

Pseudo-DHE reference electrode를 이용한 DMFC single cell에 대한 조업 변수의 영향과 동적 특성에 대한 연구

김여진, 최원춘, 우성일*, 홍원희*

한국과학기술원 생명화학공학과

서론

직접 메탄올 연료전지는 수소 개질 없이 메탄올을 직접 연료로 사용하는 차세대 연료 전지이다. DMFC single cell 안에서는 polarization의 요인이 되는 여러 가지 요소들이 복합적으로 작용하고 있다. 여기에는 anode와 cathode에서의 activation polarization, anode에서의 active site로의 reactant mass transfer와 active site로부터 방출되는 CO₂의 bubbling과 과 관련된 anode에서의 concentration polarization, O₂ reactant의 3상 mass transfer와 water flooding에 의한 cathode polarization 등이 있다. 또한, membrane에서의 proton, water, gas species, 그리고 methanol의 diffusion, migration, electroosmotic drag force 등에 의한 이동 역시 cell의 ohmic resistance와 concentration polarization 그리고 전극 성능에 직간접적으로 영향을 준다. 이러한 모든 요인들이 IV polarization curve를 통해서 통합적으로 나타난다.

DMFC 단위 전지의 거동을 파악하기 위해, mass spectroscopy나 FT-IR을 이용하여 각 전극에서의 outlet flow를 분석하거나, AC impedance 방법 [1]을 비롯한 여러 전기화학적 방법들을 사용하기도 한다.

전통적인 potentiostatic or galvanostatic method를 통해서 얻는 polarization curve는 AC impedance spectroscopy에 의한 Nyquist plot과 마찬가지로 DMFC single cell과 같은 electrolytic cell의 overpotential에 대한 integrated된 정보를 포함하고 있다. 그러나, 일반적으로 낮은 potential에서는 activation polarization이, 높은 potential에서는 concentration polarization이 dominant하다고 알려져 있다.

보통 Fuel cell system에서 reference electrode을 도입하기 위해서 2장의 polymer electrolyte에 Pt foil electrode를 hot pressing 하거나, cathode에 reactant 대신 inert한 질소 기체를 통과시켜 anode의 polarization을 측정하기도 한다 [2]. 그러나 전자의 경우 interfacial 저항이 후자의 경우 inert 전극의 polarization이 문제가 된다. Ren 등 [3]은 anode 또는 cathode 쪽에 일정거리에 H₂를 oxidation 할 수 있는 전극을 electrolyte에 hot pressing하여, polarization이 적은 pseudo-DHE 전극을 형성시켰다.

본 연구에서는 이를 이용하여, DHE single cell의 거동에 대한 조업 변수의 영향을 분석하였다. 또한 다양한 분석 방법을 통해 electrical loading에 대한 동적 특성을 파악하였다.

실험

전통적인 7-layer MEA를 제조하여, DMFC single cell의 거동을 측정하였다. Reference electrode를 carbon에 담지된 Pt 촉매로 제조하여 anode 쪽으로 electrolyte에 hot-pressing하였다. Electrolyte로는 NafionTM를 catalyst로는 상용 Pt-Ru black과 Pt를 각각 anode와 cathode에 사용하였다.

Reference electrode로 H₂ flow를 통과시켜 H₂→H⁺+e⁻의 반응을 통해 DHE를 형성시켜, reference electrode에 대한 anode와 cathode의 polarization을 potentiostat로 측정하였다. 통과하는 H₂ flow는 resistance를 줄이기 위해서 반드시 water-saturated 시킨다.

결과

Fig.1에 따르면, 5M까지는 methanol의 농도가 증가할수록 anode polarization이 감소한다. 특히 OCV 값은 methanol 농도에 따라 증가하지 않는 것을 볼 때, 이러한 현상은 주로 anode에서의 active site로의 methanol mass transfer와 관련한 concentration polarization에 의한 것이다. 또한 온도가 증가하면 뚜렷한 anode 성능 향상을 보인다. Cathode의 경우 methanol crossover와 관련하여, methanol 농도가 증가하면, over potential이 증가한다. 또한 70 oC 이상의 온도에서는 methanol의 vaporization에 의한 activity의 급격한 향상과 cathode 쪽에서의 methanol oxidation의 향상으로 인해 over potential이 증가한다. 높은 전류에서는 또한 electro-osmotic drag force에 의해 mixed potential 현상이 크게 나타난다. 또한 mixed potential 현상을 rotating disk를 이용한 half cell test를 통해 알아보았다.

온도와 농도 외에도 flow rate와 cathode 쪽의 back-pressure에 대한 성능의 영향을 살펴 보았다. Cathode back pressure에 대한 OCV의 변화를 이용하여, methanol crossover의 정도를 판단할 수 있다. 이렇게 얻어진 data는 methanol permeation 실험에서 얻어지는 NafionTM의 flow rate의 경우, methanol concentration이 낮을 때는 limiting current behavior에, 높을 때는 methanol crossover에 영향을 주며, oxygen flow rate는 cathode 성능에는 거의 영향을 주지 않는 대신, 증가하면, anode의 성능이 감소하는데 이는 oxygen이 anode로 crossover 되면서, anode 촉매의 성능과 mass transfer에 영향을 주기 때문으로 보인다.

Fig.2에서 보는 것과 같이 step loading하에서 pseudo-steady state에 이르렀을 때 potential을 측정했을 때와 일정 속도로 galvanostatic하게 scan하였을 경우에 IV polarization이 달라진다. DMFC single cell은 step loading시 methanol 농도가 낮고, loading 이 작은 경우를 제외하면, convection에 의한 perturbation을 보이며, 이러한 perturbation은 high current에서 더 커진다. 그러므로 scan형태의 loading을 가했을 때 current 값이 증가할수록 이러한 convection에 대한 response의 차이에 의해 두 경우에 polarization의 차이가 발생한다.

또한 pulse 형태의 loading에 대한 cell의 response를 살펴보고, 조업 변수가 이에

미치는 영향을 분석하였다. 이에 따르면, loading 값이 작을 때 cell의 response가 더 느려지며, loading을 끊은 뒤의 recovery는 그 반대의 현상을 나타낸다.

Methanol의 convection이 없이 일정량의 methanol bath 하에서 일정 current 또는 potential의 loading을 가하였을 때의 성능을 각 조업 변수에 대해 살펴 보았다.

토론

pseudo-DHE를 이용하여, DMFC single cell의 anode와 cathode의 polarization을 분리해서 측정할 수 있으며, 이를 통해, anode와 cathode의 조업 변수의 변화에 따른 거동의 변화와 동적 특성을 파악할 수 있다.

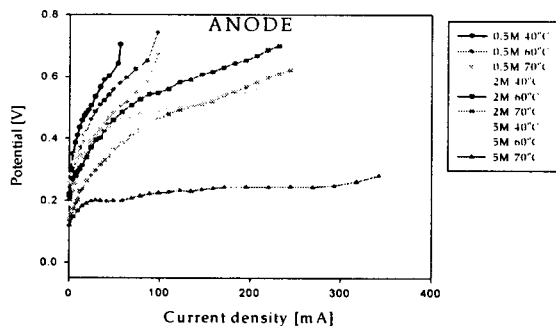
참고문헌

1. Muller JT, Urban PM, and Holderich WF, Journal of power sources 84(1999) 157-160
2. Dohle H, Divisek J, Mergel J, Oetijen HF, Zingler C and Stolten D, Journal of power sources, 105(2002) 274-282
3. Ren X, Springer TE, and Gottesfeld S, Journal of the electrochemical society 147(1) 92-98(2000)

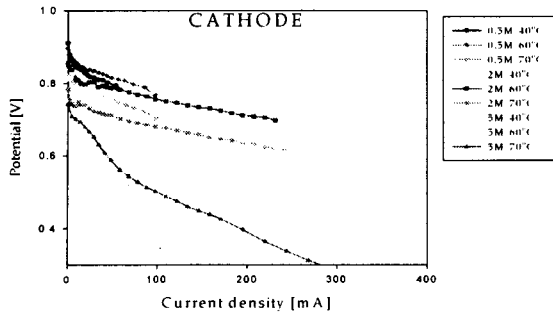
Acknowledgements

본 연구는 한국과학재단 지정 초미세화학공정시스템 연구센터와 산업기술평가원의 산업기반기술개발사업(삼성 종합기술원, LG 화학, 한국타이어, 한국전지, 해송 P&C)의 지원으로 진행되었습니다.

Fig. 1 DMFC single cell의 IV polarization에 대한 온도와 압력의 영향

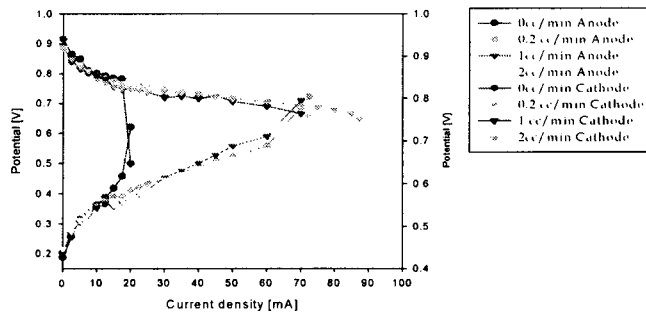


(a)

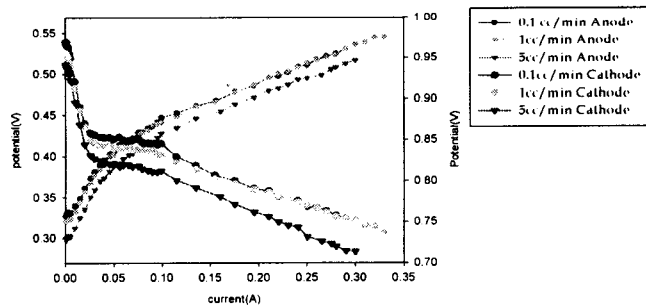


(b)

Fig.2 DMFC single cell의 IV polarization에 대한 methanol flow rate에 대한 영향



(a) 0.5M methanol



(b) 2M methanol

Fig.3 psuedo steady state의 IV polarization과 current scan시의 IV polarization

