해도를 감소되어 직접 메탄을 연료전지의 장기 성능 향상을 초래할 수 있었으며 이러한 경향을 임피던스 분석을 통해 장시간의 운전에도 후처리 하지 않은 MEA에 비해 저항이 증가하지 않음을 확인할 수 있었다. 즉, 진공 오븐과 오토클레이브로 열처리를 함으로써 직접 메탄을 연료전지의 장기 성능을 향상시킬 수 있는 가능성을 확인하였다.

5. 참고문헌

1. V. Tricoli, N. Carretta, M. Bartolozzi, J. Electrochemical Society, 147(4), 1286-1290 (2000)
2. B. S. Pivovar, Yuxin Wang, E. L. Cussler, J. Membrane Science, 154, 155-163 (1999)
3. K. L. Ley, R. Liu, C. Pu, Q. Fan, N. Leyarovska, C. Segre, E. S. Smotkin, J.

- Electrochem. Soc., 144, 1543 (1997)
4. Y. Morimoto, E. B. Yeager, J. Electroanal. Chem., 444, 95 (1998)
 5. R. Jiang, D. Chu, J. Power Source, 92, 193 (2001)
 6. Z. Siroma, N. Fujiwara, T. Ioroi, S. Yamazaki, K. Yasuda, Y. Miyazaki, J. Power Sources 126, 41-45(2004)