

## 직접메탄올 연료전지의 장기운전 특성 분석 및 성능향상 연구

이현숙, 배병찬, 이재영, 임태훈, 하홍용<sup>†</sup>  
연료전지센터, 한국과학기술연구원

### Analysis of Long-term Stability of Direct Methanol Fuel Cell and Investigation of the Methods to Improve its Performance

Hyun-Sook Lee, Byungchan Bae, Jaeyoung Lee, Seong-Ahn Hong and Heung Yong Ha<sup>†</sup>

Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology  
39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

#### ABSTRACT

Direct methanol fuel cell (DMFC) is considered as a candidate for portable power sources, that could overcome the disadvantages of lithium battery. But in order to attain commercial viability the long term stability of the DMFC should be achieved. Understanding the long-term behavior of membrane-electrode assembly (MEA) is a prerequisite to this purpose and the optimization of the MEA is also needed. In this study we have investigated the changes in performance and electrochemical properties of the MEA during extended operation and the effects of heat treatment of MEA on the long-term performance. The MEAs have been treated in an autoclave with saturated water vapor at 120°C, vacuum oven at 140°C and boiling in organic solvents. The autoclaved MEA was found to be have the best long term performance. The on-off operation mode also increased the performance probably due to effective removal of products from the electrodes. Physical and electrochemical analyses using a scanning electron microscope, impedance analyser and half-cell technique have been done to characterize the MEAs.

**주요기술용어** : Direct methanol fuel cell(직접메탄올연료전지), Durability(장기성능), Heat treatment(열처리), Catalyst layer(촉매층), On-off cycle(반복적 운전-정지)

#### 1. 서 론

직접 메탄올 연료전지 (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)는 수소를 연료로 사용하는 고분자 전해질 연료전지 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)와 동일한 구조와

<sup>†</sup> Corresponding author : hyha@kist.re.kr

작동원리를 가지고 있지만, 연료로써 수소가 아닌 액상의 메탄올을 사용한다. 메탄올은 수소에 비해 에너지 밀도가 크고 운반, 저장이 간편하며, 안정한 화합물이라는 장점을 갖기 때문에 연료공급 체계가 단순하고 전체 장치가 간단하여 소형화가 가능하다. 특히 연료전지의 특성상 연료가 공급되는 한 반영구적으로 사용할 수 있는 발전장치이기 때문에 점차 고용량이 요구되는 휴대용 이동통신기기의 전원으로 기대를 모으고 있다.

지난 10여 년간 DMFC의 성능향상을 위해 전 세계적으로 많은 연구가 이루어져 왔다. 그러나 상용화를 이루기 위해서는 여러 가지 기술적인 문제점들이 해결되어야 한다. 즉, 성능이 우수한 메탄올 산화전극 촉매와 메탄올 투과도가 작은 이온전도성 고분자 전해질 막이 개발되어야 한다. 또한 DMFC의 장기성능도 크게 향상되어야 한다<sup>1,2)</sup>.

DMFC의 문제점으로 지적되는 메탄올 투과 현상 (methanol crossover)은 연료인 메탄올이 고분자 전해질 막을 통하여 애노드에서 캐소드로 전달되는 현상을 말한다. 메탄올투과는 연료의 손실을 가져올 뿐 아니라, 캐소드로 넘어간 메탄올이 캐소드촉매 (platinum, Pt)에 의해 산화반응을 일으켜 캐소드의 전위가 낮아지는 혼합전위 (mixed potential)를 유도하고, 산화반응에 의해서 생성된 일산화탄소가 캐소드촉매를 피독시켜 활성을 줄이는 복합적인 문제점을 일으키게 된다. 현재 가장 많이 사용되는 고분자 전해질 막은 미국의 듀폰 (Du Pont)사에 의해 개발된 나피온 (Nafion®, perfluorosulfonic acid membrane)이다. 원래는 전기투석용 막으로 개발되었다. 그러나 우수한 기계적, 화학적 강도 및 높은 수소이온 전도도를 가지고 있어서 현재 PEMFC와 DMFC에 가장 많이 사용되고 있다<sup>3,4)</sup>.

보다 안정적이고 장기적인 전지의 성능을 위해서는 MEA (Membrane Electrode Assembly)의 장기성능 특성을 파악하고 장기운전에 유리한 MEA제조 및 운전 조건이 개발되어야 한다. PEMFC의 내구성에 영향을 미치는 요인으로는

전류, 전압, 온도, 압력 및 가습 등의 운전 조건과 유로 형상, 대기 중의 오염원, 반응기체의 불충분한 공급 등이 있다<sup>5)</sup>. DMFC에서는 연료로 사용되는 메탄올 수용액에 의한 애노드의 퇴화 등이 큰 문제가 되고 있다. 이는 촉매층 내부에 존재하는 이오노머가 메탄올에 의해 용해되기 때문이다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 이오노머에 적절한 열처리를 해주어 구조적 안정성을 향상시켜야 한다.

DMFC의 성능을 감소시키는 원인은 크게 네 부분으로 나누어 생각해볼 수 있다. 첫째로 애노드를 살펴보면, 애노드에서 일어나는 메탄올의 느린 반응에 의한 활성저하<sup>1)</sup>가 가장 큰 문제로 지적되고 있다. 또한 A. Oedegaard<sup>6)</sup> 등은 애노드에서 반응의 생성물로 나오게 되는 이산화탄소가 확산층에서 메탄올의 원활한 공급을 방해하여 성능을 감소시킨다고 보고하였다. 둘째로, 캐소드에서 일어날 수 있는 문제점에는 캐소드에서 생성되는 물이 산소의 공급을 저해하는 현상이 S.C. Thomas<sup>7)</sup> 등에 의해 제시되었고, 애노드로부터 투과된 (crossover) 메탄올에 의한 캐소드 촉매의 피독현상이 보고 되었다<sup>2)</sup>. 셋째로, 전해질 막에서 일어나는 가장 중요한 문제는 메탄올 투과현상으로 이로 인해 연료 손실과 혼합전위 발생에 의한 성능저하가 나타난다<sup>3,4)</sup>. 넷째로, 장기운전 시 발생하는 문제점은 메탄올 투과에 의한 캐소드 촉매의 피독이 대표적이며, 최근에 P. Pielak<sup>8)</sup> 등은 애노드로부터 캐소드로 루테늄 (ruthenium, Ru)이 투과되는 현상을 성능 감소의 원인으로 지적하였다. 또한 Z. Siroma<sup>9)</sup> 등은 나피온 막과 리캐스트 이오노머 (recasted ionomer)가 메탄올 수용액에 의해 용해된다고 발표하였고, Y.S. Kim<sup>10)</sup> 등은 방향족 고분자 전해질막의 경우 장기운전시 촉매층과 전해질 막 사이가 떨어지는 현상이 발생된다고 발표하였다.

본 연구에서는 DMFC의 장기성능을 향상시키기 위해 다양한 방법으로 전극을 열처리하고, 제조된 MEA의 장기운전 특성을 살펴보았으며, 촉매층과 전해질막 그리고 MEA의 변화를 형상분

석과 전기화학적 분석을 통해 조사하였다.

## 2. 실험 방법

고분자 전해질 막으로는 상용으로 시판되고 있는 듀폰사의 나피온 115를 사용하였다. 지지체로 쓰이는 탄소종이는 E-TEK 사 (USA)에서 제조한 것으로 테트라플로로에틸렌 (tetrafluoroethylene, PTFE)으로 20 wt.% 발수처리 된 것이며, 이 위에 PTFE가 포함된 탄소층을 형성시켜 사용하였다. 탄소종이 상부에 도포된 탄소층의 양은 전극 면적을 기준으로 1.0 ~ 2.0mg/cm<sup>2</sup>로 하였다.

애노드 촉매로는 백금-루테튬 블랙 (Pt-Ru black, Johnson Matthey Co., USA)을, 캐소드 촉매로는 백금 블랙 (Pt black, Johnson Matthey Co., USA)을 사용하였으며, 이오노머로는 5 wt.% 나피온 용액을 사용하였다. 분산용매로는 물과 이소프로필알코올 (iso-propyl alcohol, IPA)을 사용하였다. 분산용매에 일정한 무게비율의 촉매와 이오노머를 섞어 촉매잉크를 제조하였으며, 분산도를 높이기 위하여 초음파처리를 하였다. 이렇게 하여 만들어진 촉매잉크를 탄소종이 위에 도포하여 애노드와 캐소드 촉매층을 각각 제조하였다. 촉매의 사용량은 금속촉매 무게를 기준으로 각 전극 모두 3 mg/cm<sup>2</sup>가 되도록 하였다.

촉매층에는 각각의 촉매와 함께 나피온 이오노머가 섞여 있는데, 진공오븐이나 오토클레이브 (autoclave)에 전극을 넣고 적절한 열처리를 해주었다. 전극을 오토클레이브에 넣어 120°C에서 1시간동안 수증기로 처리하거나, 진공오븐에 넣어 진공상태에서 140°C의 온도로 1시간 동안 열처리를 해주었다. 또한 전극을 메탄올이나 디프로필케톤 (dipropylketone, DPK)에 넣어 끓여주는 방법도 사용하였다.

MEA를 만들기 위해, 미리 제조된 애노드와 캐소드를 전해질막의 양쪽에 위치시킨 다음 가열 압착기에 넣고 140°C에서 5분 동안 70 기압의 압력을 가하여 가열 압착 (hot-pressing)하였다. 가

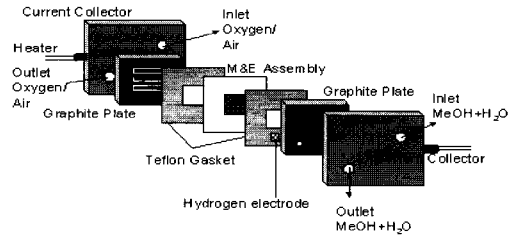


Fig.1. Schematic diagram of a DMFC single cell.

열압착 시간을 변경한 경우에는 본문에 별도로 언급하였다.

단위전지는 Fig. 1에 그려진 바와 같이 MEA와 두 개의 그래파이트판, 알루미늄 재질의 끝판으로 구성되어 있다. MEA와 그래파이트 판 사이에는 기밀을 유지하기 위해 실리콘 재질의 개스킷을 넣었다. 그래파이트 판에는 구불구불한 형태의 유로가 형성되어 있으며, 유로의 면적은 10cm<sup>2</sup>였다. 애노드의 메탄올 수용액은 펌프를 이용하여 단위전지에 공급하였고, 캐소드의 공기는 유량조절기 (massflow controller)를 통해 공급하였다. MEA의 전 처리를 위해 애노드와 캐소드에 물을 5ml/min로 상온에서 한 시간 동안 흘려주었다. 그 후 애노드에 반응물로 2M 메탄올수용액을 5ml/min로 흘려주었으며, 캐소드에는 가습하지 않은 공기를 500cc/min 공급하였다. 운전조건은 80°C, 1 기압이었으며, 전기부하기(Daegil electronics, EL-500P, KOREA)를 이용하여 전압과 전류를 측정하였다.

MEA의 장기성능 측정을 위하여, 80°C에서 애노드에 2M 메탄올 수용액을 5ml/min로 흘려주었으며, 캐소드에는 500cc/min의 가습하지 않은 공기를 주입하였다. 전기부하기를 이용하여 100mA/cm<sup>2</sup>의 일정 전류를 가하면서 시간에 따른 전압의 변화를 관찰하였다. 시간에 따른 전지의 성능감소를 확인하기 위해 24-100시간마다 한 번씩 셀 전체의 임피던스를 정전류 (galvanostatic) 모드로 측정하였다.

전해질 저항과 전하 전달 저항을 측정하기 위하여 IM6 (Zahner, Germany)를 사용하여 임피던

스 분석을 행하였다. 장기성능 운전중에는 100 mA/cm<sup>2</sup>의 부하가 걸려 있으므로 장기운전 조건 그대로 50mHz에서 20kHz사이에서 정전류 모드로 임피던스를 측정하였다. 장기성능 운전 후 촉매층의 형상분석을 위하여 전자현미경 (SEM, s-4200, Hitachi, Japan)을 사용하였다.

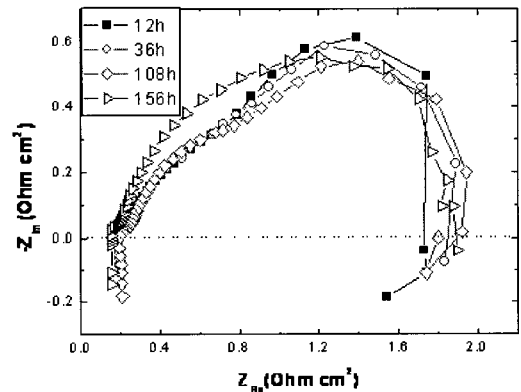
### 3. 결과 및 토의

DMFC는 애노드에 메탄올 수용액을 직접 원료로 사용하기 때문에 연료에 의한 촉매층의 퇴화가 쉽게 일어날 수 있다. 현재 DMFC는 PEMFC와 거의 유사한 방법으로 MEA를 제조하지만, MEA 제조 중 부가적인 공정을 거치거나 적절한 열처리를 해주게 되면 촉매층 내에서 바인더 역할을 하는 이오노머의 결정성이 증가하여 촉매층의 구조적 안정성이 향상될 수 있다.

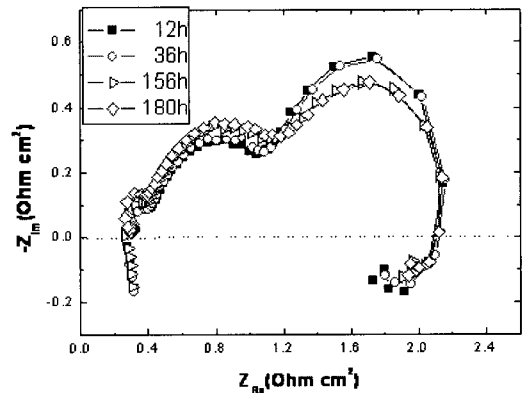
먼저 일반적인 방법으로 제조한 전극의 장기성능을 살펴보았다. 일반적으로 사용되는 MEA (control)는 카본층이 형성된 카본종이 위에 스프레이법으로 촉매층을 도포한 후에 전해질막과 함께 140℃에서 5분 동안 가열압착하여 제조하였다. 제조된 MEA를 이용하여 셀을 체결하고, 애노드에는 2M 메탄올을 5ml/min 으로 흘려주고 캐소

드에는 가습하지 않은 공기를 500cc/min 으로 흘려주면서, 100mA/cm<sup>2</sup>의 일정한 전류 하에서 전압 변화를 살펴보았다.

Fig. 2에 장기성능 그래프를 나타내었다. Fig. 2에서 보면 열처리를 거치지 않은 전극을 사용하여 기존 가열압착 방법 (표준 전극, control)으로 제조한 MEA의 경우 초기성능은 0.314 V이며 0.25 V 까지 떨어지는데 약 45시간이 걸렸다. 즉, 1.4mV/hr의 급격한 성능저하 현상이 관찰되었다. 이러한 성능저하 현상의 이유로는 애노드 촉매의 피독, 캐소드 촉매의 피독, 전해질막과 전극 사이의 접촉저항 증가, 애노드로부터 캐소드로의



(a) Autoclave



(b) Hot-press 20min

Fig.3. Impedance change of the MEAs treated with (a) autoclave and (b) hot-press 20 min.

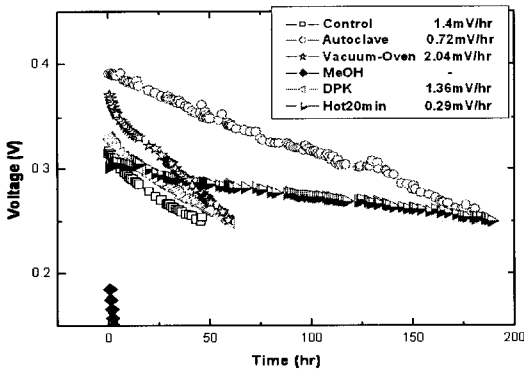


Fig.2. Long term performance of the MEAs pretreated under various conditions with a load of 100mA/cm<sup>2</sup> with a 2M methanol and dry air at 80℃ and ambient pressure condition.

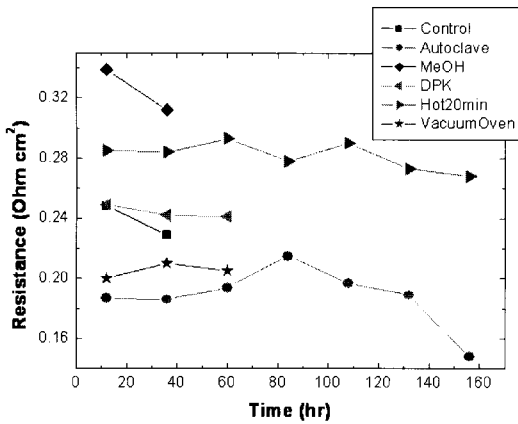


Fig.4. Impedance at the high frequency corresponding to intercept on the X axis.

루테튬의 이동 현상, 애노드에 이산화탄소 집적으로 인한 전극 성능 저하, 캐소드에 홍수현상 (flooding)에 의한 캐소드 성능저하 등의 이유를 들 수 있다.

특히 애노드에는 메탄올 용액이 공급되기 때문에 전극의 이오노머가 팽윤되는 현상으로 인해 전극과 전해질막 사이의 접촉저항이 증가할 가능성이 매우 높다. 따라서 MEA의 전처리 조건을 최적화하여 MEA의 안정성을 향상시키고자 하였다. 이를 위해 여러 가지 열처리방법을 사용하여 MEA를 전 처리한 다음 전지의 장기성능을 살펴 보았다. Fig. 2에서 "Autoclave"는 120°C의 포화수증기 조건으로 MEA를 오토클레이브에서 1시간 처리한 것이고, "Vacuum-oven"은 140°C의 진공오븐에서 1시간 동안 처리한 것이며, "MeOH"는 끓는 메탄올에 MEA를 15분 동안 담가서 처리한 것이고, "DPK"는 끓는 다이프로필케톤에 15분 동안 처리한 것이며, "hot20 min"은 140°C 70기압의 조건에서 20분 동안 가열압착하여 처리한 것이다.

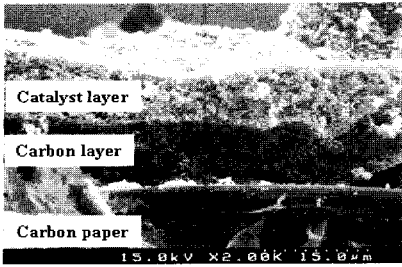
Fig. 2에서 보면 오토클레이브법으로 처리한 셀의 성능은 0.39 V에서 0.26 V까지 감소하는데 약 180시간이 소요되어 (성능저하속도=0.72mV/hr) 기존 방법 (표준전극, control)에 비해 약 4배정도 긴 내구성을 나타내었다. 140°C 진공오븐에서 처

리한 셀은 0.37 V에서 0.25 V까지 감소하는데 약 60시간이 걸렸으며 (2.04mV/hr), 20분 동안 가열 압착한 MEA는 초기성능은 0.305 V로 매우 낮았으나, 0.25 V까지 도달하는 시간이 188시간으로 0.29mV/hr의 낮은 성능저하 속도를 보였다. 그러나 DPK나 메탄올로 처리한 셀은 매우 낮은 성능을 보였으며, 특히, 메탄올로 처리한 셀은 가장 빠른 성능저하를 보였다.

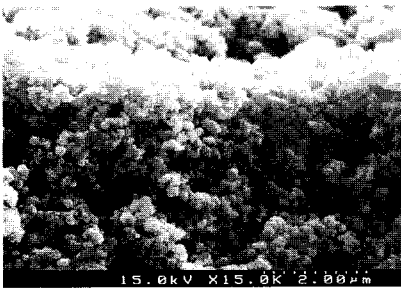
이상과 같이 전처리 조건에 따라 성능저하 속도가 달라지는 것은 전처리 과정에서 전극에 구조적인 변화가 수반되기 때문이다. 즉, 이오노머의 결정화도 (crystallinity), 전극과 전해질막의 접촉저항 그리고 전극의 기공구조 및 삼상계면 등이 영향을 받는 것으로 보인다. 예를 들어 오토클레이브로 전극을 처리할 경우 전극층에 있는 나피온 이오노머가 충분히 수화되고 구조적으로 안정화됨으로써 이온전도도가 증가하고 장기성능이 향상될 수 있다<sup>11)</sup>. 한편, 진공오븐에서 고온으로 열처리를 해주게 되면 이오노머의 결정성이 증가하여 물리적 안정성이 향상되는 것으로 보인다. 또한, 20분 동안 가열압착하는 경우에는 이오노머가 완전히 건조되어 성능 측정시에 이온전도도가 충분히 회복되지 않게 되어 셀의 초기성능은 낮지만 전해질막과 전극이 강하게 밀착하게 되어 계면저항이 감소하고, 이오노머의 구조적 안정성이 높아져서 장기운전 측면에서는 좋은 결과를 나타냈다 (성능저하속도=0.29mV/hr).

이상의 결과를 종합해보면 오토클레이브로 처리하거나 가열압착시간을 길게 하는 경우에 성능향상과 장기성능 향상을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

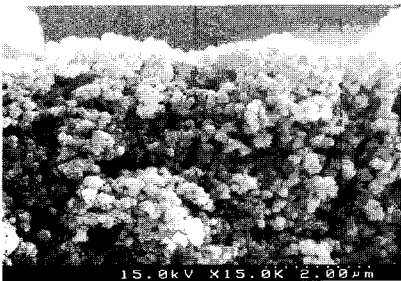
Fig. 3은 대표적인 전처리 조건으로 처리한 MEA들의 시간에 따른 임피던스 변화를 측정한 것으로, 일정시간 경과 후 캐소드에 질소를 불어 주고, 애노드에는 2M 메탄올 용액을 주입하면서 0.4V의 포텐셜에서 포텐시오스테틱 (potentiostatic) 방법으로 애노드 임피던스를 측정된 결과이다. Fig. 3 (a)는 오토클레이브로 처리한 MEA이고, Fig. (b)는 20분 동안 가열압착한



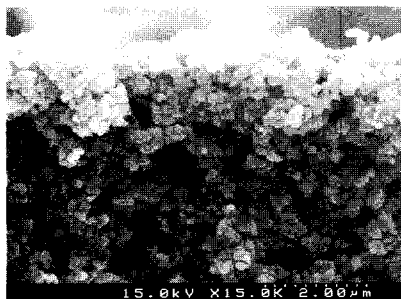
(a) Control-MEA



(b) Control-MEA



(c) Autoclave-MEA



(d) Vacuum-MEA

Fig.5. Cross-sectional view of the MEAs treated with (a), (b) hot-press 5 min, (c) autoclave, and (d) vacuum oven.

MEA에 대한 것이다. 두 경우 모두 시간에 따라 임피던스가 증가하였으나 증가율은 그리 크지 않았다.

한편 Fig. 4는 높은 주파수 영역에서 측정된 임피던스값을 비교한 것으로서, 나이퀴스트 곡선(Nyquist plot)이 X축과 만나는 절편의 임피던스를 나타낸 것인데, 이 값은 MEA의 전해질 저항에 해당하는 값이다. 그림에서 보면 오토클레이브와 진공처리한 MEA는 저항이 작고, 메탄올로 처리한 것은 저항이 매우 커서 성능 데이터와 일치하는 경향을 보여준다. 즉, 임피던스와 성능이 반비례하였다.

Fig. 5는 여러 가지 방법으로 처리한 전극의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. Fig. 5(a)의 단면 사진을 보면 카본종이 위에 밀도가 높은 카본층이 있고, 그 위에 다시 다공성의 촉매층이 형성되어 있음을 알 수 있다. Fig. 5(b), (c), (d)는 각각 표준전극, 오토클레이브, 고온진공법으로 처리한 전극의 단면을 고배율로 본 사진들이다. 촉매의 응집체가 형성되어 있고, 응집체들 사이에 기공이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 그러나, 장기성능과 임피던스 분석 결과를 보면 전처리에 의해 전극의 형상이 변할 것으로 예상되나, SEM 그림에서는 각 전극들 사이에 특별한 차이는 관찰되지 않았다.

장기성능에 영향을 주는 요인으로는 애노드에서의 이산화탄소의 축적으로 인한 메탄올의 물질 전달 저항 증가와 캐소드에서 물의 축적으로 인한 홍수현상을 들 수 있다. 따라서, 이번 실험에서는 일정전류를 걸어준 상태로 연속운전을 하면서 약 100시간에 한 번씩 전압-전류곡선 및 임피던스를 측정하고, 또한 반쪽전지 성능을 측정함으로써 애노드와 캐소드에서의 성능변화를 관찰하였다. 이러한 측정은 전지에 어느 정도의 운전조건 변화를 부여하는 것으로서 이로 인해 성능변화가 일어날 것으로 기대하였다. 연속운전 과정에서는 전지 성능이 0.25 V 이하로 떨어지지 않는 한 중간에 중단하지 않고 연속해서 성능변화를 기록하였다. 이때 사용한 MEA는 장기성능이 가

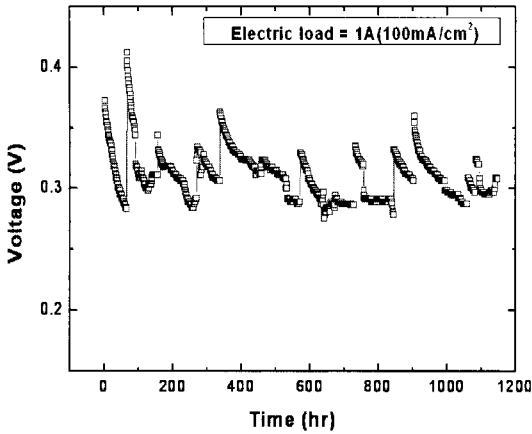


Fig.6. Long term operation of the cell at a constant load of  $100\text{mA}/\text{cm}^2$  during repeated on-off operation with a 2M methanol, dry air 500 sccm at  $80^\circ\text{C}$  and ambient pressure.

장 우수한 오토클레이브로 처리한 전극을 사용하였다.

Fig. 6은 이러한 실험결과를 나타낸 것으로서, 시간에 따라 성능이 감소하다가 100시간 경과 후 전체성능, 반쪽전지 및 임피던스를 차례로 측정한다음에 다시 동일조건으로 연속운전을 하게 되면 성능이 이전보다 높아져 있음을 알 수 있다. 즉, 성능이 감소하다가 애노드와 캐소드의 운전조건에 변화를 주면 성능이 다시 회복되는 것을 나타내는 것으로서, 전체적으로는 성능이 다소 감소하였지만 1200시간간지도 높은 성능을 유지하였으며, Fig. 2보다는 매우 높은 성능을 보였다.

Fig. 7은 장기운전 실험과정에서 반쪽전지 조건으로 측정한 애노드와 캐소드의 성능변화를 도시한 그래프이다. 캐소드에 수소를 흘려주고 애노드에는 메탄올을 흘려주면서 전류변화에 따른 애노드의 포텐셜 변화를 측정한 다음, 완전 운전조건(메탄올-공기)에서 측정한 전류-전압 곡선으로부터 애노드 포텐셜을 빼주므로써 캐소드 포텐셜을 구하였다. 그림에서 보면 전체성능은 시간에 따라 성능이 저하되었으며, 애노드 성능은 일정한 데 비해 캐소드 성능은 크게 감소함을 알 수 있

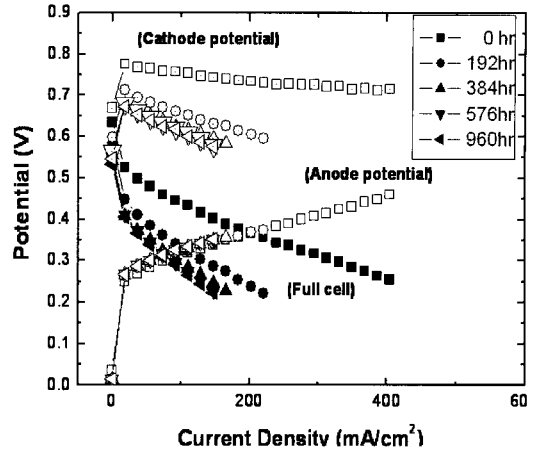


Fig.7. Performance change of the anode and cathode as measured by in-situ half cell conditions with a 2M methanol and dry air at  $80^\circ\text{C}$  and ambient pressure condition.

다. 즉, 셀의 성능저하는 애노드보다는 캐소드의 성능저하에 주로 기인함을 알 수 있다.

Fig. 8은 애노드의 임피던스 변화를 나타낸 것으로, 캐소드에 질소를 붙어주고 애노드에는 메탄올을 넣어준 상태에서 0.4V의 일정전위 상태 즉, 포텐시오스테틱 조건으로 측정하였다. 초기 200시간까지는 전하전달 저항(커패의 지름)이 증가하였으나, 그 이후에는 전해질저항(X 축 초기 절편)이 약간 감소하였지만 전하전달 저항은 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 즉, 그림7의 반쪽전지 실험에서 밝혀진 바와 같이 애노드 쪽의 성능저하는 크지 않음을 확인할 수 있다.

본 실험결과에서 알 수 있는 사실은 장기운전 시 주기적으로 운전조건을 변화시켜주면 전극에 축적된 반응생성물이 제거되어 전극성능이 오랫동안 일정하게 유지된다는 것이다. 예를 들어 Knight 등은 DMFC 운전시 일정간격으로 운전-정지(on-off) 싸이클을 반복하게 되면 캐소드에서 물 제거가 원활히 되므로써 2000시간 이상 성능이 유지된다고 발표한 바 있다<sup>12)</sup>. 이와 마찬가지로 본 연구에서도 장기성능 운전 시 약 4일에 한번씩 전류-전압 곡선과 임피던스를 측정하므로써 애노드의 생성물인 이산화탄소와 캐소드의 생

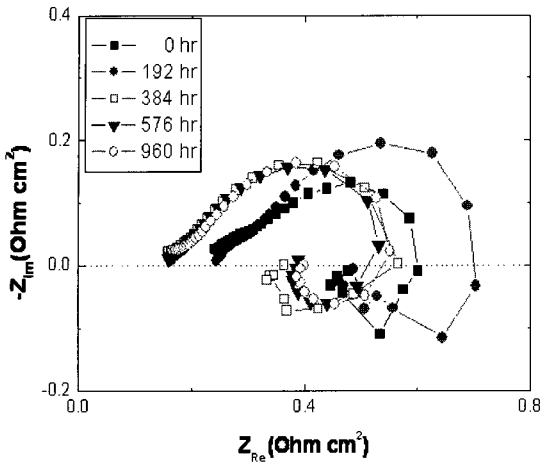


Fig.8. Impedance change of the MEAs during repeated on-off operation under potentiometric condition of 0.4V with a 2M methanol/dry H<sub>2</sub> at 80°C.

성물인 물의 배출이 용이해지고, 낮은 전류에서 높은 전류까지 전류를 변화시키는 과정에서 촉매 표면에 흡착되어진 촉매독(일산화탄소)과 불순물이 제거되는 효과를 나타내어 전극성능이 유지되는 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

직접메탄올연료전지의 장기운전 특성을 살펴보고, 다양한 전처리 조건으로 MEA를 처리하여 전지성능에 미치는 영향을 살펴보았다. 카본종이 위에 촉매층이 도포된 전극을 사용하여 표준조건(140°C, 80기압, 5분)에서 가열압착하여 제조한 MEA는 일정전류 하(100mA/cm<sup>2</sup>)에서 연속운전 시 성능이 급격히 감소하여 약 45시간 만에 0.25V 이하로 감소하였다. 그러나, 오토클레이브나 고온 진공오븐에서 전극을 처리한 경우에는 장기성능이 향상되었다. 이것은 전처리에 의해 이오노머의 결정성이 강화되므로써 전극의 구조가 안정되고 또한 촉매와 이오노머의 접촉면적이 증가하여 성능이 향상되었기 때문으로 보인다. 그러나, 전극을 메탄올용액으로 처리한 경우에는 성능도 매우

낮고, 성능저하도 급격히 진행되었다. 즉, 메탄올에 의해 이오노머가 용해되므로써 촉매층의 삼상계면이 축소되고 전하전달 저항이 증가된 결과로 판단된다. 장기성능을 향상시키기 위해 운전과 정지를 반복한 경우에는 주기적으로 성능이 원상회복되는 현상이 나타났다. 이것은 운전조건이 주기적으로 변화 또는 중단되므로써 전극에 축적된 반응생성물이 원활히 제거되었기 때문인 것으로 보인다.

이상의 결과를 종합해보면, 전극을 적당한 조건에서 열처리해 주어 전극내의 이오노머의 안정성을 향상시키고, 또한 전지를 운전할 때에는 주기적으로 운전-정지 과정을 반복하여 반응생성물(이산화탄소 또는 물)을 제거해주면 DMFC의 장기성능을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부 연료전지 핵심원천기술 개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) A. S. Arico, S. Srinivasan, V. Antonucci : "DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development", Fuel Cells, Vol. 1, No. 2, 2001, P. 133.
- 2) A. Heinzel, V. M. Barragn : "A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells", J. Power Sources, Vol. 84, No. 1, 1999, P. 70.
- 3) T. V. Nguyen, N. Vanderborgh : "The rate of isothermal hydration of polyperfluorosulfonic acid membranes", J. Membr. Sci., Vol. 143, No. 1-2, 1998, P. 235.
- 4) W. S. Ho, K. K. Sirkar : "Membrane Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, pp. 236-237.
- 5) R. Jiang, D. Chu: "Voltage-time behavior of



- a polymer electrolyte membrane fuel cell stack at constant current discharge", J. Power Source, Vol. 92, No. 1-2, 2001, P. 193.
- 6) A. Oedegaard, C. Hebling, A. Schmitz, S. Møller-Holst, R. Tunold : "Influence of diffusion layer properties on low temperature DMFC", J. Power Source, Vol. 127, No. 1-2, 2004, P. 187.
- 7) S. C. Thomas, X. Ren, S. Gottesfeld, P. Zelenay : "Direct methanol fuel cells: progress in cell performance and cathode research", Electrochim. Acta, Vol. 47, No. 22-23, 2002, P. 3741.
- 8) P. Piela, P. Zelenay, Abstract No. 338, 205th Meeting of the Electrochemical Society, 2004.
- 9) Z. Siroma., N. Fujiwara, T. Ioroi, S. Yamazaki, K. Yasuda, Y. Miyazaki : "Dissolution of Nafion membrane and recast Nafion film in mixtures of methanol and water", J. Power source, Vol. 126, No. 1-2, 2004, P. 41.
- 10) Y. S. Kim W. L. Harrison, J. E. McGrath, B. S. Pivovar. Abs. 334, 205th Meeting of the Electrochemical Society, 2004.
- 11) Z. Qi, A. Kaufman : "Enhancement of PEM fuel cell performance by steaming or boiling the electrode", J. Power Source, Vol. 109, No. 1, 2002, P. 227.
- 12) S. D. Knight, K. M. Colbow, J. St-Pierre, D. P. Wilkinson : "Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC", J. Power Source, Vol. 127, No. 1-2, 2004, P. 127.