

## 수동형 연료전지의 운전 특성 및 성능향상에 관한 연구 Characterization and Improvement of Passive DMFCs

하홍용\*, 고백균, 이송기, 홍성안, 오인환

한국과학기술연구원, 연료전지연구센터

\*: [hyha@kist.re.kr](mailto:hyha@kist.re.kr)

### 1. 서론

직접메탄올 연료전지(DMFC)는 메탄올을 연료로 사용하며 또한 단위 부피당 에너지, 단위 무게당 에너지가 높기 때문에 여러 응용 분야에 대해서 큰 매력을 가지고 있다. 특히 수소에 비해서 장치가 간단해지는 장점이 있어서 휴대용 전원으로로서 가능성이 큰 것으로 알려져 있다. [1-2] 그러나 DMFC를 상용화하기 위해서는 해결해야 될 문제점이 있다. 첫째는 메탄올 산화용 연료극 촉매의 개발이며[3] 둘째는 메탄올 투과도 저감을 위한 고분자 전해질 개발이다.[4-5] 현재 가장 넓게 사용되고 있는 Nafion 전해질은 뛰어난 특성으로 인해서 PEMFC에 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 뛰어난 특성에도 불구하고 Nafion 전해질을 DMFC에 사용했을 때 연료극에서 공기극으로의 메탄올 투과가 발생한다고 알려져 있다.[4-5] 이러한 메탄올 투과는 연소반응을 통해서 공기극에서의 혼합전위를 발생시키게 되고 또한 연료 손실을 가져오는 원인이 된다. Kauranen and Skou는 메탄올 permeability 측정 방법을 고안하여 온도 증가에 따라서 메탄올 permeability가 증가한다고 발표하였다.[6] Surampudi와 Narayanan도 온도가 증가함에 따라서 메탄올 투과 속도가 증가한다고 보고하였다.[7] Jung은 가스-크로마토그래피를 통하여 전해질 두께에 따른 메탄올 permeation rate를 측정하였다. 또한 Jung은 메탄올 농도가 증가함에 따라서 개방회로전압(OCV)가 감소한다는 것을 관찰하였다.[8]

본 연구에서는 수동/공기호흡형(Passive/Air breathing) DMFC에서 메탄올 투과에 따른 영향을 살펴보고, 또한 초기성능 향상을 위한 활성화방법에 대한 연구결과를 제시하고자 한다.

### 2. 실험 방법

연료극 촉매로는 백금-루테튬(Pt-Ru black) 합금분말을 공기극 촉매로는 백금(Pt black) 분말을 사용하였다. 또한 촉매와 이오노머를 이소프로필알콜에 넣어 초음파 교반기에서 잘 혼합하여 촉매잉크로 만든 후 탄소종이 또는 탄소천에 골고루 뿌려 촉매층을 형성시킨다. 이때 사용되는 이오노머의 양은 연료극 촉매 질량의 15%, 공기극 촉매질량의 10%를 사용하였다. 또한 20wt.% 테플론으로 처리된 탄소천(Carbon cloth 'A')을 촉매층의 지지체로 사용하였다. 촉매층을 형성하기에 앞서 탄소분말(Carbot, Vulcan XC-72R)과 테플론 에멀전 그리고 글리세롤을 혼합한 슬러리를 스크린프린팅법으로 탄소종이와 탄소천에 도포하여 얇은 기체

확산층을 형성시켰다.

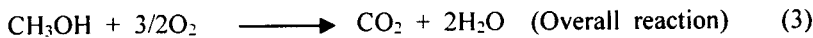
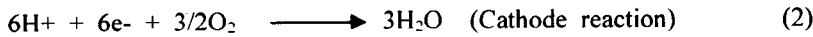
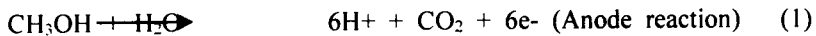
DMFC의 전해질은 나피온 115(Du-Pont)를 사용하였다. 전해질 표면의 양쪽에 애노드와 캐소드를 놓고 일정시간 동안 고온 압착시켜 전해질-전극 어셈블리(MEA)를 제조한 후 MEA를 전지틀에 장착하여 테스트를 하였다.

그림 1은 전지틀의 구조를 나타낸 것이다. (a)의 그림은 연료극 판의 구조를 나타낸 것으로서 메탄올을 저장고에 담아서 고정형태로 메탄올이 공급되게 하였으며 전극과 메탄올이 만나는 곳에 온도계를 놓고 전류가 흐르지 않는 상태에서 시간에 따른 온도 변화를 관찰하였다. (b)의 그림은 공기극 판의 구조를 나타낸 것으로서 이곳의 구멍을 통하여 자연적으로 산소가 공급되게 하였다. 모든 실험 조건은 상온 상압 상태에서 실행하였으며 농도에 상관없이 초기에 공급되는 메탄올은 상온을 유지하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### (1) DMFC 전기화학 반응

연료전지에서의 전기화학반응은 다음식과 같이 진행되며, 애노드에서는 흡열반응이, 그리고 캐소드에서는 발열반응이 일어나게 된다. 그러나, 전기화학반응이 개입되지 않은 상태에서는 메탄올에 대한 산화반응은 식(3)에서와 같이, 반응열  $\Delta H_f$  는  $-725.51 \text{ kJ/mol}$ 가 된다.



$$\Delta H_f = -725.51 \text{ kJ/mol}, \Delta G_f = -702.37 \text{ kJ/(molK)}, 25^\circ\text{C}, \Delta E = 1.18\text{V}$$

#### (2) 공기극에서의 메탄올 연소 반응

연료극에서 공기극으로의 메탄올 투과는 그림 2에서와 같이 공기극에서 (b)식의 전기화학 반응뿐만 아니라 (c)식의 메탄올 연소반응도 동시에 발생하게 되어 셀 전압의 감소뿐만 아니라 연료 손실을 가져오게 된다. 그림 3은 전류가 흐르지 않는 상태에서 메탄올 농도를 다르게 하여 시간의 변화에 따른 셀 전압(OCV)의 변화를 나타낸 것이다. 메탄올 농도의 증가는 셀 전압을 감소시키게 되는데 이는 능동형 시스템의 결과와 일치하는 것으로서 이러한 원인은 연료극에서 공기극으로 넘어간 메탄올이 전기화학반응이 아닌 산화 화학반응을 일으켜서 공기극의 과전압을 증가시켰기 때문이다.

그림 4는 메탄올 농도를 다르게 하였을 때 시간의 변화에 따른 DMFC의 온도변화를 나타낸 것이다. 본 실험에 사용한 메탄올은 상온에서 공급하였다. 메탄올 농도의 증가는 셀 온도를 증가시켰으며 3M의 메탄올에서는 DMFC의 온도가  $40^\circ\text{C}$ 를 넘는 것을 확인하였다. 특히 6M의 메탄올을 사용하였을 경우 30분이 지난 후 DMFC의 온도가  $60^\circ\text{C}$ 까지 증가하였다. 이러한 온도 증가의 원인은 앞선 그림 3의 실험 결과와 같이 연료극에서 나피온을 통해 투과된

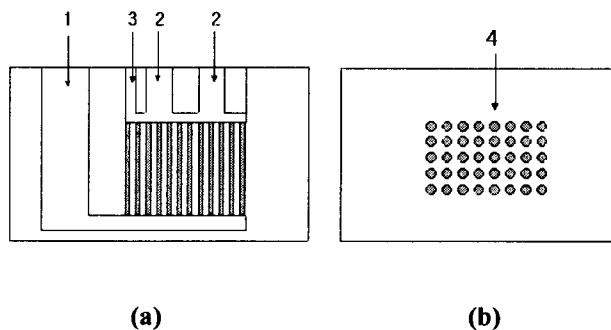
메탄올이 공기극 촉매층에서 연소되는 것으로써 열역학적으로 메탄올과 산소의 화학 반응은 (c)식에서 같이 자발적 반응이며 발열 반응이다. 따라서 공기극에서 이산화탄소와 물을 생성하고 동시에 열을 발생하게 되는 것이다. 이렇듯 메탄올의 연소반응에 의해서 발생된 열은 DMFC의 온도를 증가시키는 원인으로 작용하게 된다. 또한 메탄올 농도의 증가에 비례한 DMFC 온도 상승의 원인은 메탄올 농도가 높아질수록 연료극에서 공기극으로 넘어가는 메탄올 양이 증가하기 때문이다. 또한 시간이 지남에 따라 DMFC 온도가 감소하는 것은 공기극으로 투과되는 메탄올이 시간이 지남에 따라서 감소하는 수동형 연료공급 조건이기 때문이다.

#### 4. 결론

능동형 조건과 마찬가지로 수동형 조건에서도 메탄올 투과로 인해서 전압이 낮아지는 결과가 나타났다. 또한 전류가 흐르지 않는 상태에서 공기극으로 투과된 메탄올이 산소와 연소반응을 일으켜서 이산화탄소와 물, 열이 생성되게 된다. 실험 결과 메탄올의 농도에 비례해서 DMFC의 온도는 올라가고 전압은 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서, DMFC가 상용화되기 위해서는 메탄올 투과도가 낮은 고성능 전해질막의 개발이 요구된다.

#### 참고 문헌

1. C. K. Dyer, J. Power Sources 106 (2002) 31
2. Jaesung Han and Eun-Sung Park, J. Power Sources 112 (2002) 477
3. Ermete Antolini, Materials Chemistry and Physics 78 (2003) 563
4. Zhi-Gang Shao, Xin Wang and I. -Ming Hsing, Journal of Membrane Science 210 (2002) 147
5. S. R. Yoon, G. H. Hwang, W. I. Cho, I. -H. Oh, S. -A. Hong and H. Y. Ha, J. Power Sources 106 (2002) 215
6. P.S. Kauranen, E. Skou, J. Appl. Electrochem. 26 (1996) 909
7. S. Surampudi, S. R. Narayanan, E. Vamos, H. Frank and G. HalpertA. LaConti and J. KosekG. K. Surya Prakash and G. A. Olah, J. Power Sources 47 (1994) 377
8. D. H. Jung, C. H. Lee, C. S. Kim, D. R. Shin, J. Power Sources 71 (1998) 169



1. MeOH reservoir 2.CO<sub>2</sub> removal hole 3. Temperature measuring hole 4. Air breathing hole  
 Fig. 1. Schematic diagram of the DMFC unit cell (a) Anode plate (b) Cathode plate

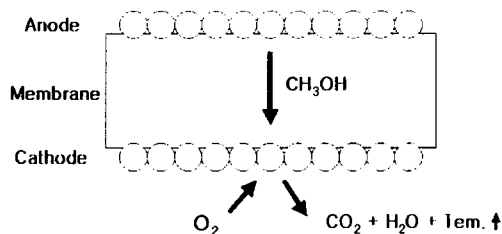


Fig. 2. A diagram of oxidation-reaction of MeOH at cathode

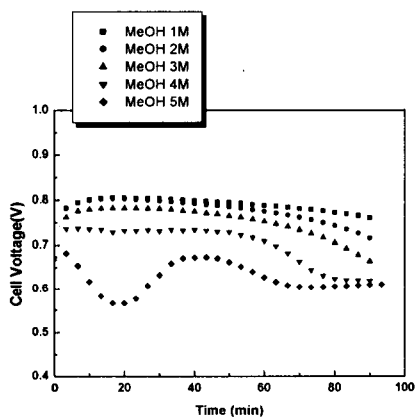


Fig. 3. Time vs. OCV at various MeOH concentrations

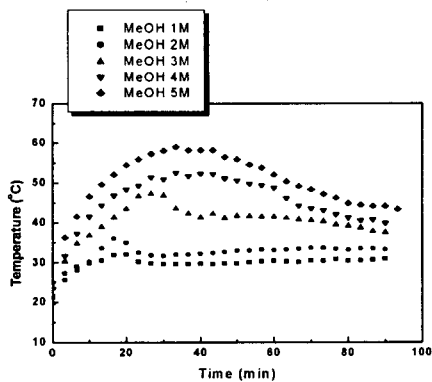


Fig. 4. Time vs. Temperature at various MeOH concentrations