

< 논문 >

단위 셀간 성능편차 및 접속전압 강하 최소화를 위한 극소형 직접메탄올 연료전지 스택의 설계 및 제작

서영호* · 조영호†

(2006년 11월 28일 접수, 2007년 8월 17일 심사완료)

MEMS-based Direct Methanol Fuel Cells and Their Stacks for the Reduction of Cell-to-Cell Deviation and Interconnection Voltage Drop

Young Ho Seo and Young-Ho Cho

Key Words : Fuel Cell, Stack(연료전지스택), Cell-to-Cell Deviation(단위셀 편차), Interconnection Voltage Drop(접속전압강하)

Abstract

We present a MEMS-based portable Direct Methanol Fuel Cell (micro-DMFC), featured by a platinum sputtered microcolumn electrode and a built-in fuel chamber containing a limited amount of methanol fuel. Also presented is a micro-DMFC stack structure having a common electrolyte sandwiched by the microcolumn electrodes. The single cells with ME16 and PE16 electrodes show the maximum power densities of $31.04 \pm 0.29 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ and $9.75 \pm 0.29 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, respectively; thus indicating the microcolumn electrode (ME16) generates the power density (3.2 times) higher than the planar electrode (PE16). The single cell tests of ME16 and ME4 electrodes (Fig.8) show the maximum power of $31.04 \pm 0.29 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, and $25.23 \pm 2.7 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, respectively; thus demonstrating the increased window frame reduces the normalized standard power deviation (standard deviation over the average power). The normalized deviation of 0.11 in ME4 cell has been reduced to 0.01 in ME16 cell due to the increased window frames. The maximum power density of 4-cell stack is 15.7 times higher than that of the single cell. 4-cell stack produces the power capacity of 20.3mWh/g during 980min operation at the voltage of 450mV with the load resistance of 800Ω .

1. 서론

지난 연구⁽¹⁾를 통해 휴대용 극소형 직접메탄올 연료전지의 전력밀도 향상을 위해 백금촉매가 증착된 미소돌기 전극에 일정량의 연료를 내장시킨 휴대용 극소형 직접메탄올 연료전지를 설계, 제작, 시험하였으며, 미소돌기 전극을 사용한 극소형 직접메탄올 연료전지의 경우 평면전극을 사용한 연료전지에 비해 약 7 배정도 향상된 $43.26 \pm 30.16 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 의 평균전력밀도를 보였으나, 단위 셀 간의 전력 밀도에 있어서 큰 편차를 보였다.

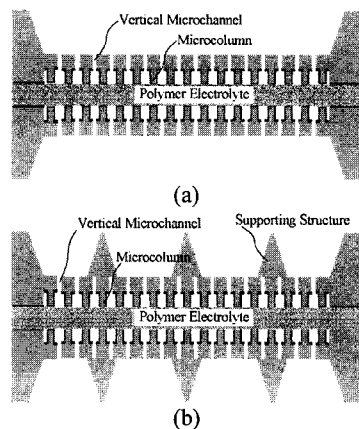


Fig. 1 Comparison of the microcolumn electrodes of DMFC: (a) the previous microcolumn electrode⁽¹⁾, (b) the present reinforced microcolumn electrode

† 책임저자, 회원, 한국과학기술원 디지털나노구동연구단
E-mail : nanosys@kaist.ac.kr
TEL : (042)869-8691 FAX : (042)869-8690

* 현주소: 강원대학교 기계·메카트로닉스공학부

단위 셀간의 전력밀도의 편차는 주로 전극과 고분자 전해질의 접합공정에서 발생하는 접합의 불균일에 의해 발생된다. 또한, 0.5~0.8V의 전압을 출력하는 단위 연료전지를 직렬로 연결하여 스택⁽²⁾을 구성할 경우, 단위 셀간의 연결부의 접합물질 저항에 의한 전압강하⁽¹⁻³⁾가 기술적인 문제점으로 대두되고 있다. 이에 본 연구에서는 단위 셀간 성능편차와 접촉전압 강하를 최소화를 위해서 개선된 형태의 직접메탄을 연료전지의 구조와 새로운 직렬연결 스택의 구조를 제안하고 그 특성을 실험적으로 평가하였다. Figure 1(a)는 선행연구에서 제안된 구조의 단면도를 나타내며, Fig. 1(b)는 접합의 균일도를 확보하기 위해 본 연구에서 제안된 구조의 단면도를 나타내는 그림이다.

2. 시편 설계

본 연구에서는 제안한 미소돌기전극의 효과와 전극의 강성을 증가시키기 위해 제안된 프레임의 영향을 확인하기 위하여 Fig. 2와 같이 3가지 서로 다른 시험 시편을 설계하였다. 서로 다른 3가지 시험 시편은 미소돌기전극에 연료 챔버가 프레임에 의해 16개의 창으로 분리된 ME16 전극을 기준으로 미소돌기의 유무, 프레임의 수를 각각 변화시켜, ME4 그리고 PE16 전극을 설계하였다. 제안된 직접메탄을 연료전지는 다음과 같이 크게 2개의 큰 특징을 가지고 있다. 첫째, 1개의 연료챔버를 가진 미소돌기전극[ME1, Fig. 1(a)]의 뒷면에 추가적인 프레임(지지구조)을 제작하여 전극의 강성을 증가시켜 전극과 고분자 전해질의 접합면에 균일한 접합하중이 가해지도록 하여 단위 셀간 성능편차를 줄였다.

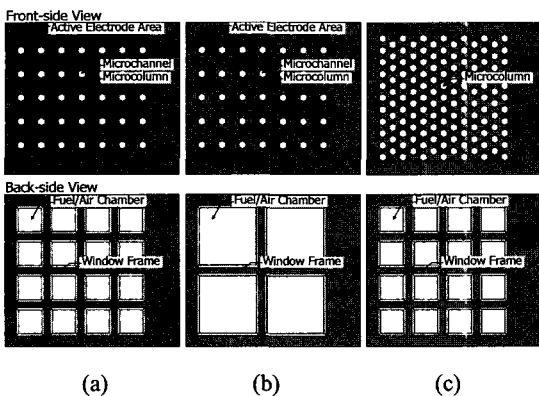


Fig. 2 Types of microcolumn electrodes of DMFC: (a) ME16 electrode; (b) ME4 electrode; (c) PE16 electrode

Table 1 Dimension of DMFC using the electrodes of Fig. 2

Electrode type of Fig.2	ME16	ME4	PE16
Total cell size [mm ²]	12×14×1.2	12×14×1.2	12×14×1.2
Electrode size [mm ²]	10×10	10×10	10×10
Fuel chamber size [mm ³] × number (volume)	2.5×2.5×0.39×16ea (39μl)	5.1×5.1×0.39×4ea (40.5μl)	2.5×2.5×0.39×16ea (39μl)
Inter-column spacing [μm]	100±1.0	100±1.0	none
Height of microcolumn [μm]	102±0.5	102±0.5	none
Depth of microchannel [μm]	60±0.5	60±0.5	162±0.5
Thickness of Nafion™ [μm]	178	178	178

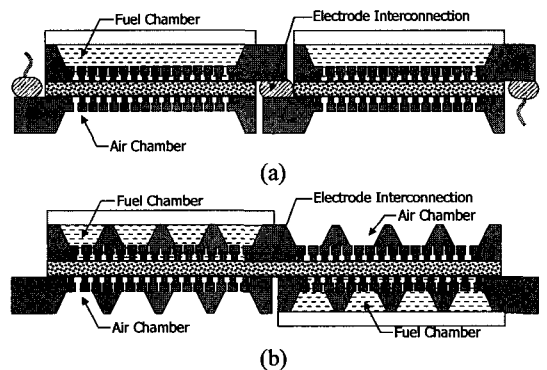


Fig. 3 Cross-sectional view of 2-cell stacks: (a) the previous stack⁽¹⁾; (b) the present stack

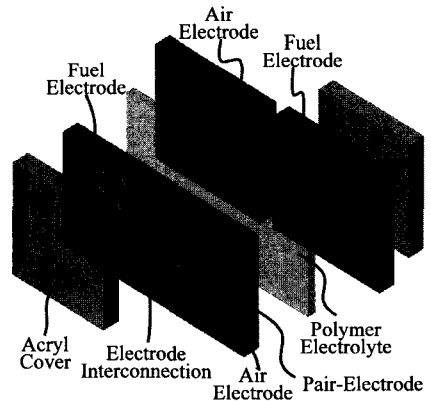


Fig. 4 Perspective view of the 2-cell stack structure, where the polymer electrolyte is sandwiched by the electrode plates and the fuel chambers are located in skew-symmetric positions w.r.t. the electrode plane

둘째, 접촉전압 강하를 최소화하기 위해서 전극쌍 (pair-electrode)을 이용한 엇갈린 대칭형 스택구조 (Fig. 3 and Fig. 4)를 고안하였다.

실험연구에서는 Table 1 과 같이 서로 다른 전극을 가지는 3 종류의 단위연료전지를 제작하였다. 3 가지 전극은 모두 10mm×10mm 의 동일한 투영 전극면적을 가지고 있으며, 4 창(window) 미소돌기전극(ME4), 16 창 미소돌기 전극(ME16), 그리고 16 창 평면전극 (PE16)을 고려하였다. 스택[Fig. 3(b)]의 경우 2-셀과 4-셀 스택을 제작하였으며, 이는 고분자 전해질을 공통으로 사용하고 ME16 전극쌍을 이용하여 고분자 전해질을 중심으로 연료챔버가 상하교대로 배치되는 구조로 설계되었다.

3. 제작공정

설계된 극소형 직접메탄올연료전지(DMFC)는 Fig. 5 에서 보듯이 3 장의 마스크를 이용하여 제작되었다. 525±25µm 두께의 p형 실리콘을 전극으로 사용하였으며, 2 단 실리콘 건식 식각공정을 이용하여 미소돌기와 미소채널을 동시에 형성하였다. 미소돌기는 Fig. 5-C에서 보듯이 각각 한 번의 길이가 22±0.5µm이고 높이가 102±0.5µm인 육각기둥과 깊이가 60±0.5µm인 육각채널로 제작되었다. 미소채널의 경우 2 단 실리콘 건식 식각공정에 두 번 노출되어 설계된 치수보다 6±0.5µm 넓은 크기로 제작되었다. 연료챔버를 형성함과 동시에 미소채널과 연료챔버를 연결하기 위하여 1.5µm 두께의 열산화막을 에칭보호층(mask layer)으로 사용하여 KOH 에칭공정을 수행하였다.

축매로 사용될 Pt를 200Å 두께의 Cr을 접착향상층(adhesion layer)으로 사용하여 2000Å 두께로 미소돌기 위에 증착하였다 (Fig. 5-E).

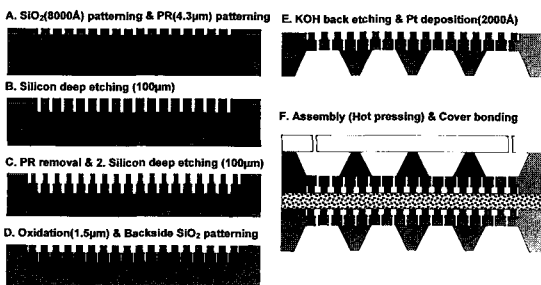
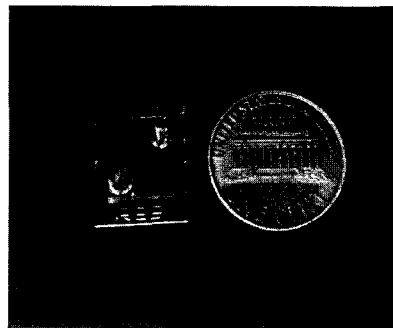
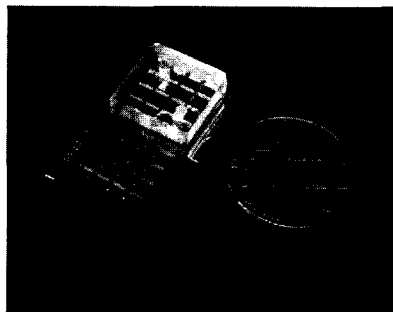


Fig. 5 Fabrication process of the single DMFC

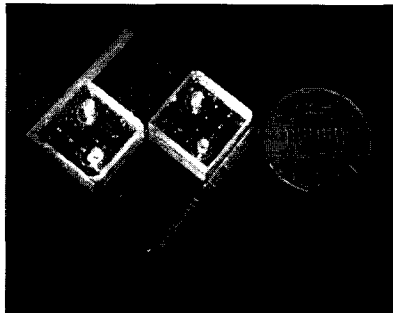
양극과 음극사이에 고분자 전해질을 두고 130°C, 7bar 에서 30 분간 열압착하여 극소형 DMFC 를 제작하였다. 마지막으로 아크릴을 50µm 두께의 3M®8141 접착제를 이용하여 연료챔버의 뚜껑을 형성하였다. Figure 6 은 제작된 극소형 DMFC 와 2-셀 및 4-셀 스택 사진을 각각 나타내고 있다. 메탄올 연료를 주사기 펌프(syringe pump)와 진공챔버를 이용하여 주입하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 6 Fabricated DMFC and stacks using ME16 electrodes: (a) single DMFC; (b) 2-cell stack; (c) 4-cell stack

Table 2 Experimental conditions of the fabricated single DMFC and stacks test

DMFC (electrode)	Test ID	Experimental conditions		
		Temp.[°C]	Fuel flow [$\mu\text{l}/\text{min}$]	Load resistor
Single cell (ME16)	A1	Room (20)	0	1 Ω ~10M Ω
			2	
			5	
	A2	80	40	1 Ω ~10M Ω
			60	
80				
A3	Room (20)	0	800 Ω	
A4		5		
2 & 4-cell stack (ME16)	2A1	Room (20)	0	1 Ω ~10M Ω
	4A1			1 Ω ~10M Ω
	4A2			800 Ω
Single cell (ME4)	B1	Room (20)	5	1 Ω ~10M Ω
Single cell (PE16)	C1	Room (20)	5	1 Ω ~10M Ω

Table 3 Measured characteristics of the fabricated single DMFC and stacks

DMFC (electrode)	Test ID	Measured max. power density or max. life time
Single cell (ME16)	A1	21.0 \pm 0.28 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
		25.8 \pm 0.28 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
		31.4 \pm 0.29 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
	A2	40.3 \pm 0.31 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
		50.3 \pm 0.35 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
		69.6 \pm 0.34 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
A3	400 min.	
A4	> 1000 min.	
2 & 4-cell stack (ME16)	2A1	92.6 \pm 0.31 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
	4A1	329.8 \pm 0.47 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
	4A2	800 min.
Single cell (ME4)	B1	25.23 \pm 2.7 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
Single cell (PE16)	C1	9.75 \pm 0.29 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$

4. 실험결과

실험조건에 따른 제작된 단위전지와 스택의 성능을 평가하기 위해서 Table 2 와 같이 9 가지 실험으로 구성하고, 각각의 실험을 수행하였다. Table 2 의 실험조건에 대한 실험결과를 Table 3 에 정리하여 나타내었다. 단위연료전지에 대한 성능 평가에서는 Fig. 7 에서 보듯이 ME16 전극, PE16 전극, 그리고 ME4 전극으로 구성된 단위연료전지의 최대전력은 31.04 \pm 0.29 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 9.75 \pm 0.29 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 그리고 25.23 \pm 2.7 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 로 각각 측정되었다.

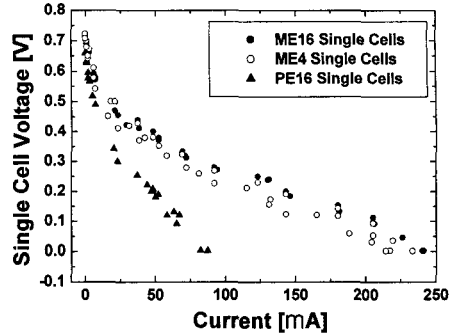


Fig. 7 Voltage-current curves of the single cells with ME16, ME4 and PE16 electrodes, measured from the test ID of A1, B1 and C1 of Table 2 (fuel flow of 5 $\mu\text{l}/\text{min}$)

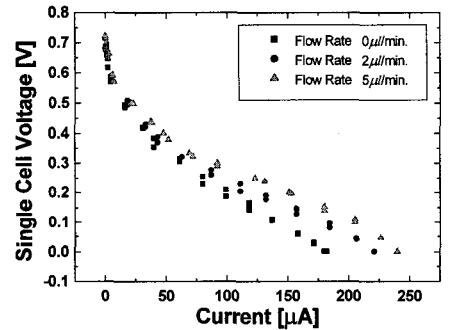


Fig. 8 Voltage-current curves of the single cell with ME16 electrode, measured from the test ID of A1 of Table 2 for the fuel flow at 0, 2, and 5 $\mu\text{l}/\text{min}$

이때의 실험조건은 Table 2 에서 보듯이 상온에서 연료공급 유량이 5 $\mu\text{l}/\text{min}$ 일 때의 결과이다. 16 창 미소돌기전극 (ME16)이 16 창 평면전극(PE16)보다 약 3.2 배 정도 높은 평균전력밀도를 나타냄을 의미하며, 16 창 미소돌기전극(ME16)은 4 창 미소돌기전극 (ME4)에 비해 소자간 전력밀도의 표준성능편차 (표준편차/평균전력)를 줄일 수 있음을 나타낸다. 즉 프레임의 증가를 통해 ME4 전극 (표준성능편차 0.11)이 ME16 전극(표준성능편차 0.01)로 편차를 10 배 감소를 꾀하였다.

Fig. 8 은 연료의 유량에 따른 ME16 연료전지의 전류-전압특성을 나타내고 있다. 연료 유량을 증가시킬 경우 연료공급에 의한 확산이 증가하여 출력이 증가하는 것을 볼 수 있으며, 연료 유량을 10 $\mu\text{l}/\text{min}$ 로 증가시켰을 경우 출력이 급격히 떨어짐을

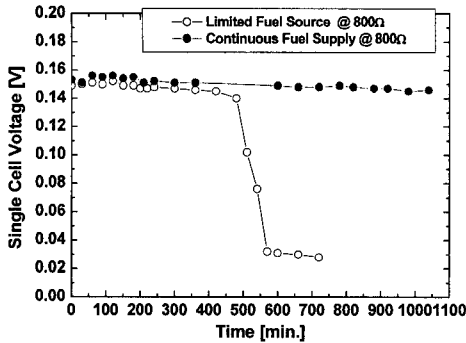


Fig. 9 Fuel consuming time of the single cell with ME16 electrode, measured from the test ID of A3, A4 of Table 2 for the limited fuel source of $39\mu\text{l}$ and for the fuel flow of $5\mu\text{l}/\text{min.}$, respectively

관찰하였는데 이는 유량증가에 의한 압력증가로 고분자전해질과 전극의 경계면이 떨어져 더 이상 접촉하지 않음에 의한 것임을 확인하였다.

유한연료를 사용하였을 때, 연료소모시간을 측정하기 위해서 연료를 챔버에 채우고 연료의 공급을 멈춘상태에서 시간에 따른 전력의 변화를 측정하였다. Fig. 9의 실험결과(white circle)를 보면 ME16 연료전지는 $0.0386\text{g}(39\mu\text{l})$ 의 유한연료에 대해, 800Ω 에서 약 0.15V 를 720 분 동안 출력하여 $5.9\text{mWh}/\text{g}$ 의 연료무게 당 전력용량을 나타내었다.

또한 백금촉매의 수명을 측정하기 위해 연료를 $5\mu\text{l}/\text{min}$ 의 유량으로 계속적으로 공급하며 단위 연료전지의 출력을 시간에 따라 측정하였는데, Fig. 9(solid circle)에서 보듯이 약 1,040분 동안 출력의 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 즉, 이와 같은 실험결과는 백금촉매의 수명이 적어도 1,040분 이상임을 나타낸다. 2셀과 4셀 스택의 최대평균출력은 $92.6\pm 0.31\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 와 $329.8\pm 0.47\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 로 각각 나타났고, 4셀 스택의 최대평균출력은 단위연료 전지의 15.7배로 나타나 제안한 스택구조가 접속 전압 강하방지에 유용함을 알 수 있다. 4셀 스택 수명은 약 $0.154\text{g}(156\mu\text{l})$ 의 유한연료조건에서 450mV 와 800Ω 의 저항에서 약 980분이었고, 약 800분간 일정하게 출력을 유지하였다. 이때 4셀 스택의 전력밀도는 연료무게에 대해 약 $20.3\text{mWh}/\text{g}$ 이었다.

5. 결론

본 연구에서는 단위 셀간의 성능편차와 스택 제작에서 접속전압 강하를 최소화하기 위해서 새로운 연료전지의 구조를 제안하고 실험을 통해서

그 효과를 확인하였다. 단위 셀간의 성능편차는 고분자전해질과 전극의 접합공정의 불균일성에서 나타남을 확인하고, 접합공정에서 접합하중의 균일한 분포를 위해서 연료챔버 내의 다수의 프레임 을 형성하여 전극의 강성을 증가시키는 방법을 제안하였다. 실험을 통하여 연료챔버 내의 프레임수가 ME4에서 ME16으로 증가되었을 때, 표준성능편차가 0.11에서 0.01로 감소됨을 확인하였다. 또한 스택 제작에서 접속전압 강하를 최소화하기 위해서 전극쌍(pair-electrode)을 이용한 엇갈린 대칭형 스택구조를 고안하였고, 실험결과를 통해 4셀 스택의 최대평균출력은 단위연료전지의 15.7배로 나타나 제안한 스택구조가 접속전압 강하방지에 유용함을 알 수 있다. 본 연구에서는 실험을 통하여, 개선된 미소돌기전극을 이용하여 연료전지의 단위 셀간 출력편차를 줄이며, 새로운 셀스택 구조는 접속전압강하를 줄이는데 효과적임을 입증하였다.

후 기

본 연구는 과학기술부/한국과학재단 창의적연구진흥사업(디지털나노구동연구단)인 "생체모사기법을 응용한 디지털나노구동기관의 구현에 관한 연구" 과제의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) Seo, Y.H. and Cho, Y.-H., "A Miniature Direct Methanol Fuel Cell Using Platinum Sputtered Microcolumn Electrodes with Limited Amount of Fuel," *Proc. IEEE MEMS 2003*, Kyoto, Japan, 2003, pp. 375-378.
- (2) EG&G services, Parsons Inc., Science Application International Corporation, Fuel Cell Handbook, U.S. Department of Energy, Fifth edition, 2000.
- (3) Kelley, S.C., Deluga, G.A. and Smyrl, W.H., 2000, "A Miniature Methanol/Air Polymer Electrolyte Fuel Cell," *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 3, No. 9, pp. 407-409.
- (4) Sim, W.Y., Kim, G.Y. and Yang, S.S., 2001, "Fabrication of Micro Power Source using a Micro Direct Methanol Fuel Cell for the Medical Application," *Proc. IEEE MEMS 2001*, Interlaken, Switzerland, January 21-25, pp. 341-344.
- (5) Min, K.-B., Tanaka, S. and Esashi, M., "Silicon-Based Micro-Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Proc. IEEE MEMS 2003*, Kyoto, Japan, 2003, pp. 379-382.