

## 촉매량 변화에 따른 직접 메탄올 연료전지의 성능 특성에 관한 연구

서상헌\*, 이창식\*\*<sup>†</sup>

\*한양대학교 대학원, \*\*한양대학교 기계공학부

## A Study on the Performance Characteristics of Direct Methanol Fuel Cell with Changing of Catalyst Loading

SANGHERN SEO\*, CHANGSIK LEE\*\*<sup>†</sup>

\*Graduate School of Hanyang Univ., Seoul, 133-791, Korea

\*\*Department of Mechanical Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

### ABSTRACT

This study is to investigate the influence of catalyst loading quantity on the direct methanol fuel cell (DMFC) performance. In this paper, Pt-Ru and Pt-black loading as the catalyst were varied from 1 to 4mg/cm<sup>2</sup> at the anode and cathode, respectively. The experiment was conducted with single fuel cell consisted of 5cm<sup>2</sup> effective electrode area, serpentine type flow pattern and Nafion 117 membrane. Also, AC impedance and methanol crossover current were measured to investigate the performance loss precisely. As a result, the performance of fuel cell was significantly increased with the increase of cathode catalyst loading. However, the performance did not increase further above a certain Pt-Ru catalyst loading as the increase of anode catalyst loading.

**KEY WORDS** : Direct methanol fuel cell(직접 메탄올 연료전지), Catalyst loading(촉매담지량), AC Impedance(교류 임피던스), Methanol crossover(메탄올 크로스오버)

### 1. 서 론

세계적인 에너지 자원의 소비량 증가와 각종 산업의 발달은 에너지의 소비증가를 더욱 가속화하고 있다. 이에 따라 부존자원의 고갈문제와 최근 에너지 소비가 급증하면서 고유가 시대를 맞이하

여 전세계적으로 대체에너지 개발이 시급한 과제로 되고 있다. 이와 같은 여러 가지 미래형 대체에너지 중에서 차세대 에너지원으로 수소에너지의 이용과 전기화학반응을 이용하여 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 연료전지에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 연료전지는 고효율, 저공해 에너지원이기 때문에 소형전자제품과 자동차 동력원뿐만 아니라 발전소 동력원으로도 이용이

<sup>†</sup>Corresponding author : cslee@hanyang.ac.kr

가능하다.

직접 메탄올 연료전지는 액상인 메탄올 수용액을 직접 사용하기 때문에 운반성과 취급성이 용이하다. 그러나 수소보다 전기화학반응이 복잡하고 느리기 때문에 출력밀도가 낮고 다량의 촉매가 필요한 단점이 있다. 따라서, 직접 메탄올 연료전지의 촉매와 성능향상에 관한 연구가 여러 연구자에 의해서 수행되고 있다.

Reshetyenko 등<sup>1,2)</sup>은 연료극의 촉매량과 연료극 제조기술이 직접 메탄올 연료전지의 성능에 미치는 영향과 직접 메탄올 연료전지 공기극의 최적화를 위한 연구를 수행하였다. Furukawa 등<sup>3)</sup>은 공기극 촉매층의 나피온 함유량과 촉매량 변화에 따른 임피던스를 측정하여 공기극의 확산저항이 성능에 미치는 영향을 규명하였다. Kunimatsu 등<sup>4)</sup>은 전극의 촉매량과 유로의 형상을 변화시켜 직접 메탄올 연료전지의 성능향상에 미치는 영향을 실험적으로 연구하였다. Bae 등<sup>5)</sup>은 촉매량, 메탄올 수용액 농도, 전해질 두께의 변화에 따른 수동형 직접 메탄올 단위 연료전지의 성능특성과 작동조건에 변화에 따른 직접 메탄올 연료전지의 성능향상 및 최적화를 위한 연구를 수행하였다. Seo 등<sup>6)</sup>은 연료극과 공기극의 운전조건 변화에 따른 직접 메탄올 단위 연료전지의 성능 특성 실험을 수행하였으며, Baglio 등<sup>7)</sup>은 수동형 직접 메탄올 연료전지의 스택을 이용하여 작동조건 최적화에 관한 연구를 수행하였다. Lee 등<sup>8)</sup>은 직접 메탄올 연료전지의 장기 운전시의 성능특성과 MEA (Membrane Electrode Assembly)의 변화를 전기화학적으로 분석하였다. 그러나 성능특성에 미치는 촉매량의 영향과 여러 가지 작동인자와의 관계 등에 대해서는 더욱 체계적인 성능향상에 관한 연구가 요구되고 있다.

본 연구에서는 촉매량의 변화에 따른 소규모 단위 직접 메탄올 연료전지의 성능을 비교하고 교류 임피던스와 메탄올 크로스오버 전류를 측정하여 성능손실의 원인을 규명하는 것을 주된 목표로 한다.

Table 1 Specification of test fuel cell

| Item                     |         | Specification    |
|--------------------------|---------|------------------|
| Membrane                 |         | Nafion 117       |
| Effective electrode area |         | 5cm <sup>2</sup> |
| Catalyst                 | anode   | Pt-Ru            |
|                          | cathode | Pt-black         |
| Gas diffusion layer      | anode   | Carbon cloth     |
|                          | cathode | ETEK-ELAT        |
| Gasket                   |         | Teflon           |
| Flow pattern             |         | Serpentine type  |

## 2. 실험장치 및 실험방법

### 2.1 실험장치

본 연구에 사용된 직접 메탄올 단위 연료전지는 유효전극면적이 5cm<sup>2</sup>이며, 자세한 제원은 Table 1과 같다. Fig. 1은 직접 메탄올 연료전지의 성능실험 장치의 계통도를 나타낸 것이다. 연료극의 연료는 메탄올과 정제수를 혼합하여 메탄올 수용액 1M을 제조하였다. 메탄올 수용액은 역류방지를 위하여 튜브 연동식 펌프(Gilson, minipulse 3 peristaltic pump)에 의하여 공급되며, 유량은 컴퓨터로 제어가 가능하도록 하였다. 공기극의 연료는 가습된 공기를 사용하였으며, 질량 유량 컨트롤러(MKS Instruments, 1179)로 유량을 조절하였다. 또한, 공기극 퍼징시에는 질소가스를 이용하였다. 연료전지의 작동온도는 단위 연료전지 공기극의 알루미늄 재질 금속판에 설치된 열전대로 측정하였으며, 공기극 가습온도는 가습기 상단에 열전대를 설치하여 측정하였다. DC 전자식 컨트롤러(AMREL, FEL 60-1)를 이용하여 전압과 전류를 실시간으로 측정하였다. 그리고 AC 임피던스 스펙트로미터를 이용하여 임피던스를 측정하였고, 파워서플라이를 이용하여 메탄올 크로스오버 전류를 측정하였다.

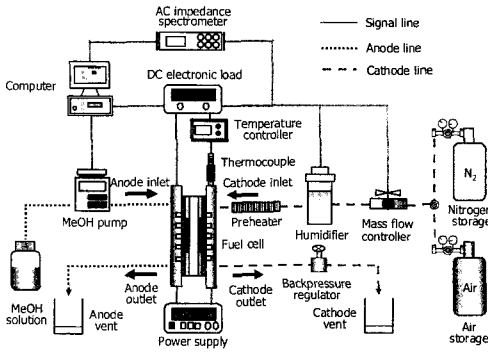


Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

## 2.2 실험방법

본 실험에서의 기본 실험조건으로는 연료전지 작동온도 348K, 메탄올 수용액 1M, 연료극 유량 3mL/min, 공기극 유량 200cm<sup>3</sup>/min, 공기극 가습 온도 338K, 공기극 배압 100kPa인 실험조건에서

Table 2 Experimental conditions

| Operating conditions                        |                         |
|---|-------------------------|
| Cell temperature ( $T_c$ )                  | 348K                    |
| Anode flow rate ( $Q_a$ )                   | 3mL/min                 |
| Cathode flow rate ( $Q_c$ )                 | 200cm <sup>3</sup> /min |
| Methanol concentration ( $C_{MeOH}$ )       | 1M                      |
| Cathode humidified temperature ( $T_{ch}$ ) | 338K                    |
| Cathode backpressure ( $P_{cb}$ )           | 100kPa                  |
| Impedance measurement                       |                         |
| Measuring voltage                           | 0.3V                    |
| Amplitude                                   | 30mV                    |
| Frequency range                             | 0.1~10kHz               |
| Points per decade                           | 6                       |
| Methanol crossover current measurement      |                         |
| Cathode fuel                                | Nitrogen                |
| Voltage range                               | 0~0.8V                  |
| Voltage interval                            | 0.01V                   |
| Delay time                                  | 5s                      |

Table 3 Catalyst loading of MEA samples

|       | Catalyst            |                     |
|-------|---------------------|---------------------|
|       | Anode (Pt-Ru)       | Cathode (Pt-black)  |
| MEA 1 | 1mg/cm <sup>2</sup> | 4mg/cm <sup>2</sup> |
| MEA 2 | 2mg/cm <sup>2</sup> | 4mg/cm <sup>2</sup> |
| MEA 3 | 4mg/cm <sup>2</sup> | 1mg/cm <sup>2</sup> |
| MEA 4 | 4mg/cm <sup>2</sup> | 2mg/cm <sup>2</sup> |
| MEA 5 | 4mg/cm <sup>2</sup> | 4mg/cm <sup>2</sup> |

0.02V의 일정전압간격으로 0.1V까지 직접 메탄올 연료전지의 성능을 측정하였다. 또한, 전압 0.3V일 때 10mHz에서 10kHz까지의 주파수 영역에서 임피던스 실험을 수행하였다. 메탄올 크로스오버를 측정하기 위하여 공기극에 질소가스를 공급하고 파워서플라이를 연료전지에 연결하여 0.01V 간격으로 0.8V까지 5초 간격으로 메탄올 크로스오버 전류를 측정하였다. 측정된 메탄올 크로스오버 전류를 이용하여 직접 메탄올 단위 연료전지의 전체 효율을 나타내었다. 본 실험의 자세한 실험조건은 Table 2에 나타내었다.

전극에 담지되는 촉매량이 직접 메탄올 연료전지의 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여 동일한 전해질에 연료극과 공기극의 Table 3과 같이 촉매량을 각각 1, 2, 4mg/cm<sup>2</sup>으로 변경시켜 제조하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 연료극 촉매량의 영향

Fig. 2는 연료극의 촉매인 Pt-Ru량을 1, 2, 4mg/cm<sup>2</sup>로 변화시킨 경우의 직접 메탄올 연료전지의 성능을 나타낸 것이다. 연료극의 촉매량이 증가할수록 열림회로전압은 각각 0.603, 0.646, 0.632V로 측정되었다. Pt-Ru의 양이 증가할수록 전류밀도 250mA/cm<sup>2</sup>영역까지는 성능이 증가하였지만, 촉매량이 4mg/cm<sup>2</sup>일 경우 250mA/cm<sup>2</sup>이상의 전류영역에서 성능이 오히려 감소하는 것으로

촉매량 변화에 따른 직접 메탄올 연료전지의 성능 특성에 관한 연구

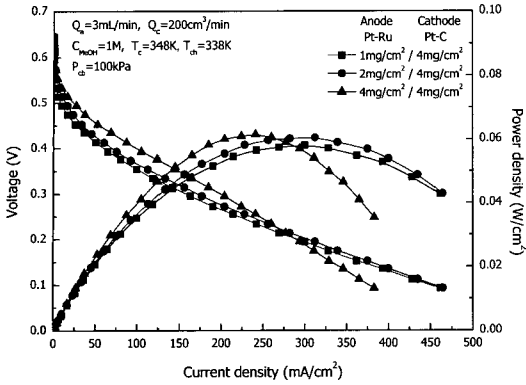


Fig. 2 Effect of anode catalyst loading on DMFC performance

나타났다. 이는 촉매량의 증가로 인하여 전극의 두께가 증가하여 고전류 밀도영역에서 물질전달저항이 증가하였기 때문인 것으로 판단된다.

연료극 촉매량 변화에 따른 직접 메탄올 연료전지의 임피던스 특성을 Fig. 3에 나타내었다. 연료극의 촉매량이 증가할수록 저항손실이 각각 0.168, 0.159, 0.143 $\Omega\text{cm}^2$ 로 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 활성화손실은 촉매량이 4mg/cm<sup>2</sup>일 경우가 촉매량이 2mg/cm<sup>2</sup>일 경우보다 약 0.3 $\Omega\text{cm}^2$  증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 연료극 촉매량에 따른 직접 메탄올 연료전지의 메탄올 크로스오버 전류를 나타낸 것이다. 전체적으로 전류밀도가 증가할수록 메탄올 크

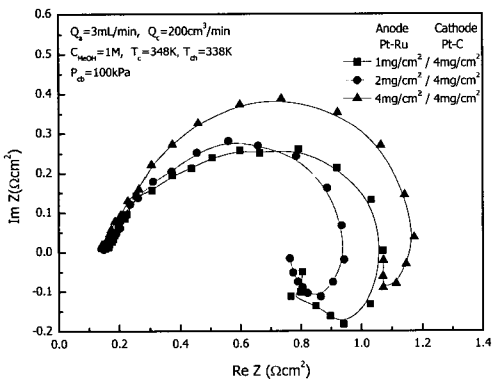


Fig. 3 Effect of anode catalyst loading on DMFC impedance

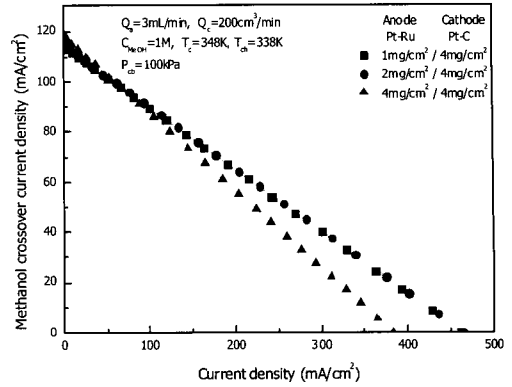


Fig. 4 Effect of anode catalyst loading on methanol crossover in DMFC

로스오버 전류는 감소하는 것으로 나타났다. 연료극의 촉매량이 4mg/cm<sup>2</sup>일 경우, 저전류 밀도영역에서는 메탄올 크로스오버 전류가 다소 증가하는 것으로 나타났지만, 고전류 밀도영역에서는 메탄올 크로스오버 전류가 감소하였다. 연료극 촉매량이 1mg/cm<sup>2</sup>와 2mg/cm<sup>2</sup>일 경우에는 메탄올 크로스오버 전류가 거의 비슷한 것으로 나타났다.

연료극 촉매량 변화에 따른 직접 메탄올 연료전지의 효율을 Fig. 5와 같이 나타내었다. 최대효율은 연료극 촉매량이 4mg/cm<sup>2</sup>일 경우에 전류밀도 165mA/cm<sup>2</sup>일 때, 0.191로 나타났으며, 연료극의 촉매량이 적을수록 효율은 감소하였다. 그러나, 300mA/cm<sup>2</sup>이상인 전류영역에서는 촉매량이

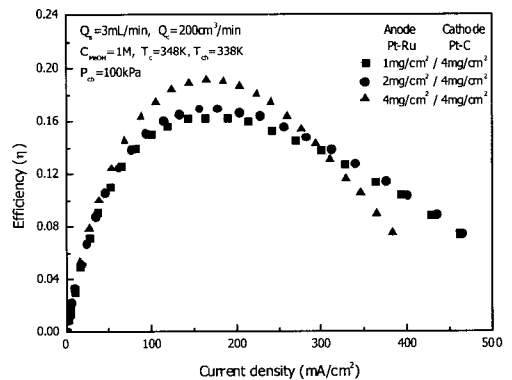


Fig. 5 Effect of anode catalyst loading on DMFC efficiency

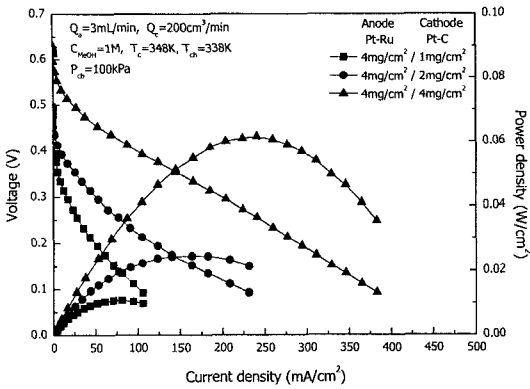


Fig. 6 Effect of cathode catalyst loading on DMFC performance

4mg/cm<sup>2</sup>일때의 효율이 급격히 감소하고, 촉매량이 2mg/cm<sup>2</sup>일 때의 효율이 더 높은 것으로 나타났다.

### 3.2 공기극 촉매량의 영향

공기극의 촉매량 변화에 따른 직접 메탄올 연료 전지의 성능을 Fig. 6과 같이 나타내었다. Pt-black 촉매량이 1, 2, 4mg/cm<sup>2</sup>로 증가할수록 열림회로전압은 0.452, 0.483, 0.632V로 급격하게 증가하였다. 또한, 최대전류밀도는 106, 231, 383mA/cm<sup>2</sup>로 약 4배, 출력밀도는 0.0109, 0.0246, 0.0615W/cm<sup>2</sup>로 약 6배로 현저하게 증가하는 것으로 나타났다. 이는 공기극의 촉매량이 증가할수록

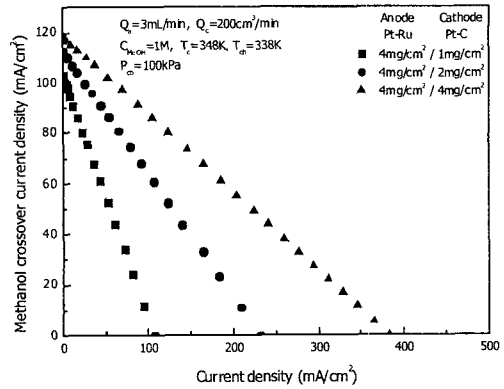


Fig. 8 Effect of cathode catalyst loading on methanol crossover in DMFC

반응영역이 많아지고 공기극에서 환원반응이 활성화되어 성능이 증가하는 것으로 사료된다.

Fig. 7은 공기극 촉매량 변화에 따른 임피던스를 측정된 것이다. 공기극의 촉매량이 1mg/cm<sup>2</sup>일 경우에 활성화손실이 4mg/cm<sup>2</sup>일 경우에 비하여 약 5배정도 증가하는 것으로 나타났다. 또한, 저주파수영역에서 임피던스의 허수부분인 반원의 크기가 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 촉매경계면에서 환원반응이 감소하는 것에 기인한다. 따라서, 공기극의 촉매량이 직접 메탄올 연료전지의 활성화손실에 미치는 영향이 연료극보다 크다는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 공기극 촉매량 변화에 따른 직접 메탄

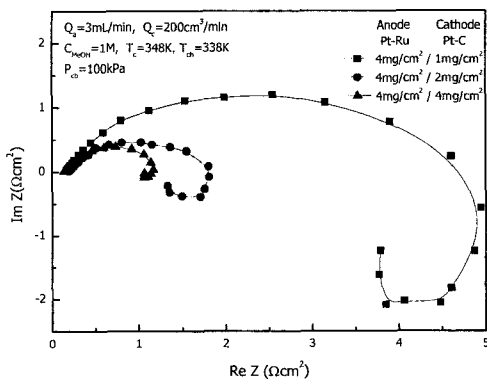


Fig. 7 Effect of cathode catalyst loading on DMFC impedance

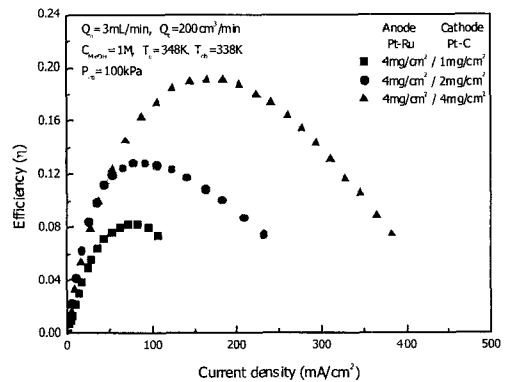


Fig. 9 Effect of cathode catalyst loading on DMFC efficiency

을 연료전지의 메탄올 크로스오버 전류를 나타낸 것이다. 연료극의 경우와 마찬가지로 전류밀도가 증가할수록 메탄올 크로스오버 전류는 감소하는 것으로 나타났다. 또한, 열림회로전압에서 메탄올 크로스오버 전류는 연료극의 촉매량이  $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 일 경우  $103\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 촉매량이  $4\text{mg}/\text{cm}^2$ 일 경우  $118\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 증가하였다.

Fig. 9는 공기극 촉매량 변화에 따른 직접 메탄올 연료전지의 효율을 나타낸 것이다. 공기극 촉매량이  $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 일 경우에 효율이 0.083에서 촉매량이  $4\text{mg}/\text{cm}^2$ 일 경우에 효율이 0.191로 급격하게 증가하였다. 또한, 최대효율이 발생하는 전류밀도도 촉매량이  $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 일 경우에  $81\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 촉매량이  $4\text{mg}/\text{cm}^2$ 일 경우에  $165\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 증가하는 것으로 나타났다. 따라서, 고전류 밀도영역에서 최대효율을 얻기 위해서는 공기극의 촉매량이 증가되어야함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

촉매량 변화에 따른 직접 메탄올 연료전지의 성능특성을 연구한 본 연구의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 연료극 촉매량이 증가할수록 저항손실이 감소하였으나, 고전류영역에서는 성능과 효율이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 전극 두께가 증가하여 활성화손실과 물질전달저항이 증가하였기 때문인 것으로 사료된다.
- 2) 공기극의 촉매량이 증가할수록 환원반응영역이 증가하고 환원반응이 활성화되어 열림회로전압과 성능이 현저하게 증가하는 것으로 나타났다. 공기극의 촉매량이 감소할수록 저주파수영역에서 임피던스의 허수부분인 반원의 크기가 증가하였는데, 이는 촉매경계면에서 환원반응이 감소하기 때문이다.
- 3) 상기 결과로부터, 직접 메탄올 연료전지에서는 연료극 촉매량보다는 공기극 촉매량이 성능에 미치는 영향이 훨씬 큰 것으로 확인되었다.

#### 후 기

본 연구는 2008년 정부재원으로 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2008-314-D00056)과 2008년도 두뇌한국21 사업에 의하여 지원되었으며, 연구를 지원하여 주신 기관에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) T. V. Reshетенko, H. T. Kim, U. Krewer, and H. J. Kweon, "The effect of the Anode Loading and Method of MEA Fabrication on DMFC Performance", Fuel cells, Vol. 7, No. 3, 2007, pp. 238-245.
- 2) T. V. Reshетенko, H. T. Kim, H. K. Lee, M. Y. Jang, H. J. Kweon, "Performance of a direct methanol fuel cell (DMFC) at low temperature: Cathode optimization", Journal of power sources, Vol. 160, 2006, pp. 925-932.
- 3) K. Furukawa, K. Okajima, M. Sudoh, "Structural control and impedance analysis of cathode for direct methanol fuel cell", Journal of power sources, Vol. 139, 2005, pp. 9-14.
- 4) M. Kunimatsu, T. Shudo, Y. Nakajima, "Study of performance improvement in a direct methanol fuel cell", JSAE Review, Vol. 23, 2002, pp. 21-26.
- 5) B. C. Bae, B. K. Kho, T. H. Lim, I. W. Oh, S. A. Hong, H. Y. Ha, "Performance evaluation of passive DMFC single cells", Journal of power sources, Vol. 158, 2006, pp. 1256-1261.
- 6) S. H. Seo, C. S. Lee, "Effect of Operating Parameters on the Direct Methanol Fuel Cell Using Air or Oxygen As an Oxidant Gas", Energy & Fuels, Vol. 22, 2008, pp. 1212-1219.
- 7) V. Baglio, A. Stassi, F. V. Matera, A. Di Blasi, V. Antonucci, A. S. Aric, "Optimization of properties and operating parameters of a passive DMFC mini-stack at ambient

- temperature", Journal of power sources, Vol. 180, 2008, pp. 797-802.
- 8) H. S. Lee, B. C. Bae, J. Y. Lee, S. A. Hong, H. Y. Ha, "Analysis of Long-tem Stability of Direct Methanol Fuel Cell and investigation of the Methodes to improve its Performance", Transaction of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 16, No. 1, 2005, pp. 31-39.