

## 공기호흡형 휴대용 직접 메탄올 연료전지의 성능 특성

고 백균, 오 인환, 홍 성안, 하 흥용  
한국과학기술연구원, 연료전지연구센터

### The characterization of performance of DMFC for potable devices at passive system

Beck Kyun Kho, In-Hwan Oh, Seong-Ahn Hong, and Heung Yong Ha  
Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST)

#### 1. 서론

본 연구는 휴대 전자기기용 전원으로 사용 가능한 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell)의 조건에 따른 성능 특성에 관하여 연구를 하였다. 메탄올은 사용함에 안전할 뿐 아니라 에너지 밀도 또한 월등함으로 DMFC를 통해 전기에너지로 변환시킬 경우 휴대용 기기의 전원으로 사용함에 있어서 기존의 배터리를 대체할 가능성이 있는 에너지원으로 연구되어지고 있다.[1-2]. 그러나 메탄올을 연료로 사용하기 때문에 장치가 간단해지는 장점에도 불구하고 전극성능이 낮고, 메탄올의 크로스오버로 인해 성능 저하와 수명단축이 야기되는 문제가 있다.[3-4] 따라서, 이러한 메탄올 투과도 저감을 위한 고분자 전해질 막의 개발과 메탄올 산화용 애노드 촉매의 개발에 관련하여 많은 연구가 이루어지고 있다.[5-7] 이와 더불어서 수 와트급 이하의 소형 휴대용 전원으로 사용하기 위해서는 연료전지의 크기가 매우 작아야 하고, 연료공급을 위한 송풍기나 펌프 등에 의한 전력손실이 최소화되어야 한다. 이러한 조건을 만족시키기 위해서 본 연구에서는 공기호흡형 직접메탄올 연료전지의 단위전지를 가지고 상온, 상압의 조건에서 운전하였다.

#### 2. 실험방법

메탄올 연료전지의 애노드 촉매로는 백금-루테늄(Pt-Ru black) 합금분말을 사용하였으며 캐소드 촉매로는 백금(Pt black) 분말을 사용하였다. 또한 촉매와 이오노머를 이소프로필알콜에 넣어 초음파 교반기에서 잘 혼합하여 촉매잉크로 만든 후 탄소천에 골고루 뿌려 촉매층을 형성시켰다. 직접 메탄올 연료전지의 전해질은 고체 고분자 전해질 연료전지의 전해질과 동일한 나피온 115(Du-Pont)를 사용하였다. 제조된 애노드 및 캐소드용 전극을 전해질 표면의 양쪽에 놓고 고온 압착시켜 전해질-전극 어셈블리(MEA)를 제조하였고, 제조된 전해질-전극 어셈블리를 전지틀 (그림 1)에 장착하여 성능 측정을 하였다. 공기호흡형 마이크로 연료전지는 상온에서 운전하며, 캐소드에 공급되는 산화제로는 외부의 공기가 자연적으로 공급되도록 하고, 애노드에 공급되는 메탄올은 강제로 순환시키지 않고 셀에 부착되어 있는 메탄올 저장고로부터 자연확산에 의해 공급되도록 하였다. 여기에서 공기호흡형이라 함은 외부에서 강제로 공기를 불어주지 않고 공기중의 산소가 농도차에 따른 자연확산

에 의해 캐소드 (전극이 공기와 접촉되도록 캐소드 분리판에 수십개의 작은 구멍들이 만들어져 있다) 쪽으로 이동되어 전극반응에 참여하게 되는 형태를 말한다.

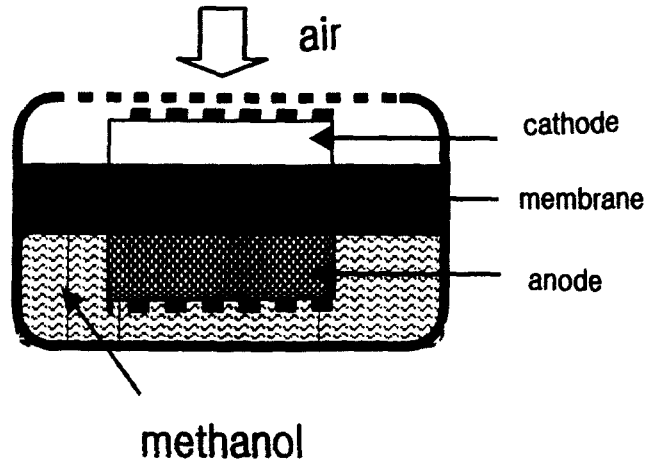
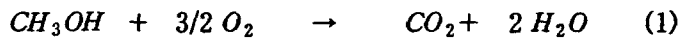


Fig. 1. Schematic diagram of an passive & air-breathing cell for DMFC

### 3. 결과 및 고찰

직접메탄올을 연료전지는 고분자 전해질 연료전지와는 달리 연료가 액체형태로 공급되기 때문에 반응물의 농도에 큰 영향을 받게 되며, 또한 연료의 공급방식에 따라 최적의 반응물 농도가 달라지게 된다. 따라서 본 연구에서는 애노드에 공급되는 메탄올 농도가 연료전지에 미치는 영향에 대해 살펴보았다. 그림 2는 메탄올 농도에 따른 전지의 온도변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 메탄올 농도의 증가에 비례해서 셀의 온도가 증가되었으며 4M 이상의 메탄올에서는 셀의 온도가 40℃를 넘는 것으로 확인되었다. 특히 6M의 메탄올을 사용하였을 경우 60℃까지 셀의 온도가 증가하였다. 이러한 온도 증가의 원인은 애노드에서 나뉘는 전해질막을 통해 투과된 메탄올이 캐소드 촉매층에서 산화되기 때문이다.



$$\Delta H_f = -725.51 \text{ kJ/mol}, 25^\circ\text{C}$$

열역학적으로 메탄올과 산소의 화학 반응은 (1)식에서 보는 바와 같이 자발적 반응이며 발열 반응으로 이 반응을 통해서 캐소드에서는 이산화탄소와 물이 생성되고 동시에 열을 발생시키게 된다. 따라서 메탄올의 산화반응에 의해서 발생된 열은 셀의 온도를 증가시키는 원인이 된다. 메탄올 농도의 증가에 비례해서 셀의 온도가 증가하는 원인은 메탄올 농도가 높을수록 애노드에서 캐소드로 넘어가는 메탄올 양이 증가하여 캐소드에서 더 많은 산화반응이 일어나서 더 많은 열을 발생시키기 때문이다.

그림 3은 상온 수동형 DMFC 단위전지에서 메탄올 농도의 영향을 살펴본 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 개회로전압(open circuit voltage, OCV)은 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 이것은 농도증가에 따라 메탄올 크로스오버가 증가하고 이것에 의해 캐소드에서 혼합전위(mixed potential)가 발생하여 캐소드의 전위가 낮아지기 때문에 나타나는 현상이다. 그러나, 연료전지의 성능은 농도가 증가할수록 증가되고 있으며, 5M

에서 가장 높은 성능을 보였다. 최적 농도인 5M에서의 성능은  $34\text{mW/cm}^2 @ 0.4\text{V}$ ,  $43\text{mW/cm}^2 @ 0.3\text{V}$ 의 값을 보였다. 메탄올 농도가 2M인 경우를 보면 낮은 전류밀도 영역에서는 높은 성능을 유지하였으나, 전류밀도가 증가할수록 성능이 감소하여  $100\text{mA/cm}^2$  이상에서는 급격한 성능저하를 보였다. 이것은 반응물의 농도가 낮아서 높은 전류밀도 조건에서는 물질전달 분극이 급격히 증가하기 때문에 나타나는 현상이다. 한편, 메탄올 농도가 6M인 경우에 성능이 다시 저하되는 것은 메탄올 크로스오버에 의한 캐소드 전위의 감소효과가 농도증가에 따른 애노드의 반응속도 증가 효과보다 컸기 때문이다.

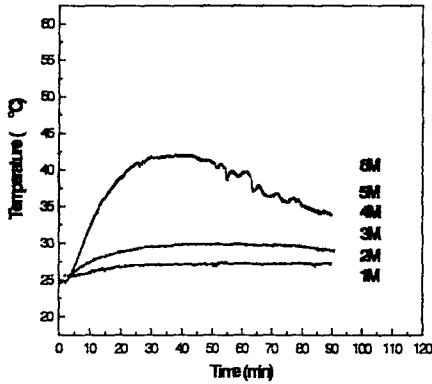


Fig. 2. Time vs. Temperature of DMFC single cell at various MeOH concentrations

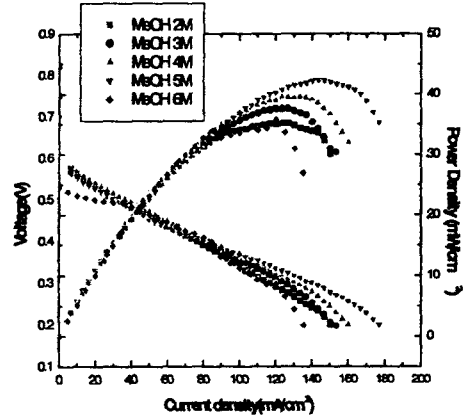


Fig. 3. Effect of MeOH concentration on the performance with Nafion 115

수동형 DMFC의 경우에는 5M 메탄올 농도에서 최고 성능을 나타내는 것으로서, 1~2M 농도에서 최고성능을 보이는 능동형 연료전지 (active DMFC) 즉, 메탄올을 강제로 공급해주는 경우와는 큰 차이를 보인다. 이러한 차이는 전극의 반응지점 즉, 촉매층에서의 메탄올 농도와 관련이 있는 것으로, 전극내에서의 메탄올 농도구배에 그 원인이 있다. 즉, 능동형의 경우에는 메탄올 용액의 혼합이 매우 빠르게 이루어지기 때문에 전극 내에서의 메탄올 농도 구배가 크지 않게 된다. 그러나, 자연확산에 의해 메탄올이 공급되는 수동형의 경우에는 전극 내에서의 농도차가 매우 커지게 된다. 따라서, 수동형의 경우에는 높은 메탄올 농도에서 최대성능이 나타나게 되는 것이다.[8]

그림4는 전극의 촉매 담지량에 따른 성능변화를 살펴본 것이다. 전극의 촉매담지량을 증가시키에 따라 전지 성능이 증가하게 되며,  $8\text{mg/cm}^2$ 에서 최대 성능을 보이고 그 이상이 되면 다시 성능이 다소 감소하는 경향을 보였다.[9] 촉매담지량이 증가하게 되면 반응활성 면적이 증가하게 되어 성능이 증가하게 되지만, 너무 많아지면 촉매층의 두께가 증가하게 되어 물질전달 저항 역시 증가하는 역효과를 낳게 된다. 따라서, 촉매담지량은 최적값이 존재하게 된다. 그림 5는 본 연구팀에서 제조한 연료전지 스택을 전원으로 사용하여 만든 모형 자동차의 사진이다. 모형자동차는 AA 크기의 배터리 4개를 동력원으로 사용하는 것으로서, 제조된 연료전지는 16개의 단위전지로 구성되어 있으며, 전체 출력은 2.4W, 출력전압은 6.0V 수준이다. 실제로 모형자동차를 작동시킨 결과 배터리를 사용했을 때와 마찬가지로 원활하게 운전되었으나 연료공급이나 이산화탄소의 제거 등에 있어서 다소 개선해야할 문제점

들이 발견되었다. 그러나, 본 연구를 통해 수동형 DMFC를 휴대용 전원으로 사용할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

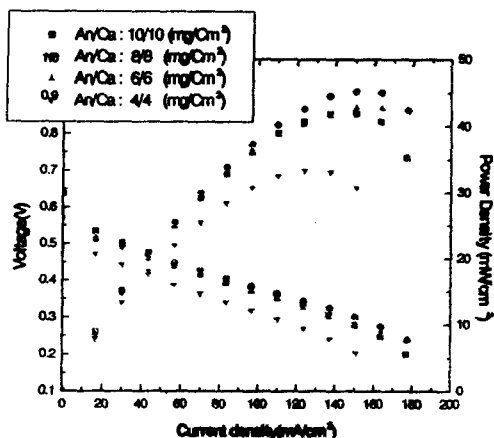


Fig. 4. Effect of catalyst loading on the cell



Fig. 5. A miniature car powered by a DMFC pack

#### 4. 결론

본 연구에서는 상온 상압에서 운전되는 수동형 DMFC의 단위전지의 운전특성을 살펴보았다. 수동형 DMFC는 기존의 능동형 연료전지와는 달리 매우 높은 메탄올 농도가 요구되었으며, 5M 농도에서 최대 성능을 나타냈다. 또한 메탄올 농도가 증가할수록 연료전지의 온도는 증가하였으며 반면에 개회로전압은 감소하였다. 전극의 촉매담지량 역시  $8\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 높은 양에서 최대 성능을 나타내었다. 그러나, 그 이상에서는 오히려 성능이 다소 감소하는 것으로 나타났다. 16셀로 이루어진 2.4와트급 연료전지를 제작하여 모형자동차의 전원으로 사용한 결과 수동형 DMFC를 휴대용 전원으로 사용할 수 있는 가능성을 확인하였다.

#### 참고 문헌

1. H. Voss and J. Huff, *J. Power Sources*, 65 (1997) 155-158
2. C.K Dyer, *J. Power Sources*, 106 (2002) 31-34
3. Won Choon Choi, Ju Dam Kim and Seong Ihl Woo, *Journal of Power Sources* 96 (2002) 411-414
4. M. Walker, K.M. Bautngartner, J. Fetchtinger, *Surface and Coatings Technology*, 116-119 (1999) 996-1000
5. Seol-Ah Lee, Kyung-Won Park and Yung-Eun Sung, *J. The Electrochemical Society* 149 (2002) 1299-1304
6. Xin Wang and I-Ming Hsing, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 2981-2987
7. K.A. Adamson, P. Pearson, *Journal of Power Sources* 86 (2000) 548
8. H. Chang, J. R. Kim, J. H. Cho, H. K. Kim and K. H. Choi, *Solid State Ionics*, 148 (2002) 601-606
9. Jaesung Han and Eun-Sung Park, *Journal of Power Sources* (2002) in press