

운전조건에 따른 고분자 직접메탄올 연료전지 성능 특성

정 두환^o, 이 창형^{*}, 신 동열
한국에너지 기술연구소, ^{*}고려대학교 화학과

Performance Characterization of Polymer Electrolyte Membrane Direct Methanol Fuel Cell on the Various Operation Conditions

Doo-Hwan Jung^o, Chang-Hyeong Lee^{*}, Dong-Ryul Shin
Korea Institute of Energy Research, ^{*}Korea University

Abstract

Direct Methanol Fuel Cell(DMFC) using Pt-Ru electrocatalyst and Nafion membrane can provide high performance if operating conditions are well designed. In this study, operating temperature, pressure, and fuel flow rate were changed to obtain optimum operating conditions of DMFC single cell. Performance of DMFC were increased by the increase of operating temperature. The concentration of fuel methanol was 2.0M CH₃OH and pressure difference of cathode and anode was 2 atm were showed maximum performance of DMFC single cell with showing the current density of 160 mA/cm² at 0.2V cell voltage.

1. 서 론

수소를 연료로 사용하는 기체형 연료전지는 에너지 밀도가 큰 특성이 있으나 수소가스의 취급에 주의를 요하는 문제점이 있고, 연료인 수소가스를 생산하기 위하여 메탄, 메탄올 등을 이용한 연료개질 장치 등의 부대 설비가 필요하다¹⁾. 이에 반해 액체를 연료로 사용하는 연료전지는 에너지 밀도가 기체형에 비하여 낮으나 연료의 취급이 용이하고 운전 온도가 낮으며 특히 연료개질장치가 필요하지 않기 때문에 소형, 범용 이동용 전원으로로서 적합한 시스템으로 판단되고 있다^{2,3)}.

고분자 전해질 직접메탄올 연료전지의 단위전지는 연료인 메탄올과 물이 반응하는 연료극과 공기와 수소이온이 반응하는 공기극, 그리고 연료극에서 발생하는 수소 이온을 선택적으로 공기극으로 전달시켜 주는 전해질 막 및 연료극 및 공기극의 연료가 통과하는 연료 channel 등으로 구성된다.

최근 미국 Los Alamos 국립 연구소에서는 고체 고분자 막을 전해질로 이용하여 고출력(단위전지 ; 670mA/cm², 0.5V) DMFC의 개발을 발표하고 있는 등 액상 연료인 메탄올을 직접 발전용 연료로 이용한 연료전지의 실용화 가능성을 입증하였다⁴⁾

본 논문에서는 고체고분자 분리막을 전해질로 사용하는 DMFC의 전극제조 공정, 전극과 전해질막 접합공정 등을 개발하여 단위전지의 운전조건, 즉 운전 온도, 압력 등의 운전 조건과, 연료 농도, 공급량이 전지의 성능에 미치는 영향에 대하여 고찰한다.

2. 실험

가. 단위전지 제조

1) 전극제조

직접메탄올 고분자 전해질형 연료전지는 연료극과 공기극의 촉매의 조성 및 제조 방법이 상이하다. 전극은 촉매층과 지지층으로 구분되며 촉매층위에 지지체를 접합시켜 전극을 제조한다.

연료극은 Vulcan XC-72에 20 wt% Pt-10 wt% Ru(몰비 1:1)의 금속 촉매가 담지된 상업용 촉매(Johnson Matthey Co.)에 테프론 유상액(Dupont Co., Teflon 30 J) 및 용매(Mic Sol)를 균일하게 섞어 약 0.2 mm 두께의 판상으로 만든 후 100 °C의 공기 중에서 2 시간 동안 건조시켰다. 건조된 촉매층은 2.2 °C/min의 상승 속도로 225 °C까지 가열한 후 40 분간 이 온도에서 유지시키고, 2 °C/min의 속도로 370 °C의 온도에서 가열하여 촉매층을 제조하였다. 공기극은 Vulcan XC-72에 20 wt% Pt이 담지된 촉매(Johnson Matthey Co.)을 사용하여 연료극과 동일한 방법으로 제작하였다.

제조된 연료극 및 공기극 촉매층은 전극지지체(Toray H-90)위에 가압, 밀착시킨 후 소성하여 전극을 제조하였다.

2) 전해질 분리막의 전처리

본 연구에 사용한 고분자 분리막은 당량무게가 1100이고 두께가 178 μm인 Du Pont 사의 Nafion 117을 이용하였다.

시간용 전해질 분리막을 직접 전해질로 사용하기에는 부적합하기 때문에 이를 전처리 하여야 한다. 일정한 크기로 자른 고분자 전해질막은 5 %의 과산화수소 용액에 넣어서 약 80 °C에서 30 분간 가열하여 고분자 막에 존재하는 유기물질을 제거하고 계속해서 5 %의 황산 용액속에 넣고 80 °C에서 30 분간 가열하여 Na⁺ 형태의 작용기를 H⁺로 치환하고 금속 불순물을 제거한다. 각 공정 사이에는 순수한 증류수를 이용하여 세척하며, 이러한 공정을 통해서 나파온 막을 전 처리하였다.

3) M & E Assembly 제조

1)에서 제조한 연료극 및 공기극의 전극을 각각 8.4 cm²의 크기로 절단하여 그 위에 액체 나파온 용액(Aldrich Chemical Co.)을 가는 붓으로 바르고 80 °C에서 2 시간 동안 건조 시켰다. 이 때 나파온의 용액은 건조 후 약 0.5 mg/cm²이 되도록 조정하였다. 나파온이 함침된 전극은 2)에서 전 처리된 나파온 막을 사이에 넣고 hot pressing 법을 사용하여 접합 시켰다. hot pressing은 90 °C로 가열된 판위에 M & E를 위치시키고 게이지 압으로 1 기압에서 약 2 분간 1 차 압력을 가하고 이를 다시 125 °C까지 빠른 속도로 가열시켜 100 ~ 200 kg/cm²에서 2 분간 압착하여 M & E Assembly를 제조 하였다.

나. 단위전지 측정장치 구성

단위전지는 위에서 제조한 M&E Assemble의 양쪽에 개스킷, bipolar판 및 동판 전류집전체를 놓고 고정시켜 단위전지를 구성하였다. 개스킷은 연료의 유출과 cross-over를 방지함과 동시에 고분자막의 손상을 방지하기 위한 것으로 반응면적을 제외한 부분에 실리콘과 바이론 고무로 코팅된 섬유천(Silicon & Viton rubber coated fabric No.1010, Lomghorn Gasket and supply Co.)으로 채웠다.

단위전지의 성능 측정 장치는 단위전지를 중심으로 하여 연료극 및 공기극에 연료를 공급하는 연료 공급부와 데이터의 측정 및 제속 제어 부분으로 구분하여 구성하였다.

연료극의 연료인 메탄올은 순수한 증류수와 혼합하여 메탄올의 농도가 0.5 ~ 4.0 M 범위에서 제조하여 아크릴 판으로 제작된 연료통에 보관하고 정량펌프(Masterflex)를 통해 일정한 양을 연료에열기에 예열하여 연료극으로 연료를 공급하였다. 공기극의 연료로는 순수한 산소를 이용하였고 반응에 필요한 양을 가습기(Humidifier)를 통과하여 공기극으로 공급 되게 하였다. 단위전지내의 압력은 연료배출부에 연결된 압력조절밸브를 이용하였다. 단위전지의 성능은 60~130°C의 온도 범위에서 0~3(Kg/cm²) 게이지 압력(Kg/cm²)의 범위에서 실험을 행하였고 전류와 전압 특성은 decade resister(ED Lab.)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 운전 온도의 영향

[그림 1]은 운전온도에 따른 전압-전류 특성이다. 전체적으로 운전 온도가 상승함에 따라 일정전압에서 출력 전류 값은 상승하고 있음을 보여주고 있다. 출력 전위 0.3 V를 기준으로 하였을 때, 60 °C에서는 20 mA/cm²이었으나 운전온도를 10 °C간격으로 증가시킨 70 °C, 80 °C, 90 °C, 100 °C에서는 각각 27 mA/cm², 40 mA/cm², 60 mA/cm² 및 87 mA/cm²로 전류밀도가 증가하였다. 즉 직접메탄올 연료전지의 전극특성은 운전온도에 크게 의존하고 있음을 알 수 있으며, 이는 운전온도가 증가함에 따라 연료극 메탄올의 산화 반응속도가 증가하고 또한 연료극으로부터 전해질 막을 통과해온 수소 이온이 공기극에서 산소분자와 반응하는 환원 반응 속도가 활발해 짐을 의미한다.

[그림 2]에는 운전온도에 따른 전류 밀도와 전력밀도 관계를 나타내고 있다. 운전온도에 따라 최고출력밀도가 틀림을 알 수 있다. 운전 온도가 60 °C인 경우는 8mW/cm² 이었으나 운전온도를 80°C로 상승시켰을 경우에는 15mW/cm²로 약 2배 상승 되었으며 100°C인 경우는 30mW/cm²로 증가되었다.

나. 메탄올 농도의 영향

[그림 3]은 연료 메탄올의 농도가 0.1 M, 0.5 M, 2 M 및 4 M이고, 운전온도가 60 °C인 경우의 전압-전류 특성 곡선이다. 그림에서와 같이 가장 우수한 I-V 특성 값은 연료 메탄올 농도가 2 M인 경우였으며, 농도를 4 M로 증가시켰을 경우는 2 M에 비해 낮은 전압전류 특성 값을 보여주고 있다. 이와 같은 현상은 연료극의 메탄올 농도 증가에 의하여 반응하지 않은 메탄올이 전해질 막을 통과하여 이동하는 cross-over 현상에 의하여 막을 통과한 메탄올과 공기극의 산소가 직접 공기극에서 반응하여 이산화탄소와 물을 생성하는 메탄올의 화학적인 반응에 의하여 전압-전류 특성 값이 감소된 것으로 판단된다.

연료의 농도가 0.1 M인 경우는 전류밀도의 상승에 따른 수소이온의

농도 감소로 인하여 약 15 mA/cm²의 출력전류밀도까지는 0.5 M 이상의 연료와 유사한 전압-전류 특성을 보였으나 이후부터는 급격히 전압이 감소하는 경향을 보였다. 이는 수소이온의 확산속도 지연에 따른 농도분극에 기인된 현상으로 설명될 수 있다.

다. 운전압력의 영향

[그림 4]는 0.1 M 메탄올을 농도 연료를 이용하여 90 °C에서 운전하였을 경우 압력변화에 따른 전압-전류 특성이다. 상압하에 운전하였을 경우에는 약 18 mA/cm²에서 제한 전류값을 보여주며, 급격한 전압 강하를 보여 주었으나 공기극의 압력을 2 Kg/cm²로 상승시켜 연료극과 공기극의 압력차를 2 Kg/cm²으로 하였을 경우에는 상압에서 운전한 경우에 비해 전압의 강하가 완만하고 0.2 V에서 약 20 mA/cm²의 전류밀도를 나타내며, 상압운전에 비해 10 mA/cm²이상의 전류밀도의 증가를 보여주고 있다.

이와 같은 현상은 공기극의 압력상승으로 인하여 연료극으로부터 공기극으로 통과하는 메탄올의 cross over가 억제되고 또한 산소압의 상승으로 인하여 공기극에서 수소이온과 산소의 반응이 전극 촉매층에 활발하게 일어난 결과로 생각된다.

운전압력을 상압에서 2 Kg/cm²으로 공기극의 연료압을 증가시켰을 경우에는 농도 분극에 의한 전압손실이 감소하고 일정전위 0.2 V를 기준으로 하였을 때 약 20 mA/cm²의 전류밀도 증가를 보여주었다. 그러나, 공기극의 압력을 3 기압으로 증가시켰을 경우에는 공기극의 압력이 2 Kg/cm²인 경우에 비해 비슷하거나 오히려 낮은 전압-전류 특성값을 보여 주고 있다. 이와 같은 이유는 공기극과 연료극의 차압이 3 Kg/cm² 이상이 되면 연료극으로부터 공기극으로 확산되는 수소이온의 확산이 차압이 2 Kg/cm²일 때 보다 억제된 현상에 기인된 것으로 보인다. 즉, 공기극과 연료극의 차압이 크면 cross-over 억제 효과에 의하여 전지의 성능이 증가하나 차압이 2 Kg/cm² 이상일 경우는 연료극으로부터 공기극으로 연료확산 효과가 억제되어 전지의 성능이 오히려 감소할 하는 것으로 예측된다. 따라서, 공기극의 압력은 연료극과의 압력 차가 2 Kg/cm²일 때가 적당한 운전압력이라고 사료된다.

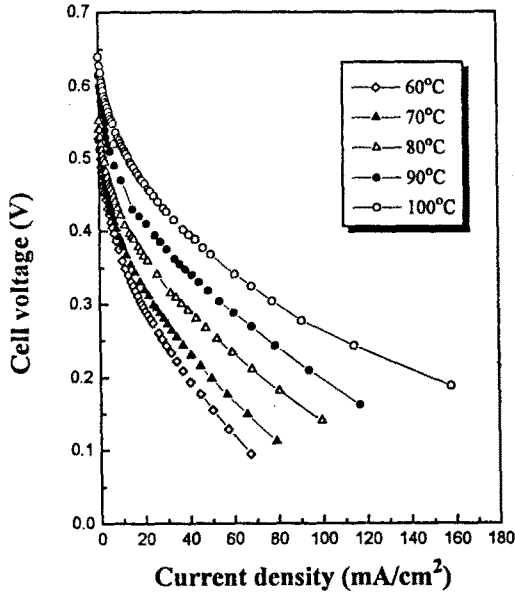
4. 결론

고분자 전해질 직접 메탄올 연료전지 개발 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

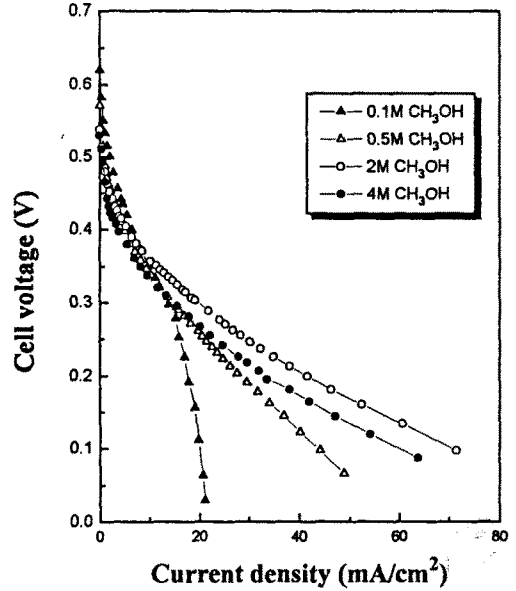
- (1) 운전 온도가 증가함에 따라 전지의 성능은 증가하여 전력 밀도는 60 °C에서는 8 mW/cm², 80 °C에서는 15 mW/cm²로 약 2 배 상승되었으며, 100 °C에서는 30 mW/cm²로 증가하였다.
- (2) 메탄올의 농도는 전압-전류 특성에 따라 매우 큰 영향을 미치며, 2 M 인 경우가 가장 우수한 특성값을 나타냈다.
- (3) 운전 압력은 단위 전지의 성능을 좌우하는 중요한 운전 변수이며 연료극과 공기극의 차압은 2 atm에서 가장 우수하였다.

참고문헌

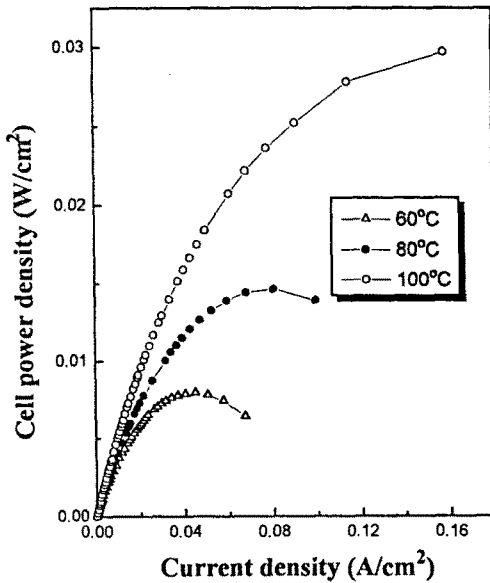
- 1) 최 수현 외, 한국전력 연구보고서, KRC-85G-J03, 1989
- 2) 律久井 勲, 省エネルギー, 37,15(1985)
- 3) M. Vebruge, J.Electrochem.Soc., 417(1989)
- 4) X.Ren, M.S.Wilson, and S.Gottesfeld, J, Electrochem. Soc, 143,L12(1996)



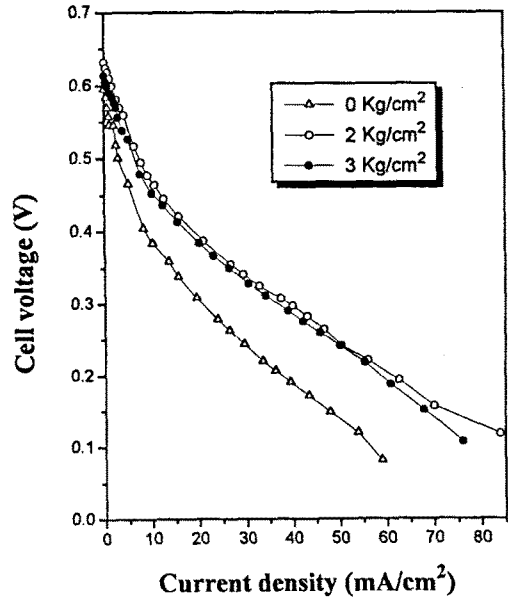
[그림 1] 운전온도 변화에 따른 전압-전류 특성. 연료극 : 2.5 M CH₃OH, 0.4 mg(pt)/cm², 9 ml/min, 상압. 공기극 : O₂ 105 SCCM, 상압



[그림 3] 연료극 연료 농도 변화에 따른 전압-전류 특성. 운전온도 : 60 °C, 연료극 : 0.4mg(pt)/cm², 9 ml/min, 상압. 공기극 : O₂ 105 SCCM, 상압



[그림 2] 단위전지 운전온도에 따른 전류밀도와 출력 전력밀도. 연료극 : 2.5 M CH₃OH, 9 ml/min, 상압. 공기극 : O₂ 105 SCCM, 상압



[그림 4] 운전압력에 따른 전압-전류 특성. 운전온도 : 90°C, 연료극 : 0.4mg(Pt)/cm², 0.5 M CH₃OH, 9 ml/min, 상압. 공기극 : 1.5 SCCM.