

MEA 제조 방법에 따른 직접 메탄올 연료전지의 성능저하 현상 평가

조윤환, 조용훈, 박현서, 원호연, 성영은*

Effect of MEA fabrication on the performance degradation of DMFC

Yoon-Hwan Cho, Yong-Hun Cho, Hyun-Seo Park, Ho Youn Won, Yung-Eun Sung

Abstract Catalyst coated membrane (CCM) type and catalyst coated substrate (CCS) type of membrane electrode assembly (MEA) were manufactured and evaluated their performance. Degradation test were conducted to find the difference of long term stability in two types of MEA and the factor for performance degradation problem occurred. Performance degradation test of single cell in two different types of MEA were carried out when current density was 200 mA/cm². The degradation test had proceeded for 230 hours and performance degradation was checked by I-V curve and impedance measurement at regular intervals. Also, MEA before/after operation and changes of catalyst layer were characterized by SEM, TEM, and XRD. Maximum power density of CCM type was higher than that of CCS type. Meanwhile, an increase of particle size of catalyst and an increase of impedance resistance after long term operation were observed. In the case of using CCM type MEA, the performance was deteriorated 38% of initial performance. In the case of using CCS type MEA, the performance was deteriorated 43% of initial performance. In consideration of difference of initial performance, performance of CCM type is higher than that of CCS type but both types had similar problems during degradation test.

Key words Direct methanol fuel cell(직접 메탄올 연료전지), Membrane electrode assembly(막 전극 집합체), Catalyst coated membrane type(CCM 형태), Catalyst coated substrate type(CCS 형태), Performance degradation(성능저하)

* 서울대학교 화학생명공학부
 ■E-mail : ysung@snu.ac.kr ■Tel : (02)880-1889 ■Fax : (02)880-9123

1. 서론

친환경적이며 높은 효율을 지니고 있는 연료 전지는 21세기 에너지 문제의 해결책으로 주목받고 있다. 낮은 온도에서 작동하는 연료전지 시스템 중 직접 메탄올 연료전지(DMFC)는 연료의 수송과 저장, 작은 시스템 부피 등의 장점을 지니고 있다. 이런 특징들로 인하여 휴대폰과 같은 작은 크기의 기기로의 적용이 가능하며, 자동차의 전원으로의 사용도 가능하다. 그러나

위와 같은 장점에도 불구하고, 1990년대 초반 처음 개발된 DMFC는 연료극에서의 느린 메탄올 산화 반응, 메탄올 크로스오버에 의한 성능 감소 등의 문제와 함께 장기 운전 시 성능 감소라는 문제점으로 인하여 상용화에 어려움이 있다.¹⁻³⁾

연료전지가 상용화되기 위해서는 고성능의 조건하에서 장시간의 수명을 필요로 한다. 그러나 DMFC는 많은 성능 저해 요소들의 영향으로 성능을 유지하기 어렵다. 저해 요소로는 작동 중 촉매의 sintering 현상, 촉매 활성의 저하, 중간 부산물에

의한 촉매의 피독, 고분자 전해질 막의 퇴화, 기체 확산층(GDL)의 성능 저하 등이 있다.⁴⁻⁶⁾

장기 운전 시 성능 감소에 대한 분석을 하기 위하여 M. K. Jeon은 전류밀도가 100, 150, 200mA/cm²인 경우의 DMFC 안정성을 평가하였다. 145시간동안 수행한 결과 각 전류밀도에서 초기 운전 값의 93.9, 79.9, 55.1%의 성능을 나타냈으며, 연료극의 PtRu의 크기 증가와 Ru가 녹는 현상이 관찰되었으며, membrane의 무게가 증가되는 현상을 확인하였다.⁷⁾ W. Chen은 500시간에 걸쳐 70mA/cm²의 전류밀도에서 DMFC의 안정성 평가를 하여, 촉매 입자 크기의 변화를 관찰하였으며, CO stripping과 hydrogen desorption test를 통하여 ECA의 변화를 측정하였으며, EDX를 통하여 Ru의 크로스오버를 확인했다.⁸⁾ H. Kim의 경우 EIS와 physicochemical investigation을 통하여 DMFC의 성능저하에 대하여 측정하였다. 1000시간에 걸쳐 160mA/cm²의 전류밀도에서 평가한 후 임피던스를 측정할 결과, 공기극에서의 성능저하가 보다 심각하게 나타났다.⁹⁾ 반면에 S. C. Thomas의 실험 결과 2000시간의 운전에도 불구하고 큰 성능 변화가 없었으며, S. D. Knight te의 실험에서도 200mA/cm²의 전류밀도에서 2000시간의 운전에도 불구하고 13μV/h의 성능 감소만을 나타내었다.^{10,11)}

본 연구에서는 catalyst coated substrate(CCS) 형태와 catalyst coated membrane(CCM) 형태의 MEA를 제조하여 각각의 성능과 특성을 파악하고자 하며 다른 방법으로 제조된 MEA의 성능 저하 현상을 형상 분석과 전기화학적 분석을 통하여 장기 운전 시 발생하는 문제점과 이에 대한 원인에 대해 규명해보고자 한다.

2. Experimental

2.1 MEA fabrication

MEA에서 프로톤 교환을 위한 고분자 전해질 막으로는 상용으로 시판되고 있는 DuPont사의 Nafion 115를 전처리 과정을 거친 후 사용하였다. 전처리 과정은 먼저 전해질 막을 5wt%의 과산화수소 용액으로 80℃에서 1시간 동안 세척하여 전해질 막 표면의 유기 물질을 제거한다. 이후 증류수로 80℃에서 1시간동안 세척한 후, 80℃에서 0.5M 황산 용액으로 1시간 동안

처리하여 전해질 막에 존재하는 SO₃⁻의 Na⁺을 H⁺로 치환시킨다. 마지막으로 전해질 막에 잔존해 있는 황산을 제거하기 위해 80℃의 증류수로 세척한 후, 증류수 속에서 보관하여 사용하였다.

연료극 촉매로는 Pt-Ru black(Johnson Matthey Co.)을, 공기극 촉매로는 Pt black(Johnson Matthey Co.)을 사용하였으며, ionomer로는 5% Nafion solution을 사용하였다.

각 전극을 제조하기 위하여 증류수와 IPA로 구성된 용매에 일정한 무게 비율의 촉매와 ionomer를 섞어 촉매 잉크를 제조하였으며, 촉매 잉크의 고분산을 위해 초음파 처리를 하였다.

CCS 형태의 MEA를 제조하기 위하여 촉매 잉크를 기체 확산층(ELAT, E-TEK)에 분사하고, 그 위에 IPA에 희석시킨 ionomer를 추가로 도포하여 연료극과 공기극 촉매층을 각각 제조하였다. 촉매량은 연료극의 경우 3.5mg/cm², 공기극의 경우 2.8mg/cm²이 되도록 하였다. 제조한 연료극과 공기극을 고분자 전해질 막을 사이에 두고 양쪽에 맞대어 130℃에서 3분 동안 70atm의 조건에서 가열압착하였다.

CCM 형태의 MEA를 제조하기 위해서 촉매 잉크를 전해질 막 위에 스프레이 건을 사용하여 분사하였다. 이 때 촉매 잉크의 용매를 효과적으로 증발시키고, 용매에 의한 전해질 막의 팽창 현상을 막기 위해 50℃의 핫플레이트 위에서 분사하였다.

2.2 단위전지 성능평가

제조된 MEA를 단위전지에 장착하고 운전하여 성능을 측정하였다. 단위전지는 MEA와 graphite plate, 알루미늄 재질의 end plate로 구성되어 있다. MEA와 graphite plate사이에는 테플론 재질의 개스킷이 있고, graphite plate에는 수평방향으로 평행한 유로가 형성되어 있다. 유로의 면적은 5cm²이다.

연료전지 평가 시스템(WFTS, Wonatech)을 통하여 전류를 제어하여 연료전지의 성능을 평가하였으며, 연료극과 공기극에 주입되는 연료의 유량, 연료전지의 온도를 제어하였다.

연료전지의 성능저하 현상에 대한 측정을 위하여, 75℃에서 연료극에 1.5M의 메탄올 용액을 5cc/min으로 흘려주었으며, 공기극에 100sccm의 기습하지 않은 산소를 주입하였다. 연료전지 평가 시스템을 통하여 200mA/cm²의 일정 전류밀도에서 시간에 따른 전압의 변화를 관찰하였다. 시간에 따른 연료전지 성능감소를 확인하기 위해 일정 시간마다 IV curve를 측정하였다.

성능저하 평가 후에 촉매층 및 MEA의 변화를 확인하기 위해서 XRD(X-ray diffraction)와 SEM(scanning electron microscope)의 그리고 TEM(transmission electron microscope)분석을 수행하였다.

3. 결과

3.1 MEA 제조 방법에 따른 성능평가

MEA는 연료전지 성능에 중요한 영향을 주는 요소로 Fig. 1은 MEA 제조 방법에 따른 성능을 보여준다. 성능평가 결과, CCM 형태의 경우 최대 전력밀도가 $208\text{mW}/\text{cm}^2$ 에 도달하였으며, 이 성능은 CCS 형태의 최대 전력밀도 ($166\text{mW}/\text{cm}^2$)에 비하여 뛰어난 결과이다. 이와 같은 결과는 전해질 막과 촉매층 사이의 접촉 저항 감소와 가열압착 시 생기는 기체 확산층의 변형을 받지 않음으로서 생기는 것으로 예상된다. 또한 ohmic polarization 영역에서 전압이 CCS 형태보다 천천히 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이는 이온전도도와 전기전도도가 CCS 형태에 비하여 향상되었음을 보여준다.¹²⁾

3.2 단위전지 성능저하 현상 평가

장기 성능은 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도의 상황에서 전압의 변화를 살펴보았다. Fig. 2 (a)와 (b)에서 보듯이 두 가지 형태의 MEA는 모두 전압이 시간에 따라 감소하고 있다. 230시간을

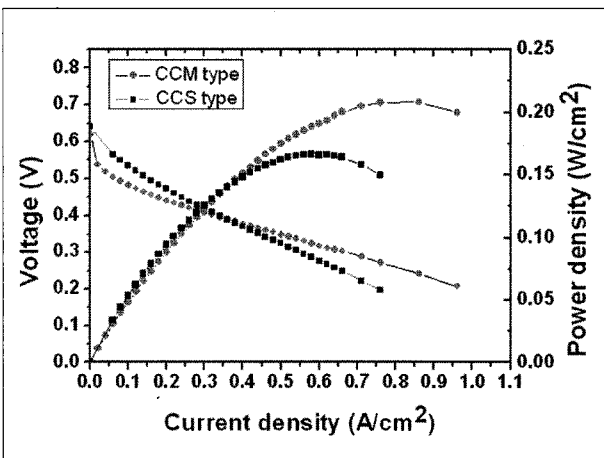


Fig. 1 Effect of MEA fabrication on the performance of DMFC

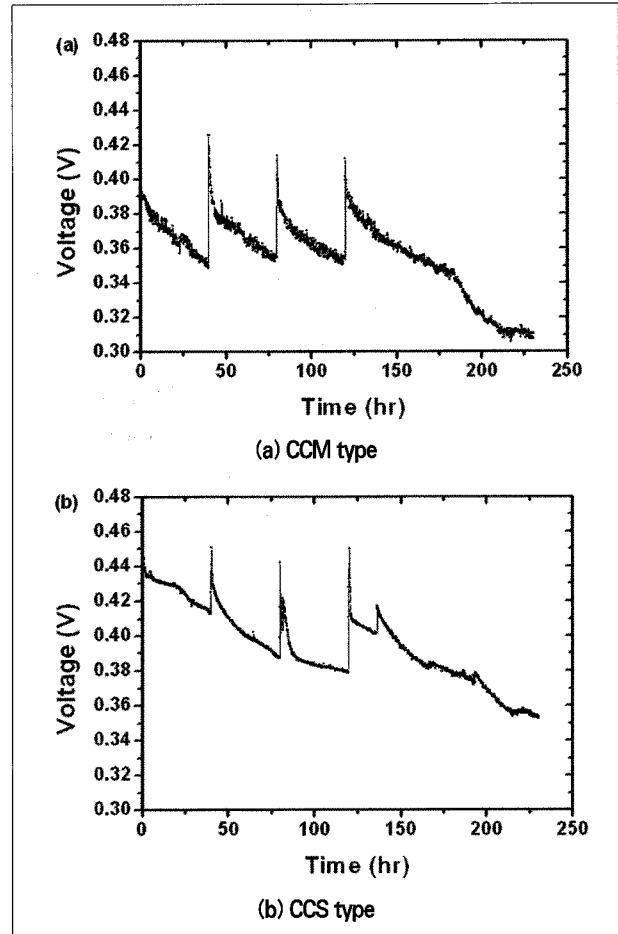


Fig. 2 Performance of degradation test

운전하였을 때, CCM 형태의 경우 성능이 398mV 에서 308mV 로 초기성능 대비 약 23% 감소하였으며, CCS 형태의 경우 성능은 451mV 에서 353mV 로 22%의 유사한 성능 감소를 나타냈다. 실험 중간에 시간에 따른 성능 감소의 추세에 대하여 알아보기 위해 IV curve를 측정하였다.

Fig. 3 (a)와 (b)의 시간에 따른 IV curve 곡선을 살펴보면, CCM 형태의 경우 운전 초기 40시간에 약 21%의 급격한 성능 감소가 나타났으며, 230시간 후의 성능은 초기 성능에 비하여 38%의 감소를 나타냈다. 반면에, CCS 형태의 경우 초기 40시간 동안의 최대 전력 밀도 감소는 12%였으며, 230시간 후 43%의 성능 감소가 나타났다.

Fig. 4는 성능저하 평가 시간에 따른 연료전지의 임피던스 측정 결과이다. 두 형태의 MEA 모두 시간에 따라 plot의 semi circle 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다. 고주파수 영역에서 측정되는 전해질 막의 저항은 시간에 따라 크게 변하지 않으며,

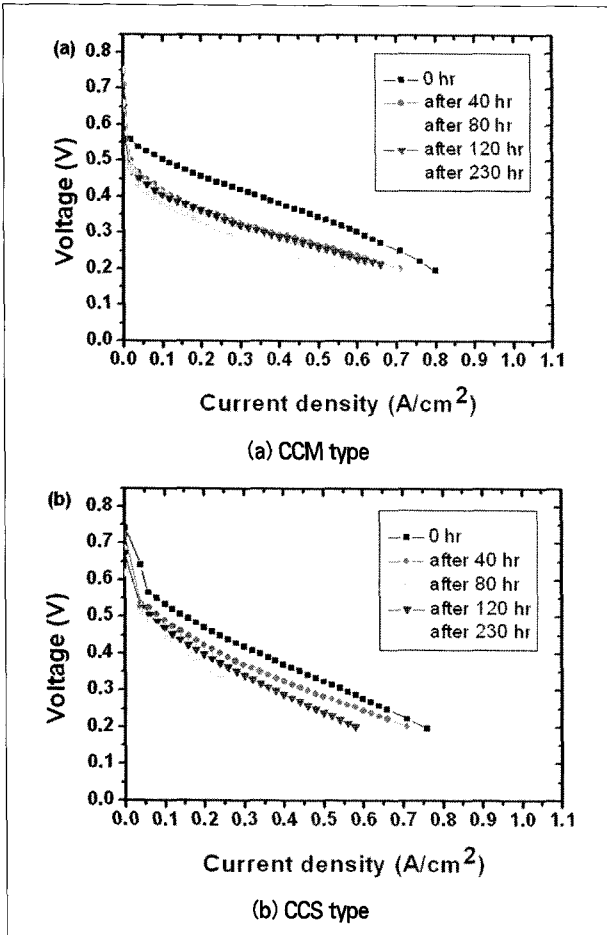


Fig. 3 Performance measurement during degradation test

운전 시간에 따른 plot의 모양도 유사하게 나타나지만, 저주파 수 영역의 charge transfer resistance는 측정 시간에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있다.¹³⁻¹⁵⁾

CCM 형태와 CCS 형태의 임피던스 측정 결과를 비교해 보면, CCM 형태의 경우 운전 후 120시간까지의 semi circle의 크기는 유사하였으며, 성능 감소가 두드러진 230시간의 경우 semi circle의 크기가 크게 증가하였다. 반면에, CCS 형태는 운전 시간의 증가에 따라 semi circle의 크기가 조금씩 커졌으며, CCM 형태에 비하여 semi circle의 크기가 크게 나타난다. 운전 초기부터 semi circle 크기 차이의 원인은 CCM 형태와 CCS 형태의 MEA 제조방법에 따른 특징으로 예상할 수 있다.

운전 전후의 촉매 입자의 변화를 측정하기 위하여 XRD 분석을 하였다. Fig. 5의 (a)와 (b)는 연료극과 공기극의 운전 전과 후의 XRD 측정 결과이다. XRD 측정은 운전 전과 후의 결과와 비교하기 위하여 230시간에 걸친 운전 후의 MEA, 그리

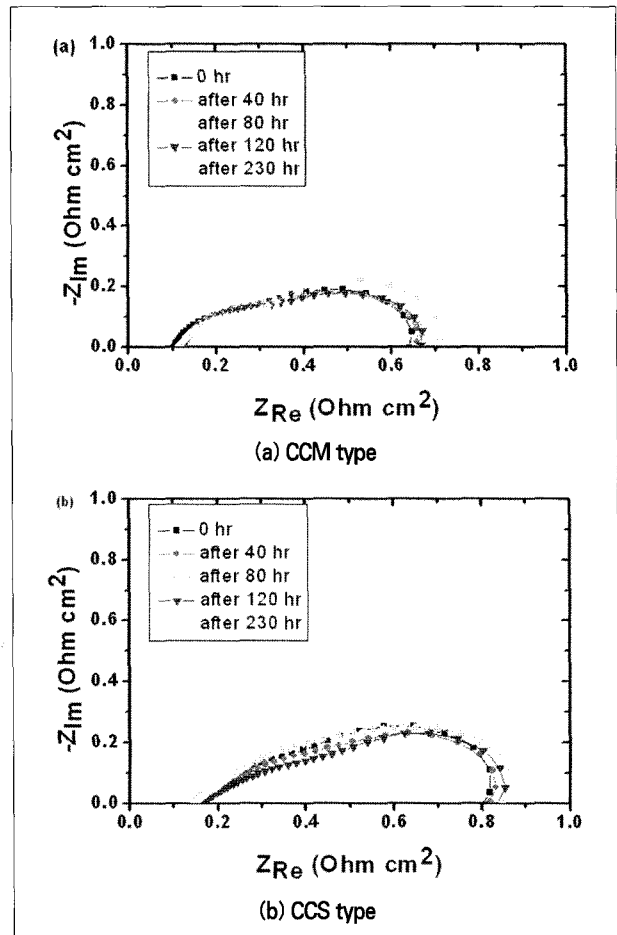


Fig. 4 Time dependence of impedance spectroscopy

고 Pt black과 PtRu black powder에 관하여 측정을 수행하였다.

연료극의 경우 PtRu powder는 40.42° 부근에서 나타났으며, 운전 후 CCM 형태의 연료극에서는 40.21°에서, CCS 형태의 경우 40.41°에서 나타났으며, PtRu black peak과 비교하면 peak이 이동하는 것을 볼 수 있다. 공기극의 경우, 측정 결과 Pt black powder의 Pt(111) peak은 39.74°에서 나타났으며, 230시간의 운전 후 CCM 형태의 공기극에서는 39.99°에서, CCS 형태의 공기극은 40.20°에서 peak이 나타났다.

Nafion 전해질의 영향을 받을 수 있으므로, 촉매의 평균 입자 크기는 Pt(220) peak을 선택하여 Scherrer 식에 의해 계산하였다.

Table 1은 Pt(220)를 기초로 한 평균 입자 크기를 보여준다. 연료극과 공기극 촉매의 평균 입자 크기가 운전 시간에 따라 증가했음을 알 수 있다.¹⁶⁾

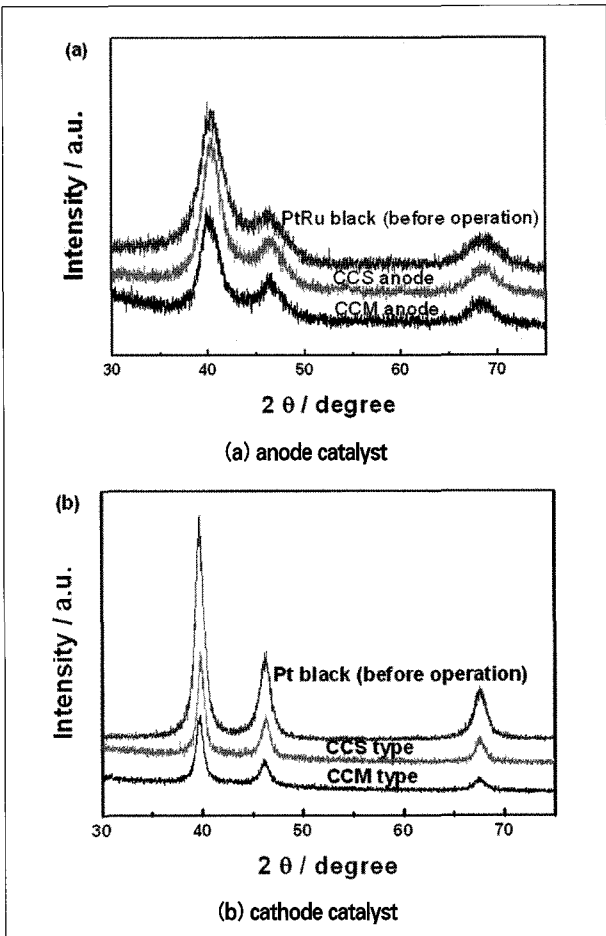


Fig. 5 XRD patterns

Table 1. Mean particle size evaluated from XRD

Cathode sample	Mean particle size (nm)	Anode sample	Mean particle size (nm)
Pt black	6.341	PtRu black	2.458
230 hr operation CCM type	7.759	230 hr operation CCM type	2.856
230 hr operation CCS type	7.841	230 hr operation CCS type	3.232

Fig. 6는 운전 전의 공기극 촉매인 Pt black과 230시간의 운전 후 CCM 형태와 CCS 형태의 전극에서 얻은 촉매의 HR-TEM image이다. Fig. 6을 통하여 두 형태의 MEA 모두 촉매 입자의 크기가 커졌음을 관찰할 수 있으며, 촉매가 뭉치는 현상이 일어났음을 확인할 수 있다. HR-TEM 측정 결과, Pt

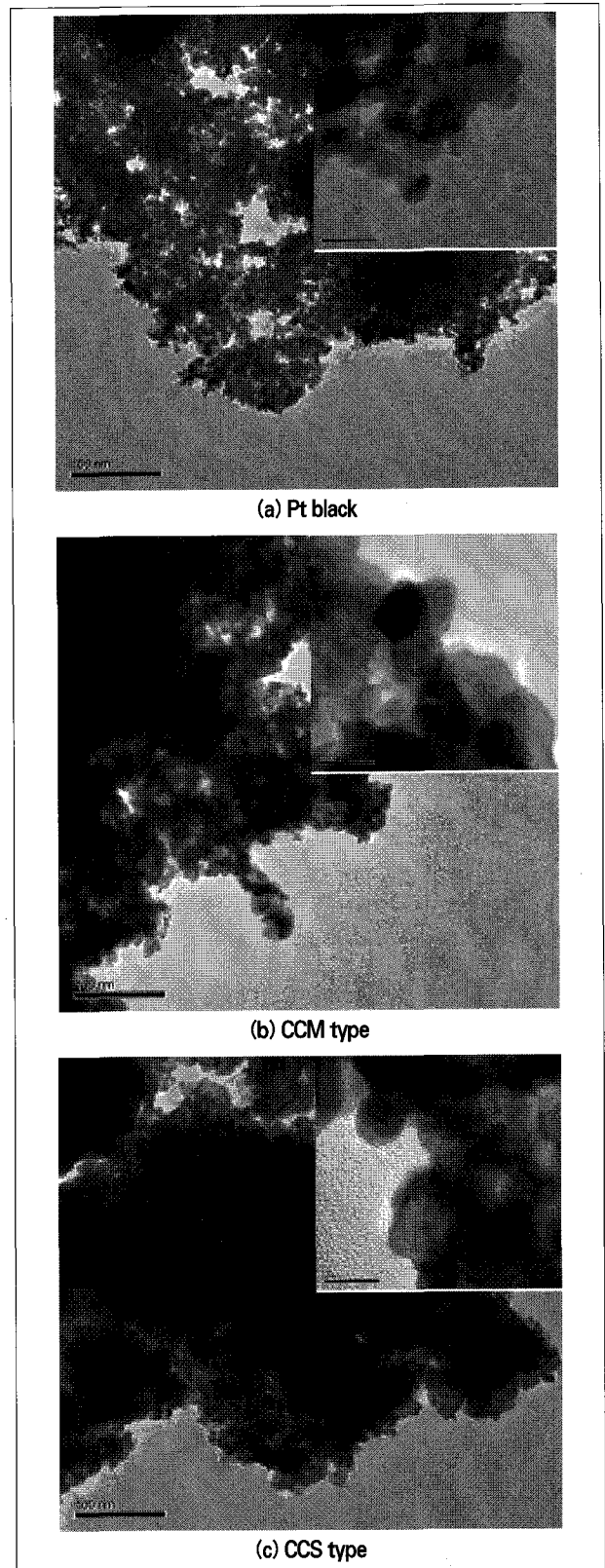


Fig. 6 HR-TEM images of cathode catalyst

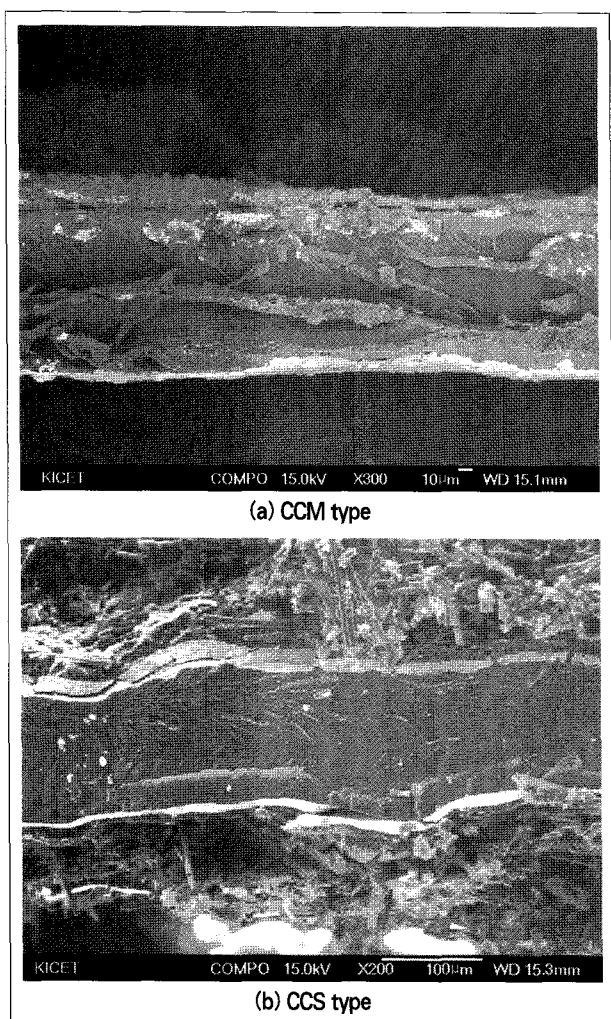


Fig. 7 Cross section of SEM images of MEA

black의 크기는 평균적으로 3nm이다. 반면에, 운전 후의 촉매의 크기는 CCM 형태의 경우 평균 6nm, CCS 형태의 경우 7nm이다. 즉, 평균적으로 촉매 입자 크기가 증가했으며, 이로 인하여 MEA의 성능 감소가 일어났다. 또한, HR-TEM을 통하여 측정된 입자 크기는 XRD를 통하여 계산한 결과와 일치함을 알 수 있다.

Fig. 7은 CCM 형태와 CCS 형태의 230 시간 동안의 성능저하 평가 후의 MEA 단면의 SEM image이다. 운전 후의 촉매층의 모습을 살펴보면, CCS 형태의 경우 CCM 형태의 경우보다 촉매층에 많은 균열이 있으며, 전해질 막과 촉매층 사이에 뚜렷한 경계면이 있음을 확인할 수 있다. 이와 같은 균열과 경계면은 메탄올 용액에 의하여 Nafion 전해질 막과 촉매 잉크 제조 시 사용한 Nafion이 dissolution되는 현상에 의한 것으로

dissolution의 정도는 메탄올 농도와 운전 온도의 증가에 영향을 받는다. 따라서 촉매층에 생긴 균열과 전해질 막과 촉매층 사이의 경계면에서 접촉 저항이 발생하며, Nafion dissolution의 증가는 접촉 저항의 증가를 가져온다. 접촉 저항은 CCM 형태와 CCS 형태의 성능과 Fig. 4에 나타난 임피던스의 차이를 발생시키는 원인 중 하나일 뿐만 아니라 230시간의 운전 후 임피던스의 변화에도 영향을 주는 것으로 추정된다.¹⁷⁾

4. 결론

MEA 제조 방법에 따른 DMFC의 성능 변화를 살펴보기 위하여 CCM 형태와 CCS 형태의 MEA를 제조하여 각각의 성능을 평가하였다. 수행 결과, CCM 형태의 경우 CCS 형태의 MEA에 비하여 최대 전력밀도가 25% 높은 성능을 나타냈다.

MEA 제조 방법에 따른 성능저하 현상을 평가하기 위하여 200mA/cm²의 정전류 조건에서 성능의 변화와 평가 전과 후의 변화를 측정하기 위하여 XRD, TEM, SEM 분석을 수행하였다. 230시간의 성능저하 현상 평가 결과, CCM 형태의 경우 CCS 형태의 MEA에 비하여 보다 높은 최대 전력밀도를 나타냈으나, 약 22%의 유사한 성능 감소를 나타냈다. 두 형태의 MEA는 230시간에 동안의 성능저하 현상 평가 후 유사한 문제점이 발생했다. 공기극과 연료극의 촉매 입자의 크기가 증가하였으며, 공기극의 뭉침 현상이 보다 빠르게 나타났으며, 촉매층에 균열이 발생하였다.

후 기

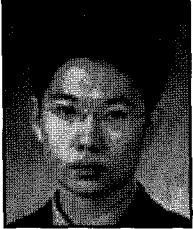
본 연구는 산업자원부와 수소연료전지 사업단 및 서울대학교 에너지 변환 저장 연구센터의 지원으로 수행되었습니다.

References

- (1) J. Larminie, A. Dicks, 2000, Fuel Cell Systems Explained, John Wiley & Sons.
- (2) H. Chang, J.R. Kim, J.H. Cho, H.K. Kim, K.H. Choi, 2002, "Materials and processes for small fuel cells",

- Solid State Ionics, Vol.148, pp. 601-606.
- (3) K. Scott, W. M. Taama, P. Argyropoulos, 1999, "Engineering aspects of the direct methanol fuel cell system", J. Power Sources, Vol. 79, pp. 43-59.
- (4) H. Dohle, H. Schmitz, T. Bewer, J. Mergel, D. Stolten, 2002, "Development of a compact 500 W class direct methanol fuel cell stack", J. Power Sources, Vol. 106, pp. 313-322.
- (5) X. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey, S. Gottesfeld, 2000, "Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory", J. Power Sources, Vol. 86, pp. 111-116.
- (6) R. Dillon, S. Srinivasan, A.S. Arico, V. Antonucci, 2004, "International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications", J. Power Sources, Vol. 127, pp. 112-126.
- (7) M. K. Jeon, K. R. Lee, K. S. Oh, D. S. Hong, J. Y. Won, S. Li, S.I. Woo, 2006, "Current density dependence on performance degradation of direct methanol fuel cells", J. Power Sources, Vol. 158, pp. 1344-1347.
- (8) W. Chen, G. Sun, J. Guo, X. Zhao, S. Yan, J. Tian, S. Tang, Z. Zhou, Q. Xin, 2006, "Test on the degradation of direct methanol fuel cell", Electrochimica Acta, Vol. 51, pp. 2391-2399.
- (9) H. Kim, S. J. Shin, Y. G. Park, J.H. Song, H. T. Kim, 2006, "Determination of DMFC deterioration during long-term operation", J. Power Sources, Vol. 160, pp. 440-445.
- (10) S. C. Thomas, X. Ren, S. Gottesfeld, P. Zelenay, 2002, "Direct methanol fuel cells: progress in cell performance and cathode research", Electrochimica Acta, Vol. 47, pp. 3741-3748.
- (11) S. D. Knights, K. M. Colbow, St. Pierre, D. P. Wilkinson, 2004, "Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC", J. Power Sources, Vol. 127, pp. 127-134.
- (12) S. Wang, G. Sun, G. Wang, Z. Zhou, X. Zhao, H. Sun, X. Fan, B. Yi, Q. Xin, 2005, "Improvement of direct methanol fuel cell performance by modifying catalyst coated membrane structure", Electrochemistry Communications, Vol. 7, pp. 1007-1012.
- (13) Q. Ye, T.S. Zhao, 2005, "Electrolytic Hydrogen Evolution in DMFCs Induced by Oxygen Interruptions and Its Effect on Cell Performance", Electrochemical and Solid State Letters, Vol. 8, A211-A214.
- (14) C. Eickes, P. Piela, J. Davey, P. Zelenay, 2006, "Recoverable Cathode Performance Loss in Direct Methanol Fuel Cells", J. Electrochem. Soc., Vol. 153, pp. A171-A178.
- (15) Q. Ye, T. S. Zhao, 2005, "Electrochemical Reactions in a DMFC under Open-Circuit Conditions", Electrochemical and Solid State Letters, Vol. 8, pp. A52-A54.
- (16) V. Radmilovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, 1995, "Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation", J. Catal., Vol. 154, pp. 98-106.
- (17) Z. Siroma, N. Fujiwara, T. Ioroi, S. Yamazaki, K. Yasuda, Y. Miyazaki, 2004, "Dissolution of Nafion membrane and recast Nafion film in mixtures of methanol and water", J. Power Sources, Vol. 126, pp. 41-45.

조윤환



2004년 서울대학교 응용화학부 공학사
2006년 서울대학교 화학생물공학부 공학석사

현재 서울대학교 화학생물공학부 박사과정연구원
(E-mail : yongshal@snu.ac.kr)

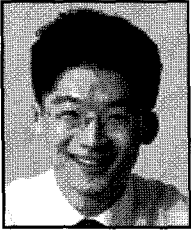
조용훈



2003년 명지대학교 화학공학과 공학사
2005년 연세대학교 화학공학과 공학석사

현재 서울대학교 화학생물공학부 박사과정연구원
(E-mail : yhun00@snu.ac.kr)

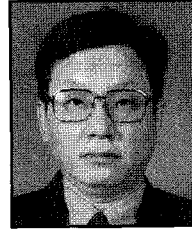
박현서



2006년 서울대학교 응용화학부 공학사

현재 서울대학교 화학생물공학부 석사과정연구원
(E-mail : kaixen0@snu.ac.kr)

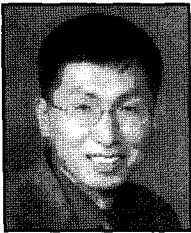
원호연



1978년 서울대학교 공과대학 공업화학과 공학사
1983년 서울대학교 공과대학원 공업화학과 공학석사
1988년 미국 미시간대학교 고분자공학과 박사

현재 한화석유화학(주) 중앙연구소장
(E-mail : hywon11@naver.com)

성영은



1986년 서울대학교 공업화학과 공학사
1988년 서울대학교 공업화학과 공학석사
1996년 미국 일리노이대학교 화학과 박사

현재 서울대학교 화학생물공학부 부교수
(E-mail : ysung@snu.ac.kr)