

실리콘으로 제작된 소형 연료 전지에서 가습 조건의 최적화

권오중 · 원호연[†] · 김재정*

서울시 관악구 신림동 서울대학교 화학생물공학부,
에너지 변환 · 저장 연구 센터, [†]한화석유화학 중앙연구소

(2007년 3월 12일 접수 : 2007년 4월 16일 채택)

Humidification Optimization in Silicon-based Miniaturized Fuel Cell

Oh Joong Kwon, Ho Youn Won[†], and Jae Jeong Kim*

Research Center for Energy Conversion and Storage, School of Chemical and Biological Engineering,
Seoul National University, Shillim-dong, Kwanak-gu, Seoul

[†]Research & Development Center Hanwha Chemical Corporation

(Received March 21, 2007 : Accepted April 16, 2007)

초 록

연료 전지의 소형화를 위하여 흑연(graphite)을 기본으로 하는 분리판을 실리콘분리판으로 대체하였으며, 실리콘 분리판과 active area가 4 cm²인 MEA (membrane electrode assembly)와 결합하여 단위 전지를 제작하였다. 단위 전지에 공급되는 수소와 산소의 공급량은 고정하고 가습기의 구동 온도만을 변화시키면서 단위 전지의 성능을 확인하고 최적의 가습 조건을 결정하였다. 또한 가습 조건이 실리콘으로 제작된 연료 전지 스택에 미치는 영향을 알아보기 위하여 실리콘 분리판과 2개의 MEA로 이루어진 스택을 제작하여 가습 조건의 영향을 알아보고 실리콘 분리판으로 제작된 연료 전지 스택의 문제점 및 특징을 알아보았다.

Abstract : Single fuel cell was fabricated with a MEA (membrane electrode assembly) that had a 4 cm² active area and with silicon bipolar plates those were introduced to miniaturize the fuel cell by replacing heavy weight graphite plates. Optimum humidification condition for the single cell was selected based on performance results obtained varying humidifier temperature at a fixed feed rate of hydrogen and oxygen. Furthermore, to study the effect of humidification condition on the performance of a fuel cell stack, the fuel cell stack consisting of two MEAs and silicon bipolar plates was studied, then problems and characteristics of silicon-based fuel cell stack were examined.

Keywords : PEMFC, Silicon bipolar plate, Humidification effect, Optimum condition, Fuel cell stack.

1. 서 론

연료 전지에 대한 연구가 활발히 이루어지는 건 사회적인 새로운 에너지 시스템에 대한 요구 때문이다. 현재 우리 사회의 근간을 이루고 있는 화석 연료 에너지 시스템은 그 자원의 유한함에 의하여 시한부 선고를 받은 상태이다. 그리고 좀 더 좋은 환경에 대한 사람들의 욕구는 깨끗한 에너지를 추구하게 되었다. 이러한 배경을 바탕으로 깨끗한 에너지원일 뿐만 아니라 그 자원이 풍부한 연료 전지가 주목을 받고 있다.

연료 전지의 여러 활용 분야에서 현실성이 큰 분야 중 하나가 휴대용 전자 기기 전원으로의 활용이다. 휴대용 전자 기기의 발전과 더불어 현재까지 그 전원으로 사용되어왔던 리튬이차전지는 에너지 밀도 면에서 그 한계에 봉착했다. 이에 대한 대책으로 제시된 것이 에너지 밀도가 높고 충전이 간편한 직접 메

탄올 연료 전지 (DMFC, direct methanol fuel cell)와 고분자 전해질 막 연료 전지 (PEMFC, polymer electrolyte membrane fuel cell)이다. 두 연료 전지의 장점은 타 연료 전지와 다르게 상온에서 구동이 가능하며 그 시스템의 간단함에 있다.¹⁾

DMFC와 PEMFC를 소형화하는데 있어서 가장 큰 문제점은 큰 부피와 무게를 차지하는 흑연 분리판 (graphite bipolar plate)에 있다. 흑연 분리판의 경우 연료 전지 전체 무게의 90% 정도를 차지한다.²⁾ 이러한 문제를 해결하고 연료 전지를 소형화하기 위하여 다양한 그룹들이 흑연 분리판을 대체하는 연구를 진행시켰으며, 그 대표적인 예가 PDMS (polydimethylsiloxane), 스테인레스스틸 (stainless steel), 실리콘 등을 이용하여 분리판을 제작함으로써 연료 전지를 소형화 하는 것이다.³⁻⁷⁾ 그러나 이러한 연구들은 그 개념을 확인하는 정도에 머무르고 있으며 구동 조건에 대한 다양한 연구는 이루어지고 있지 않다.

그래서 본 연구에서는 실리콘과 일반적인 MEA (membrane electrode assembly)를 이용하여 소형화 된 단위 전지를 제작한

*E-mail: jjkimm@snu.ac.kr

후 가습 조건을 변화시키면서 그 성능 변화를 관찰하였다. 그리고 이러한 결과를 바탕으로 간단한 연료 전지 스택 형태인 2개의 MEA로 이루어진 스택에서 가습의 효과에 대한 영향을 알아보고 실리콘 분리판으로 제작된 스택에서의 문제점과 특징에 대하여 알아보았다.

2. 실험

2.1 실리콘 분리판의 제작

실리콘 분리판은 실리콘 결정이 (110)인 실리콘 웨이퍼를 이용하여 습식 식각 방법으로 제작되었다. 실리콘 웨이퍼의 (111)면을 유로의 벽이 되는 방향으로하여 노광 과정을 거쳐 유로 모양을 웨이퍼 위에 전사한 후, BOE (buffered oxide etchant)를 이용하여 SiO₂를 제거하였다. 식각된 SiO₂를 마스크로 하고 80°C에서 30 wt% KOH 용액으로 습식 식각을 두 시간 진행하여 깊이가 240 μm, 폭이 800 μm인 직사각형 모양의 유로를 형성하였다.

습식 식각으로 유로를 형성한 후 실리콘 분리판의 강도를 높여 주기 위하여 양극 접합 (anodic bonding)을 이용하여 파이렉스(Pyrex™)를 유로가 형성된 반대면에 접합시켰다.⁸⁾ 그 결과 분리판의 기계적 특성중에 하나인 굴곡강도 (flexural strength)가 56.5 MPa로 흑연 분리판에 요구되는 조건을 만족시킴을 알 수 있었다.⁹⁾

실리콘 분리판에 전기 전도도를 부여하기 위하여 Au를 실리콘 유로 위에 DC magnetron sputtering을 통하여 증착시켰다. Au와 실리콘의 접착력을 증가시키기 위하여 20 nm의 Ta를 adhesion layer로써 두 물질 사이에 증착 시킨 후 550 nm의 Au를 집전체 (current collector)로 증착하였다. 이렇게 증착된 Au는 2.58 × 10⁵ S/cm의 전기 전도도를 보여주었다.

2.2 어셈블리

단위 전지는 실리콘 분리판과 hot pressing 방법으로 제작된 MEA로 구성하였다. MEA의 GDL (gas diffusion layer)로는 carbon paper (Toray TGPH-090, 260 μm), anode catalyst는 0.375 mg/cm²의 PtRu/C(HISPEC 5000, from Johnson Matthey), cathode catalyst는 0.4 mg/cm²의 Pt/C(C1-40, E-TEK)를 사용하여 구성하였다. 촉매는 spray coating 방법으로 GDL위에 코팅되었으며 촉매 층위에 0.3 mg/cm²의 Nafion을 담지시켰다. 촉매층은 hot pressing 방법을 통하여 Nafion 112 (EW 1100, Dupont)와 접합되었다. 이러한 방법으로 제작된 실리콘 단위 전지의 활성 면적 (active area)은 4 cm²이었다.

두 개의 MEA를 이용한 실리콘 연료 전지 스택은 Fig. 1과 같이 제작되었다. 중앙 실리콘 분리판은 파이렉스의 양쪽에 유로가 형성된 실리콘을 양극 접합법으로 접합시킨 후 그 표면 전체에 Au를 증착하여 전자가 anode에서 cathode로 흐르도록 하였다. 실리콘 연료 전지 스택 제작에 사용된 MEA 또한 단위 전지에 사용된 MEA와 같이 PtRu/C anode catalyst, Pt/C cathode catalyst 그리고 Nafion™ 112 membrane으로 구성되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 실리콘 단위 전지

실리콘 단위 전지에 있어서 분리판과 MEA와의 접촉 저항에 의한 성능 변화를 알아보고, 분리판으로 단위 전지를 제작하는데 있어서 최적의 compression pressure를 알아보기 위하여

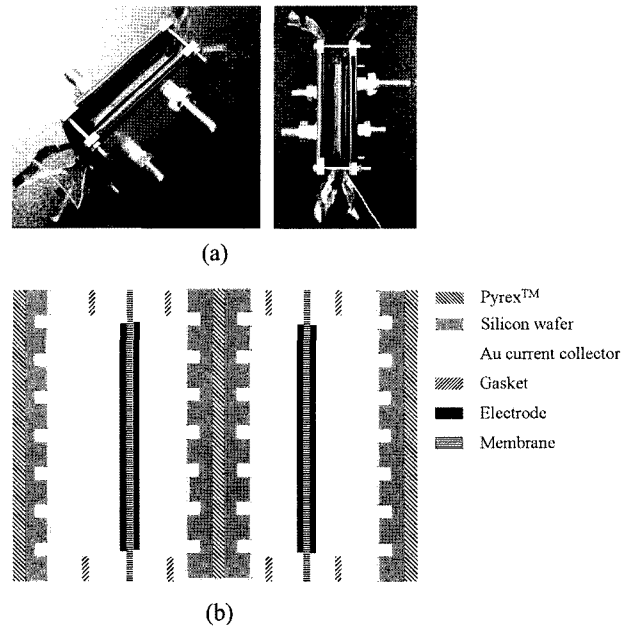


Fig. 1. Assembly of the fuel cell stack consisting of two MEAs. (a) Photo images and (b) a schematic diagram.

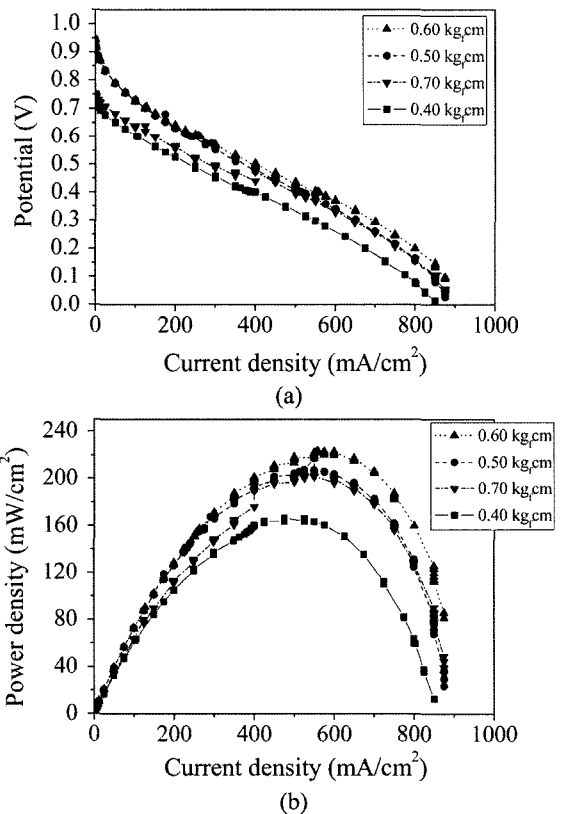


Fig. 2. Compression pressure (expressed by torque) effect. (a) I/V curve and (b) L/P curve. Feed rates of pure H₂ and O₂ were 30 ccm and the performance was analyzed at ambient condition.

compression pressure를 변화시키면서 성능을 분석하여 보았다. compression pressure는 연료 전지를 체결하기 위하여 사용되는

나사를 조이기 위한 torque를 변화시킴으로써 조절되었다. 실험 중 기습은 하지 않았으며 유로의 폭은 800 μm 이었고 gasket으로는 204 μm 의 실리콘 gasket을 사용하였다. 실험 범위내의 compression pressure에서 가스의 누출이 발생하지 않는 것을 확인하였다. 30 ccm의 수소와 산소를 이용하여 상온, 상압에서 측정한 실험 결과는 Fig. 2와 같았고, OCV (open circuit voltage), 0.6 V에서의 power density 및 maximum power density는 table 1에 정리하였다. 결과에서 볼 수 있듯이 0.40 $\text{kg}_f \text{ cm}$ 에서 0.60 $\text{kg}_f \text{ cm}$ 까지 그 성능이 증가하여 0.60 $\text{kg}_f \text{ cm}$ 에서 가장 좋은 성능을 보이고 0.70 $\text{kg}_f \text{ cm}$ 에서는 성능이 다시 감소하는 것을 확인하였다. 이는 0.60 $\text{kg}_f \text{ cm}$ 까지는 compression pressure의 증가에 의한 접촉 저항의 감소로 성능이 좋아지다가 더 높은 compression pressure에서는 GDL이 압력에 눌려서 유로 단면적이 줄어들고, 동시에 GDL의 pore가 붕괴되어 porosity가 감소하여 성능 감소가 나타나는 것이라 생각된다. 본 실험을 통하여 실리콘 분리판으로 제작된 연료 전지의 compression pressure는 0.60 $\text{kg}_f \text{ cm}$ 로 도출하였고 이 값을 실리콘 연료 전지를 제작하는데 적용하였다.

실리콘으로 제작된 단위 연료 전지에 있어서 기습의 효과를 알아보기 위하여 기습기의 온도를 변화키면서 그 성능을 알아보았다. 본 연구를 위하여 Nafion 112 membrane을 사용하였으며, anode catalyst로는 0.375 mg/cm^2 PtRu/C 촉매, cathode

catalyst로는 0.4 mg/cm^2 Pt/C 촉매를 사용하였다. 본 연구를 통하여 개발된 실리콘 연료 전지는 추후에 개발된 수소로 구동되는 것을 목적으로 하기에 CO 피독에 강한 PtRu/C를 anode catalyst로 사용하였다. 기습기의 온도에 따른 연료 전지의 성능에 대하여 알아보는 실험에서 수소와 산소의 공급량은 각각 30 ccm, 연료 전지의 온도는 65°C로 유지되었으며 그 결과는 Fig. 3과 table 2에 정리되어있다. 결과에서 볼 수 있는 것과 같이 연료 전지의 온도 보다 기습기의 온도가 10°C 높은 75°C에서 가장 좋은 성능을 보여주었으며 75°C 이후에는 약간 감소하는 결과를 나타내었다. 그리고 그래프에는 나타내지 않았지만 90°C가 넘는 온도에서는 성능이 급격히 떨어지는 결과를 나타내었다. 75°C, 0.6 V에서의 power density는 283 mW/cm^2 인데 이 값은 기습을 하지 않은 경우보다 약 1.5 배 높은 값을 나타내는 것이다. 기습을 실시할 경우 성능이 좋아지는 것은 일반적인 연료 전지에서도 나타나는 경향성으로 Fig. 3의 I/V 그래프의 기울기에서 볼 수 있는 것과 같이 Nafion membrane의 기습에 의하여 membrane의 저항이 감소하기 때문에 나타나는 경향성이다. 본 실험 결과 연료 전지를 65°C로 유지할 때 기습기의 온도가 연료 전지보다 10°C 높은 75°C를 기준으로 상대 습도가 100%에 해당하는 것으로 예상된다. 결과적으로 실리콘으로 제작된 본 소형 연료 전지를 구동하는 최적조건은 연료 전지의 온도가 65°C 일 때 기습기의 온도를 75°C로 유지하는 것이다.

Table 1. Compression Pressure Effect

Torque	OCV	0.6 V	Max. point
0.40 $\text{kg}_f \text{ cm}$	0.719 V	C : 106 mA/cm^2 P : 64 mW/cm^2	V : 0.350 V C : 475 mA/cm^2 P : 166 mW/cm^2
0.50 $\text{kg}_f \text{ cm}$	0.945 V	C : 243 mA/cm^2 P : 146 mW/cm^2	V : 0.395 V C : 525 mA/cm^2 P : 207 mW/cm^2
0.60 $\text{kg}_f \text{ cm}$	0.942 V	C : 263 mA/cm^2 P : 158 mW/cm^2	V : 0.401 V C : 558 mA/cm^2 P : 224 mW/cm^2
0.70 $\text{kg}_f \text{ cm}$	0.750 V	C : 150 mA/cm^2 P : 90 mW/cm^2	V : 0.385 V C : 525 mA/cm^2 P : 202 mW/cm^2

Table 2. Humidifier Temperature Effect

Humidifier T.	OCV	0.6 V	Max. point
Reference (without humidification)	0.817 V	C : 315 mA/cm^2 P : 189 mW/cm^2	V : 0.423 V C : 650 mA/cm^2 P : 275 mW/cm^2
65°C	0.940 V	C : 439 mA/cm^2 P : 263 mW/cm^2	V : 0.424 V C : 875 mA/cm^2 P : 371 mW/cm^2
70°C	0.927 V	C : 448 mA/cm^2 P : 269 mW/cm^2	V : 0.428 V C : 875 mA/cm^2 P : 375 mW/cm^2
75°C	0.933 V	C : 471 mA/cm^2 P : 283 mW/cm^2	V : 0.466 V C : 825 mA/cm^2 P : 384 mW/cm^2
80°C	0.934 V	C : 465 mA/cm^2 P : 279 mW/cm^2	V : 0.436 V C : 875 mA/cm^2 P : 382 mW/cm^2
85°C	0.931 V	C : 450 mA/cm^2 P : 270 mW/cm^2	V : 0.422 V C : 875 mA/cm^2 P : 369 mW/cm^2

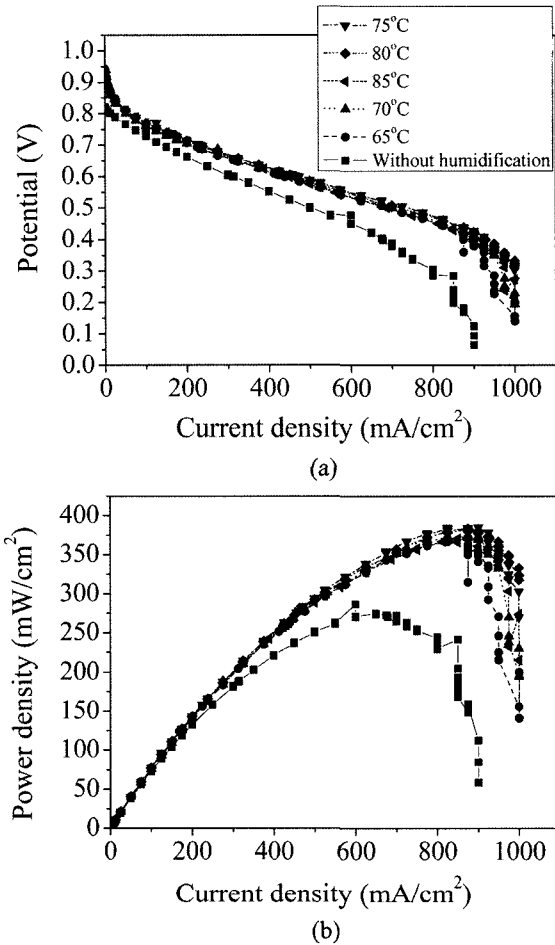


Fig. 3. Performance of the silicon single fuel cell according to humidifier temperature. (a) I/V curve and (b) I/P curve. Feed rates of pure H₂ and O₂ were 30 ccm and fuel cell temperature was 65°C.

3.2 실리콘 연료 전지 스택

실리콘으로 제작된 분리판의 적용 가능성을 알아보기 위하여 실리콘 분리판을 이용한 연료 전지 스택을 제작하고 가습의 효과를 알아보았다. 가장 단순한 형태의 스택으로 실험을 진행하기 위하여 2개의 MEA로 이루어진 스택을 제작하였다. MEA 사이에 들어가는 실리콘 분리판의 구조는 Fig. 1 (b)와 같다. 분리판의 강도를 강화하기 위하여 파이렉스를 중앙에 위치시키고 양면에 유로가 형성된 실리콘을 양극 접합으로 접합시켰다. 그리고 그 위에 Au를 집전체로 증착시켰다. 흑연 분리판의 경우 전류가 흑연 분리판을 통과하여 흐르는 반면 실리콘 분리판은 전류가 Au가 증착된 표면을 통하여 흐르게 된다. 그 결과 전체적인 저항이 증가되는 경향이 있는데, 흑연 분리판에 요구되는 저항이 0.01 Ω/cm² 인 반면 실리콘 분리판의 경우 0.1 Ω/cm²의 값을 보여줌으로써 흑연 분리판보다 10배 정도 높은 저항을 보이고 있음을 알 수 있다.¹⁰⁾

실험을 진행하는데 있어서 수소와 산소의 유량은 각각 60 ccm으로 유지하여 각각의 셀에 이론적으로 30 ccm의 수소와 산소가 분포되도록 하였다. 스택을 이용하여 가습하지 않은 경우와 가습한 경우의 결과는 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 가습한 경우 스택의 구동조건 1.2 V (각각의 셀의 구동 조건을 0.6 V라고 하였을 경우) 기준으로 1.7 W의 출력을 보

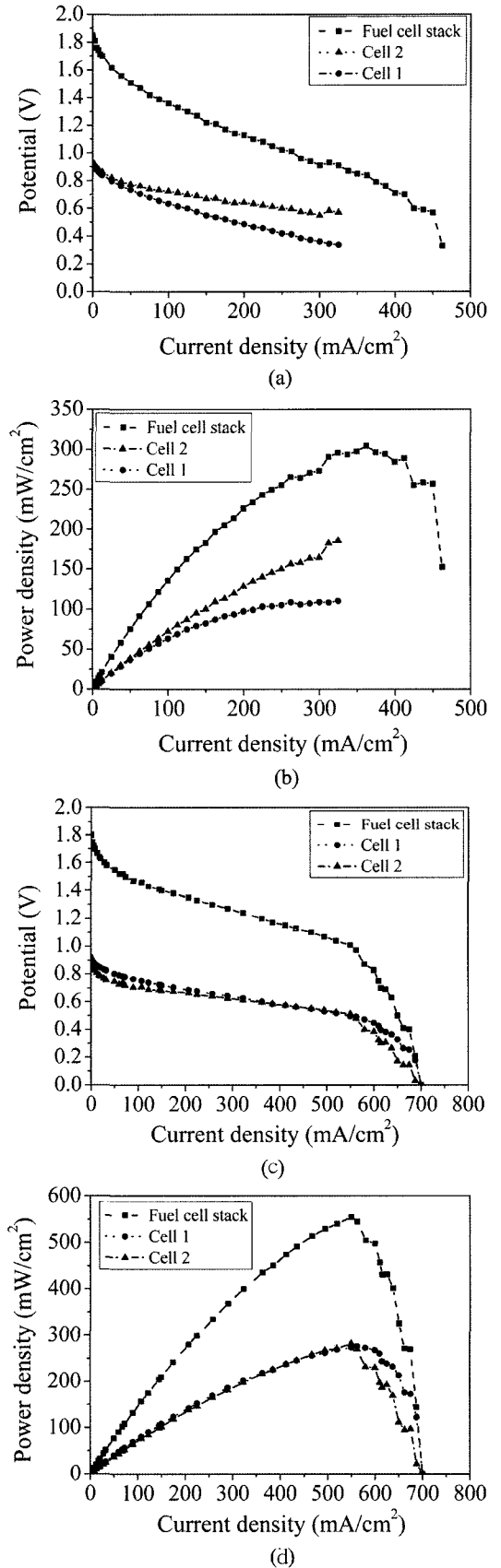


Fig. 4. (a) I/V curve and (b) I/P curve of the fuel cell stack without humidification and (c) I/V curve and (d) I/P curve of the fuel cell stack with humidification. Feed rates of pure H₂ and O₂ were 60 ccm.

Table 3. The Summary of the Performance of the Fuel Cell Stack Obtained Varying the Humidifier Temperature

	OCV	1.2 V (0.6 V for each single cell)	Max. point
65°C	1.8 V	C: 305 mA/cm ² P: 1.46 W (P: 183 mW/cm ² for single cell)	V: 0.92 V C: 475 mA/cm ² P: 1.75 W
75°C	1.8 V	C: 357.5 mA/cm ² P: 1.72 W (P: 214.5 mW/cm ² for single cell)	V: 1.03 V C: 510 mA/cm ² P: 2.1 W
85°C	1.78 V	C: 370 mA/cm ² P: 1.78 W (P: 222 mW/cm ² for single cell)	V: 1.03 V C: 515 mA/cm ² P: 2.12 W

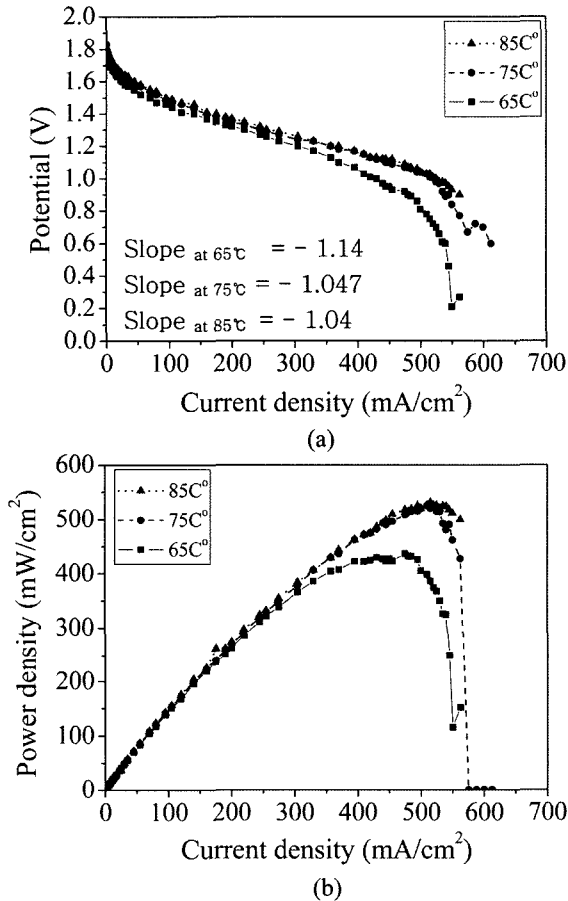


Fig. 5. (a) I/V curve and (b) I/P curve of the fuel cell stack obtained varying the humidifier temperature. Feed rates of pure H₂ and O₂ were 60 ccm and the temperature of the stack was maintained at 65°C.

여준 반면, 가습을 하지 않은 경우 스택 구동조건 1.2 V에서 0.77 W의 출력을 보이면서 가습을 한 경우 2.2 배 더 좋은 성능을 보여주었다. 최대 출력은 가습을 한 경우 1.04 V에서 2.1 W, 가습을 하지 않은 경우에는 0.81 V에서 1.2 W의 결과를 보여주었다. 가습을 실시한 경우 더 좋은 성능을 보여준 것은 스택을 이루는 두 개의 MEA가 가습에 의하여 균일한 성능을 유지하기 때문이라고 생각된다. 스택을 구동하면서 각각의 MEA의 성능 측정결과를 보면, Fig. 4 (c)와 (d)에서 볼 수 있듯이 가습의 한 경우에는 두 개의 MEA에 동일한 성능을 보이는 반면, 가습을 하지 않은 경우는 Fig. 4 (a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 1번 MEA가 낮은 성능을 보여주는 것을 알 수 있었다. 결

과적으로 가습을 하지 않은 경우 직렬 연결된 스택의 성능이 제일 저조한 성능을 보이는 MEA에 의하여 좌우되기 때문에 전체 성능이 낮아지는 것이다. 본 가습 실험에서 알 수 있듯이 가습을 실시할 경우, 가습은 membrane의 저항을 줄일 뿐만 아니라 스택을 이루는 MEA의 가습된 상태를 동일하게 유지시킴으로써 각각의 MEA가 동일한 성능을 갖도록 하여 전체 성능을 증가시키는 것을 알 수 있다.

다음으로는 가습기의 온도가 스택의 성능에 어떠한 영향을 끼치는지 알아보고 최적의 조건을 조사하였다. 수소와 산소의 공급량은 각각 60 ccm, 스택의 온도는 65°C로 고정하였다. 가습기의 온도를 65°C, 75°C, 85°C로 변화시키며 실험을 진행하였고 그 결과는 Fig. 5와 table 3에 나타내었다. 그래프에서 볼 수 있는 것과 같이 스택의 성능은 가습기의 온도가 증가할수록 향상되어 가습기의 온도가 85°C일 때 가장 좋은 성능을 보였으나 75°C와 거의 차이가 없는 것으로 보아 75°C를 기준으로 거의 100% 가습이 되었을 것이라 예상할 수 있다. 그러므로 스택의 구동에 있어서도 스택의 온도가 65°C일 때 최적의 조건은 가습기의 온도가 스택보다 10°C 정도 높은 75°C라고 생각된다. 이와 같이 실험 범위 내에서 가습의 온도가 높아질수록 스택의 성능이 좋아지는 것은 Fig. 5의 I/V curve 경사도에서 볼 수 있듯이 가습에 의하여 membrane의 저항이 감소하였기 때문이다.

4. 결 론

본 연구에서는 실리콘 위에 유료를 형성하고 Au를 증착시켜 흑연 분리판을 대체 할 수 있는 실리콘 분리판을 만들어 단위 전지와 스택을 제작하여 가습 조건이 성능에 미치는 영향을 알아보았다. 우선 단위 전지를 제작하는데 있어서는 compression pressure를 변화시켜 최적의 조건이 0.6 kgf/cm²임을 확인하였고 이 압력을 이용하여 단위 전지를 제작하였다. 단위 전지의 온도를 65°C로 고정하였을 경우 가습기의 온도가 10°C 높은 75°C일 때 최고의 성능을 나타냄을 확인 할 수 있었다. 가습을 실시할 경우 membrane의 저항이 감소하기 때문에 더 좋은 성능을 나타낸다고 생각된다.

스택에 있어서 가습의 영향을 알아보기 위하여 실리콘 분리판과 2개의 MEA로 구성된 스택을 이용하여 가습의 영향을 알아보았다. 가습을 실시할 경우 가습을 하지 않은 경우보다 약 2.2 배 좋은 성능을 보여주었는데, 이는 가습을 실시할 경우 스택을 이루는 각각의 membrane이 동일한 성능을 유지하기 때문이라고 생각된다. 가습의 온도 영향에서는 단위 전지에서와 마찬가지로 스택의 온도가 65°C로 유지될 경우 가습기의 온도가 스택은 온도보다 10°C 높은 75°C에서 가장 좋은 성능을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 에너지 변환·저장 연구 센터(Research Center for Energy Conversion and Storage)를 통하여 지원되는 한국과학재단(KOSEF)의 연구비 및 서울 신재생 에너지 연구 컨소시엄 (Seoul Renewable Energy Consortium)의 지원을 받아 연구함.

참고문헌

1. L. James, and D. Andrew, "Fuel Cell System Explained", John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex (2002).
2. G. O. Mepsted and J. M. Moore, "Handbook of Fuel Cells" v 3, John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex (2003).
3. Y. Jingrang, C. Ping, M. Zhiqi, and Y. Baolian, "Fabrication of miniature silicon wafer fuel cells with improved performance", *J. Power Sources*, **124**, 40~46 (2003).
4. T. Pichouat, B. Gauthier-Menuel, and D. Hauden, "A new proton-conducting porous silicon membrane for small fuel cells", *Chem. Eng. J.* **101**, 107~111 (2004).
5. K-B. Min, S. Tanaka, and M. Esashi, IEEE 6th Int. Conf., Micro Electro. Mech. Sys., 379~382 (2003).
6. K. Shah, W. C. Shin, and R. S. Besser, "A PDMS micro proton exchange membrane fuel cell by conventional and non-conventional microfabrication techniques", *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **97**, 157 ~ 167 (2004).
7. J. S. Wainright, R. F. Savinell, C. C. Liu, and M. Litt, "Microfabricated fuel cells", *Electrochim. Acta.*, **48**, 2869~2877 (2003).
8. W. H. Ko, J. T. Sumint, and G. J. Yeh, "Micro-machining and micro-packaging for transducers" Elsevier (1985).
9. J. Huang, D. G. Baird, and J. E. McGrath, "Development of fuel cell bipolar plates from graphite filled wet-lay thermoplastic composite materials" *J. Power Sources*, **150**, 110~119 (2005).
10. R. P. O'Hayer, S-W Cha, W. Colella, and F. B. Prinz, "Fuel Cell Fundamentals" John Wiley & Sons, New York (2006).