한국에너지공학회(1998년도)
추계 학술발표회 논문집p318-322

연료확산층을 활성탄소로 사용한 직접메탄올 연료전지의 단위전지 특성

정두환, 이창형, 김창수, 신동열
한국에너지 기술 연구소, 연료전지 연구팀

Characteristics of Direct Methanol Fuel Cell with Active Carbon as an Anode Diffusion Layer.

Doo-Hwan Jung, Chang-Hyeong Lee, Chang-Soo Kim, Dong-Ryul Shin
Korea Institute of Energy Research

1. 서론

수소를 연료로 사용하는 기체형 연료전지는 에너지 밀도가 큰 특성이 있으나 수소가스의 취급에 주의를 요하는 문제점이 있고, 연료인 수소가스를 생산하기 위하여 메탄, 메탄올 등을 이용한 연료개질 장치 등의 부대 설비가 필요하다. 이에 반해 액체를 연료로 사용하는 직접메탄올 연료전지는 에너지 밀도가 기체형에 비하여 낮으나 연료의 취급이 용이하고 운전 온도가 낮으며 특히 연료개질장치가 필요하지 않기 때문에 소형, 범용 이동용 전원으로서 적합한 시스템으로 판단되고 있다[1,2].

복합전극을 사용하여 메탄올 농도변화 실험, 온도변화에 따른 단위전지의 성능 및 장기운전 시험 등을 하였다. 기존의 방법으로 제조한 전극과 복합전극을 사용하여 제조한 전극을 이용한 직접메탄올 연료전지의 단위전지 성능 측정결과 운전온도 100℃, 전지전압 0.4V에서 복합전극을 이용한 경우에 약 90mA/cm^2로 성능이 증진된 결과를 얻을 수 있었다. 또한, 운전온도 120℃, 전지전압 0.4V에서 약 500mA/cm^2의 전류밀도를 얻을 수 있었다. 약 20일간의 장기운전 시험을 통하여 일정 전류밀도에서 복합전극의 전지전압을 관찰하여 성능변화를 관찰하였다.

2. 이론

액상 연료인 메탄올을 사용하는 직접메탄올 연료전지의 연료극 반응은 2상 반응이다. 그러므로, 메탄올은 촉매가 도포된 전극표면까지 도달되어야 한다. 메탄올이 전극표면까지 쉽게 확산이 되기 위해서는 친수성 물질이 확산층에 있어야만 한다. 친수성 물질로서 적합하게 생각되는 물질은 활성탄소분말이나 활성탄소화이버이다. 이렇게 활성탄소분말을 탄소천위에 도포하고 그 위에 촉매층을 입힌 전극을 복합전극으로 명명하였다.

3. 실험

전극제조 방법은 다음과 같다. 연료극은 친수성 층을 만들어 주기 위해서 촉매가 담지가 되지 않은 활성탄소분말(BP 15, Kuraray Chemical)과 5%Nafion 용액을 1:1비로 혼합하여 30분 동안 교반한 후 적당량을 탄소천(E-tek)위에 도포하여 진공오븐에서 80℃로 1시간정도 건조후에 60w%Pt-Ru/C(몰비 1:1)의 금속촉매가 담지된 상업용 촉매(E-Tek, Co.)를 사용하여 전극을 제조하였다. Pt-Ru/C 촉매는 5%Nafion 용액과 Isopropanol 및 증류수를 일정비율로 첨가하여 혼합한 후 초음파 교반 및 기계적인 교반을 하여 슬러리를 만든 후 탄소천위에 도포된 활성탄소분말층위에 다시 도포하여 진공오븐에 건조하여 원하는 함량이 될 때까지 위의 과정을 반복하여 전극을 제조하였다. 공기극은 Vulcan XC-72를 일정한 비율로 Isopropanol 과 증류수로 혼합하여 교반후에 45%PTFE를 첨가하여 교반하여 슬러리를 만든후에 PTFE로 처리된 탄소천위에 적당량을 도포하여 기체 확산층을 만든후에 60w%Pt가 담지된 상업용 촉매(E-Tek, Co.)를 사용하여 연료극과 동일한 방법으로 제조하였다. 이때 연료극 및 공기극의 촉매 함량은 3mgPt/cm^{2}의 범위에서 조절하였다.

M&E 어셈블리는 연료극 및 공기극 전극을 각각 적당한 크기로 절단하여 그 위에 액상 Nafion 용액(Aldrich Chemical Co.)을 가는 붓으로 바르고 진공오븐으로 80℃에서 수 시간 건조하여 건조된 Nafion의 함량이 약 0.6mg/cm^{2}가 되도록 조절하였다. Nafion이 함침된 전극은 전 처리된 Nafion 막을 사이에 넣고 hot pressing 법을 이용하여 접합시켰다. hot pressing 조건은 125℃, 100kg/cm^{2}에서 2분간 압착시켰다.

단위전지의 성능 측정장치는 단위전지를 중심으로 하여 연료극 및 공기극에 연료를 공급하는 연료 공급부와 데이터의 측정 및 계측 제어 부분으로 구성하였다. 연료극의 연료인 메탄올은 순수한 증류수와 혼합하여 메탄올 농도가 2.5M 범위에서 제조하여 연료 저장기에 보관하고 정량펌프(Masterflex)를 통해 일정한 양을 연료 예열기에 공급 예열하여 연료극으로 연료를 공급하였다. 공기극의 연료는 순수한 산소를 이용하였고 반응에 필요한 양을 가습기(Humidifier)를 통과하여 공기극으로 공급되게 하였다. 단위전지내의 압력은 연료 배출부에 연결된 압력 조절밸브를 이용하였다. 단위전지의 성능은 80 ~ 120℃의 온도범위, 0 ~ 3kgf/cm^{2}의 게이지 압력 범위에서 실험을 행하였고 전류와 전압특성은 Electronic Load Tester (KW 320-0A, Kwang chun systems co.)을 사용하였다.

Fig. 1은 2상 반응이 일어나는 연료극에서 Nafion이 함침된 복합전극을 사용하였을 경우에 전극네트워크를 보여주고 있다. 촉매가 담지되지 않은 활성탄소층이 도포된 층의 활성탄소의 친수성 기들 때문에 메탄올과 물이 혼합된 반응물이 탄소천을 통하여 전극 촉매층까지 쉽게 도달할 수 있음을 보여준다[3].

Fig. 2은 2.5M CH_3OH, Nafion 117 고분자막을 이용 여러 운전온도에서 직접 메탄올 연료전지 단위전지의 전압-전류 특성을 보인다. 출력 전압 0.4V를 기준으로 볼 때, 운전온도 100℃, 110℃ 및 120℃에서 전류밀도는 각각 423, 470 및 513mA/cm^{2}이었다. 즉 직접 메탄올 연료전지의 전압-전류 특성은 운전온도에 크

게 의존하고 있음을 알 수 있으며, 이는 운전온도가 증가함에 따라 연료극 메탄올의 산화반응 속도의 증가와 연료극으로부터 전해질 막을 통과해온 수소이온이 공기극에서 산소분자와 반응하는 환원반응 속도 상승 및 전극저항의 감소에 기인된 결과이다[4].

Fig. 3은 친수성 활성탄소층이 없는 전극과 복합전극을 사용하여 연료극을 이용하여 단위전지를 운전한 실험결과를 나타내었다. 친수성 활성탄소층이 없는 경우에 0.4V에서 약 336mA/cm^{2}의 전류밀도와 복합전극을 사용한 경우에는 0.4V에서 427mA/cm^{2}의 전류밀도 값을 보여 주고 있다. 두 전극사이에 약 91mA/cm^{2}의 전류밀도 차이를 보이여 이는 친수성 활성탄소층이 있음으로써 메탄올 연료가 촉매층까지 더 쉽게 전극에 도달되어서 전극성능이 증가된 것으로 해석된다.

Fig. 4은 일정 전류밀도 50, 100 및 200mA/cm^{2}에서 운전온도가 90℃인 경우 Nafion 117 분리막으로 M&E 어셈블리를 제조하여 운전 시간변화에 따른 전지전압 변화이다. 운전은 날마다 일정시간씩 운전하여 총 19일을 운전하였다. 메탄올 연료는 5일, 7일, 12일 및 15일째 되는 날에 재공급하여 농도편차를 줄이고자 하였다. 그림에 나타나고 있는 바와 같이 운전시간의 경과와 함께 일정 전류밀도에서 전지전압이 미세하나마 감소하고 있다. 19일동안 운전하였을 경우의 전압강하율은 운전초기 100mA/cm^{2}의 전류밀도에서 약 0.62V에서 0.53V로 감소하여 전압강하율은 약 14.5%였다. 이와 같은 전압강하에 대하여 Donald 등은 장기운전에 따른 전압강하의 정확한 원인은 명확하지 않으나 연료극에서 촉매독의 형성과 촉매의 표면적 감소와 함께 Pt-Ru/C 촉매의 결정구조 변화에 기인된 결과로 해석하고 있다[5].

4. 결론

복합전극을 이용한 직접메탄올 연료전지의 단위전지 운전 및 특성 평가 실험을 통하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 시스템의 운전 온도는 전지의 출력 값에 중요한 영향을 미쳤으며 운전 온도가 증가됨에 단 전지의 출력 값은 증대되었다.
2. 친수성 활성탄소층이 없이 제조된 전극의 단위전지 성능과 비교시 복합전극을 사용한 경우에 전지전압 0.4V에서 91mA/cm^{2}의 전류밀도 증가를 얻을 수 있었는데 이는 활성탄소층의 친수성 기에 의해 연료공급속도의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 또한, 이러한 결과를 통하여 친수성 활성탄소가 탄소천과 촉매층 사이에 첨가한 전극네트워크 모델을 제시할 수 있었다.
3. 일정 전류밀도 100mA/cm^2, 운전온도 90℃에서 Nafion 117 분리막을 이용하여 운전을 한 결과 19일동안 운전하였을 경우 운전초기 100mA/cm^{2}의 전류밀도에서 약 0.62V에서 0.53V로 감소하여 전체 전압 강하율은 14.5%이었다.

5. 참고문헌

1. D. H. Jung, *et al.*, *J. Power Sources*, **71**, 169(1998).
2. 정두환, 이창형, 신동열, *Energy Engg. J*, 7, 35(1998).

3. M. Hogarth, P. Christensen, A. Hamnett, A. Shukla, *J. Power Sources*, **69**, 113(1997).
4. A. S. Arico. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3590(1996).
5. D. L. Maricle, and B. L. Murach, "International Fuel Cells extended abstract", 1995.

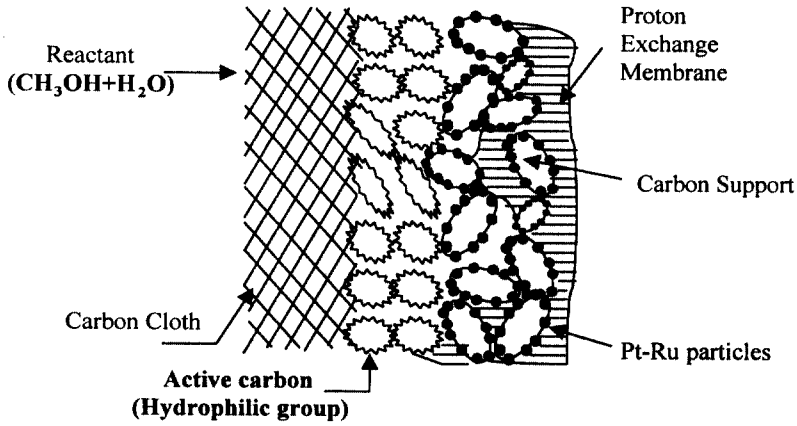

Fig. 1 Schematic representation of Nafion impregnated carbon composite electrode having active carbon layer between carbon cloth and catalyst layer.

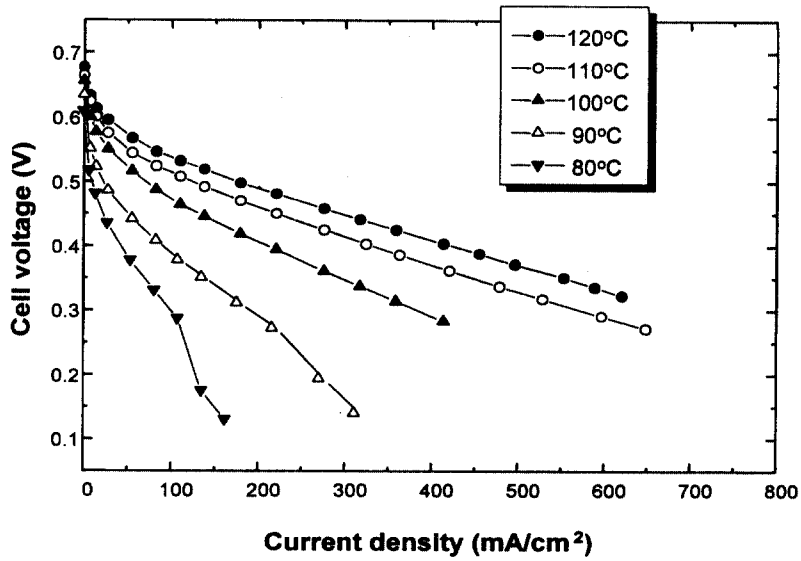

Fig. 2 I-V characteristics of a DMFC single cell at various operating temperatures. Anode: 60wt%Pt-Ru/C(3.0mgPt/cm^2), 2.5M methanol, 9ml/min, 1kgf/cm^2. Cathode: 60wt%Pt/C(3.0mgPt/cm^2), O_2: 105sccm, 3kgf/cm^2.

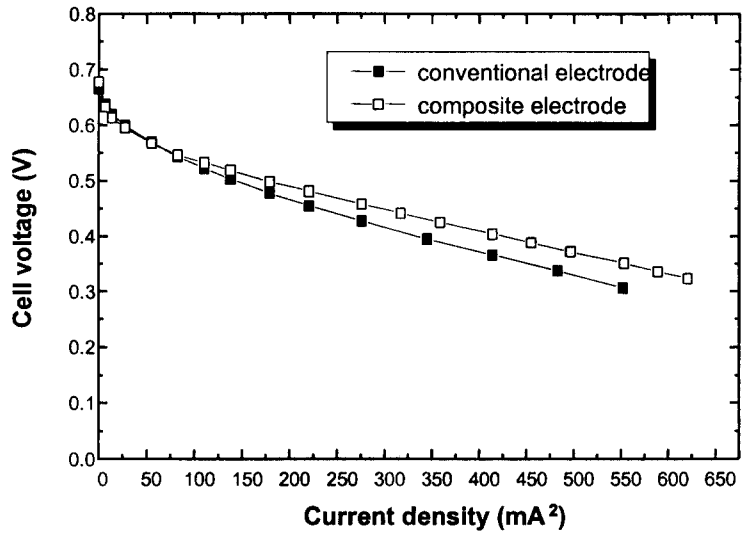

Fig. 3 I-V characteristic of a DMFC single cell using conventional electrode and active carbon layer as anode electrode component, respectively.

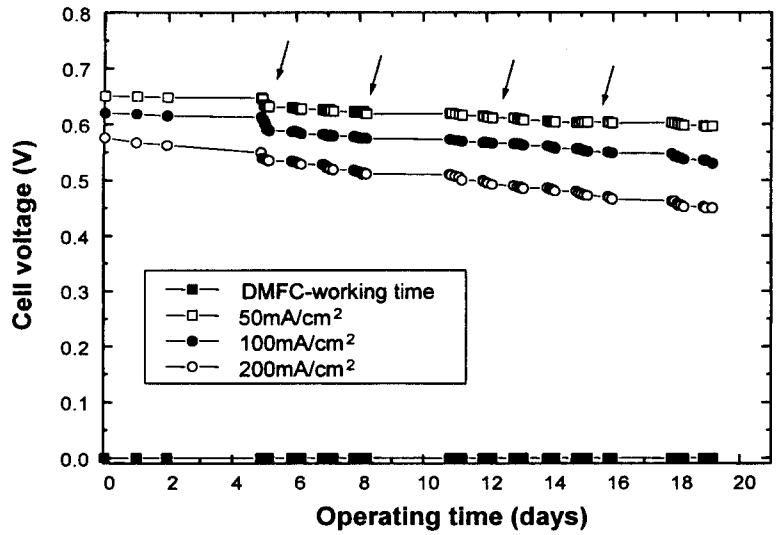

Fig. 4 Endurance test of a DMFC single cell using active carbon layer as anode electrode component.