

# 직접 메탄올 연료전지에서 메탄올 cross-over 방지를 위한 Hybrid Membrane Hybrid Membrane to Reduce Methanol Cross-over in Direct Methanol Fuel Cell

김혜경, 조주희, 윤종복, 장혁  
삼성종합기술원 MD Lab

## 1. 서론

상온에서의 작동 가능성, 연료 공급의 용이성, 높은 에너지 밀도 및 연료 개질 기의 불필요성과 같은 장점을 가진 직접 메탄올 연료전지 (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)는 현재 이런 장점들로 인해 자동차, 가정용, 발전용, 군사용으로의 응용 가능성이 큰 것으로 평가되고 있다. 그와 더불어 휴대 용 전원으로 많은 관심이 국내외에서 모아지고 있으며, 그에 따른 활발한 연구 및 개발이 진행되고 있다. 그렇지만 현재의 성능으로는 앞으로의 차세대 휴대 용의 적용에서 요구하는 에너지 밀도, 사용 전압, 가격 그리고 수명 등을 만족시키기가 쉽지 않다. 따라서 성능 향상을 위하여, 메탄올 산화 촉매 개발, 산소 환원을 위한 촉매, CO tolerant 한 촉매의 개발, 및 메탄올 투과율이 적은 고분자막의 개발 등에 많은 연구 및 개발이 이루어지고 있다. 그 중에서도 고분자막의 경우 연료로 사용되는 메탄올 용액이 고분자 전해질 막을 통하여 cross-over 됨으로 서 전압 저하와 촉매의 성능 저하 그리고 요구되는 공기(산소)의 증가 및 연료의 낭비와 같은 여러 가지 복합적인 문제를 일으키면서 연료 전지의 성능 저하 및 효율 감소를 야기시키고 있다.

현재 연료 전지에서 가장 많이 사용하고 있는 수소 이온 전도막은 Du Pont에서 공급되고 있는 Nafion®으로서, 수소 연료전지에서는 좋은 성능을 보이고 있지만, DMFC의 경우 메탄올에 대한 swelling이 크며, 메탄올의 cross-over가 많이 진행되는 관계로 그 해결책을 찾는 연구가 활발하게 진행 중이다[1,2]. 하지만, 수소 이온 전도막에서의 수소 이온이 물과 함께 전달 되는 현상을 보면, 메탄올의 cross-over를 줄이기 위한 것은 이온 전도도의 저하를 함께 일으킴으로서 연료 전지의 성능에 있어서 이온전도도 향상과 메탄올 투과율 감소는 함께 달성하기가 힘든 것으로 보인다[3]. 이에 이온 전도도를 Nafion® 과 같은 수준으로 유지하거나, ionic conductance를 유지하면서 메탄올의 투과를 막을 수 있는 수소 이온 전도막의 개발이 필요하다. 이에 이번 연구에서는 현재 가장 많이 사용되고 있는 Nafion®의 이온 전도도는 유지하면서 메탄올의 투과를 줄이기 위한 연구를 목적으로 진행하였다. 또한 수소 이온 전도막을 cell에 직접 적용하여 메탄올의 투과 감소로 인한 cell 에서의 에너지 효율 증가에 관한 연구를 진행하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 Nafion®의 이온전도도를 유지하면서 메탄올의 cross-over를 줄이기 위한 목적으로 수소 이온 전도도를 보완할 수 있는 전도체와 Nafion®으로 구성된 hybrid

membrane을 제조하였다. 수소 이온 전도체는 Micro emulsion 방법에 의해 제조되었으며, hybrid membrane은 수소 이온 전도체와 sulfuric acid group을 가진 perfluoro polymer와 함께 구성되어있다. SAIT membrane은 제조 방법에 있어서의 차이에 의해서 구분을 두었다. 제조된 수소 이온 전도막은 이온 전도도 및 메탄을 cross-over 측정, 에너지 밀도에 의한 연료 및 연료 전지의 효율 측정 등을 통하여 평가 되었다. 수소 이온 전도도는 AC Impedance System (Solatron Electrochemical Impedance Analyzer with ZPLOT software)에 의해 측정 및 평가하였다. Four point probe conductivity cell에 의해, 일정하게 주어진 전류와 그에 따른 membrane을 통한 전위차에 의해 측정된 저항으로부터 수소 이온 전도도를 계산하였다. 메탄을 cross-over의 경우 MEA 형성 후, cell test 시 cathode의 out stream의 성분을 GC로 측정하여 분석하였다. MEA 형성 시 음극 전극으로는 PtRu의 촉매를 확산 층에 spray costing에 의해 형성하였으며, 양극 전극의 경우 같은 방법으로 Pt 촉매 층을 형성하였다. 메탄을 연료의 경우 2M, 5M, 10M의 메탄을 수용액이 사용되었으며, 0.18cc/min의 속도로 공급되었다. 공기의 경우 1500cc/min의 속도로 cell에 공급되었다. 에너지 밀도는 일정한 양의 연료를 공급하고, 공급 된 메탄올이 계속적으로 circulation이 되도록 함으로서 cell 의 성능을 test 하였다. 연료의 소모에 의한 성능 저하를 관찰하여 일정한 농도 및 양을 가진 연료에 의한 에너지를 계산하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

표 1 은 현재 많이 사용하고 있는 Nafion 115®와 자체 제조한 Hybrid Membrane 의 수소 이온 전도도를 나타내고 있다. 상대 습도를 일정하게 유지하면서 측정한 온도에 따른 이온 전도도를 나타내고 있다. Hybrid membrane 의 경우 Nafion 115®와 비교했을 경우 hybridization 을 한 후에 이온 전도도의 감소는 나타나지 않는 것으로 판단되며, 오히려 온도가 증가할수록 그 이온 전도도는 Nafion® 보다 큰 값을 보이고 있다. 이는 hybrid membrane 의 구성 물질인 이온 전도 물질이 온도에 의한 영향으로 이온 전도도의 향상을 유도한 것으로 판단이 된다. 이런 이온 전도도의 향상은 현재까지 진행되어오고 있던 메탄을 cross-over 의 감소를 위해서는 이온 전도도의 감소를 보였던 현상과는 다른 양상을 보이고 있다.

표 1 Hybrid Membrane 의 수소 이온 전도도

Ionic Conductivity (S/cm)			
	30°C	50°C	75°C
SAIT #1	0.08	0.11	0.17
SAIT #5	0.08	0.12	0.19
SAIT #8	0.11	0.16	0.18

\*Ionic Conductivity of Nafion 115® : ~0.1S/cm

이온 전도도가 측정된 hybrid membrane 은 MEA 를 형성한 후, DMFC 단위 전지에 적용되었다. PtRu 와 Pt 를 이용한 전극의 구성을 이용하여 그 성능을 평가하였으며, 그 결과는 그림 1

에서 보여지고 있다. 연료의 경우 2M 과 5M 의 메탄올 수용액이 사용되었으며, SAIT membrane 의 경우 각각의 농도에서 성능의 저하는 크게 보이지 않고 있다. 우선 SAIT #1 과 #5 같은 경우는 Nafion 115®를 사용한 cell 에 비해 성능에 있어서 큰 향상을 보여주고 있다. 이런 점들은 hybrid membrane 의 경우 이온 전도도의 저하가 없던 원인에 의한 결과라고 생각 되어진다.

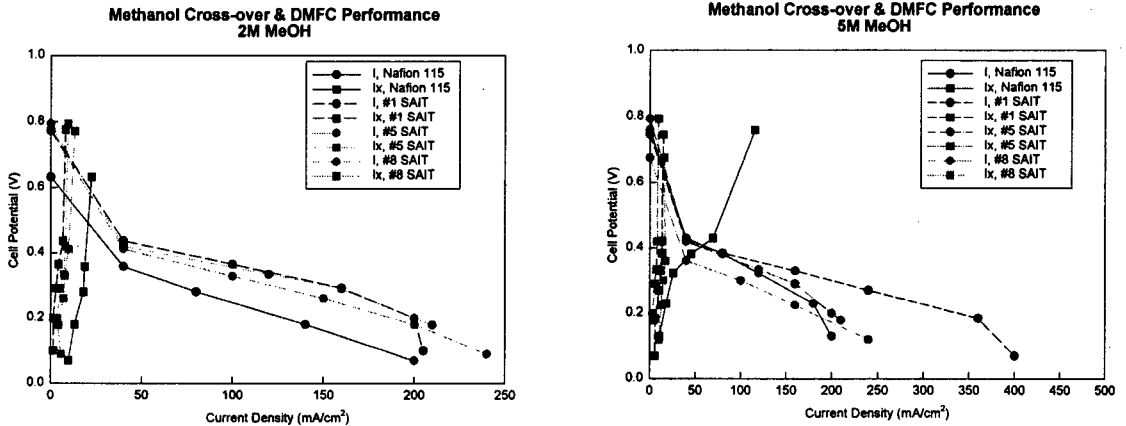


그림 1 Hybrid Membrane 을 사용한 연료 전지 단위 셀에서의 전류 밀도 및 메탄올 cross-over 에 의한 전류 밀도

또한 메탄올 투과에 의한 전류 밀도는 그림 2 에서  $I_x$  로 표시를 하였으며, 이 전류 밀도는 성능 측정 시 membrane 을 투과한 메탄올이 cathode 전극에서 이산화탄소로 모두 산화된다는 가정하에서 이루어졌다. Cathode 전극으로부터의 이산화탄소의 양은 전류 밀도로 계산이 되고, 그 양이 성능과 함께 표시되었다. 그림 1 에서와 같이 성능의 향상과 더불어 SAIT membrane 의 경우 cathode 로 투과되는 메탄올의 양도 많이 저하되고 있는 것을 확인하였다. 투과된 메탄올의 양을 전류 밀도 뿐만이 아니라 Nafion® 과 비교하여 그림 2 과 같은 결과를 나타낼 수 있다. 그림 2 에서 보여지는 것과 같이 메탄올 투과율은 Nafion 과 비교할 경우 20~40% 정도 투과율이 저하된 것으로 판단된다. 이런 메탄올 투과의 저하는 단위 전지의 성능 측정 만으로는 판단하기 어려운 점이 있다.

투과율이 감소하는 것으로 판단된 membrane 의 MEA 를 단위전지로 제작하여 에너지 밀도를 측정하는 실험을 시도하였다. 에너지 밀도 측정 실험은, 일정한 양의 메탄올을 feeding 과 circulation 을 하면서 일정한 전류에서의 전압 저하를 monitoring 하면서 측정하였다. 처음 공급된 메탄올의 경우 실험이 진행될수록 소모되고 이 때 circulation 되는 메탄올의 농도는 처음 공급한 것과는 다른 농도로 공급되며, 시간이 지나갈수록 메탄올의 양이 줄어들고 연료 소모가 진행됨으로서 연료 전지의 성능이 다하게 된다. 그 결과는 표 2 에서 볼 수 있다.

표 2 에서 보여주는 것과 같이 일정한 양의 메탄올 수용액 연료에 의해 취할 수 있는 에너지 밀도는 10M 의 메탄올을 사용한 hybrid membrane 일 경우에 가장 큰 값을 보임을 알 수 있다. 이는 고농도의 메탄올을 이용할 경우, Nafion®에 비해 hybrid membrane 의 경우 메탄올의 투

과율을 줄임으로서 고 에너지 밀도의 전지를 구성할 수 있음을 보여준다. Hybrid membrane 의 경우 전지의 효율을 증가 시킬 수 있다는 것 뿐 만 이 아니라, 연료에 포함되어 있는 물의 양이 메탄올에 비해 상대적으로 적은 것을 사용할 수 있다는 장점 또한 가질 수 있는 것으로 판단된다. 하지만 현재 연료 전지의 경우 저 농도일 경우 70%에 가까운 효율을 보이고 있으나, 10M 이상의 고농도일 경우 그 효율이 많이 저하되고 있다. Hybrid membrane 일 경우 10M 일 경우 가장 큰 에너지 밀도를 보이기는 하지만 효율에 있어서는 45% 정도를 보여주고 있다.

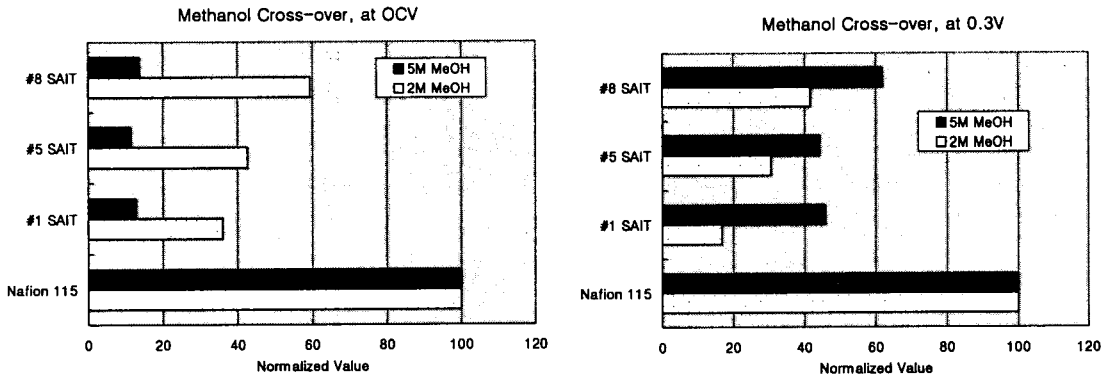


그림 2. Nafion 115® 과 Hybrid membrane 의 메탄올 투과율 비교

표 2. Energy Density of Membranes

	Energy Density (Wh/L)	
	Nafion 115®	Hybrid Membrane
2M	64	57
5M	141	157.8
10M	108.9	202

#### 4. 결론

SAIT 에서 제조 적용한 hybrid membrane 의 경우, DMFC 에서 문제가 되고 있는 메탄올 투과에 의한 여러 가지 문제점을 해결할 수 있는 하나의 방법으로 생각이 된다. Hybrid membrane 의 경우 Nafion 115®에 비해 70% 메탄올의 투과를 감소시키면서 이온 전도도의 감소는 없는 것으로 평가되었다. 에너지 밀도 또한 기존의 Nafion 115®를 사용하는 것보다 뛰어난 것으로 보인다. 특히, 고 농도의 연료를 사용할 경우, 큰 성능의 저하를 보이는 Nafion 115®에 비해 오히려 성능의 증가를 보였다. 이에 hybrid membrane 의 경우 고농도의 연료가 필요한 휴대용 기기의 적용에 큰 역할을 할 것으로 생각된다.

#### 참고 문헌

- [1] Heinzl, Journal of Power Source, vol84, p70,1999
- [2] A.Kuver and K.Potje-Kamloth, Electrochemica Acta. Vol.43, p2527, 1998
- [3] S.R Narayanan, DOE/ONR Fuel Cell Workshop, Oct, 1999