

직접 메탄올 연료전지의 methanol crossover 방지를 위한 Pt-Ru복합 전해질 막 제조

정은하, 정두환*, 조성용*, 백동현*, 김혁년**신동열*, 김성현
고려대학교 화학공학과, 한국에너지기술연구원 신연료전지팀*, LG 화학기술연구원**

Pt-Ru composite membranes for reducing methanol crossover in direct methanol fuel cell

Eun Ha Juung, Doo Hwan Jung*, Sung Yung Cho*, Mun Suk Jun**
Dong Hyun Peck*, Dong Ryul Sin*, Sung Hun Kim
Department of Chemical Engineering, Korea University
Advanced Fuel Cell Research Team, KIER*
Fuel Cell Research Team, LG Chem, Ltd. Research Park**

1. 서론

연료극에서 메탄올이 직접 산화되는 직접 메탄올 연료전지(DMFC: Direct Methanol Fuel Cell)는 개질기를 갖는 타 연료전지에 비해 취급이 용이하고, 운전 온도가 낮으며, 장치가 간단하여 소형화 할 수 있다는 장점으로 인하여 휴대용 전원으로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행중이다. 간단한 전기 화학적 장치임에 불구하고 상용화가 어려운 이유는 연료극의 메탄올이 전해질로 사용되는 Nafion[®]막을 통해 수화된 메탄올 상태로 이동하여 공기극에서 직접 산화반응이 일어나기 때문에 mixed potential effect이 나타나며, 연료의 손실 및 산소의 환원 반응을 저해함으로써 전지의 성능을 저하시킨 하다는 것으로 알려져 있다[1]. 따라서 DMFC의 성능 향상을 위해서는 이러한 methanol crossover를 방지하는 연구가 필수적이다.

본 연구에서는 methanol crossover감소를 위해 Takenaka-Torikae법[2]을 응용한 환원-함침(I-R method)[3]제조 공정을 이용하여 Pt-Ru를 혼합하여 함침 농도변화에 따른 Pt-Ru복합 전해질 막을 제조하였다. 자체 제작된 메탄올 투과도 측정 장치를 이용하여 메탄올 투과도를 측정하였으며 frequency-response analyzer(Solartron SI 1260, Impedance/Gain-phase analyzer)와 potentiostat (Solartron SI 1287, Electrochemical interface)를 사용하여 4단자 법으로 수소이온 전도도를 측정하였고, 항온 항습조를 이용한 함수량과 TGA(Thermogravimetric analysis) Natzech model STA 409PC 분석을 통해서 Pt-Ru/Nafion[®]의 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

환원-함침 전 전해질 막으로는 DuPont사의 Nafion[®]115를 사용하였으며, 환원-함침에 사용된 시료는 Aldrich사의 Pt(NH₃)₄Cl₂와 Ru(NH₃)₄Cl₃ 혼합하여 사용하였다. Ru(NH₃)₄Cl₃는 Alfa사의 RuCl₃를 NH₄OH에 이온교환 시켜 제조하였다. Nafion[®]115는 전처리 과정으로 막의 유기물과 불순물 등을 제거하기 위하여 H₂O₂ 용액에 처리하였고, 이 막을 Na⁺ 형태로 바꾸기 위하여 0.5M NaCl 수용액에 1시간 가열 후 증류수에 6시간 이상 유지하였다. Pt(NH₃)₄Cl₂은 증류수에 녹이고 Ru(NH₃)₄Cl₃는 암모니아 수용액 상태로 사용하였다. Na⁺ 형태의 환원-함침 전 전해질 막을 혼합 함침수(Pt(NH₃)₄Cl₂ 30ml, Ru(NH₃)₄Cl₃ 30ml)60ml를 1시간동안 함침 하였다. 함침이 진행되는 동안 pH13인 NaBH₄ 환원제는 50°C로 예열하였다. 함침이 끝난 후에 혼합 함침수를 셀에서 완전히 제거 한 후 pH13인 NaBH₄ 환원제로 사용한 알칼리 용액에서 2시간 동안 환원시켰다. pH13을 보정

을 위해 NaOH 1M을 사용하였으며, 함침-환원단계가 끝난 후 Na^+ 형태의 막을 H^+ 로 바꾸기 위하여 1M H_2SO_4 에 1시간 동안 가열 후 증류수에 보관하였다. 복합전해질 막은 0.6mM, 1.2mM, 2mM, 4mM로 Pt-Ru 함침 농도를 변화하여 제조하였다. 제조 변수에 따른 함침량을 계산하기 위하여 ICP-MS(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) 분석을 통해 함침-환원후의 Pt-Ru량을 측정하여 함침 농도 변화에 따른 Pt-Ru loading을 계산하였다. Fig. 1 은 함침 농도 변화에 따른 함침량을 나타낸 것이다.

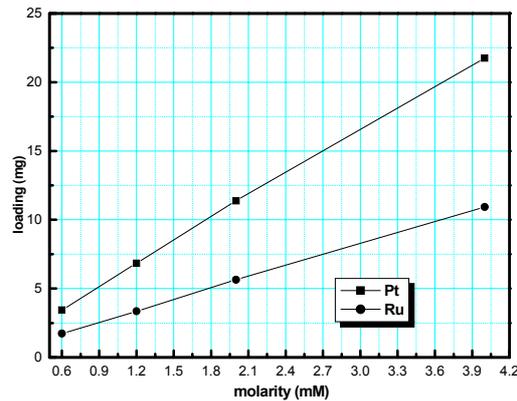


Fig. 1. 농도 변화에 따른 Pt-Ru 함침량

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 함침 농도 변화에 따른 Pt-Ru복합 전해질 막의 메탄올 투과도를 나타낸 것이다. 함침된 Pt-Ru의 농도가 증가할수록 메탄올 투과도는 2%, 11%, 15% 순으로 순수 Nafion[®]115 보다 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 Nafion[®]115 내에 첨가된 Pt-Ru 무기물이 메탄올이 투과할 수 있는 부분을 줄이는 것이라 보아진다. 전해질 막 사슬 말단에 붙어 있는 관능기들이 이온 결합체(ion cluster)를 형성하여 이 부분에서 주로 메탄올 투과가 일어나는데 이것으로 보아 Nafion[®]115에 무기물을 첨가시키면 고분자 내의 친화성을 저하시켜 이온 결합체 형성을 방해하고 이온 결합체 크기를 작게 하므로 메탄올이 수화되는 양을 감소시킨다고 볼 수 있다.

Fig. 3은 함침 농도 변화에 따른 Pt-Ru복합 전해질 막의 수소이온 전도도를 나타낸 것이다. Nafion[®]115내에 함침된 Pt-Ru의 농도가 증가할수록 수소이온 전도도는 감소하는 것을 볼 수 있다. 고분자 전해질에서 수소이온전도 주 요인은 이온 결합체 크기와 고분자 사슬의 움직임(mobility), 고분자 내에 존재하는 자유부피(free volume)와 관계가 있다. 수소이온 전도도가 감소하는 것은 무기물 Pt-Ru의 첨가 양이 증가될수록 수소이온전도가 일어나는 부분에 Pt-Ru가 존재하여 수소이온의 이동의 매개체인 이온결합체의 크기와 고분자 사슬 움직임(mobility)에 장벽(barrier)이 되어 순수한 Nafion[®] 115보다 수소이온 전도도가 감소하게 되는 것으로 보여진다.

Fig. 4는 함침 농도 변화에 따른 함수량을 나타낸 것이다. 함수량은 Nafion[®]115에 함침된 Pt-Ru 함침량이 증가 할 수록 함수율이 감소한다. 이는 무기물이 첨가되는 양이 증가할수록 고분자내의 수분을 지닐 수 있는 부분이 줄어들거나 움직임이 일어날 수 있는 공간이 적어진 것으로 보여진다. 무기물이 첨가되어 고분자내의 친화성을 저하 시켜 이온 결합체 형성을 방해하고 이온 결합체 크기를 작게 하고 고분자 내에 존재하는 자유부피(free volume)의 감소로 인하여 순수 Nafion[®]115보다 함수율이 감소하게 된다고 보아진다.

Fig. 5는 질소분위기에서 승온 속도 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 700°C 까지 분석 한 결과이다. 함침 농도가 증가함에 따라 열 안정성은 감소함을 보인다. 초기 $75\sim 250^{\circ}\text{C}$ 에서 5%의 무게 감소는 Nafion[®] 115내 물리·기계적으로 흡착된 물이 탈착되는 구간이며 $250\sim 400^{\circ}\text{C}$ 에서 10%의 무게 감소는 말단기의 SO_3^- 의 분해, 400°C 이상에서는 고분자 결가지, 고분자 주쇄가 분해되는 구간이고 600°C 이상에서 다 분해가 된다.[4] 350°C 이상에서부터 Nafion[®] 115과 복합 전해질 막의 차가 나타나고 있다. 일반적으로 고분자 혼합물의 열적 성질은 혼합되는 물질간의 친화성이 좋아서 상호작용이 일어날 때 우수한 열적 성질을 나타낸다. 무기물 첨가로 인해 함침량이 증가할수록 열적 성질은 저하된다. 첨가되는 무기물 Pt-Ru 양이 증가할수록 고분자내의 친화성을 저하 시켜 이온 결합체 상호간의 정전기적 인력 변화가 생겨 열적 성질이 저하된다고 볼 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 환원-함침법(I-R method)]을 이용하여 Nafion[®] 115 내에 Pt-Ru를 혼합하여 함침 농도변화에 따른 직접 메탄올 연료전지용 Pt-Ru복합 전해질 막을 제조하였다. 메탄올 투과도는 Nafion[®] 115 내에 Pt-Ru 함침 농도가 증가함에 따라 메탄올 투과도는 감소하였다. 4단자 법으로 측정된 수소이온 전도도는 Nafion[®] 115 내에 함침 농도증가에 따라 수소이온 전도도는 감소하였다. 함수량과 열적 성질은 함침량 증가에 따라서 감소함을 보였다. methanol crossover 감소는 메탄올 투과도 직접적 관련이 있지만 이러한 투과도를 줄이는 요인이 함수량 및 TGA분석을 통해 알 수 있듯이 이온 결합체의 크기 및 고분자 상호간 친화성 저하 등으로 감소하여 methanol crossover를 줄일 수는 있으나 수소이온 전도도는 감소하게 되므로 직접메탄올 연료전지 전해질 막으로 적용 시에는 최적의 조건을 찾는 것이 중요할 것이며, 이온전도도의 영향을 고려하여 methanol crossover 감소 연구를 진행해야 될 것이다.

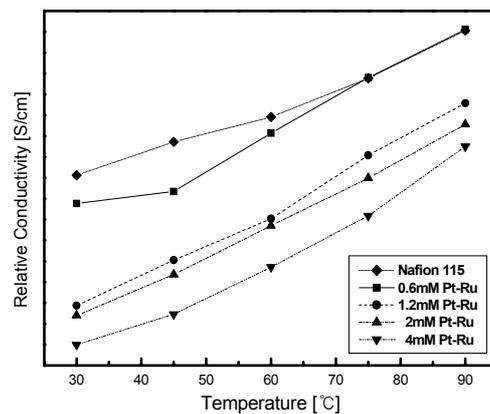
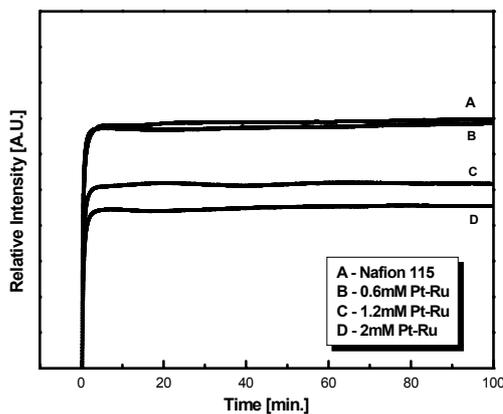


Fig. 2 함침 농도변화에 따른 메탄올 투과도 (왼쪽)

Fig. 3. 함침 농도 변화에 따른 수소이온 전도도 (오른쪽)

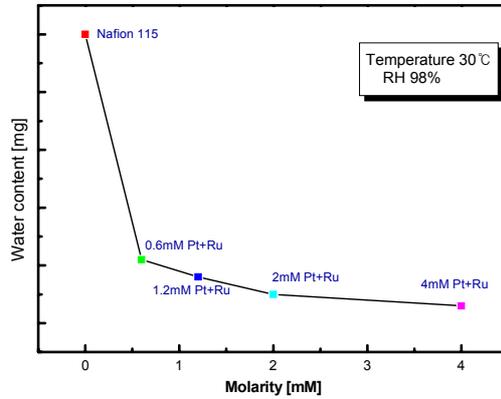


Fig. 4 함침 농도변화에 따른 함수량

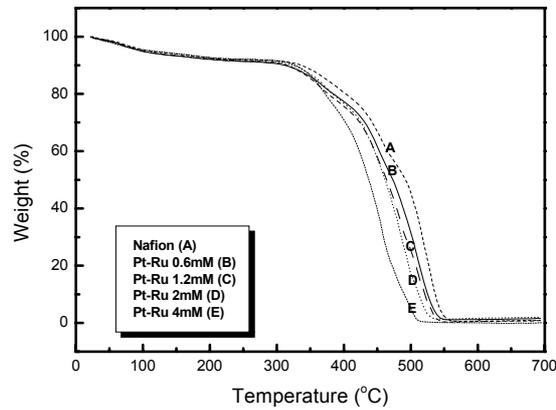


Fig. 5 함침 농도변화에 따른 TGA 곡선

5. 참고 문헌

- [1] Thomas A. Zawodzinski, Jr., Charles Derouin, Susan Radzinski, Ruth
- [2] Takenaka, H. and Torikai, E Japan Patent 5,538,934(1980)
- [3] Raymond Liu, J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No.1, January
- [4] S. R. Samms et. al, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 5, May 1996