

직접 메탄올 연료전지용 대면적 막-전극 접합체 공기극의 위치별 열화 현상

김수길 · 이은숙[†] · 김이영 · 김장미 · 조한익 · 하홍용*

한국과학기술연구원 연료전지연구단, [†]협진 I&C 에너지 연구 센터

(2009년 2월 24일 접수: 2009년 4월 16일 채택)

Position-Dependent Cathode Degradation of Large Scale Membrane Electrode Assembly for Direct Methanol Fuel Cell

Soo-Kil Kim, Eun Sook Lee[†], Yi-Young Kim, Jang Mi Kim, Han-Ik Joh, and Heung Yong Ha*

Center for Fuel Cell Research, Korea Institute of Science and Technology, Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul, 136-791, Korea

[†]Energy Research Center, Hyupjin I&C, 143-2 Gwelang-ri, Jungnam-myun, Hwasung city, Kyunggi-do, 445-963, Korea

(Received February 24, 2009 : Accepted April 16, 2009)

요 약

대면적 (150 cm²) 막전극 접합체(MEA)를 사용하는 직접메탄올연료전지(DMFC)의 내구성과 관련 하여, 장시간 운전에 따른 공기극의 열화 현상을 공기극면의 위치별로 고찰하였다. 500시간 동안 정전류 조건으로 운전한 대면적 MEA를 공기극 입구, 중간, 출구의 세 부분으로 분할 하여 각각의 MEA에 대한 성능을 관찰한 결과, 대면적 MEA 운전시 홍수 (flooding) 현상이 심했던 공기극 출구 쪽 MEA의 성능 저하가 두드러졌다. 이는 홍수 현상에 의한 촉매의 열화 및 GDL의 박리에 의한 것으로 판단된다. 이 중 특히 촉매의 열화 현상과 관련하여, 출구 방향으로 갈수록 촉매의 전기화학적 활성 면적의 감소가 관찰되나 이는 촉매 입자의 뭉침 (agglomeration) 현상에 의한 것이라기 보다는 촉매 입자의 용해 (dissolution)와 이동 (migration)으로 인한 촉매의 유실 때문인 것으로 판단된다. 전체적인 성능 감소 및 촉매의 열화 정도는 공기극의 홍수와 직접적인 비례 관계가 있으며, 이를 해소하기 위한 물관리 기법 및 분리판 디자인의 개선이 요구된다.

Abstract : With respect to the durability of large scale (150 cm²) membrane electrode assembly (MEA) of direct methanol fuel cell (DMFC), degradation phenomena at cathode is monitored and analyzed according to the position on the cathode surface. After constant current mode operation of large scale MEA for 500 hr, the MEA is divided into three parts along the cathode channel; (close to) inlet, middle, and (close to) outlet. The performance of each MEA is tested and it is revealed that the MEA from the cathode outlet of large MEA shows the worst performance. This is due to the catalyst degradation and GDL delamination caused by flooding at cathode outlet of large MEA during the 500 hr operation. Particularly on the catalyst degradation, the loss of electrochemically active surface area (ECSA) of catalyst gets worse along the cathode channel from inlet to outlet, of which the reason is believed to be loss of catalysts by dissolution and migration rather than their agglomeration. The extent of loss in the performance and catalyst degradation has strong relation to the cathode flooding and it is required to develop proper water management techniques and separator channel design to control the flooding.

Keywords : DMFC, MEA, Degradation, Cathode, Catalyst, Flooding, Membrane, GDL

*E-mail: hyha@kist.re.kr

1. 서 론

직접 메탄올 연료전지 (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell)는 메탄올과 산소의 전기화학적 산화/환원 반응을 통해 전기를 발생시키는 일종의 에너지 변환 장치로서, 주로 수 W 에서 수백 W 급의 휴대용 전원 장치나 소형 수송 장치의 전원 공급원으로 개발되고 있다. 직접 메탄올 연료전지는 연료인 메탄올이 가지는 높은 에너지 밀도와 화학적 안정성 및 수송과 보관의 용이성 등 여러 장점^{1,2)}에도 불구하고, 여타의 여러 연료전지와 마찬가지로 성능의 증대와 장기간 사용에 있어서의 신뢰성 향상이라는 과제를 안고 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위한 접근방법으로 새로운 촉매 및 전해질의 개발, 전극 구조의 최적화, 막-전극 집합체 (MEA, Membrane Electrode Assembly)의 제조 방법 개선, 운전 조건의 최적화, 장기간 사용에 따른 개별 구성 요소의 열화 현상 규명 및 열화 방지 기술 개발 등이 연구 되고 있다.³⁻¹⁰⁾

특히 장시간 운전에 따른 연료전지 구성 요소나 시스템의 열화는 연료전지 상용화에 있어서 반드시 극복해야 하는 장애 요소로 인식되고 있다. 이와 관련하여 미국 에너지부 (DOE, Department of Energy)에서는 2010년 기준 휴대용 연료전지의 수명으로 5,000 시간을 목표 하고 있으나¹¹⁾ 실제 5,000시간 이상의 내구성을 구현한 예는 많지 않다. 따라서 연료전지 구성 요소 및 시스템의 열화 요인을 규명하고 이를 극복하기 위한 새로운 재료의 개발이나 시스템 운전 기술의 개발은 연료전지의 장기 신뢰성 확보를 통한 상용화의 돌파 기술이라 할 수 있다.

고분자 전해질막을 사용하는 수소 고분자 전해질 연료전지 (PEMFC, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)이나 DMFC와 같은 저온형 연료전지의 구성 요소별 열화 요인은 크게 촉매의 소결 (sintering)이나 용해 (dissolution) 또는 부식 (corrosion)에 의한 전기화학적 활성 표면적 (ECSA, Electrochemically Active Surface Area)의 감소,¹²⁻¹⁴⁾ 연료에 섞여 주입된 불순물이나 부식된 구성 요소에서 나온 불순물에 의한 전해질의 화학적 열화 또는 전도도 감소,¹⁵⁾ 촉매층과 기체 확산층 (GDL, Gas Diffusion Layer)의 탄소나 이오노머 (ionomer)의 유실,¹⁶⁾ GDL의 친수성/소수성의 변화¹⁰⁾ 등 다양한 것으로 알려져 있다. 특히 공기극의 경우 다량의 물 발생과, 발생한 물의 원활한 배출이 이루어지지 못할 경우 발생하는 홍수 (flooding) 현상은 이러한 구성 요소의 열화를 가속화시키는 것으로 알려져 있다.^{15,17-20)}

Natarajan 등은 segmented cell을 이용한 실험 결과, flooding이 분리판 채널의 위치에 따라 불균일한 전류 분포를 야기함과, 채널의 출구 부분에서 더 낮은 출력 밀도를 나타냄을 관찰하였다.²¹⁾ 이러한 전류 밀도의 불균일은 정전류 운전 조건 하에서 MEA 상의 국부적인 전압의 불

균형을 야기 할 것이며, 특히 대면적 MEA의 경우 MEA의 위치별로 서로 다른 경향의 열화를 유발할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 150 cm²의 면적을 가지는 DMFC용 MEA를 장시간 정전류 운전 조건으로 운전한 후, MEA 공기극의 위치에 따른 열화 현상을 관찰하고, 이를 바탕으로 홍수 현상과 MEA 구성 요소의 열화 상관 관계를 규명함으로써 보다 높은 신뢰성을 가지는 대면적 MEA 설계 기술 개발에 기여하고자 한다.

2. 실 험

실험에 사용된 150 cm² 크기의 대면적 MEA를 아래와 같이 제조 하였다. GDL은 탄소천 안에 발수성 처리를 위하여 20%의 PTFE (poly tetra fluoro ethylene)를 함침하고 열처리하였다. Vulcan XC-72과 PTFE 용액을 물과 알코올의 혼합용매에서 분산하여 슬러리를 제조하여 탄소천의 한면에 도포하여 약 30 μ m 두께의 MPL (micro porous layer)을 형성하였다. 나머지 한 면에 다시 탄소 슬러리를 도포하여 70 μ m의 MPL을 형성하여 350도의 공기 분위기의 오븐에서 30분간 열처리하였다. 이때 만들어진 GDL은 가운데 탄소천을 사이에 두고 얇은 MPL 층은 분리판과 접하게 되고, 두꺼운 MPL 층에는 촉매층이 형성되게 된다. 촉매는 Johnson Matthey사의 HiSPEC#1000과 HiSPEC#6000을 각각 공기극과 연료극으로 사용하여 촉매 함량은 3 mg/cm²으로 하였다. Nafion 115와 각각 제조한 전극을 이용하여 135°C, 80 kgf/cm²의 조건에서 MEA를 제조하였다.

이와 같이 제조된 대면적 MEA를 이용해 5단 short stack을 제조하였다. 사용된 분리판은 serpentine 형태의 9 채널로 구성된 유로를 가지고 있으며, 유로의 너비는 1 mm이고 깊이는 연료극의 경우 0.5 mm 이고 공기극의 경우 0.8 mm 이다. Stack은 15 A의 정전류 조건으로 80°C에서 500시간 운전 하였으며, 이때 단위 전지에 걸리는 전압은 0.4 V 이내이다. 연료는 1 M의 메탄올을 당량비 3으로 공급하였고, 공기극의 경우 건조 공기를 당량비 6으로 공급하였다. 500시간의 장기 운전이 종료된 뒤, 5장의 MEA 중 한 장을 택해서 GDL을 포함한 상태로 Fig. 1(a)와 같이 공기극 면을 기준으로 채널의 입구 (Ca1)에서 출구(Ca3) 방향으로 세 군데로 분할 하였다. Ca1의 분할에 있어서, 공기극 입구에서 너무 가까운 부분을 분할할 경우 꺾여서 돌아오는 다음 채널들의 면적 (Fig. 1(b) 참조)을 포함하게 될 가능성을 배제하고자 입구의 유로가 길이 방향을 지나 처음 꺾이는 부분을 선택하였다. 이 경우, 돌아나가는 아래쪽 유로가 포함되더라도 동일한 위치로 취급될 수 있다. Ca3의 경우도 같은 이유로 위치를 선택하였다. 분할된 MEA는 외곽 부분의 GDL 및 촉매층을 일부 제거하여 전해질막을 노출시킴으로써 활성 면적 기준

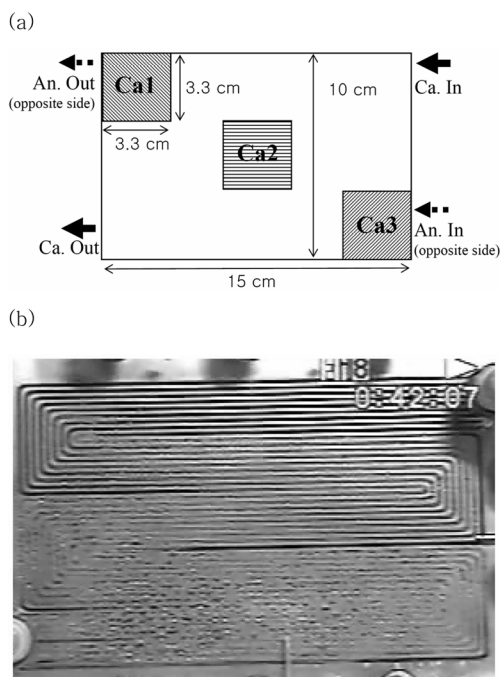


Fig. 1. (a) Schematic diagram of large scale (150 cm^2) MEA and sub-MEAs (Ca1 ~3) divided from the large MEA. Sub-MEAs are obtained along the cathode channel. Inlets and outlets of cathode (solid arrow) and anode (dotted arrow, opposite side of the surface) are also indicated. (b) Transparent cathode composed of stainless steel 9 channel penetrated serpentine type separator and acryl plate to observe the cathode flooding across the cathode channel. Right top is the cathode inlet and the outlet is positioned diagonally. Flooding is seen close to the outlet.

$3.3 \times 3.3 \text{ cm}^2$ 의 소형 MEA로 개조하여 성능 평가를 수행하였다. 소형 MEA의 성능 평가는 0.5M 및 1M 메탄올 및 공기를 당량비 6으로 공급하여 80°C 에서 측정 하였다. 또한 순환전위흐름법 (CV, Cyclic Voltammetry)을 이용하여 개별 소형 MEA 공기극 촉매의 전기화학적 활성 면적을 측정하였다. 또한 SEM (Scanning Electron Microscope), EPMA (Electron Probe Micro Analysis) 및 XRD (X-ray Diffraction)를 이용하여 각 MEA의 단면의 형태, 물리적 변화, MEA 각 층에 있어서 촉매 입자의 거동 및 촉매 입자의 결정성과 크기 등의 변화를 비교 분석 하였다. SEM 분석은 MEA를 액체질소로 냉각시킨 상태에서 단면을 형성하여 Au 박막을 스퍼터링 (sputtering)으로 90초간 코팅하여 가속전압 10kV로 단면을 관찰하였다. EPMA 분석은 SEM 분석 시편과 동일한 절차로 시편을 제작하여 가속 전압 8 kV에서 line profiling과 mapping을 하여 Pt, Ru, F, C의 분포를 관찰하였다. XRD 분석은 MEA 표면의 탄소층을 제거하고, thin

film mode로 $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$ 범위에서 입사각을 1.2° 로 낮추어 최대한 표면의 정보만 추출하였다.

대면적 MEA 공기극 상의 물 거동을 시각적으로 관찰하기 위해 Fig. 1 (b)와 같은 투명 분리판을 아크릴로 제작하여 사용하였다. 집전을 위해 stainless steel을 이용해 9 채널 serpentine 형태의 관통된 유로를 GDL 바깥쪽에 위치 시키고 그 외곽에 투명한 아크릴 판을 대어 외부에서 공기극 물 발생 및 거동을 용이하게 관찰할 수 있게 하였다. 그림상의 오른쪽 상단이 공기극 입구이며, 왼쪽 하단이 공기극 출구로서 그 구조는 Fig. 1(a)와 동일하다. Short stack에 사용된 MEA와 동일한 방법으로 제작된 MEA를 이용해 단전지 테스트를 통해 공기극의 물 거동을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(b)에 투명셀을 이용하여 대면적 MEA 공기극에서의 물의 거동을 관찰한 결과를 도시하였다. 그림 오른쪽 상단의 공기극 입구쪽에서는 채널의 모습이 선명히 관찰되나, 채널을 따라 왼쪽 하단의 공기극 출구 방향으로 갈수록 발생된 물이 기화된 상태나 일부 응축된 상태로 채널에 고여 있음을 명확히 알 수 있다. 이는 공기극 출구 방향으로 갈수록 공기극 반응에 의해 생성된 물이 축적되고 원활히 배출되지 못하기 때문이다. 공기극에 축적된 물은, 단기간 축적의 경우 일시적으로 반응물의 이동을 막음에 의한 물질 전달과 관련된 성능 감소 등의 회복 가능한 (reversible) 성능 저하를 야기하나, 과량의 물에 의해 장시간 홍수 현상이 발생할 경우 MEA의 기계적 손상뿐 아니라 장시간 국부적인 연료의 공급 차단을 야기하고,¹⁵⁾ 이로 인해 회복 불가능한 (irreversible) 손상을 발생시킨다. 이러한 홍수 현상은 양쪽 전극 모두에서 나타날 수 있으나 일반적으로 PEMFC의 경우 공기극의 홍수 현상이 훨씬 심각한 성능 감소를 야기하는 것으로 알려져 있다.^{17,18)}

Fig. 1 (b)와 같은 공기극의 홍수가 장시간 지속 (본 실험에서는 약 500시간의 운전) 되었을 경우 발생하는 여러 열화 현상을 관찰하기 위해 아래와 같은 실험을 진행 하였다. 우선, 500시간 장기 운전을 거친 대면적 MEA를 Fig. 1(a)와 같이 공기극 기준 입구에서 출구 방향으로 세 군데로 분할하여 성능 테스트를 수행 하였다. 성능 테스트 결과는 Fig. 2에 도시하였다 (장기 운전과 관련된 대면적 MEA의 운전 거동에 관련된 사항은 본 논문에서는 논외로 한다.). Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 공기극 입구와 가까운 Ca1에서 출구와 가까운 Ca3로 갈수록 성능의 감소가 뚜렷함을 알 수 있다. 0.5M 메탄올을 사용한 성능평가 (Fig. 2(a))에 있어, 0.4 V 기준으로 Ca1의 경우 약 55 mW/cm^2 의 성능을 보이고 있는 반면, Ca2의 경우는 약 49 mW/cm^2 , Ca3의 경우 약 30 mW/cm^2 의 성능을 나타내고 있다. 이는 Ca1에서 Ca3로 갈수록, 즉 공기극 입구에서 출구 방향으로

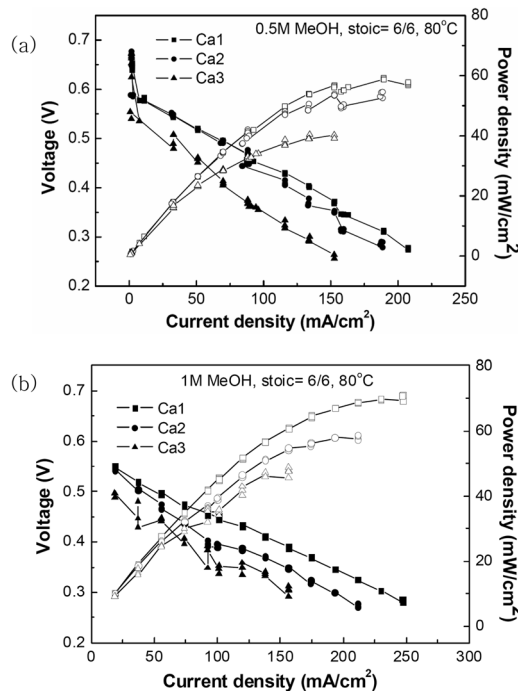


Fig. 2. DMFC performances of sub-MEAs obtained from the original large MEA after 500 hr operation. 0.5 M (a) and 1 M (b) methanol and dry air were fed with stoichiometry of 6 and the cells were operated at 80°C. Ca1 exhibits the best performance while Ca3 shows the worst indicating the most severe MEA degradation in Ca3.

갈수록 장기 운전에 따른 MEA의 열화가 심하게 일어났음을 의미한다. 개회로 전압 (OCV, Open Circuit Voltage)의 경우 세 가지 모두 0.65~0.67 V로 다소 낮으나, 균일한 값을 나타내고 있다. 0 (OCV)~10 mA/cm² 근방의 활성화 손실의 경우, 공기극 입구에 가까운 Ca1 및 Ca2의 경우 약 80 mV의 전압 강하를 보이나, 공기극 출구에 가까운 Ca3의 경우 약 140 mV의 다소 높은 전압 강하를 나타내고 있다. 또한 대략 중간 전류 밀도 영역인 50~100 mA/cm²의 저항성 손실 구간의 기울기 역시 Ca3의 경우 다른 두 가지 보다 다소 높음을 알 수 있다. Fig. 2(b)에 나타난 바와 같이 1 M의 메탄올을 사용한 경우에도 Ca1의 성능이 가장 높고 Ca3로 갈수록 성능이 감소하는 비슷한 경향을 나타낸다. 따라서 이러한 기본적인 성능 평가로부터, 공기극 입구에서 출구 방향으로 갈수록 흡수 현상에 의한 MEA의 열화가 더 심각하며, 그 중 상당 부분이 촉매의 열화 및 전해질 막의 손상이나 각 층 (layer)의 탈리에 의한 저항성 성분의 증가에 의한 것임을 유추 할 수 있다.

명확한 분석을 위하여, 각 MEA의 공기극 촉매에 대하여 CV 분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 공기극 입구와 가까운

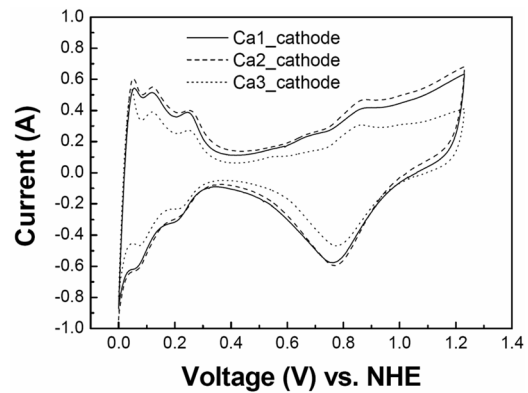


Fig. 3. Cyclic voltammogram to observe the variation in the electrochemically active surface areas (ECSAs) of cathode catalysts according to the sub-MEAs. A great reduction in ECSA is monitored in Ca3 revealing a severe catalyst degradation.

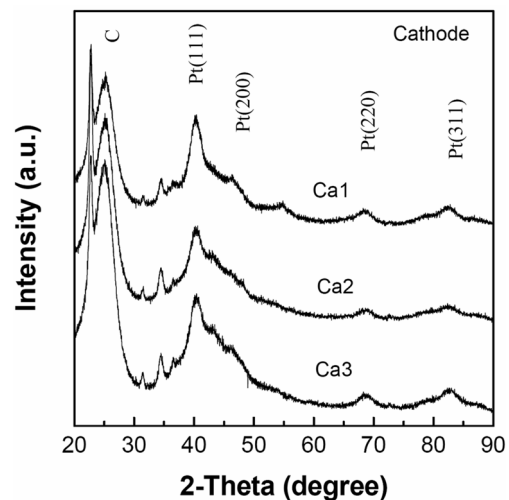


Fig. 4. XRD analysis of cathode catalysts of each sub-MEA indicating no significant change in the crystallographic structure and particle size.

Ca1과 Ca2의 경우 전기화학적 활성면적 (ECSA)가 크게 차이 나지 않는 반면, 공기극의 출구와 가까운 Ca3의 경우 활성 면적이 큰 폭으로 감소 된 것을 볼 수 있다. ECSA의 감소는 일반적으로 촉매 입자의 뭉침 (agglomeration)에 의한 입자 크기의 증가로 인해 표면적이 감소 하거나,^{12,13)} 부식이나 용해 및 이에 따른 촉매 입자의 이동에 의한 촉매량의 감소로 인해 나타난다.¹⁴⁾ ECSA의 감소가 촉매 입자의 뭉침과 용해 중 어느 요인에 의해 더 크게 영향을 받는지 알아보기 위해 각 MEA의 공기극 촉매에 대한 XRD 분석과 각 MEA에 있어서 촉매의 이동을 관찰하기 위한 EPMA 분석을 수행하여 그 결과를 각각 Fig. 4

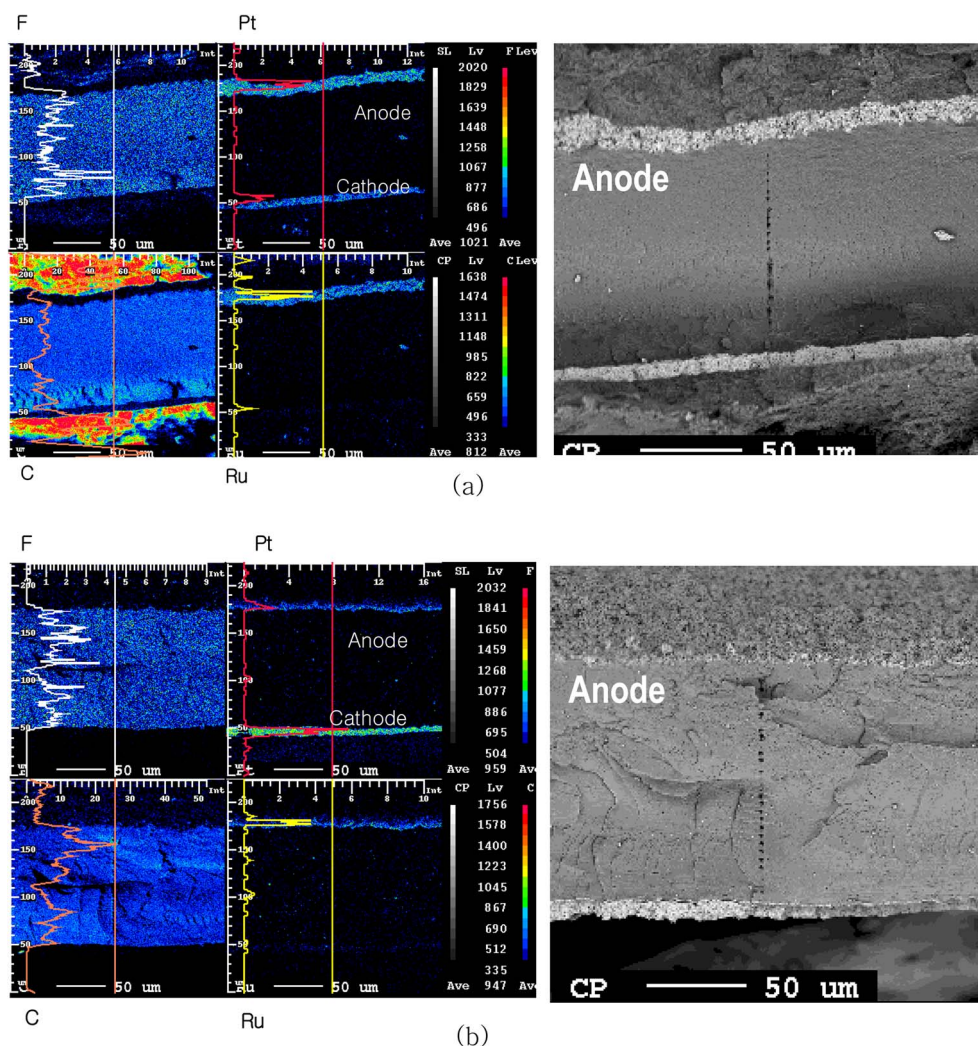


Fig. 5. (color) EPMA analysis of Ca1 (a) and Ca3 (b) across the MEA structures and their cross sectional SEM images. Delamination of GDL and severe catalyst migration into the membrane are seen in case of Ca3. The colored line peaks on the left side of each EMPA figure represent line profiles.

와 Fig. 5에 도시하였다.

Fig. 4에 도시한 XRD 분석 결과, 세 가지 MEA에 있어 공기극 촉매의 결정학적 구조는 크게 차이가 없는 것으로 판단된다. 일반적으로 높은 온도에서 Pt 입자의 성장이 빨라지는 것으로 알려져 있으며,²²⁾ 따라서 발열 반응을 일으키는 공기극 촉매의 입자 성장이 연료극 보다 더 쉽게 일어날 것을 예측할 수 있다. 그러나, Pt (220) peak를 기준으로 Debye-Scherrer 식을 이용해 각각의 MEA 공기극 Pt 입자의 크기를 계산해 보면, Ca1의 경우 약 6.7 nm, Ca2의 경우 7.5 nm, Ca3의 경우 7.0 nm 정도로 공기극 입구 대비 중간 및 출구 쪽 촉매의 입자 크기가

다소 큼을 알 수 있지만, Fig. 3의 ECSA 감소를 설명할 만큼의 입자 성장이라고 보기에는 무리가 있다. 일반적으로 높은 전압에서 이러한 입자 성장이 두드러짐¹¹⁾을 고려했을 때, 본 연구에서 적용된 15 A의 정전류 운전시 단위 전지의 전압이 0.4 V 이내의 저 전압임을 고려하면, Pt 입자의 성장이 그리 크지 않음을 알 수 있다.

촉매 입자의 용해와 이동에 의한 열화 정도를 분석하기 위해 Fig. 5에 각 MEA의 단면에 대한 EPMA 분석 결과를 도시 하였다. Fig. 5 (a) 와 (b)는 각각 Ca1과 Ca3의 단면 profile에 대한 정보를 나타낸다. Ca1의 경우 (Fig. 5(a)), 연료극과 공기극 쪽의 GDL에 의한 C 피크가 관찰되고,

전해질막에 의한 C와 F의 피크들이 관찰된다. Ru의 경우 연료극 쪽에 띠를 잘 형성하고 있으나, 공기극 쪽에서도 작은 피크가 관찰되고 있다. Pt의 경우 양쪽 전극에 잘 정의된 경계면을 가진 띠를 형성하고 있으나, 막의 중간에서도 작은 피크가 관찰된다. 전체적으로 보면 양 전극의 촉매가 제 위치에 잘 분포되어 있고, 전해질막 내로의 촉매의 침적이 그리 심하지 않으나, 소량의 Ru crossover가 관찰된다. 또한 공기극 Pt 촉매의 유실로 의심되는 피크 intensity의 감소가 관찰된다. 해당하는 단면에 대한 SEM 사진을 오른쪽에 도시하였다. 시편 중앙의 일직선 형태의 홈은 전자빔 조사에 의한 전해질막의 손상 때문이다. Ca3의 경우 (Fig. 5(b)), GDL의 완전 박리로 인해 촉매층 외곽의 탄소가 전혀 검출되지 않는다. 오른쪽의 SEM 사진에서도 공기극 쪽의 GDL이 박리되어 있음을 알 수 있다. 연료극 상단에 두꺼운 층처럼 보이는 부분은, 시편의 기울어짐에 의해 연료극 촉매층 표면이 비스듬히 관찰되는 것으로써, 연료극 역시 GDL이 박리되어 있음을 알 수 있다. 촉매층에 있어서는, 양단의 Pt가 계면을 잘 유지하고 있으나, Ca1의 경우에 비해 전해질막에 침적된 Pt의 양이 다소 많음을 알 수 있다. Ru 역시 전해질막 내에 비교적 넓은 범위에서 다량 검출되는 것을 확인할 수 있다. 즉, 공기극 입구 방향 대비 출구 방향으로 갈수록 홍수 현상에 의한 GDL 박리 등의 물리적 열화 현상과 아울러, 촉매 입자의 용해에 의한 전해질막으로의 이동이 심해지는 것을 알 수 있다. 홍수 현상에 의한 과량의 물은 전극이나 촉매층의 부식, GDL이나 전해질막의 열화를 가속화 하는 것으로 알려져 있다.^{19,20)}

촉매 입자의 전해질막 침적과 관련하여, 전해질막 내부의 Ru은 알려진 바와 같이 연료극 촉매의 용해에 따른 crossover에 의한 것^{13,23,24)}으로 판단되나, Pt의 경우 양쪽 전극 중 어느 전극에서 crossover 되어 온 것인지 명확하지 않다. Pt의 dissolution은 RHE 기준 0.8 V 이상의 고 전압에서 활성화 되기 때문에^{25,26)} 동일한 조건에서 운전 시 공기극에서 더 심각하게 발생한다. 또한 PEMFC의 경우, 열화 테스트 이후 높은 농도의 Pt가 전해질 막 내부의 공기극 가까이 전해질막과의 계면에 침적되어 Pt의 띠를 이루는 것으로 알려져 있다.²⁷⁻²⁹⁾ 따라서 전해질 내부에 침적된 Pt의 경우 대부분 공기극에서 crossover 된 것으로 보는 견해가 지배적이다. 그러나 Park 등은²³⁾ DMFC의 내구성 테스트 동안 연료극의 Pt가 전해질막을 통과하여 공기극쪽으로 이동한다고 보고하였다. 그들은 연료극 촉매의 분해에 의해 발생한 Pt 및 Ru 이온이 전해질막을 통과해 공기극 및 전해질막 내부에서 재증착 된다고 주장하였다. 특이할 만한 점으로, Fig. 5 (b)에 나타난 바와 같이 본 실험에 사용된 MEA에서도 연료극의 Pt 피크의 intensity가 크게 감소하고, 공기극의 Pt 피크의 intensity가 증가하는 현상이 관찰된다.

이는 마치 연료극의 Pt가 용해되어 공기극 쪽으로 이동된 것을 반영하는 것처럼 보인다. 그러나 본 연구에 사용된 Ca3의 경우 심한 홍수 현상에 의해 GDL이 박리되는 과정에서 촉매의 상당량이 GDL에 묻어있을 가능성이 있는 것으로 추측되는데, 연료극 Pt 촉매의 공기극으로의 이동을 뒷받침하는 증거로 보기 어렵다. 다만, 홍수 현상에 의한 국부적인 반응물의 차단이 셀의 역전위를 발생시킬 수 있음¹¹⁾과, Pt의 침적 양상이 연료전지의 작동 전압 (전류)이나 온도와 같은 운전 변수에 의해 많은 영향을 받음^{29,30)}을 고려하면, 연료극의 Pt dissolution 및 공기극으로의 이동이 발생할 확률을 무시하기 어렵다. 한가지 확실한 것은 Fig. 1(b)와 같은 공기극 출구쪽의 홍수 현상이 Fig. 5에 나타난 바와 같이 촉매 열화를 가속화 하여 전해질막 내로의 침적을 증가시킨다는 사실이다.

상기와 같이, 대면적 MEA 공기극의 경우 홍수 현상과 MEA의 열화에 직접적인 상관관계가 있으며, 홍수 현상이 심해질수록 촉매의 열화가 가속화 됨을 알 수 있다. 따라서 대면적 MEA를 사용하는 직접메탄올 연료전지의 내구성을 개선하기 위해서는 촉매, 전해질, GDL등의 고 신뢰성 재료의 개발과 더불어 공기극에서의 물관리 및 홍수 현상을 최소화 할 수 있는 운전 조건 및 분리판의 설계가 필요하다.

4. 결 론

DMFC의 내구성에 있어서 특히 대면적 MEA를 사용하는 경우 공기극의 홍수 현상과 공기극 열화 사이에 밀접한 상관 관계가 존재한다. 500시간 동안 정전류 조건으로 장기 운전한 대면적 MEA를 공기극의 위치 별로 분석한 결과 공기극 입구에서 출구 방향으로 갈수록 MEA의 열화 현상이 두드러짐을 관찰하였다. 이는 대면적 MEA의 출구방향에서 특히 심하게 발생하는 홍수 현상에 의한 것으로, 주로 촉매의 열화 및 GDL의 박리에 의한 것으로 판단된다. 특히 촉매의 경우 공기극 출구 방향으로 갈수록 전기화학적 활성 면적이 크게 감소하였으며, XRD 및 EPMA 분석 결과 촉매의 뭉침 현상에 기인한다기 보다 촉매 입자의 용해 및 이동과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다. 따라서 이러한 공기극 출구 방향에서의 홍수 현상을 제어할 수 있는 최적의 분리판 설계 등의 방법을 통해 MEA 열화를 일정 부분 방지할 수 있을 것으로 예측된다.

감사의 글

본 연구는 신재생에너지 프로젝트형 기술개발사업의 일환으로 진행되고 있는 소형 커트용 연료전지 하이브리드 시스템 개발 (과제 번호 : 2006-N-FC 12-P-03)과제의 지원을 받아 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. A. Kulikovskiy, in: T. S. Zhao, K. -D. Kreuer, T. V. Nguyen (Eds.), "Advances in Fuel Cells", Elsevier, Oxford, 339 (2007).
2. R. Dillon, S. Srinivasan, A. S. Aricò, and V. Antonucci, "International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications", *J. Power Sources* **127**, 112 (2004).
3. T. V. Reshetenko, H. -T. Kim, H. Lee, M. Jang, and H. -J. Kweon, "Performance of a direct methanol fuel cell (DMFC) at low temperature: Cathode optimization", *J. Power Sources* **160**, 925 (2006).
4. M. Prasanna, E. A. Cho, H. -J. Kim, I. -H. Oh, T. -H. Lim, and S. -A. Hong, "Performance of proton-exchange membrane fuel cells using the catalyst-gradient electrode technique", *J. Power Sources* **166**, 53 (2007).
5. W. -M. Yan, C. -Y. Hsueh, C. -Y. Soong, F. Chen, C. -H. Cheng, and S. -C. Mei, "Effects of fabrication processes and material parameters of GDL on cell performance of PEM fuel cell", *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 4452 (2007).
6. Z. X. Liang, T. S. Zhao, and J. Prabhuram, "A glue method for fabricating membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells", *Electrochim. Acta* **51**, 6412 (2006).
7. A. Lindermeier, G. Rosenthal, U. Kunz, and U. Hoffmann, "On the question of MEA preparation for DMFCs", *J. Power Sources* **129**, 180 (2004).
8. E. Gülzow, M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, R. Reissner, G. Steinhilber, and A. Schneider, "Dry layer preparation and characterization of polymer electrolyte fuel cell components", *J. Power Sources* **86**, 352 (2000).
9. J. W. Guo, T. S. Zhao, J. Prabhuram, R. Chen, and C. W. Wong, "Development of PtRu-CeO₂/C anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells", *J. Power Sources* **156**, 345 (2006).
10. H. Kim, S. J. Shin, Y. G. Park, J. Song, and H. T. Kim, "Determination of DMFC deterioration during long-term operation", *J. Power Sources* **160**, 440 (2006).
11. W. Schmittinger and A. Vahidi, "A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells", *J. Power Sources* **180**, 1, (2008).
12. E. Antolini, "Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells", *J. Mater. Sci.*, **38**, 2995 (2003).
13. M. K. Jeon, K. R. Lee, K. S. Oh, D. S. Hong, J. Y. Won, and S. Li, "Current density dependence on performance degradation of direct methanol fuel cells", *J. Power Sources* **158**, 1344 (2006).
14. S. Zhang, X. Yuan, H. Wang, W. Merida, H. Zhu, J. Shen, S. Wu, and J. Zhang, "A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 388 (2009).
15. J. St-Pierre, D. P. Wilkinson, S. Knights, and M. Bos, "Relationships between water management, contamination and lifetime degradation in PEFC", *J. New Mat. Electrochem. Syst.* **3**, 99 (2000).
16. C. Lim and C. Y. Wang, "Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell", *Electrochim. Acta* **49**, 4149 (2004).
17. H. Meng and C. -Y. Wang, "Model of two-phase flow and flooding dynamics in polymer electrolyte fuel cells", *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1733 (2005).
18. N. Yousfi-Steiner, Ph. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, and A. Aslanides, "A review on PEM voltage degradation associated with water managements: impacts, influent factors and characterization", *J. Power Sources*, **183**, 260 (2008).
19. J. Le Canut, R. M. Abouatallah, and D. A. Harrington, "Detection of membrane drying, fuel cell flooding, and anode catalyst poisoning on PEMFC stacks by electrochemical impedance spectroscopy", *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A857 (2006).
20. D. A. McKay, W. T. Ott, and A. G. Stefanopoulou, "Modeling, parameter identification, and validation of reactant water dynamics for a fuel cell stack", in: *Proceedings of the IMECE, ASME Int. Mech. Eng. Congress&Exposition*, (2005).
21. D. Natarajan and T. V. Nguyen, "Spatiotemporal local current density in a PEM fuel cell. Part 1: Air operation and temperature effect", *AIChE J.* **51** 2587, (2005).
22. R. L. Borup, J. R. Davey, F.H. Garzon, D. L. Wood, and M. A. Inbody, "PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements", *J. Power Sources* **163**, 76 (2006).
23. G. -S. Park, C. Pak, Y. -S. Chung, J. -R. Kim, W. S. Jeon, Y. -H. Lee, K. Kim, H. Chang, and D. Seung, "Decomposition of Pt-Ru anode catalysts in direct methanol fuel cells", *J. Power Sources*, **176**, 484 (2008).
24. P. Piela, C. Eickes, E. Broscha, F. Garzon, and P. Zelenay, "Ruthenium crossover in direct methanol fuel cell with Pt-Ru black anode", *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A2053 (2004).
25. R. M. Darling and J. P. Meyers, "Kinetic model of platinum dissolution in PEMFCs", *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1523 (2003).
26. R. M. Darling and J. P. Meyers, "Mathematical model of platinum movement in PEM fuel cells", *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A242 (2005).
27. J. X. Zhang, B. A. Litteer, W. B. Gu, H. Liu, and H. A. Gasteiger, "Effect of hydrogen and oxygen partial pressure on Pt precipitation within the membrane of PEMFCs", *J. Electrochem. Soc.*, **154**, B1006 (2007).
28. A. Ohma, S. Suga, S. Yamamoto, and K. Shinohara, "Phenomenon analysis of PEFC for automotive use (1): membrane degradation behavior during OCV hold test", *ECS Trans.* **3**, 519 (2006).
29. V. Atrazhev, S. F. Burlatsky, N. E. Cipollini, D. A. Condit, and N. Erikhman, "Aspects of PEMFC degradation", *ECS Trans* **1**, 239 (2006).
30. K. L. More, R. L. Borup, and K. S. Reeves, "Identifying contributing degradation phenomena in PEM fuel cell membrane electrode assemblies via electron microscopy", *ECS Trans* **3**, 717 (2006).