

## 직접 메탄올 연료전지의 제작 및 동작 특성 연구

### A Study on Fabrication and Operational Characteristics of DMFC

양경훈, 정주호, 정찬화, 이영관, 조성민, 최후곤\*  
성균관대학교 화학공학과, \*성균관대학교 시스템경영공학과

#### 1. 서론

1960년대 우주계획에 의해 발전 개발된 연료전지는 전기화학반응에 의해 연료가 가지고 있는 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 일종의 직류발전 장치로서 디젤발전, 증기가스 터빈 장치 등의 다른 발전장치에 비해 발전효율이 높고 소음 및 유해 배기가스 등에 의한 문제점이 적은 장점을 가지고 있다[1].

연료전지는 전해질의 종류 및 상태에 따라 여러 가지로 분류될 수 있는데 그 중 고분자 전해질 연료전지는 수소이온 교환 특성을 갖는 고분자막을 전해질로 사용하는 연료전지로서 다른 형태의 연료전지에 비하여 작동온도가 낮고 효율이 높으며, 전류 밀도 및 출력 밀도가 크고, 시동시간이 짧은 동시에 부하변화에 대한 응답이 빠른 특성이 있다. 특히, 전해질로 고분자막을 사용하기 때문에 부식 및 전해질 조절이 필요 없고, 디자인이 간단하며, 제작이 쉬운 동시에 부피와 무게도 작동원리가 같은 인산 연료전지에 비해 작은 장점이 있다.

메탄올과 물을 연료로 이용하는 직접 메탄올 연료전지의 경우 수소 가스를 연료로 이용하는 경우에 비하여 그 에너지 밀도가 낮지만 연료의 저장에 안전성이 있고 연료의 가격이 저렴하며 개질기와 같은 추가 부품을 부착할 필요가 없어 소형화가 가능하고 휴대용 장비로의 개발이 가능하기 때문에 폐기시 환경공해 물질을 배출하는 1차 및 2차 전지를 대체하기 위한 최적동력원으로 액체연료형 연료전지가 주목을 받고 있다 [2-3].

본 연구에서는 현재 활발한 연구가 진행되고 있는 연료전지 중 직접 메탄올 연료전지를 이용하여 단위 전지를 제작하고 정전압 하에서 공급되는 연료의 농도가 급격하게 변화하는 경우의 전지의 동작 특성을 조사하였다.

#### 2. 실험방법

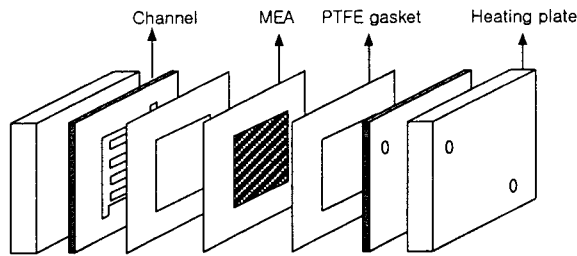
촉매의 지지체가 되는 diffusion layer는 anode의 경우 carbon black(Vulcan XC-72)에 Nafion ionomer(Aldrich, 5wt.% ionomer solution)를 혼합하여 슬러리를 제조하고, cathode의 경우 carbon black에 PTFE(Dupont Co., Teflon T-30)가 전체 중량의 20wt.%가 되도록 정량하여 슬러리를 제조한 후 탄소천(carbon cloth, The Electrosynthesis Co., very fine weave, 0.4mm thick) 위에 brushing 방법을 사용하여 carbon black 층을 형성(carbon black 3mg/cm<sup>2</sup>)하였으며 cathode의 diffusion layer는

350°C에서 30분간 소결하였다. 준비된 diffusion layer 위에 anode에는 Pt-Ru black(Johnson Matthey Co., atomic ratio 1:1), cathode에는 Pt black(Johnson Matthey Co.)을 Nafion ionomer(Aldrich, 5wt.% ionomer solution)가 전체 중량의 10wt.% 되도록 하여 brushing 방법을 사용하여 촉매 층을 형성하였다. 전해질은 Dupont사의 Nafion® 117을 10vol.% 과산화수소, 초순수, 1M 황산, 초순수의 순으로 80°C에서 각각 1시간씩 처리하여 사용하였다. 제작한 electrode를 전처리한 전해질 양쪽에 두고 135°C에서 100kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 3분간 hot press하여 MEA를 제작하였다.

준비된 MEA를 이용하여 그림 1과 같이 단위 전지를 제작하였다. 단위 전지는 liquid-feed system을 기본으로 하여 제작하였으며, 이는 MEA양쪽에 각각 PTFE 가스킷, SUS. channel을 놓고 볼트와 너트로 고정시켜 단위 전지를 구성한 시스템이며 SUS. channel은 parallel형으로 하여 전체 반응 면적이 6.25cm<sup>2</sup>가 되도록 제작하였다. 제작된 연료전지는 물로 수 시간 swelling한 이후 연료를 주입하여 그 특성을 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 초순수로 수 시간 swelling한 후 처음 연료가 주입된 이후 시간이 경과함에



따른 전지의 성능 변화 그래프이다. 처음 연료가 주입된 후 시간이 지남에 따라

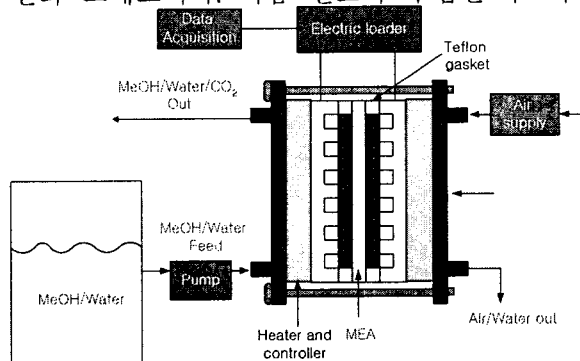


그림 1. liquid-feed DMFC의 개념도  
MEA가 aging 되면서 전지의 성능이 증가함을 알 수 있는데 본 실험에서는 8시간이

지나면서 최고 성능을 나타내었다. 이러한 aging time은 MEA의 제작 방법에 따라 다를 수 있으나 전지가 최고 성능을 나타내기 위해서는 최초의 연료 공급 후 일정 시간이 필요함을 예상할 수 있다.

그림 3은 anode에 공급되는 메탄올의 농도에 따른 성능 그래프이다. 1M과 3M을 주입하였을 경우 2M을 주입하였을 때 보다 성능이 감소함을 볼 수 있다. 1M을 주입하였을 때 high current 영역에서 연료의 diffusion 속도가 늦는 것이 성능 감소의 원인이라 생각된다. 3M을 주입하였을 때 high voltage 영역에서 메탄올의 crossover에 의한 cell potential 감소보다 많은 연료의 공급으로 인한 성능 증가가 더 커 2M을 주입하였을 때보다 성능이 높게 나타나지만 high current 영역에서는 crossover에 의한 cell potential의 감소로 인한 성능 감소가 많은 연료의 공급으로 인한 영향보다 커짐으로써 전지의 성능이 감소하는 것으로 생각된다.

그림 4는 전지의 온도에 따른 성능 그래프이다. 35°C로 표시된 그래프는 처음 30°C에서 테스트를 시작한 이후 주입되는 메탄올 온도의 영향으로 전지의 온도가 증가함을 볼 수 있었으며 35°C 이상으로는 증가하지 않았으며 35°C, 60°C, 90°C의 순으로 전지의 온도가 증가하면서 그 성능이 증가함을 볼 수 있었다.

그림 5는 anode에 공급되는 메탄올의 온도에 따른 성능 그래프이다. 전지의 온도가 60°C 이하일 때에는 주입되는 메탄올의 온도에 따라 그 성능이 차이를 나타내지만 90°C가 되면서 메탄올의 온도에 따른 성능 차이는 거의 없는 것으로 관찰되었다.

그림 6은 anode의 diffusion layer를 형성하는 carbon black의 량에 따른 성능 그래프이다. carbon black이 3mg/cm<sup>2</sup>의 량으로 형성된 MEA를 기준으로 약 10%정도 초과하여도 어느 정도의 성능을 유지하지만 그 량이 30%를 초과하면서 전지의 성능이 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이를 통하여 DMFC의 기본이 되는 MEA의 제작에 있어서 최적화된 조건이 있음을 알 수 있으며 따라서 MEA의 제작 공정을 결정할 때에 그 선택에 신중을 기하여야 한다.

그림 7은 0.3V 정전압 하에서 메탄올의 농도를 급격하게 변화시켰을 때의 동작 특성 그래프이다. 2M과 3M에서는 농도를 급격하게 변화시켜도 그 성능을 일정하게 유지하지만 1M에서는 농도를 변화시킨 순간 성능이 급격하게 감소하였다가 시간이 경과하면서 전류 밀도가 증가함을 볼 수 있었다. 이는 2M과 3M에서는 diffusion layer를 통과하여 촉매 층에 전달되는 메탄올의 diffusion 속도가 충분히 빠르지만 1M에서는 그 속도가 느려 처음에는 전류를 충분히 생성하지 못하다가 시간이 지나면서 누적된 메탄올이 전류를 생성하기에 충분한 량이 되어 그 이후부터는 안정적으로 전류를 생성하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

탄소천과 carbon black으로 diffusion layer를 형성하여 MEA를 제작하였으며, liquid-feed DMFC system을 제작하였다. anode에서 메탄올의 주입 온도는 47°C로 고정하고 후단부 압력을 0.8kg/cm<sup>2</sup>로 하였으며, cathode에는 산소를 상온에서 주입하였고 후단부 압력을 2.4kg/cm<sup>2</sup>로 하여 anode와 cathode의 압력 차이를 1.6kg/cm<sup>2</sup>로

하여 최고  $190\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 성능을 얻었다. MEA를 제작하는 방법은 그 재료의 선택부터 hot pressing 조건 등에 따라 다양할 것이지만 동일한 재료를 이용한 MEA를 제작함에 있어서 최적화된 조건이 결정되어야 함을 알 수 있었고, 그 운전 조건에 있어서도 최적화가 필요함을 알 수 있었다. 연료로 사용되는 메탄올의 농도에 있어서 1M 에서도 2M과 3M에서와 같이 최종적으로는 높은 성능을 나타내지만 연료의 급격한 변화에 따른 동작 특성을 보면 diffusion layer를 통과하는 메탄올의 diffusion 속도가 2M과 3M에 비하여 느려 변화 초기에는 전류를 안정적으로 생성하지 못함을 알 수 있었다. 이런 특성은 MEA의 제작 조건에 따라 다를 수 있으나 어떤 MEA든 본 실험에서와 같은 실험을 실행할 시 메탄올 농도의 급격한 변화에 대하여 안정적으로 전류를 생성할 수 있는 최소 값이 존재할 것이라 생각되며 이것은 diffusion layer를 형성하는 재료와 제작 방법에 따른 diffusion layer의 메탄올에 대한 diffusion coefficient에서 비롯되는 것으로 생각된다.

#### 참고문헌

1. A. J. Appleby and F. R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook", Vol. 1, Van Nostrand Reinhold, N.Y., Ch. 8(1989)
2. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 8(1991)
3. Xiaoming Ren, Mehlon S. Wilson and Shimshon Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1(1996)
4. P. Argyropoulos, K. Scott, W. M. Taama, *J. appl. electrochem.*, 29 (1999) 661-669
5. K. Scott, W. M. Taama, P. Argyropoulos, K. Sundmacher, *J. Power Sources*, 83, (1999) 204-216
6. K. Scott, W. Taama, J. Cruickshank, *J. Power Sources*, 65, (1997) 159-171.
7. K. Scott, W. Taama, J. Cruickshank, *J. appl. electrochem.*, 28 (1998) 289-297.

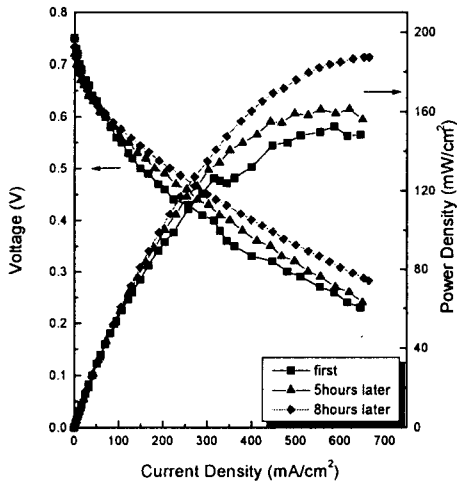


그림 2. 시간의 경과에 따른 성능 [anode : 2M MeOH, 2ml/min, 0.8kg/cm<sup>2</sup>, 47°C, cathode : O<sub>2</sub>, 2.4kg/cm<sup>2</sup>, room temperature, Cell temperature : 90°C]

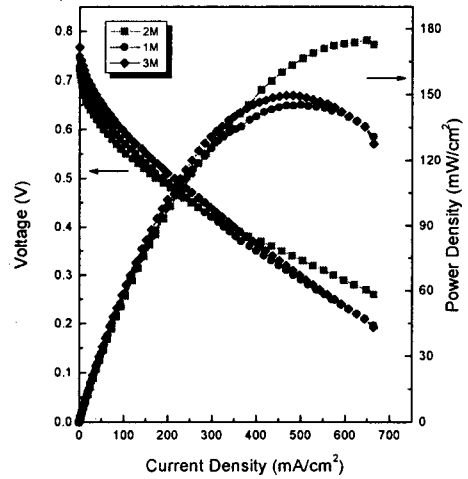


그림 3. 메탄올 농도에 따른 성능 [anode : 1M, 2M, 3M MeOH, 2ml/min, 0.8kg/cm<sup>2</sup>, 47°C, cathode : O<sub>2</sub>, room temperature, 2.4kg/cm<sup>2</sup>, Cell temperature : 90°C]

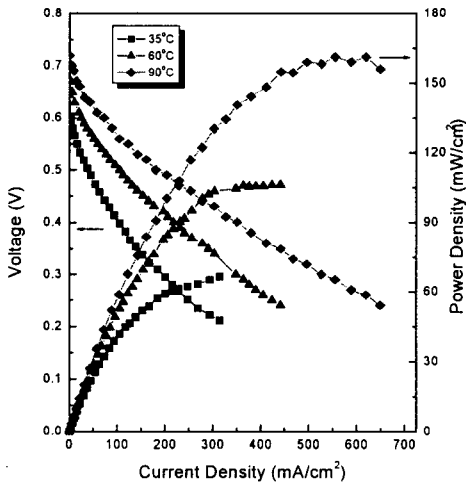


그림 4. 온도에 따른 성능 [anode : 2M MeOH, 2ml/min, 0.8kg/cm<sup>2</sup>, 47°C, cathode : O<sub>2</sub>, room temperature, 2.4kg/cm<sup>2</sup>, Cell temperature : 90°C]

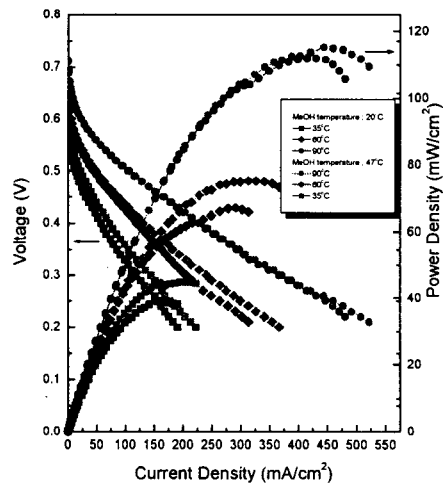


그림 5. 메탄올의 주입 온도에 따른 성능 [anode : 2M MeOH, 2ml/min, 0.8kg/cm<sup>2</sup>, 20°C, 47°C, cathode : O<sub>2</sub>, room temperature, 2.4kg/cm<sup>2</sup>, Cell temperature : 90°C]

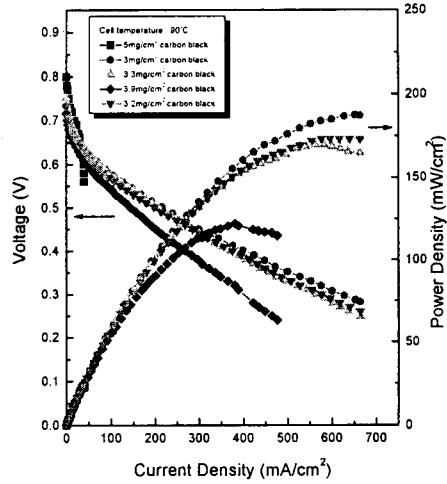
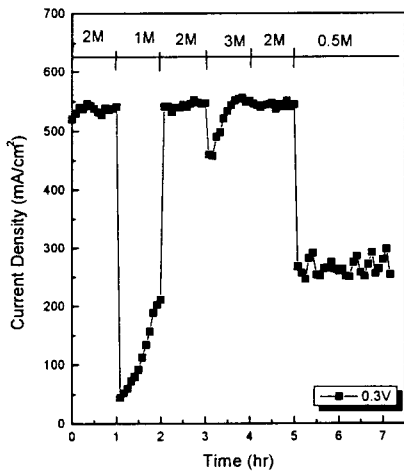
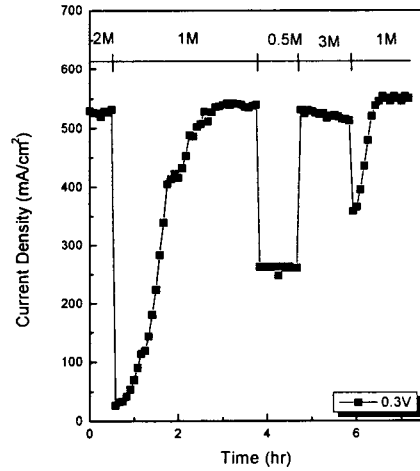


그림 6. anode의 diffusion layer에 따른 성능  
 [anode : 2M MeOH, 2ml/min, 0.8kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>, 47°C,  
 cathode : O<sub>2</sub>, room temperature, 2.4kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>, Cell  
 ]



(a)



(b)

그림 7. 메탄올 농도의 급격한 변화에 따른 동작 특성 [anode : 2M MeOH, 2ml/min, 0.8kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>, 47°C,  
 cathode : O<sub>2</sub>, room temperature, 2.4kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>, Cell temperature : 90°C]