직접 메탄올 연료전지에서 환원극의 가습 특성에 관한 연구

유환배, 하흥용*, 오인환*, 홍성안*, 김혁년**, 이호인
서울대학교 응용화학부, *한국과학기술연구원 연료전지연구센터, **(주)LG화학

The effects of cathode humidification on the performance of direct methanol fuel cell

Hwan-Bae Yoo, Heung Yong Ha*, In-Hwan Oh*, Seong-Ahn Hong*,
Hyuk-Nyun Kim** and Ho-In Lee
School of Chem. Eng., Seoul National University, Seoul 151-744, Korea
*Fuel Cell Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea
**Research Park, LG Chemical Ltd, Daejon 305-380, Korea

서론

직접 메탄올 연료전지(DMFC)에 대하여는 많은 연구자들이 관심을 갖고 있으며, 그 성능을 향상시키기 위하여 많은 노력을 기울이고 있다. 직접 메탄올 연료전지는 수소이온 교환 특성을 갖는 고분자막을 전해질로 사용하는 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)와 작동원리는 같지만 anode에 메탄올 수용액을 사용한다는 점에서 차이가 있다.

PEMFC와 마찬가지로 DMFC에서도 전해질로서 고체 고분자막을 사용하며 특히 이 고분자막은 수소이온의 효과적인 전달을 위해 전해질에 일정량의 수분이 존재해야 한다. 따라서 연료전지의 운전 중에 고분자막은 항상 수화되어 있어야 하며 수분이 부족하게 되면 수소이온 전도도가 떨어지고, 막의 수축으로 인해 전극과 막 사이의 접촉 저항이 증가한다. 반대로 수분이 많이 존재하면 촉매 표면으로 반응기체의 확산이 어려워져 전지의 성능이 감소하게 됨으로 연료전지 운전에 있어서 수분관리(water management)는 매우 중요하다[1-4].

전해질 내에서 물의 이동은 1) anode에서 cathode로 diffusion, 2) electro-osmotic drag, 3) cathod에서 anode로 back diffusion에 의해서 발생한다. Srinivasan등[1]에 의하면 전해질의 수화정도에 따라 다르지만 Nafion 117의 경우 50℃에서 diffusion coefficient는 8×10^{-6} cm^2/s이고 Gottesfeld등[2]에 의하면 Nafion 117의 water drag coefficient가 $2.5H_2O/H^+$로 이온이 전해질을 이동하면서 물을 함께 이동시킨다고 보고하였다. 또한 고분자 전해질의 water drag coefficient는 수분 함량에 따라 선형적으로 비례하고 이온 전도도와 전해질 저항은 전해질의 수분함량과 관련이 있다고 보고되었다[5].

DMFC에서 많은 양의 물이 anode를 통해 공급되고 전해질을 통해 이동함에도 불구하고 건조한 산소를 cathode에 사용할 경우 성능이 감소하게 되는데 Watanabe 등[5]은 건조한 산소를 사용하기 때문에 전해질에서 cathode에 가까운 부분이 건조가 되고 전해질저항이 증가하여 전지의 성능이 감소하게 된다고 보고하였다.

연료전지가 상용화를 휴대용 전원으로 사용하기 위해서는 전지 성능의 향상과 전지의 경량화가 요구된다. 현재 사용하고 있는 외부가습기 또는 내부가습기를 사용할 경우 이러한 부가장치들이 연료전지의 부피, 무게 등이 증가하게 되고 상용화에 큰 장애가 된다. 따라서 최근 들어서 자기가습형 MEA에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.

본 연구에서는 직접 메탄올 연료전지의 무가습 운전시 성능 감소폭을 줄이기 위한 목적으로 우선 cathode에 공급하는 산소의 가습 상태가 전지성능에 미치는 영향과 전지 성능 감소 요인들을 관찰하였다.

본론

Anode용 촉매로는 Pt-Ru black (Johnson Mattery)을 사용하였고, cathode용 촉매는 Pt black (Johnson Mattery)을 사용하였다. 이들 촉매는 5% Nafion® 용액과 용매(Table 1)와 함께 초음파 교반기에서 잘 혼합하여 촉매 잉크를 제조한 다음, 탄소분말과 PTFE로 이루어진 확산층이 형성되어 있는 탄소종이(Toray, TGPH-060)에 골고루 뿌려 전극을 제조하였다.

Table 1. Composition of DMFC electrodes

	Anode	Cathode
Catalyst loading	Pt-Ru black, 3㎎/㎠	Pt black, 3㎎/㎠
Backing layer	Carbon paper	Carbon paper
Reactant / flow rate	2 M MeOH / 5 cc min^{-1}	O_2 or air / 400 sccm
Catalyst ink solvent	Water and IPA	
Membrane	Nafion 115® (Dupont)	
Hot-pressing	140 ℃, 70 ㎏/㎠, 3 min	
Electrode area	10 ㎠	
Operating Temperature	80 ℃	

전해질로는 Nafion 115® (Dupont)을 사용하였고, 이를 두 전극 사이에 놓고 가열-압착시켜 전해질-전극 어셈블리(MEA)를 제조하였다. 제조된 MEA를 전지틀에 장착하여 단위전지의 성능을 측정하였다. 단위전지의 성능은 상압, 80 ℃에서 환원극에는 산소 또는 공기를 400 sccm, 산화극에는 2 M 메탄올 수용액을 5 cc/min으로 흘려주어 측정하였다. 각 단위전지는 electric load (Deagil EL500p)를 이용하여 성능을 측정하였다.

시간에 따른 MEA의 전해질 저항의 변화를 측정하고자 임피던스를 이용하였다. 상대전극(counter electrode)이며 기준전극(reference electrode)인 환원극 쪽에는 건조 또는 가습된 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 V이었으며 주파수 범위는 40 Hz ~ 5 kHz이었다.

Cathode에 공급되는 산소 또는 공기의 가습된 정도에 따라서 MEA내의 전해질막이 수화되는 정도가 달라지게 된다. 일반적으로 PEMFC의 경우 상대습도를 기준으로 사용하고 있는데 기체의 유량이 증가할수록 온도가 증가할수록 상대습도가 감소한다[1]. Fig. 1은 가습기의 온도에 따른 단위 전지의 성능 곡선이다. 가습을 하지 않은 경우보다 가습을 시켜주었을 경우 성능이 증가하였고 가습기의 온도가 65 ℃ 일 때 성능이 가장 좋았다.

가습기의 온도가 30 ℃인 경우 기체 중 물의 양이 적어 전해질막을 충분히 수화시키지 못하였으며, 가습기의 온도가 90 ℃ 인 경우에는 너무 많은 양의 물이 cathode에 공급이 되어 물이 전극내의 기공을 막는 홍수(flooding) 현상이 발생하여 높은 전류밀도 영역에서 급격하게 성능이 감소하는 현상을 보이고 있다.

Fig. 2는 단위전지에서 시간에 따른 전해질 저항의 변화를 도시한 그림이다. 교류 임피던스 측정시 반원의 그림이 나타나게 되는데(Nyquist plot) 이때 높은 주파수 영역에서 real part와 반원이 만나는 지점을 일반적으로 전해질 저항이라고 한다. 이 전해질 저항에는 단위전지 내에서 발생하는 내부저항과 도선 등의 저항이 포함될 수 있지만 그 값은 전해질 저항에 비해 대체적으로 매우 작아 무시할 수 있으며 모든 조건을 동일하게 할

경우 이 값으로부터 전해질 저항을 비교할 수 있다. Fig. 2를 보면 모든 경우에 있어서 시간에 따라 전해질 저항이 감소하는 경향이 나타나는데 anode로부터 공급되는 메탄올 수용액 중의 물이 전해질막을 통과함으로써 전해질 막을 수화시키고 따라서 전해질 저항이 감소하게 되기 때문이다. 전해질 저항은 cathode로 공급되는 기체의 습도에 따라 큰 차이를 보이는데 기체의 가습정도가 높을수록 그리고 cell의 온도가 높을수록 전해질 저항이 감소함을 알수 있다.

전해질막 내에서 물의 diffusion coefficient는 온도에 영향을 받는데 온도가 높을수록 큰 값을 가진다[6]. 따라서 단위전지 온도가 30 ℃ 보다 80 ℃ 일 때 전해질 저항이 빨리 정상상태에 도달할 것이라고 예상을 했으나 측정범위 내에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 무가습 운전시 보다 가습운전을 하였을 경우 전해질 저항이 크게 감소하였고 가습기의 온도가 30 ℃보다 65 ℃일 때 낮은 전해질 저항을 보였고 빠르게 정상상태에 도달하였다.

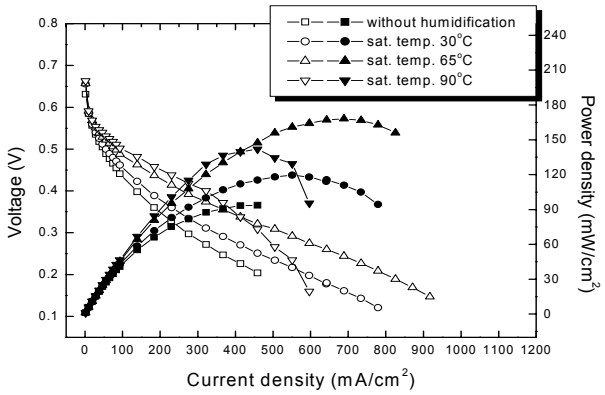

Fig. 1. Performance of single cells at various saturator temperature (cell temperature = 80 ℃, oxygen = 400 sccm.

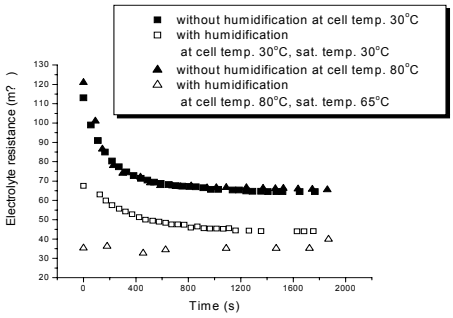

Fig. 2. Change in electrolyte resistance as a function of humidification conditions.

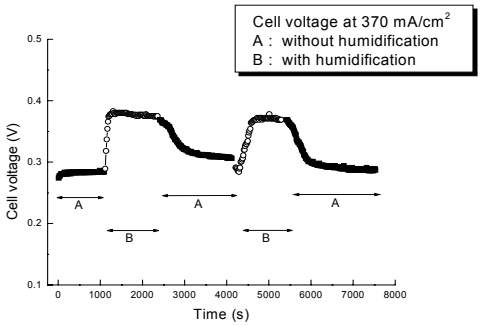

Fig. 3. Change in cell voltage upon varying humidity of cathode gas at a constant current density of 370 mA/cm^2.

Fig. 3은 일정한 전류밀도를 단위전지에 인가시키고 산소를 무가습, 가습 상태를 반복하면서 전압를 측정한 실험 결과이다. 처음 무가습 운전을 한 경우 초반에 약간 증가하다가 곧 일정한 전압을 갖는다. 전해질막이 완전히 건조되어 있을 경우에는 Nafion의 이온 전도도가 매우 낮기 때문에 거의 성능을 나타내지 않다가 일정 시간이 지나서 anode의 물로 인하여 전해질 막이 수화되면 전지의 성능이 나타나게 된다. 따라서 초반에 전압이 급격히 증가하는 현상이 발생하게 된다. 무가습운전후에 운전을 하면 전압이 급격하게 증가하고 곧 일정한 값을 유지한다. 그러나 다시 무가습 운전을 하면 전압은 서서히 감소한다.

Gottesfeld 등[2]에 의하면 water drag coefficient는 전지에 인가되는 전류밀도에 영향을 받는데 전류밀도가 증가하면 water drag coefficient가 증가한다고 보고하였다. 높은 전류밀도 영역에서는 anode에서 cathode로 이동하는 물의 양이 낮은 전류밀도 영역에서보다 많아지고, cathode에서의 물의 생산량 또한 증가한다. 따라서 전류밀도가 증가할수록 cathode 쪽의 전해질 저항이 감소하는 현상을 보인다[7]. 즉 cathode 쪽의 전해질의 수화정도가 단위전지 성능에 큰 영향을 미치게 된다.

외부가습기를 사용하지 않고 전해질 저항을 감소시키기 위해서는 내부에서 생성되는 물을 이용하여야 한다. 즉 anode에서 crossover되는 물과 반응의 생성물인 물을 배출시키지 않고 전해질 막을 수화시키는데 이용을 하여야 하는데 이는 촉매층의 구조변화와 친수성등을 변화시킴으로써 달성할 수 있을 것으로 예상된다.

결론

무가습 연료전지를 개발하기 위한 예비실험으로서 먼저, cathode 기체의 가습에 따른 직접메탄올 연료전지의 성능변화를 살펴보았다. 실험결과 cathode에 공급되는 기체 (산소)의 가습 정도에 따라 전지의 성능이 큰 차이를 나타냈으며, 최적 가습량이 존재함을 알 수 있었다. 즉, 셀 온도를 80℃로 하는 경우 가습기의 온도가 65℃일 때 가장 높은 전지성능을 보였으며, 이보다 가습온도가 높으면 성능이 다시 감소하였다. 캐소드 기체의 가습량에 따른 전지성능 변화는 전해질과 전극에서의 이온전도도가 가습량에 큰 영향을 받기 때문이다. 즉, cathode의 무가습 조건에서는 MEA의 전해질 저항이 매우 높게 유지되는 반면에, 가습기체를 흘려주면 전해질 저항이 급격히 감소하였으며, 가습량이 많을수록 전해질 저항이 낮아졌다.

이상의 결과로부터, 메탄올 수용액을 연료로 사용하는 직접메탄올 연료전지에서도 cathode의 가습이 셀 성능에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 휴대용 전원으로 연료전지를 사용하기 위해서는 무가습 상태에서 운전하는 것이 유리하므로 무가습 조건에서도 높은 전지성능을 나타낼 수 있도록 MEA의 구조와 조성을 변화시키는 것이 필요하다.

참고문헌

1. Felix N. Buchi, and Supramaniam Srinivasan, *J. electrochem. Soc.*, 144(1997) 2767.
2. Xiaoming Ren, and Shimshon Gottesfeld, *J. electrochem. Soc.*, 148(2001) A87.
3. Masahiro Watanabe, Hiroyuki Uchida, and masaomi Emori, *J. Phys. Chem. B*, 102(1998) 3129.
4. 박세규, 공학석사 학위논문, 연세대학교 (2001)
5. 최경환, 이승재, 설용건, 이태희, *화학공학*, 34(1996) 171
6. Thomas A. Zewodzinski, Jr., Michal Neeman, Laurel O. Sillerud, and Shimshon Gottesfeld, *J. Phys. Chem.*, 95(1991) 6040
7. hiroyuki Uchida, Yohsuke Mizuno, and Masahiro Watanabe, *J. Electrochem. Soc.,* 149(2002) A682