

PEMFC Operation Connected with Methanol Reformer System

Jung-hyun Lee¹, Sang-sun Park¹, Yong-gun Shul^{1,*}, Jong-man Park², Dong-hyun Kim³, Hasuck Kim⁴ and Seung-eul Yoo⁵

¹Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seodaemun-ku, Seoul, 120-749, Korea

²R&D center, LG Micron Ltd., 1271, Sa-1-dong, Sangrok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, 426-791, Korea

³Department of Chemical Engineering, 1370 Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

⁴School of Chemistry, Seoul National University, Shillim-dong, Kwanak-gu, Seoul, 151-742, Korea

⁵KATECH, 74 Yongjung-Ri Pungse-Myun, Chonan, Chungnam 330-912, Korea

*e-mail: shulyg@yonsei.ac.kr

(Received November 1, 2008; Accepted December 12, 2008)

Abstract

The studies on integrated operation of fuel cell with fuel processor are very essential prior to its commercialization. In this study, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) was operated with a fuel processor, which is mainly composed of two parts, methanol steam reforming reaction and preferential oxidation (PROX). In fuel processor, ICI 33-5 (CuO 50%, ZnO 33%, Al₂O₃ 8%, BET surface area: 66 m²g⁻¹) catalyst and CuO-CeO₂ catalyst were used for methanol steam reforming, preferential oxidation (PROX) respectively. PEMFC was operated by hydrogen fuel generated from fuel processor. The resulting gas from PROX reactor is used to operate PEMFC equipped with our prepared anode and cathode catalyst. PtRu/C catalyst gives more tolerance to CO.

Keywords : Methanol steam reformer, Polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC), Membrane electrode assembly (MEA), Preferential oxidation (PROX)

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지는 다른 형태의 연료전지와 달리 고체 고분자 막을 전해질로 사용하기 때문에 전류밀도가 크고 구조가 간단하며 전해질의 누출이나 손실의 염려가 없어 수송용 무공해 차량의 동력원으로서 아주 적합한 시스템이다. 고분자 전해질 연료전지가 실용화되기 위해서는 촉매 담지를 줄이면서도 그 성능은 유지시키는 운전 mode 및 대체기술을 확보해야 한다. 전해질과 전극 활성층, 전극을 통과한 확산 기체의 3상 계면을 넓게 하고 백금입자를 최대한 3상 계면에 위치시키는 것이 전극 성능 향상에 중요한 인자이다[1-3]. 따라서 고분자 전해질 연료 전지의 성능 향상 및 값비싼 백금촉매의 이용률을 높이기 위해서는 3상 계면의 면적을 최대한으로 하고 백금을 최대한 전해질과 접촉해있는 전극 활성층에 위치시키는 MEA 구조가 필요하다[1,4,5].

또한 보관 및 취급이 어려운 수소를 직접 다루는 대신, 취급 및 보관이 용이한 탄화수소류의 액체 연료를 개질하여 수소를 공급하여 연료전지를 운전하는 기술 개발이 필수적이다. 순수 수소를 공급하는 경우와는 달리 개질기를 이용하여 수소를 공급할 경우 수소의 순도 및 수소 생산량 등의 제한을 받지만, 개질기를 이용하여 수소를 생산하는 것이 수소를 직접 취급하는 것보다 경제적이고 안전하기 때문에 개질기와의 연계운전을 통한 연료전지의 운전 mode를 개발하는 것이 연료전지의

실용화를 위한 필수 요소이다. 고분자 전해질형 같은 저온형 연료전지는 운전 온도가 낮기 때문에 자체적으로 탄화수소 연료를 개질할 수 없고 고순도로 압축된 수소를 사용하거나 외부 개질 반응기에서 생성되는 수소를 사용한다[6,7]. 압축된 수소를 사용하는 경우 순도가 높은 장점이 있으나 수소의 수송과 저장에 위해서는 수소를 고압으로 압축시키거나 -253°C까지 냉각시켜 액화수소로 수소의 제조에 이용되는 메탄올은 상온에서 액체이므로 수송과 저장에 용이해 널리 이용되고 있다[8-10].

따라서 본 연구에서는 메탄올을 이용하여 개질가스를 발생하였고, 이를 이용하여 고분자 전해질형 연료전지의 연계운전을 실시하였다. 최적의 연계운전 조건을 확립하기 위하여 메탄올의 온도에 따른 전환율을 확인하였고, 일산화탄소의 저감을 위한 부분적 산화(PROX)의 연계운전 조건을 확립하였다.

2. 실험 방법

2.1. MEA (Membrane Electrode Assembly) 제조

2.1.1. 촉매 slurry 제조

20% Pt/C, 20% Pt-Ru/C, 20% PtCoCr/C 촉매에 Isopropyl alcohol과 증류수를 혼합하여 분산용액을 만들었다. 그 후

Nafion solution (5 wt%, Aldrich, Chemical Co. Inc)을 촉매와 30 wt%의 비로 혼합하고, 이 혼합액을 초음파분산과 교반을 반복하여 촉매 슬러리로 만들었다.

2.1.2. 전해질 막의 전처리

전해질 막을 초순수에 담가 80°C에서 2시간 전처리를 하였다. 그 후 무게비로 10 wt%인 과산화수소 용액에서 80°C에서 1시간 30분 동안 처리하여 불순물을 제거하였다. 이 후 다시 0.5 M 황산 수용액에서 전해질을 80°C에서 2시간 처리하여 전해질 막의 $-SO_3Na$ 를 $-SO_3H$ 로 치환하여 주었다. 이렇게 처리된 전해질 막을 증류수에 보관하여 사용하였다.

2.1.3. MEA (막전극접합체)의 제조

막전극 접합체(Membrane Electrode Assembly)는 20% Pt-Ru/C와 20% Pt/C를 각각 Anode에 사용하였고, 20% Pt/CoCr/C와 20% Pt/C를 Cathode 촉매로 사용하였다. 본 실험에서는 촉매를 전해질막에 직접 spray하여 만든 catalyst coating method (CCM)을 사용하였다. 또한 Nafion 112와 Nafion 115를 직접스프레이 방법을 이용하여 전해질 위에 촉매를 코팅하여 MEA를 제조하였다.

2.2. 개질기와의 연계운전

2.2.1. 개질기 촉매의 준비

본 실험에서는 fuel processor로부터 생성된 개질가스를 이용하여 PEMFC와 연계운전을 실시하였으며, 실험에 사용된 메탄올 개질과 부분적 산화(PROX) 반응장치는 각각 1/2"와 1/4" 스텐레스 스틸관을 이용하여 제작을 하였다. 개질촉매와 부분적 산화반응 촉매는 상용촉매인 ICI33-5 (CuO 50%, ZnO 33%, Al₂O₃ 8%, BET surface area: 66 m²g⁻¹) 촉매와 20% CuO-CeO₂ 촉매를 200°C, H₂ 분위기에서 환원하여 사용하였다. PROX 촉매로 사용한 20% CuO-CeO₂는 공침법으로 제조하였다.

2.2.2. Methanol steam reforming reaction

메탄올 개질을 위해 공급되는 연료는 증류수와 메탄올을 2:1의 몰비로 혼합하여 사용하였다. 혼합된 연료는 실린지 펌프를 이용하여 0.08 ml/min의 유량으로 반응기안으로 흘러 보내 주었다. 메탄올 연료는 반응기 안에서 250°C~280°C에서 기화시킨 후 ICI 33-5 촉매와 반응하여 수소와 부생가스를 얻었다. 개질가스의 분석은 가스크로마토그래피(ACME6000, 영린기기)를 이용하여 분석을 하였다.

2.2.3. 부분적 산화 반응(Preferential oxidation reaction)

메탄올 개질에 의해 발생된 일산화탄소를 제거하기 위하여 20% CuO-CeO₂촉매를 사용하였다. 촉매는 1/4"스텐레스 스틸관 사이에 3 g 채워 넣었고, 촉매가 채워진 스텐레스 스틸관 사이로 개질가스를 통과시켜 일산화탄소를 저감하였다.

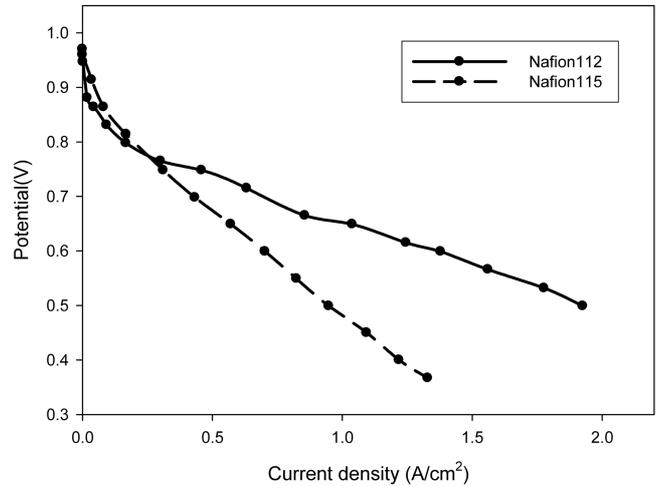


Fig. 1. Effect of polymer electrolyte membrane on PEMFC (Cell temp.: 80°C, Flow rate : stoichiometry H₂:O₂ : 1.5:2.0).

2.3. 단위전지의 성능측정

MEA의 성능을 측정하기 위하여 단위전지 성능측정 시스템을 구성하고 DC electronic load (6060B, Hewlett Packard)를 이용하여 전류 대 전압 특성곡선을 얻었다. 전해질 막의 건조를 방지하기 위하여 반응기체가 단위전지에 공급되기 전에 외부 가습기를 통하여 가습 하였다. 가습기의 상대습도는 Anode, Cathode 각각 RH100%로 설정하여 운전하였다. 반응기체와 전극의 접촉을 극대화하기 위하여 series parallel 형으로 설계한 흑연 블록의 기체흐름 통로를 통하여 전극에 공급되었다. 전지는 전류 집전체에 전기히터 장치를 장치, 가열하여 80°C의 온도에서 운전하였다. 단위전지 운전시 반응기체의 유량은 양론비는 1.5:2.0 (H₂:O₂) 고정하였고, 개질가스는 250 ml/min 내외로 고정시켰으며, 외부 압력은 상압을 유지하였다. 개질가스의 연계운전 실험에서는 anode로 공급하는 연료는 메탄올 개질가스를 이용하였고, 상대습도는 100%를 유지하였다.

3. 결 과

3.1. 고분자 전해질 종류에 따른 성능

Nafion115의 경우 전해질막의 두께가 125 μm이고 Nafion112의 경우는 50 μm이다. Nafion membrane의 water uptake는 38%이고, 밀도는 2.0 g/cm³이다. 그리고 Nafion membrane의 conductivity는 0.083 S/cm이다. Nafion 112의 경우 전해질의 두께가 얇기 때문에 전해질의 이온저항(ionic resistance)이 감소한다. 이온 저항의 감소는 성능의 향상으로 직결된다. 하지만 스프레이 방법으로 MEA를 만들 경우 Nafion112의 경우 전해질막의 두께가 얇기 때문에 MEA의 제조 시 막의 수축이

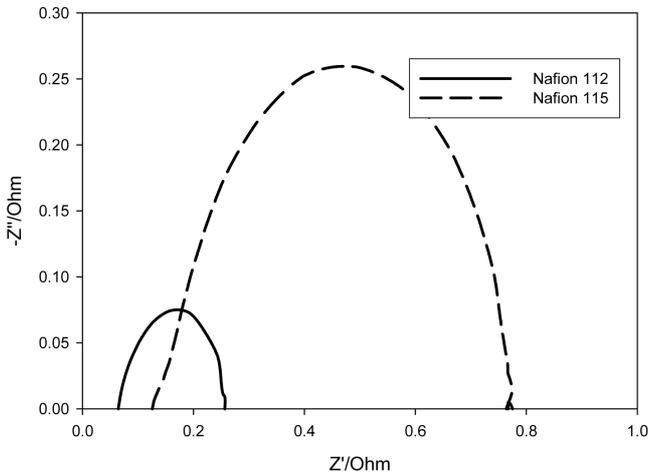


Fig. 2. Impedance of polymer electrolyte membrane on PEMFC (Cell temp.: 80°C, Flow rate : stoichiometry H₂:O₂ : 1.5:2.0).

나 변형이 Nafion 115에 비하여 쉽게 일어난다.

Fig. 1은 두께가 다른 고분자 전해질을 사용하여 MEA를 제조하고 순수 수소를 이용한 실험결과이다. Anode와 Cathode 촉매는 20% Pt/C를 사용하였고, 공급 가스는 Anode에는 수소 Cathode에는 산소를 사용하였다. 공급가스의 양론비는 Anode: Cathode=1.5:2.0이고, 단위전지의 온도는 80°C를 유지하였고, 상대습도는 100%를 유지하였다. Nafion 112와 Nafion 115의 전류밀도는 0.6 V에서 1.38 A/cm²와 0.708 A/cm², 출력밀도는 0.6 V에서 0.828 W/cm², 0.426 W/cm²를 보였다. Nafion 112를 사용함으로써 성능이 Nafion 115를 사용하였을 때보다 95% 높아졌다. Fig. 2에서는 Nafion 112와 Nafion 115를 사용하였을 때의 임피던스 결과를 비교하였다. 이온저항 (ionic resistance)은 Nafion 112를 사용했을 경우 0.065 Ω이고, Nafion115를 사용했을 경우 0.124 Ω이다. 막의 두께가 감소하면서 이에 따라 전해질 막의 이온저항이 감소하고, 임피던스 결과에서 이온저

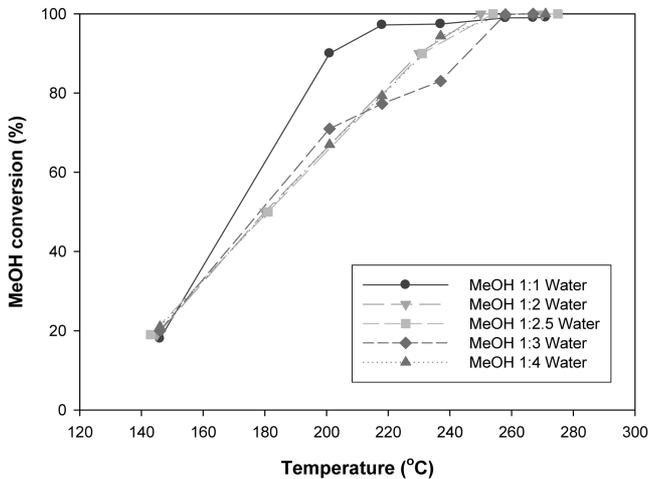


Fig. 3. The effect of water content in methanol reforming.

항이 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 전하 이동 저항 (Charge transfer resistance)은 Nafion 112를 사용했을 경우 0.227 Ω이고, Nafion 115를 사용했을 경우 0.664 Ω이다. 전해질막의 두께가 얇아짐으로써 이온저항의 감소로 인하여 수소 이온의 이동이 활발하게 이루어 지면서 그에 따라 전해질 막과 촉매층 사이의 전하 이동은 빨라진다. 임피던스 결과에서 이온저항의 감소는 전해질막의 두께의 감소에 따라 발생하는 것으로 판단 할 수 있다. 전해질 막의 두께가 얇아지면서 전하 이동 저항 또한 감소한다. 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. 만약 Cathode에 공급하는 산소가 과다하여 Cathode에서 Flooding 이 발생하게 된다고 가정하면, 얇은 막이 두꺼운 막보다 Cathode에서 Anode로 보낼 수 있는 물의 유량이 커진다. 그렇기 때문에 얇은 막이 두꺼운 막보다 물질 전달 저항이 작아지게 되고, 전하 이동 저항의 대부분을 차지하는 물질 전달 저항이 작아지기 때문에 전하 이동 저항 또한 작아지게 된다[13].

3.2. 메탄올 개질기 연계운전

3.2.1. 메탄올 개질기

Fig. 3은 메탄올과 물의 비율을 달리하여 메탄올의 전환율을 실험한 결과이다. 실험은 메탄올과 물의 몰비를 1:1, 1:2, 1:2.5, 1:3, 1:4로 변화하여 5가지 경우에 대하여 온도에 따른 메탄올의 전환율을 살펴 보았다. 실험 결과 메탄올과 물을 1:1의 비율로 섞어서 메탄올을 개질하였을 경우, 200°C에서 메탄올의 전환율이 90%를 나타내었지만, 온도가 증가함에도 불구하고 100%의 메탄올 전환율을 보이지 않았다. 메탄올과 물의 몰비를 1:2로 하였을 경우 200°C에서 메탄올이 65% 전환되는 것을 보였고, 250°C에서 메탄올의 전환율이 100%에 달하였다. 메탄올과 물의 비율을 높일 경우 메탄올이 전환되는 온도가 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 메탄올과 물의 비율이 1:3으로 물의 비율이 증가 하였을 경우, 메탄올이 100% 전환되는 온도는 267°C이고, 비율이 1:4로 증가 하였을 경우에는 275°C로 메탄올이 100%전환되는 온도가 증가하였다. 연

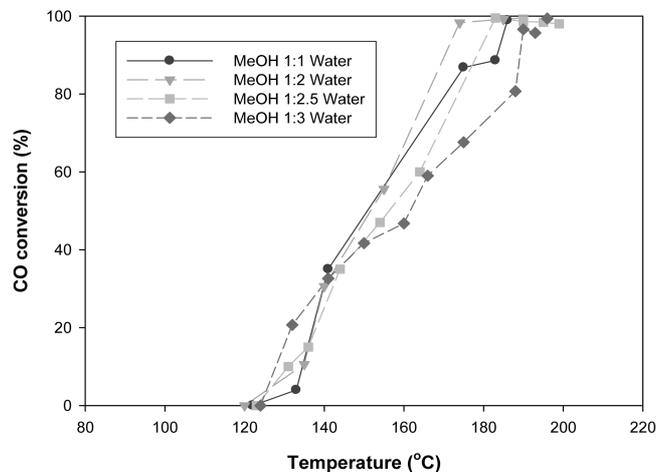


Fig. 4. The effect of water content in PrOx reaction.

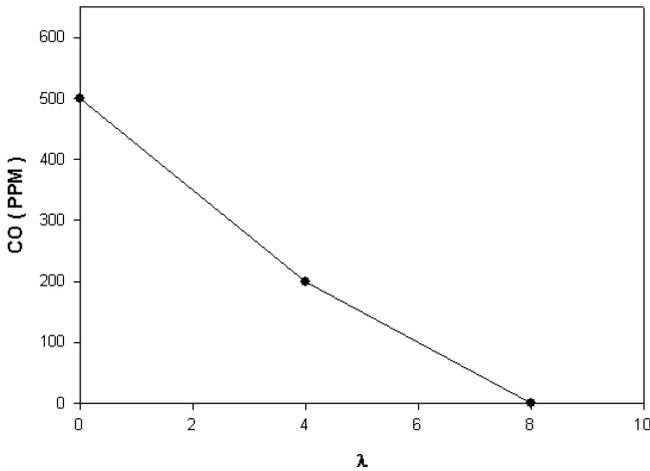


Fig. 5. The effect of λ on PROX system (Reaction temp.: 250°C, $\lambda=2 \times O_2/CO$).

료전지에서 일산화탄소가 연료극으로 들어갔을 경우 일산화탄소에 의하여 촉매의 피독이 발생하기 때문에, 일산화탄소의 제거는 연료전지와 연계운전에서 필수적이다. Fig. 4는 온도에 따른 PrOx장치에서 일산화탄소의 전환을 나타낸다. 메탄올과 물의 비율이 1:2일 경우 180°C에서 일산화탄소의 전환율이 99.8%였고, 10 ppm 아래로 일산화탄소의 농도를 낮출 수 있어서 연료전지의 연계운전을 실시할 수 있었다. Fig. 5는 산소의 유량에 따른 일산화탄소의 농도 변화 그래프이다. 메탄올 개질기에서 발생한 일산화탄소는 PrOx 반응을 통하여 CO를 제거 하는데, 양론적으로 필요한 산소량은 $\lambda=1$ ($\lambda=2 \times O_2/CO$) 이나 통상적으로 $\lambda=2$ 를 사용하며, 본 연구에서는 $\lambda=8$ 에서 CO를 10 ppm아래로 낮추어 연료전지의 연계운전에 사용할 수 있는 상태로 만들었다.

3.2.2. 연계운전 성능

개질기에 공급되는 연료의 조성은 메탄올과 물의 몰비율을 1:2로 유지하였다. 메탄올의 개질은 ICI촉매를 사용하였고, 250°C에서 100%메탄올이 전환되는 것을 확인할 수 있었다. 이때 발생하는 가스의 조성은 수소가 55%, CO₂ 26.8%, 수증기 18%, CO 0.2%였다. PrOx 반응기를 거쳐 일산화탄소의 농도를 7 ppm 수준으로 낮추었다. 이 때 PrOx 반응기의 온도는 190°C를 유지하였고, $\lambda=8$ ($\lambda=2 \times O_2/CO$)을 유지하였다. 실험에 사용한 MEA는 Anode에는 20% PtRu/C 촉매를 0.2 mg/cm², Cathode에는 20% PtCoCr/C 을 0.4 mg/cm² 담지 하였다. 이러한 방법으로 제작된 MEA의 활성 면적은 4 cm²이었다.

위의 조건을 활용하여 메탄올 개질기와 연료전지 단위전지를 연결하여 연계운전을 실시 하였다. 연계운전의 운전 조건은 단위전지의 온도는 80°C를 유지하였고, 공급되는 가스의 기압은 상대습도 100%를 유지하였다. Fig. 6은 Nafion 112와 Nafion 115의 연계운전에 따른 성능 차이이다. Nafion 115를 사용하였을 경우 0.6 V에서 0.571 A/cm²의 전류밀도를 얻을 수 있었고, 0.343 W/cm²의 출력밀도를 얻을 수 있었다. Nafion

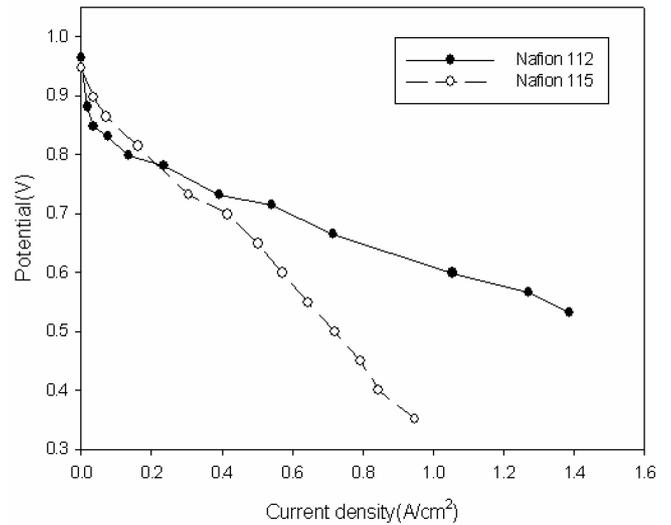


Fig. 6. The Performance of PEMFC fueled by methanol steam reforming process (Cell temp.: 80°C, Flow rate : stoichiometry H₂:O₂ : 1.5:2.0).

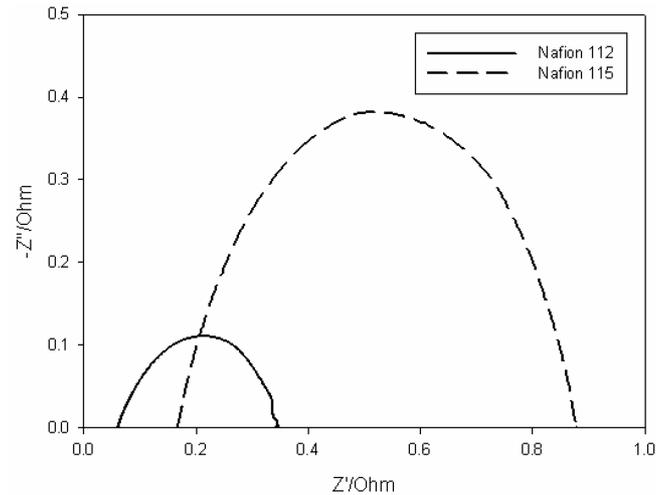


Fig. 7. Impedance of PEMFC fueled by methanol steam reforming process (Cell temp.: 80°C, Flow rate : stoichiometry H₂:O₂ : 1.5:2.0).

112를 사용하였을 경우에는 0.6 V에서 1.05 A/cm²의 전류밀도를 얻을 수 있었고, 0.630 W/cm²의 출력밀도 결과를 얻을 수 있었다. 이는 Nafion 115를 사용하였을 경우보다 84%정도 출력이 향상된 것을 알 수 있었다. 같은 종류의 전해질을 사용하여 제조한 MEA의 순수 수소에서의 성능은 0.6 V에서 1.38 A/cm²의 전류밀도와 0.708 A/cm²의 출력밀도를 얻을 수 있었다. 개질가스를 이용한 시스템을 이용하여 얻은 성능은 순수 수소를 이용하였을 경우에 비하여 24%성능이 저하되었다. Fig. 7은 연계운전시의 Impedance의 결과이다. Impedance의 경우 0.8 V에서 측정을 하였고, Nafion 112와 115의 이온저항은 0.063 Ω, 0.172 Ω이고, 전하이동저항은 0.349 Ω, 0.879 Ω이다.

이온저항은 Nafion 112가 Nafion 115에 비하여 63%정도 감소하였고, 전하이동저항은 80%정도 감소하였다. 막의 두께의 감소로 인하여 이온저항이 감소하고, 그에 따라 양이온의 이동이 더욱 활발해져서 전하의 이동저항이 크게 감소한 것으로 판단 된다. 전하의 이동저항의 감소가 성능의 증가로 이어진 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 두께가 다른 두 종류의 전해질인 Nafion 115와 Nafion 112를 사용하여 단위전지 성능을 측정하였고, 단위전지와 메탄올 개질기를 연결하여 연계 운전을 실시하였다. 전해질의 종류를 변경하여 단위전지의 성능을 측정한 결과 Nafion 112를 사용하였을 경우 단위전지의 성능이 95% 향상된다는 결과를 얻을 수 있었다. Impedance를 통하여 이온저항이 감소하는 것을 확인하였고, 이로 인하여 성능이 향상된 것으로 판단된다.

메탄올 개질기와 연료전지 단위전지를 연결하여 연계운전을 실시하였고, 연계운전을 실시하기 위한 최적의 개질기 조건을 확립하였다. 연료변환장치인 메탄올 개질기에서는 먼저 ICI 촉매로 수증기 개질 방법을 통하여 메탄올을 개질하여 250°C에서 H₂, CO, CO₂을 얻었고, PrOx 반응기를 통하여 0.2%의 CO를 7 ppm 수준으로 낮추었다. 이 때 메탄올과 물의 몰비율은 1:2로 유지하였다. MEA는 이원촉매인 20% PtRu/C와 삼원촉매인 20% PtCoCr/C를 각각 연료전지의 Anode, Cathode 촉매로 사용하여 Nafion 112와 Nafion 115에 direct spray 방법으로 제조하였고, 개질된 가스내의 H₂를 이용해 PEMFC 연계운전을 실시하였다. 메탄올 개질기와 단위전지를 연결하여 연계운전을 실시한 결과 Nafion 115에서는 0.571 A/cm²의 전류밀

도를 얻을 수 있었고, Nafion 112의 경우에는 1.08 A/cm²의 전류밀도를 얻었다. 출력밀도는 Nafion 115는 0.343 W/cm², Nafion 112는 0.630 W/cm²를 나타냈다.

참고문헌

- [1] Srinivasan, S.; Vele, O. A.; Parthasarathy, A.; Manko, D. J.; Appleby, A. J. *J. of Power Sources* **1991**, 36, 299.
- [2] Wang, G. X.; Yang L.; Wang, J. Z.; Liu, H. K.; Dou, S. X. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, 5, 1135.
- [3] Stevens, D. A.; Hicks, M. T.; Haugen, G. M.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, A2309.
- [4] Ticianelli, E. A.; Derouin, C. R.; Redondo, A.; Srinivasan, S. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, 135, 2209.
- [5] Statti, P.; Poltarzewski, Z.; Alderucci, V.; Maggio, G.; Giordano, N. *Int. J. Hydrogen Energy* **1994**, 19, 523.
- [6] Appledby, A. J. Proc. of Fuel Cell for Traction Applications, Stockholm, 1994.
- [7] Hirschenhofer, J. H.; Stauffer, D. B.; Engleman, R. R. "Fuel Cell Handbook", Rev. 3, DOE/METC-94/1006, U.S. DOE, 1994.
- [8] Yildirim, E. Albert Hydrogen Research Program Workshop, 1991, 10.
- [9] Willsau, J.; Heitbaum, J. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 161, 93.
- [10] Idem, R. O.; Bakhshi, N. N. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 2056.
- [11] Scherer, G. G.; *Phys. Chem.* **1990**, 94, 1008.
- [12] Eisman, G. A. *J. of Power Sources* **1990**, 29, 389.
- [13] Andraus, B.; McEvoy, A. J.; Scherer, G. G. *Electrochimica Acta* **2002**, 47, 2223.