

200W급 직접 메탄올 연료전지 스택 개발

Development of 200W Class Direct Methanol Fuel Cell Stack

정두환, 백동현, 이봉도, 이병록, 송락현, 신동열, 문고영*, 이원호*

한국에너지기술연구원, *LG 화학 기술연구원

1. 서론

직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)는 이동과 취급이 용이하고 시스템을 소형으로 제작할 수 있기 때문에 최근 전자기기 및 휴대용, 가정용 비상전원, 레저용(예, 골프 카트)의 이동용, 전자기기용 휴대용 전원으로 응용이 가능하다. 이러한 DMFC 발전 시스템의 핵심 기술에 해당하는 고성능 스택을 개발하기 위해서는 bipolar plate의 설계, 스택의 적층 및 실링, 집전, 연료 및 공기의 공급 및 배출, CO₂ 제거 기술 및 MEA 제작에 대한 기술 등이 필수적으로 진행되어야 한다.

본 연구는 에너지자원기술개발사업의 “100W급 DMFC 개발” 연구사업으로 이루어졌다. DMFC 스택 개발 분야에서는 스택용 단위전지, 스택용 MEA 제조 공정, 스택 설계/제조 및 운전 특성 분석, 200W급 스택 모듈에 대한 기술 개발이 이루어졌으며, 본 논문에서는 200W급 DMFC 스택 개발의 연구 결과를 소개하고자 한다.

또한 본 연구에서는 연료전지는 부하의 변화에 따라서 출력 전압이 변화하는 특성을 가지고 있으므로, 연료전지의 최적 용량 산출, 축전지 동특성을 파악을 통한 최적의 축전지 형태 및 용량 결정, 그리고 연료 소모량과 시스템의 효율 최적화를 위하여, 연료전지/축전지 하이브리드 동력원을 구성하여 이에 대한 충방전 특성 실험을 수행하였다.

2. 실험방법

2.1 스택 설계

스택에 사용한 Bipolar plate는 구입한 흑연 플레이트를 자체 개발한 설계 기술로 가공 제작하였다. 본 연구에서는 다양한 형태의 스택을 제작하여 성능 평가를 실시하였다.

외부 매니폴드형 스택에 적용한 단위전지의 전극면적은 131cm² (12.8×10.3cm)이고 바이폴라 플레이트의 크기는 16×15cm이다. 이 단위전지에서는 연료와 공기가 외부 매니폴드로 공급되어 전극 채널로 들어가는 구조로 설계 제작하였다.

외부 매니폴드형 40W급 6셀 스택 1은 단위전지에서 사용한 Bipolar plate와 전극을 그대로 사용하여 제작하였으며, 스택의 전체 크기는 6.2×16×15cm이다. 이 스택은 단위전지를 제작하여 성능시험하고 얻은 기술을 적용하여 제작한 것이다. 이 스택을 이용하여 연료전지/축전지 하이브리드 동력원 구성을 위한 충방전 특성 실험을 하였다.

그림 1(a)는 위의 단위전지에서 사용한 Bipolar plate를 그대로 사용하여 36셀이 되도록 제작한 스택 2이다. 이 스택에는 스택에 공급되는 연료와 공기의 유출과 교차를 방지하기 위하여 개발한 스택 실링 기술을 적용하였다. 이 방법은 스택 체결시에 발생하는 MEA의 과도한 압착과 파손을 방지하기 위하여 실링부 전체에 균일한 압이 가해지도록 한 것이다. 본 연구에서 개발한 실링 기술을 적용한 이 스택에서는 연료나 가스의 유출이나 교차가 거

의 일어나지 않았다.

그림 1(b)는 외부 매니폴드형 200W급 출력을 나타내는 스택 3을 나타낸 것이다. 이 스택은 39개의 셀로 구성되어 있으며, 각 셀의 전극면적은 139 cm^2 ($11 \times 12.6 \text{ cm}$)이고 바이폴라 플레이트의 크기는 $14 \times 12.4 \text{ cm}$ 이다. 이 스택은 단위전지와 6셀 및 36셀 스택을 제작하여 성능시험하고 얻은 기술을 적용하여 제작한 것이다.

2.2 MEA 제조

연료극 및 공기극 지지체인 탄소종이는 테프론 에멀전(Dupont Co., Teflon 120J)에 적신 후에 실온에서 건조시킨 후, 질소 분위기의 건조기에 350°C 의 온도에서 30분간 소결시켜서 강도 및 발수성을 부여하였다.

연료극은 Pt-Ru black(몰비 1:1) 촉매에 Nafion 용액을 첨가한 후 촉매 슬러리가 잘 분산되도록 교반하였다. 공기극 촉매는 Pt black 촉매상에서 Nafion 용액을 첨가한 후 교반하여 슬러리로 제조하였다.

탄소 종이 위에 활성 탄소층과 촉매층을 코팅하고 80°C 의 온도에서 1시간 동안 건조시켰다. Nafion이 함침된 전극은 전처리된 Nafion 막을 사이에 넣고 125°C 의 온도에서 $100 \sim 200 \text{ kgf/cm}^2$ 의 압력으로 2분간 열간 압착하여 MEA로 제조하였다.

2.3 스택 성능 측정

연료전지 스택의 성능을 측정하기 위한 장치는 크게 연료 공급부, 스택 및 데이터의 계측 및 제어 부분으로 구성된다.

연료극의 연료인 메탄올은 순수한 증류수와 혼합하여 메탄올을 농도가 1-2M이 되도록 제조하여 연료 저장기에 보관하였다가 유량의 조절이 가능한 정량펌프를 통해 연료극으로 공급하였다. 공기극에는 반응에 필요한 양이 공급되도록 MFC를 사용하여 조절하였다. 스택의 성능 실험은 $25 \sim 65^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 상압 조건으로 운전하고, 전류와 전압 특성은 Electronic Load Tester (KW320-0A)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 스택 1의 성능

그림 2는 스택을 제작하기 전에 성능을 확인하기 위하여 제작한 단전지와 6셀 스택의 출력 특성을 나타낸 것이다. 스택 제작에는 단전지를 제작하여 얻은 기술을 응용하여 적용하였다. 이 단전지는 온도를 45°C 로 유지하고 공기극에 각각 산소와 공기를 공급한 경우이다. 이 때 단전지의 성능은 각각 $7.13 \text{ W}(0.31 \text{ V}@ 23\text{A})$ 와 $12.24 \text{ W}(0.36 \text{ V}@ 0.34 \text{ A})$ 였다. 이 단전지에 적용한 기술을 이용하여 6셀로 이루어진 스택 1을 제작하여 성능을 측정한 결과를 그림 2(b)에 나타내었다. 스택 1의 운전 온도는 각각 $30, 45$ 및 65°C 로 하고 공기극에는 공기를 공급하였다. 이 때 스택 1에서는 운전 온도가 $30, 45$ 및 65°C 일 때 각각의 온도 조건에서 $26\text{W}(1.6\text{V}@16\text{A})$, $35\text{W}(1.8\text{V}@19\text{A})$ 와 $42\text{W}(2.1\text{V}@20\text{A})$ 의 성능을 얻을 수 있었다.

그림 2(a)와 2(b)의 결과로부터 공기극에 산소 혹은 공기로 사용하였을 경우 성능 차를 나타내고 있는데, 이는 공기를 사용하였을 경우가 산소를 연료로 사용한 경우보다 높은 과전압을 나타내고 확산이 느리기 때문이다.

3.2 스택 2의 성능

그림 3(a)과 3(b)는 스택 2를 30°C, 40°C와 45°C에서 운전하여 얻은 성능과 7A의 일정한 전류에 유지하여 얻은 각 전지의 셀 전압 분포를 나타낸 것이다. 그림 3(a)에서 나타난 것과 같이 공기극에는 공기를 사용하고 연료로는 1M, 1.5M과 2M 메탄올을 각각 사용한 경우에 30°C, 40°C와 45°C에서 각각 약 111W (11.5V@9.5A), 115W (11.5V@10A)와 127W (12.1V@10.5A)의 최고 출력을 얻을 수 있었다. 스택을 OCV 상태로 유지하였을 때는 각 셀의 평균 전압이 0.8V였으며, 이 스택의 부하를 7A로 일정하게 유지하여 운전하였을 때 스택을 구성하는 각 셀의 전압은 평균 0.42V(전체 전압 15.2V) 정도를 나타내었다. 각 셀은 비교적 균일한 전압 분포를 나타내고 있는 것을 그림 3(b)에서 알 수 있다.

3.3 스택 3의 성능

그림 4(a)는 스택 3의 출력 특성을 나타낸 것으로 이때의 스택 온도는 40°C였다. 공기극에는 공기, 그리고 연료극에는 1M 메탄올을 사용한 경우에 40°C에서 192W (12V@16A)의 최고 출력을 얻을 수 있었다. 스택을 OCV 상태로 유지하였을 때는 각 셀의 평균 전압이 0.81V였으며, 이 스택의 부하를 5A와 10A로 일정하게 유지하여 운전하였을 때 스택을 구성하는 각 셀의 전압은 각각 0.47V (전체 전압 18.4V)와 0.41V (전체 전압 16V) 정도를 나타내었다. 각 셀은 비교적 균일한 전압 분포를 나타내고 있는 것을 그림 4(b)에서 알 수 있다. 이 스택에는 연료와 공기의 실링을 위하여 스택 2의 제작에 사용한 게스킷의 단점과 게스킷 설치방법을 보완한 실링기술을 적용하였다. 이 경우에는 스택의 연료극과 공기극 양단의 압력을 1기압 정도 차이가 나게 하여도 반응물의 누출이나 혼합이 거의 일어나지 않았다. 이 스택을 업소용 진공 청소기에 설치한 시스템을 제작하여 운전 시험을 수행하였다.

3.4 연료전지/축전지 하이브리드 충방전 특성

연료전지 축전지 하이브리드 동력원에서 축전지는 용량이 허락하는 한 방전을 지속한다. 그림 5(a)에 보는 바와 같이 Ni-cd 축전지 하이브리드 동력원에서 축전지는 충전 요건이 생기기 전에 SOC의 약 10% 정도가 되면 방전량이 급격히 줄어들기 시작하고(A 지점), SOC가 5% 이하가 되면 거의 방전을 하지 못한다(B 지점). 즉, 이때는 부하 동력이 증가하여도 동력원으로써 전혀 역할을 하지 못한다. 부하 출력이 갑자기 감소하면 약간의 충전 현상을 볼 수 있다(D 지점). 하지만 부하 출력을 증가시키면 축전지는 임펄스 응답과 비슷한 반응만 보일 뿐이고(C 지점), 동력을 공급하지 못한다. 즉 축전지의 에너지가 고갈되어 있음을 알 수 있다.

그림 5(b)는 DMFC와 Ni-Cd 축전지 하이브리드 동력원의 충격 부하 특성을 보인 것이다. 부하가 급격히 증가할 경우에, 연료전지의 출력 전압은 감소하면서 출력 전류는 급격히 증가한다. 축전지에서도 전압은 감소하면서 출력 전류가 증가한다. 또한 연료전지는 부하 증가 초기에 약간의 불안정한 과도 특성을 보인다.

부하가 급격히 감소할 경우에는, 연료전지의 출력 전압은 빠르게 증가하면서 출력 전류는 급격히 떨어지며, 축전지에서도 전압이 증가하면서 출력 전류는 낮아진다. 또한 이 경우에도 연료전지 출력 전류의 급격한 감소로 인하여 과도 특성이 발생한다. 이 연료전지 출력 전류의 과도 현상은 바로 안정화되지 않고 1분 이상의 정정 시간이 필요하게 된다. 즉, 연료전지

/축전지 하이브리드 시스템에서 빈번한 부하의 급변은 연료전지에 손상을 줄 수 있다.

그림 6은 부하 변화의 의한 하이브리드 동력원의 충방전 특성을 보인 것으로써, 축전지는 충전 상태에 무관하게 일단 부하가 걸리면 방전을 시작한다. 즉 연료전지의 정격 출력보다 큰 부하가 필요할 때에 축전지는 언제나 방전 상태에 있게 되고, 연료전지의 정격 부하보다 작은 부하 상태가 되면 연료전지에서 출력되는 잉여분 만큼 축전지에 충전이 된다. 이렇게 방전과 충전이 반복되는 현상을 보였으며, 부하의 차이가 클수록 축전지의 충방전량이 커지게 된다.

4. 결론

본 연구는 200W급 DMFC 스택의 개발에 대한 내용이다. 한국에너지기술연구원에서 수행한 DMFC 스택과 하이브리드화 기술 개발에 대한 내용을 요약하여 정리하면 다음과 같다.

- 고성능 DMFC 스택의 성능을 향상시킬 수 있는 전극제조 공정을 확립함.
- 스택 성능 측정 장치를 자체 설계 제작하여 연구에 적용함.
- 다양한 외부 매니폴드 및 내부 매니폴드형 스택을 설계, 제작 운전함.
- 출력이 42W(2.1V@20A) (스택 1), 127W(12.1V@10.5A) (스택 2), 및 192W(12V@16A) (스택 3)인 다양한 형태의 스택을 제작하여 특성을 파악함.
- DMFC/축전지 하이브리드 시스템에서 부하 전류가 급속히 증가할 때에 수초 이내의 빠른 정정시간(setting time)을 갖는 양호한 부하 추종성을 보임.
- 하이브리드 시스템에서 연료전지의 출력 전압이 축전지의 값보다 높게하는 전압제어 장치가 필요하고, 빈번하고 급격한 부하의 변화는 연료전지에 손상을 줄 수 있으며, 연료전지와 축전지의 용량은 약 2:1 정도가 되는 것이 적당할 것으로 여겨짐.

본 연구를 통하여 얻어진 내부 매니폴드식과 외부 매니폴드식 2가지 DMFC 스택의 제작 기술과 하이브리드화 기술을 응용하여 보다 고출력이고 우수한 내구성을 가진 DMFC 스택을 소형전자기기 등에 실제 응용할 수 있는 상용화 기반 기술을 확보하기 위하여 고성능 MEA 제작기술, 스택 설계 기술, 스택 실링 및 적층 기술 및 하이브리드화 기술 향상에 주력하는 연구개발을 계속적으로 진행시킬 계획이다.

사 사(Acknowledgement)

본 연구는 산업자원부 에너지자원기술개발사업(대체에너지)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

5. 참고문헌

- [1] H. Dohle et.al., Journal of power Sources, 106, 313-322 (2002).
- [2] K. Scott et.al., Journal of power Sources, 79, 43-59 (1999).
- [3] D.H. Peck et.al., 2003 Fuel Cell Seminar, Nov. 3-7, Miami, USA (2003)
- [4] Bong-Do Lee et.al., Journal of power Sources, 131, 207-212 (2004).

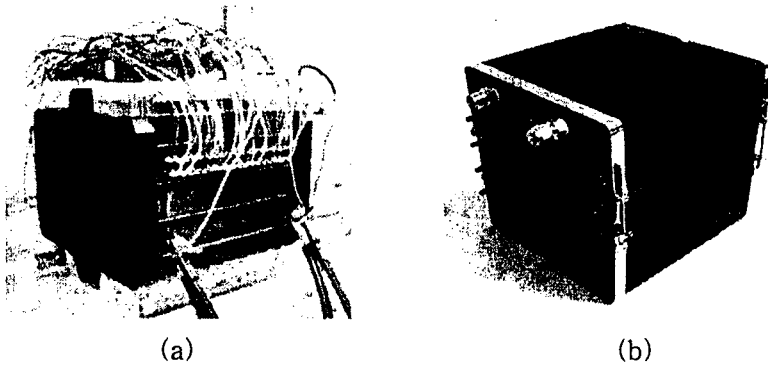


그림 1. 120W급 DMFC 스택 2(a)와 200W급 DMFC 스택 3(b).

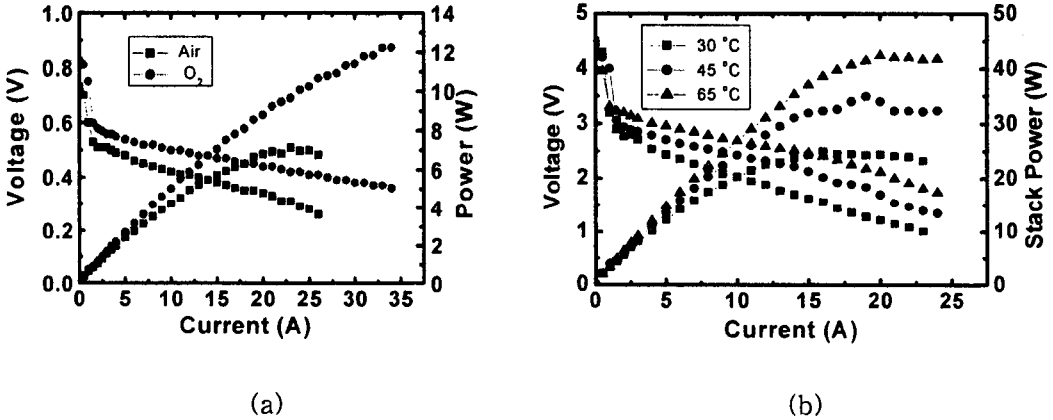


그림 2. 단위전지(a)와 6셀 스택 1(b)의 전압-전류 특성.
(공기/2M CH₃OH = 1/1 atm, 스택 온도: 30, 45, 65°C).

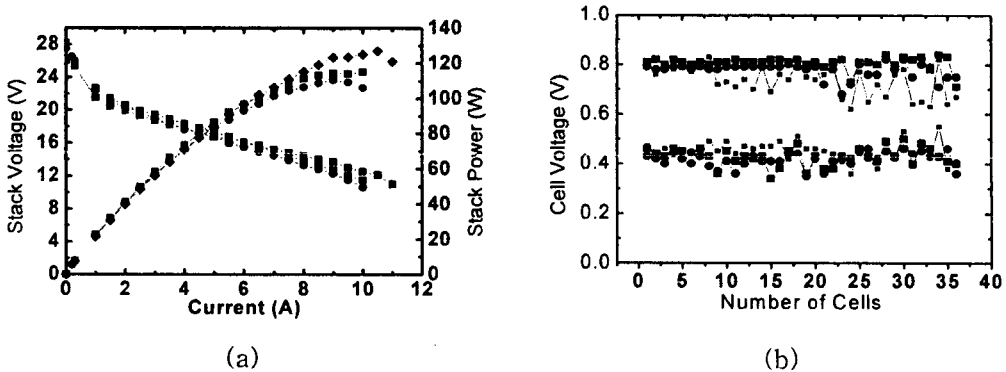


그림 3. 130W급 외부 매니폴드형 DMFC 스택 2의 전압-전류 특성(a) 및 OCV와 일정 부하(7A) 상태에서 측정된 셀 전압(b).
(◆: 2.0M CH₃OH(45°C), ■: 1.5M CH₃OH(40°C), ●: 1.0M CH₃OH(30°C))

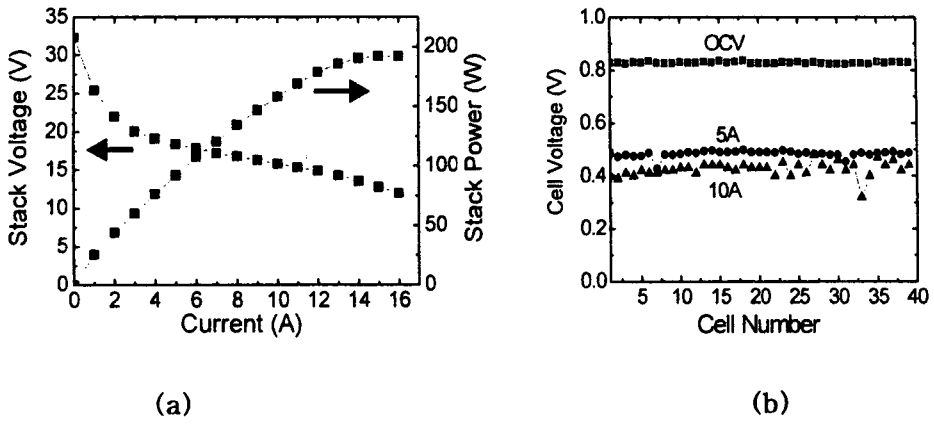


그림 4. 200W급 외부 매니폴드형 DMFC 스택 3의 전압-전류 특성(a) 및 일정부하(5A, 10A)에서 측정된 셀 전압(b). (공기/1M CH₃OH = 1/1 atm, 스택 온도: 40°C).

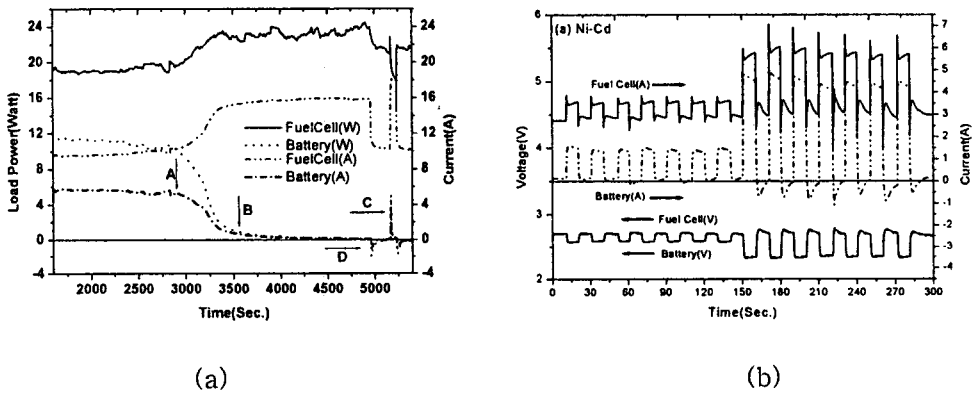


그림 5. 연료전지/축전지 하이브리드 동력원에서 축전지의 출력 특성(a)과 충격 부하 특성 (Ni-Cd 축전지)(b).

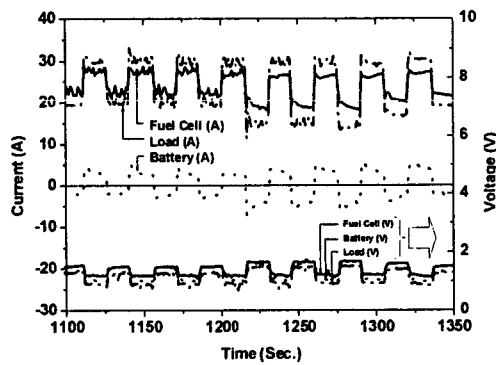


그림 6. 부하 변화에 따른 연료전지/축전지 하이브리드 동력원의 충방전 특성.