

유-무기 복합막을 이용한 직접 메탄올 연료전지의 고온 운전

High temperature operation of direct methanol fuel cell (DMFC) by using organic-inorganic membrane

안지은, 김현중, 설용건*, 한학수
연세대학교 화학공학과

서론

직접 메탄올 연료전지(DMFC)는 작동의 간편성과 연료 교체의 편리함, 시스템의 간단하다는 장점을 가지고 있는 반면, 메탄올 산화의 반응속도가 느려 출력이 낮고 연료가 막을 통과하여 성능이 저해된다는 문제점을 가지고 있다[1,2]. 직접 메탄올 연료전지의 막으로 사용되고 있는 나피온막의 경우에는 이온 전도도가 우수하고 물의 이동성이 적지만 methanol crossover 현상으로 인해 촉매피독이 일어나 성능 저하가 된다. 그러한 단점을 보완하기 위한 해결책으로 제시할 수 있는 방법은 고온 운전과 친수성 무기물 첨가이다. 친수성 무기물은 고온에서의 수분의 증발을 억제하고, 이온전도성을 유지할 수 있는 능력을 가지고 있다. 이러한 친수성 무기물 중의 대표적인 것이 헤테로폴리산 이다. 헤테로폴리산은 가장 좋은 전도도 물질로 알려져 있으며 그 안의 이온 또는 쌍극자가 물과 수소결합을 형성하여 고온에서의 수분 증발을 억제하는 장점을 가지고 있다[3]. 하지만 운전 중 수분의 물질이동에 의해 전해질막 밖으로 추출되는 문제점을 가지고 있기 때문에 이러한 단점을 보완하기 위하여 silica와 같은 물질에 첨가되어 사용되어진다[4].

본 연구에서는 메탄올 투과를 낮추고 전도도를 향상시키기 위하여 균질한 유-무기 복합막을 제조하였다. 막에 대한 각 특성을 분석하였으며, 소형 직접 메탄올 연료전지 셀을 통해 고온 운전을 하였다.

실험방법

계면활성제와 헤테로폴리산을 사용하여 전도성 무기 나노입자(HPA/SiO₂)를 제조하였으며, 제조한 무기 나노 입자에 술폰산기(-SO₃H)를 도입하기 위하여 Mercaptopropyl trimethoxysilane 용액을 사용하여 술폰화 시켰다. 위에서 제조된 술폰화 무기 나노입자를 5% Nafion ionomer 용액에 분산시켜 균질한 분산

액을 형성하고 건조하여 유-무기 복합막을 제조하였다. 이를 이용하여 MEA를 제조하고, 연료전지의 성능을 알아보기 위하여 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 의 소형 셀로 DMFC 성능을 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 무기나노입자의 술폰화 되는 과정을 설명한 것이다. HPA/SiO₂의 표면을 thiol 그룹에 의해 처리하였다. Thiol (-SH) 그룹은 그림에서 보는 바와 같이 연속적으로 oxidation과 acidification에 의해 술폰기를 가진 물질로 처리된다.

Fig. 2는 HPA/SiO₂의 FT-IR 그래프를 나타낸 것이다. 그래프에서 보는 바와 같이 술폰화된 HPA/SiO₂가 HPA/SiO₂ 입자보다 2500cm^{-1} 에서 3750cm^{-1} 사이의 넓은 밴드를 가지고 있는 것으로 확인할 수 있으며, 이를 통해 표면에 흡착하고 있는 수분의 양이 높아진 것으로 판단된다.

Fig. 3은 HPA/SiO₂ 입자와 술폰화된 HPA/SiO₂ 입자로 만든 막의 SEM 사진이다. 보는 바와 같이 약 $90\mu\text{m}$ 정도의 두께를 가지며, 매우 균질한 형태를 유지하고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 4의 (a)는 유-무기 복합막의 메탄올 crossover 속도를 측정하여 나타낸 것이다. 상온에서 150°C 까지 전체 온도 범위에서 복합막의 crossover 속도가 기존의 Nafion에 비하여 크게 감소한 것을 알 수 있다. 이는 전해질막 내부의 HPA/SiO₂ 입자들이 메탄올의 Crossover를 방해하고 있기 때문이며, 80°C 이상에서 메탄올 crossover가 급격히 감소하는 것은 나피온의 기공 구조가 변형되기 때문이다. 그렇기 때문에 Nafion-HPA/SiO₂ 복합막을 이용하여 고온에서 운전할 경우, 매우 낮은 메탄올 crossover에 의한 성능향상을 기대할 수 있다.

그림 4의 (b)는 유-무기 복합막을 고온까지 소형 셀로 측정한 성능곡선이다. 소형 셀로 측정한 Nafion-HPA/SiO₂ 막의 성능은 160°C , 0.3V 에서 $130 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 술폰화시킨 Nafion-HPA/SiO₂ 막의 성능은 200°C , 0.3V 에서 $150 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 이 나오는 것을 확인할 수 있다. Nafion-HPA/SiO₂ 막의 경우, 온도가 올라갈수록 성능이 올라가는 것을 확인할 수 있었으나 200°C 의 경우에는 성능이 저하되는 현상이 나타났다. 하지만 술폰화시킨 Nafion-HPA/SiO₂ 막의 경우, 200°C 에서 성능이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

결론적으로 이러한 성능의 향상은 메탄올의 crossover가 감소하면서 OCV가 증가한데서 기인하는 것으로 판단된다. 또한, 술폰화된 무기나노입자에 의하여 전해질막의 내부에 수분을 유지시켜줌으로써 고온에서도 안정적으로 운전할 수 있었기 때문에 성능이 올라갔다고 판단되어진다.

참고문헌

1. A. J. Appleby and F.G. Foulkes, "Fuel Cell Handbook", Van nostrand Reinhold, new York, (1989)
2. S.K. Kim , D.H. Peck, *Polymer Sciecrne and Technology*, 15, 5(2004)
3. Kreuer, K.D., *Chem. Mater*, 49, 610(1994)
4. M.W. Park, J.C. Yang, H.S.Han, Y.G. Shul, *Denki Kagaku*, 64, 743(1996)
5. H.J. Kim, J.E. Lim, Y.G. Shul, H.Han , *Studies in surface science and catalysis*, 154, 3036(2004)

감사

본 연구는 과학기술부 지원으로 수행하는 국가지정연구사업의 일환으로 수행되었습니다.

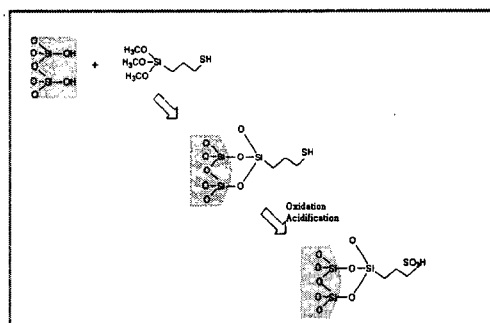


Fig. 1. Schematic diagram for sulfonation of HPA/SiO₂ nanoparticle.

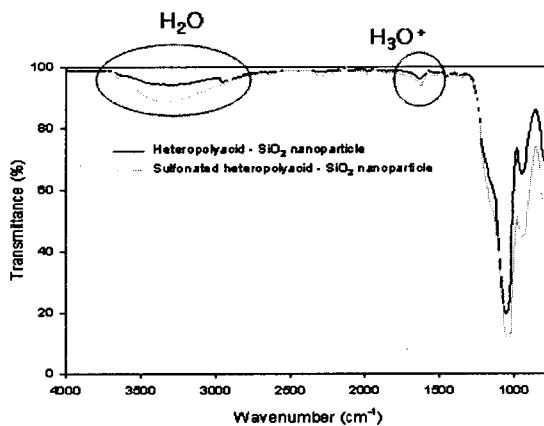
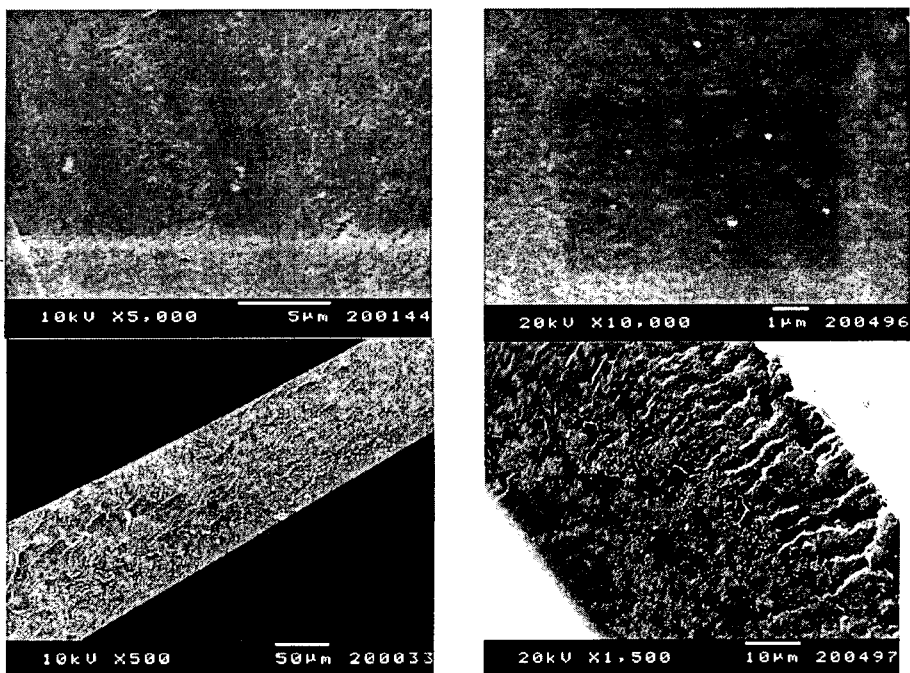


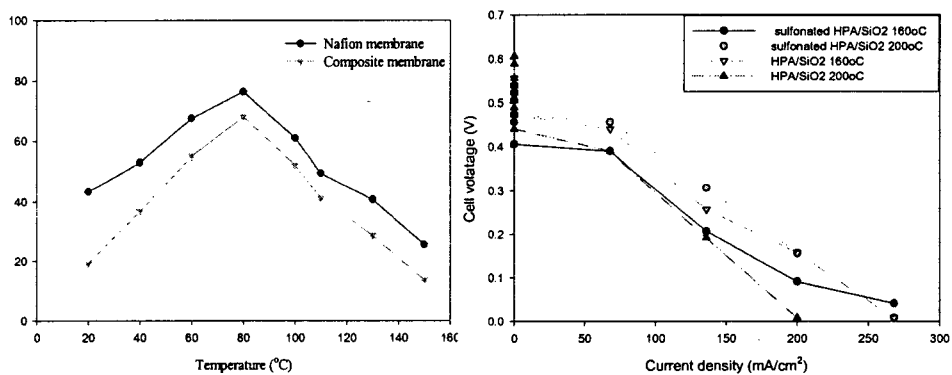
Fig. 2. FT-IR spectra of HPA/SiO₂ nanoparticle before and after the sulfonation.



(a)

(b)

Fig. 3. SEM image of the Nafion-HPA/SiO₂ (a) and Nafion-sulfonated HPA/SiO₂ (b) nanoparticle composite membrane.



(a)

(b)

Fig. 4. Methanol crossover rate (a) and performance (b) of Nafion-HPA/SiO₂ nanoparticle composite membrane.