GOVP1199511241

제 1 차 년 도
연 차 보 고 서

KIER-946204

이동전원용 직접메탄올 연료전지개발 (I)

Development of Direct Methanol/Air Fuel Cell for Portable and Transportable Applications (I)

연 구 기 관

한국에너지기술연구소

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “이동전원용 직접메탄올 연료전지 개발(Ⅰ)” 과제의 연차 보고서로 제출합니다.

1995. 5.

주관연구기관명 : 한국에너지기술연구소

총괄연구책임자 : 신 동열

연 구 원 : 연 제홍 정 두환

김 창수 송 락현

이 원용 최 병우

이 봉도 전 영갑

이 병록

협동연구기관명 : 고려대학교 자연과학연구소

협동연구책임자 : 이 치우

연 구 원 : 이 창형

여 백

요 약 문

Ⅰ. 제 목

이동 전원용 직접메탄올 연료전지 개발 연구 (Ⅰ)

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 중요성

직접 메탄올 연료전지는 메탄올이 직접 연료극에서 산화되어 생성되는 수소이온과 산소의 전기 화학적 반응에 의해 전기를 생산한다. 그러므로 다른 연료전지에서 필수적인 연료개질기가 없어도 되므로 발전시스템을 소형, 경량화 할 수 있다. 또한 사용하는 연료가 수급이 용이하고 값싸고, 액체인 메탄올 연료를 사용하므로 다른 연료에 비해 수송, 이동이 용이하고 경제적이며 더욱이 연료전지 동작온도가 100℃ 이하이므로 위험성도 매우 적다. 일반적인 연료전지의 장점인 고효율, 저 공해 발전에 더하여 이와 같은 이유로 미국, 유럽, 일본 등 선진국에서는 최근 연구 개발이 활발하며 특히 전 세계적인 환경규제에 부응하여 전기 자동차 개발에 필요한 전원을 이 연료전지로 이용하려는 목표로 개발을 가속화하고 있다.

그러므로 본 연구에서는 여러 가지 장점이 많아서 개발 실용화 시에는 기술의 파급 효과가 크며 그 이용범위가 넓은 kW급의 직접 메탄올 연료전지 개발을 최종 목표로 하며 그 1 차년도 (1994. 5.1 ~ 1995. 4. 30)에서는 요소기술인 연료극과 공기극의 제조기술확립을 목표로 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구의 최종목표는 가정 및 산업용으로 이동이 가능한 1 kW급의 직접 메탄올 연료전지를 개발하는 데에 있다. 연료전지 개발을 위해서는 스택의 기본단위인 단위전지와 이를 구성하는 촉매, 전극, 전해질, 지지체 등과 같은 요소들의 제조기술을 개발하여야 한다. 또한 고성능의 단위전지 제조 기술이 확립되면 이를 여러개 적층하는 스택 제조기술이 필요하다. 그러므로 본 연구목표를 달성키 위해 다음 표와 같은 년도별 계획을 세워 추진한다.

년 도	1 차년도 '94.5-'95.4	2 차년도 '95.5-'96.4	3 차년도 '96.5-'97.4	4 차년도 '97.5-'98.4	5 차년도 '98.5-'99.4
내 용	전극개발 (연료극, 공기극)	단위전지 개 발	단위전지 성능향상	100W 스택 제조실험 kW급시스템 구성	kW급 시스템 운전

본 연구의 1 차년 도인 1994년 5월 1일 부터 1995년 4월 30일 까지는 직접 메탄올 연료전지 개발에 관한 선행 연구 문헌 또는 직접 수행 연구자들과의 논의를 통해 현재까지의 기술 및 현황을 분석하고 이를 종합하여 최적의 개발 방안을 설정하며, 연료전지 구성상 핵심이 되는 연료극과 공기극 제조기술을 확립하는데 주안점을 두었다.

이를 위한 세부 연구내용을 다음과 같다.

- 전극촉매층 제조공정 개발
- 연료극과 촉매의 산화 반응 특성
- 공기극 산소환원 반응 연구

Ⅳ. 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

당해년도 연구목표인 직접메탄올 연료전지의 전극 개발을 위하여 전극을 구성하는 지지체의 구조관찰과, 전극의 전기화학반응에 중요한 요소가 되는 촉매의 분산도 확인 및 PTFE 분산상태를 확인 하였다. 또한 전극의 중요 제조변수인 백금 및 합금촉매 (Pt-Ru/C)의 함량과 PTFE 함량 변화에 따른 메탄올 산화 특성과 산소환원반응 특성을 분석하여 최적의 전극 제조공정을 확립하였다. 전극의 구조 관찰에서는 Pt/C 촉매의 Pt 입자는 20 ~ 30 Å 의 크기로 카본 블랙상에 균일하게 분포되어 있었으며, 전극 지지체는 테프론 에멀젼의 함침공정을 통하여 탄소섬유의 단섬유 주위에 피막됨을 알 수 있었다. 또한 테프론은 열처리 온도가 높아짐에 따라 용융하여 구형으로 재배열됨을 알 수 있었다.

메탄올 연료상에서 20wt%Pt/C-30wt%PTFE 전극의 CV특성은 0.7 ~ 0.95 V(vs.SCE) 에서 메탄올 산화 피크가 관찰 되었고 환원전류에서 가역 반응이 일어나는 경우에서는 메탄올의 산화물질의 재산화피크가 0.6V(vs.SCE)V 근처에서 관찰되었다.

활성화에너지는 Pt/C인 경우가 118.64 kJ/mol, Pt-Ru/C은 76.24kJ/mol로 약 42 kJ/mol이 Pt-Ru/C의 활성화 에너지가 더 낮았다.

공기극에서의 산소 환원 반응 특성을 보면 Pt/C전극과 Pt-Ru/C전극의 성능 비교시 Pt-Ru 이원촉매가 있는 전극이 일정 전류밀도(100mA/㎠)에서 160mV이상의 양의 전위를 가지며, 이것은 루테늄의 촉매효과에 기인한 것으로 사료된다. 20%Pt-10%Ru/C-30% PTFE전극에서 oxygen gain은 100mA/㎠ 에서 70mV 이며 20%Pt/C-20% PTFE와 30%Pt/C-30% PTFE전극의 성능

을 비교한 결과 20%Pt/C-20% PTFE전극이 더 좋은 성능을 보여주며, 20%Pt-10%Ru/C-30% PTFE전극의 성능과 유사한 성능을 나타내었다.

이와 같은 금년도 연구 결과로 직접 메탄올 연료전지에 사용 가능한 전극 및 제조 공정이 개발되었으며, 이러한 개발 기술을 활용하여 단위전지 및 kW 급 스택의 개발이 가능할 것이다.

차기년도에는 황산이나 고분자 전해질과 같은 전해질의 형태 및 단위전지의 구조에 따른 성능 분석을 통한 단위전지의 개발로서, 최종목표인 이동전원용 직접메탄올 연료전지 개발에 중요한 요소기술 연구를 수행 할 예정이다.

SUMMARY

I. Title

Development of Direct Methanol/Air Fuel Cell for Portable and Transportable Applications (I)

II. Objectives and Importance of the Research

Direct Methanol/Air Fuel Cell(DMFC) concepts offer the promise of fuel cell power plant simplification. Complex fuel processing components which can be eliminated include the separate reformer with its associated heat exchangers and burner, water pumps and water purifier, as well as carbon monoxide managing system. Simplification of the cell stack is a further possibility with the reduction in the internal thermal control components in the stack. All of these system benefits equate to a lowering of the cost of the power plant. These benefits can also be expressed as a power plant downsizing which is particularly important for the fuel cell which aims the portable and transportable applications.

Thereby, the objectives of this research is the development of 1KW

level Direct Methanol/Air Fuel Cell Stack which can be operated at low temperature and low pressure.

III. Contents and Field of this Research

In order to achieve the development of a 1KW level DMFC which is our final goal, there are several technical difficulties we have to overcome. Since successful operation of a DMFC system depends on appropriate integration of the fuel cell components and accommodation of the need for heat and mass transfer within the system. The features of the system that might be considered separately and in an interactive fashion are field of this research work.

The detailed contents can be classified into three groups, firstly the characteristics of unit cell and stack, secondly the methanol feeding and loss and finally the operating temperature and pressure of stack.

1. The characteristics of unit cell and stack;
   - Electrodes characteristics
   - Electrolyte characteristics
   - Removal of Product water and CO2
2. The methanol feeding and loss;
   - Methanol feeding to stack

- Methanol loss

3. The operating temperature and pressure of stack;

- Thermal balance of stack

- Optimum operating temperature and pressure of stack

IV. Results and Suggestions for their Applications

The target of this year's work is the development of the electrodes for DMFC. The necessary electrode fabrication conditions and process including Teflon effects were established.

In order to test the developed electrodes performance, the half cell test in sulfuric acid solution was carried out. By this half cell test, methanol oxidation and oxygen reduction characteristics for Pt/C and Pt-Ru/C electrodes in sulfuric acid were investigated. These results can be applied for the unit cell design using sulfuric acid solution as a electrolyte.

For the development of DMFC unit cell, we will consider other ways of electrolyte utilization such as matrix or membrane.

Based on these considerations, in near future, good performance unit cell and stack can be developed as a prototype for portable and transportable power sources.

여 백

대한민국국회도서관장서

CONTENTS

1. Introduction ····· 23

1.1 Background and necessity of this research work ····· 23

1.2 Research plans and goal2 of this year ····· 27

1.3 Oversea and domestic status for DMFC developments ····· 29

1.3.1 Domestic status of fuel cells ····· 29

1.3.2 Oversea status of DMFC ····· 31

2. Technology of Direct Methanol/Air fuel cell ····· 36

2.1 Merits of Direct Methanol/Air fuel cell ····· 36

2.2 Principle of DMFC ····· 38

2.2.1 Reaction characteristics of anode ····· 41

2.2.2 Reaction characteristics of cathode ····· 45

2.2.3 Ion transport characteristics of electrolytic membrane ····· 48

2.3 Components analysis of unit cell design ····· 50

2.3.1 Electrodes fabrication ····· 50

2.3.1.1 Goodenough process ····· 50

2.3.1.2 Swathirajan process ····· 55

2.3.1.3 Hemnett process ····· 56

2.3.2 Characteristics of various electrolytes ····· 57

2.3.3 Bipolar plate ····· 62

2.4 Systems considerations ····· 72

2.4.1 Characteristics of unit cell and stack ····· 73

2.4.2 Methanol feed and loss ····· 76

2.4.3 Operating techniques ····· 78

3. Methanol oxidation charateristics of anode ····· 81

3.1 Introduction ····· 81

3.2 Electrode fabrication process ····· 83

3.2.1 Fabrication of electrode supporter ····· 83

3.2.2 Fabrication of electrode catalyst ····· 83

3.3 Oxidation characteristics on electrodes and catalysts ····· 87

3.3.1 Microstructure of electrodes ····· 87

3.3.1.1 SEM of electrode supporters ····· 87

3.3.1.2 TEM of catalyst layer ····· 90

3.3.1.3 Thermalgravity analysis ····· 92

3.3.2 Electrochemical characteristics of electrodes ····· 94

3.3.3 Effects of Pt contents ····· 105

3.3.4 Effects of Teflon ····· 110

3.3.5 Effects of the operating temperature ····· 113

4. Oxygen reduction charateristics of cathode ····· 121

4.1 Introduction ····· 121

4.2 Oxygen electrode & performance loss mechanism ····· 122

4.2.1 Oxygen electrode ····· 122

4.2.2 Cell performance loss mechanism ····· 125

4.3 Characteristics of oxygen reduction in sulfuric acid solution ····· 126

4.3.1 Half cell test apparatus ····· 126

4.3.2 Electrode fabrication ····· 129

4.3.3 Investigation of oxygen reduction on various catalysts ····· 130

4.4 Oxygen gain of air electrode ····· 134

4.4.1 Electrochemical aspect of oxygen gain ····· 134

4.4.2 Cell performance and oxygen gain ····· 137

5. Conclusions and further work ····· 140

References ····· 142

여 백

목 차

제 1 장 서 론 ····· 23

제 1 절 사업의 배경 및 필요성 ····· 23

제 2 절 연구계획 및 금년연구 목표 ····· 27

제 3 절 국내외 개발동향 ····· 29

1. 국내 개발 현황 ····· 29

2. 국외 개발 동향 ····· 31

제 2 장 직접메탄올 연료전지의 기술개요 ····· 36

제 1 절 직접메탄올 연료전지의 장점 ····· 36

제 2 절 발전원리 ····· 38

1. 연료극의 반응특성 ····· 41

2. 공기극의 반응특성 ····· 45

3. 전해질막의 이온전달 특성 ····· 48

제 3 절 단위전지 본체의 요소기술 분석 ····· 50

1. 전극 제조 ····· 50

가. Goodenough 공정 ····· 50

나. Swathirajan 공정 ····· 55

다. Hamnett 공정 ····· 56

2. 전해질의 종류 및 특성 ····· 57

3. Bipolar plate ····· 62

제 4 절 시스템의 구성 ····· 72
1. 스택 및 단위전지 특성 ····· 73
2. 메탄올 공급 및 손실 ····· 76
3. 운전관련 기술 ····· 78
제 3 장 연료극의 메탄올 산화반응 특성 ····· 81
제 1 절 서 론 ····· 81
제 2 절 전극제조 기술 ····· 83
1. 전극제조공정 ····· 83
가. 전극지지체의 제조 ····· 83
나. 전극촉매층의 제조 ····· 85
제 3 절 메탄올 산화반응 특성 ····· 87
1. 전극의 미세구조 관찰 ····· 87
가. 전극지지체의 관찰 ····· 87
나. 전극촉매층의 관찰 ····· 90
다. 열중량 분석 ····· 92
2. 전극의 전기화학적 특성 ····· 94
3. 백금 함량의 영향 ····· 105
4. 테플론의 영향 ····· 110
5. 운전온도의 영향 ····· 113
제 4 장 공기극의 환원반응특성 ····· 121
제 1 절 서 론 ····· 121

제 2 절 산소전극 및 성능저하 메카니즘 ····· 122
1. 산소전극 ····· 122
2. 전지성능저하 메카니즘 ····· 125
제 3 절 황산전해질에서 산소환원 반응 특성 ····· 126
1. 반전지 성능 측정장치 구성 ····· 126
2. 전극제조 ····· 129
3. 촉매 종류별 산소환원 반응 특성 조사 ····· 130
제 4 절 공기극의 산소 Gain 고찰 ····· 134
1. 산소 Gain의 전기화학적 고찰 ····· 134
2. 전지성능과 산소 Gain ····· 137

제 5 장 결론 및 향후계획 ····· 140

참 고 문 헌 ····· 142

표 목 차

<표 1.1> 국내 연료전지기술 연구개발 현황 ····· 30

<표 1.2> 메탄올 연료전지 사양 (일본 Hitachi 사) ····· 33

<표 1.3> 골프카트용 메탄올 연료전지 사양(일본 Hitachi 사) ····· 33

<표 1.4> 유럽의 직접메탄올 연료전지 연구개발 현황 ····· 35

<표 2.1> 메탄올 연료전지의 종류 ····· 38

<표 2.2> 메탄올 연료전지의 평형반응 ····· 41

<표 2.3> 전극형태와 제조방법 ····· 53

<표 2.4> Bipolar plate 기계적 특성 ····· 66

<표 2.5> Bipolar plate(Porous)의 물성 ····· 67

<표 2.6> 분리판의 물성(Kobe steel사) ····· 69

<표 2.7> 분리판의 물성(Tokai Carbon 사) ····· 70

<표 2.8> 혼용 분리판의 물성(Hybrid Separator : Tokai Carbon Co.) ····· 70

<표 2.9> 직접메탄올 연료전지의 세부기술 ····· 72

<표 3.1> Toray Carbon Paper의 물성 ····· 84

<표 4.1> 산소 Gain 특성 ····· 137

그 림 목 차

[그림 2. 1] 직접메탄올 연료전지 단위전지 구성도 ····· 39

[그림 2. 2] 직접메탄올 연료전지 단위전지 발전원리 ····· 40

[그림 2. 3] 전해질 분리막을 이용한 메탄올 연료전지 ····· 49

[그림 2. 4] Goodenough 공정의 전극촉매 제조방법 ····· 52

[그림 2. 5] PTFE-bonded 전극제조 공정(Goodenough 방법) ····· 54

[그림 2. 6] Pt-Ru 이원 합금촉매 제조공정 ····· 56

[그림 2. 7] Nafion 117의 분자구조 ····· 61

[그림 2. 8] Bipolar plate의 저항 ····· 64

[그림 2. 9] Bipolar plate의 밀도 ····· 65

[그림 2.10] 혼용 분리판(Hybrid Separator :
Tokai Carbon Co.) ····· 71

[그림 2.11] 산성전해질 메탄올 연료전지의 계통도 ····· 80

[그림 3. 1] 전극 제조 공정 ····· 86

[그림 3. 2] 전극지지체인 탄소종이의 테프론 함침 전후의
SEM관찰비교 (a),(c) 테프론 함침전의 섬유 종단면,
(b),(d) 테프론 함침후의 섬유 종단면 ····· 88

[그림 3. 3] 테프론 함침 전(a), 후(b)의 탄소 단 섬유의
SEM관찰 비교 ····· 89

[그림 3. 4] 전극 촉매층의 TEM 관찰. 20wt%Pt/C,
45wt%PTFE ····· 91

[그림 3. 5] 전극 촉매층의 조직. 20wt%Pt/C, 45wt%PTFE.
(a) 320℃에서 20분간 열처리. (b) 370℃에서 20분간 열처리 ····· 92

[그림 3. 6] 테프론이 첨가된 촉매층의 열중량 분석. 20wt%Pt/C, 45wt%PTFE. 질소분위기. 승온속도 : 5℃/분. ····· 93

[그림 3. 7] 0.1M H_2SO_4용액에서 순환전압전류곡선상에 나타나는 백금의 특성피크. 주사속도 : 100mV/s ····· 95

[그림 3. 8] 0.1M Na_2CO_3 용액에서 순환전압전류 곡선상에 나타나는 백금의 특성피크. 주사속도 : 100mV/s ····· 96

[그림 3. 9] 0.1M Na_2CO_3용액에서 백금특성피크 관찰후 0.1M $NaClO_4$ + 0.1M CH_3OH 용액에서 측정한 전압전류곡선. 주사속도 : 100mV/s ····· 98

[그림 3.10] 0.1M $NaClO_4$ + 1M CH_3OH의 산화전극반응의 전압전류곡선. 주사속도 : 100mV/s ····· 101

[그림 3.11] 0.1M $NaClO_4$ + 1M CH_3OH의 백금표면전극을 회전시키면서 측정한 시간대 전류곡선. 주사속도 : 100mV/s ····· 102

[그림 3.12] 0.1M $NaClO_4$ + 1M CH_3OH용액에서 메탄올 산화반응 조사후 용액만 0.5M H_2SO_4로 교환하여 수행한 전압전류곡선. 주사속도 : 100mV/s ····· 103

[그림 3.13] 20wt%Pt/C-30wt%PTFE전극에서 1M CH_3OH + 1M H_2SO_4 용액의 Cyclic Voltammogram의 특성. 반응온도 : 50℃, scan rate : 20mV/s ····· 106

[그림 3.14] 백금함량에 따른 전압-전류 특성. 반응온도 : 60℃ ····· 108

[그림 3.15] 비활성도와 전위와의 관계. 반응온도 : 60℃. ref : *J. Electrochem. Soc.*, 138, (1991) 1321. ····· 109

[그림 3.16] 테프론 함량 변화에 따른 전압-전류곡선. 반응온도 : 60℃ ····· 111

[그림 3.17] 일정 전류밀도 100mA/㎠에서 PTFE함량에 따른 전압전위 특성반응온도 : 60℃ ····· 112

[그림 3.18] (20wt%Pt-10wt%Ru/C)촉매, 20wt%PTFE전극의 운전온도에 따른 전압-전류 특성. ····· 114

[그림 3.19a] 일정전위에서 Pt/C전극의 메탄올 산화전류의 온도 의존성 ····· 115

[그림 3.19b] 일정전위에서 (Pt-Ru)/C전극의 메탄올 산화전류의 온도 의존성 ····· 116

[그림 3.20a] 일정전위에서 Pt/C전극의 Arrhenius plot. ····· 118

[그림 3.20b] 일정전위에서 (Pt-Ru)/C전극의 Arrhenius plot. ····· 119

[그림 3.21] 0.7 V vs. SCE에서 Pt/C전극의 Arrhenius plot. ····· 120

[그림 4. 1] 산소와 백금의 산화-환원 전위 ····· 123

[그림 4. 2] 반전지 시편 Holder ····· 127

[그림 4. 3] 반전지 측정장치 구성도 ····· 128

[그림 4. 4] 20wt%Pt/C촉매, 30wt%PTFE 사용전극과 (20wt%Pt-10wt%Ru)/C촉매, 30wt%PTFE전극의 60℃에서의 산소 환원반응 특성. ····· 131

[그림 4. 5] 20wt%Pt/C촉매, 20wt%PTFE 사용전극과 20wt% Pt/C촉매, 30wt% PTFE 사용전극 및 (20wt%Pt-10wt%Ru)/C촉매, 30wt%PTFE전극에서 산소환원반응 특성비교. 반응온도 : 60℃ ····· 133

[그림 4. 6] (20wt% Pt-10wt%Ru)/C촉매, 30wt%PTFE사용전극의 60℃에서의 산소 환원반응 특성. ····· 139

여 백

제 1 장 서 론

제 1 절 사업의 배경 및 필요성

우리 나라는 부존자원의 빈곤으로 국민 생활과 국가 경제 발전에 기본이 되는 에너지의 대부분을 외국에서 수입하여 사용하고 있다. 더욱이 선진국 진입을 목표로 하는 2000년 대 초까지는 급격한 전력 수요의 증가와 이에 부수되는 발전소 건설에 필요한 막대한 시설 투자, 공해 가스의 배출 및 발전소 건설부지 선정 어려움 등의 문제에 처하게 될 것이다. 그러므로 에너지 이용 효율의 혁신적 향상이 가능하며 아울러 공해 문제를 해결할 수 있는 새로운 에너지 기술의 개발과 이의 이용이 필연적이라고 할 수 있다. 또한 국제적으로도 화석 에너지 고갈과 대기 환경보존 차원에서 청정 에너지 이용 확대와 에너지 이용 효율 향상을 위한 노력이 범 국가적으로 전개되고 있으며 아울러 강력한 환경 규제도 시행되고 있다. 따라서 기술개발을 통한 신 에너지 기술 확보 여부가 우리 나라 미래의 에너지 수급 및 선진국 진입 여부를 결정하는 요소가 될 것이다.

신 에너지 기술중 연료전지 발전은 탄화수소계열의 연료에 포함된 수소와 공기중의 산소를 전기화학적 방법으로 반응시켜서 직접 전기를 생산하며 부수적으로 반응열도 생성한다. 따라서 연료전지 발전 시 반응열까지 회수하면 총 효율 80% 이상의 고효율 발전이 가능하며, 연소 과정이 없어서 공해 물질의 배출이 아주 적은 특기 할만한 장점이 있다. 또한 연료전지는 탄화수소계열의 연료 즉 LNG, 메탄올, 석탄가스 등 연료 선택 폭이 크며, 다양한 용량 및 전

력 수요지 내에 설치가 용이한 점 등도 큰 장점이 된다. 그러므로 연료전지 발전은 앞서 설명된 우리 나라 에너지 기술의 요구에 부응하며, 2000년대 에너지 기술 자립에도 크게 기여할 수있는 신 에너지 기술이다.

연료전지는 사용하는 전해질의 종류와 동작온도에 따라서 알칼리형 (60℃), 고분자 전해질형 (100℃), 직접 메탄올 (100℃ 이하), 인산형 (180℃), 용융탄산염형 (600℃), 고체전해질형 (1000℃) 연료전지가 있다. 전력사업용으로 인산형 연료전지가 가장 실용화에 앞서있으며, 알칼리, 고분자 전해질형 연료전지는 우주선용 전원으로 이용하고 있으나 그 외것은 현재 연구개발할 부분이 많이 남아 있다. 그러나 현재 이용 중이거나 실용화에 가까운 연료전지들도 성능의 향상과 경제성이 낮은 이유로 아직까지 연구개발이 진행 중에 있다고 할 수 있다.

한편 연료전지 발전은 수소와 산소의 전기화학 반응에 의해 전기를 생산하기 때문에 모든 연료전지 발전시스템은 일반 탄화수소계열 연료로 부터 수소를 만들어 주는 연료개질기가 필요하다. 연료전지 발전을 전력사업용인 현지 설치 (on site) 또는 발전소 대체용으로 사용할 때는 연료개질기를 부착하여도 크기나 기술적으로 별문제가 없다. 그러나 연료전지를 이동용이나 수송용 전원 또는 벽지 등의 소규모 전원으로 사용할 때는 크기나 사용 연료에 제약이 있게 된다. 이러한 문제는 연료전지 발전 시스템에서 연료개질기가 필요 없는 연료전지가 개발되면 해결될 것이다. 직접메탄올 연료전지는 메탄올 연료와 공기중의 산소가 반응하여 발전하는 연료전지 형태이다. 기존 연료전지와 다르게 연료개질기가 필요 없으며, 수송 운반에 용이하고 값이 싸며 액체인 메탄올 연료를 사용하며, 또한 반응 온도도 100℃ 이하에서 운전되므로 다른 연료전지보다 사용상 위험 요소가 적다. 그러므로 직접 메탄올 연료전지는 가정

용의 소규모 전원, 벽지, 낙도 등의 개별전원 및 전기자동차용 전원으로 아주 큰 장점이 있는 연료전지 형태이다. 특히 자동차에 응용하면 기존자동차에서의 문제점인 배출가스 (CO, NOx, H, C, lead 분진 등)이 거의 없으며 소음도 적은 깨끗한 전기자동차가 가능케 된다.

직접 메탄올 연료전지 발전기술은 1960년대 와 70 년대에 Shell ESSO-Exxon 등 미국과 유럽에서 깊이 있는 많은 연구가 진행되었으나 메탄올의 산화에 적합한 촉매가 개발되지 못해서 양극의 높은 과전위에 기인되어 성능이 매우 나쁜 결과로 인해 진전이 없었다. 그후 80 년대에 메탄올 연료전지의 장점이 부각되면서 일본, 미국, 유럽에서 다시 많은 연구가 시작되었으며 최근에는 일본에서 이 연료전지를 응용한 자동차가 시제품으로 나온 적이 있다.

직접 메탄올 연료전지 개발의 핵심은 연료전지 스택의 기본단위인 단위전지의 개발과 단위전지를 구성하는 각각의 요소기술 개발이다. 요소기술에는 메탄올 산화에 적합한 촉매개발 즉 반응중간 생성물인 CO의 흡착에 기인된 촉매 독을 최소화할 수 있는 촉매 개발, 메탄올에 영향을 받지 않는 산소환원 촉매개발, 촉매를 사용한 전극개발, 메탄올이 양극에서 음극으로 움직여 가는 현상을 최소화할 수 있는 전극 구조의 최적화 및 동작조건의 최적화, 발생열과 물의 관리를 잘할 수 있는 스택 구조의 설계, 등이 필수적으로 해결되어야 할 요소기술 들이다.

그러므로 본 연구에서는 여러 가지 장점이 많아서 개발 실용화 시에는 기술의 파급 효과가 크며 그 이용범위도 넓은 직접 메탄올 연료전지의 제작 기술을 개발함을 목표로 하고 이에 필요한 요소기술 및 제조기술 등에 관한 연구를 한다.

○ 년도별 계획

구 분	연구 개발 목표	연구 개발 내용 및 범위
1 차 년도 (1994. 5 ~ 1995. 4)	o 연료극 메탄올 촉매 연구	- Pt, P_t-R_u, MP_{t3}(M=Ti,Co,Sn)등 백금계 촉매의 전기 화학적 특성 - 연료극 메탄올 촉매 선정 - 연료극 제조 공정 연구
	o 공기극 전극 개발	- 전극제조 조건 조사 - 운전 평가 특성 - 성능저하 요인 분석
2 차 년도 (1995. 5 ~ 1996. 4)	o 전해질 특성 분석	- 적정 전해질 선정 - 이온교환수지 이용 가능성 실험
	o 연료극 전극 개발	- 다공성 탄소 전극 촉매함침 방법 확립 - 반전지 성능 확인 - 전극제조 조건 최적화
	o 단위전지 개발	- 단위전지 설계, 구성 - 운전특성 분석
3 차 년도 (1996.5 ~ 1997.4)	o 단위전지 성능향상	- 단위전지 구성 - 운전 특성 조사
	o 단위전지 운전시험	- 운전특성 분석 - 전해질 농도 제어기법개발 - 운전 기법 개발 - 단위전지 제조조건 확립
4 차 년도 (1997.5 ~ 1998.4)	o 100W급 스택 개발 및 운전설비 구성	- 대면적 전극 개발 - 스택 구성 및 특성 조사 - 적층기술 및 밀봉 기술확립
	o 1kW급 시스템 구성	- 1kW급 스택 시스템 설계
5 차 년도 (1998. 5 ~ 1999. 4)	o 1kW급 스택개발 및 운전설비 구성	- 대면적 전극제조 기법확립 - 밀봉 기술, 적층기술 개발
	o 1 kW급 시스템 운전	- 운전 특성 평가

제 2 절 연구계획 및 금년 연구목표

본 연구의 최종목표는 가정 및 산업용 이동식 kW급의 직접메탄올 연료전지를 개발하는 데에 있다. 직접메탄올 연료전지 개발을 위해서는 스택의 기본 단위인 단위전지와 이를 구성하는 촉매, 전극, 지지체, 전해질 등과 같은 요소들의 제조기술을 개발하여야 한다. 또한 고성능 단위전지 제조기술이 확립되면 이를 여러개 적층하는 스택 제조기술의 개발이 필요하다. 직접메탄올 연료전지 기술에 대해서는 국내에서 본연구가 처음 시도되는 연구과제 이지만 본 연구팀인 한국 에너지 기술 연구소에서는 kW급 인산형 연료전지를 개발한 경험이 있어서 축적된 기술을 본 연구에 응용할 수 있으며 연구기간도 크게 단축할 수 있을 것이다. 따라서 본 연구계획은 처음 3년 동안 kW급 직접 메탄올 연료전지 스택 개발에 필요한 요소기술과 단위전지 제조기술 개발을 완료하고 4 차년 도에 소규모 스택 (100 W급) 제조실험을 통해 스택 제조기본 기술을 축적하며 마지막 년도에는 최종목표인 1 kW급 연료전지를 발전시스템으로 구성하여 운전실험 까지 수행하여 개발을 완료코자 한다. 그러므로 본 계획의 목표 달성을 위하여 본 연구계획에서는 다음과 같은 년도별 계획을 세워 추진한다.

○ 연구의 최종목표 :

가정 및 산업용 이동식 kW급 직접메탄올 연료전지 개발

본 연구과제는 기술의 특성상 첨단의 복합적 공학 기술이며 개발에 장시간이 소요되고 실용화 시에는 시장성이 매우 큰 과제이므로 연구소 주도의 사업으로 추진하되 여러 분야의 전문인력의 활용을 위하여 학계에 특수 기초 분야를 위탁하며, 본 연구기간 중 후반부에서는 기술의 이전 내지 상용화가 빠르게 진행되도록 산업체의 참여를 유도함이 효과적일 것이다. 그러므로 본 과제의 중요한 부분인 직접 메탄올 연료전지의 전극과 단위전지 및 스택제조 기술은 연료전지 기술이 축적되어 있는 한국 에너지 기술 연구소가 주축이 되어 수행하며, 전극의 촉매 개발, 전해질막의 특성과 성능향상 등 특수전공이 필요한 부분은 이 분야를 전공한 대학교수에게 위탁하여 수행토록 한다.

□ 주관기관 : 한국 에너지 기술 연구소

- 고효율 전극개발
- 고성능 단위전지 개발
- kW급 스택제조 및 운전기술

□ 위탁기관 :

- 메탄올 산화 촉매 개발 연구 : 고려대학교 화학과
- 전극과 고분자 전해질의 성능향상 : 울산대학교 화공과

(2 차년도 부터)

본 연구의 1 차년 도는 1994년 5월 1일 부터 1995년 4월 30일 까지 수행한다. 직접메탄올 연료전지에 관한 선행연구 문헌을 통한 기술 분석과 현황분석을 수행하여 연구방향을 설정하며, 연료전지 구성 요소중 핵심이 되는 연료극

과 공기극의 제조기술을 확립코자 하였다. 이를 위한 세부 연구내용은 다음과 같다.

- 전극 제조공정 확립

  (촉매량, 테프론함량, 소성온도 등 제조 공정 변수 확립)

- 연료극과 촉매의 산화반응 특성 (전극별 촉매 반응특성, 반응기구 등)
- 공기극 산소환원 반응특성 (전극별 반응특성 등)
- 전해질 선정 (산, 고분자 전해질 등)

제 3 절 국내외 개발동향

1. 국내 개발 현황

<표 1.1>에 나타낸 바와 같이 지난 '85년 이래로 국내의 연료전지는 주로 인산형, 용융탄산염형 등을 위주로 개발에 박차를 가해 왔고, 어느 정도 이 분야의 기술 축적도 되어 온 것도 주지의 사실이다. 이외에도 최근 직접 메탄올 연료전지의 개발이 외국에서 활발히 진행되는 것은, 직접메탄올 연료전지가 소형경량화가 가능하며 개질기가 별도로 필요 없고 저온 저압에서 작동할 수 있다는 점에 있다. 이에 국내에서는 처음으로 본 연구소에서 '94.5.1부터 5개년 계획으로 1kW급 직접메탄올 연료전지 스택을 개발 중에 있다.

<표 1.1> 국내 연료전지기술 연구개발 현황

과 제 명	기간	주요 내용	수행 기관	지원 기관	비 고
인산형 연료전지 발전시스템 구성 및 운전	'85-'89 (3년)	5kW급 인산형: o 발전시스템 구성 o 발전특성	에기연	한 전	전지본체 수입
소출력 연료전지 개발 (연료전지 기술개발)	'87.12- '92.8-	2kW급 인산형: o 전지본체 o 개질기 o 전력 변환기 o 시스템 종합	에기연, 과기원, 표준연, 대학	과 기 처	o 국책연구사업 o 선도기술과 연계
대체에너지 개발사업 (범국가적사업)	'89-'93	o 40kW급 인산형 연료전지 발전 시스템 실용화	가스공사(종합), 호남정유(스택), 유공(개질기), 금성산전(인버터),포항대, 서울대	통 상 부 (대체에너지 개발센타)	범국가적 연구사업
대체에너지 개발사업 (기타사업)	'89-'94	o 용융탄산염 - 1kW 스택개발	삼성전자, 대학(고대), 기업(삼성)	통 상 부 (대체에너지 개발 센타)	
대체에너지 개발사업 (선도기술)	'93-'97	o 4kW급 인산연료 전지요소기술	에기연, 삼성전자, 대학(서울대, 연대,한대, 인하대, 과기원)	통상부, 과기처, 에너지, 자원기술개발 지원센타	
선도기술	'93-'97	o 2kW급 용융탄산염형 연료전지 개발	한전, 삼성중공업, KIST, 대학	통상부, 과기처, 자원기술개발 지원센타	
선도기술	'94-	o PEMFC 1kW급 스택개발	가스공사	유공, 통상부	

2. 국외 개발 동향

가. 일본

일본의 직접메탄올 연료전지 개발은1) Hitachi 사에서 1980년대 초반부터 소형 이동용 전원에 목적을 두고 개발을 시작하여, 현재에는 기본적인 실험을 종료하고 Golf cart 등의 시제품 개발에 주력을 하고 있으며 점차 수백W급의 운반용, 수kW급의 이동용 전원까지 보급을 목적으로 하여 연구를 수행하고 있다. 또한 가정용 및 일반용 전원으로 활용하기 위한 요소기술 연구를 집중적으로 하고 있으며 중점 연구 내용은 다음과 같다.

- 다공성 탄소지지체 상의 촉매 분산 기술
- 고분자산에 의한 전해질의 고정화 및 전해질의 누출을 방지하는 안정성 확보 기술
- 모세관 현상을 이용한 연료공급방식으로 펌프 및 밸브가 필요 없는 안정적인 시스템 운전 및 소형경량화
- 탄산가스의 배출이 용이하고, 액체 연료가 누출되지 않는 선택성 기능막의 개발 및 이용 등이 있다.

일본은 세계에서 유일하게 직접메탄올 연료전지를 이용하여 이동전원용으로 시제품을 생산할 수 있는 단계까지 연구를 진행시키고 있다. 연구를 주관하고 있는 곳은 일본의 Hitachi 사로서 최초에는 단위전지 5개를 직렬로 접속하여 스택을 구성하고 연료전지의 상부로부터 주사기에 의해 연료를 공급하고, 공기는 자연 대류에 의해 공급되도록 하였다. 이후에는 전압 12V, 출력 48W의 연료전지를 제작하고 발전연료를 펌프로 순환하여 연료탱크로 부터 밸브에 의해 공급되는 방식을 채용하고, 공기는 송풍기를 사용하여 공기실로 공

급하도록 되어있다. 이들의 상세한 규격을 <표 1.2>에 나타내었다.

또한 히다치(Hitachi)사에서는 연료전지를 골프카에 탑재하여 납축전지와 하이브리드형으로 사용함으로서, 급격한 부하 변동에 대처하도록 하고 운전 중지 중에는 축전지를 충전하는 시스템을 개발하였다. 이와 같은 하이브리드 운전 방식은 모터 시동시의 급격한 부하 변동에 매우 잘 대처할 수 있는 이점이 있다.

<표 1.3>은 축전지와 하이브리드형으로서 Golfcart 용 직접 메탄올 연료전지의 사양을 보여주고 있다.

또한 일본에서는 직접메탄올 연료전지를 가정용 전원으로서 응용하기 위한 연구에 집중하고 있으며 이를 위하여 요소기술 개발 연구를 집중적으로 하고 있다. 메탄올연료전지 발전시스템을 가정용으로 응용하기 위해서는 기술적으로 몇 가지 선결되어야 할 문제가 있다. 가장 우선적으로 해결하여야 할 문제는 연료의 공급문제, 전해질의 안정성 확보 및 시스템 구성에 있어서도 연료 공급을 펌프 등의 부대설비가 필요 없도록 간단하게 구성할 필요가 있다. 이러한 기술들을 요약 정리하면 다음과 같다.

- 고분자 산에 의한 전해질의 고정화에 의해 메탄올 연료극의 전해질의 누출을 방지하는 안정성 확보기술
- 연료의 공급을 모세관 현상을 이용함으로써 펌프 및 밸브가 불필요
- 생성되는 탄산가스의 배출을 용이하게 하고 액체연료가 누설되지 않는 선택성이 있는 기능 막의 선택 및 개발
- 연료전지가 뒤집히는 상황에서도 발전 가능

<표 1.2> 메탄올 연료전지 사양(일본 Hitachi 사)

연료전지 / 항 목	연 료 전 지 Ⅰ	연 료 전 지 Ⅱ
출 력	4.5 W	48 W
전 압	1.5 V	12 V
단위전지수	5	30
전 극	탄소 - 귀금속	금 - 귀금속
전극크기	7cm x 7cm	15cm x 8 cm
외형크기	20(W) x 12(L) x 14(H)	19.5 x 12.7 x 22.7
중 량	1.5 Kg	6.3 Kg
공기공급법	자연대류	송풍기로 강제순환
메탄올공급법	상부로부터 주입	펌프순환

<표 1.3> 골프 카트용 메탄올 연료전지 사양(일본 Hitachi 사)

항 목		규 격
연 료 전 지	출 력	52 W
	전 압	13 V
	단위전지수	38
	전극크기	6.0cm x 11.0cm
	전지본체크기	19.6 x 19.0 x 16.0
	본체중량	6 Kg
축 전 지	용 량	27 Ab
	전 압	12 V
	크 기	18.7 x 12.7 x 22.7

나. 미국

미국은 모든 종류의 연료전지 개발 기술에서 세계를 선도하고 있으며, DMFC도 가장 먼저 연구를 시작하였다. 이러한 DMFC연구는 70년대 초에 Shell Esso-Exon 회사에서 처음시작하여 단위전지와 소형 스택을 개발하여 실험하였다. 그러나 이 당시 메탄올의 산화에 적합한 촉매가 개발되지 못하여, 양극의 높은 과전위에 기인된 저 성능의 결과로 연구의 진전이 없었다. 그후 '80년대 이후부터 DMFC 의 장점이 부각된 후 GRI(Gas Research Institute), EIC Lab. INC, Giner INC., Jet Propulsion Lab., LBL(Lawrence Berkely Lab.) 등에서 많은 연구가 진행되고 있다.

최근 LBL(Lawrence Berkely Labortory)에서는 DMFC를 이동용 전원으로의 활용에 목적을 두고 개발을 하고 있으며 주된 연구 내용은 아래와 같다[2].

- 백금 합금 촉매, 귀금속 촉매 등을 이용한 전극 촉매 개선
- 반응성 및 반응 기구 규명
- 온도, 압력, 촉매 종류에 따른 메탄올 연료의 전환율
- 전해질 개발
- 메탄올 산화 기구 규명 등에 중점적인 연구를 실시하고 있다.

GRI 에서는 DMFC 에 적합한 전극개발에 힘쓰고 있으며 최근 RuO_{2-x} 촉매를 카본지지체위에 퇴적시키는 방법으로 제조한 전극을 사용하여 좋은 결과를 얻었다. FIC Lab. INC. 에서는 비교적 고온인 80℃ ~ 175℃ 의 동작온도를 갖는 Potassium carbonate 전해질을 사용한 DMFC 의 전극촉매 연구를 하였으며, 그 결과 성능이 오랫동안 지속될 수 있는 촉매는 Pt 계열 촉매중 Pt 가 가장 좋음을 입증하였다.

다. 유럽

유럽에서는 인산형 및 용융탄산염형 연료전지에 대한 연구가 미국 및 일본이 선도하여 온 바와 달리, 주로 레저용 및 이동용 전원 개발에 목적을 두고 직접 메탄올 연료전지 개발에 주력을 하고 있으며 주요 국명 개발 현황은[2] 다음 <표 1.4>과 같다.

<표 1.4> 유럽의 직접메탄올 연료전지 연구 개발 현황

연 구 기 관	연 구 내 용
◇ 존슨메티 기술 센터(영국)	◇ 메탄올 연료전지용 귀금속 촉매 개발, 반전지 단위전지 연구
◇ Newcastle대학(영국)	◇ 단위전지 제조(200mA, 2.5V) 스택제조 연구(고온, 고압형)
◇ Southampton 대학(영국)	◇ 메탄올 산화 전기 화학적 거동 연구
◇ C.N.R.S (프랑스)	◇ 메탄올 산화 전기 화학적 특성 연구
◇ Poitiers 대학(프랑스)	◇ 메탄올 산화 반응 규명, CV, IR특성 연구
◇ Bonn 대학(독일)	◇메탄올 산화반응을위한 Pt-Co Alloy 개발
◇ Simence A.G 사	◇ 메탄올 산화를 위한 촉매 물질 연구 (Bonn 대학 공동)
◇ Cork 대학(에이레)	◇ 산소 환원전극 금속 개발

제 2 장 직접메탄올 연료전지의 기술개요

제 1 절 직접메탄올 연료전지의 장점

연료전지는 전기화학반응에 의해 연료가 가지고 있는 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 일종의 직류발전 장치로서 디젤발전, 증기가스 터빈장치 등의 다른 발전 장치에 비해 발전 효율이 높고 소음 및 배기 가스 등의 문제점이 적은 특징을 가지고 있다. 그러므로 석유대체 에너지의 관점에서 각종 연료전지의 개발이 대규모로 진행되고 있다[1].

연료전지의 역사는 상당히 오래되어 약 140 년 전에 원리가 개발되었으나 연료전지의 대표적인 형식이 분류되어 작동특성, 경제성 등의 평가가 이행된 것은 1960년대 초이다. 또한 실용연료전지는 Gemini와 Apollo를 시작으로 하여 우주선에 탑재한 것이 최초이다[2,3].

연료전지는 운전 온도에 따라 <표 2.1>에 표시한 바와 같이 구분되며 히드라진 및 메탄올 등의 액체상의 것과 수소 등의 기체를 사용하는 것으로 크게 구별된다[4].

수소를 사용한 기체연료전지는 전지로서의 특성이 높고 에너지밀도가 큰 특성이 있으나 수소가스의 취급에 주위를 요하는 문제점을 가지고 있다. 또한 연료인 수소가스는 주로 메탄 및 메탄올 등에 고온의 수증기를 가해서 촉매반응에 의해 개질 하여 수소농도가 높은 기체로서 사용하고 있기 때문에 개질장치가 필요하다. 이러한 이유에서 출력이 비교적 작은 범용 이동용 형의 발전장치로서는 부적합하다고 판단되기 때문에 비교적 출력이 큰 전력용 발전장

치(수십 kW급 이상)에 검토되고 있다[2].

이에 반해 액체를 사용한 연료전지는 에너지 밀도가 기체에 비하여 낮으나 연료의 취급이 용이하고 운전 온도가 낮기 때문에 소형경량 범용 이동용 전원으로서 매우 적합하다고 판단되고 있다. <표 2.1> 에 표시한 바와 같이 액체 연료전지의 대표적인 것으로는 히드라진-공기형과 메탄올-공기형이 있다. 히드라진-공기형의 연료전지는 성능 면에서는 메탄올-공기형 연료전지(이하메탄올 연료전지)에 비해 우수하나 연료인 히드라진이 고가이며 높은 활성도로 인한 취급의 위험성 때문에 범용 전원으로서는 분리하여 특수용도의 전원으로서 개발연구가 진행되고 있다[4].

한편 메탄올 연료전지에는 메탄올이 연료로 사용되며, 이는 주로 천연가스로부터 합성되는 것으로 화학공업 분야에서 포르말린 산 등의 원료로서 사용되고 있고, 최근에는 석유 에너지 대체 면에서 자동차 및 발전용 연료로서도 검토가 진행되고 있다. 이러한 배경에서 금 후 비약적인 메탄올 의 생산 신장이 예상되며, 연료의 가격도 절감이 예상되므로 메탄올 연료전지는 범용 전원으로서 큰 신장이 기대되고 있다.

또한 메탄올을 개질 하여 사용하고 있는 연료전지를 간접형 메탄올연료전지, 직접연료로서 사용하고있는 연료전지를 직접형 메탄올연료전지로서 구별하고 있다[5]. 직접 메탄올 연료전지의 가장 큰 장점은 메탄올을 직접 사용할 수 있다는데 있다. 즉 연료개질기가 필요 없게 되어 전체 시스템이 간단하며 이러한 장점은 직접 메탄올 연료전지가 수송용이나 소규모 전원 등의 이동 분야에 가장 적합한 기술로서 판단된다.

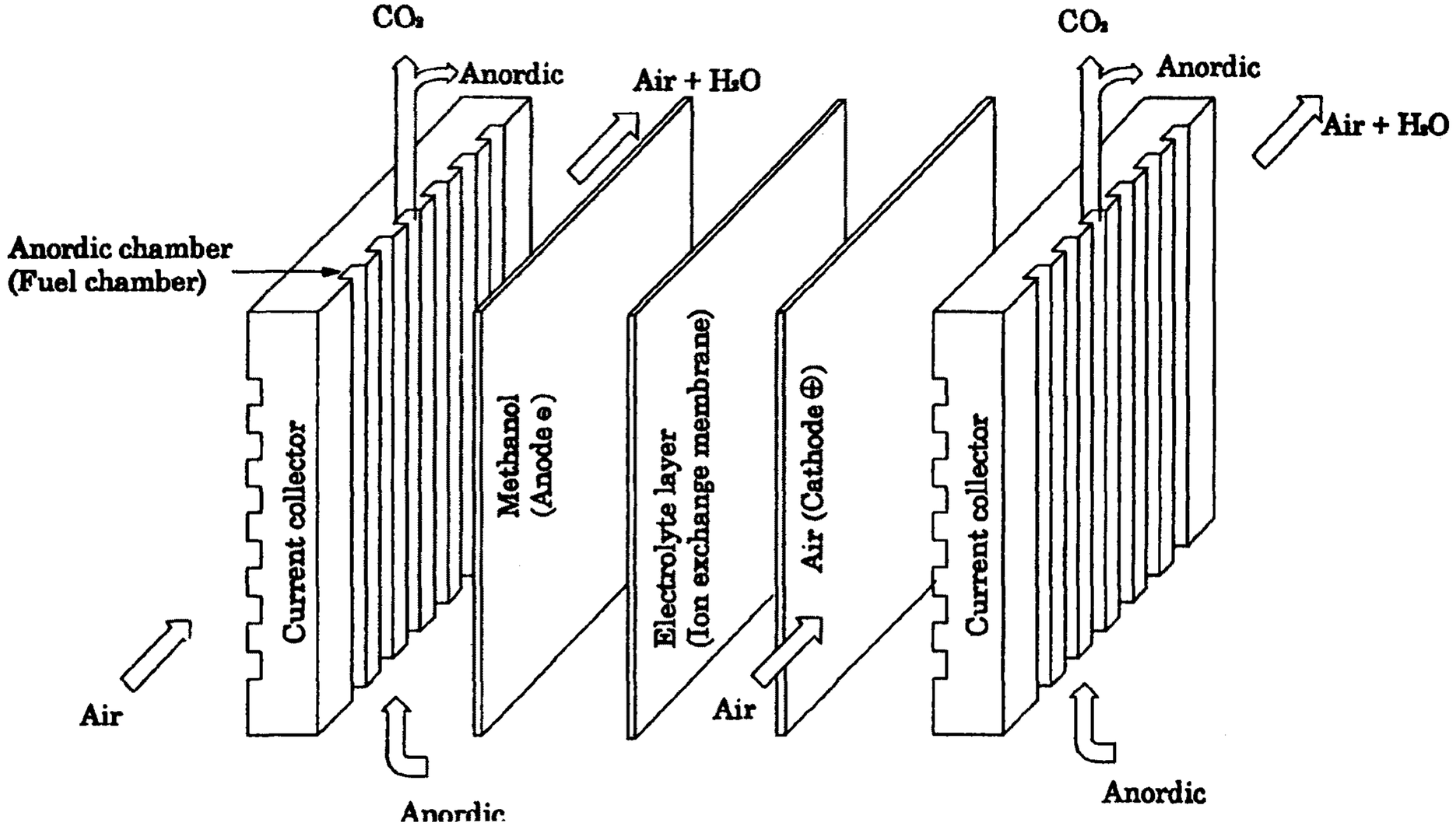
<표 2.1> 연료전지의 종류

명 칭		연 료		전해질		운전온도	비 고	
				종 류	전도체			
상온	히드라진-공기형	액체	히드라진	KOH	OH^-	상 온 - 100℃	민생용	
	메탄올-공기형		메탄올	KOH	OH^-			
				H_2SO_4	H^+			
	암모니아-산소형	기체	암모니아	KOH	OH^-			
	수소-산소형		수 소	KOH	OH^-		전력용	제 1세대
중온	인 산 형		수 소	H_3PO_4	H^+	170-200℃		
고온	용융탄산염형		수 소 일산화탄소	$LiCO_3$, $CaCO_3$	CO_3^{-2}	~ 650℃		제 2세대
	고체전해질형		수 소 일산화탄소 (탄화수소)	금 속 산화물	O^{-2}	~ 1000℃		제 3세대

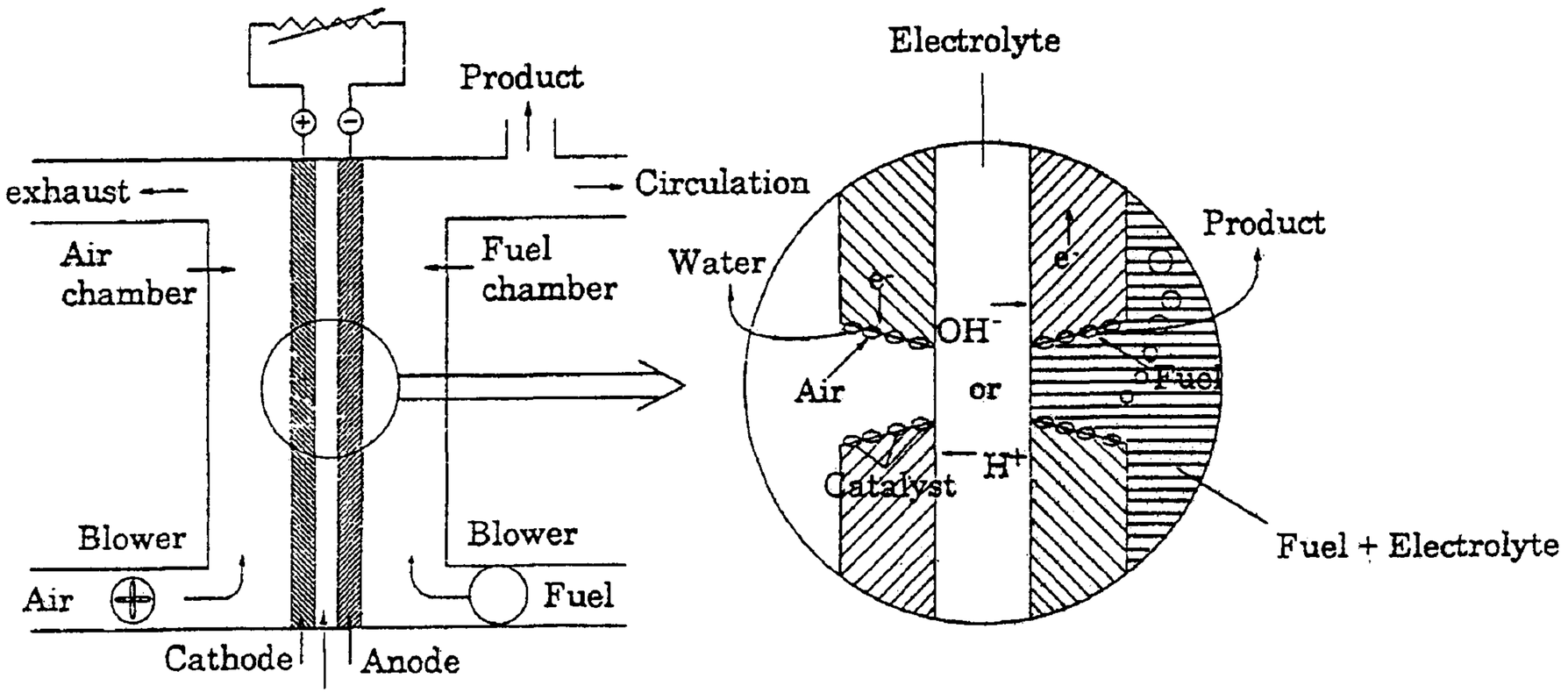
제 2 절 발전원리

메탄올 연료전지의 단위전지의 구조를 [그림 2.1]에 표시하고 있으며 전해질 층을 사이에 두고 연료극과 공기극으로 구성된다. 이 두 전극은 다공질의 전도성의 지지체에 촉매를 부착시킨 형태가 된다. [그림 2.2]는 메탄올 연료전지의 단위전지 발전원리를 나타내는 것으로 평형반응은 <표 2.2>에 표시한바와 같다.

직접메탄올연료전지는 ~65℃에서 물리 화학적 안정성을 가지며 묽은 황산을 전해질로 사용한다. 전해질로 사용되는 황산은 사용 온도 이상이 되면 증발이 심하게 일어나므로 저온운전이라는 제약이 동반된다. 전지의 기본 구성은 양극(Cathode)과 음극(Anode)의 두 전극과 각 전극사이에 이온 전도성을 갖는 전해질로 구성 되어있다.



[그림 2. 1] 직접메탄올 연료전지 단위전지 구성도



[그림 2. 2] 직접메탄올 연료전지 단위전지 발전원리

<표 2.2> 메탄올 연료전지의 평형반응

전해질의 종류	연 료 극 (Anode)	공 기 극 (Cathode)
알카리성	$CH_3OH + 8OH^- \rightarrow CO_3^{-2} + 6H_2O + 6e^-$	$2O_2 + 4H_2O + 8e^- \rightarrow 8OH^-$
산 성	$CH_3OH+H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ $E^0 = 0.043V$	$2/3O_2+6H^++6e^- \rightarrow 3H_2O$, $E^0 = 1.229V$
	셀반응 : $CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ $E^0 = 1.186\ V$	

1. 연료극의 전극반응

상술한바와 같이 직접메탄올 연료전지의 전극반응은 양극과 음극에서 동시에 일어난다. 우선 여기에서는 메탄올반응에 대해 논한다. 직접메탄올 연료전지에서의 음극연료로는 메탄올이 사용된다. 물과 메탄올이 혼합된 연료(CH3OH + H2O)는 다공성의 전극을 통과하여 탄소와 백금 등의 촉매로 처리된 전극표면에서 전해질과 접하게 된다. 이 전극의 표면에서 메탄올은 이산화탄소(CO2), 수소이온(H+), 전자로 분리되어 양이온은 전해질을 통하여 산소(O2)가 공급되는 양극으로 흐르면서 전기가 발생한다. 양극에서는 전해질을 통하여 온 수소양이온과 외부에서 공급된 산소, 그리고 외부 회로를 통하여 온 전자가 반응하여 물을 형성한다. 이 반응 전체 과정을 통하여 반응열이 발생한다.

전극반응이 일어나는 촉매층 표면적 및 사용되는 수소-산소-전해질사이의

결합정도, 전극의 반응온도, 압력 등에 따라 전기화학반응의 진행정도가 틀리며 발생되는 전류 또한 변하게 된다. 메탄올 연료전지의 음극에서의 전극반응은 <표 2.2>에 나타난 바와 같이 간단하게 일어나지 않는다. <표 2.2>에서와 같이 직접메탄올 연료전지에서 얻을 수 있는 최고의 전압은 1.186 V 이다. 그러나 이의 값은 다음의 몇 가지 이유로 인하여 얻어지지 않는다.

- 메탄올산화반응의 가역전위가 부반응으로 생성된 포름 알데히드, 개미산(formic acid)등의 반응에 의하여 관찰되지 않는다.
- 촉매의 피독에 의하여 과전압이 매우 높다.
- 산소환원전극이 과산화물의 생성에 의하여 혼합된 가역전위가 존재하고 메탄올전극 보다는 심하지는 않지만 과전압이 존재한다.

이상에서 관찰하여 본바와 같이 직접 메탄올 연료전지에서 선결하여야할 문제는 Anode극의 과전압을 줄이는 것이다. 메탄올의 산화 및 순수백금 등의 촉매 피독에 대해서는 많은 연구 결과가 있으나 여기서는 일반적인 것만 소개한다. 일반적으로 메탄올의 흡착은 3 단계를 거쳐 일어난다[7].

$$CH3OH + Pt \xrightarrow{k1} Pt\text{-}CH2\text{-}OH + H(ads) \quad \cdots\cdots (1)$$

$$Pt\text{-}CH2 + Pt \xrightarrow{k2} \begin{matrix} Pt \\ >CH\text{-}OH \\ Pt \end{matrix} + H(ads) \quad \cdots\cdots (2)$$

$$\begin{matrix} Pt \\ >CH\text{-}OH \\ Pt \end{matrix} + Pt \xrightarrow{k3} \begin{matrix} Pt \\ Pt\text{-}>C\text{-}OH \\ Pt \end{matrix} + H(ads) \quad \cdots\cdots (3)$$

여기서, k1<k2<k3이고 Pt3C-OH는 주 표면 기이다. H(ads)는 H+로 되어 소실된다.

$$H(ads) \longrightarrow H^+ + e^- \quad \cdots\cdots (4)$$

정치반응조건(Stationary-reaction condition)에서 아래반응으로 생성된 OH(ads)는 위반응 (1), (2), (3)에서 생성된 반응물과 재반응을 한다.

$$H_2O \longrightarrow OH(ads) + H^+ + e^- \quad \cdots\cdots (5)$$

그리고

$$Pt\text{-}CH_2\text{-}OH + OH(ads) \longrightarrow CH_2O + H_2O + Pt \quad \cdots\cdots (6)$$

$$\begin{matrix} Pt \\ \quad >CH\text{-}OH \\ Pt \end{matrix} + 2\ OH(ads) \longrightarrow HCOOH + H_2O + 2\ Pt \quad \cdots\cdots (7)$$

$$\begin{matrix} Pt \\ Pt\ ->C\text{-}OH \\ Pt \end{matrix} + 3\ OH(ads) \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O + 3\ Pt \quad \cdots\cdots (8)$$

반응(8)은 반응의 주 경로이다. 부과해서 Pt3C-OH 는 아래와 같은 반응의 경로를 거쳐 더욱 강한 흡착인 Pt-C≡O, 또는 Pt2C=O 형으로 전환이 가능하다.

$$\begin{matrix} Pt \\ Pt \\ Pt \end{matrix} > C\text{-}OH \quad \longrightarrow \quad \begin{matrix} Pt \\ \\ Pt \end{matrix} > C{=}O + Pt + H^{+} + e^{-} \qquad \cdots\cdots (9)$$

또는

$$\begin{matrix} Pt \\ Pt \\ Pt \end{matrix} > C\text{-}OH + OH(ads) \quad \longrightarrow \quad \begin{matrix} Pt \\ \\ Pt \end{matrix} > C{=}O + Pt + H_2O \qquad \cdots\cdots (10)$$

$$\begin{matrix} Pt \\ \\ Pt \end{matrix} > C{=}O \quad \longrightarrow \quad Pt\text{-}C{\equiv}O + Pt \qquad \cdots\cdots (11)$$

위의 반응에 의하여 생성된 CO 기는 반응 (1)-(3)에서 생성된 것들 보다 산화가 어렵다. 그러므로 전극의 표면이 메탄올의 흡착, 산화 및 반응(5)의 물의 화학적 흡착 쪽에서 표면 피독이 일어나도록 유도한다.

과전압이 높은 경우에는 OH(ads)는 CO(ads)로 연소(burnt off)가 가능하다.

$$OH(ads) + Pt\text{-}C{\equiv}O \quad \longrightarrow \quad Pt + CO_2 + H^{+} + e^{-} \qquad \cdots\cdots (12)$$

그러므로 백금전극에서 메탄올의 산화속도는 과전압이 높은 상태에서 빠르게 일어나나 전극의 피독도 빠르게 일어난다. 최근에는 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 백금 계의 이원 촉매 개발에 주력하고 있으며 몇몇 연구 보고에 의하면 Pt + Ru 촉매를 사용하면 메탄올 산화시의 과전압의 발생을 상당히 줄일 수 있으며, 전극의 수명도 증대된다는 연구 결과를 발표하고 있다[7,11].

Pt-Ru 전극을 사용할 때 연료 극의 산화반응은 주로 Ru 원자 상에서 산화반응에 의해 크게 영향을 받는 것으로 보고하고 있다. 즉 산화반응의 속도결정단계가 Ru 원자 상에서 일어나는 흡착된 수소와 메탄올의 산화반응이며, 이 반응은 Ru원자 상에서 생성된 전자가 Pt상으로 이동함으로서 보다 빠르게 조장된다.

2. 공기극의 전극반응

직접메탄올 연료전지에서 전압효율은 주로 연료극의 과전압에 의하여 제한되나 공기극의 과전위도 상당한 영향을 미친다. 일반적으로 메탄올 직접연료전지의 산소전극 재료로는 백금/탄소, 백금 합금/탄소, 백금/나피온 전극 등이 고려되어 왔다. 이들 전극재료의 산소환원 특성은 전극재료, 전극제작방법, 지지체 및 접착제의 조성과 물질전달 특성관계 및 안정성에 따라 상이하다.

전기화학 실험에 사용되는 전극재료는 실험조건에 요구되는 전위범위(연료전지에서는 산소의 환원전위와 메탄올의 산화전위 사이)내에서 그 자체가 활성없이 전해질내의 활성물질과 전자만 주고받아야 그 반응에 대한 정보를 얻을 수 있다. 직접메탄올 연료전지의 공기극에서의 환원반응은 인산형 연료전지에서와 마찬가지로 공급되는 산소와 전해질을 통과하여 온 수소이온이 백금상에서 반응하여 물을 생성하는 전기화학 반응이다. 이때 생성된 물은 백금상을 젖게 하며, 공급되는 산소에 의해 포화될 수 있다. 따라서 공기극의 환원반응은 마치 용존산소로 포화된 수용액 중에서의 산소환원반응과 같다. 이 경우 아래 그림에서 보듯이 백금의 산화환원 전위가 물의 산화환원 전위 보다

낮으므로 전극반응을 복잡하게 한다. 즉,

$$Pt \mid O2 \mid H+(a=1)$$

위 반응의 산소전극 전위는 1.229 V 이어야 하는데 일반적으로 산소로 포화된 수용액(pH=0)에 백금 전극을 담그면 1.0 ~ 1.1 V의 전위가 얻어진다. 이는 백금이 산소보다 낮은 전위에서 산화될 수 있으므로 전극 표면의 어떤 부분에서는 백금이 산화되고

$$Pt \xrightarrow[H2O]{-2e} PtO \xrightarrow[H2O]{-2e} PtO2$$

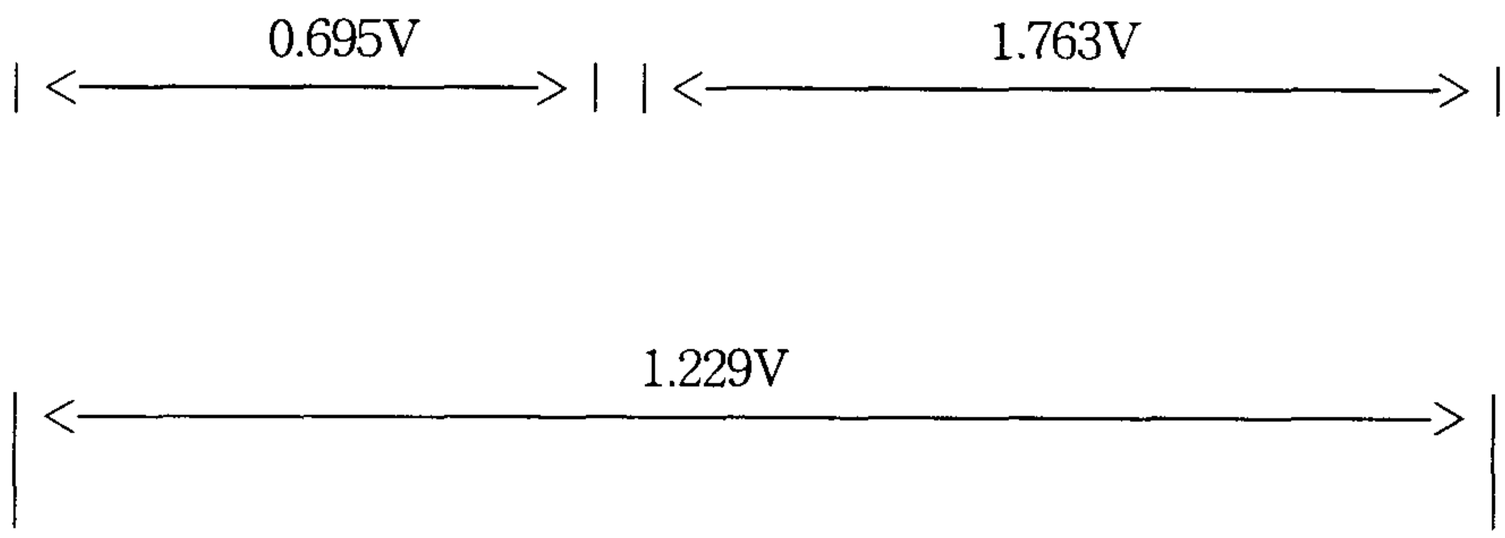
다른 부분에서는 산소가 아래와 같은 반응식으로 환원된다.

$$O2 \xrightarrow[4H+]{4e} 2\ H2O$$

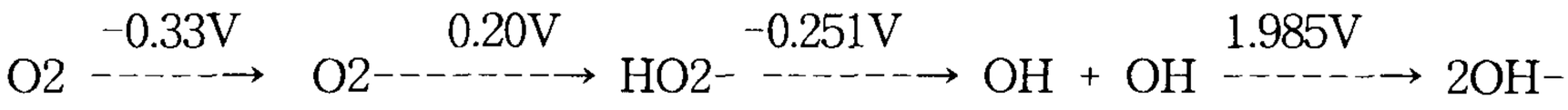
산소의 환원반응은:

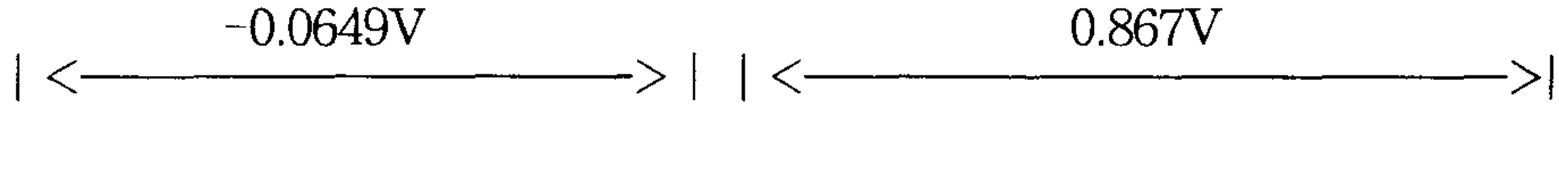
산 용액에서,

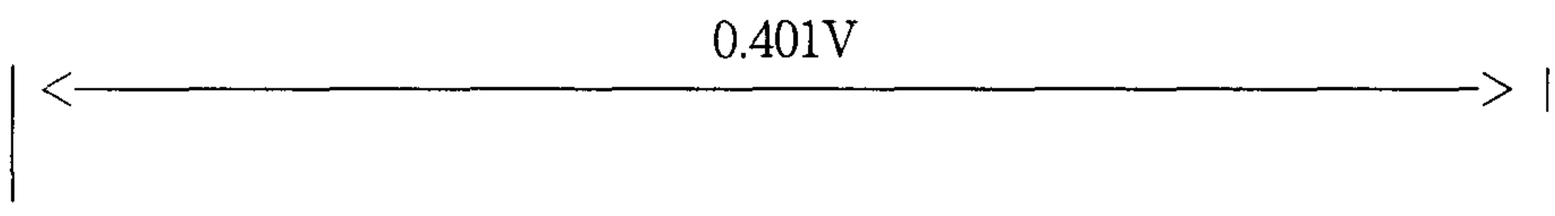
$$O2 \xrightarrow{-0.125V} HO2 \xrightarrow{1.51V} H2O2 \xrightarrow{0.714V} H2O + OH \xrightarrow{2.813V} 2H2O$$



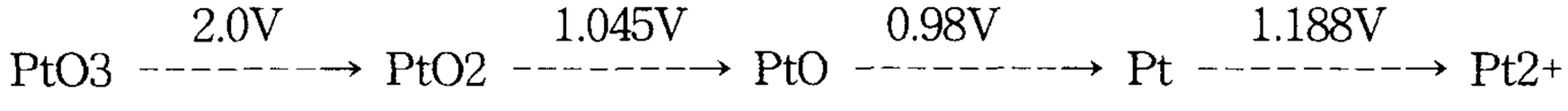
알칼리 용액에서,







로 표현되고, 백금의 산화반응은:



로 표현된다.

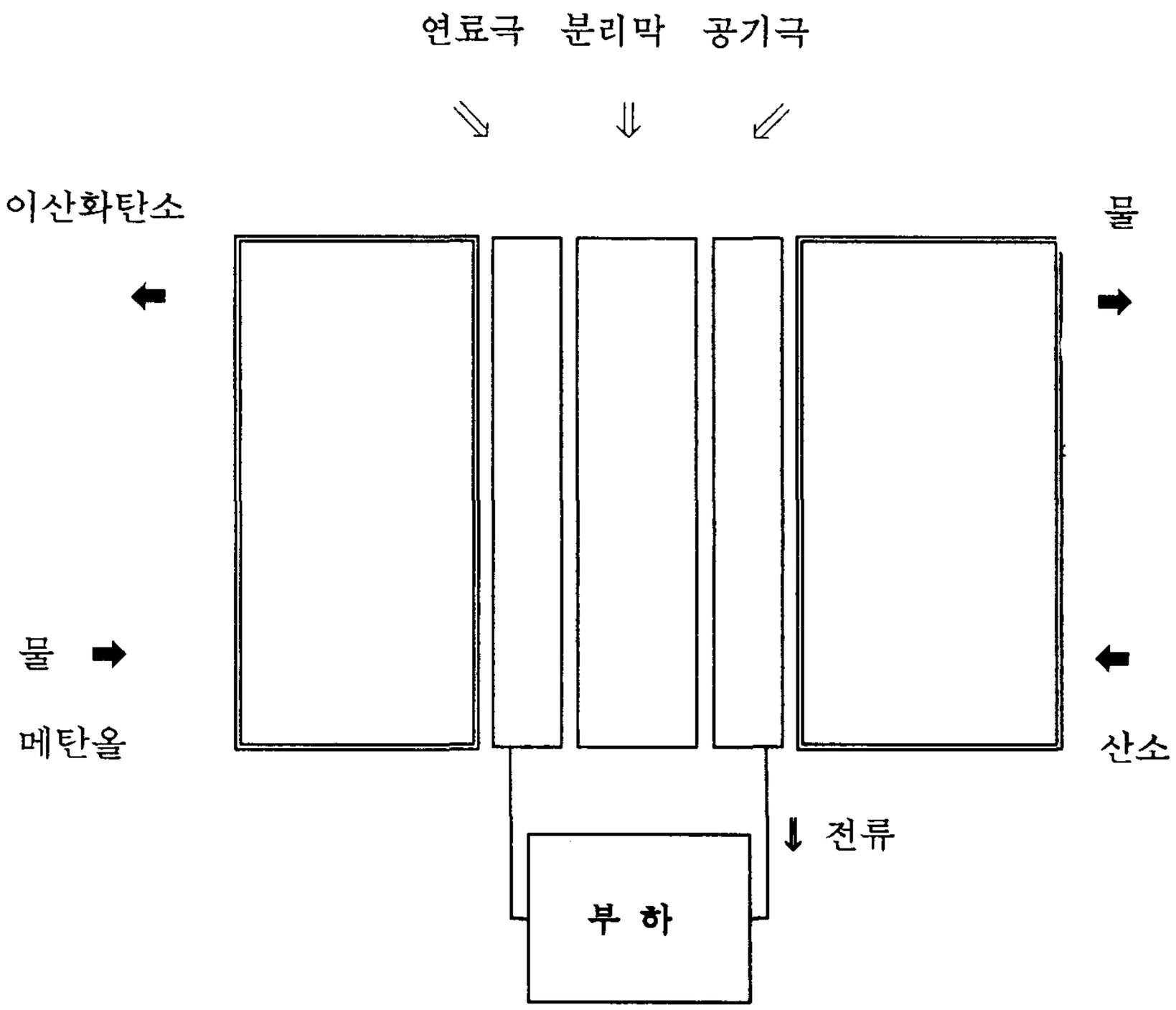
전극전위가 산소의 환원반응 외의 다른 반응이 섞여 이들 반응이 혼성 전

위로 되기 때문이다. 이와 같은 혼성 전위는 한 개의 전극에서 부분적으로 산화 또는 환원반응이 일어나면서 단락된 전지와 같이 행동하므로 발생하는 현상으로 전류의 효율을 낮추는 영향을 준다. 산소전극의 과전위와 전류밀도 관계는 전극을 이루는 백금의 표면상태에 따라 상당히 달라지며 연료전지에서 전극재료로 백금이 사용되므로 백금과 산소전극과의 관계에 대한 확고한 이해가 필요하다8). 산소극에서 Pt 자체의 산화로 인한 환원반응전위의 감소는 단전지 전위를 감소시키기 때문에 단전지의 성능을 향상시키기 위해서는 환원반응으로 발생되는 물을 적절히 제거해야 하며, 연료극과는 달리 소수성을 띠게 해야한다. 한편, 고분자 전해질은 원활한 이온 전도성을 유지하기 위하여 적절한 수분의 공급을 필요로 한다. 결국 직접메탄올 연료전지의 성능은 물의 적절한 조치에 크게 영향을 받는다.

3. 전해질막의 이온전달 특성

직접메탄올 연료전지에서는 이온교환 막이 전해질로 사용되고 있다. 고체 고분자 전해질을 사용한 직접메탄올 연료전지의 개략도는 [그림 2.3]과 같다. 여기서 고체전해질 투과막(Membrane)의 기능은 연료극에서 생성된 수소 이온을 전달하는 것이다.[8,9)]

일반적으로 가장 흔히 사용되는 연료전지용 분리막으로 Nafion perfluorosulfonic acid(PSA) 분자는 미국 Dupont사에서 개발한 Nafion-117로 분자구조는 [그림 2.7]과 같다[9)].



[그림 2.3] 전해질 분리막을 이용한 메탄올 연료전지

제 3 절 연료전지 본체의 요소기술 분석

1. 전극 제조

테프론이 첨가된 전극(PTFE - Bonded Electrode Process)은 주로 인산형 연료전지용 전극으로서 활용하기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 이는 전극 촉매층에 wetproofing agent 역할을 부여하여 전극 촉매층에 소수성(hydrophobicity)을 형성하고 전극 촉매층 입자들이 서로 잘 결합되도록 한다. 이와 같은 전극을 제조하는 대표적인 방법으로는 미국 ERC(Energy Research Corporation)에서 개발한 전극제조 방법 외에 spray coating 법, painting 법 등이 있으나 이는 주로 인산형 연료전지에 응용된 제조 기법이었다10). 근본적으로 인산형 연료전지와 직접메탄올연료전지의 전극제조법은 동일한 원리이나 기 발표된 문헌이나 특허를 중심으로 하여 직접 메탄올 연료전지의 전극제조용으로 발표된 것을 중심으로 하여 대표적인 몇 가지의 방법을 소개한다.

여기서는 편의상 연구자의 이름으로 제조방법을 정의하였다.

가. Goodenough 공정[11)]

영국의 Goodenough에 의하여 제시된 공정으로 근본적으로는 인산전극을 제조하기 위한 ERC전극 제조 공정과 그 맥락을 같이하고 있다. 그러나 카본블랙 등의 촉매 혼합제 등을 열처리하여 전극의 전기전도성을 증대시키기 위하여 사전 고온 열처리하여 불순물을 제거시킨 다는 점에서는 종래의 방법에 비해서는 개선된 방법을 제시하고 있다.

(1) 전극 촉매제조

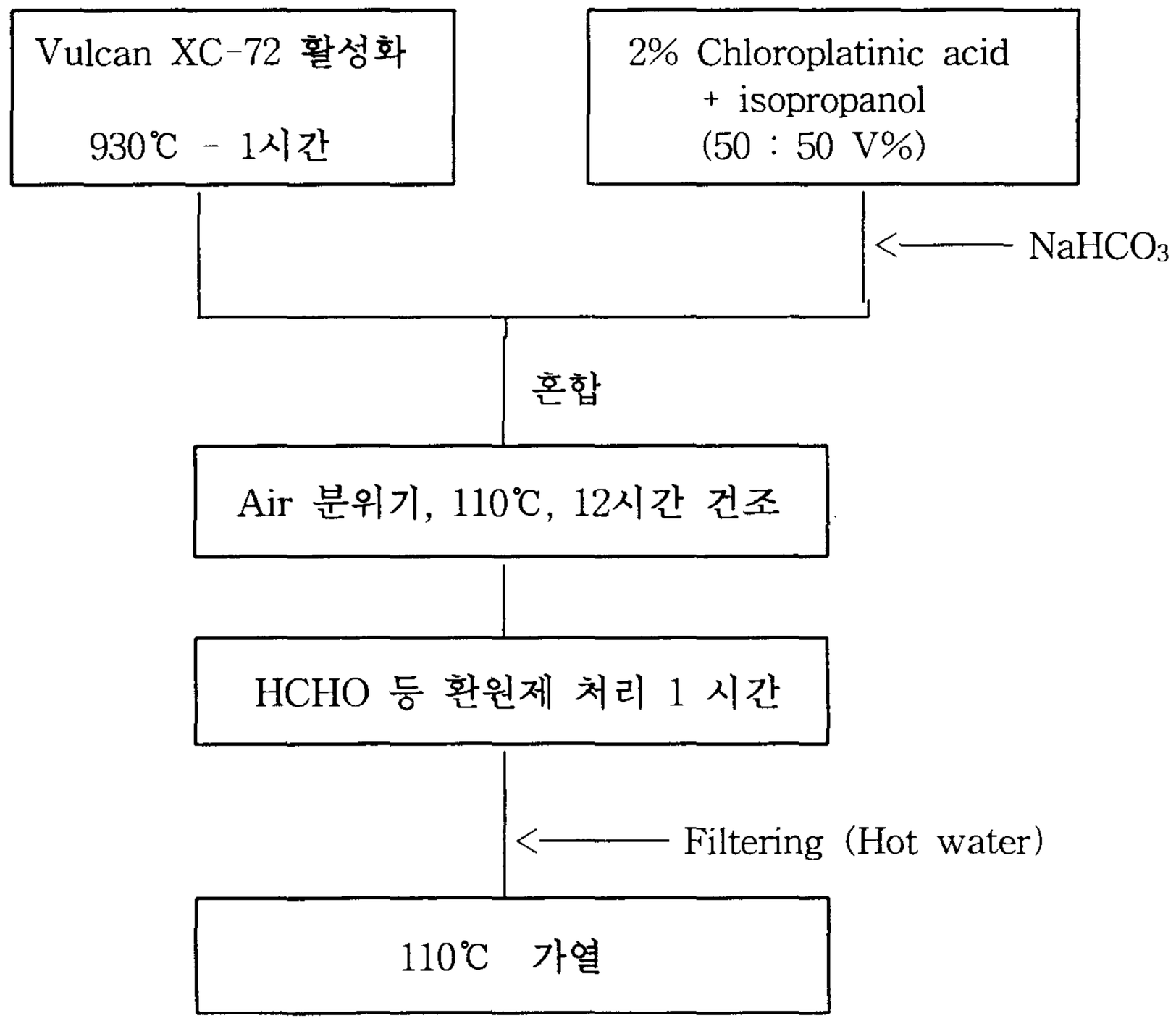
전극촉매 제조방법은 [그림 2.4]에 나타내고있는 바와 같다. 높은 표면적을 갖는 Vulcan XC-72(Carbot Corporation)는 Ash의 함량이 0.05%가 포함 되어 있다.이 카본을 미세하게 분쇄하고 CO_2가스의 존재 하에서 930℃에서 한 시간 처리한다. 이렇게 전처리를 하면 27wt%의 무게 손실이 일어난다. 탄소의 열처리는 탄소의 표면처리와 표면 산소 관능기를 변경시키 위한 것이다. 표면 산화기를 제거하면 Micropore를 열어 표면적을 증대시킬 뿐만 아니라 입자간의 전기적인 접착력을 증대시킨다.

백금은 Chloroplatinic acid의 환원에 의하여 지지시켰다. 모든 경우 Platinum 의 함침량은 8wt%이고 이는 대개 3mg Pt/㎠이다. 백금의 함침방법은 2가지의 상이한 방법으로 하였다. 첫째 방법(a)은 2% Chloroplatinic acid를 원하는 용액만큼 취하여 isopropanol과 50:50의 부피 비로 혼합한 후 묽은 sodium carbonate(NaHCO3)로 중화한다. 중화된 용액은 슬러리상의 가스로 활성화된 탄소에 첨가 혼합하고 공기분위기에서 110℃에서 12시간 건조한다. 건조된 혼합물은 <표 2.3>에 표시한바와 같은 환원용 액상에 담그고 한시간 후에 남은 물질을 110℃에서 건조하기 전에 Filtering하고 더운물로 계속 씻는다. 두번째 방법(b)은 활성화된 탄소를 물에 분산시키고 80℃로 가열한다. sodium carbonate로 중화된 용액상태인 적정량의 Chloroplatinic acid를 넣고 2 시간 동안 가열, 그 후 환원 물질을 넣고, 이 혼합물을 한 시간 이상 가열한다. 잔류물을 물로 씻고 공기분위기에서 110℃로 건조한다.

(2) PTFE-Bonded 전극

PTFE-Bonded 전극은 [그림 2.5]에 나타난 바와 같이 다음과 같이 제조한

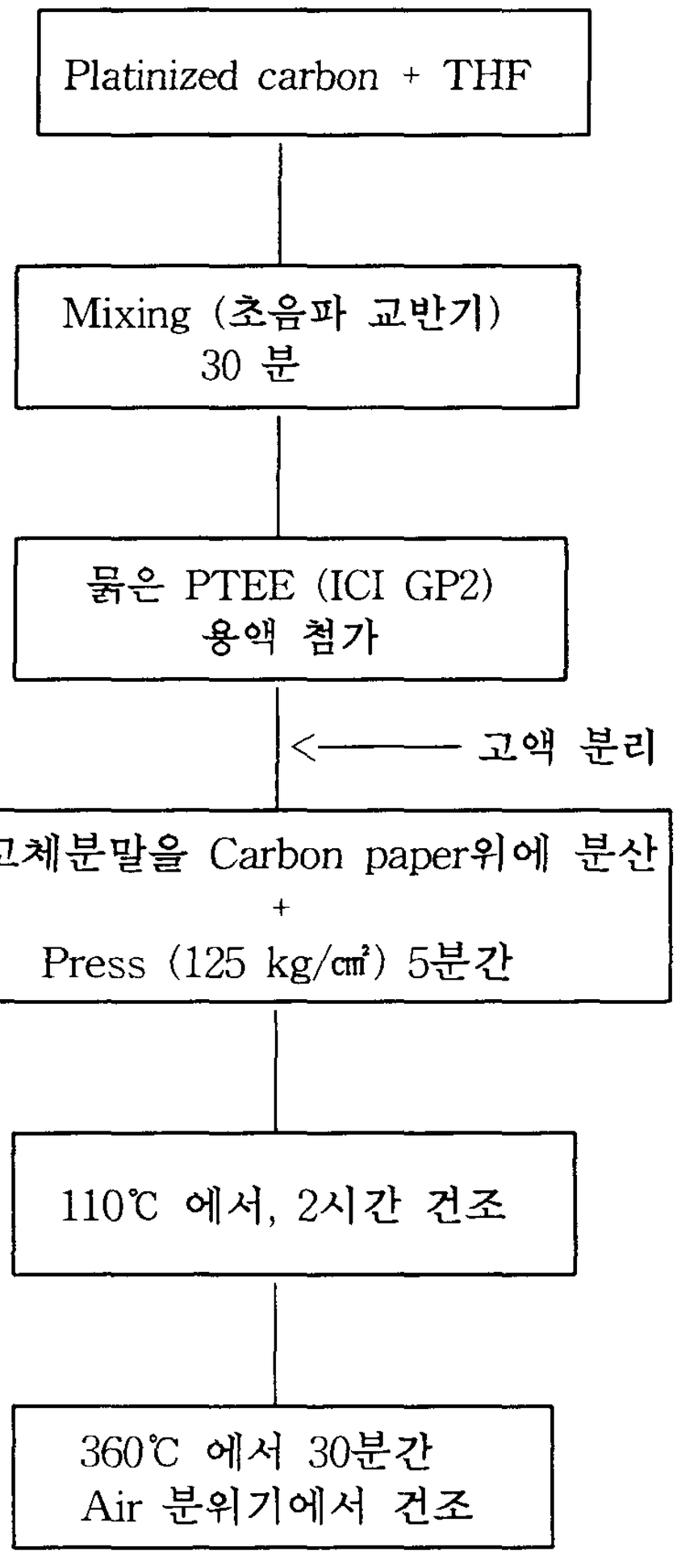
다. THF를 Platinized된 카본에 첨가하고 초음파 교반기에서 30분간 교반한다. 묽은 PTFE(ICI GP2 Fluon 분산)용액을 고속도로 교반되고있는 THF 분산액 속에 첨가하다. 그러면 고체물은 THF와 함께 원심력에 의하여 분리된다. 최종적으로 남은 고체 성분은 산소환원전극을 위하여 백금분산 금속스크린이나 메탄올 환원전극을 위한 탄소섬유종이(Stackpole PC206)위에 분산된다. 전극은 Cold-press로 125Kg/cm2에서 5분간, 110℃에서 2시간 건조하고 360℃에서 30분간 최종적으로 공기 분위기에서 건조한다. PTFE의 함량은 27%가 되게 하였다



[그림 2.4] Goodenough 공정의 전극촉매 제조 방법

<표 2.3> 전극형태와 제조방법

전극형태	카본전처리	함침방법	환원제
1	nil	(a)	NaCOOH
2	nil	(b)	HCHO
3	27% w loss	(a)	NaCOOH
4	27% w loss	(a)	HCHO
5	27% w loss	(b)	NaCOOH
6	27% w loss	(b)	HCHO
7	27% w loss	(b)	N_2H_2



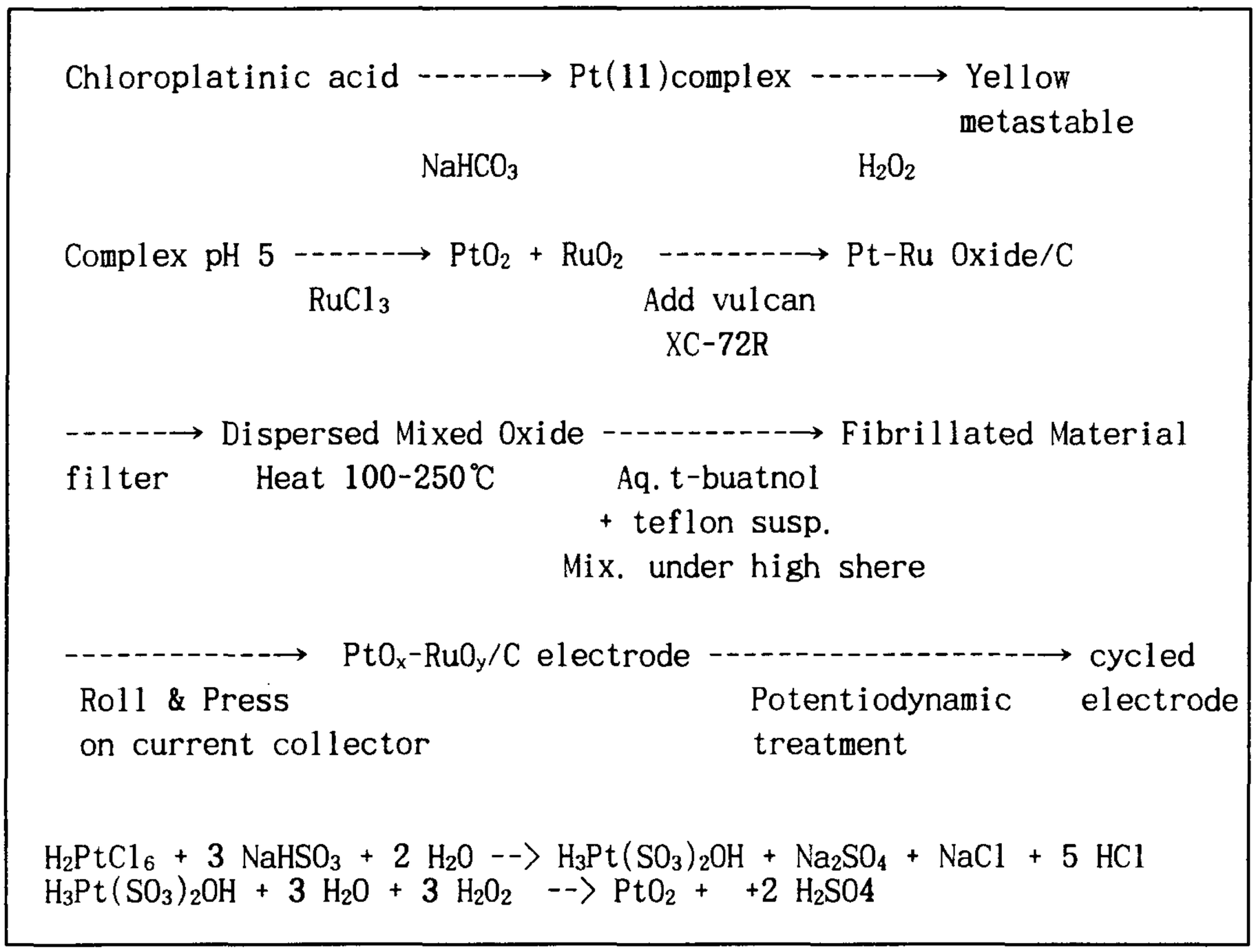
[그림 2.5] PTFE-bonded 전극제조 공정(Goodenough방법)

나. Swathirajan 공정[12)]

이 공정은 직접 메탄올 연료전지의 전극성능향상을 위하여 백금촉매에 루테늄(Ru)을 첨가시켜 제조하는 이원합금 촉매 제조법으로 Swathirajan에 의해 발표된 문헌을 기초로 하여 인용한 제조 공정이다.

전극 제조 공정은 [그림 2.6]에 나타낸바와 같다. 용액은 chemical grade 제품과 nanopure conductivity water (17 MΩ-Cm resistance)로서 제조되었다. 용액의 온도와 pH는 최적 제조조건을 찾기 위해 변화시켰다. pH는 실온에서 백금착화합물(Platinum sulfite complex)을 만들기 위해 pH 5.0 에서 조정하였다. 이 용액은 산화백금(Oxidized platinum)의 연 황색 분산액(Yellow metastable)의 형성 지원을 위해 65 - 70℃로 가열되며 이 용액에 염화루테늄(Ruthenium chloride)을 가했다. 이는 산소의 방출과 함께 산화루테늄(Ruthenium oxide)의 갈색 콜도이드 침전을 유도한다. pH를 계속 5.0에 고정하고 탄소지지체 (Vulcan XC-72R, carbot corporation)를 용액 속에 첨가한다. 이 용액은 95℃ 에서 1시간 가열하면 Pt와 Ru oxide의 완전한 침전을 도운다. 용액을 여과하고 잔여분을 100℃ 에서 밤새 건조시킨다. 탄소에 함침된 백금의 양은 여과액의 원자 흡수로부터 계산될 수 있다. 이 과정에서 회수될 수 있는 Pt-Ru의 양은 95% 정도이다.

열처리된 촉매의 성능을 관찰하기 위해 분산된 촉매를 250℃ 에서 열처리하였다. 열처리된 촉매는 수용액 상태의 Teflon-binder와 n-butanol 윤활제와 혼합한다. 고점도 상태에서 혼합을 하고 끈적끈적한 혼합물을 말아서 gold-plated nickel mesh current-collecton 위에 0.3 ton/㎠ 의 압력으로 가압한다. 이때 전극의 테프론 함량은 15wt% 이다. Carbon cloth gold-plated된 stainless mesh도 current collector로서 사용할 수 있다.



[그림 2.6] Pt-Ru 이원 합금촉매 제조 공정

다. Hamnett 공정[13)]

영국 Newcastle 대학의 Hamnett은 다음과 같은 직접메탄올 연료전지의 전극제조공정을 사용한다.

1. 전극지지체: 우선 인산형 연료전지에서 사용하는 탄소 종이대신 전극지지체로 탄소 천(Carbon cloth)을 사용하였다. 현재 알려진 탄소 천의 공급처는 일본의 경우 Kureha, Toray, Showa denko등이 있고, 영국은 Carbon Cloth International Ltd 그리고 국내의 경우 한국 화이바에서 소량제조하는 것으로

알려져 있다.

2. 전극제조공정: 연료극의 경우 전기화학반응에 의해 생성된 CO2 의 신속한 제거를 위해 탄소 천을 전 처리하여 Wet Proofing을 한다. 전 처리 공정을 요약하면 다음과 같다.

① 탄소 천을 PTFE 현탁액에 담지 후 건조, 소결하고

② 그 위에 촉매를(Pt 나 Pt-Ru) 테프론, PTFE 및 용매와 혼합한 다음

③ Screen Printing을 한 후 건조 및 소결 공정을 거쳐 전극으로 만든다.

3. 촉매 층에 관해 현재 두 가지 방법이 사용되고 있으나 아직 확실한 메커니즘이 설명되고 있지는 않고 있다. 첫 번째 방법은 탄소 천 위에 직접 촉매를 도포 하는 방법이고, 두 번째는 탄소 천 위에 기체확산층인 탄소 층을 입히고 그 위에 촉매 층을 도포 하는 방법이 사용되고 있다.

또한 DMFC에서 고분자전해질을 사용하는 경우에는, 이러한 전해질 막의 이온전도도를 좋게 하기 위해 단위전지나 스택에 삽입 전에 전 처리를 할 필요가 있다. 이 전 처리 공정을 요약하면 다음과 같다.

① 적당한 크기로 준비된 전해질 막을 끓는 물에 2시간 정도 담근 후

② 과산화수소에서 다시 4시간 정도 끓인 후 물로 세척하여 잔존하는 유기물질을 제거한다.

③ 다시 끓는 물에 2시간 정도 담근 후, 1M 황산에서 2시간 끓인 후 물로 세척하여 잔존하는 무기물질을 제거한다

④ 다시 끓는 물에 2시간 정도 담지하여 남아 있을 수 있는 황산을 제거한 후

⑤ 장기 보관 시에는 밀폐된 곳에 보관하고, 필요 시 30분간 끓인 후 사용한다.

2. 전해질의 종류 및 특성

가. 전해질(Electrolyte)

연료전지에서 전해질은 연료의 산화와 산소의 환원이 해당전극 표면에서만 일어나고 이때 생성되는 이온 물질(H+, OH-)등을 상대극으로 연결하여 전류를 흐르게 하는 역할을 한다. 좋은 전해질은 전해질자체가 전극반응에 의하여 산화 또는 환원되지 않아야하며 만일 이와 같은 반응이 일어나면 전해질이 연료 또는 산화제 역할을 하는 것으로써 연료전지 운전 중에 계속 소모되므로 전해질로 사용할 수 없다.

그리고 전류운반 이온에 대한 전도도가 높아야 전지의 내부 저항이 낮아지므로 전압 효율을 높일 수 있다. 또 전극에 흡착되어 전극반응을 방해해서는 안되며 반응물질과 생성물질에 대한 확산계수가 높아 반응속도를 촉진시킬 수 있는 것이 이상적이다.

이러한 여러 가지 조건을 만족시키는 이상적인 전해질은 없으나 현재 일반적으로 사용하고 있는 전해질은 다음과 같다10).

- Inorganic Acids : Phosphoric Acid (H3PO4)
  Sulfuric Acid (H2SO4)
  Hydrochloric Acid(HCl)
  Super Acids(H[SbF5(SO3F)], H[Sb2(SO3F)4])
- Inorganic Salts
- Organic Acid : Trifluoromethanesulfonic Acid and

Its Monohydrate($CF_3SO_3H \cdot H_2O$)

Sulfonic Acids as Potential Electrolytes(RSO_3H)

Carboxylic Acid as Potential Electrolyte(CH_3COOR)

- Alkaline System
  - Ion Exchange Membrane Systems
  - Solid Electrolyte
  - Molten Carbonate System

일반적으로 직접 메탄올 연료전지에 사용되는 전해질의 형태로는 전해액을 순환시키는 방법, 메트릭스층에 전해질을 함침시켜 사용하는 방법, Proton Exchange Membrane 등과 같은 고체상에 전해액을 함침 시켜 사용하는 방법 등의 크게 3 종류로 분류하여 사용하고 있다[13].

특히 메탄올연료전지에서 전해질이 가져야할 큰 임무는 연료극에서의 메탄올의 완전한 산화를 도와야하고 연료극에서 생성되는 CO_2와 무관하여야된다는 점이다. 또한 메탄올이 전해질에 충분히 용해되어야 되나 화학적인 반응은 일어나지 않아야 한다.

위에서 논한 3가지 형태의 전해질은 전해질과 물의 수지가 매우 중요하다.

나. 전해질 분리막[9,14]

전해질 분리막은 앞서 논한 바와 같이 얇은 이온 교환막이며 이 막의 표면에 부착된 전기 촉매 박막이 전극의 역할을 한다.

연료극에서 메탄올은 수소 이온과 이산화탄소로 분리되며 이 중 수소이온

은 전해질 박막을 통해 공기극으로 이동하며, 발생한 전자들은 공기극 표면에서 산소와 결합하여 물을 생성한다. 이와 같이 고체상을 전해질로 사용하면 증발이나 전해액 누출에 의한 소모가 거의 없고 얇은 이온 교환막을 사용하기 때문에 연료전지의 부피를 줄일 수 있는 이점 등으로 인하여 앞으로 각광을 받을 수 있는 연료전지의 형태로 분류되고 있다. 직접메탄올 연료전지에서 전해질로 격막을 사용할 경우는 아래와 같은 사항을 만족시키는 물질을 선정하여야한다.

① 수소이온 전도성이 우수해야 한다.

② 전자의 전도성이 없어야 한다.

③ 이온의 이동에 비해 타분자(연료 및 물)의 이동이 적어야한다.

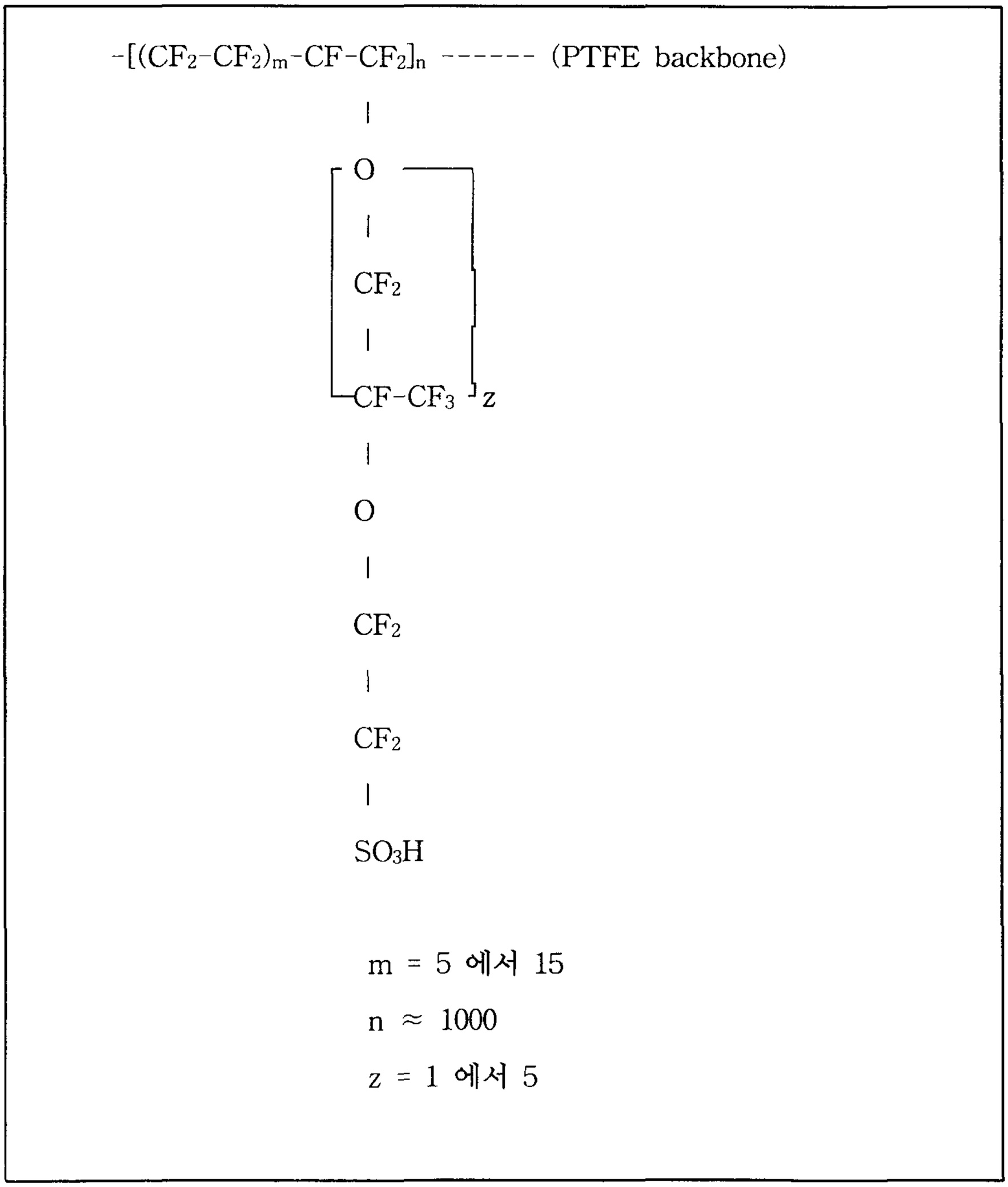
④ 가스(탄산가스) 투과하면 전해질실내에 기체가 체류하게 되어 겉보기 전극면적 등이 작아지는 등의 영향이 있기 때문에 가스가 침투되지 않게 하고

⑤ 형상 안정성(팽윤 등에 대하여) 및 기계적 강도가 커야 하며

⑥ 산화 - 환원에 대한 화학적인 안정성이 있어야 한다.

이상의 성질을 만족시켜주는 물질로서는 앞서 언급한 바와 같이 미국의 Dupont 사에서 개발한 Nafion 117 으로 이는 건조된 상태에서 약 0.175 mm의 두께를 가지고 있으며 [그림 2.7]에 나타낸바와 같이 전부 불소로 치환된 폴리머 골격에 sulfonic acid가 치환되어 있는 고분자로 당량무게가(equivalent weight)가 1000-1500 정도이고 구조식은 대략 $(CF)_{18-28}$ SO_3H이다. 친수성인 sulfonic acid기들은 수화된 상태로 서로 끌어당겨 테프론 같은 폴리머 골격 내에 micell과 같은 구조를 형성하고 있으며 이러한 micell들이 모여 ion channel을 형성하고 있다. 또한 Nafion은 다른 전해질에 비해 백금촉매 상에

서 산소가 환원될 때 과전압을 현저히 낮추어 주는 것으로 알려져있다. 그러나 Nafion의 단점은 가격단가가 비싸다는 것이다.



[그림 2.7] Nafion 117의 분자 구조

3. Bipolar Plate

단위전지를 적층시켜 용량을 확대하기 위하여는 단위전지와 단위전지 사이의 가스의 혼합을 방지하고 전기적 회로의 연결을 위하여 bipolar plate와 분리판이 필요하다. Bipolar plate는 다공성과 비다공성의 두 종류가 있으며 그 특성들은 다음과 같다.

가. 비다공성 Bipolar plate(non-porous)

(1) 제조방법

미국 ERC(Energy Research Corporation)에서 제작한 5″ x 15″ 의 bipolar plate의 제조방법을 소개하면 다음과 같다.

○ Carbon powder와 phenol-formaldehyde(PF) resin 혼합

Carbon powder(입경 6㎛) 30%
Carbon powder(입경 50㎛) 70%
→ + PF resin (15~30%)

○ 4,300 psi, 350°F 약 5분간 압축

○ 약 3,000℃에서 소결(불활성 기체 분위기)

(2) 물리적 특성

비다공성 Bipolar plate(non-porous)로서 요구되는 특성은 다음과 같다.

○ 낮은 전기적 저항

○ 높은 밀도

○ 높은 기계적 강도

이러한 특성들은 bipolar plate제조시의 resin함량에 크게 영향을 받게 된다. ERC에서 보고된 각각의 특성을 살펴보면 [그림 2..8] ~ [그림 2.9]와 같다. 그림 2.6에 나타난 바와 같이 resin의 함량이 증가함에 따라 저항은 증가하였으며 저항 값은 0.005~0.04Ωcm의 범위에 나타났다. resin의 함량 증가에 따라 밀도는 감소하였으며, [그림 2.9]에 보여진 바와 같이 밀도의 범위는 1.7~1.9g/cc로 나타났다. <표 2.4>는 기계적 특성에 대한 자료로서 50% Asbury A99, 18% Asbury 850 graphite 및 32%의 colloid 8440 resin으로 된 시편에 대한 기계적 강도 자료이다.

나. 다공성 Bipolar plate(porous)

(1) 제조방법

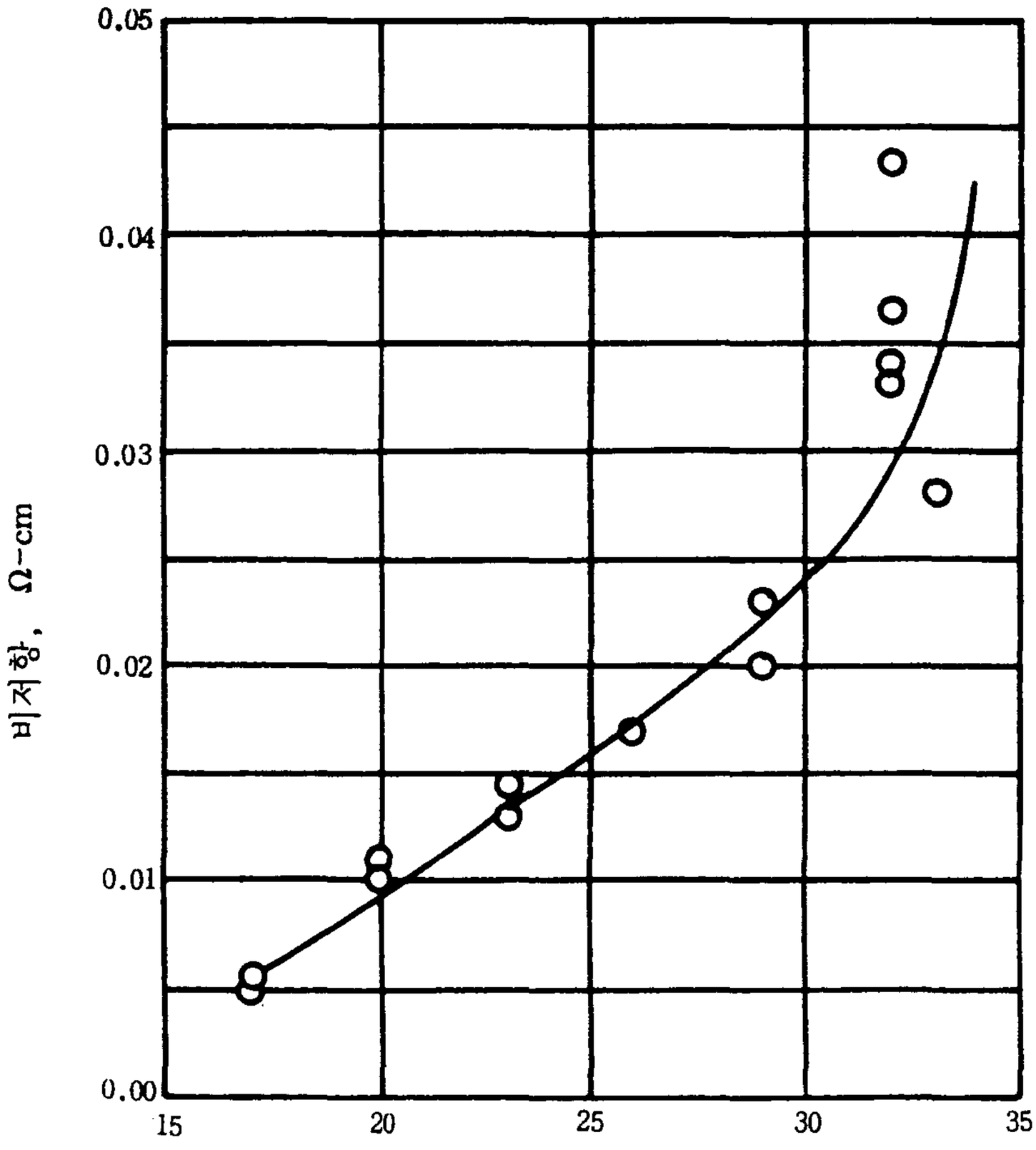
일본 Kureha Chemical Co.의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.

- ○ Carbon fiber, PVA(polyvinyl alcohol1) 와 phenol resin 혼합
- ○ 1차 혼합물 위에 PVA의 양을 5~20% 줄인 조성의 혼합물을 투입
- ○ 100~200℃에서 5~100Kg/㎠의 압력으로 2~60분간 압축
- ○ 1500~2400℃에서 소결(불활성 기체 분위기)

(2) 물리적 특성

다공성 bipolar plate는 gas channel을 가지는 ribbed layer와 non-ribbed layer의 두 부분으로 구성이 되며 이 두 부분의 특성은 <표 2.5>와 같다.

[그림2.8, 2.9] <표2.4, 2.5 >



[그림 2. 8] Bipolar plate의 저항

[그림 2. 9] Bipolar plate의 밀도

<표 2.4> Bipolar plate 기계적 특성

인 장 강 도	ASTM－D－638
# 1	6,850 psi
# 2	6,460 psi
# 3	6,080 psi
꺾 임 강 도	(ASTM－D－638)
# 1	10,700 psi
# 2	9,870 psi
# 3	9,130 psi
# 4	9,140 psi
# 5	10,440 psi
강 도	(ASTM－D－732)
# 1	4,030 psi
# 2	4,020 psi
# 3	3,800 psi
경 도	(ASTM－D－785)
# 1	112
# 2	112
# 3	113
# 4	113
# 5	112

<표 2.5> Bipolar plate(Porous)의 물성

	Ribbed layer	non-ribbed layer
두 께	1.6 mm	0.5 mm
밀 도	0.56 g/cm^3	0.65 g/cm^3
기 공 율	65 %	59 %
평균 기공 직경	32 μm	24 μm
기체통과율	340 mℓ/hr cm^2 mmAq	
꺾 임 강 도	160 kg/cm^2	
전기적저항	26 × 10^{-3} Ω cm	

다. 분리판 (Separator)

단위전지 적층시 사용되는 분리판은 전기저항이 작고, 가스투과율이 작으며 강도가 높아야 한다. 제조방법은 graphite와 glassy carbon의 혼합물에 resin을 첨가하여 압축성형하여 소결한다. 일본의 Kobe steel과 Tokai Carbon사에서 제작하고 있는 분리판의 물성은 <표 2.6>, <표 2.7>과 같다. Tokai Carbon사의 T2183 분리판은 glassy carbon과 graphite의 혼합물로 구성이 되어있으며 glassy carbon과 graphite 자체로 만된 분리판과의 물성비교를 <표 2.7>에 나타내었다.

또한 Tokai carbon사에서는 porous bipolar plate(ribbed electrode라고도 표현함)의 양면을 밀봉하여 분리판의 양면에 접착시킨 형태의 혼용분리판(Hybrid separator)을 제작하고 있다. 이러한 형태는 전기적 저항 및 열적 저항을 감소시킬 수 있으며 가스의 누출을 크게 줄일 수 있다. 혼용분리판의 형태는 [그림 2.10]과 같으며 물성을 <표 2.8>에 나타내었다.

<표 2.6> 분리판의 물성(Kobe steel사)

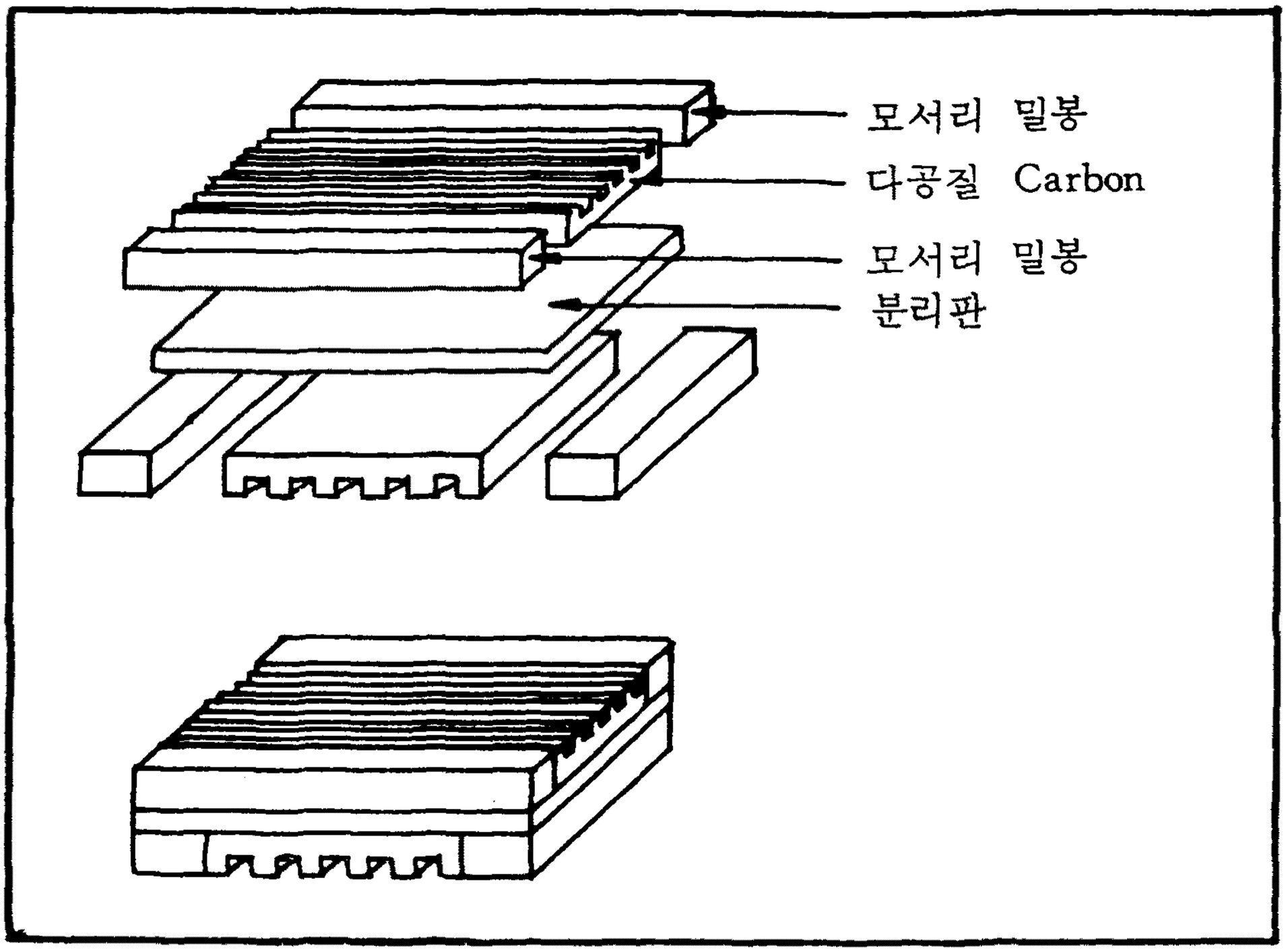
물 성	특성범위	측 정 치	비 고
최대크기	1000×1000mm	—	
두 께	0.8~1.0mm	—	
정밀도(크기)	± 0.2mm(/700mm)	—	
평활도	± 0.5mm	—	
거친정도	≦12.5Rz	10Rz	JIS B0601
밀 도	1.40~1.55g/cm^3	1.53g/cm^3	
전기적 저항	3.5~4.0mΩ cm	3.7mΩ cm	면방향
꺾임강도	800~1200kgf/cm^2	—	
적층압축 강도	≧1000kgf/cm^2	1810kgf/cm^2	JIS R7212 20mm□
가스투과성	≦10^{-4} cm^3/min cm^2	$10^{-5}$$cm^3$/min cm^2	N_2, 차압 0.2kgf/cm^2 1mm두께
열팽창계수	—	2.1×10^{-6}/℃	RT~200℃
열전도도	—	4.9Kcal/m h ℃	200℃, Ruby laser 환원

<표 2.7> 분리판의 물성(Tokai Carbon 사)

	T2183	glassy Carbon	graphite(G347)
밀 도(g/cc)	1.72~1.76	1.46~1.50	1.80
전기저항(mΩ cm)	1.2~1.6	4.0~4.5	1.1
열전도도(Kcal/m h ℃)	7	7~8	100
가스투과성(cc/cm² min)	10^{-6} ↓	10^{-7} ↓	10^{2}~10^{4}
꺾임강도(kg/cm²)	1050~1150	1000~1200	530
Young's Modulus(kg/mm²)	3200~3500	3000~3300	1180
충격강도(kg cm/cm²)	6.5~7.5	2.1~3.6	2.9
열팽창계수(×10^{-6}/℃)	0.9~1.4	2.0~2.2	4.0
경도(Shore)	75~82	100~110	50

<표 2.8> 혼용 분리판의 물성(Hybrid Separator : Tokai Carbon Co.)

	측 정 치	측 정 조 건
가스통과율(cc/cm² min)	10^{-5}	NH_3확산 방법
전기적저항(mΩ cm)	10~15	두께 방향
열저항율(m² h ℃/Kcal)	1.1~3.6×10^{-3}	두께 방향
꺾임강도(kg/cm²)	200~240	
압축강도(kg/cm²)	31~32	



[그림 2.10] 혼용 분리판(Hybrid Separator : Tokai Carbon Co.)

제 4 절 시스템의 구성

직접 메탄올 연료전지 시스템의 성공적인 운전을 위해서는 각 요소기술의 통합조절 및 시스템내의 열 전달과 물질전달에 대한 이해가 필요하다.[15,16] 메탄올 연료전지의 운전온도 및 압력에 이러한 각 요소 변수들이 큰 영향을 주므로 일반적으로 이러한 각 요소기술을 항목별로 고찰하고 다시 통합조절하는 방식이 필요하다. 필요한 세부요소기술들을 요약하면 <표2.9>과 같다.

<표 2.9> 직접메탄올 연료전지의 세부요소 기술

가. 스택 및 단위전지 특성	1. 전극 특성 2. 전해질 특성 3. 반응 생성된 물 및 CO_2 제거
나. 메탄올 공급 및 손실	1. 스택의 메탄올 공급 2. 메탄올의 손실
다. 스택 운전관련 기술	1. 스택의 온도 조절 2. 운전온도와 압력

이러한 여러 가지 고려해야 할 변수들이 많으나, 직접메탄올연료전지 시스템의 가장 큰 장점인 개질기의 불필요 및 연료운반의 용이성, 현행보급체계 이용가능, 시스템의 소형경량화 가능 등으로 향후 많은 연구개발 진척이 예상된다. 현재 가장 기술적인 어려움은 메탄올 산화반응이 전기 화학적으로 잘 일어나게 하는 촉매의 개발에 있으며, 이러한 촉매의 개발이 직접메탄올 연료전지의 개발속도와 맞물려 있다고 말할 수 있다.

1. 스택 및 단위전지 특성

가. 전극 특성

(1) 연료극

연료극 촉매는 메탄올이 완전한 산화반응을 하도록 해야하며, 산화반응 중의 중간 생성물과 반응 내지는 피독되지 않아야 한다. 또한 연료극의 구조는 생성된 CO_2를 신속히 제거할 수 있어야 한다. 이외에 연료극의 구조는 ;

- 재순환 전해질 사용 시는 메탄올-촉매-전해질의 상관관계가 필요한 반응속도를 유지할 수 있도록 해야 하며, 연료극 뒤편으로 액체가 스며나오지 않아야 하며,
- 전해질이 매트릭스에 함침 된 경우에는 촉매와 전해질의 계면상태가 중요하며, 또한 액상이나 기체상 메탄올이 촉매와 전해질 계면에 충분한 속도로 공급되도록 설계해야 한다.

(2) 공기극

공기극이 갖추어야 할 기본적인 특성은 다음과 같다.

- 가능한 한 낮은 압력의 공기주입 운전
- 일단 메탄올의 특성상 사용되는 어떠한 전해질에도 용해된다고 보는 것이 합리적임으로 공기극 촉매는 메탄올과 비활성이어야 한다.
- 메탄올 산화반응물의 중간 생성물이 연료극에서 공기극으로 이동되어 탈착될 수 있으므로 공기극 촉매는 이러한 중간생성물에도 비활성이어야 한다.
- 공기극 측에서 생긴 물을 전해질의 손실없이 제거할 수 있는 구조이어

야 한다.

나. 전해질 특성

- 메탄올의 완전한 산화반응이 일어나도록 해야 한다.
- 생성된 CO_2 에 비활성이어야 한다.
- 메탄올의 필요한 반응속도를 유지하기 위해 메탄올이 전해질에 충분히 용해되어야하나, 전해질은 메탄올 자체 및 산화반응 중간생성물과 비활성이어야 한다.
- 전해질의 사용형태를 세 가지로 분류할 수 있다.

  ① 전해질 재순환방식; 시스템의 열 제거 및 반응물제거의 방법으로 사용 가능

  ② 매트릭스에 전해질이 함침 된 경우

  ③ 고체전해질막의 사용 ; 예를들면 PEM (proton exchange membrane)

- 전해질내의 물 수지(Water Balance)를 유지하도록 시스템 설계를 하여, 전해질 내의 물의 농도를 일정하게 유지하고, 매트릭스나 고체전해질막 사용시에는 전해질의 증발이나 Flood되는 부분이 없도록 물의 분배에 대한 고려가 필요하다.

다. 반응 생성된 물과 CO_2 제거

(1) 물 제거

공기극에서 생성되는 물은 전해질 재순환 시스템에서는 알칼리연료전지(AFC)와 유사한 장치로서 물을 제거하여, 전해질의 농도를 일정하게 유지하

도록 하여야 한다. 이 물 제거는 연료전지의 정상상태 운전에서는 큰 문제가 되지 않으나, Transient Power가 필요한 경우에는 전해질로부터의 물 제거 속도조절이 어려울 경우가 있으며, 결과적으로 전해질 농도의 변화를 일으키게 된다. 이러한 상황이 짧은 시간에 있어서는 허용될 수도 있으나, 전해질 농도의 큰 변화 시에는 전지의 성능에 문제를 일으키게 된다. 즉 이러한 문제들은 물의 생성량이 큼에도 불구하고 물 제거 속도가 작은 시스템구조 상에서 나타나게 된다. 이와는 달리 전해질이 함침된 매트릭스를 사용할 경우에는 물 제거의 방법으로 공기배기관을 설치하여, Power를 증가시키면 공기공급량이 증가되고 따라서 물의 제거속도도 증가되는 방법을 사용한다. 이러한 공기극에서 물이 액상이나 기체상으로 되는 여부는 연료전지의 운전온도와 압력에 따라 달라지게 되며, 또한 물의 물리적 상태는 공기극의 구조에 의해서도 영향을 받을 수 있다.

(2) CO_2 제거

공기극에서 메탄올이 완전 산화반응을 하게 되면 그 결과로서 CO_2 가 발생되게 된다. 전해질 재순환 시스템의 경우에는, 연료극이 다공성이 아니면 이 CO_2 가 전해질로 흡수되어 이 결과 물과 CO_2 가 둘 다 스택 밖으로 나온 뒤 전해질로부터 제거한다. 또한 이 두 물질을 하나의 장치에서 제거할 수 없음으로 시스템이 복잡해진다. 또다른 가능성은 CO_2 가 전해질을 통하여 공기극으로 이동하여 공기중 산소의 양을 희석시키거나, 촉매상의 산소의 접촉을 방해할 가능성이 있다. 이와는 달리 매트릭스나 고체전해질의 경우에는 연료극이 다공성이므로 CO_2 가 메탄올 연료로 침투될 수 있으므로, 이 연료Stream을 배기 시키거나, 연료의 재순환과정이 필요한 경우 중간 적절한 곳에서 별

도의 장치를 사용하여 CO_2 를 제거할 수 있다. 한편 공기극 배기Stream은 메탄올의 가스화를 위한 열 공급원으로서 시스템내의 적당한 곳에서 사용될 수 있다.

2. 메탄올 공급 및 손실

가. 스택의 메탄올 공급

스택에 공급하는 메탄올은 액체상 및 기체상 모두 가능하나, 액체로 공급하는 것이 시스템 구조상 가장 간단하다. 이러한 액상 메탄올연료로 공급할 경우 ;

첫째, 전해질이 매트릭스에 함침된 경우에는 액상 메탄올을 연료극 뒤의 연료분배실로 공급하고

둘째, 전해질을 재 순환하여 사용하는 시스템이면 중간의 적당한 지점에서 전해질을 보충해 주어야 한다. 특히 메탄올의 연료극 표면 반응속도에 지장이 없도록 전해질 내의 메탄올 용해도를 높게 유지해야한다.

그러나 시스템 구조상 메탄올을 기체 상으로 공급해야 할 경우, 기화기가 별도로 필요하며, 대개 이러한 전지구조라면 전해질은 매트릭스에 함침된 형태이고, 메탄올 기체는 연료극 뒤편에 있는 연료분배실로 공급되게 된다.

나. 메탄올의 손실

메탄올 손실이 발생하면 연료극 표면 전기화학반응에 영향을 미치어 결국 시스템의 효율이 저하되게 된다.

(1) 전해질 재순환방식의 경우

- 메탄올이 전해질에 용해되고, 또한 생성된 물이나 CO2 와함께 빠져 나오기 쉽다.
- 메탄올이 공기극을 통과하여 공기극 배기관을 따라 함께 배출
- 스택운전 온도에 따라 메탄올이 전해질에서 증류되어 시스템 순환계의 한 부분에서 손실될 수 있다.

(2) 매트릭스나 고체전해질의 경우

- 메탄올은 연료극 및 공기극의 두극의 배기관 어느 쪽으로도 빠져나갈 수 있으며, 이러한 연료공급 방식은 Closed Loop 방식은 아니나 별도의 응축기를 부착하여 메탄올을 회수할 수도 있다.
- 메탄올의 다른 회수 활용으로서, 만약 열원이 필요하면 빠져나간 배기 Stream을 결합하여 Burner로 사용할 수 있다.
- 스택의 밀봉이 잘 안되면 메탄올은 매트릭스나 고체전해질막의 가장자리(Edge)로 소실 가능
- 이러한 매트릭스나 고체전해질을 사용한 스택은 메탄올의 이용률이 실제로는 대략 75% 정도이며, 사용 안 된 메탄올은 연료극 배기관으로 나오게되므로 시스템 효율을 향상시키기 위해서 어떤 식으로든 회수해야 한다. 가장 쉬운 메탄올 회수방법은 연료극 배기를 연료극 공급 관으로 의 재 순환하는 방식이지만, 이 방법은 CO_2 제거 시스템 개발이 필요하다. 그렇지 않으면 연료극의 연료가 점차 희석되어 시스템효율을 저하하게 된다.

3. 운전관련 기술

가. 스택의 온도 조절

스택 운전 시 온도조절은 시스템내의 전체 열전달과의 통합적인 관계에서 고려해 주어야 한다. 대부분의 경우 스택운전 시 스택내부의 비효율적 전기화학반응에 의해, 실제 스택을 유지하기 위한 온도보다 높은 열이 발생하므로 이런 경우 열을 제거해 주어야 한다. 이와 반대로 스택을 정상가동 50% 이하로 가동 시 거꾸로 스택에 열을 가해 주어야 한다.

- 전해질 재순환형태의 경우에는 열 교환기를 사용하여 열을 가감조절 하고
- 매트릭스나 고체전해질 사용 시에는 스택내부에 온도조절판을 끼워 넣을 수 있다. 냉각의 경우 공기흐름을 이용하거나, 공기극측의 공기배기관으로 물을 기화시켜 방출하는 방식을 사용할 수 있다. 반면에 가열이 필요한 경우에는 외부 열원을 사용하여 스택에 열을 공급해야 한다.

나. 스택의 운전온도와 압력

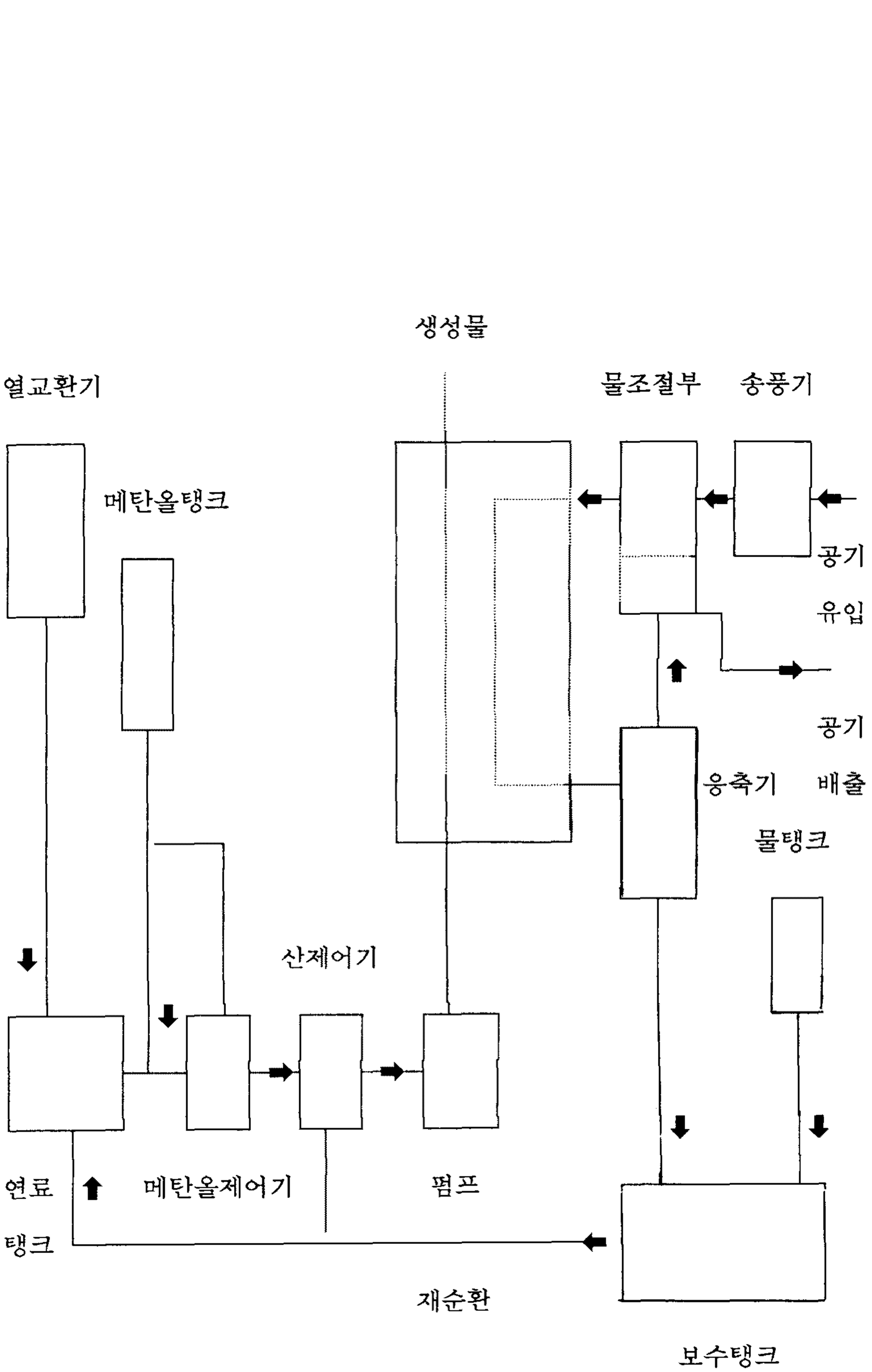
시스템 성능을 최적화하기 위해서는 가장 효율적인 운전온도와 압력을 찾아 내야하는데, 이러한 운전조건을 찾기 위해 상기 설명한 모든 특성들을 고려 해야한다. 즉 직접메탄올 연료전지 설계 시 전기화학시스템(스택) 뿐만 아니라, 시스템내의 모든 구성요소들의 물질 및 열 수지를 고려해야 한다. 따라서 성공적인 시스템운전이란, 모든 구성요소들의 적절한 통합설계에 있다고 할 수 있다.

다음 [그림 2.11]은 산 전해질을 사용한 직접 메탄올 연료전지의 대표적인

발전 계통도를 보여 주고 있다. [그림 2.11]에서 연료전지의 연료실 연료는 펌프를 사용해 공급하고, 이 연료의 순환계에는 생성가스 배출구와 연료농도 조절용 탱크가 부착되어있다. 연료는 연료탱크로 부터 연료순환계로 공급되나, 여기서 연료실에 고농도 상태로 다량의 연료를 공급하면 연료의 과잉이 발생하여 연료가 Cathode 극 쪽으로 흐르는 경우가 발생하므로 보통 발전연료중의 연료(메탄올)농도는 10% 전후로 하고 있다.

공기는 송풍기에 의하여 공기실에 공급되고, 반응 후에는 냉각 장치가 필요하다. 이를 위해 발전연료의 순환계의 일부에 열 교환기를 부착하기도 하고 연료전지 본체 내에 냉각관을 설치 할 수도 있다.

또한 <표 2.2>와 같이 전기화학반응에는 물의 소비와 생성이 있기 때문에 이 물의 수지를 위하여, 공기극에서 발생한 물을 회수하여 재 사용 하는 방법을 사용할 수 있다. 제어계는 연료전지출력의 안정화를 위한 전압조정제어, 연료중의 메탄올과 전해질의 농도제어, 연료전지본체의 온도제어 등을 통해 시스템제어를 할 수 있다.



[그림 2.11] 산성전해질 메탄올연료전지의 계통도

제 3 장 연료극의 메탄올 산화반응 특성

제 1 절 서 론

최근 동력 전원용으로서의 연료전지는 새로운 관심사로 부각되고 있다1). 특히 직접메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cells, 이하 DMFC)는 액체 연료로 부터 직접 에너지로 변환시킬 수 있다는 점에서 수송용 연료전지의 형태로서는 최적의 형태로 판명되고 있다[2].

직접 메탄올 연료전지는 연료인 메탄올과 산화되어 생성되는 수소이온과 산소이온이 반응하는 전기 화학적 반응에 근거를 두고 있으며, 이 때 메탄올의 직접적인 산화는 알데히드, 카르복실산 등의 다른 중간 물질을 경과하여 최종적으로 수소와 이산화탄소로 변하는데 이는 매우 복잡한 반응 경로를 가지고 있으며 이의 반응 완결을 위해서는 주로 백금계열의 촉매를 필요로 한다.

메탄올 연료전지에 사용되는 메탄올 산화전극은 탄소종이(Carbon paper) 등의 지지체위에 백금, 카본블랙, 테프론 등을 혼합하여 제조한다. 그러나 이들의 제조 조건은 전극의 성능에 막대한 영향을 미친다. 왜냐하면 연료전지전극에서는 기체, 고체, 액체가 공존하는 3상 계면에서 반응이 일어나므로 전극 재료를 구성하는 재료의 적절한 구성비 및 재료가 가지고 있는 고유의 물성은 메탄올의 산화반응 전체를 지배할 만큼 중요한 요소로 작용한다. DMFC에서는 전해질로 주로 황산이 사용되므로 황산을 기전해질로 하는 제조전극의 메탄올 산화반응 특성은 먼저 이루어 져야하는 연구 과제이다.

직접 메탄올 연료전지에 적용하기 위한 전극의 제작 방법은 많은 실험자들에 의해 제안되고 검정된바 있다. Goodenough[3] 는 백금과 혼합되는 카본블랙의 전기 전도성을 향상시키기 위해서 이산화탄소를 이용하여 930℃에서 전 처리하는 기법을 이용하였고, Swathirajan[4]은 Pt-Ru/C 의 전극을 제조하여 황산 전해질에서의 메탄올의 산화 특성을 해석하였다. 특히 동 저자는 백금 루테늄의 이원 촉매에서 백금은 환원 형태, 루테늄은 산화 형태로 존재하는 것이 전극의 성능향상에 좋은 영향을 미친다고 보고하고 있다. 이외에도 Landsman[5] 은 알칼리 전해질 상에서의 Pt/C, Pt-Ni/C, Pt-Ru/C 등의 촉매 특성 관찰을 행하였고 Nakamura[6]는 Pt-Sn/C의 촉매 특성에 대하여 연구하였다. Watanabe[7] 는 BFE형태의 전극을 제작하여 DMFC용 전극 활용에 대한 연구를 하였다.

본 연구에서는 직접 메탄올 연료전지에 응용될 수 있는 최적 전극 제조 조건을 도출하기 위하여 주로 실험을 행하였으며, 황산전해질에서 제작된 전극의 특성과 전기적인 특성 규명을 위해서 전극의 제조 조건을 틀리게 하여 전극의 반전지 특성 해석을 주로 행하였다.

전극은 Pt/C 형태의 전극과 Pt-Ru/C 의 백금 2원 촉매를 제조하여 주로 행하였고, 이때는 백금의 비활성도(Specific activity, mA/mg), 테프론 함량, 운전온도에 따른 전극촉매의 성능을 주로 관찰하였고, 아울러 전극 광학적 특성 관찰 등도 이루어 졌다.

제 2 절 전극제조공정 기술

1. 전극제조공정

가. 전극지지체의 제조

전극지지체는 전극물질을 지탱시켜주는 물질로서의 역할뿐만 아니라 전극으로 통과하는 반응물질이 최대한의 반응면적을 가지게 하는 역할 외에도 전극에서 발생되는 전류를 수집하는 역할도 하므로 이는 다공성이 우수하여야하고 전기전도성이 우수하여야한다.

본 연구에 사용한 전극지지체는 탄소종이(Carbon paper ,Toray Co.)를 사용하였으며 전해질 용액이나 물이 흘러들어가서 기공이 막히는 것을 방지하기 위하여 방수처리(wetproofing) 하였다. 방수처리는 탄소종이를 약 20w% FEP(Dupont Co.)에 20-30 초간 담근 후 대기 중에 하루동안 건조하고 350℃에서 18 분간 소성하여 전극지지체로 사용하였다. <표 3.1>은 본 연구에 사용한 전극지지체의 물성으로서 표 중 TGP-H-090 을 주로 사용하였다.

<표 3.1> Toray Carbon paper의 물성

Properties	TGP-H-030	TGP-H-060	TGP-H-090	TGP-H-120	TGP-H-510
thickness(mm)	0.09	0.17	0.26	0.35	1.5
bulk density (g/cm^3)	0.42	0.49	0.49	0.49	0.51
porosity(%)	75	73	73	73	72
gas permeability (mmaq/mm)	28	32	32	32	40
electrical resistivity through plane (Ω.cm) in plane(Ω.cm)	0.07 0.005	0.07 0.005	0.07 0.005	0.07 0.005	0.07 0.005
thermal conducivity (cal/cm.sec.℃)	(6x 10^{-3})	(6 x 10^{-3})	(6 x 10^{-3})	(6 x 10^{-3})	(6 x 10^{-3})
flexural strength (kg/cm^2)	(260)	(260)	(260)	(260)	260

( ) shows data estimated from thicker samples.

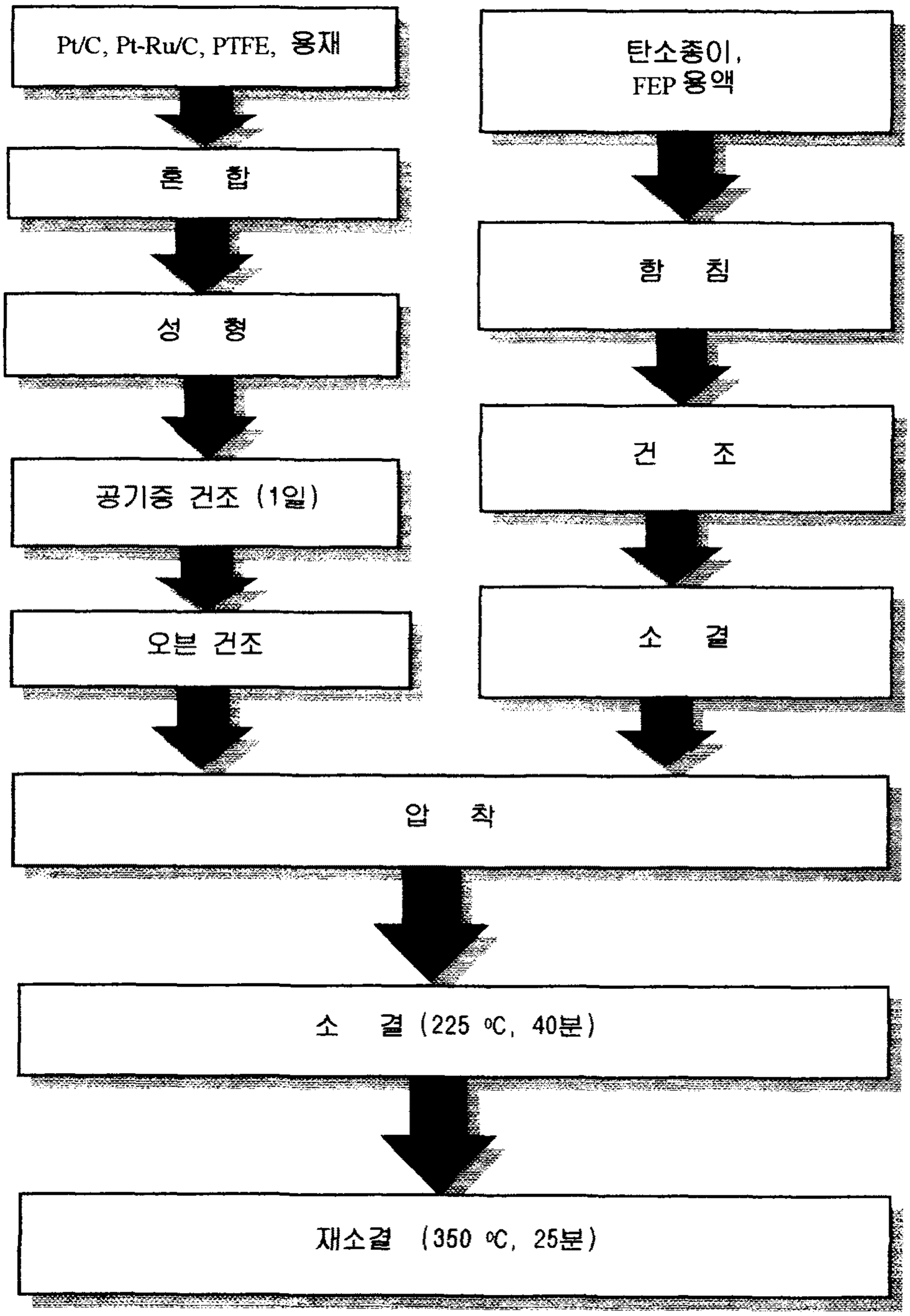
나. 전극촉매층의 제조

전극촉매층은 전기 화학적 반응이 수반되는 곳으로 연료전지 시스템의 전체적인 성능을 좌우하는 매우 중요한 곳이기도 하다. 따라서 좋은 전극을 제조하는 것은 성능이 우수한 연료전지를 만들 수 있다.

연료전지의 전극을 만드는 방법에는 앞에서 소개한바와 같이 여러 가지 방법이 있으나 본 연구에서는 지금까지 에너지 기술연구소에서 인산형연료전지용 전극제작에 사용한 방법을 토대로 하여 전극을 제작하였다. 본 연구에 사용한 전극의 제조 공정은 [그림 3.1] 과 같다.

전극촉매층은 촉매의 함량 및 촉매종류, 제조 조건별에 대한 특성을 조사하기 위하여 Johnson-Matthey Co. 에서 제조된 약 10wt%의 백금을 포함하는 탄소 분말(FC-9 Carbon powder), 20wt%의 백금 탄소 분말, 20wt%의 탄소분말, 20wt% Pt-10wt% Ru 의 탄소 분말을 테프론 유상액(Dupont Co., Teflon 30J)및 용매(Mic Sol.)를 균일하게 섞어 약 0.2mm 두께의 판상으로 만든 후 100℃의 공기 중에서 2 시간 동안 건조시켰다. 건조된 촉매층은 2.2℃/min의 상승 속도로 225℃까지 가열한 후 40분간 이 온도에서 유지시키고 2℃/min의 속도로 350℃까지 가열하여 촉매층을 제조하였다.

전극촉매층에 소수성을 주는 테프론의 함량이 미치는 영향을 관찰하기 위하여 테프론의 함량을 변화시켜 전극을 제조하여 반전지 성능을 시험하였다. 전극은 전극지지체위에 전극촉매층을 가압, 밀착시킨 후 소성하여 제조하였다. 가압 할 때의 압력은 전극촉매층이 전극지지체위에 동일한 두께를 가질 수 있도록 균일하게 하고 완전 밀착이 되도록 적당량의 압력을 가해 주었다. 또 소성 과정에서는 전극이 산화되는 것을 방지하기 위하여 오븐 내에 질소 분위기를 만들어 사용하였다.


Pt/C, Pt-Ru/C, PTFE, 용재
혼 합
성 형
공기중 건조 (1일)
오븐 건조
탄소종이,
FEP 용액
함 침
건 조
소 결
압 착
소 결 (225 ℃, 40분)
재소결 (350 ℃, 25분)

[그림 3.1] 전극제조 공정

제 3 절 메탄올 산화반응 특성

1. 전극의 미세구조 관찰

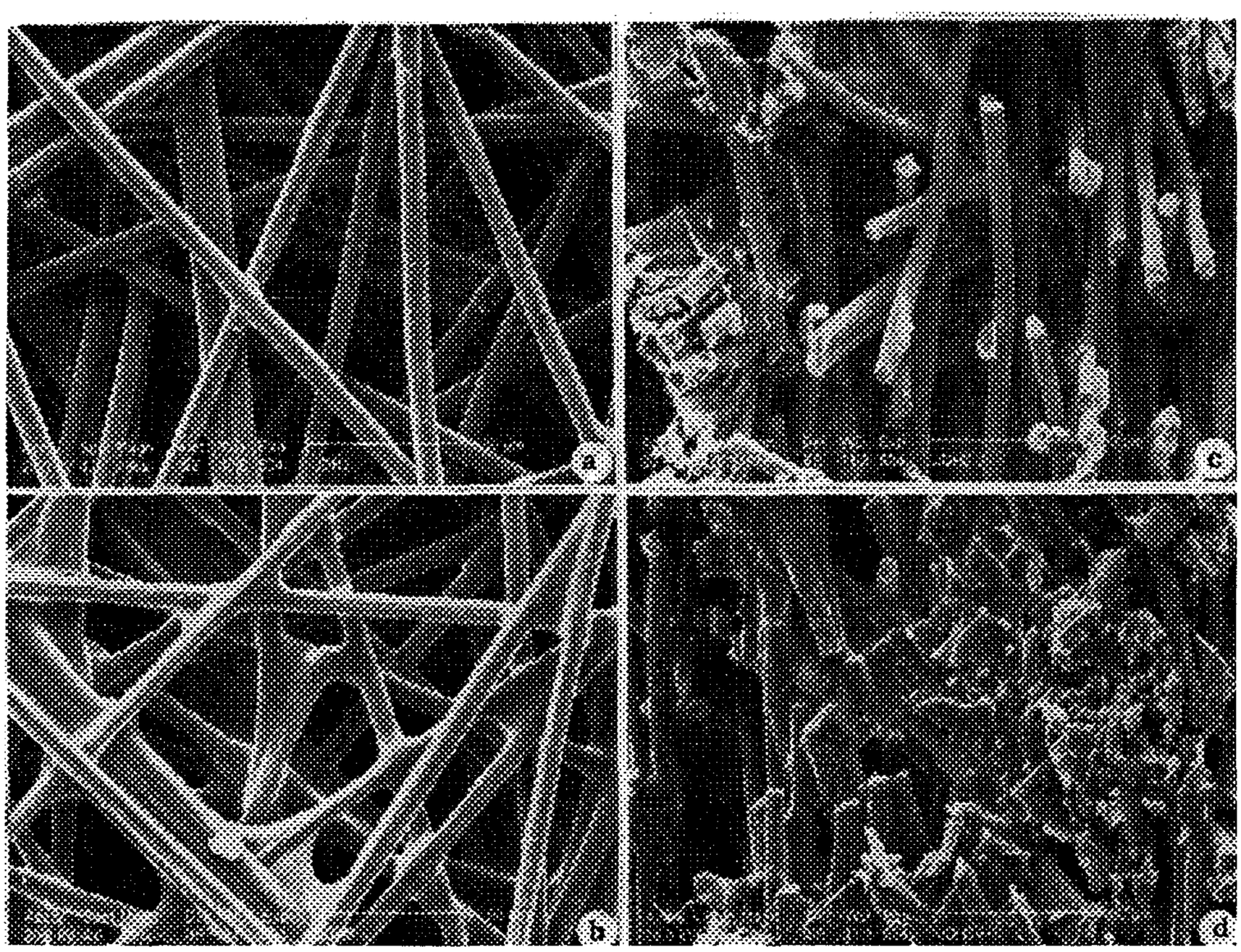
가. 전극지지체의 관찰

전극지지체는 촉매층을 지지하여 주고 반응물 및 생성물의 흐름 통로로의 역할을 담당한다. 전극지지체를 제조시 지지체를 방수처리하여서 지지체를 통하여 전해질인 황산이 flooding하여 연료인 메탄올의 흡착을 방해하여 반응자리를 감소시키는 문제를 해결하고자 하였으며 적절한 양의 테프론을 사용하여 2개 상이 전극내에 형성되게하였다. 전극지지체 및 촉매층의 방수처리를 위하여 테프론을 첨가하는 일반적인 방법을 사용하였다.

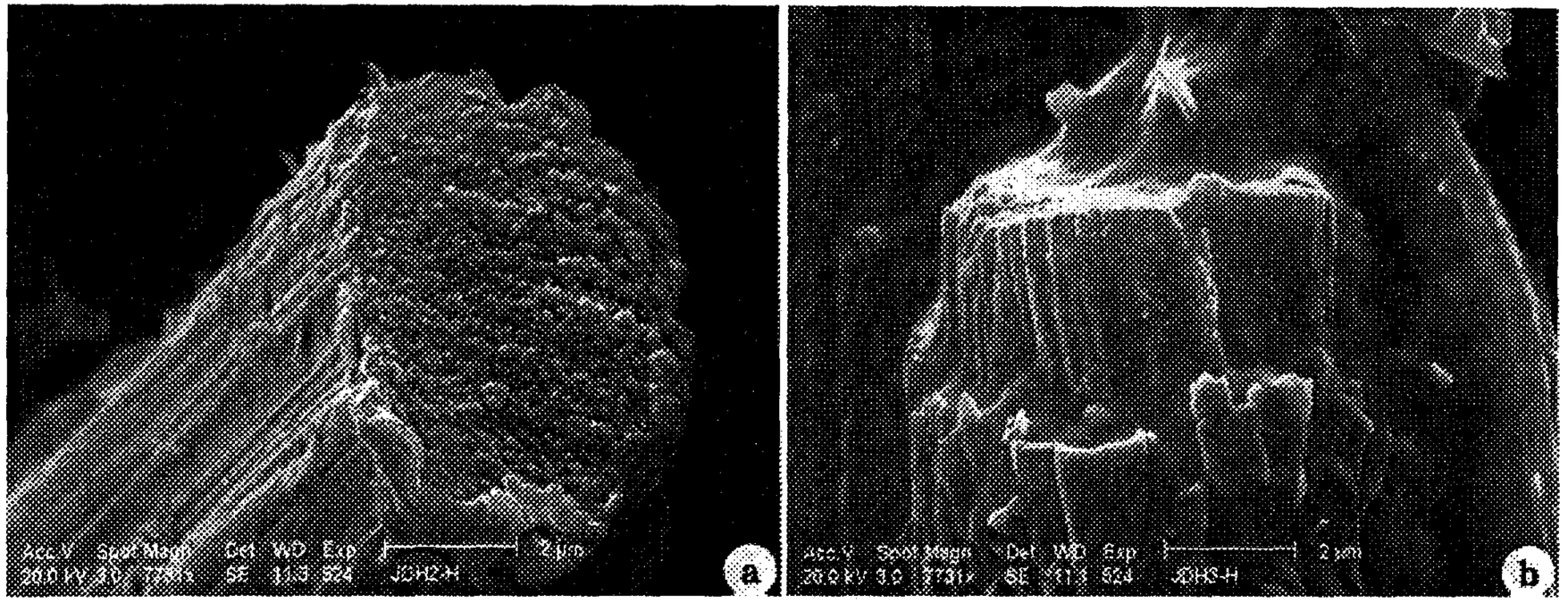
본 실험에서는 우선 테프론의 방수처리를 하고 전극지지체의 형상을 관찰하기위하여 인산연료전지의 사용조건을 그대로 사용하여 전극지지체를 관찰하였다. [그림 3.2]은 전극지지체의 SEM(Scanning Electro Micrography, Philips XL30) 관찰 결과를 보여 주고 있다. 동 그림의 (a)는 테프론에 함침을 시키지 않았을 경우이고 (b)는 테프론에 함침 시켰을 경우이다. 사진에 나타난 것을 보면 (a) 에서는 관찰되지 않는 테프론의 막이 (b) 에서는 관찰되고 있음을 볼 수 있다. 이는 탄소종이를 테프론에 함침시킴으로서 테프론이 탄소섬유 주위에 피막 되었음을 의미하고 있다. 이와 같은 현상을 구체적으로 관찰하기 위하여 탄소종이의 단면을 테프론의 함침전과 함침 후에 관찰한 것을 그림 (c), (d)에 나타내었다. 사진에서와 같이 테프론 함침 후에는 단섬유 하나를 중심으로 하여 테프론은 섬유의 전체 또는 일부에 피막 되면서 탄소섬유 종이에 방

수효과를 준 것으로 생각된다.

[그림 3.3]은 대표적으로 관찰되고 있는 탄소섬유의 단면으로 열처리 전에는 전형적인 흑연화공정을 거친 PAN(Polyacrylonitrile) 계 탄소섬유의 단면을 보여 주고 있음이 관찰되며 함침 후에는 이 섬유의 주위를 테프론이 감싸고 있는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 전극촉매층의 지지체인 탄소종이는 테프론 함침 후 방수효과를 가지게 되며 전극촉매층에서 형성되는 연료인 메탄올과 전해질인 황산용액이 적절하게 유리되도록 하는 역할을 담당하게 된다.



[그림 3.2] 전극지지체 탄소 종의 테프론 함침 전후의 SEM 관찰 비교
(a),(c) 테프론 함침전의 섬유 종단면. (b) 테프론 함침후의 섬유 종단면

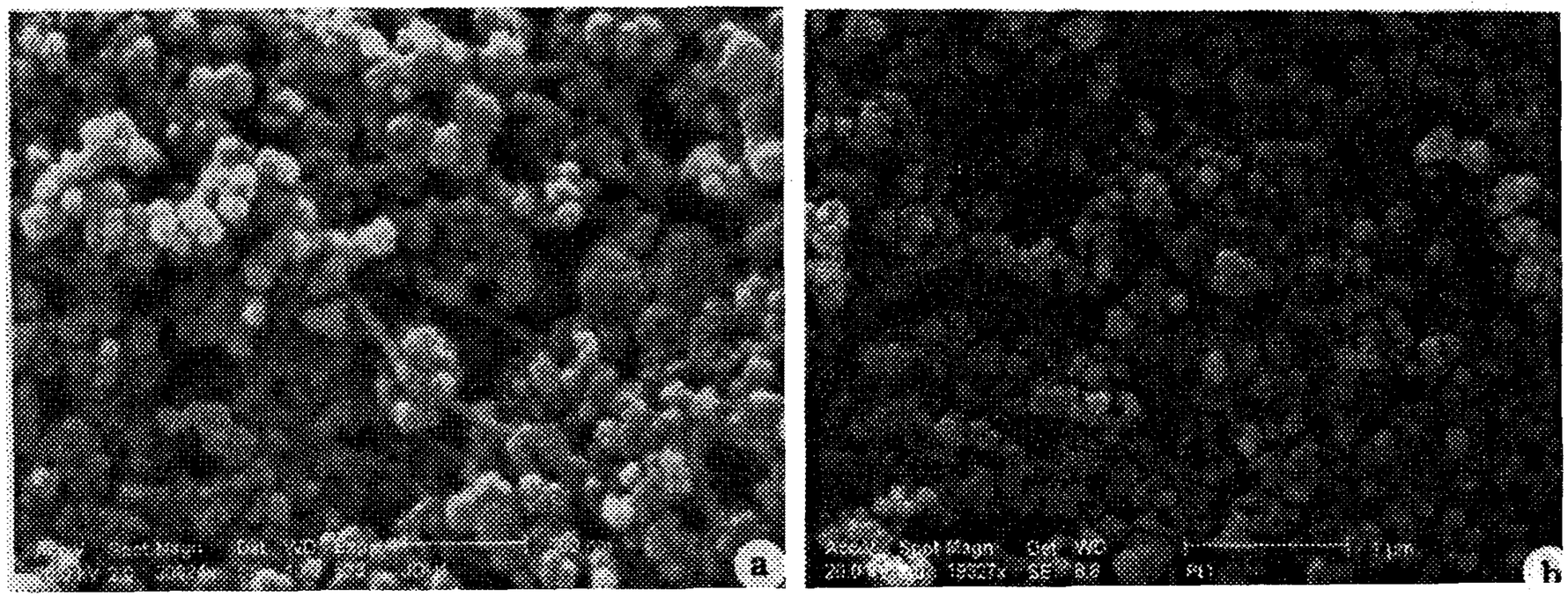


[그림 3. 3] 테프론 함침 전(a), 후(b)의 탄소 단 섬유의 SEM관찰 비교

나. 전극촉매층의 관찰

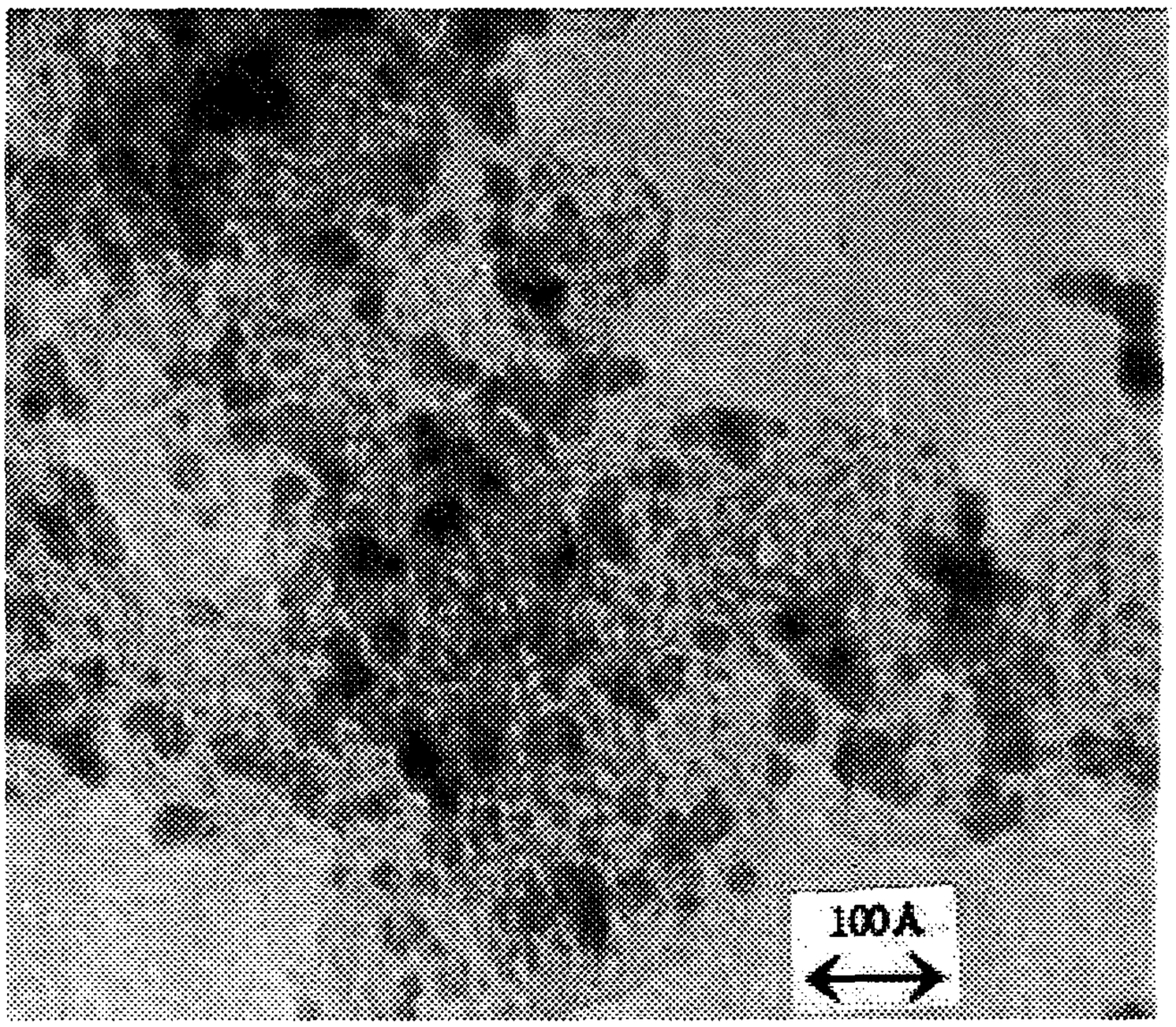
[그림 3.4]는 전극촉매층의 재료로 사용되는 20wt%Pt/C-45wt%PTFE이 혼합된 물질을 320℃(a)와 370℃(b)에서 20분간 열처리한 후의 SEM 관찰 결과를 보여주고 있다. [그림 3.4]에 나타난 결과를 보면 Pt는 사진 상에서는 잘 관찰되지는 않지만 둥근 형태를 띠고 있는 카본블랙 입자와 결합되어 있는 것으로 추정되며 이 카본 블랙은 테프론과 결합하여 촉매층을 형성하고 있음이 관찰된다. 사진상에서 관찰되는 카본 블랙의 입자는 수십에서 수천 Å 의 다양한 크기를 보여 주고 있음을 알 수 있는데 이는 Vulcan XC-72 카본블랙의 고유 크기와 일치되고 있음을 알 수 있다[8]. (a)에서는 테프론의 브릿지(bridge)가 관찰되고 있는데 이는 테프론 용액이 카본블랙의 기공 속으로 흘러들어가 결합함을 의미한다. 그러나 370℃ 에서 20분간 열처리한 경우(b)는 테프론의 브릿지가 형성되지 않고 있는데 이는 테프론이 용융되어 카본입자와의 표면장력에 의하여 구형으로 재배열한 것으로 해석된다.

[그림 3.5]은 카본 블랙에 백금 20wt%Pt에 32wt%의 테프론이 혼합된 전극촉매의 TEM 관찰 결과이다. 관측결과 나타나는 Pt촉매의 크기는 약 20 - 30Å 으로 카본블랙입자 상에 골고루 분포되어 있음을 알 수 있다.



[그림 3. 4] 전극 촉매층의 TEM 관찰. 20wt%Pt/C, 45wt%PTFE

(a) 320℃에서 20분간 열처리. (b) 370℃에서 20분간 열처리

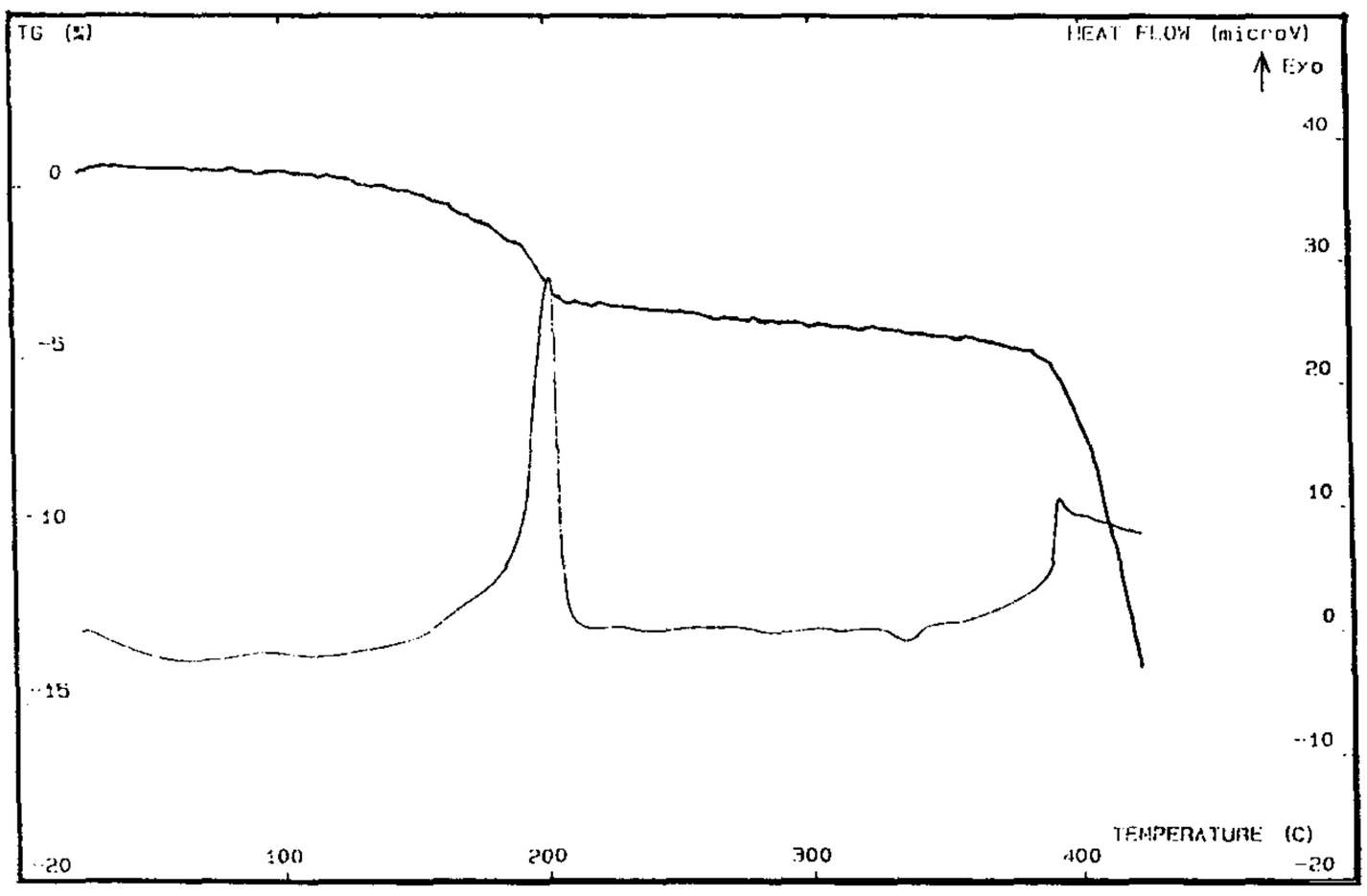


[그림 3.5] 전극촉매층의 TEM 관찰. 20wt%Pt/C촉매, 45wt%PTFE.

다. 열중량 분석

[그림 3.6]은 테프론이 첨가된 촉매 층을 100℃에서 24시간 건조한 후 열중량 분석 결과를 보여 주고 있다. 분석에 사용한 기기는 Setaram (TG-DTA92)이었으며 질소분위기에서 5℃/min의 상승속도로 실험하였다. 약 3.8wt%의 무게 감소와 함께 153℃ 에서 부터 214℃ 까지 일어나는 발열반응은 첨가된 분산제인 Micsol의 분해반응으로 보아진다. 또한 327℃ 에서 부터 334℃ 에서는 흡열반응 피크를 보여 주고 있는데 이는 전극 촉매 층에 혼합되

어 있는 테프론의 용융점으로 보아진다. 순수 테프론 파우더의 용융점이 327 ℃ 인 것을 감안한다면 테프론의 용융은 첨가제 등의 영향을 받지 않고 용융됨을 알 수 있었다. 전극제조시의 테프론과 분산제의 첨가 효과에 대하여 Mori13) 등은 전극촉매층에 분산제를 첨가시켰을 경우 분산제의 분해는 테프론이 용융하는 온도까지 지속적으로 일어난다고 보고하고 있으며 미분해된 분산제는 인산 담지 효과를 가져와 상대적으로 전극의 성능을 향상시킨다고 하였다. 본 연구에서는 이와 같은 현상은 발견되지 않고 분산제의 분해와 테프론의 용융점이 확실히 구분되어 나타나는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 이유는 첨가된 분산제의 물성 차이에서 오는 결과로 보아진다. 본 연구에 사용한 전극은 350℃ 이상에서 열처리하였기 때문에 미 분해된 친수성의 분산제가 촉매층에 공존하여 전극성능에 미치는 영향은 고려하지 않아도 무방할 것으로 생각된다.



[그림 3. 6] 테프론이 첨가된 촉매층의 열중량 분석. 20wt%Pt/C, 45wt%PTFE. 질소분위기. 승온속도 : 5℃/분.

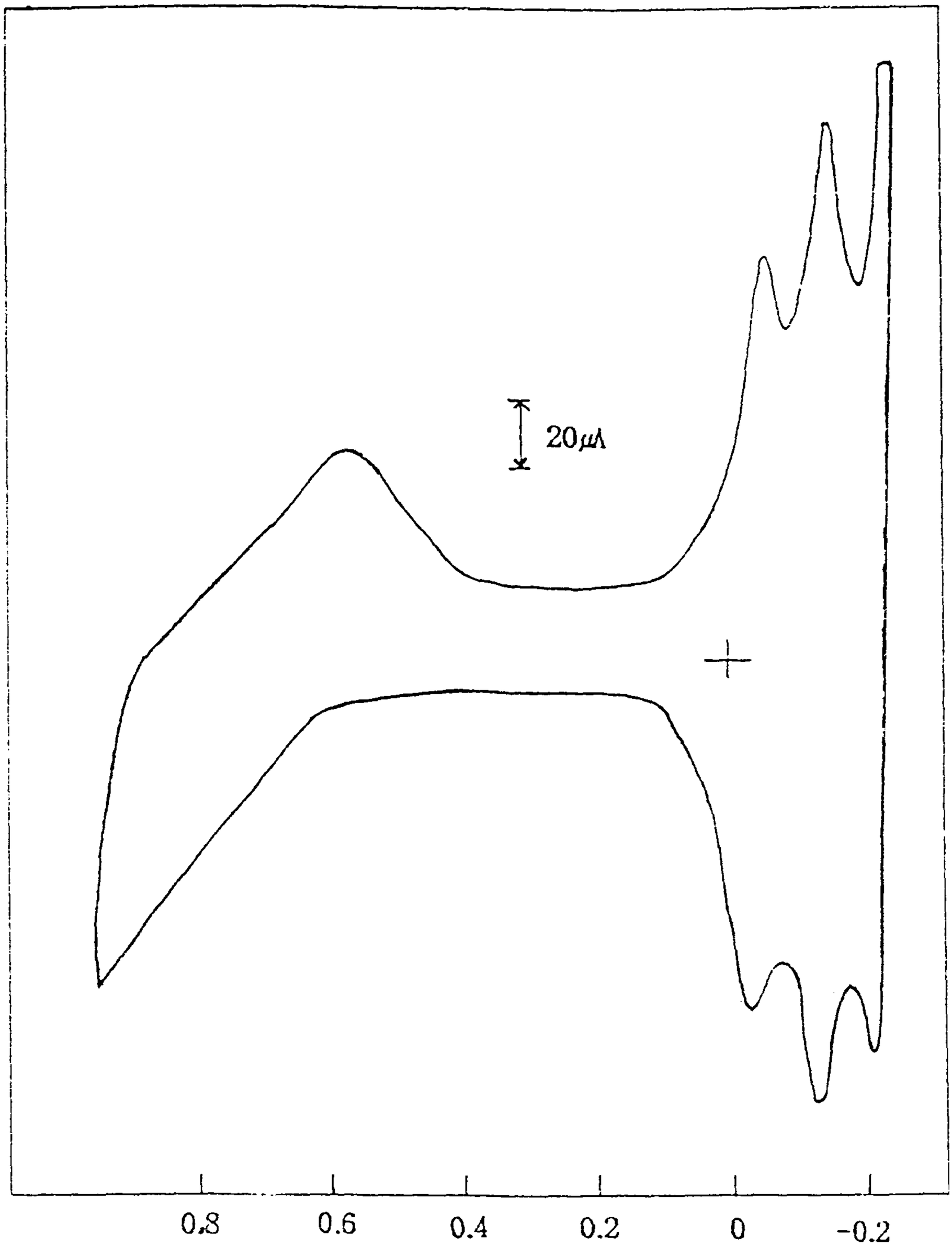
2. 전극의 전기화학적 특성

가. Pt전극에서 메탄올의 전기화학적 특성

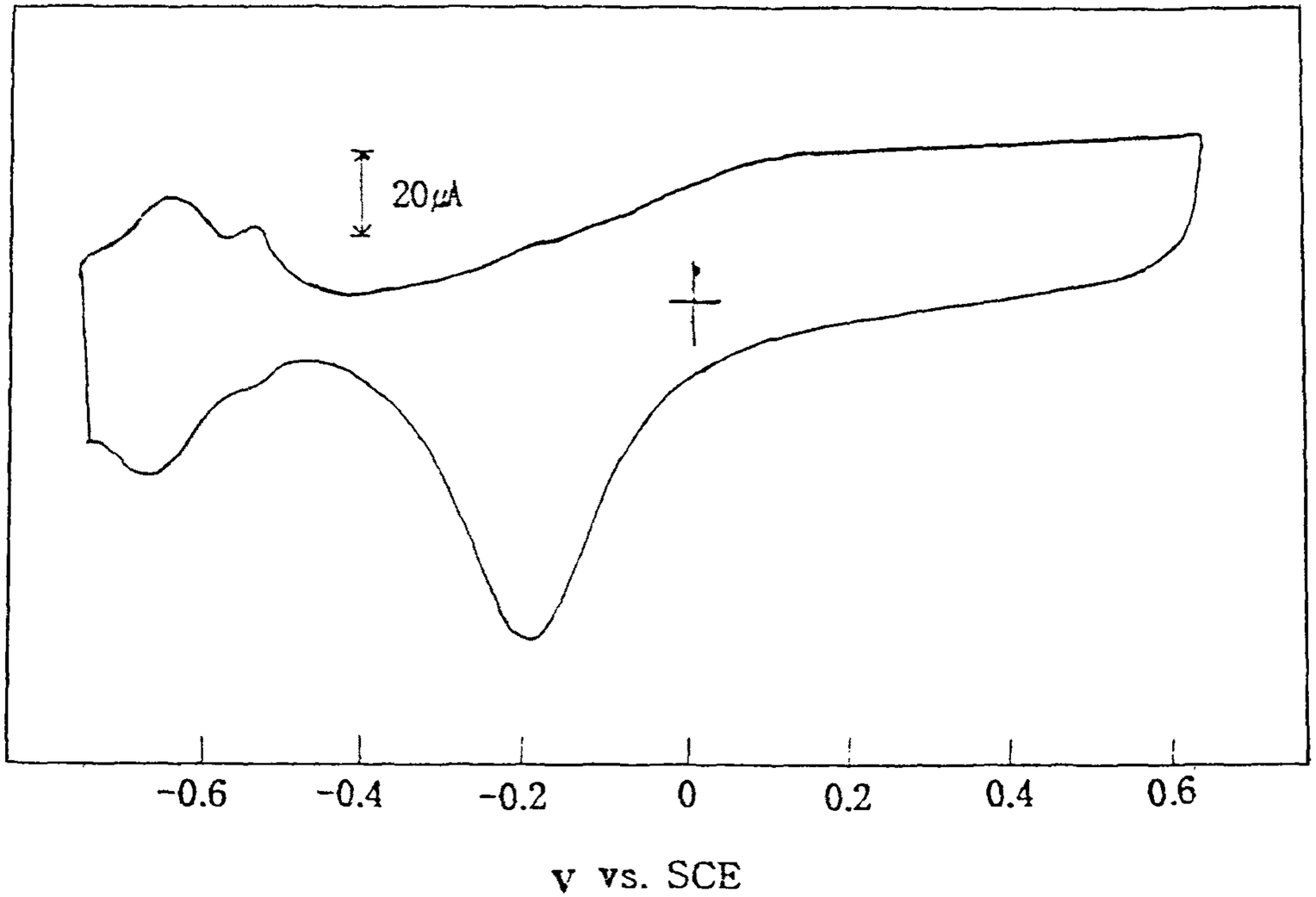
메탄올의 산화반응 촉매로는 백금이 주로 사용되고 있으며, 백금촉매의 메탄올 산화반응 특성 및 반응메카니즘을 조사하기 위하여는 다결정 백금상태로 만들어준 Pt전극에서의 전기화학특성의 분석이 필요하다. 이러한 전기화학적 특성 분석을 위하여 정지상태 또는 회전상태의 백금전극에 cyclic voltammetry 와 정전위법을 적용하여 직접메탄올 연료전지의 전해질로 사용되는 황산(H_2SO_4)용액과 메탄올을 첨가한 $NaClO_4$ 용액에서 실험하였다. 또한 백금상에서 수소의 산화반응 특성에 대한 기준자료를 얻기위해 염기성(Na_2CO_3) 용액중에서도cyclic voltammetry 실험을 행하였다.

[그림 3.7]은 산성인 0.5M H_2SO_4용액에서 주사속도 100mV/s 로 전위를 순환시켰을때 얻어진 백금의 순환전압전류곡선을 나타내었다. 그림에서 보여주는 전압전류순환곡선은 문헌에 보고되고있는 전형적인 곡선과 매우 잘 일치한다. 전극전위를 양전위 방향으로 주사할때, -0.2 V_{SCE} 에서 0 V_{SCE} 범위에서는 백금상에 흡착된 수소원자의 산화반응과 관련된 전류피크가 관찰되며, 0.6 V_{SCE} 이상에서는 흡착된 산소의 산화나 백금의 산화반응과 관련된 전류피크가 나타난다. 또 역방향 즉 음전위 방향으로 전위를 주사할때는 0.6 V_{SCE} 부근에서 백금상에서 형성된 산화막의 환원반응과 관련된 전류피크가 관찰되며, 0 V_{SCE} 와 -0.2 V_{SCE} 사이에서 수소의 흡착 즉 수소이온의 환원반응과 관련된 전류피크들이 관찰된다.

[그림 3.8]은 염기성인 0.1M Na_2CO_3용액에서 주사속도 100mV/s 로 전위를 순환시켰을때 얻어진 백금의 순환전압전류곡선을 나타내었다. 양전위 방향으



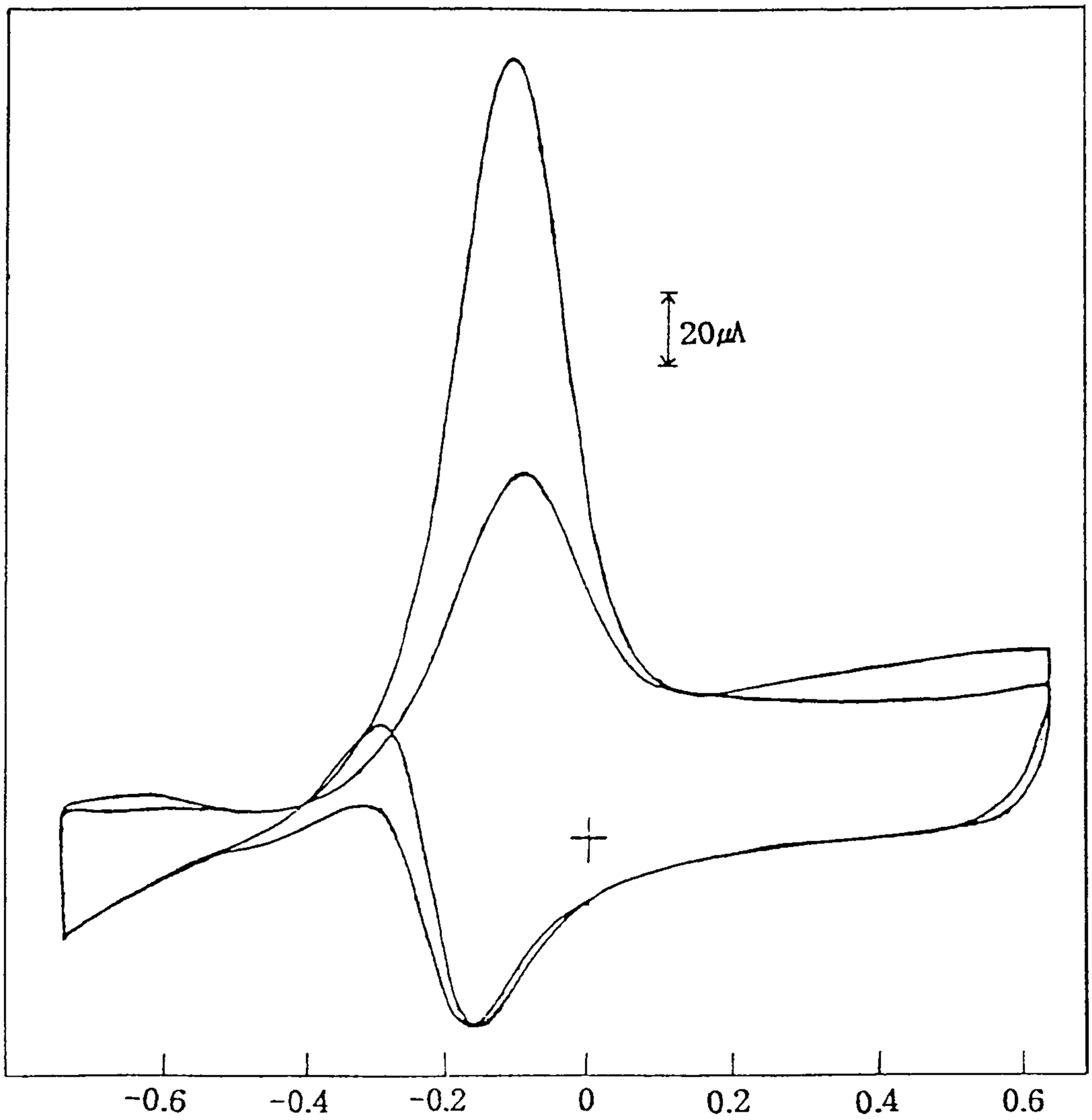
[그림 3. 7] 0.1M H_2SO_4용액에서 순환전압전류곡선상에 나타나는 백금의 특성피크. 주사속도 : 100mV/s



[그림 3. 8] 0.1M Na_2CO_3 용액에서 순환전압전류 곡선상에 나타나는 백금의 특성피크. 주사속도 : 100mV/s

로 전위를 증가시킴에 따라 -0.6 V_{SCE} 와 -0.5 V_{SCE} 사이에서 OH^- 이온의 흡착과 관련된 산화전류 피크가 관찰되며, -0.2 V_{SCE} 이상의 전위에서는 흡착된 수소의 산화반응과 관련된 낮고 거의 평평한 전류곡선이 관찰된다. 그러나 황산수용액에서 양전위 방향으로 주사할때 0.6 V_{SCE} 부근에서 관찰된 것과 같은 백금상에 흡착된 산소나 백금자체의 산화반응과 관련된 전류피크는 관찰되지 않았다. 반대방향으로 전위를 주사할때는 -0.2 V_{SCE} 에서 크고 뚜렷한 수소이온의 환원반응과 관련된 전류피크가 관찰되며, -0.6 V_{SCE} 근처에서는 흡착된 OH 의 환원반응과 관련된 전류 피크가 관찰된다. 수소이온농도가 낮기 때문에 백금상에 수소원자의 흡착이 적고, 따라서 수소의 산화반응이 크게 나타나지 않은 것 같다. 백금자체의 산화반응과 수소의 산화반응 전류피크가 크지 않으므로 이 염기성 수용액은 메탄올의 산화반응 특성을 조사하는 데 이용될 수 있을 것이다.

[그림 3.9]는 0.1M Na_2CO_3수용액에서 일어나는 백금상의 산화환원 특성피크를 관찰한 후 메탄올을 첨가한 0.1 M Na_2CO_3 + 0.1M CH_3OH 용액에서 측정한 순환전압전류곡선이다. 양전위 방향으로 전위를 주사할때 매우 큰 산화전류 피크가 -0.2 V_{SCE} 와 0 V_{SCE} 사이에서 관찰 되었으며, 음전위 방향으로 주사할때는 그림3.8 에서 관찰된 것과 같은 환원 전류피크가 -0.2 V_{SCE} 근처에서 관찰되었다. 또 이 산화 및 환원 전류피크는 첫번째 전위주사때 보다 두번째 전위주사때 더 크게 나타나고 있다. 메탄올을 첨가한 후 크게 나타난 산화전류피크는 메탄올의 산화와 관련된 것으로 생각되며, 환원전류 피크는 수소흡착이나 메탄올의 환원과 관련된 것 같다. 수소의 흡착이나 메탄올의 환원은 백금상에 반응자리를 증가시켜 그 다음 전위주사때 메탄올의 산화반응을 조장 시킬 것이다. 그러나 전위주사 횟수가 증가 할 수록 순환전류전압곡



[그림 3. 9] 0.1M Na_2CO_3용액에서 백금특성피크 관찰후
0.1M $NaClO_4$ + 0.1M CH_3OH 용액에서 측정한 전압전류곡선.
주사속도 : 100mV/s

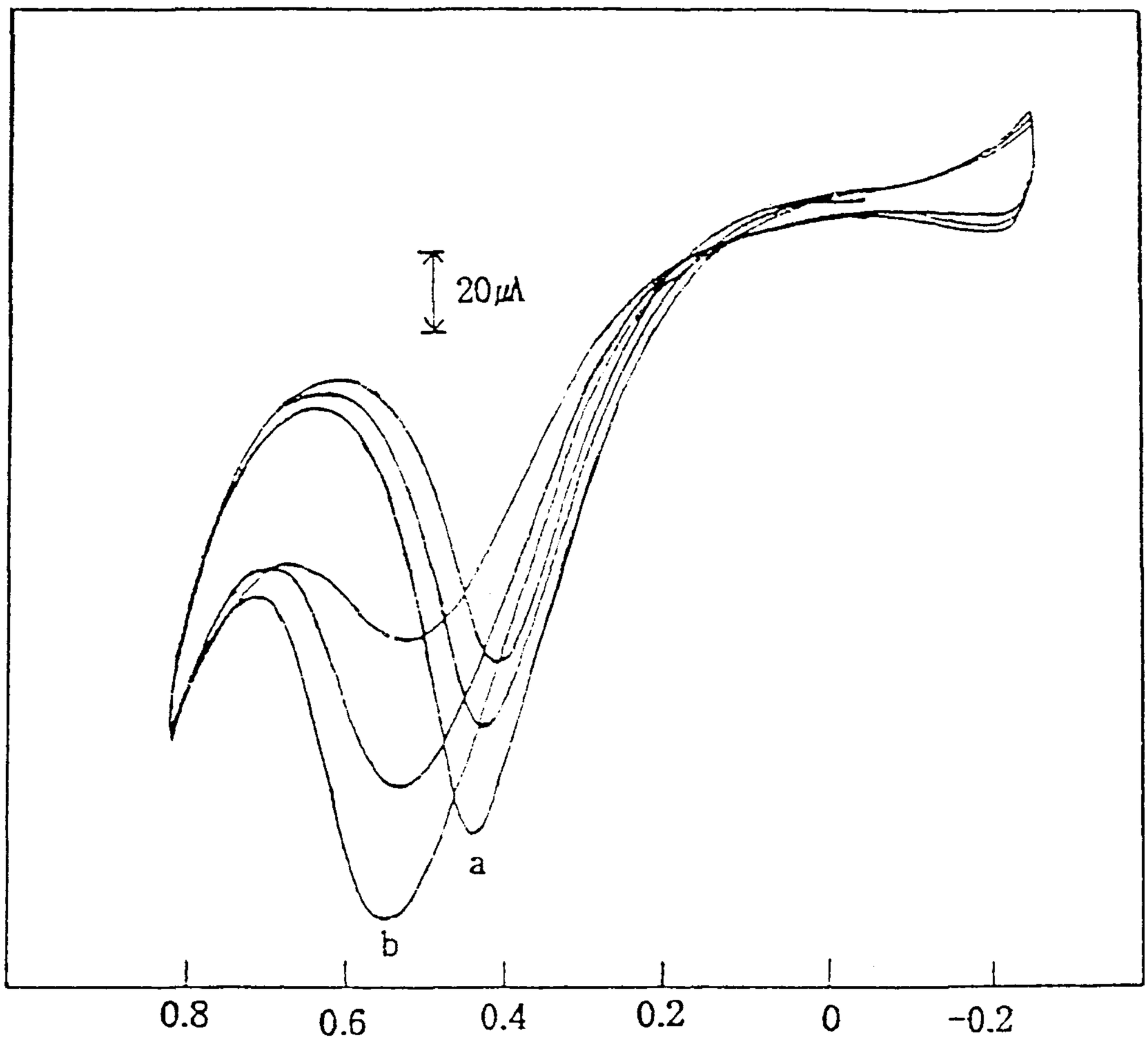
선은 일정한 모양의 곡선으로 안정화 될 것이다. 즉 메탄올의 산화와 환원반응이 가역적으로 일어나고 있음을 알 수 있다. 그러나 황산 용액에서 처럼 백금자체의 산화반응이 일어나서 표면산화물을 형성하거나 산화반응 생성물이 백금의 표면에 잔류하게 되면 산화와 환원반응이 비가역적으로 일어나게 되어 순환전류전압곡선이 안정화 되지 않을 것이다.

0.5M H_2SO_4용액에서 백금상에서 일어나는 산화와 환원반응에 대한 전류피크특성을 확인한 후, 용액을 바꾸어서 0.1M $NaClO_4$ + 0.1M CH_3OH용액에서 100 mV/s 의 주사속도로 cyclic voltammetry 실험을 하여 얻어진 메탄올의 산화와 환원반응에 대한 순환전압전류곡선을 [그림 3.10]에서 보여주고 있다. 이 경우에는 백금전극을 2000 rpm 의 일정한 속도로 회전하도록 하여 가능한 용액중에서의 농도분극을 방지하였다. 양전위 방향으로 전위를 주사할 때 약 0.6 V_{SCE} 에서 큰 산화전류피크, b, 가 관찰되며, 반대방향, 즉 음전위 방향으로 전위를 주사할때도 약 0.45 V_{SCE} 에서 큰 산화전류피크, a, 가 관찰되었다. 약 -0.2 V_{SCE} 에서는 그림 3.9에서와 마찬가지로 메탄올의 산화와 환원에 관련된 전류피크가 관찰되었다. 그러나 이경우 약 0.6 V_{SCE} 와 0.45 V_{SCE} 에서 관찰된 산화전류피크는 메탄올의 산화및 환원 전류피크에 비하여 매우 크며, [그림 3.7]의 황산수용액중에서 관찰된 백금자체의 산화나 흡착된 산소의 산화와 관련된 전류피크로 생각된다. 전위주사횟수가 증가함에 따라 백금자체의 산화 또는 산소의 산화와 관련된 전류피크는 증가하다가 순환전류전압곡선의 모양이 일정한 형태로 안정화된다. 그러나 이 경우 대응되는 환원전류피크가 나타나지 않으므로 비가역적인 산화반응이 일어나고 있음을 알 수 있다. 즉 백금자체의 산화에 의한 산화피막이 배금표면에 형성되거나 메탄올에 의한 탄화물이 배금표면에 형성됨을 알 수 있다. 전위주사횟수가 증가됨

에 따라산화막으로 덮힌 백금상의 면적은 증가하게 되어 메탄올의 산화와 환원반응이 일어날 반응자리가 줄어들게 된다.

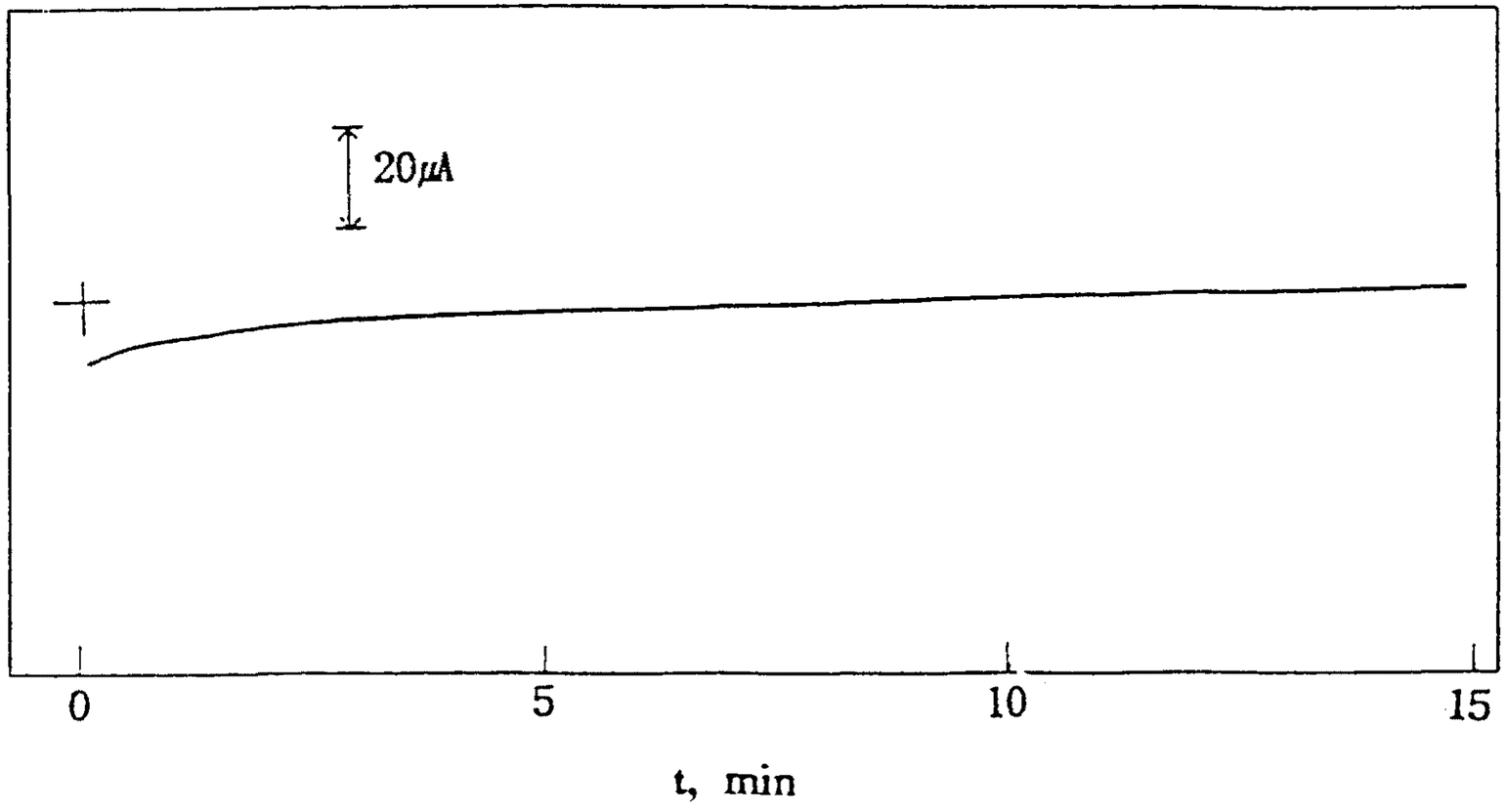
[그림 3.11]은 0.1M $NaClO_4$ + 0.1M CH_3OH용액에서 0.56 V_{SCE} 의 일정전위를 인가한 다결정 백금전극을 2000 rpm으로 회전시키면서 측정한 시간에 따른 전류변화곡선이다. 초기의 비교적 큰 산화전류가 급격히 감소하다가 전전 감소속도가 시간에 따라 감소하여 거의 일정한 값에 접근하고 있다. 이같은 산화전류 감소 경향은 백금전극표면에 형성되는 산화피막이나 탄화물이 백금의 산화반응을 방해하기 때문인 것으로 생각된다. 즉 0.56 V_{SCE} 에서는 백금표면에 비가역적인 산화반응에 의해 비교적 치밀한 산화막이나 탄화물막이 형성되고 있는 것 같다.

[그림 3.12]은 0.1M $NaClO_4$ + 0.1M CH_3OH용액에서 다결정 백금전극을 사용하여 메탄올 산화반응을 조사한 후, 용액만 0.1M H_2SO_4으로 교환하여 수행한 실험결과이다. 약 -0.2 V_{SCE} 에서 수소의 산화와 환원과 관련된 매우 큰 전류피크가 관찰되고 있으나, [그림 3.7]의 황산용액에서 관찰된 것과 같은 백금의 산화나 산소의 산화와 관련된 전류피크는 관찰되지 않고 있다. 이것은 이미 0.1M $NaClO_4$ + 0.1M CH_3OH 용액중에서 백금표면이 백금산화피막이나 탄화물에 의해 피독되어 있어 백금의 산화가 어렵기 때문인 것으로 생각된다.

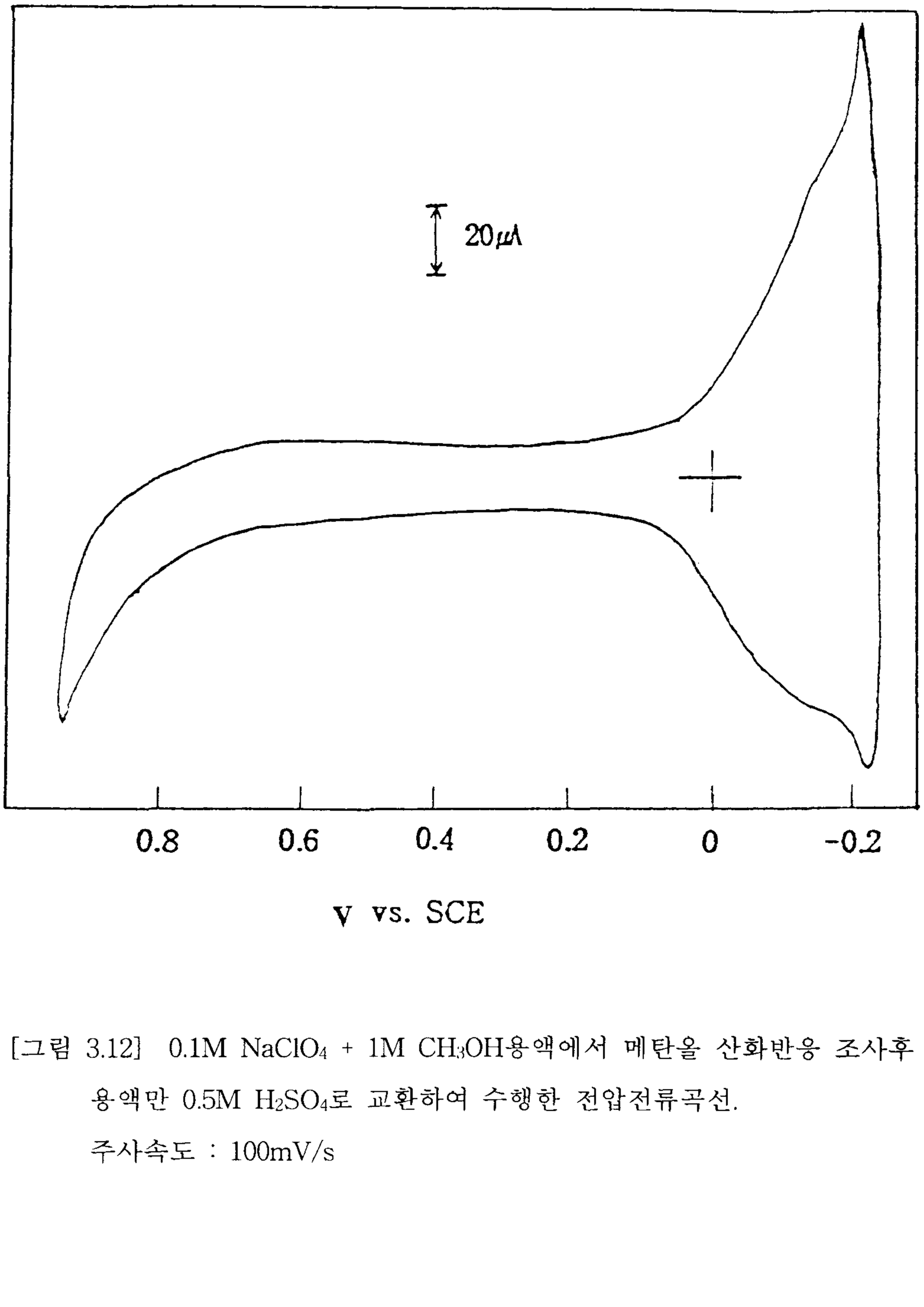


[그림 3.10] 0.1M $NaClO_4$ + 1M CH_3OH의 산화전극반응의 전압전류곡선.

주사속도 : 100mV/s



[그림 3.11] 0.1M $NaClO_4$ + 1M CH_3OH의 백금표면전극을 회전시키면서 측정한 시간대 전류곡선. 주사속도 : 100mV/s



[그림 3.12] 0.1M $NaClO_4$ + 1M CH_3OH용액에서 메탄올 산화반응 조사후 용액만 0.5M H_2SO_4로 교환하여 수행한 전압전류곡선.
주사속도 : 100mV/s

나. 20wt%Pt/C전극에서 메탄올의 전기화학적 특성

백금촉매상에서 메탄올의 산화는 매우 복잡한 과정을 거쳐 이산화탄소와 물로 전환된다. 메탄올의 산화반응에 대하여 Goodenough등[3]은 메탄올의 흡착은 아래 반응식과 같은 3단계를 통하여 일어난다.

$$CH_3OH + Pt \xrightarrow{k_1} Pt\text{-}CH_2\text{-}OH + H_{(ads)} \quad \cdots\cdots (1)$$

$$Pt\text{-}CH_2 + Pt \xrightarrow{k_2} \begin{matrix} Pt \\ > \\ Pt \end{matrix}\!\!-CH\text{-}OH + H_{(ads)} \quad \cdots\cdots (2)$$

$$\begin{matrix} Pt \\ > \\ Pt \end{matrix}\!\!CH\text{-}OH + Pt \xrightarrow{k_3} \begin{matrix} Pt \\ Pt \\ Pt \end{matrix}\!\!>C\text{-}OH + H_{(ads)} \quad \cdots\cdots (3)$$

주로 반응(3)이 지배하여 주 표면기는 Pt_3C-OH 이며 상기 식의 생성물인 H(ads)는 H^+ , e^- 로 변하여 소실되며, $H_2O \rightarrow OH_{(ads)} + H^+ + e^-$ 에 위하여 생성된 $OH_{(ads)}$은 위 반응(1), (2), (3) 에서 생성된 반응물과 재 반응하여 아래 식 (4), (5), (6)에서와 같이 백금촉매상에 CH_2O, HCOOH, CO_2 의 산화물질이 피독되어 전극의 성능 저하를 유발한다고 주장하고 있다.

$$Pt\text{-}CH_2\text{-}OH + OH_{(ads)} \longrightarrow CH_2O + H_2O + Pt \quad \cdots\cdots (4)$$

$$\begin{matrix} Pt \\ > \\ Pt \end{matrix}\!\!CH\text{-}OH + 2\ OH_{(ads)} \longrightarrow HCOOH + H_2O + 2\ Pt \quad \cdots\cdots (5)$$

$$\begin{matrix} Pt \\ Pt \\ Pt \end{matrix} > C\text{-}OH + 3\ OH_{(ads)} \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O + 3\ Pt \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (6)$$

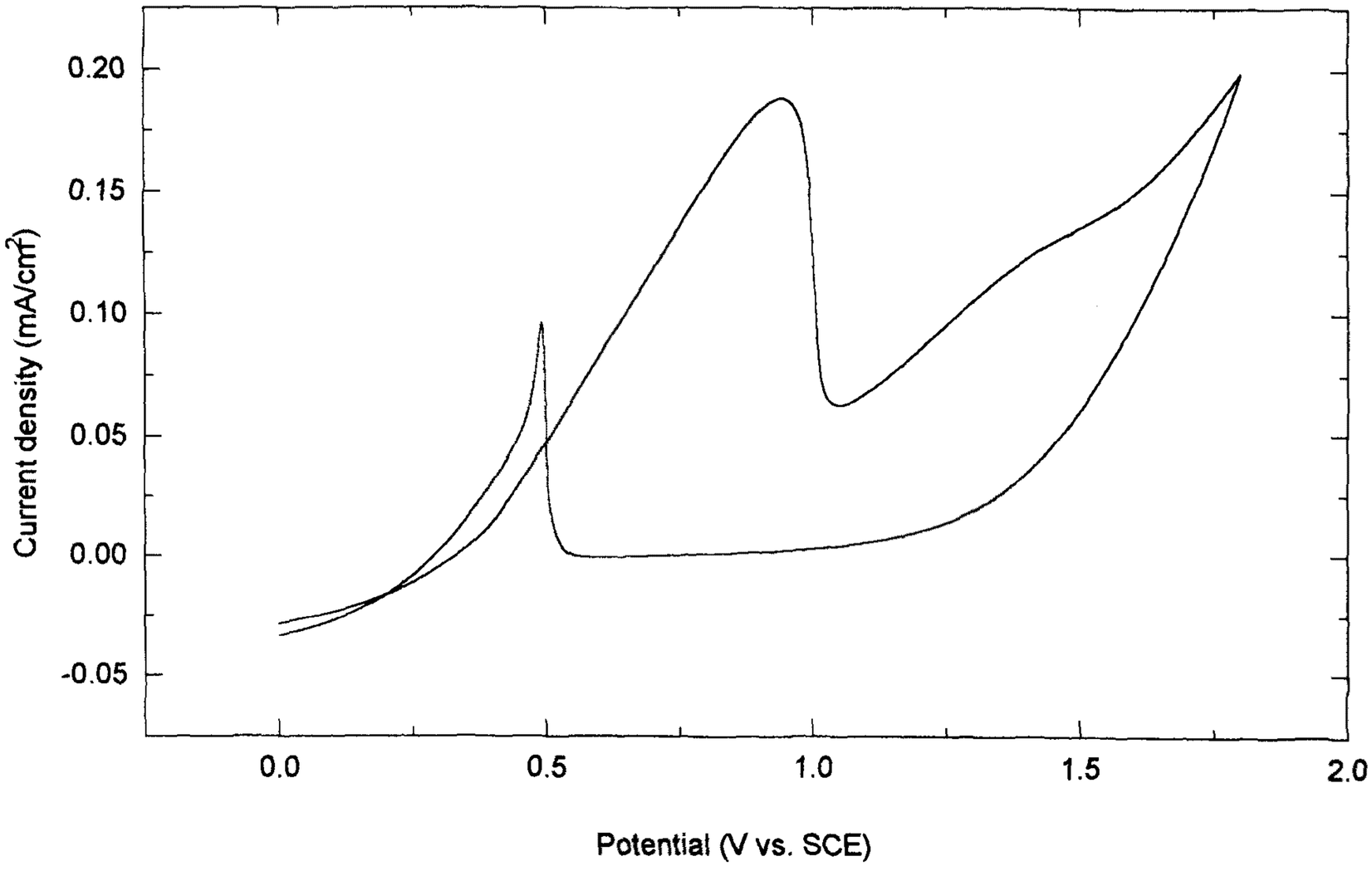
또한 Breiter[10] 등은 메탄올산화반응은 병열경로(Parallel-paths)를 통하여 일어난다고 주장하고 있으며 실질적으로 용액 속에서 이들 산의 관찰을 확인하였다.

[그림 3.13]은 1M의 메탄올과 1M의 황산이 함유된 연료의 반응온도 50℃에서 20wt%Pt/C-30wt%PTFE 전극의 전극의 순환전압전류곡선을 보여주고있다. 그림에서 나타난 특성을 보면 산화시에는 0.7 - 0.95 V vs. SCE에서 산화전류 피크가 발생하고있다. 또한 환원 시에는 약 0.6 V vs. SCE 에서 산화 피크가 나타나고 있다. 이와 같은 이유는 Hamson[9] 등의 연구 논문에서 밝히고 있듯이 산화시에 나타나는 피크는 메탄올이 분해되어 백금산화물이 형성되면서 일어나는 산화반응이며 환원 시 나타나는 피크는 백금산화물질이 비가역물로 변하여 또 다른 산화물을 형성하는데서 오는 피크이고, 1.6V 이상은 산소기체가 발생하는 영역이다. 본 연구에서도 이들의 연구결과와 유사한 특성을 보여주고 있다.

3. 백금 함량의 영향

연료전지 전극제조에 대한 많은 연구는 고가인 백금의 함량을 줄이고 성능이 우수한 전극을 제조하는 방법에 대한 것이다.

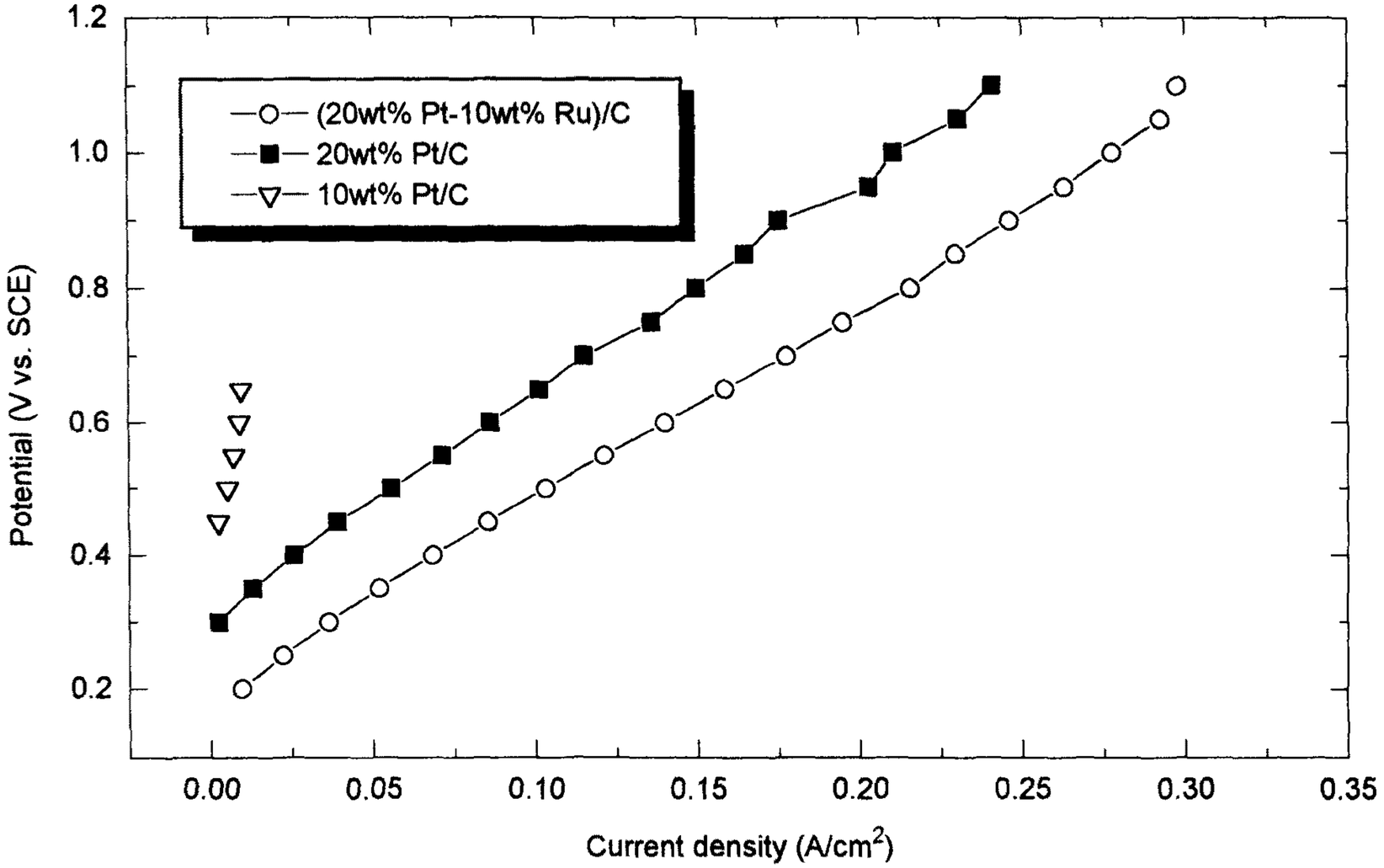
[그림 3.14]은 테프론의 함량이 20wt% 이고 운전온도가 60℃인 전극의 백



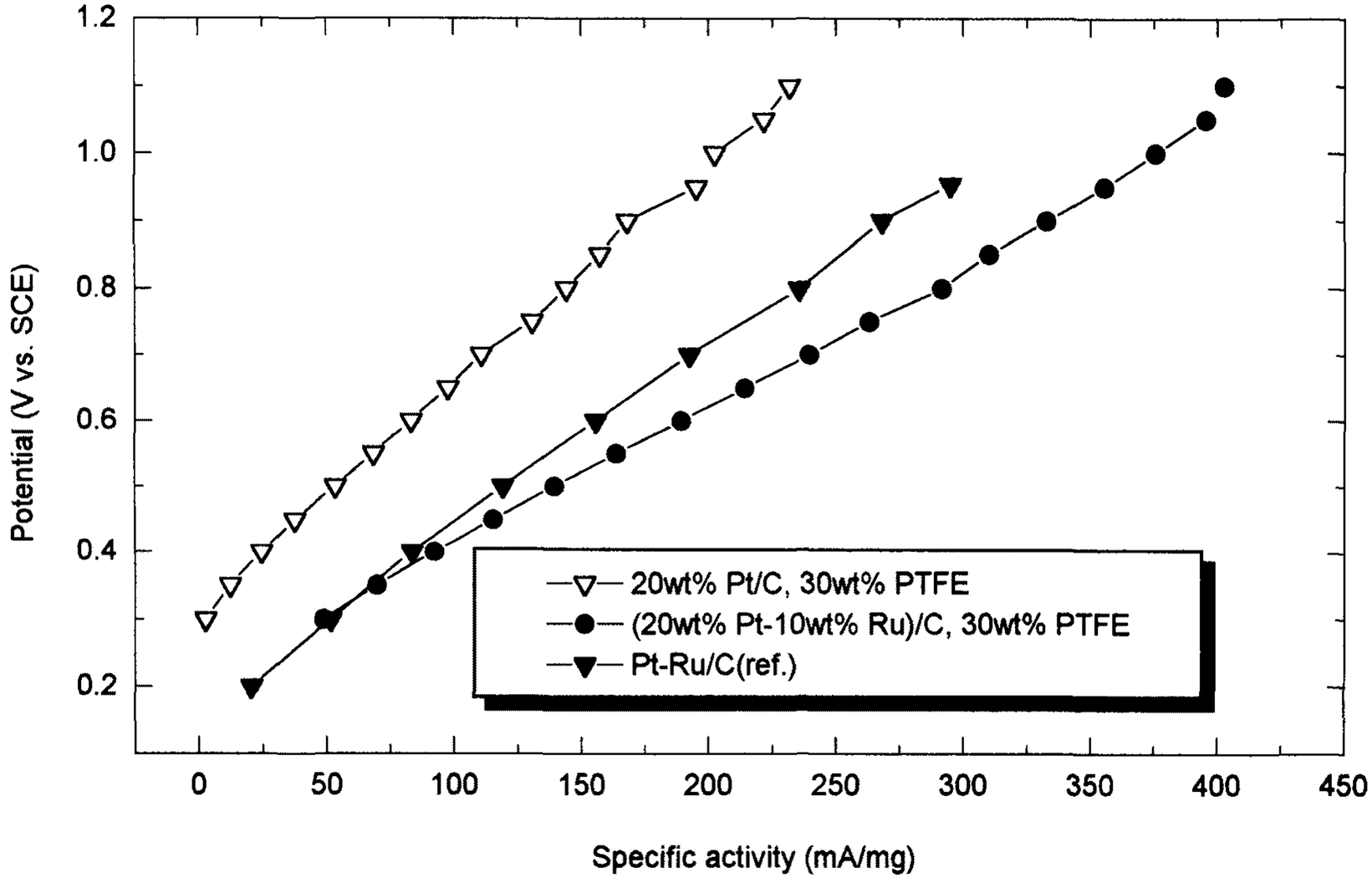
[그림 3.13] 20wt%Pt/C-30wt%PTFE전극에서 1M CH_3OH + 1M H_2SO_4 용액의 Cyclic Voltammogram의 특성. 반응온도 : 50℃, scan rate : 20mV/s.

금의 함량변화에 따른 전압-전류 특성이다. 그림에서 보여주고 있는 바와 같이 백금의 함량(wt%)이 많을 수록 일정전위에 대한 전류밀도가 높다. 이는 백금의 양이 많을 수록 메탄올의 산화반응이 증가하였음을 의미한다. 그러나 백금은 고가의 귀금속이기 때문에 이의 사용량을 줄이는 것이 경제적으로 매우 큰 이득이 있기 때문에 일반적으로 3.6 mg/cm^2 [2]이하로 제한되고 있다.[2] 동 그림에는 Pt-Ru 촉매의 특성도 비교하여 나타내고 있는데 그림에 나타난바와 같이 백금에 루테늄을 첨가한 이원합금 촉매가 백금만을 촉매로 사용하였을 경우보다 높은 특성 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 첫째, Ru 표면 원소에 의해 전극 위에 물 또는 산소 흡착의 증진으로 Pt를 오염시키는 메탄올 잔류기를 산화시킨다. 둘째, 촉매표면에서 다양한 중간 생성체와 상호작용에 의하여 표면의 전기적 성질을 변화시킨다. 셋째, 표면 백금촉매에 오염잔류기의 형성을 막으므로 메탄올의 산화반응이 활발하게 일어나게 한다. Pt-Ru 촉매 하에서의 메탄올 산화반응연구에 대하여 Swathirajan[4]등은 상술한 이유로 인하여 백금촉매 보다 백금-루테늄의 이원 촉매를 사용하면 약 200mV 음전위 쪽으로 전위가 이동한다고 보고하고 있으며 본 연구에서도 0.6 V vs. SCE 이상에서는 약 200 mV 음전위 쪽으로 이동되는 것이 관찰되고 있다.

[그림 3.15]는 촉매량에 대한 전류밀도 즉 비활성도(Specific activity, mA/mg Pt, 면적 0.95 cm^2)를 나타내고 있다. 백금 촉매 단위 mg당 산화전류 밀도는 양의 전위 값이 증가할 수록 Pt 전극보다는 Pt-Ru 촉매 전극이 더욱 높은 전류 밀도 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 Ru의 첨가에 의한 Pt 전극의 활성도 증가에서 오는 결과로 촉매의 피독에 의한 전류 손실이 적어짐을 의미하고 있으며 0.8 V vs. SCE에서 보면 약 150mA/mg 높은 값을 보여



[그림 3.14] 백금함량에 따른 전압-전류 특성. 반응온도 : 60℃



[그림 3.15] 비활성도와 전위와의 관계. 반응온도 : 60℃.

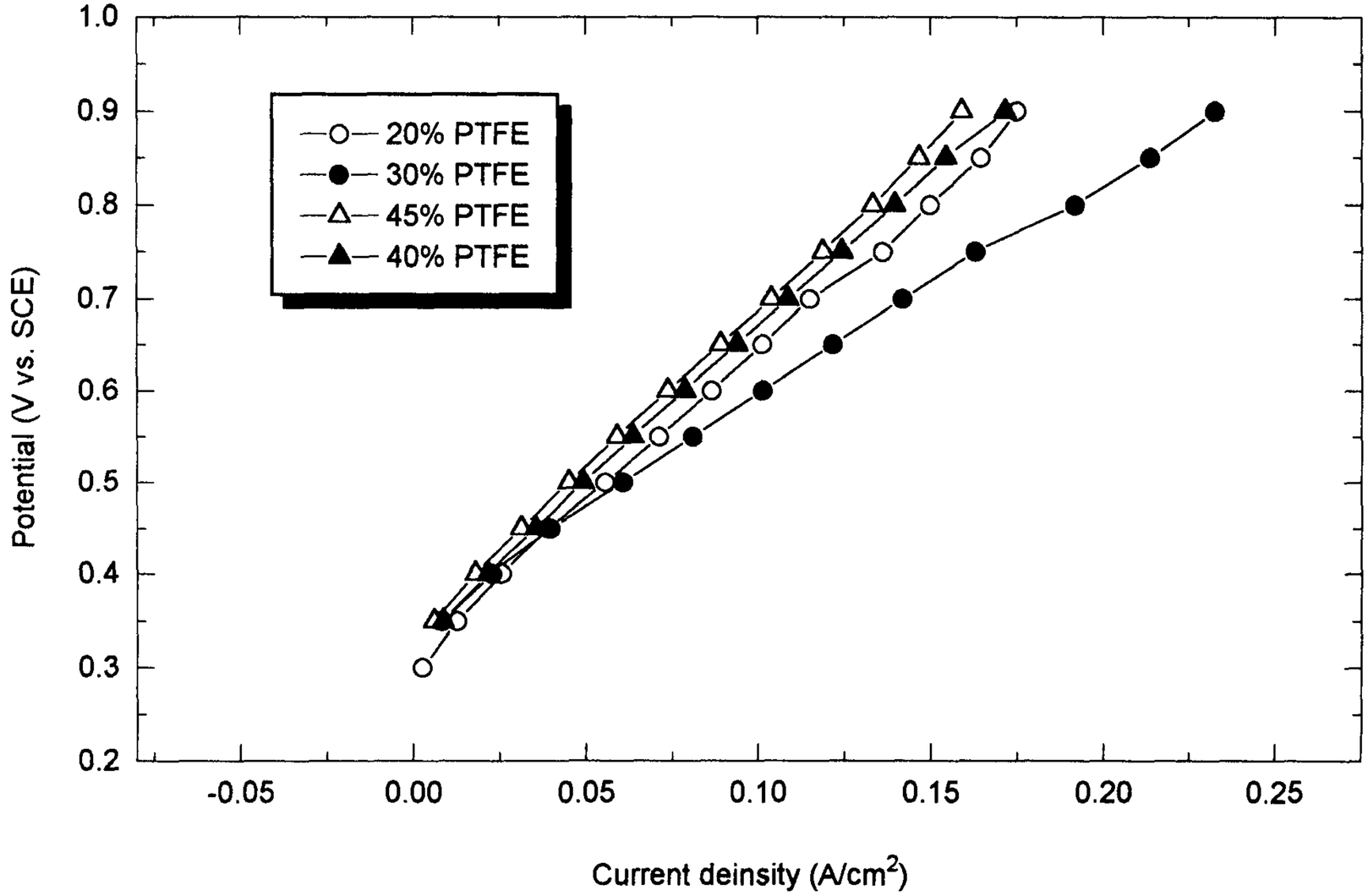
ref : *J. Electrochem. Soc.*, 138, (1991) 1321.

주고 있다. 또한 비교 도시한 최근의 연구 결과와 비교하여도 비슷한 연구 결과를 얻을 수 있었다.

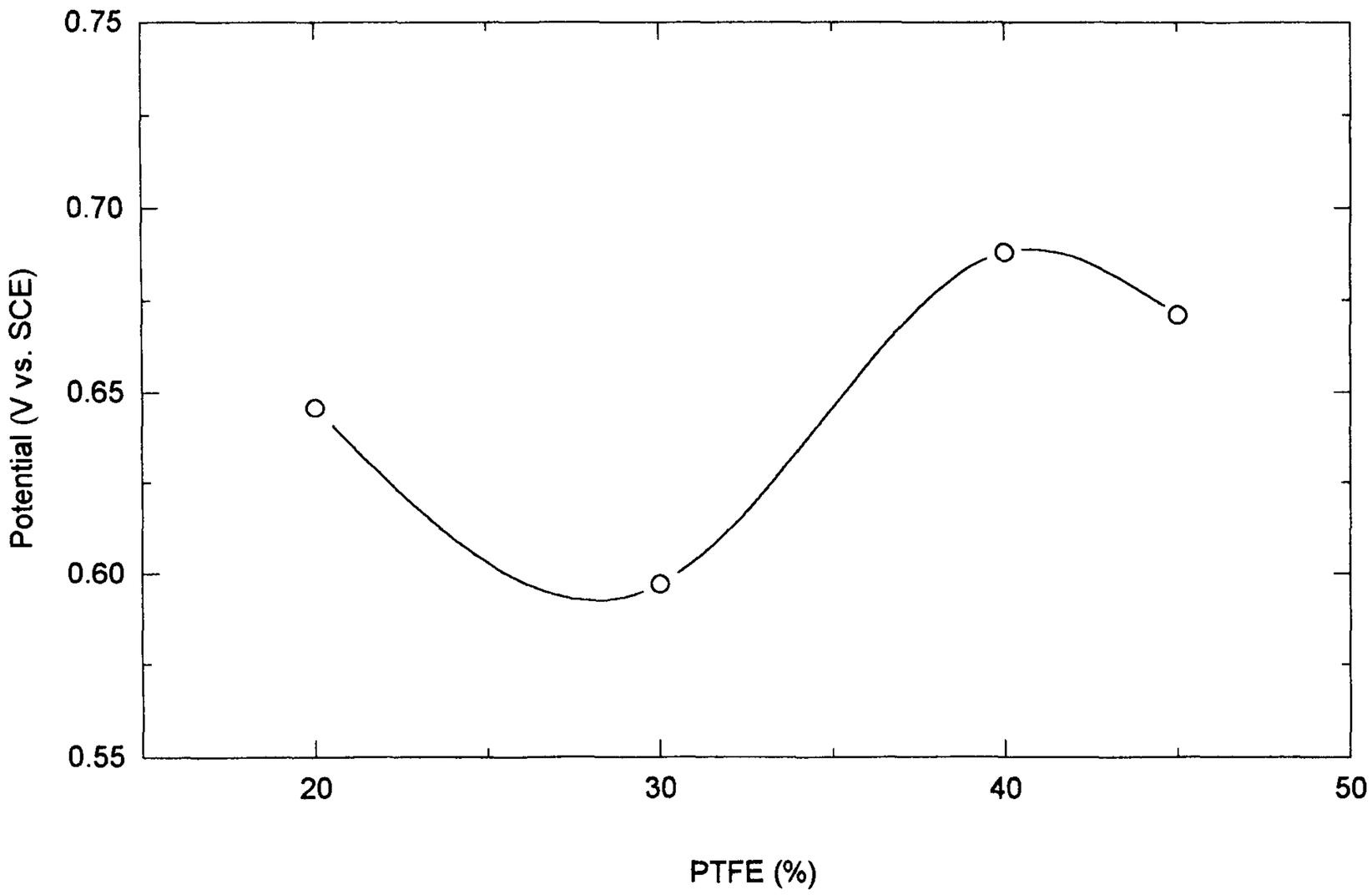
4. 테프론의 영향

[그림 3.16]는 PTFE의 함량에 따른 연료전극의 메탄올 산화전류 특성을 보여 주고 있다. 이 경우 테프론의 함량이 32wt% 일 때 최고의 성능을 나타내었다. [그림 3.17]은 [그림 3.16]의 실험자료로 부터 대표적인 전극성능값 (0.75 V vs. SCE) 을 구하여 나타내었다. 0.75 V vs. SCE 에서 전극성능은 PTFE의 함량이 증가함에 따라 증가하다가 최고 값을 나타낸 후 감소하였다. 이와 같은 이유는 백금입자의 이용율과 밀접한 관계가 있을 것으로 판단되며 실질적으로 Watanabe[11]등은 백금입자의 이용률은 테프론의 양이 증가하면 감소하고 PTFE의 함량이 50wt%를 넘어가게 되면 이와 같은 경향은 감소한다고 보고하고 있다. 또한 백금 입자의 이용률이 75%가 되면 최적의 테프론 함량이 된다고 보고하고 있다.

일반적으로 테프론의 함량은 전극의 소수성과 밀접한 관계가 있기 때문에 이의 양을 조정하는 것은 전극의 성능에 막대한 영향을 미친다. 테프론의 함량이 적을 경우에는 소수성이 부족하여 전극내의 2상 현상을 빨리 형성하므로 성능이 우수할 것으로 예측되며, 테프론의 함량이 많을 경우에는 소수성이 증가하여 상대적으로 성능이 떨어질 것으로 예측할 수 있다. 그러나 본 연구에서는 테프론의 함량이 30wt%인 경우가 20wt% 일 경우보다 더욱 높은 전류



[그림 3.16] 테프론 함량 변화에 따른 전압-전류곡선. 반응온도 : 60℃



[그림 3.17] 일정 전류밀도 100mA/㎠에서 PTFE함량에 따른 전압전위 특성.

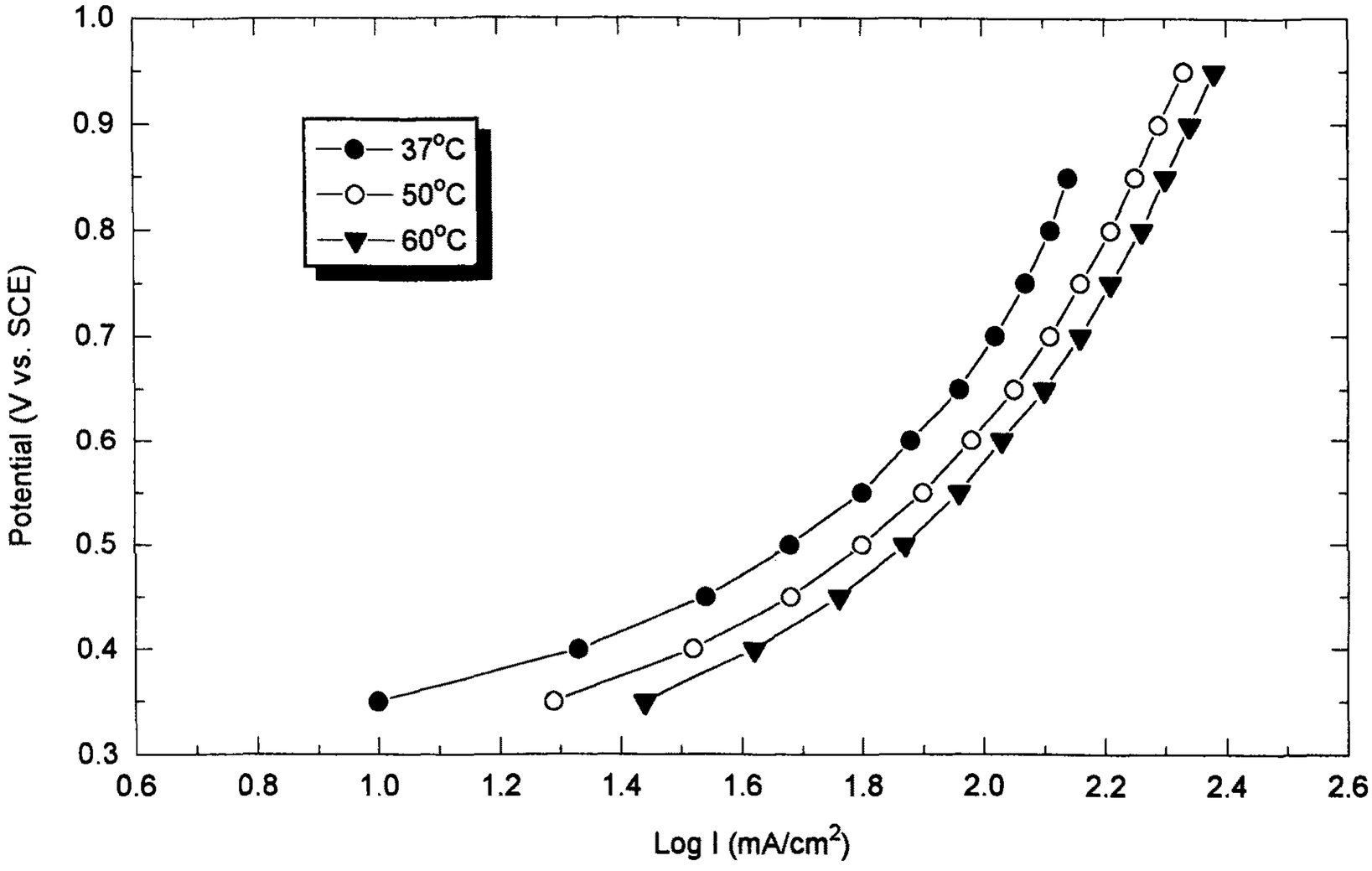
반응온도 : 60℃

성능을 보여 주고 있는데 이는 상술한 바와 같이 전극계면에서 메탄올의 소수성과 촉매의 이용률의 측면에서 백금촉매의 이용률이 테프론함량이 30wt%일 경우가 우수한 것에서 오는 현상으로 보아진다.

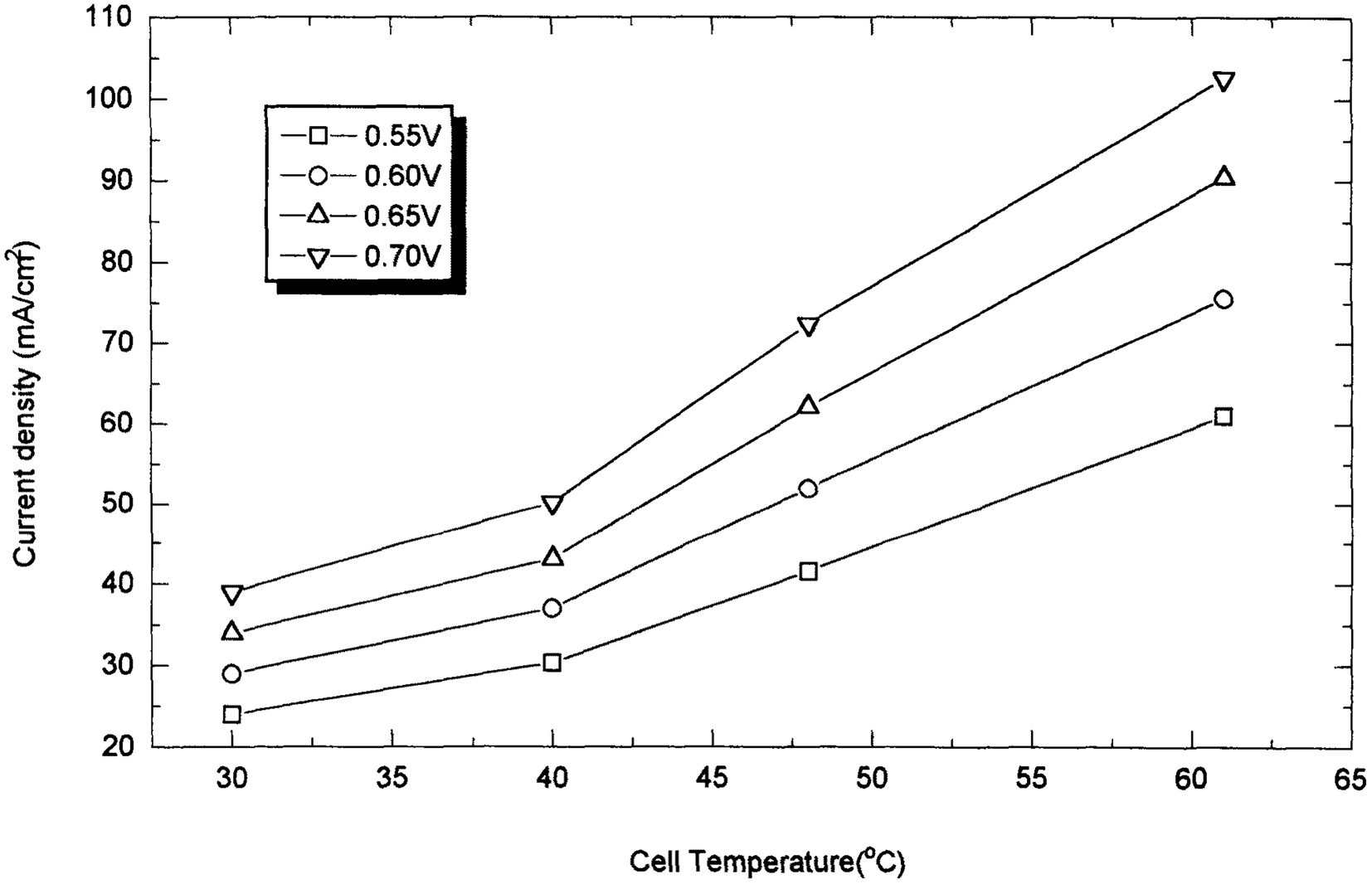
5. 운전온도의 영향

[그림 3.18]은 연료극전극의 운전온도 변화에 따는 (20wt%Pt-10wt%Ru)/C에 테프론을 카본블랙에 담지 시켜 제조한 전극을 메탄올연료(1M H_2SO_4 + 1M CH_3OH) 에서 반응시켰을 경우 운전온도의 변화에 따른 메탄올 연료극의 전압-전류 특성이다. 측정은 37℃, 50℃, 60℃ 등의 온도에서 행하였다. 연료극의 성능은 반응온도가 증가함에 따라 증가하고 있다. 이는 전극반응이 온도에 의존하는 함수임을 의미한다. 또한 그림 상에서 0.6 V 에서 0.7 V 사이의 Tafel 기울기를 보면 온도가 상승하여도 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 이와 같은 현상에 대해 Maoka [12]등은 반응온도의 상승과 함께 증가하는 엔트로피(entropy)의 증가에 의하여 전달계수(transfer coefficient, α)의 상승에 의한 것이며 이 반응의 속도결정단계는 변화하며 속도결정단계에 있는 전자 수에 의하여 결정되며 따라서 반응온도의 증가와 함께 αn의 값도 변한다. 반응온도의 영향에 대해서 동 저자는 반응온도는 활성화분극 영역에서 매우 큰 영향을 미치며 제한전류(limiting current) 영역에서는 큰 영향을 미치지 않는다고 하였다.

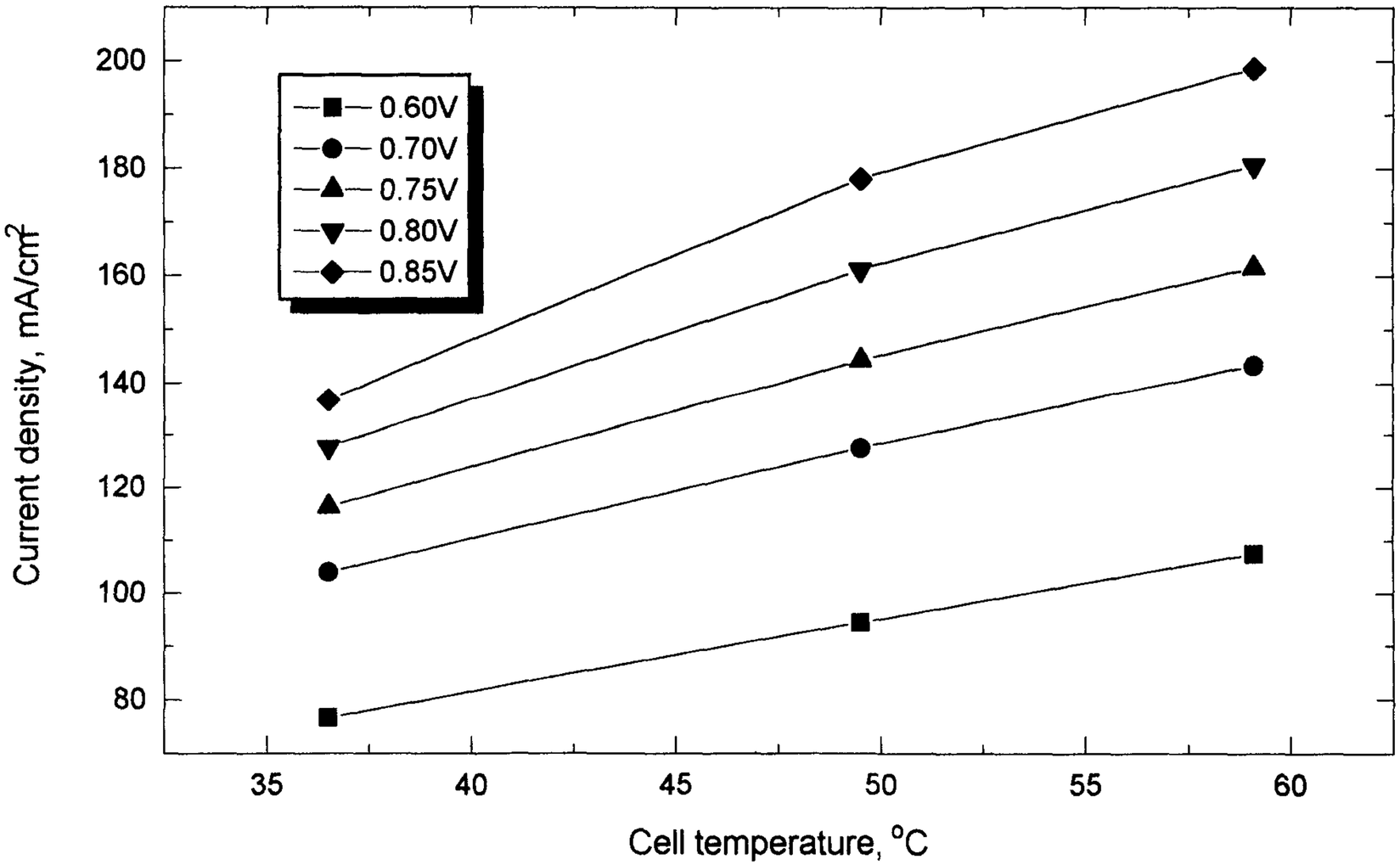
일정한 전위에서 전류밀도의 변화는 [그림 3.19(a,b)]와 같다. 이때 그림 (a)는 Pt/C, (b)는 Pt-Ru/C의 전극이다. 위에서 언급한바와 같이 온도의 영향은



[그림 3.18] (20wt%Pt-10wt%Ru/C)촉매, 20wt%PTFE전극의 운전온도에 따른 전압-전류 특성.



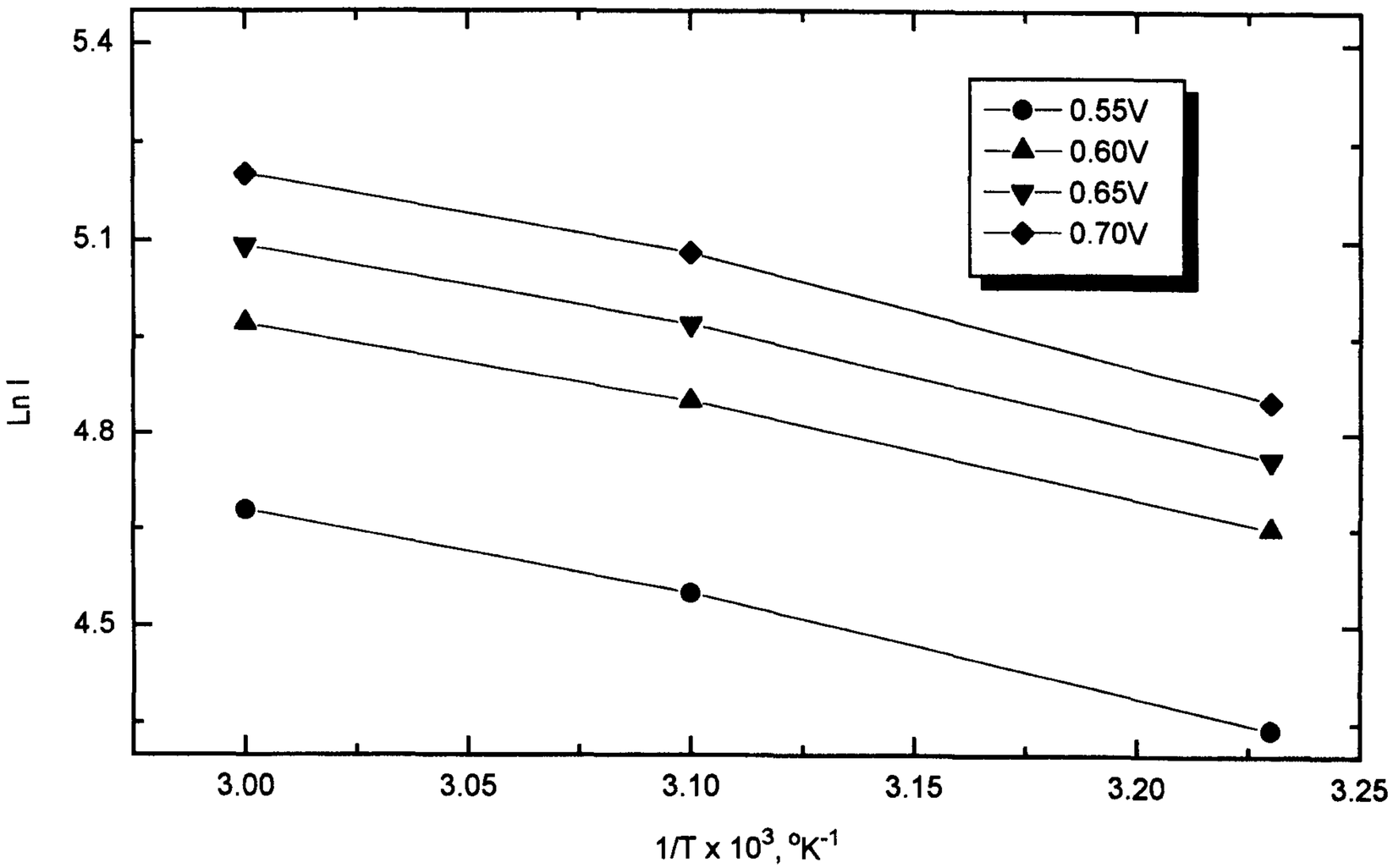
[그림 3.19a] 일정전위에서 Pt/C전극의 메탄올 산화전류의 온도 의존성



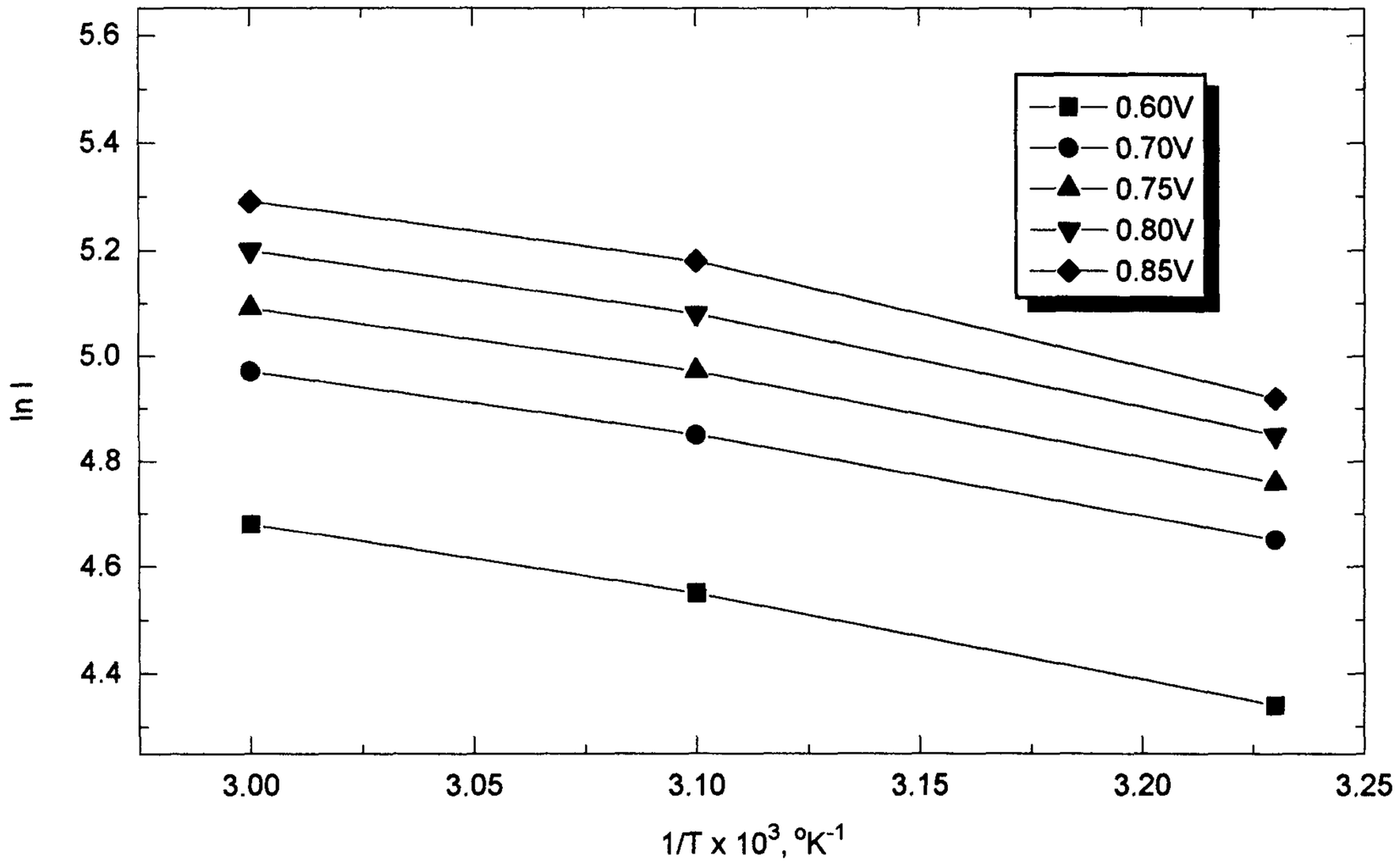
[그림 3.19b] 일정전위에서 (Pt-Ru)/C전극의 메탄올 산화전류의 온도 의존성

제한전류밀도 영역에서 낮게 나타남을 알 수 있다.

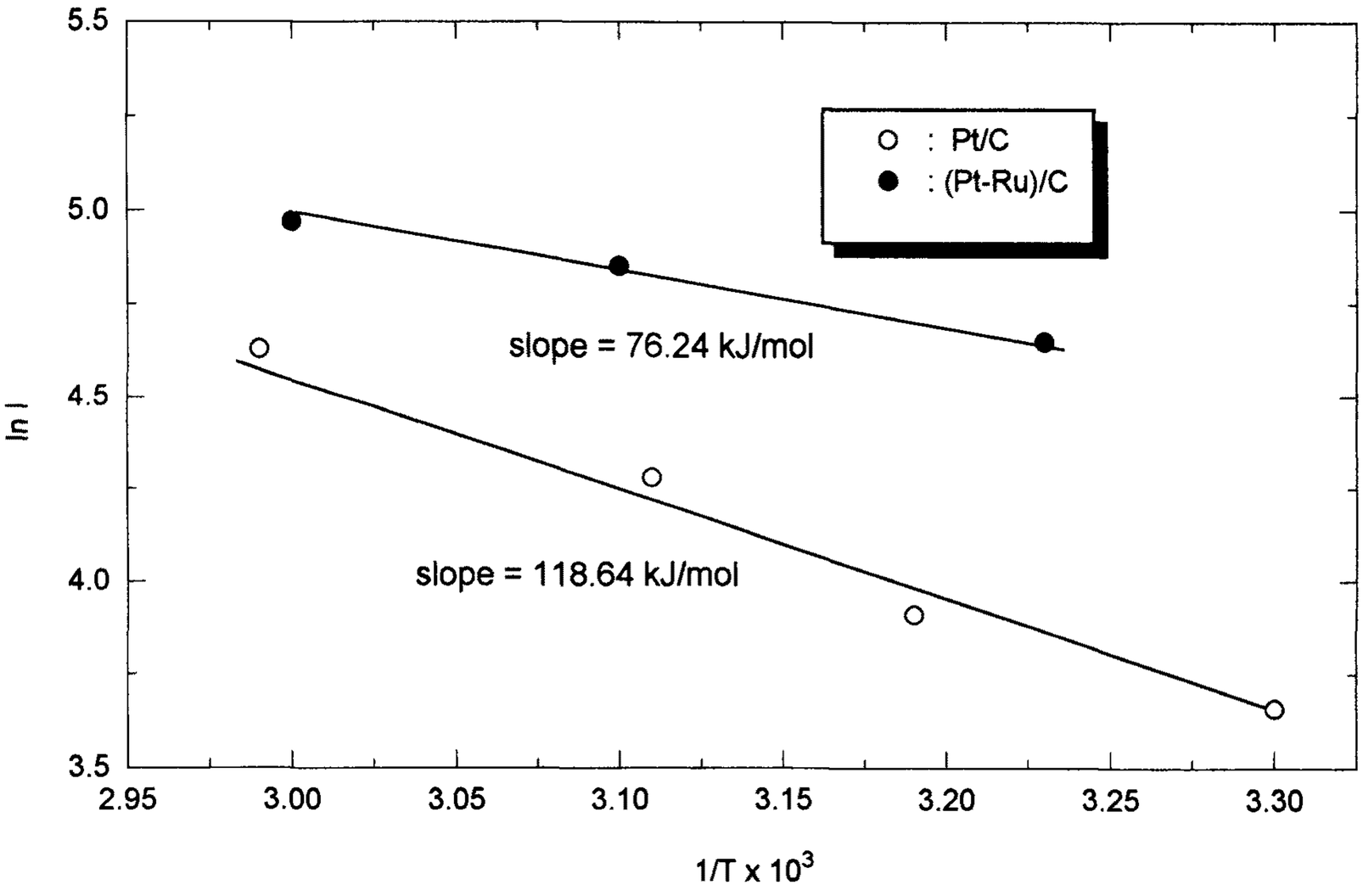
위의 그림에서 언급한 온도의 특성을 알아보기 위하여 일정한 전위에서의 Arrehnius plots 를 [그림 3.20(a,b)]에 나타내었다. 그림에 나타나는 바와 같이 아주 좋은 직선관계를 얻을 수 있었다. 일정한 전위(0.7V)에서 Pt/C 전극과 Pt-Ru/C 전극의 활성화 비교는 [그림 3.21]에 나타내고 있다. 그림에서와 같이 백금만을 촉매로 사용하였을 경우는 118.64(kJ/mol)인데 비하여 Pt-Ru/C 촉매인 경우는 76.24(kJ/mol)로 약 42(kJ/mol)의 활성화에너지 값이 Pt-Ru/C의 촉매에 비하여 Pt/C 촉매가 높다. 이는 Ru의 첨가에 의하여 메탄올 산화 반응의 활성이 증가하여 활성화에너지의 값이 감소하였음을 의미하며 메탄올의 산화반응이 Pt-Ru/C의 촉매상에서 더욱 쉽게 일어남을 의미한다.



[그림 3.20a] 일정전위에서 Pt/C전극의 Arrhenius plot.



[그림 3.20b] 일정전위에서 (Pt-Ru)/C전극의 Arrhenius plot.



[그림 3.21] 0.7 V vs. SCE에서 Pt/C전극의 Arrhenius plot.

제 4 장 공기극의 환원반응 특성

제 1 절 서 론

일반적으로 연료전지의 산화제는 산소나 산소를 포함하는 공기가 널리 사용되고 있다. 직접메탄올 연료전지의 공기극에서 일어나는 환원반응은 다른 모든 연료전지와 마찬가지로 다음과 같은 전기화학반응에 의해서 물을 생성한다.

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O \qquad E^o = 1.23\,V$$

이 같은 산소의 환원반응에 대한 과전압은 매우 크다고 알려져 있으며, 또한 반응 생성물로 발생된 물은 Pt를 적셔서 Pt자체의 산화반응을 촉진시킬 수 있다. 용존산소로 포화된 물에 젖은 Pt상에서 일어나는 Pt의 산화반응은 산소의 환원반응과 국부적인 cell을 형성하여 혼성전위를 나타내게 되는데, 이로 인하여 공기극의 평형전위가 낮아지게 되고 단위전지 전위가 감소하게 된다. 따라서 직접메탄올 단위전지의 성능을 향상시키기 위해서는 공기극의 환원반응에 대한 과전압을 감소시키고, Pt의 산화반응을 억제하기 위한 노력이 필요하다. 공기극의 환원 반응이 원활히 일어나려면, 반응 site까지 전해질로 사용되는 황산용액이 Pt상을 적시고 반응물로 생성된 물이 신속히 제거되어야

한다. 이러한 전기화학반응을 활발하게 진행시키기 위하여는 적절한 촉매선택에 의한 활성도 증대 및 PTFE의 함량등 제조조건 변화로 전극 내부 구조의 전기화학반응에 대한 최적화를 이루어야 한다.

제 2 절 산소전극 및 성능저하 메카니즘1)

1. 산소전극(Oxygen Electrode)

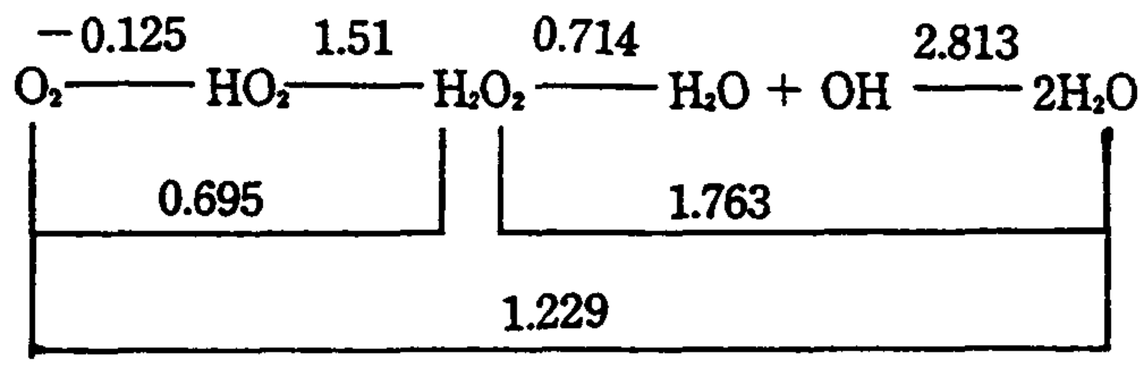
연료전지에서 그 전압효율은 주로 산소전극의 과전위에 의하여 제한되고 있다. 연료전지의 산소전극 재료로는 백금-탄소(탄소와 백금을 섞은 것), 백금의 합금, 프탈로시아닌계 화합물, 이중구조를 갖는 폴피린계통 화합물들이 연구되었으나 백금-탄소 이외에는 안정성이 결여되거나 촉매효율이 낮아 실용성이 없는 것으로 판단되고 있다.

이들 전극재료에 의한 산소전극의 환원반응 특성온 전극재료, 전극제작 방법, 지지체 및 접착제의 조성과 물질전달 특성관계 및 안정성에 따라 많이 변화하게 된다. 여기서는 전극재료로서의 백금과 산소전극에 대하여 간략하게 살펴보았다.

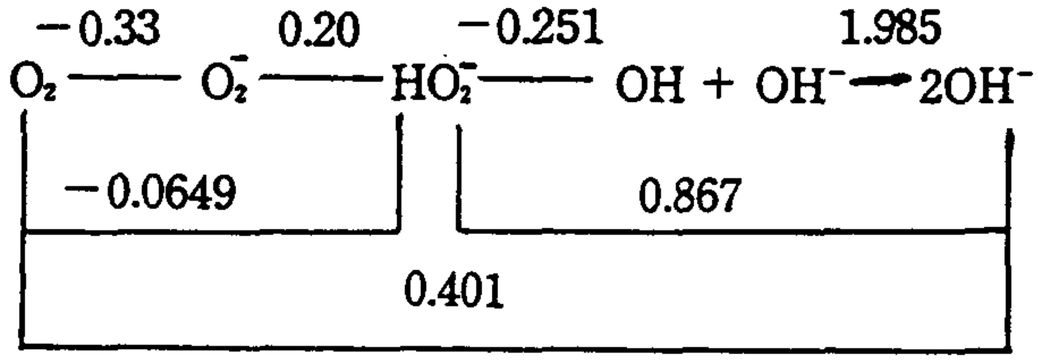
전기화학 실험에 이용되는 전극재료는 실험조건에 요구되는 전위범위 (연료전지에서는 산소의 환원전위와 수소의 산화전위사이) 내에서 그 자체가 활성이 없이 전해질내의 활성물질과 전자만 주고 받아야 그 반응에 대한 정보를 잘 얻올 수 있다. 그러나 백금은 [그림 4.1]에서 보는 바와 같이 그 산화환원

Oxygen

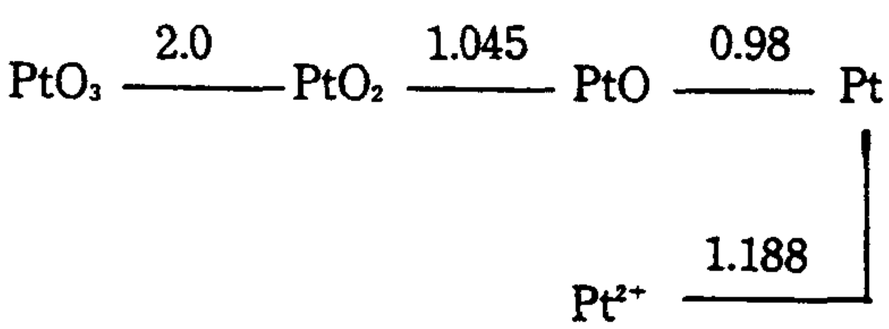
Acid Solutions



Alkaline Solutions



Platinum



[그림 4. 1] 산소와 백금의 산화-환원 전위

전위가 물의 산화환원전위 범위내에 있으므로 전극반응을 복잡하게 하는 원인이 되고 있다. 즉,

$$Pt \mid O_2 \mid H^+ \ (a=1)$$

의 산소전극의 전위는 1.229V이어야 하는데 일반적으로 산소로 용액(pH = 0)에 백금전극을 담그면 1.0~1.1V의 전위가 얻어진다. 이는 백금이 산소보다 낮은 전위에서 산화될 수 있으므로 전극 표면의 어떤 부분에서는 백금이 산화되고

$$Pt \xrightarrow[H_2O]{-2e} PtO \xrightarrow[H_2O]{-2e} PtO_2$$

다른 부분에서는 산소가 환원되어

$$O_2 \xrightarrow[4H^+]{4e} 2H_2O$$

전극전위가 산소의 환원반응외의 다른 반응이 섞여 이들 반응의 혼성전위로 되기 때문이다. 이와 같은 혼성전위는 한개의 전극에서 부분적으로 산화 또는 환원반응이 일어나면서 단락된 전지와 같이 행동하므로 발생하는 현상으로 전류의 효율을 낮추는 영향을 준다. 산소전극의 과전위와 전류밀도 관계는 전극을 이루는 백금의 표면상태에 따라 상당히 달라지며 연료전지에서 전극재료로 백금이 사용되므로 백금과 산소전극과의 관계에 대한 확고한 이해가 필

요하다.

2. 전지성능저하 메카니즘(Loss Mechanism)

연료전지의 성능은 전극의 성능에 의해 좌우된다고 할 수 있다. 전극의 성능을 저하시키는 mechanism으로는 저항분극(Ohmic Polarization), 활성화분극(Activation Polarization) 라 농도분극(Concentration Polarization) 등을 들 수 있다.

저항분극은 전극내의 전해질 저항이나 전극자체의 저항, 또 단자 연결부위 등에 생기는 저항으로 이 내부저항이 크면 클수록 실제 전위차는 적게 나타난다. 따라서 저항분극에 의한 손실을 막기 위해서 전극은 좋은 전도체를 가지는 물질로 구성되어야 하며 전극온 tight하게 조립되어야 한다.

전극촉매반응과 관련하여 생기는 활성화분극은 수소 혹은 산소와 전극과의 반응이 너무 느릴 경우 일어나게 된다. 전극의 반응속도는 반응에 참여하는 분자의 activity한 혹은 에너지상태에 의존하여 온도가 상승함에 따라 증가한다. 따라서 활성화분극은 전극의 작동온도를 상승시키거나 좋은 촉매를 사용하여 activity를 증가시키는 것에 의해 감소시킬 수 있다.

마지막으로 전해질의 농도구배에 의해 생기는 농도분극은 전극-전해질계면(Electrode -Electrolyte Interface)에 전해질이 부족하기 때문에 생긴다. 전기화학반응이 적정량의 반응물(수소, 산소)과 그 중간매개체인 proton이 없이는 일어날 수 없기 때문에 이 반응물들이 충분하지 않은 경우 전지의 역할이 제대로 수행되기 어렵다.

따라서 전극은 반응물들이 반응면에서 반응이 가능한한 많이 일어나도록

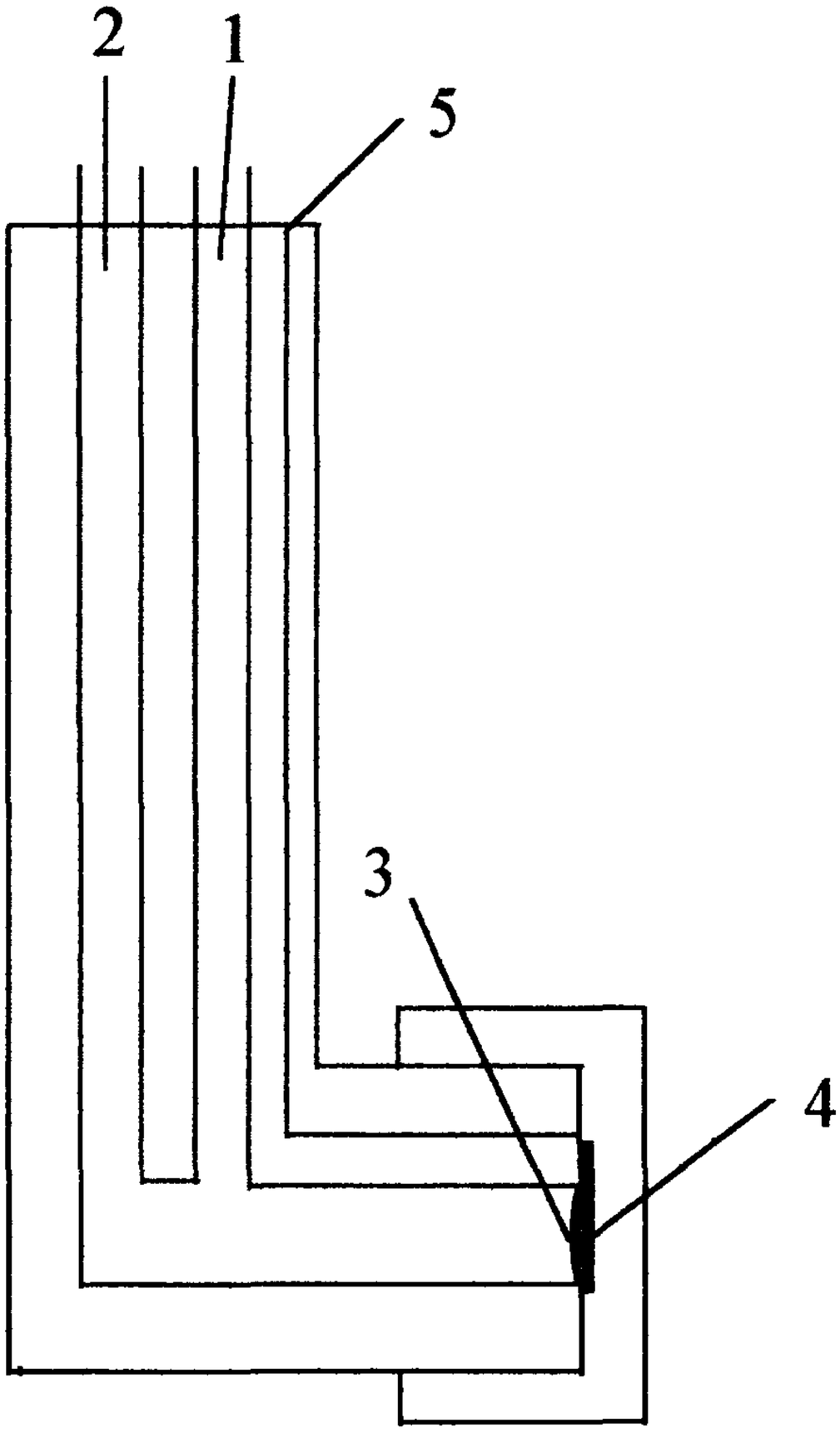
구성되어야 한다. 즉, 전극은 산소의 물질전달이 용이하도록 매우 기공이 많아야 하며 전해질용액은 적당한 이온의 공급이 이루어지도록 적당한 농도의 전해질을 사용하여야 한다.

제 3 절 황산전해질에서 산소환원 특성

1. 반전지 성능 측정장치 구성

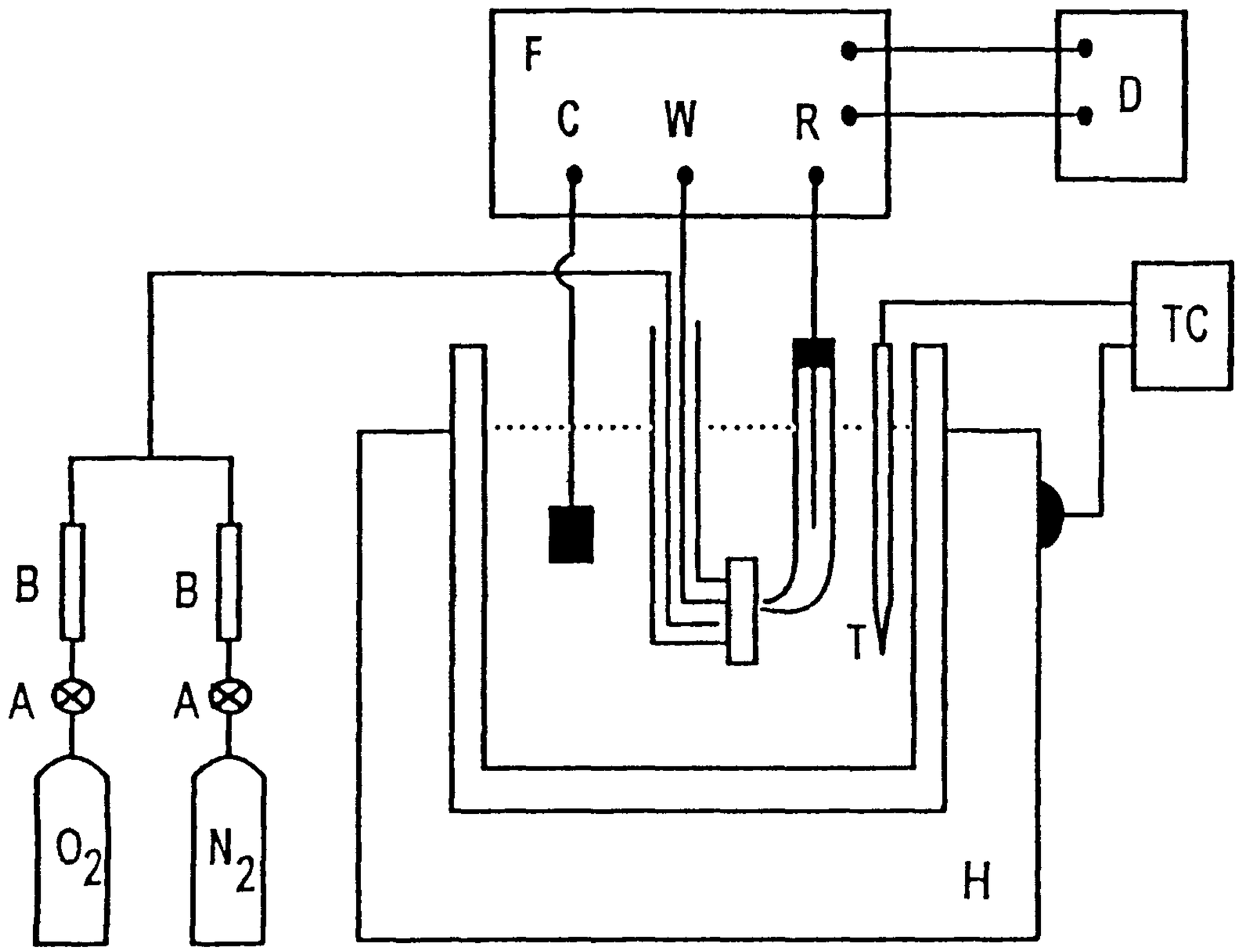
반전지(Half Cell)는 전체를 전해질 용액속에 담그고 산소를 전극 옆부분에서 공급하는 방식으로 실험을 할 수 있도록 제작하였다. [그림 4.2]에 시편 holder의 모양을 나타내었느며, [그림 4.3]에 반전지 측정장치 구성도를 나타내었다. 또한 반전지는 황산전해질에서 내열성을 가지고 안정하도록 테프론(Teflon)으로 제작하고 산소는 유량이 조절, 공급되어 작업전극과 반응하고, 남은 산소는 outlet을 통해서 배출되도록 하였다. 용액이 장치내로 스며들거나 외부로 새는 것을 막기위해 O-ring을 설치하거나 테프론 테이프(Teflon Tape)으로 밀봉(sealing)하였다. 작업전극은 0.90㎝크기의 원형으로 전해질 용액과 접하도록 하였다. 기준전극은 RHE(reversible hydrogen electrode)를 사용하였고 Luggin capillary를 통해 작업전극에 매우 가깝게 위치하였고, 상대전극은 표면적이 넓은 백금판을 사용하였다.

전극의 성능을 측정하기 위하여 정전위계/정전류계(Potentiostat/Galvanostat)는 PINE사의 Bipotentistat Model AFCBP1를 사용하였고 측정결과는 PC(Personal Computer)를 통해 출력시켰다.



[그림 4. 2] 반전지 시편 Holder

1. O2 in 2. O2 out 3.Working electrode 4. Current collector 5. Pt wire to current collector



A : metering valve
B : flow meter
C : COUNTER electrode
D : IBM AT computer
F : Potentiostat/Galvanostat (EG&G model 273)
T : thermocouple
TC : temperature controller
W : working electrode
R : reference electode
H : heating mantle

[그림 4. 3] 반전지 측정장치 구성도

반응온도는 측정장치를 항온조(JISICO 431)속에 넣어 항온조의 물의 온도로서 제어하였으며, 실험온도범위는 상온에서 60℃까지이다.

2. 전극제조

가. 전극 재료

전극은 전극지지체와 전극촉매층으로 구성되어 있으며, 전극지지체는 Toray Co.에서 만든 탄소종이를 사용하였으며 탄소종이의 평균두께는 액 0.1mm이며 arel resistance는 0.5Ω/㎠이다. 이 탄소종이는 short like-filament 구조를 하고 있으며 기공율은 88.34%이다. 전극촉매층을 제조하기 위한 탄소분말은 상용 탄소분말(FC-9, Johnson Matthey Co.)을 사용하였으며, 이 분말은 약 10wt%의 Pt를 포함하고 있다. 전극촉매층은 Teflon 30(E. I. du Dupont de Nemours, Inc.)을 사용하여 소수성을 부가하였으며, Teflon 30은 PTFE(PolyteTetraFluoroEthylene)가 0.05-0.5㎛의 입자크기로 물속에 약 60wt% 서스펜션되어 있는 음전하 소수성콜로이드 형태이며, 약 6% 비이온성 wetting agent와 안정제를 포함하고 점도가 약 20 centiposes, pH는 10 정도이다. 또한 전극지지체에 소수성을 주기 위해서는 20vol%FEP (Fluoro Ethylene Propylene) 120을 사용하였다.

나. 전극 제조

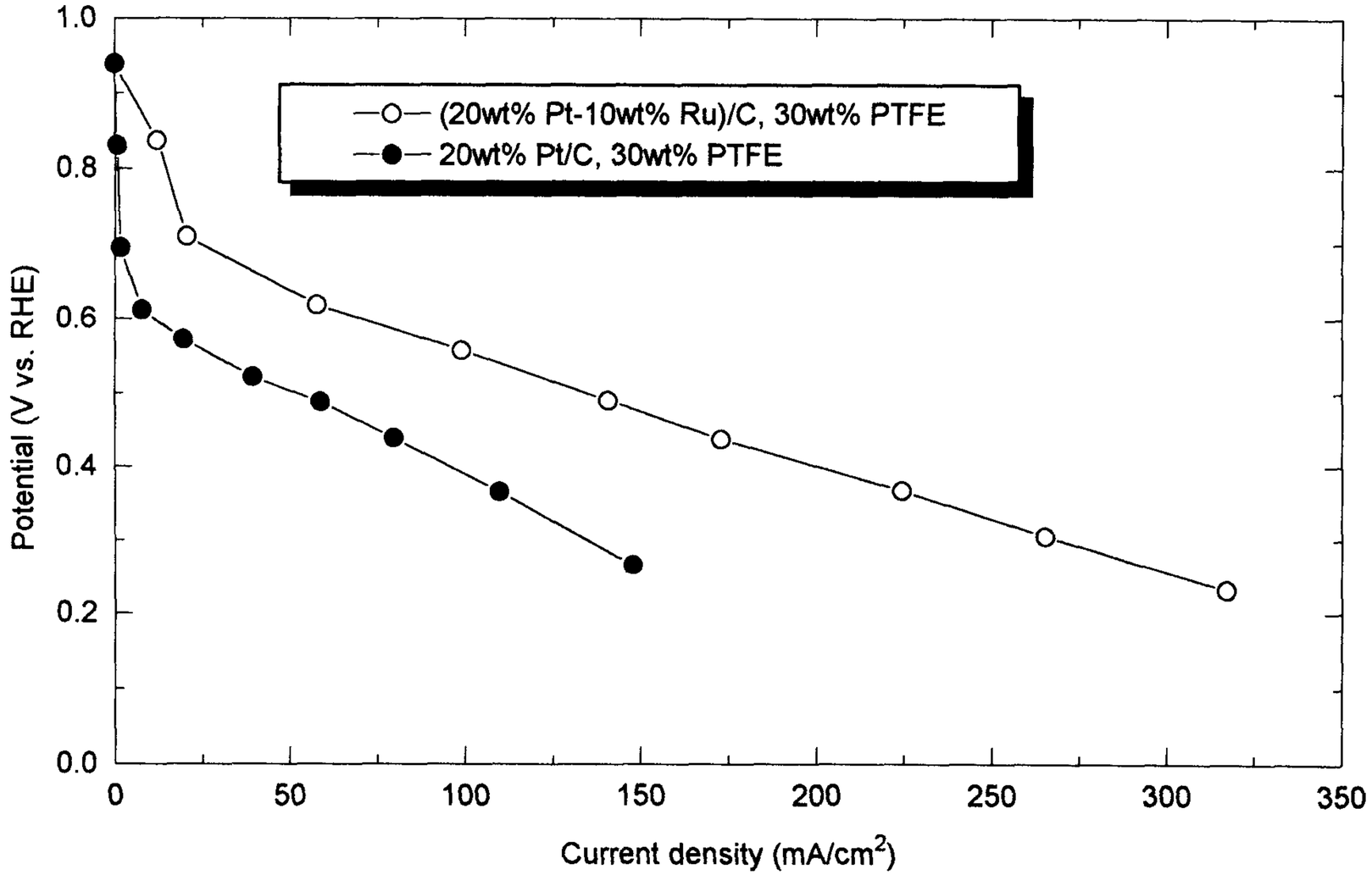
본 실험에서 전극지지체로 사용한 탄소종이는 전해질용액이나 물이 흘러들어와 기공이 막히는 것을 방지하기 위하여 wetproofing 하였으며, 탄소종이를

FEP 120(20wt% 용액)에 약 20-30초간 담근 후 공기중에서 하루동안 건조시켰다. 이것을 375℃에서 18분간 소성시켜 전극지지체로 사용하였으며, 전극지지체에 wetproofing된 FEP양은 약 25wt% 이었다. 전극촉매층은 탄소분말과 Teflon 30, Mic Sol을 골고루 섞은 후 약 0.2mm정도의 두께로 밀어 공기중에서 하루동안 말린다. 이것을 100℃ 오븐에서 2시간 건조시켰다. 전극은 전극지지체 위에 전극촉매층을 가압, 밀착시킨 후 소성하여 제조하였다. 가압할 때의 압력은 전극촉매층이 전극지지체 위에 동일한 두께를 가질 수 있도록 균일하게 하고 완전 밀착이 되도록 적당량의 압력을 일정하게 가해 주었다. 또 소성과정에서는 전극이 산화되는 것을 방지하기 위하여 오븐내에 질손 분위기를 만들어 사용하였다. 제조된 전극은 성능 측정장치에 맞도록 자른 후 그대로 사용하였다.

3. 촉매종류별 산소환원반응 특성조사

가. 백금/탄소전극과 백금-루테늄/탄소 전극의 성능비교

[그림 4.4]은 60℃에서 20wt%Pt/C-30wt%PTFE전극과 20wt%Pt-10wt%Ru/C-30wt%PTFE전극의 산소환원반응의 전위-전류 특성 곡선을 나타낸다. 동 그림에서 알 수 있듯이 백금/탄소전극에서 보다는 백금-루테늄/탄소전극과 비교시 일정전류밀도(100mA/㎠)에서 백금-루테늄/탄소 전극이 160mV 이상의 양의 전위를 가지며, 이것은 루테늄 이원촉매의 촉매효과에 기인한 것으로 사료된다.



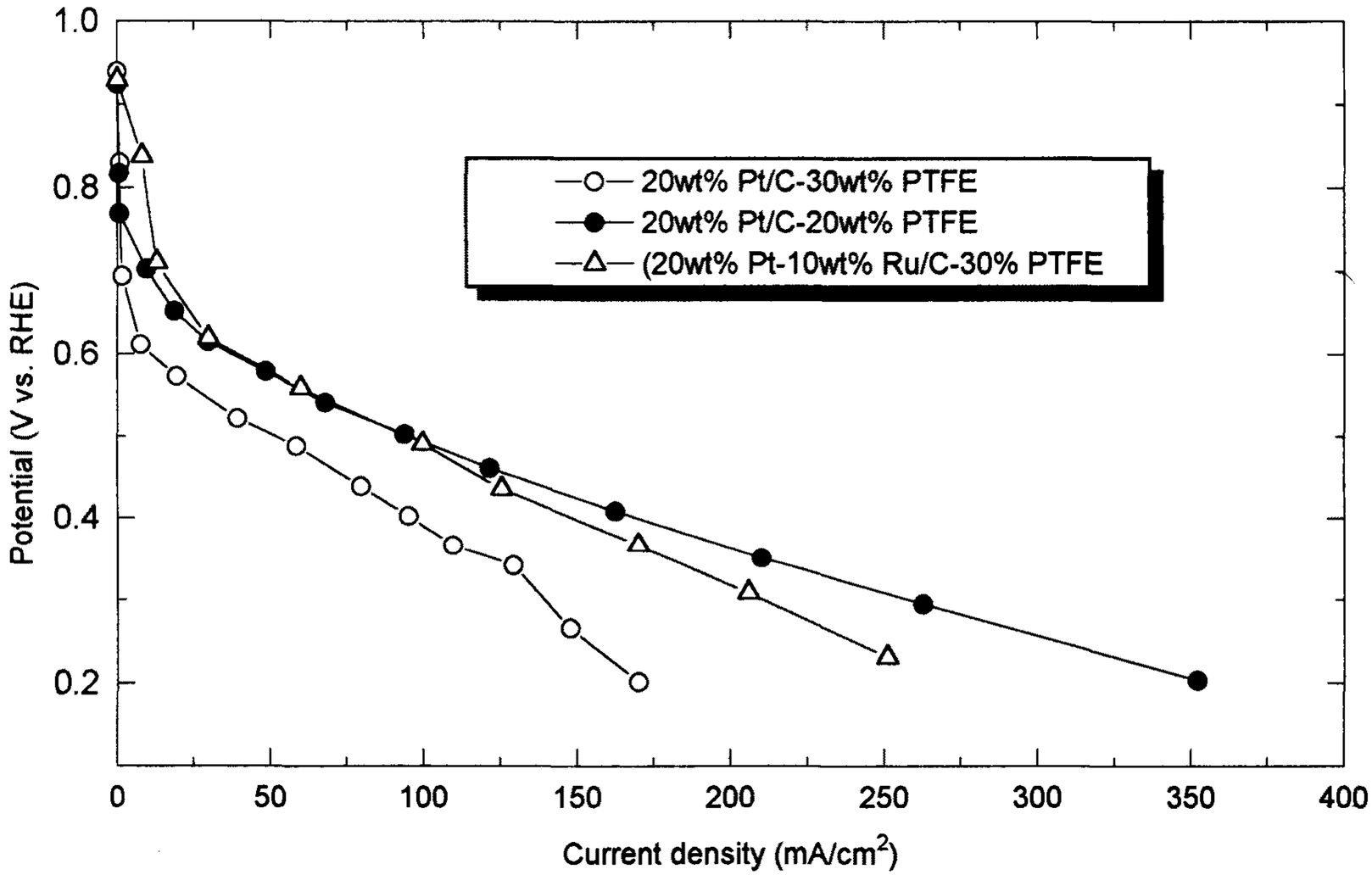
[그림 4. 4] 20wt%Pt/C촉매, 30wt%PTFE 사용전극과 (20wt%Pt-10wt%Ru)/C촉매, 30wt%PTFE전극의 60℃에서의 산소 환원반응 특성.

나. 테프론 함량에 따른 산소환원반응 특성 비교

전극촉매층 제조시 첨가된 테프론은 전극촉매층에 소수성을 주며 전극촉매층 입자들을 서로 결합시키는 역할을 한다. 대체로 소수성 전극촉매층은 인산에 천천히 wetting되고 친수성전극은 초기에는 전해질에 빠르게 wetting되어 좋은 성능을 나타내지만 적정상태의 wetting이 지나면 전극촉매층의 범람 현상에 의해 성능이 감소하게 된다. 전지의 성능 및 수명은 전극촉매층의 테프론 함량에 크게 의존하며, 대개 전지의 초기성능이 좋은 테프론 함량에 비해 약 5-10% 많은 양의 테프론을 함유한 경우 전지의 연속운전 특성은 더 우수한 것으로 알려져 있다.

따라서 본 실험에서는 테프론 함량 변화에 따른 전극촉매층의 영향을 조사하기 위하여 전극촉매층 탄소분말 무게에 대하여 테프론 함량을 20wt%에서 30wt%까지 변화시켜 전극을 제조한 후 단위전지 성능측정을 하였다.

[그림 4.5]은 60℃의 20wt%Pt/C-20wt% PTFE, 20wt%Pt/C-30wt% PTFE 및 20wt%Pt-10wt%Ru/C-30wt% PTFE전극에서 산소환원반응의 특성비교 전위-전류 곡선이다. 테프론 함량이 30wt%인 경우보다 20wt%인 경우가 더 좋은 전극성능을 보여주며, Ru촉매를 첨가한 전극과 거의 유사한 성능을 갖는다. 실험은 제조 전극을 상온에서 1M 황산용액에 24시간 방치 하여 전극에 황산이 wetting되게 하여 성능 분석을 하였다. 성능분석결과 20wt%의 테프론 함량 전극이 30wt%의 테프론 함량 전극보다 높은 전압전류특성을 나타내었다. 이는 테프론 함량이 적은 전극의 경우가 황산에 의한 wetting이 쉽게 일어나 이로 인한 전극내 전기화학적 반응의 site가 증대되어 동일 전압에서 더 높은 전류특성을 보인 것으로 판단된다. 실제 연료전지에서는 전해질의



[그림 4. 5] 20wt%Pt/C촉매, 20wt%PTFE 사용전극과 20wt% Pt/C촉매, 30wt% PTFE 사용전극 및 (20wt%Pt-10wt%Ru)/C촉매, 30wt%PTFE전극에서 산소환원반응 특성비교. 반응온도 : 60℃

wetting정도가 전극의 성능 및 수명에 지대한 영향을 미치며 당 연구의 결과는 저온인 상온에서 24시간 wetting시킨 전극에 대한 결과로 차후 장시간 wetting된 경우의 전극성능분석을 통하여 최적의 테프론 함량을 선정할 필요가 있다. 20wt%Pt-10wt%Ru/C-30wt% PTFE전극의 산소환원반응 전위-전류 특성을 보면 테프론 함량이 30wt%인데도 20wt%Pt/C-20wt% PTFE전극의 경우와 비슷한 성능을 보여 주었다. 20wt%Pt-10wt%Ru/C-30wt% PTFE전극이 20wt%Pt/C-20wt% PTFE전극보다 wetting이 적게되어 전기화학적 반응 site가 적을 것으로 판단되나 동일 전압에서의 전류는 거의 비슷한 값을 보이고 있다. 이는 Ru첨가시 Ru첨가로 인한 산소환원반응에 대한 촉매특성이 우수하여 전기화학적 반응 site가 적음을 보완 한 것으로 판단된다.

제 4 절 공기극의 산소 Gain 고찰[2)]

1. 산소 gain의 전기화학적 고찰

산소 gain, E는 임의 일정한 전류밀도에서 산소와 공기에 의해 연료전지가 운전될때 발생하는 전위차(potential difference)로써 정의되며, 전극반응시 반응물질 이동의 효율성을 결정짓는 척도로 사용된다.

$$E = E(O_2) - E(Air) \quad \cdots\cdots(4)$$

여기서 E는 Nernst 전위의 이론치와 과전압의 차이이다. 연료전지내 산소와 수소 전극반응의 평형전위 (equilibrium potential)가 H_2O 와 pH에 의존하지 않는다고 가정할 경우(즉 $a_{H2O} = 1$, $a_{H+} = 1$ 가정) 전극전위, E는 다음과 같이 표현된다.

$$E = E_O + (RT/4f)\ln P_{o2} - \eta \quad \cdots\cdots (5)$$

그래서

$$E = (RT/4F)\ln 5 - \{ \eta(O_2) - \eta(Air) \} \quad \cdots\cdots (6)$$

로 주어지며, 여기서 η는 과전압을 나타낸다. 윗 식의 첫째 항은 산소분압의 변화에 따른 평형 전위의 변화를 나타내며 , 펑형 gain 이라 부르기도 한다. 둘째 항은 산소분압 변화에 따른 전극의 분극변화로부터 발생되는 분극 gain 을 나타내며, 이 값을 알기 위해서는 η의 P_{o2} 의존성을 알아야 한다. 두가지의 경우, 즉 과전압이 활성화 분극에 의존하는 경우(I)와 과전압이 활성화 과전압과 확산과전압에 의존하는 경우(2)를 고려해보자. (1)의 경우는 전류-전압 곡선의 낮은 전류밀도영역에 해당되고, 활성화 과전압 영역은 다음 Tafel 식의 지배를 받는다.

$$i = i_o \exp(\eta / \beta) \quad \cdots\cdots (7)$$

여기서 i_o는 교환전류밀도, β는 Tafel slope의 자연로그값을 나타낸다. (2)

의 경우는 전류-전압 곡선의 높은 전류 밀도 엉역에 해당되며, 활성화 -농도 과전압의 혼합영역에서는 다음의 이중 Tafgl 식의 지배를 받는다.

$$i = (i_o C)^{1/2} \exp(\eta / 2\beta) \quad \cdots\cdots (8)$$

여기서 C는 전해질에 용헤된 산소의 펑형농도이다. 황산용액내 백금표면에서 산소 환원반응의 Tafel slope, β, 식(4), 식(5)를 식(3)에 대입하면 활성화 과전압이 지배하는 영역에서 산소 gain, E_a는 다음과 같이 주어지고

$$\triangle E_a = \frac{RT}{F} 1n\ 5 \quad \cdots\cdots (9)$$

활성화 -농도과전압이 지배하는 영역에서 산소 gain, E_{ad}는 다음과 같이 표현된다.

$$\triangle E_{ad} = \frac{2RT}{F} 1n\ 5 \quad \cdots\cdots (10)$$

이때 산소 용해도는 Henry 법칙을 따른다고 가정하였다.

<표 4.1>에 앞의 결과들을 요약하여 나타내었으며, 본 연구의 운전온도인 60℃에서 활성화 과전압 영역의 산소 gain은 48.4 mV, 활성화-농도과전압 영역에서는 92.8 mV의 값을 가지며, 개회로전압에서 평형 gain은 11.5 mV의 값을 나타내었다. 이것은 전류밀도가 증가함에 따라 전지의 산소 gain이 점차

<표 4.1> 산소 gain 특성

구 분	활성화 영역에서 oxygen gain (mV)	활성화-농도영역에서 oxygen gain (mV)	개회로전압에서 평형 gain (mV)
일 반 식	RT/F ln 5	2RT/F ln 5	RT/4F ln 5
T = 40℃	43.6	87.2	10.9
T = 60℃	46.4	92.8	11.5

증가되어 활성화 - 확산 혼합영역에서 최고 98.8 mV까지 변화될 수 있음을 이론적으로 보여주고 있으며, 또한 온도가 증가함에 따라 산소 gain이 증가함을 나타낸다.

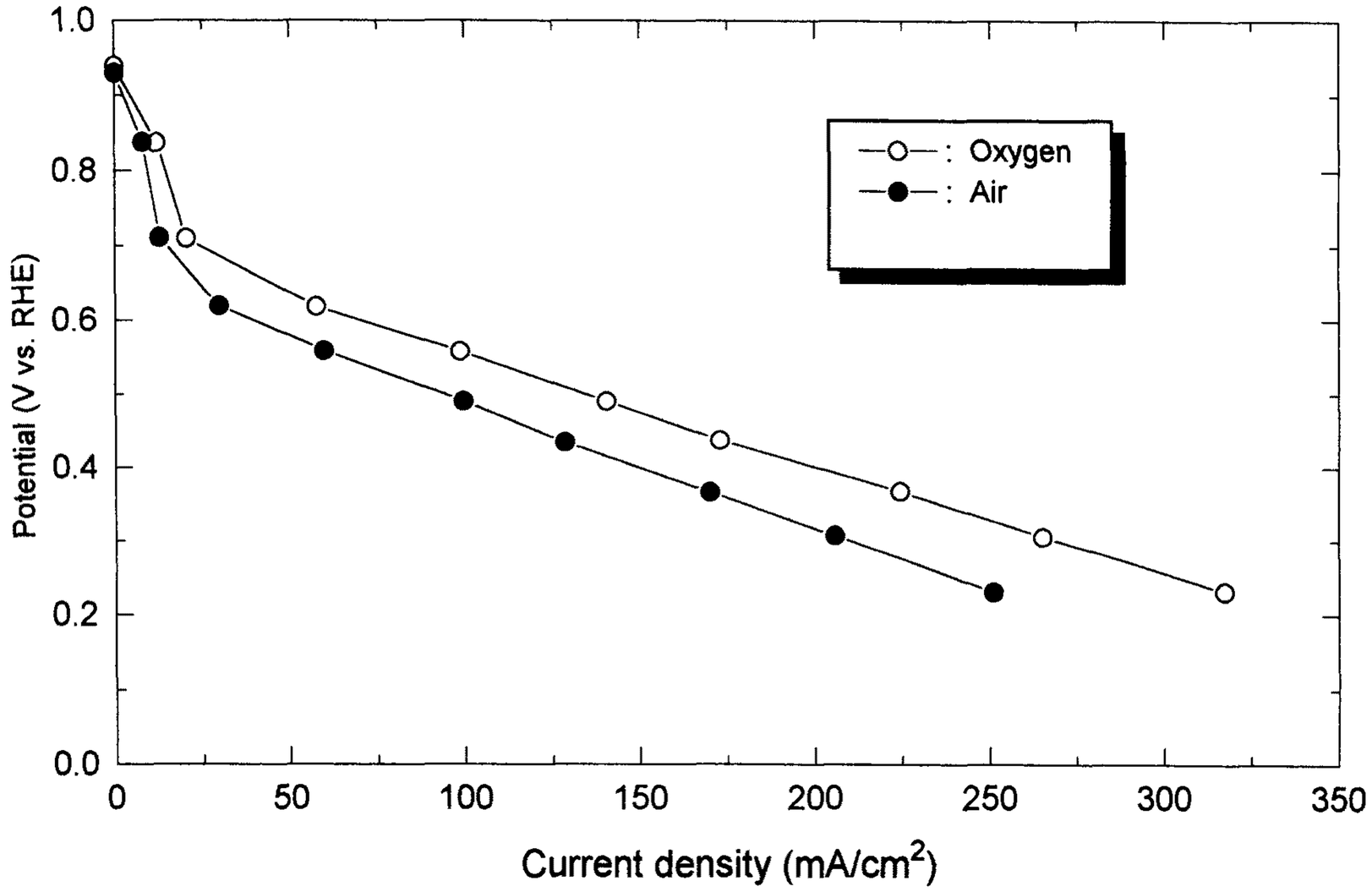
2. 전지성능과 산소 gain

[그림 4.6]은 60℃에서 20wt%Pt-10wt%Ru/C-30wt% PTFE전극의 산소 및 공기의 환원 반응 분극곡선을 보면 산소로 운전할 경우 전지성능은 150 mA/㎠, 0.5 V 이었으며, 대신 공기로 운 전할 경우 150 mA/㎠, 0.42 V값을 나타

내었다.

산소 gain은 산소와 공기에 의해 연료전지가 운전될 때 발생되는 전위차로써 정의되며, [그림 4.6]의 낮은 전류밀도영역에서는 산소 gain은 작으나 전류밀도가 증가함에 따라 그 값은 증가한다. 낮은 전류 밀도 부분, 즉 활성화과전압이 지배되는 영역과 높은 전류밀도 부분인 활성화과정과 확산과정이 지배되는 영역, 모두에서 산소 gain은 이론치에 비해 높은 값을 나타내었으며, 이것은 양극내 산소 확산층에 의한 전지성능 손실이 존재함을 의미한다.

전류밀도에 따른 산소 gain의 관찰로부터 활성화과정이 지배되는 영역은 대략 전류밀도가 50 mA/㎠ 이내이고, 그 이상의 전류밀도는 활성화 - 확산과정 영역에 해당되며, 본 연구의 운전조건인 150 mA/㎠ 의 전류밀도에서는 매우 심각한 농도과전압이 발생함을 알 수 있다. 농도과전압에 지배받는 영역이 낮은 전류밀도까지 확장되어 있는 것은 전극촉매내 전극 반응계면이 충분히 wetting 되어있지 않거나, flooding 되어 있음을 의미한다. 이러한 결과 반응물질의 확산을 어렵게 할 뿐만 아니라, 전극촉매층내 백금이용율을 저하시키기도 한다. 따라서 확산저항이 개선된 더 좋은 전지를 제조키 위해서는 산소 gain이 적은 전극을 만들어야 하며, 이를 위해서는 촉매층을 개선시켜 적절한 2상 전극계면을 형성케 해야 한다.



[그림 4. 6] (20wt% Pt-10wt%Ru)/C촉매, 30wt%PTFE사용전극의 60℃에서의 산소 환원반응 특성.

제 5 장 결론 및 향후계획

당해년도 연구목표인 직접메탄올 연료전지의 전극 개발을 위하여 전극을 구성하는 지지체의 구조관찰과, 전극의 전기화학반응에 중요한 요소가 되는 촉매의 분산도 확인 및 PTFE 분산상태를 확인 하였다. 또한 전극의 중요 제조변수인 백금 및 합금촉매 (Pt-Ru/C)의 함량과 PTFE 함량 변화에 따른 메탄올 산화 특성과 산소환원반응 특성을 분석하여 최적의 전극 제조공정을 확립하였다. 전극의 구조 관찰에서는 Pt/C 촉매의 Pt 입자는 20 ~ 30 Å 의 크기로 카본 블랙상에 균일하게 분포되어 있었으며, 전극 지지체는 테프론 에멀젼의 함침공정을 통하여 탄소섬유의 단섬유 주위에 피막됨을 알 수 있었다. 또한 테프론은 열처리 온도가 높아짐에 따라 용융하여 구형으로 재배열됨을 알 수 있었다.

메탄올 연료상에서 20wt%Pt/C-30wt%PTFE 전극의 CV특성은 0.7 ~ 0.95 V(vs.SCE) 에서 메탄올 산화 피크가 관찰 되었고 환원전류에서 가역 반응이 일어나는 경우에서는 메탄올의 산화물질의 재산화피크가 0.6V(vs.SCE)V근처에서 관찰되었다.

활성화에너지는 Pt/C인 경우가 118.64 kJ/mol, Pt-Ru/C은 76.24kJ/mol로 약 42 kJ/mol이 Pt-Ru/C의 활성화 에너지가 더 낮았다.

공기극에서의 산소 환원 반응 특성을 보면 Pt/C전극과 Pt-Ru/C전극의 성능 비교시 Pt-Ru 이원촉매가 있는 전극이 일정 전류밀도(100mA/㎠)에서 160mV이상의 양의 전위를 가지며, 이것은 루테늄의 촉매효과에 기인한 것으

로 사료된다. 20%Pt-10%Ru/C-30% PTFE전극에서 oxygen gain은 100mA/㎠ 에서 70mV 이며 20%Pt/C-20% PTFE와 30%Pt/C-30% PTFE전극의 성능을 비교한 결과 20%Pt/C-20% PTFE전극이 더 좋은 성능을 보여주며, 20%Pt-10%Ru/C-30% PTFE전극의 성능과 유사한 성능을 나타내었다.

이와 같은 금년도 연구 결과로 직접 메탄올 연료전지에 사용 가능한 전극 및 제조 공정이 개발되었으며, 이러한 개발 기술을 활용하여 단위전지 및 kW 급 스택의 개발이 가능할 것이다.

차기년도에는 황산이나 고분자 전해질과 같은 전해질의 형태 및 단위전지의 구조에 따른 성능 분석을 통한 단위전지의 개발로서, 최종목표인 이동전원용 직접메탄올 연료전지 개발에 중요한 요소기술 연구를 수행 할 예정이다.

참 고 문 헌

제 1 장

1. 律久井勤, 加茂友一, “ メタノ-ル 燃料電池”, 省エネルキ", 37,15(1985)
2. A. R. Landgrebe, R.K. Sen, "Direct Methanol-Air Fuel Cell ; on Overview of the Workshop, Proceeding of the Workshop on Direct Methanol-Air Fuel Cells", 1992

제 2 장

1. 최 수현 외, 인산형 연료전지발전에 관한 기초실험연구, 한국전력연구보고서, KRC-85G-J03, 1989
2. 化學, 電氣 エネルキ" 變換調査專門委員會,“ 燃料電池發電技術の 展望”, 電氣學會技術報告(2 部)
3. K. V. Kordesh, " 25 years of fuel cell development", J, Electrochem. Soc., 25, 77(1978)
4. 律久井勤, 加茂友一, “ メタノ-ル 燃料電池”, 省エネルキ", 37,15(1985)
5. 시미스오시오 등, “액체연료전지”, 대한민국특허, 92-9806
6. 律久井勤 外, “メタノ-ル 燃料電池”, 日立評論, 66, 49(1984)
7. J. B Goodenough et. al. " Methanol oxidation on unsupported and carbon supported Pt + Ru anodes", J. Electroal. Chem., 240, 133(1988)
8. Mark W, Verbrugge. "Methanol Diffusion in Porfluorinated Ion-Exchange

Membrances." J. Electrochem. Soc., 136, 417(1989)

9. Raymond Liu, "Partial Oxidation of Methanol on a Methalized Nafion Polymer Electrolyts Membrance", J. Electrochem. soc., 139(1990)

10. 최 수현 외, 연료전지 발전기술(1), 과학기술처보고서, KE-91(T)-30, 1991

11. J. B. Goodenough. et. al. "Porous Carbon Anodes for the Direct Methanol Fuel Cell. The Role of the Reduction Method for Carbon Supported Platinum Electrodes", Electrochemica Acia, 35, 199(1990)

12. S. Swathirajan and Youssef M. Mikhani, "Electrochemical Oxidation of Methanol at Chemically Prepared Platinum Ruthenium Alloy Electrode", J. Electrochem. Soc., 136, 321(1991)

13. Private Communication with Professor A. Hamnett, Dept. of Chemistry, Univ. of Newcastle upon Tyne NE1 7Ru

14. B. S. Balzer, "Matrix Member for Containing Fuel Cell Acid Electrolyte", United Stacte Patent, 4, 276, 356(1991. 6. 30)

15. J.R. Huff, "Direct Methanol/Air Fuel Cells: Sysytems Considerations" Proceeding of the Workshop on Direct Methanol-Air Fuel Cells", 1992

16. D.J. Wheeler and R.R. Lesieur, Proceeding of the Workshop on Direct Methanol-Air Fuel Cells", 1992

제 3 장

1. 최 수현 외, 연료전지발전기술 (2), 과학기술처 보고서, 1991

2. 律久井勤, 加茂友一, "メタノール 然料電池", 省エネルキ", 37, 15(1985)

3. J. B. Goodenough, et. al. " Methanol oxidation on unsupported and

carbon supported Pt + Ru anodes", J. Electronal. Chem. 240, 133(1988)

4. S. Swathirajian and Y.M. Mikchail, "Electrochemical oxidation of methanol at chemically prepared Platinum-Ruthenium alloy electrode", J. Electrochem. Soc., 136, 321(1991)

5. D. A. Landsman and F.J.Luczok, "Investigation of the in-situoxidation methanol in fuel cells", U.T.C. final report, 1980

6. 中村正志, "白金-膽持 カ-ホ"ン 電極の メタノ-ル 陽極 酸化 活性", 第 47 會 電氣化學 協議會 研究 發展會, A304, (1984)

7. M. Watanabe, M. Mchida and S. Moto, "Application of the gas diffusion electrode to a backword feed and exhaust(BFE) type methanol anode", J. Electronal. Chem., 199, 311(1986)

8. K. Kinoshita, Carbon, John wiely & Son, 1988

9. N. A. Hamson and M. Willars, "The methanol-air fuel cell : A sellective review of methanol oxidation mechanism at a Platinum electrodes in acid electrolytes", 191(1988)

10. M. W. Breiter, Electrochemical process in Fuel cell, Springer, New, York, 1969

11. M. Watanabe, M. Tomikawa and S. Moto, "Experimental analysis of the reaction layer structure in a gas diffusion electrodes", J. Electronal. Chem., 195, 81(1985)

12. T. Moto, et al. "Electrochemical reduction of oxygen on small platinum particles supported on carbon in concentrated phosphoric acid-1. Effects of platinum content in the catalyst layer and operating temperature of

the electrode", Electrochemica Acta, 3, 371 (1988)

13. T. Mori. et al. " Phosphoric acid absorption and performance of gas diffusion electrode", J. of Electrochem. Soc., 133, 896 (1988)

제 4 장

1. 최 수현 외, 소출력 연료전지 발전기 개발 (Ⅱ), 과학기술처 보고서, 1989.

2. 최 수현 외, 연료전지 기술 개발(Ⅱ), 과학기술처 보고서, 1992.