

수동형 직접 메탄올 연료전지의 특성 연구

고백균 · 김영진 · 오인환 · 홍성안 · 하홍용[†]

한국과학기술연구원, 연료전지연구센터

(2002년 10월 7일 접수: 2003년 1월 10일 채택)

Characterization of Passive Direct Methanol Fuel Cells

B. K. Kho, Y. J. Kim, S. A. Hong, I. H. Oh, and H. Y. Ha[†]

Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology

(Received October 7, 2002 : Accepted January 10, 2003)

초 록

본 연구는 휴대용 전원으로 사용 가능성이 높은 소형 직접메탄올 연료전지의 단위전지와 모노폴라 스택의 운전특성을 살펴본 것이다. 공기와 메탄올이 외부에서 강제로 공급되지 않는 수동형(passive)의 운전조건에서 최적 메탄올 농도는 4 M이었으며, 촉매 담지량도 8 mg/cm²에서 가장 높은 성능을 나타내었다. 상온 상압 수동형 조건에서 얻은 최대 성능은 55 mW/cm²이었다. 6개의 단위전지로 이루어진 모노폴라 스택에서는 셀간의 성능차이는 크게 나타나지 않았으며, 출력밀도는 37 mW/cm²이고, 1 W의 출력을 보였다. 또한, 16 셀로 구성된 2.4 W 급 모노폴라 스택을 제작하여 모형 자동차에 장착하고 시범 운전을 성공적으로 수행하였다.

Abstract: In this study investigations have been carried out for the evaluation of small DMFCs under passive operation conditions for use in portable powers. Under passive conditions, a maximum performance was obtained at a methanol concentration of 4 M and at a catalyst loading of 8 mg/cm² on both electrodes. By optimizing various parameters, we could achieve the highest performance of 55 mW/cm² at 1 atm and at R.T. A monopolar stack consisting of 6 unit cells with active area of 4.5 cm²/cell was prepared and it showed a uniform voltage distribution all over the cells and it had a power output of 1 watt and a power density of 37 mW/cm². A monopolar stack which consisted of 16 cells and produced a 2.4 W power was also fabricated and was tested for operation of a miniature car.

Key words : DMFC, Monopolar stack, Methanol, Portable power, Passive operation.

1. 서 론

이동통신기기의 발달로 고성능의 휴대용 전원에 대한 수요가 증가하고 있으며, 기존의 배터리가 갖고 있는 여러 가지 불편한 점들, 예를 들어, 작은 용량, 짧은 사용시간, 긴 충전시간, 짧은 수명, 폐기시의 공해유발 등과 같은 문제점들로 인해 새로운 전원에 대한 요구가 증가하고 있다¹⁻³. 연료전지에서 휴대용 전원으로 사용 가능한 형태로는 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)와 직접메탄올 연료전지(DMFC)가 있다. 고분자 전해질 연료전지의 경우에는 연료인 수소의 저장 및 공급이 관건인데, 일반적으로는 수소 저장합금인 금속수소화물(metal hydride)을 사용하나, 금속수소화물은 무겁고, 가격이 비싸며, 수소의 재충전이 불편한 단점이 있다. 최근 들어서는 마이크로 연료개질기(micro fuel processor)를 사용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있으나⁴, 일산화탄소를 제거하는 문제로 인해 실용화에는 거리가 있으며, 이러한 문제를 해결하기까지는 많

은 노력과 시간이 소요될 전망이다. 직접메탄올 연료전지는 수소 대신 메탄올을 연료로 사용하기 때문에 장치가 간단해지는 장점이 있어서 휴대용 전원으로서는 가능성이 큰 것으로 알려져 있다⁵⁻⁸. 그러나, 전극성능이 낮고, 메탄올의 크로스오버로 인해 성능 저하와 수명단축이 야기되는 문제가 있다⁹⁻¹¹. 따라서, 이러한 메탄올 투과도 저감을 위한 고분자 전해질 막의 개발과 메탄올 산화용 애노드 촉매의 개발에 관련하여 많은 연구가 이루어지고 있다¹²⁻¹⁵.

수 와트급 이하의 소형 휴대용 전원으로 사용하기 위해서는 연료전지의 크기가 매우 작아야 하고, 연료공급을 위한 송풍기나 펌프 등에 의한 전력손실이 최소화되어야 한다. 이를 위해서는 연료공급이 수동적으로 이루어지는 조건으로 연료전지가 운전되어야 한다. 수동형 직접메탄올 연료전지는 상온, 상압에서 공기호흡(air breathing) 및 수동적 메탄올 공급(passive methanol feed)의 조건으로 운전이 이루어지기 때문에 장치가 매우 간단해지는 장점이 있으나, 반응물의 공급 및 생성물의 제거가 원활치 못한 제한이 있다.

본 연구에서는 공기호흡형 직접메탄올 연료전지의 단위전지

[†]E-mail: hyha@kist.re.kr

및 모노폴라 스택에서 나타나는 여러 가지 운전특성에 대해 살펴 보았다.

2. 실험

메탄올 연료전지의 애노드 촉매로는 백금-루테튬(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. 각 전극에서의 촉매 담지량은 금속기준으로 10 mg/cm^2 를 사용하였다. 직접 메탄올 연료전지의 전해질은 고체 고분자 전해질 연료전지의 전해질과 동일한 나피온 115(두께 = $125 \mu\text{m}$, 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. 전극의 면적은 6 cm^2 였다. 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 자연확산에 의해 캐소드 쪽으로 이동되어 전극반응에 참여하게 되는 형태를 말한다. 이를 위해 캐소드 분리판에 수십개의 구멍을 뚫어서 공기가 전극으로 확산되도록 하였다. 스택은 그림 2와 같이 4.5 cm^2 의 면적을 갖는 6셀로 이루어진 모노폴라 형태로 제작되었으며, 단위전지에서와 같이 공기호흡형 및 수동형 연료공급 형태로 운전되었다.

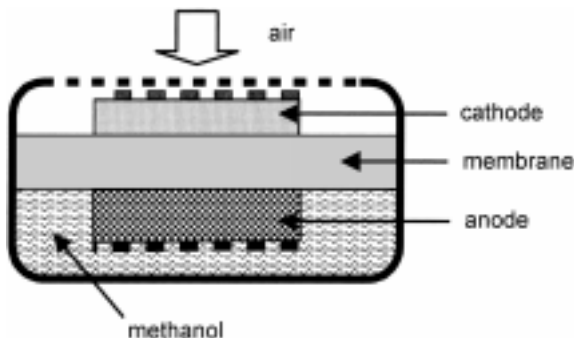


Fig. 1. Schematic diagram of a passive & air-breathing cell of DMFC.

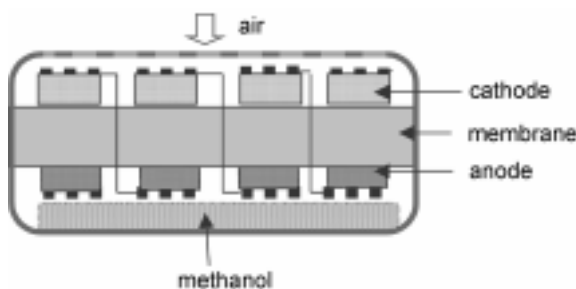


Fig. 2. Schematic diagram of a monopolar stack of DMFC.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수동형 단위전지의 성능 평가

직접메탄올 연료전지는 고분자전해질 연료전지와는 달리 연료가 액체형태로 공급되기 때문에 반응물의 농도에 큰 영향을 받게 되며, 또한 연료의 공급방식에 따라 최적의 반응물 농도가 달라지게 된다. 따라서 본 연구에서는 먼저 애노드에 공급되는 메탄올 농도가 연료전지의 성능에 미치는 영향에 대해 살펴보았다.

그림 3은 상온 수동형 DMFC 단위전지에서 메탄올 농도의 영향을 살펴본 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 개회로 전압(open circuit voltage, OCV)은 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 이것은 농도증가에 따라 메탄올 크로스오버가 증가하므로써 캐소드에서 혼합전위(mixed potential)가 증가하여 캐소드의 전위가 낮아지기 때문에 나타나는 현상이다. 그러나, 연료전지의 성능은 농도가 증가할수록 증가되고 있으며, 4 M에서 가장 높은 성능을 보였고, 5 M 이상이 되면 다시 성능이 감소하는 경향을 나타냈다. 최적 농도인 4 M에서의 성능은 $33 \text{ mW/cm}^2 @ 0.4 \text{ V}$, $40 \text{ mW/cm}^2 @ 0.3 \text{ V}$ 의 값을 보였다. 메탄올 농도가 1 M인 경우를 보면 20 mA/cm^2 이하의 낮은 전류밀도 영역에서는 높은 성능을 유지하였으나, 전류밀도가 증가할수록 성능이 감소하여 30 mA/cm^2 이상에서는 급격한 성능저하를 보였다. 이것은 반응물의 농도가 낮아서 높은 전류밀도 조건에서는 물질전달 분극이 급격히 증가하기 때문에 나타나는 현상이다. 한편, 메탄올 농도가 5 M 이상인 경우에 성능이 다시 저하되는 것은 메탄올 크로스오버에 의한 캐소드 전위의 감소 효과가 농도증가에 따른 애노드의 반응속도 증가 효과보다 컸기 때문이다.

여기에서 한가지 주목할 점은 수동형 DMFC의 경우에는 4 M 메탄올 농도에서 최고 성능을 나타내는 것으로서, 1~2 M 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 수동

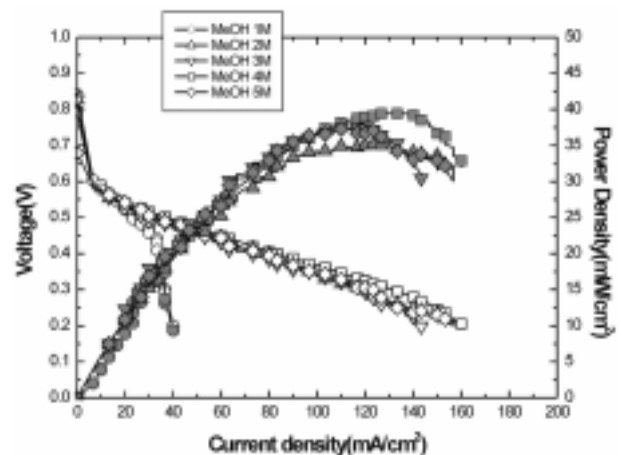


Fig. 3. Performance of passive DMFCs at various MeOH concentrations.

형의 경우에는 전극 내에서의 농도차가 매우 커지게 된다. 따라서, 수동형의 경우에는 높은 메탄올 농도에서 최대성능이 나타나게 되는 것이다.

그림 4는 전극의 촉매 담지량에 따른 성능변화를 살펴본 것이다. 전극의 촉매담지량을 증가시키에 따라 전지 성능이 증가하게 되며, 8 mg/cm²에서 최대 성능을 보이고 그 이상이 되면 다시 성능이 다소 감소하는 경향을 보였다⁷⁾. 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 달성한 연료전지 성능을 나타낸 것으로 지금까지의 연구에서 얻은 성과를 사용하여 전극과 분리판의 구조를 최적화함으로써 성능이 크게 향상되었다. 전극은 촉매층이 기체화산층으로 침투하여 기공을 막거나 촉매의 활용도를 감소시키는 현상을 방지하는 기술을 활용하였으며, 분리판에서 메탄올 및 공기의 물질전달저항을 감소시킬 수 있도록 구

조를 개선하였다. 기존의 전지는 47 mW/cm² @ 0.3 V와 22 mW/cm² @ 0.4 V의 성능을 갖고 있었으나, 새로운 전지에서는 55 mW/cm² @ 0.43 V, 33 mW/cm² @ 0.5 V의 성능을 보였다. DMFC의 성능 향상을 위해서는 전극의 조성과 제조조건의 최적화, 전지틀 구조의 최적화를 통해 성능향상을 이룰 수 있는 여지가 아직도 많이 남아 있다. 또한 현재의 성능은 나뉜 전해질 막과 상용촉매를 사용하여 얻은 것으로 촉매의 성능을 향상시키고 전해질 막의 메탄올 투과도를 저감시키면 추가로 전지성능을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다. 따라서, 이러한 여러 가지 조건들을 최적화한다면 상업화를 위한 목표치인 100 mW/cm²의 성능달성도 2-3년 내에 가능할 것이다.

3.2. 수동형 모노폴라 스택의 성능 평가

그림 6은 6개의 단위전지로 구성된 모노폴라 스택의 성능을 나타낸 것으로 각 단위전지의 전극면적은 4.5 cm²이며 전체 면적은 27 cm²이다. 그림에서 보면 단위전지에서와 마찬가지로 스택에서도 농도에 따른 성능변화가 유사하게 나타났으며, 4 M에서 가장 높은 성능을 보였다. 그러나, 출력밀도를 보면 37 mW/cm² 정도로 일반적인 성능수치인 40-50 mW/cm² 범위보다 다소 낮은 성능을 보인다. 이것은 모노폴라 스택에서의 접촉저항 증가, 반응물 및 생성물의 물질전달 저항 증가 등에 그 원인이 있는 것으로 판단된다. 전체 전극면적은 27 cm²로서 출력은 최대 1 W의 출력을 나타내었다. 따라서, 일반적인 휴대폰에 사용되는 배터리의 소비전력은 1.5 W @ 3.6 V 정도이므로 이론적으로는 현재 제작한 모노폴라 스택의 1.5배 정도의 전극면적만 확보하면 휴대폰을 작동할 수 있을 것이다.

그림 7은 모노폴라 스택에서 각 단위전지의 성능분포를 살펴본 것이다. 그림에서 보면 개회로전압(OCV)은 대부분의 전지가 0.58 V로 일정한 값을 보이거나 유독 맨마지막의 6번 전지만 0.8 V로 매우 높은 값을 보였다. 그러나, 부하를 걸어주면 이러한 특이현상이 없이 모든 전지가 거의 일정한 전압분포를 나타내고 있다. 전압분포를 자세히 보면 낮은 전류밀도에서는 전지 간의 전압차이가 거의 없으나, 전류밀도가 증가하면 점차 전지 간의 전압차이가 나타나게 된다. 이것은 두 가지 원인에 근거한 현상으로 추정된다. 즉, 첫째는 전극의 성능에 서로 차이가 있기 때문이며, 둘째는 전지의 위치에 따라 접촉저항이 다르기 때

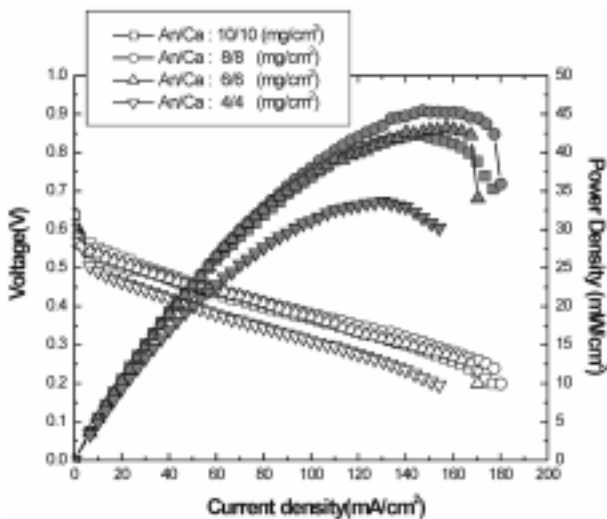


Fig 4. Performance of passive DMFCs at various catalyst loadings. 5 M MeOH/air, R.T.

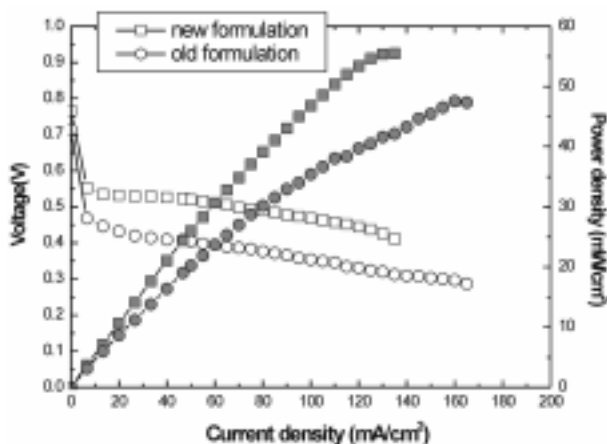


Fig 5. Performance improvement by optimization of electrode and cell structure. 5 M MeOH/air, R.T.

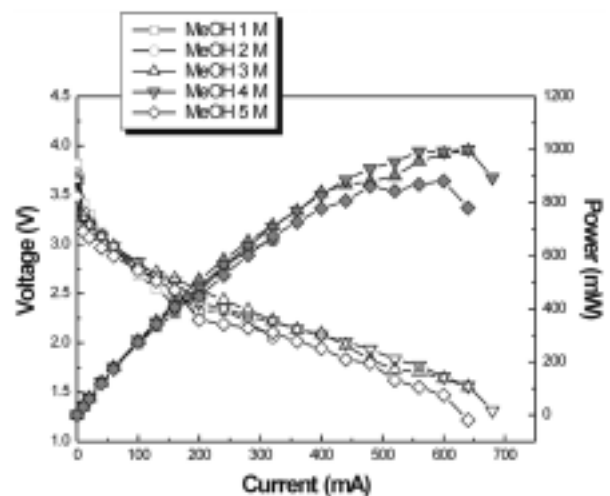


Fig. 6. Performance of the monopolar stack with 6 cells having 6 cm² per cell. MeOH/air, R.T.

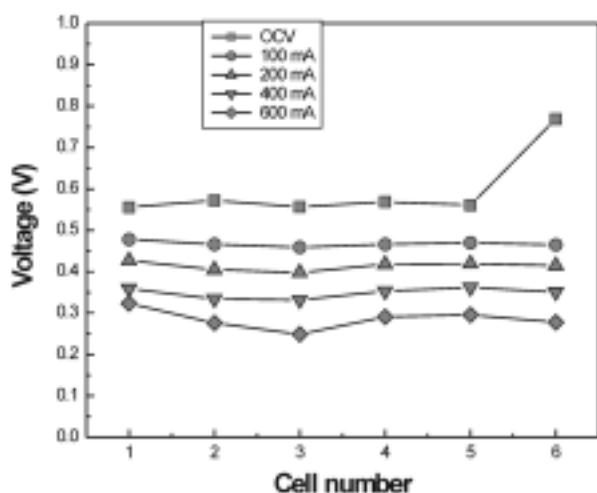


Fig. 7. Variation in potential distribution as a function of current in the monopolar stack with 6 cells. 4 M MeOH/air, R.T.

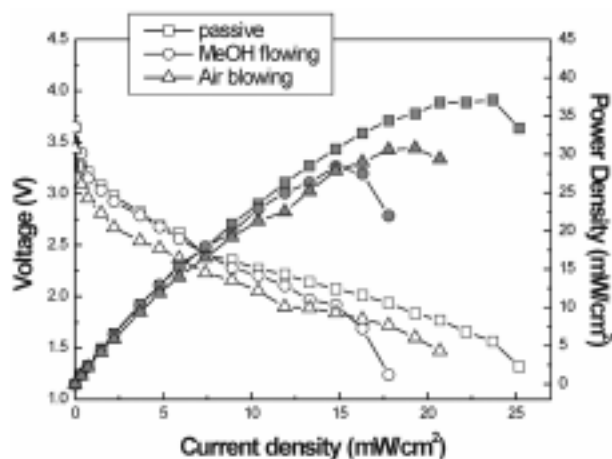


Fig. 8. Comparison of stack performance under different operating conditions. 4M MeOH/air, R.T.

문이다. 스택에서 단위전지에 따라 성능차이가 나타나면 수명을 단축시키는 효과를 나타내기 때문에 전지성능의 균일성을 확보하는 것이 매우 중요하다.

그림 8은 스택에서 연료를 공급하는 방법이 성능에 미치는 영향을 살펴본 것이다. 여기에서 passive (수동형)는 메탄올과 공기를 외부에서 강제로 공급해주지 않는 형태를 말하며, air-blowing은 공기만을 외부에서 송풍기를 사용하여 캐소드 쪽으로 불어주는 방법이고, MeOH-flowing은 메탄올을 흘려주는 방법을 가리킨다^{7-8,16}. 그림에서 보면 passive가 공기를 흘려주거나 메탄올을 흘려주는 것에 비해 성능이 높고 유지되는 것을 알 수 있다. 이것은 예상과는 다소 벗어난 결과인데, 모노폴라 스택의 주어진 조건 하에서는 공기나 메탄올을 흘려주는 것이 전지의 온도를 떨어뜨리거나 메탄올 투과속도를 증가시켜 성능을 저하시키는 효과를 나타내는 것으로 보인다.

그림 9는 본 연구팀에서 제조한 연료전지 스택을 전원으로 사용하여 만든 모형자동차의 사진이다. 모형자동차는 AA 크기의 배터리 4개를 동력원으로 사용하는 것으로서, 제조된 연료전지



Fig. 9. A miniature car powered by a DMFC pack with a total power of 2.4W.

는 16개의 단위전지로 구성되어 있으며, 전체 출력은 2.4 W, 출력전압은 6.0 V 수준이다. 실제로 모형자동차를 작동시킨 결과 배터리를 사용했을 때와 마찬가지로 원활하게 운전되었으나 연료공급이나 이산화탄소의 제거 등에 있어서 다소 개선해야 할 문제점들이 발견되었다. 그러나, 본 연구를 통해 수동형 DMFC를 휴대용 전원으로 사용할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 상온 상압에서 운전되는 수동형 DMFC의 단위전지 및 모노폴라 스택의 운전특성을 살펴보았다. 수동형 DMFC는 기존의 능동형 연료전지와는 달리 매우 높은 메탄올 농도가 요구되었으며, 4 M 농도에서 최대 성능을 나타냈다. 전극의 촉매담지량 역시 8 mg/cm²의 높은 양에서 최대 성능을 나타내었다. 그러나, 그 이상에서는 오히려 성능이 다소 감소하는 것으로 나타났다. 본 연구팀에서는 지금까지의 여러 가지 실험을 통해 얻은 조건을 사용하여 최적화된 조건으로 전극과 전지틀을 제작함으로써 55 mW/cm² @ 0.43 V의 성능을 얻을 수 있었다. 6개의 단위전지로 구성된 모노폴라 스택을 제작하여 성능을 분석한 결과 단위전지보다 다소 낮은 37 mW/cm²의 성능을 나타냈으며, 전체적으로는 1와트의 출력을 보였다. 또한, 16셀로 이루어진 2.4와트급 연료전지를 제작하여 모형자동차의 전원으로 사용한 결과 수동형 DMFC를 휴대용 전원으로 사용할 수 있는 가능성을 확인하였다.

참고문헌

1. S. R. Yoon, G. H. Hwang, W. I. Cho, I. -H. Oh, S. -A. Hong, and H. Y. Ha, *J. Power Sources*, **106**, 215 (2002).
2. H. Voss and J. Huff, *J. Power Sources*, **65**, 155 (1997).
3. C. K. Dyer, *J. Power Sources*, **106**, 31 (2002).
4. J. D. Halladay, *Small Fuel Cells 2002*, Apr. 21-23, 2002, Washington D.C.
5. K. Scott, W. M. Taama, and P. Argyropoulos, *J. Power Sources*, **79**, 43 (1999).
6. C. K. Witham, W. Chun, T. I. Valder, and S. R. Narayanan, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 497 (2000).
7. H. Chang, J. R. Kim, J. H. Cho, H. K. Kim, and K. H. Choi, *Solid*

- State Ionics*, **148**, 601 (2002).
8. J. Han and E.-S. Park, *J. of Power Sources*, **112**, 477 (2002).
9. W. C. Choi, J. D. Kim, and S. I. Woo, *J. of Power Sources*, **96**, 411 (2002).
10. M. Walker and K. M. Baumgartner, *J. Fetchtinger, Surf. Coatings Technol.*, **116-119**, 996 (1999).
11. J. H. Sauk, Y. G. Shul, C. S. Kim, D. R. Shin, and J. C. Yang, *화학공학*, **37**, 21 (1999).
12. S.-A. Lee, K.-W. Park, and Y.-E. Sung, *J. The Electrochemical Society*, **149**, 1299 (2002).
13. X. W., and I.-M. Hsing, *Electrochim. Acta*, **47**, 2981 (2002).
14. C.-X. She, X.-C. Wang, and Z.-Q. Tian, *한국전기화학회지*, **5**, 221 (2002).
15. K. A. Adamson and P. Pearson, *J. of Power Sources*, **86**, 548 (2000).
16. S. C. Kelley and G. A. Deluga, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 407 (2000).