

## Nafion 115를 사용한 DMFC MEA 의 성능실험

최 훈<sup>1)</sup>, 황 용신<sup>2)</sup>, 차 석원<sup>3)</sup>

### Performance of a direct methanol fuel cell (DMFCs) Using Nafion 115

Hoon Choi, Yong sheen Hwang, Sukwon Cha

**Key words** : Flow channel desing(유로 설계), Pressure drop(차압), Nafion 115(나피온115), DMFC(직접 메탄올연료전지), Cathode(공극)

**Abstract** : To find out the optimum design of hydrogen storage and supply tank using Metal Hydride (briefly MH) and to make clear the performance characteristics under various conditions are our research purpose. In order to use the low-temperature exhaust heat, LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> which operates under the low pressure of 1 MPa is chosen, and we measure the basic properties, namely density, specific heat, PCT(Pressure-Concentration-Temperature) characteristics, and effective thermal conductivity. Then, a numerical calculation model of hydrogen storage using MH alloy is suggested and this thermal diffusion equation of model is solved by the backward difference method. This calculation results are compared with the experimental results of the systems which installed 1 kg MH alloy and, it is found out that our calculation model can well predict the experimental results. By the experimental using MH alloy, it is recognized that the hydrogen flow rate can control by the step adjustment of brine temperature.

#### Nomenclature

P : pressure, pa  
i : current, A  
M : mass flow rate, kg/s  
t : thickness, cm  
n : electro-osmotic drag coefficient, m/s  
F : Faraday's constant, C/mol  
D : mass diffusivity, m<sup>2</sup>/s  
C : molar concentration, mol/m<sup>3</sup>  
 $\eta$  : overpotential, V  
N : number of moles  
 $\Delta G$  : activation energy barrier  
R : universal gas constant, J/mol K  
T : temperature, K

i : inlet  
p : product

#### 1. 서론

현대의 다양한 휴대용 전자기기의 출현은 소형 전기 공급 시스템을 필요로 하게 되었다. 최근의 이러한 휴대용 전자기기의 추세는 휴대용 전화로 카메라, MP3 Player, PMP, GPS 등 각종 기기의 컨버전스로 더욱 높은 소비전력을 요구하게 되었다. 현재는 이러한 소비전력에 대응하기 위해서 리튬 이온전지 등의 이차전지가 대세를 이루고 있다. 하지만, 더욱 작아지고 경량화를 목표로 하는 전자기기에서 이러한 충전식의 전기 시스템은 한계에 왔다. 이러한에 따라

#### subscrip

a : air  
m: moisture  
da : dry air  
o : outlet

- 
- 1) 서울대학교, 기계공학과  
E-mail : torr00@snu.ac.kr  
Tel : (02)880-8050 Fax : (02)880-1696
  - 2) 서울대학교, 기계공학과  
E-mail : yshwang@snu.ac.kr  
Tel : (02)880-8050 Fax : (02)880-1696
  - 3) 서울대학교, 기계공학과  
E-mail : swcha@snu.ac.kr  
Tel : (02)880-1700 Fax : (02)880-1696

서 에너지 밀도가 높은 메탄올을 연료로 사용하는 직접 메탄올 연료전지(DMFC) 시스템은 꾸준한 관심을 받고 있는 상황이다.

DMFC 시스템은 다양한 전기화학, 재료의 특성 외에도 다양한 물리적 특성을 최적화 하는 부분이 필수적이다. 스택 내부의 차압, 유량, 온도, 가습량, 체결 압력 등 다양한 기계적 특성은 스택 성능에 절대적인 영향을 미치게 된다<sup>[1]-[7]</sup>. 차압은 플러딩 등의 현상으로 생긴 수분을 제거해 줘야 하기 때문에 매우 중요한 요소이다<sup>[2], [5], [7]</sup>. 또한 MEA의 핵심 소재중 하나인 Nafion의 두께는 이러한 물리적 특성의 최적값에 영향을 미치게 된다.

본 연구에서는, Naion 115를 사용한 MEA와 Nafion 117을 사용한 MEA의 성능을 간단한 이론적 해석을 통하여 경향성을 예측하여 보고, 다양한 물리적 요인을 변경하여 가면서 측정하여 어떤 MEA를 사용하는 것이 최적의 성능을 얻을 수 있는지를 실험을 통하여 알아보았다.

이를 통해서 스택 시스템 구성 시에 출력대비 스택의 사이즈를 최소화 할 수 있고, 손실을 줄여주는 시스템을 만들 수 있다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 스택 설계

본 연구에서는 성능 실험을 위해서, 활성면적이 50cm<sup>2</sup>인 E-Tak사의 MEA 12D-W MEA를 사용하였다. 12D-W MEA의 멤브레인은 Dupont사의 Nafion 115인 것과 Nafion 117인 것 두 가지를 사용하였고, 공기극과 연료극의 GDL은 Carbon Cloth를 사용하였다.

스택의 유로는 공기극, 연료극 모두 사형유로를 사용하여 제작하였고, 연료극의 채널 형상은 고정하였으며, 공기극의 채널 형상을 변화하면서 스택의 성능 변화에 대한 실험을 진행하였다. 공기극 채널형상은 차압의 변화만을 일으키도록 동일하게 0.923의 Open ration로 고정하여 실험을 수행하였다.

연료는 동일한 조건을 유지하기 위하여 1M로 희석시킨 메탄올 수용액을 연료로 사용하였다.

### 2.2 Nafion 두께의 영향

본 연구에서는 동일한 조건하에서 다른 멤브레인을 쓴 MEA 성능의 차이의 차이점에 관한 실험을 하기 위해서 간략화 된 수식을 이용하여 계산을 수행하였다. 본 연구에 사용된 Nafion 115와 Nafion 117은 동일한 Dupont사의 제품으로, 멤브레인의 두께는 각각 0.127mm(5mil), 0.178mm(7mil)이다. 멤브레인의 두께는 메탄올 크로스오버와, 옴로스 등 스택성능에 직접적인 영향을 끼친다.

### 2.2.1 메탄올 크로스오버

메탄올 크로스 오버의 주 원인을 확인해 본다면, 전기 침투력과 농도에 따른 확산에 의한 메탄올의 이동이다. 간략화 된 수식은 다음과 같다.

$$N_{corss} = n_d^m \frac{i}{F} + D_{m,mem}^{eff} \frac{C_{m,acl}}{t^{mem}} \quad (1)$$

식(1)에서 보면, 농도 차에 의한 확산으로 일어나는 크로스오버가 멤브레인 두께에 반비례함을 알 수 있다. 메탄올 크로스 오버에 의한 영향은 연료 극 측의 농도저하에 의한 성능감소 영향이 있지만, 주된 성능저하의 요인은 공기 극 측에서 메탄올과 산소가 직접 반응하여 생기는 전압강하이다. 메탄올 크로스 오버가 일어나는 주요한 두 가지 요인 중 저 전류 영역에서는 확산이, 그리고 고 전류 영역에서는 전기 침투력이 주요한 발생 원인이 된다.

### 2.2.2 옴로스의 영향

옴 오버 볼티지에 가장 큰 영향을 끼치게 되는 이온전도도는, 멤브레인이 얇을수록 증가하게 된다.

$$\eta_{ohmic} = j \frac{t^{mem} T}{A e^{-\Delta G_{acl}/(RT)}} \quad (2)$$

식(2)에서 옴 저항 값에 해당하는 부분은 멤브레인 막 두께에 비례하므로, 동일한 조성의 멤브레인 이지만 다른 영향을 무시할 수 있다고 가정한다면, 두께에 따라 성능은 반비례하게 나타나게 된다.

## 2.3 실험 조건

DMFC와 PEMFC 연료전지 스택의 운전 시 공기측 입구 조건이 연료전지 성능에 큰 영향을 미치게 된다. 입구 측 습도가 낮거나 공기의 유량이 많게 되면 공기 극에서 생성된 물과 연료 극에서 크로스 오버되는 물이 빠르게 증발하며 막이 마르게 된다. 이온 전도막이 마르게 되면 이온 전도도가 떨어지며 성능 또한 낮아지게 된다. 반대로 입구 측 습도가 높거나 유량이 적게 되면 공기 극에서 생성된 물과 연료 극에서 크로스 오버되는 물을 효율적으로 배출할 수가 없다. 따라서 공기 극 채널 내에 물이 과다해지며, 일정 수준 이상이 되면 플러딩이 일어나게 된다. 이러한 플러딩 현상은 스택의 성능을 낮출 뿐 아니라 스택의 내구성에도 문제가 된다.

입구의 습도와 유량이 스택에 주는 영향을 알기 위해서 일정 전류밀도에서 과급률에 따른 입구 측 공기 상태량에 대하여 계산을 수행하였다. 계산의 간략화를 위하여 스택 운전 시 크로스 오버량을 고려하지 않았다. 전체적인 공기의 양은

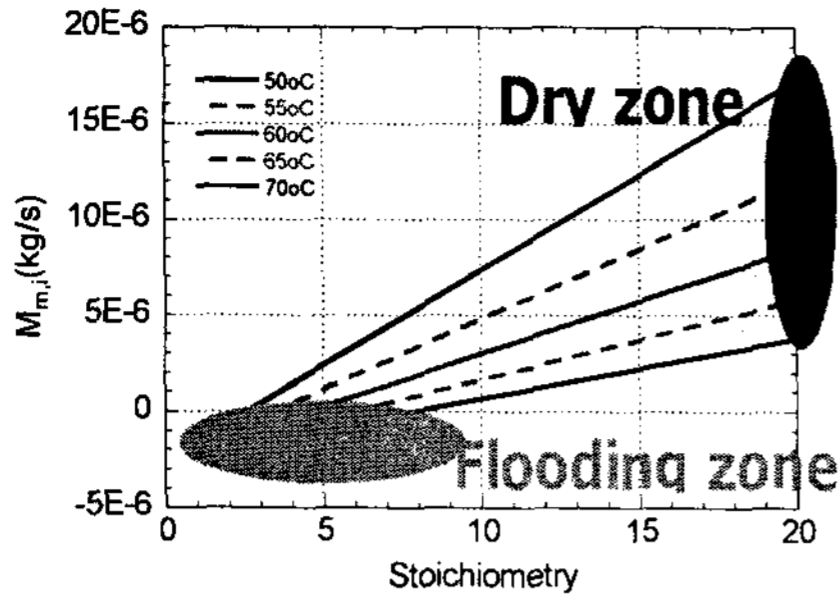


Fig. 1 Variation of the moisture flow rate at different temperature

$$M_a = M_m + M_{da} \quad (3)$$

이며, 출구측 습도의 질량 유량은

$$M_{m,o} = M_{m,i} + M_{m,p} \quad (4)$$

이 된다. Fig. 1에 150mA/cm<sup>2</sup> 운전 시 과급률에 따른 입구 조건의 필요 수분 량에 대해 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 온도가 높아지거나, 과급률이 높아질수록 많은 수분 량이 필요하게 된다. 본 계산 결과에 의하면 온도 50°C, 과급률 7이하 영역에서는 이온 전도 막의 수분이 필요 이상 증가 하게 되어 플러딩 존이 발생하게 되며, 온도 70°C이상 과급률 20이상의 영역에서는 이온 전도 막의 수분이 적어져서 막이 건조하기 시작한다. 연료로 기체인 수소를 사용하는 PEMFC의 경우 막의 건조에 의한 영향이 지배적이게 되며, 연료로 액체인 메탄올 슬루션을 사용하는 DMFC의 경우에는 상대적으로 플러딩에 의한 영향이 지배적이게 된다.

DMFC 스택 운전 시 플러딩의 영향을 알기 위해서 운전 조건은 과급률 2.5 ~ 10까지의 영역에서 실험을 수행하였다.

### 3. 결 과

#### 3.1 온도의 영향

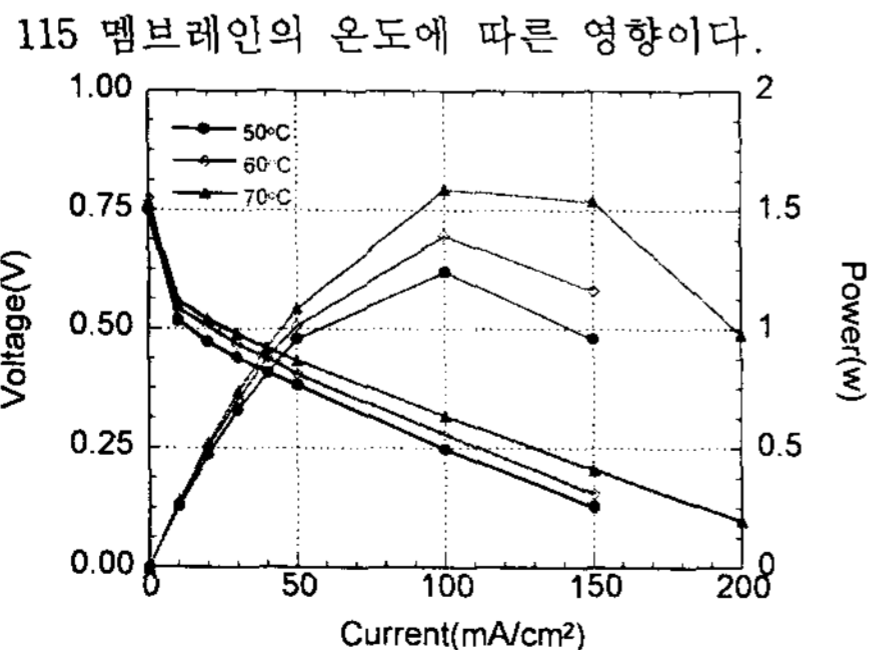


Fig. 2 Nafion 115 MEA Stack performance at different temperature

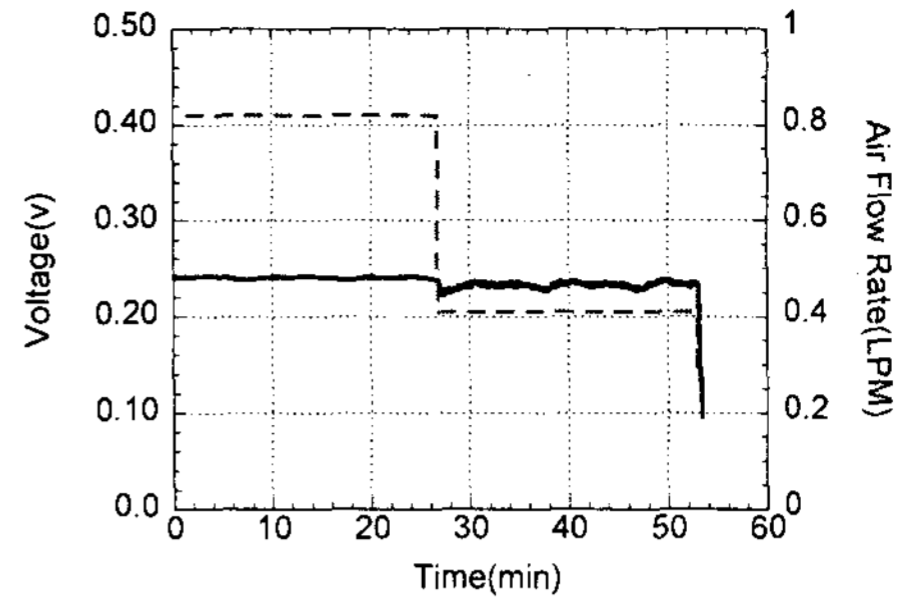


Fig. 3 Transient variation of the voltage at Nafion 117 MEA, 100mA/cm<sup>2</sup>

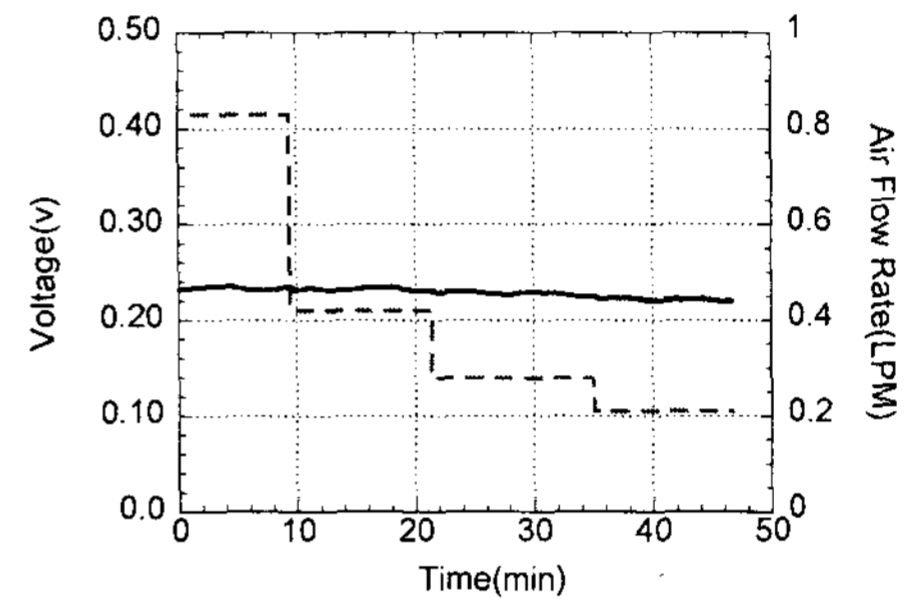


Fig. 4 Transient variation of the voltage at Nafion 115 MEA, 100mA/cm<sup>2</sup>

Fig. 2의 결과는 1.0mm의 깊이를 가지는 유로를 사용하였고, 50도, 60도, 70도의 조건에서 과급률을 동일하게 10으로 하여 얻은 IV 성능곡선이다. MEA의 성능은 온도가 상승할수록 좋아지는 것을 확인할 수 있다.

#### 3.2 과급률의 영향

과급률에 따른 영향을 알기 위하여 115, 117 멤브레인을 사용한 MEA로 각각 동일한 실험을 수행하였다. 각 과급률 당 100mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 운전을 수행하였고, 운전 온도는 50°C이며, 유로 깊이 1mm의 동일한 유로를 사용하여 측정하였다. 2.5, 3.3, 5, 10의 과급률에서 일정 시간동안 전압의 거동을 측정하여 멤브레인에 따른 차이를 확인해 보았다.

Fig. 3과 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 115 MEA의 경우에는 과급률 10에서는 117 MEA에서의 성능에 비해서 미미하지만, 좋은 성능을 나타내고 있다. 그러나, 과급률 5부터 심하게 흔들리기 시작하는 모습을 보인다. 그 이유는, 117 MEA의 경우에 과급률 변화에 따른 평균 차압이 3.3 - 2.2 - 1.7 - 1.4 kPa 정도로 변하는데 반해 115 MEA의 경우는 3.3 - 1.5 - 0.8 kPa로 낮아지면서 성능을 잃게 된다. 차압이 낮아지게 되면, 반응으로 생긴 수분이 제거가 되기 힘들기 때문에 플러딩이 일어나게 되고 이에 따라서 급격한 성능 감소가 일어나게 된다.

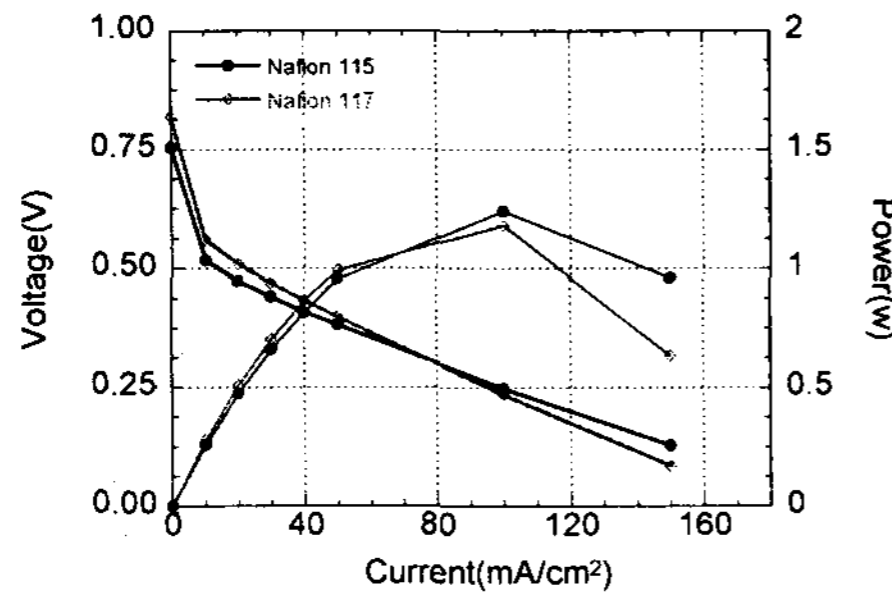


Fig. 5 Unit cell stack performance at 50°C different temperature(Nafion 115 MEA - Nafion 117 MEA)

117 MEA 에서 전압이 심하게 흔들리기 시작 하는 지점인 과급률 3.3, 2.5 부분과 115 MEA 에서의 과급률 5 부분에서의 차압이 실제로 1.5kPa 로 측정된 것으로 보아서도, 1.5 kPa 정도가 운용 가능한 차압의 마지노선으로 생각된다. 또한, 1kPa 이하로 떨어지게 되면 성능이 급격히 떨어지게 된다.

### 3.3 115 와 117 비교

Fig. 5 에서 115 MEA 의 경우 117 MEA 와 비교하여, 저 전류 영역에서는 떨어지는 성능을 보이고 있다. 하지만 80~100mA/cm² 부근에서 성능이 117 MEA를 상회하는 결과를 얻을 수 있었다. 이것은 저 전류 영역에서는 상대적으로 메탄올 크로스오버가 심하기 때문에 그에 따른 성능저하를 나타내는 것이다. OCV 근처의 부분에서는 전기침투력에 의한 메탄올 크로스 오버는 무시할 수 있기 때문에, 농도가 변하지 않는다는 가정 하에서, OCV 에서의 전압차이가 확산에 의한 메탄올 크로스오버의 성능 저하로 볼 수 있다.

115 MEA 가 성능이 좋아지는 부분은 상대적으로 얇은 멤브레인이기 때문에 옴 저항이 작아져서 더 완만한 성능감소를 보이기 때문이다. 이는 IV 성능곡선에서 활성영역 이후의 선형인 부분에서의 기울기를 통해서도 확인할 수 있다. 막의 두께는 옴 저항과 비례관계에 있기 때문에, 막의 두께의 비는 기울기의 비와 비슷한 경향을 따르게 된다. 고 전류 영역으로 갈수록 전기침투력에 의한 크로스오버도 커지기 때문에 정확한 비례관계는 성립하진 않는다.

## 4. 결론

본 연구에서는 Nafion 115를 사용한 MEA와 117을 사용한 MEA 간의 성능 및 특성 비교를 수행하였다. 이를 위해서, 동일한 조건을 유지하기 위하여 동일한 연료 극, 공기 극 양쪽 모두 1mm 깊이의 유로를 사용하였고, 동일한 온도 조건, 동일한 농도의 메탄올 희석액을 사용하였다. 115 MEA 의 경우, 온도 조건 등은 117 과 비슷한 경향성을 보였다. 메탄올 크로스 오버가 일어나기 때문에, 저 전류 영역에서는 117 MEA

비해서 낮은 성능을 보였다. 또한, 옴 저항이 작기 때문에, 100mA/cm² 부근에서는 성능이 역전되어서 117MEA 보다 115MEA 가 고 전류 영역에서 유리하다는 것을 알 수 있었다. 그러나, 115 MEA 사용시, 낮은 과급률에서는 차압이 쉽게 낮아지기 때문에 성능의 급격한 저하가 발생했다. 결국, 115 MEA를 이용한 스택 구성은, 높은 전류 영역의 운전과, 높은 과급률에서 117 MEA 보다 더 좋은 성능을 보임을 확인할 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 한국과학기술연구원 에너지 메카닉스 연구센터의 휴대 연료전지용 마이크로 BOP 시스템 개발과제의 일환으로 수행되었습니다.

## References

- [1] A. S. Arico, S. Srinivasan 2001, DMFCs: From Fundametal Aspects to Technology Development, Fuel Cells, No. 2, pp. 133-161
- [2] H. Yang, T. S. Zhao 2005, Pressure drop behavior in the anode flow field of liquid feed direct methanol fuel cells, Journal of Power Source, Vol. 142, pp. 117-124.
- [3] Kim. D, Lee. J, 2006, Operational characteristics of a 50W DMFC stack, Journal of Power Source, Vol. 155, pp. 203-212.
- [4] H. Yang, T. S. Zhao, Effect of anode flow field design on the performance of liquid feed direct methanol fuel cells, Electrochemical Acta, Vol. 50, pp. 3243-3252.
- [5] A. S. Arico, P. Creti, 2000, Influence of flow field design on the performance of a direct methanol fuel cell, Journal of Power Source, Vol 91, pp. 202-209.
- [6] Jin. S, Cowart, 2005, An experimental and modeling based investigation into the high stoichiometric flow rates required in direct methanol fuel cells, Journal of Power Source, Vol. 143, pp. 30-35.
- [7] Yasuro. Y, Akira. S, 2003, Development of 5kW Polymer Electrolyte Fuel Cell, IHI Engineering Review, Vol. 36, No. 1.