

공기 호흡형 직접 메탄올 연료전지 모노폴라 스택의 특성에 관한 연구

김영진, 김대진, 이태희, 오인환*, 홍성안*, 하흥용*
연세대학교 화학공학과, 한국과학기술연구원*

Characteristics of the monopolar DMFC stack under air-breathing and passive-feed conditions

Young-Jin Kim, Dae-Jin Kim, Tea-Hee Lee, In-Hwan Oh*,
Seong-Ahn Hong* and Heung Yong Ha*

Department of Chemical Engineering, Yonsei Univ., Seoul 120-749, Korea
Fuel cell research center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea*

서론

직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)는 수소를 사용하는 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)와 동일한 구조와 작동원리를 가지고 있으나 연료로 수소 대신 메탄올 수용액을 직접 사용한다. 따라서 연료공급 체계가 단순하고 전체 장치가 간단하여 소형화가 가능하다. 직접 메탄올 연료전지는 다양한 용도로 사용이 가능하며 특히, 소형 배터리 전원이거나 휴대용 전원으로의 사용 가능성이 매우 높고, 상당한 성능 향상을 이루게 된다면 자동차용 동력원으로도 사용 가능할 것이다. 현재 소형 휴대폰용 배터리는 리튬 이온 전지나 리튬-고분자 전지가 사용되고 있으나, 이들 이차전지는 전기용량이 작아서 사용 시간이 짧으며, 재충전을 하는데 상당한 시간이 필요하다. 또한, 배터리는 수명이 2년 이하이기 때문에 비용도 많이 소요된다. 이러한 문제점을 해결할 수 있는 방안으로서 직접 메탄올 연료전지가 대안으로 떠오르고 있으며, 배터리 대체용 직접 메탄올 연료전지를 개발하려는 노력이 전 세계적으로 활발히 이루어지고 있다.

DMFC를 소형 휴대용 전원으로 사용하기 위해서는 연료 공급을 위한 펌프나 송풍기등을 사용하지 않는 매우 간단한 구조를 가져야 하며, 상온, 상압에서도 높은 성능을 나타내야 한다. 이를 위해서는 공기호흡형의 수동형 연료전지(air-breathing and passive-feed DMFC)를 사용해야 한다. 여기에서는 애노드의 경우 메탄올 용액이 펌프와 같은 장치의 이용 없이 저장조에서 확산에 의해 공급되고, 캐소드의 경우 대기중의 공기가 자연대류에 의해 공급된다. 또한, 스택은 병렬식 적층 구조가 아닌 모노폴라 형태의 단층구조를 가져야 한다.

모노폴라 형태의 스택은 하나의 전해질을 중심에 두고 한쪽 면에는 애노드 전극들을 위치시키고, 반대 면에는 캐소드 전극들을 위치시킨 후, 애노드와 캐소드를 교대로 연결시킨다. 필요한 전압에 따라 전극의 수를 조절함으로써 다양한 범위의 출력을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 경량화를 위하여 반응물 및 생성물의 공급 및 제거 역할과 막-전극 접합체와 집전체를 균일한 압력으로 밀착시켜주는 분리판으로 플라스틱 등의 경량 재질을 사용한다. 본 연구에서는 이러한 소형 휴대용 전원으로 사용하기 위한 공기 호흡형 직접 메탄올 연료전지 모노폴라 스택을 제작하여, 다양한 운전조건 및 메탄올 농도에 따른 모노폴라 스택의 특성을 분석하였다.

본론

본 실험에서 제작된 공기 호흡형 직접 메탄올 연료전지 모노폴라 스택은 하나의 전해질을 중심으로 각 전극의 크기가 4.5cm^2 인 6개의 단위전지로 구성되어 있으며 전체 전극의 면적은 27cm^2 이다. 사용된 촉매는 Johnson Matthey, Co.의 상용촉매인 Pt black 및 Pt-Ru black을 사용하였다. 전극 제조에 있어서 촉매와 Nafion™ solution (Dupont Co.) 및 IPA(isopropyl alcohol)를 혼합하여 촉매 잉크를 제조한 후 스프레이법을 이용하여 발수 처리된 카본천 위에 도포하였다. 이렇게 제조된 전극과 Nafion™ 115(Dupont Co.) 전해질을 hot pressing법을 이용하여 막-전극 접합체(membrane and electrode assembly, MEA)를 제조하였다. 모노폴라 스택을 구성하기 위한 막-전극 접합체는 하나의 전해질을 중심으로 한쪽 면에는 애노드가 다른 면에는 캐소드가 위치해 있으며, 생성된 전자의 집전 역할을 하는 집전체를 통해 직렬로 연결되게 된다. 이렇게 연결된 모노폴라 스택용 막-전극 접합체는 메탄올 용액의 저장조 및 확산 역할을 하는 애노드 분리판과 대기 중의 공기의 확산을 위해 설계된 캐소드 분리판의 결합을 통해 모노폴라 스택으로 완성된다. 본 실험의 6셀 모노폴라 스택의 구성도는 Fig. 1과 같다.

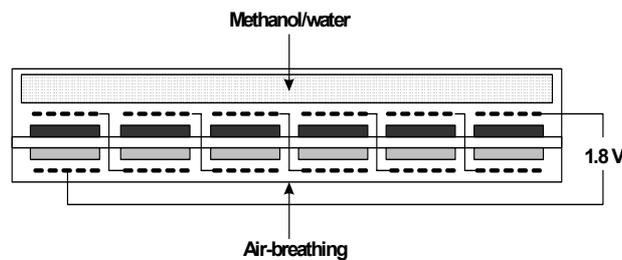


Fig. 1 Schematic diagram of an air-breathing monopolar DMFC stack.

기본적으로 모노폴라 스택의 연료 공급 체계는 애노드의 경우 메탄올 저장조를 통한 전극으로의 메탄올 확산과 캐소드의 경우 대기 중 산소의 자연대류를 통한 전극으로 확산을 통해 이루어진다. 이와 같은 연료공급 체계는 펌프나 송풍기와 같은 부수적인 연료 공급 장치를 사용하지 않게 하여 이동용 소형 전원으로의 적용을 가능케 한다.

본 실험에서는 1~5 M 농도의 메탄올 용액을 사용하여 모노폴라 스택의 메탄올 농도에 따른 성능을 측정하였고, 연료공급 조건에 따른 모노폴라 스택의 성능 변화와 운전 특성을 분석하였다. 성능 측정을 위하여 Electric load (Daegil co. EL-200P)를 사용하였다.

Fig. 2는 메탄올 및 공기의 자연확산에 의해 연료가 공급되는 모노폴라 스택의 메탄올 농도에 따른 성능변화를 보여주고 있다. 이러한 농도변화를 통해 높은 성능을 갖기 위한 최적의 메탄올 농도가 존재함을 볼 수 있다. 메탄올 농도가 1 M 또는 2 M의 경우 높은 전류밀도에서 급격히 전압이 감소함을 볼 수 있는데, 이는 낮은 메탄올 농도를 사용할 경우 낮은 전류밀도 영역에서는 연료 부족 현상으로 인한 물질 전달 저항이 크지 않으나 높은 전류밀도 영역으로 갈수록 연료 부족 현상으로 인한 물질 전달 저항의 증가로 인해 전압은 감소하게 된다. 반면 5 M의 높은 메탄올 농도를 사용할 경우 3 M 혹은 4 M의 메탄올 사용할 경우보다 낮은 성능을 보이고 있다. 직접 메탄올 연료전지에 있어서 메탄올 농도의 증가는 methanol-crossover를 증가 시키고, 이로 인해 캐소드에서의 메탄올 산화가 증가하게 되어 전체 전지 성능은 감소하게 된다. 즉, 5 M의 메탄올의 경우 충분한 메탄올 농도로 인해 물질 전달 저항은 크지 않으나 methanol-crossover가 크게 증가하게 되어 낮은 성능을 보이게 되는 것이다. 따라서 본 실험의 6셀의 모노폴라 스택의 최적의 메

탄올 농도는 4 M 이고, 이때 37 mW/cm^2 의 전력밀도를 얻었다.

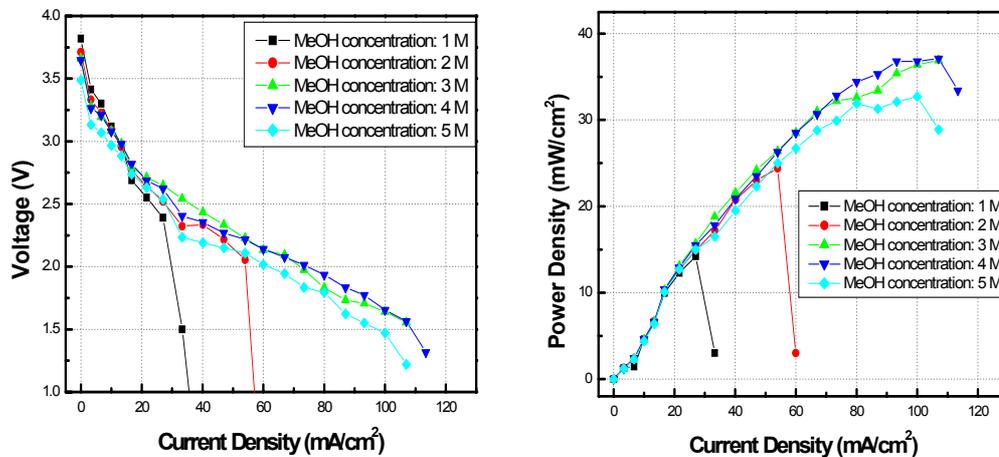


Fig. 2. I-V curves for the monopolar stack at different feed concentration under passive-feed conditions.

Fig. 3과 Fig. 4는 다양한 연료공급 방법에 따른 모노폴라 스택의 성능변화에 대한 결과이다. 애노드에 공급되는 메탄올을 흘려준 경우와 캐소드에 공급되는 공기를 fan을 이용하여 강제적으로 공급한 경우 그리고 기존의 메탄올과 공기의 자연 확산에 따른 경우에 대한 모노폴라 스택의 성능변화를 측정하였다. 이때 사용된 메탄올의 농도는 각각 2 M과 4 M이다.

Fig. 3의 2 M 메탄올을 사용할 때의 연료공급 방법에 따른 모노폴라 스택의 성능변화를 보면, 메탄올을 흘려준 경우가 메탄올의 확산에 의한 성능보다 높은 것을 볼 수 있다. 이는 높은 전류밀도 영역에서는 낮은 메탄올 농도를 사용할 경우 연료의 부족 현상으로 인한 물질 전달 저항이 증가하여 성능이 급격히 감소하게 되지만, 동일한 농도의 메탄올을 흘려줄 경우, 확산에 의한 경우 보다 전극 내에서 더 높은 메탄올 농도를 유지할 수 있게 되어 물질 전달 저항이 감소하게 되고 더 높은 성능을 보이게 되는 것이다. 반면, Fig. 4의 4 M의 메탄올을 사용한 경우, 메탄올을 흘려주면 오히려 성능이 감소하게 되는데, 이는 전극 내에서의 메탄올의 농도가 확산에 의한 경우보다 높게 되어 methanol-crossover가 더 커지게 되어 일어나는 것이다. Fig. 3과 Fig. 4에서 송풍기를 이용하여 공기를 강제적으로 공급한 경우, 메탄올 농도와 관계없이 모두 대기 중 산소의 자연 확산에 의해 공급한 경우 보다 낮은 성능을 보이고 있다. 이는 송풍기를 이용하여 공기를 공급하는 방향이 캐소드 전극에서 생성된 물의 제거 방향과 반대 방향이고, 캐소드 분리판을 통해 제거되는 물을 응축시켜 물질 전달 저항을 증가시켜 성능이 감소하기 때문이다.

본 실험결과를 통해 낮은 메탄올 농도를 사용할 경우, 메탄올을 강제적으로 흘려 준다면 더 높은 성능을 얻을 수 있지만 높은 메탄올 농도를 사용할 경우에는 methanol-crossover의 증가로 인하여 오히려 성능이 감소함을 알 수 있었다. 또한 송풍기를 통한 공기의 강제적인 공급이 캐소드 반응물의 원활한 공급을 이루기보다 오히려 배출되는 물을 응축시켜 물질 전달 저항을 증가시키게 됨을 알 수 있었다. 따라서 모노폴라 스택의 연료 공급을 위한 부수적인 공급 장치를 사용하지 않아도 사용한 경우보다 높은 성능을 보일 수 있다는 것을 알 수 있었다.

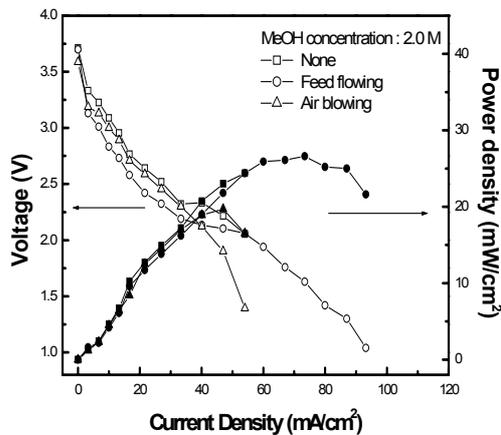


Fig. 3. Performance of the monopolar stack with 6-cells of 4.5 cm^2 -active area/cell under 2 M MeOH/air at R.T.

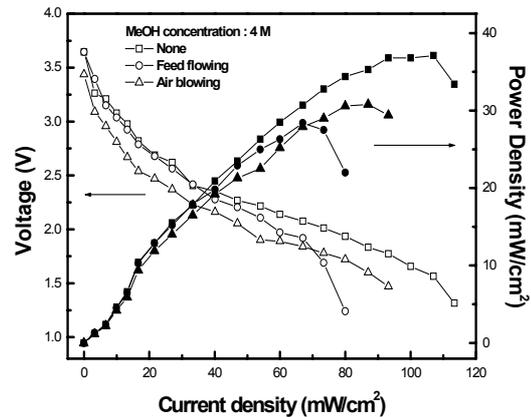


Fig. 4. Performance of the monopolar stack with 6-cells of 4.5 cm^2 -active area/cell under 4 M MeOH/air at R.T.

결론

다양한 메탄올 농도와 연료공급 방법에 따른 직접 메탄올 연료전지 모노폴라 스택의 성능변화 및 특성에 관한 실험을 하였다. 메탄올 및 공기를 자연확산을 통해 공급한 모노폴라 스택은 4 M 메탄올 농도에서 최고의 성능을 나타내었고, 다양한 연료 공급 방법에 따라 모노폴라 스택의 성능은 변하였다. 특히 캐소드의 공기를 강제적으로 공급한 경우 스택의 성능이 낮아지는 현상이 나타났다.

소형 이동용 전원으로의 적용을 위한 직접메탄올 연료전지 모노폴라 스택의 최적의 메탄올 농도는 4 M이지만, 더 높은 성능과 더 높은 메탄올 농도를 사용하기 위해서는 methanol-crossover가 적은 전해질의 개발이 매우 중요하다.

참고문헌

1. A. Heinzl, C. Hebling, M. Muller, M. Zedda and C. Muller, *J. Power Sources*, 105, 250 (2002).
2. D. Bloomfield, Fuel Cell Seminar, 28 November-1 December, San Diego, CA, USA, 289 (1994).
3. A. Heinzl, R. Nolte, K. Ledjeff-Hey and M. Zedda, *Electrochimica Acta*, 43, 3817 (1998).
4. J. Cruickshank, and K. Scott, *J. Power Sources*, 65,159-171(1997).
5. S. Cleghorn, P. Zelenay, X. Ren, and S. Gottesfeld, *Abstracts of Paper of the Electrochemical Society, Inc.*, 98-1, 552(1998).