

직접 메탄올 연료전지용 무기 합성막의 제조

최우진, 김도영, 이태희
연세대학교 화학공학과

Fabrication of inorganic composite membranes for direct methanol fuel cells

W.J. Choi, D.Y. Kim and T.H. Lee
Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University

서론

최근의 직접 메탄올 연료전지(DMFC)는 작은 질량과 부피 등의 장점들로 다른 연료전지와 비교하여 휴대폰, PDA, 노트북 등과 같은 휴대용 이동 전원으로의 개발연구가 활발히 이루어지고 있다. 또한 메탄올을 액상으로 직접 사용하기 때문에 수소 개질장치가 따로 필요 없으며, 고체 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)와 비교하여 단위 부피당 에너지 밀도가 높고 요즘과 같이 환경오염에 민감한 부분에서는 거의 친환경적이다. DMFC가 이러한 좋은 조건을 가지고 있으면서도 상용화가 아직 안되고 있는 여러 이유 중에 가장 큰 문제는 메탄올의 cross-over 때문이다. 이것은 연료극(anode)에서 메탄올이 전부 산화되지 못하고 수화된 상태로 고분자 전해질 막을 투과하여 공기극(cathode)으로 넘어가는 현상이다. Cathode에서는 환원반응만 일어나야하는데 메탄올이 넘어와서 Pt와 반응하게 된다. 따라서 cathode에서의 전위를 감소시키고 산소의 환원반응을 방해함으로써 DMFC의 성능 저하에 가장 큰 원인이 되고 있다. 이러한 cross-over 방지를 위하여 새로운 고분자 전해질 막의 제조와 개질, 전극, 촉매, MEA에서의 많은 연구들이 활발히 이루어지고 있다. 그 중에서도 전해질 막의 기술이 이러한 문제점을 풀 수 있는 가장 근접한 연구로 주목받고 있다. 새로운 고분자막의 개발, sputtering방법으로의 박막기술, sol-gel을 이용한 막의 개질 등의 많은 membrane 기술 중에 본 실험에서는 recast법을 이용하여 합성막을 제조하였다. 메탄올의 투과도를 낮추기 위해서 SiO₂, TiO₂, zeolite powder로 recasting하였다. zeolite는 높은 선택도를 가지고 투과계수가 우수하며 기계적, 열적, 화학적으로 매우 안정성이 있는 물질이다. 이러한 powder합성된 recast 막들은 높은 온도(110°C)에서 운전이 가능할 뿐만 아니라 water uptake 에서도 장점을 가지고 있어서 메탄올 cross-over 방지 효과를 얻을 수 있다. 고온의 운전에서 무기 충전물의 water uptake 성질과 막의 전도도의 향상, 메탄올의 투과도를 줄이는 것이 본 실험의 목표이다.

실험

1. 전극의 제조

Anode는 Vulcan XC-72에 60wt.% Pt-Ru(40wt.% Pt, 20wt.% Ru)의 금속촉매가 담지된 상업용 촉매(E-tek)에 Nafion solution(5wt.%, Aldrich Chemical Co., Inc.)과 Isopropyl alcohol(IPA)을 균일하게 섞는다. 그 후에 스프레이법을 이용하여 발수 처리된 Carbon

Paper위에 고르게 분산시켜 촉매층을 제조하였다. 이때, 촉매량은 $4\text{mg}/\text{cm}^2$ 가 되도록 하였다. Cathode는 Pt/C(60wt.%, E-tek)촉매를 이용하여 anode와 동일한 방법으로 촉매층을 제조하였다.

2. 막의 제조

본 연구의 합성 막 제조에 적용한 recast법은 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)에서의 Stonehart 와 Watanabe 등이 실험한 절차와 거의 유사하다. Nafion solution(20wt.%, Dupont Co., Inc.) 용액에 적당량의 inorganic powder를 넣어 초음파 분산기에서 30분간 분산시킨다. 이 용액을 Petri dish에 넣고 80°C 오븐에서 15분간 recasting 한다. Petri dish에서 recast된 합성 막은 증류수를 넣어서 빼내고 15h동안 상온에 건조시킨다. 이 건조된 막의 두께는 $150\mu\text{m}$ 로 하였다.

3. 막/전극 어셈블리(MEA)의 제조

위에서 만든 막의 의 양쪽에 anode와 cathode를 놓고 hot pressing하여 어셈블리를 만들었다. 여기서 막/전극 어셈블리는 반응면적을 제외한 부분을 테프론 개스킷으로 덮었으며, 흑연블록 및 전류 집전체를 양쪽에 차례로 놓고 고정시켰다. 위의 실험방법을 아래의 Fig. 1에 간략하게 나타내었다.

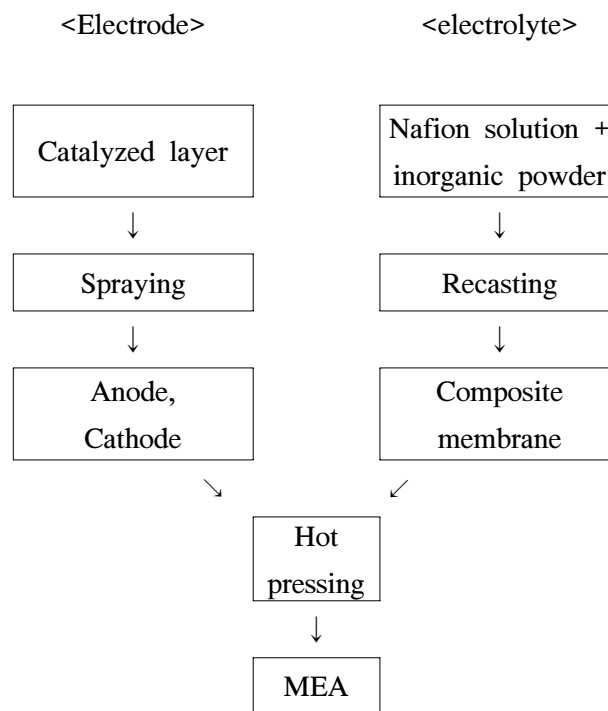


Fig. 1. Flow diagram for the preparation of MEA

결과

본 실험의 가장 중요한 목표는 고온($T > 100^\circ\text{C}$)에서 막의 탈수현상에 의한 어떠한 성능

저하 없이 운전이 가능하냐는 것이다. Fig. 2. 에서 보듯이 cell temperature가 110°C에서 성능이 제일 높음으로서 고온에서 문제없이 운전할 수 있음을 알 수 있다. Fig. 3. 에서는 실험에 쓰인 세가지(zeolite, SiO₂, TiO₂)의 inorganic powder로 recast한 막의 성능을 비교하였다. 여기서 zeolite 합성막에서 가장 좋은 성능을 나타내었고 나머지 둘은 별 차이가 없음을 알 수 있다.

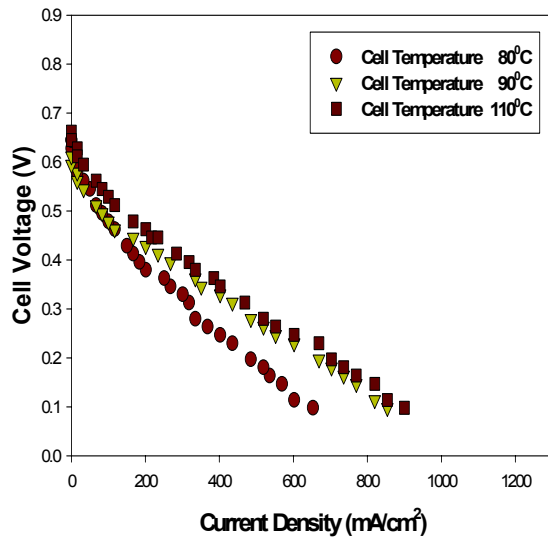


Fig. 2. Influence of the operation temperature

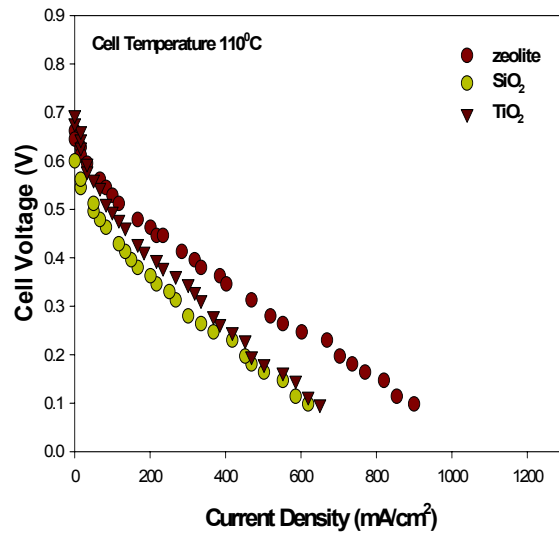


Fig. 3. Comparison of cell performance

투과도 측정

빛의 굴절을 측정하는 refractive index(RI) detector 가 쓰였다. 여기서 측정된 시그널은 아래의 식에 대입하여 메탄올 투과도를 계산하였다.

$$p = \frac{dC_B}{dt} \frac{V_B}{C_A} \frac{L}{A}$$

where, C : methanol concentration

A : membrane area

L : membrane thickness in wetted state

Table. 1.에서 보듯이 Nafion 막과 비교하여 모든 합성막들은 투과도를 떨어뜨렸음을 알 수 있다. 위 성능곡선에서 볼 수 있듯이 투과도가 가장 낮은 zeolite recast membrane에서 가장 좋은 성능을 보였다. 이는 세공구조의 zeolite powder가 메탄올의 투과를 막아주는 역할을 하여 메탄올의 cross-over를 어느 정도 방지해 주는 것으로 판단된다.

Table 1. Effect of recasting membrane on methanol permeability

sample	thickness (wetted, mm)	slope	permeability (cm ² /sec)
Nafion 117	0.208	0.12216	2.50761E-06
zeolite 1	0.178	0.01605	2.81944E-07
zeolite 2	0.178	0.01501	2.63675E-07
zeolite 3	0.178	0.01415	2.48567E-07
SiO ₂	0.178	0.01568	2.75444E-07
TiO ₂	0.178	0.01557	2.73512E-07

감사의 글

이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음
(KRF-2002-A1008-2002-005-E00030)

참고문헌

1. P.L. Antonucci, A.S. Arico, P. Creti, E. Ramunni, V. Antonucci : Solid State Ionics 125, 431-437 (1999)
2. P. Dimitrova, K.A. Friedrich, U. Stimming, B. vogn : Solide State Ionics 150, 115-122 (2002)
3. S.P. Nunes, B. Ruffmann, E. Rikowski, S. Vetter, K. Richau : Journal of Membrane Science 5233, 1-11 (2002)
4. Joongpyo Shim, Heung Yong Ha, Seong-Ahn Hong, In-Hwan Oh : Journal of Power Sources 109, 412-417 (2002)
5. Gi Ho Hwang, Won Il Cho, Byung Won Cho, Sungryul Yoon, Heung Yong Ha, In-Hwan Oh and Kwang-Bum Kim : Journal of the Korean Electrochemical Society Vol. 5, No. 2, 68-73 (2002)