

직접메탄올 연료전지용 다층스택의 성능특성

이창형^o, 정두환, 김창수, 신동열
한국에너지기술연구소 연료전지팀

Performance of multi-cell stack for direct methanol fuel cells

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

Abstract - Performance of 20-cell stack for direct methanol fuel cell (DMFC) was tested at constant temperature. Electrode evaluation used to the stack was tested by the performance of a single cell. A new composite electrode prepared from active carbon cloth and high porous active carbon was developed for hydrophilic layer of the cell. Characteristics of a single cell using the composite electrode showed the current density of 500mA/cm² at the cell voltage of 0.4V at 120°C. For the operating of 20 days, the cell voltage at constant cell current density of 100mA/cm² was slightly reduced from 0.62V to 0.53V with the cell voltage decay rate of 14.5%. Power of 20-cell stack at 5.3V, 100°C was about 180W.

메탄올 연료전지 스택을 제작하여 운전한 결과 운전온도 100°C에서 전지 총 전압 5.3V에서 약 180W의 성능을 얻을 수 있었다.

2. 본 론

2.1 전극 및 MEA 제조

2.1.1 연료극 제조

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, Co.)위에 도포하여 진공오븐에서 80°C로 1시간정도 건조 후에 60wt.%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.

2.1.2 공기극 제조

공기극은 Vulcan XC-72를 일정한 비율로 Isopropanol과 증류수로 혼합하여 교반후에 45%PTFE를 첨가하여 교반하여 슬러리를 만든후에 PTFE로 처리된 탄소천 위에 적당량을 도포하여 기계 확산층을 만든후에 60wt.%Pt가 담지된 상업용 촉매(E-tek, Co.)를 사용하여 연료극과 동일한 방법으로 제조하였다. 이때 연료극 및 공기극의 촉매 함량은 3mgPt/cm²의 범위에서 조절하였다.

2.1.3 MEA 제조

MEA(Membrane Electrode Assembly)는 연료극 및 공기극 전극을 각각 적당한 크기로 절단하여 그 위에 액상 Nafion 용액(Aldrich Chemical Co.)을 가는 붓으로 바르고 진공오븐으로 80°C에서 수 시간 건조하여 건조된 Nafion의 함량이 약 0.6mg/cm²가 되도록 조절하였다. Nafion이 함침된 전극은 전 처리된 Nafion 막을 사이에 넣고 hot pressing 법을 이용하여 접합시켰다. hot pressing 조건은 125°C, 100kg/cm²에서 2분간 압착시켰다.

2.2 단위전지 및 스택 성능측정 장치

단위전지 및 스택의 성능 측정장치는 각각 단위전지 및 스택을 중심으로 하여 연료극 및 공기극에 연료를 공급

1. 서 론

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 직접 메탄올 연료전지는 에너지 밀도가 기체형에 비하여 낮으나 연료의 취급이 용이하고 운전 온도가 낮으며 특히 연료 개질 장치가 필요하지 않기 때문에 소형, 범용 이동용 전원으로서 적합한 시스템으로 판단되고 있다^{1,2)}.

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 활성탄소 하이브리드이다. 이렇게 활성탄소분말을 탄소천 위에 도포하고 그 위에 촉매층을 입힌 전극을 복합전극으로 명명하였다.

20셀 직접메탄올 연료전지 스택의 성능을 평가하기 위해 복합전극을 사용하여 메탄올 농도변화 실험, 온도 변화에 따른 단위전지의 성능 및 장기운전 시험 등을 하였다. 기존의 방법으로 제조한 전극과 복합전극을 사용하여 제조한 전극을 이용한 직접메탄올 연료전지의 단위전지 성능 측정결과 운전온도 100°C, 전지전압 0.4V에서 복합전극을 이용한 경우에 약 90mA/cm²로 성능이 증진된 결과를 얻을 수 있었다. 또한, 운전온도 120°C, 전지전압 0.4V에서 약 500mA/cm²의 전류밀도를 얻을 수 있었다. 약 20일간의 장기운전 시험을 통하여 일정 전류밀도에서 복합전극의 전지전압을 관찰하여 성능변화를 관찰하였다. 이러한 성능시험 결과를 이용하여 직접

급하는 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. 단위전지 및 스택의 성능은 80 ~ 120°C의 온도 범위, 0 ~ 3kgf/cm²의 게이지 압력 범위에서 실험을 행하였고 전류와 전압특성은 Electronic Load Tester (KW 320-0A, Kwang chun systems co.)을 사용하였다.

2.3 단위전지 및 20셀 스택 운전 특성

2.3.1 전극 네트워크 모델

Fig. 1에서는 2상 반응이 일어나는 연료극에서 Nafion이 함침된 복합전극을 사용하였을 경우에 전극 네트워크를 보여주고 있다. 촉매가 담지되지 않은 활성탄소층이 도포된 층의 활성탄소의 친수성 기질 때문에 메탄올과 물이 혼합된 반응물이 탄소층을 통하여 전극 촉매층까지 쉽게 도달할 수 있음을 보여준다³⁾.

2.3.2 운전온도에 따른 성능특성

Fig. 2에서는 2.5M CH₃OH, Nafion 117 고분자막을 이용 여러 운전온도에서 직접메탄올 연료전지 단위전지의 전압-전류 특성을 보인다. 출력 전압 0.4V를 기준으로 볼 때, 운전온도 100°C, 110°C 및 120°C에서 전류밀도는 각각 423, 470 및 513mA/cm²이었다. 즉 직접 메탄올 연료전지의 전압-전류 특성은 운전온도에 크게 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 결과이다⁴⁾.

2.3.3 전극제조 방법에 따른 성능비교

Fig. 3에서는 친수성 활성탄소층이 없는 전극과 복합전극을 사용하여 연료극을 이용하여 단위전지를 운전한 실험결과를 나타내었다. 친수성 활성탄소층이 없는 경우에 0.4V에서 약 336mA/cm²의 전류밀도와 복합전극을 사용한 경우에는 0.4V에서 427mA/cm²의 전류밀도 값을 보여 주고 있다. 두 전극사이에 약 91mA/cm²의 전류밀도 차이를 보이며 이는 친수성 활성탄소층이 있음으로써 메탄올 연료가 촉매층까지 더 쉽게 전극에 도달되어서 전극성능이 증가된 것으로 해석된다.

2.3.4 단위전지 장기운전 특성

Fig. 4에서는 일정 전류밀도 50, 100 및 200mA/cm²에서 운전온도가 90°C인 경우 Nafion 117 분리막으로 MEA를 제조하여 운전시간 변화에 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/cm²의 전류밀도에서 약 0.62V에서 0.53V로 감소하여 전압강하율은 약 14.5%

였다. 이와 같은 전압강하에 대하여 Maricle 등은 장기 운전에 따른 전압강하의 정확한 원인은 명확하지 않으나 연료극에서 촉매층의 형성과 촉매의 표면적 감소와 함께 Pt-Ru/C 촉매의 결정구조 변화에 기인된 결과로 해석하고 있다⁵⁾.

2.3.5 20셀 스택 운전특성

Fig. 5에서는 운전온도를 100°C에 고정시키고 연료극과 공기극의 압력을 각각 0.6kgf/cm²의 압력으로 제어하여 운전하였을 경우 20셀 직접메탄올 연료전지의 전압-전류 특성을 나타내고 있다. 이 때 연료극 연료는 2.5M의 메탄올을 50ml/min의 속도로서 공급하였고, 공기극 연료는 순수한 산소를 6L/min으로 공급하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 가장 높은 전기적 출력은 5.3V에서 약 180W를 얻을 수 있었다.

3. 결 론

직접메탄올 연료전지 20셀 스택의 전극성능 평가를 위해 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 단위 전지의 출력 값은 증대되었다.
2. 친수성 활성탄소층이 없이 제조된 전극의 단위전지 성능과 비교시 복합전극을 사용한 경우에 전지전압 0.4V에서 91mA/cm²의 전류밀도 증가를 얻을 수 있었는데 이는 활성탄소층의 친수성 기에 의해 연료공급속도의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 또한, 이러한 결과를 통하여 친수성 활성탄소가 탄소층과 촉매층 사이에 첨가한 전극네트워크 모델을 제시할 수 있었다.
3. 일정 전류밀도 100mA/cm², 운전온도 90°C에서 Nafion 117 분리막을 이용하여 운전을 한 결과 19일 동안 운전하였을 경우 운전초기 100mA/cm²의 전류밀도에서 약 0.62V에서 0.53V로 감소하여 전체 전압 강하율은 14.5%이었다.
4. 위의 단위전지 성능 평가를 통하여 제조한 20개의 단위전지로 구성된 수백 W급의 출력이 가능한 스택을 설계 제작하여 100°C에서 운전한 결과 전지 총 전압 5.3V에서 약 180W의 전력을 얻을 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- [1] D. H. Jung, et al., "Performance of a direct methanol polymer electrolyte fuel cell", *J. Power Sources*, 71, 169(1998).
- [2] 정두환, 이창형, 신동열, "Pt/C 및 Pt-Ru/C 촉매를 사용한 직접메탄올 연료전지 연료극의 메탄올 산화 반응 특성", *Energy Eng. J.*, 7, 35(1998).
- [3] M. Hogarth, P. Christensen, A. Hamnett, A. Shukla, "The design and construction of high-performance direct methanol fuel cells. 1. Liquid-feed systems", *J. Power Sources*, 69, 113(1997).
- [4] A. S. Arico, et al., "Analysis of the Electrochemical Characteristics of a Direct Methanol Fuel Cell Based on a Pt-Ru/C Anode Catalyst", *J. Electrochem. Soc.*, 143, 3590(1996).
- [5] D. L. Maricle, and B. L. Murach, "DMFC Stack Test Results", International Fuel Cells extended abstract, 1995.

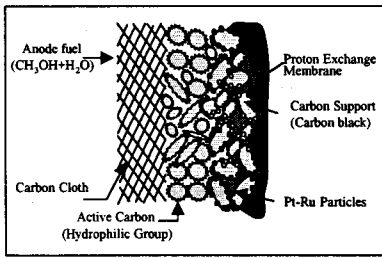


Fig. 1 Schematic representation of Nafion impregnated carbon composite electrode having active carbon layer between carbon cloth and catalyst layer.

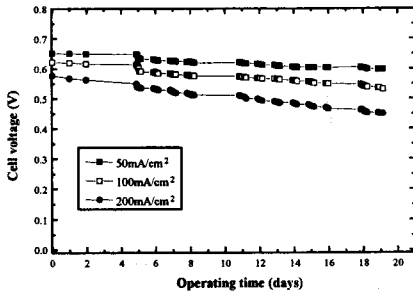


Fig. 4 Endurance test of a DMFC single cell using active carbon layer as anode electrode component.

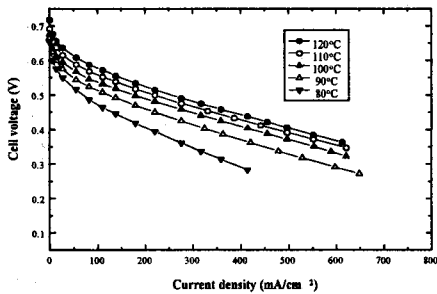


Fig. 2 I-V characteristics of a DMFC single cell at various operating temperatures.
 Anode: 60wt.%Pt-Ru/C(3.0mgPt/cm²), 2.5M methanol, 9ml/min, 0-1kgf/cm². Cathode: 60wt.%Pt/C(3.0mgPt/cm²), O₂: 105sccm, 2-3kgf/cm².

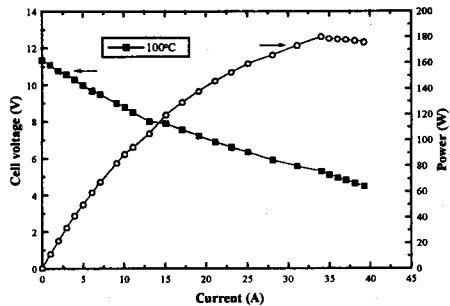


Fig. 5 Power of DMFC 20-cell stack, 100°C.

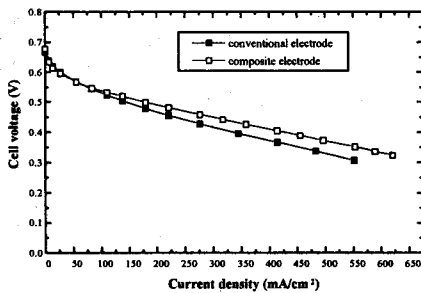


Fig. 3 I-V characteristics of a DMFC single cell using conventional electrode and active carbon layer as anode electrode component, respectively.