

휴대전원용 직접 알코올 연료전지의 특성에 관한 연구

윤성렬[†] · 차석열 · 오인환 · 홍성안 · 하홍용

한국과학기술연구원 전지·연료전지 연구센터
(2000년 4월 6일 접수: 2000년 5월 21일 채택)

A Study on Direct Alcohol Fuel Cells for Portable Powers

S.R. Yoon[†], S.Y. Cha, I.W. Oh, S.A. Hong and H.Y. Ha

Battery and Fuel Cell Research Center, KIST, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul, 136-650, Korea

(Received April 6, 2000 : Accepted May 21, 2000)

초 록

상온·상압에서 운전되는 휴대전원용 연료전지 시스템에서 연료에 따른 애노드와 캐소드의 전위특성과 알코올 크로스오버의 영향 및 운전에 적합한 알코올 연료의 농도를 확인한 결과, 고분자 전해질 막을 통한 액상연료의 크로스오버는 메탄올, 에탄올, 그리고 이소프로필 알코올 모두에서 발생하였고, 고정형 연료시스템을 적용한 단위전지의 성능은 4.5 M의 메탄올이 0.23 V에서 31 mW/cm²로 가장 우수하였다.

Abstract : The potential change, and the crossover of alcohol in a liquid-feed solid polymer electrolyte fuel cell operating at atmosphere and room temperature was investigated. Alcohol crossover was generated from all the alcohol by using the fuel. The single-cell property of direct methanol fuel cell was higher than that of other alcohol species as 31 mW/cm² at 0.23 V at 4.5 M of methanol.

Key words : Direct methanol fuel cell, Electrochemical oxidation, Methanol crossover, Portable fuel cell

1. 서 론

연료전지는 운전온도와 구성요소 그리고 사용 용도에 따라서 여러 가지가 있으나, 이들 중 저온용 연료전지로는 수소와 같은 기상연료를 사용하는 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell: PEMFC)와 액상연료를 사용하는 직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell: DMFC)가 있다. PEMFC는 연료로서 수소를 사용하기 때문에 압축수소나 수소 발생용 연료 개질기로부터 수소를 공급받아야 한다. 자동차용 연료전지의 경우에는 압축수소를 사용하거나 또는 연료 개질기를 부착하여, 메탄올이나 가솔린과 같은 원료로부터 수소를 생산하여 사용하게 된다. PEMFC를 소형화하여 노트북 컴퓨터나 휴대용 전원으로 사용하기 위한 연구도 이루어지고는 있으나, 수소 저장합금이나 알칼리금속 수소화물을 가수분해시켜 수소를 공급하여야 하기 때문에 휴대와 연료보충에 어려운 문제점이 있다. 이에 비해 액상의 연료를 수소로 변환시키지 않고 직접 사용하는 연료전지는 연료 개질기 또는 압축수소를 사용하는 연료전지에 비해 연료의 취급 및 보관이 쉽기 때문에 휴대용 전원으로 사용 가능성이 매우 높다. 현재는 수소와 같은 기상 연료를 대체할 액상 연료로서 메탄올만이 연구되고 있지만, 이밖에도 에탄올과 이소프로필 알코올 등도 기상 연료를 대

체할 수 있는 연료들이다. 특히, 에탄올의 경우는 무독성과 낮은 가격 때문에 액상 연료로서의 조건을 가지고 있는 것으로 인식되고 있으나, 에탄올은 C-C 결합이 존재하기 때문에 반응 속도가 느리고, 캐소드를 피독시키는 중간생성물이 과다하게 발생하는 문제점을 가지고 있다. 그러나 이미 발표된 연구결과에 의하면, 백금계 촉매에서의 전기화학적 반응성은 메탄올에 비하여 크게 떨어지지 않음을 알 수 있다.¹⁻³⁾ 전기화학적 산화반응에서 발생하는 과전압(over potential)과 최종생성물 및 중간생성물은 알코올의 종류에 따라 다른데 예를 들어, 메탄올과 에탄올은 최종 생성물로써 이산화탄소가 생성되지만, 이소프로필 알코올은 최종 생성물로 아세톤이 생성된다. 따라서 액상 연료 공급의 고분자 연료전지는 연료의 전기화학적 반응성과 최종 생성물에 따라 운전특성이 달라지게 된다.

본 연구에서는 상온에서 운전되는 직접 알코올 연료전지 시스템에서 연료에 따른 애노드와 캐소드의 특성 및 알코올 크로스오버의 영향을 알아보고, 최적의 알코올 연료와 농도를 결정하기 위한 실험을 수행하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 전해질-전극 집합체(membrane and electrode assembly: MEA)는 촉매층, 촉매지지체, 기체 확산층, 그리고 고분자 전해질 막으로 이루어져 있다. 촉매층은 Johnson

[†]E-mail: sryoon@kist.re.kr

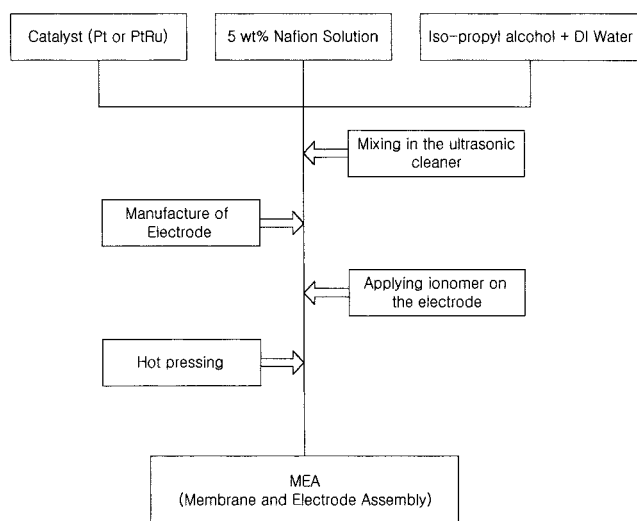


Fig. 1. Process diagram of MEA fabrication.

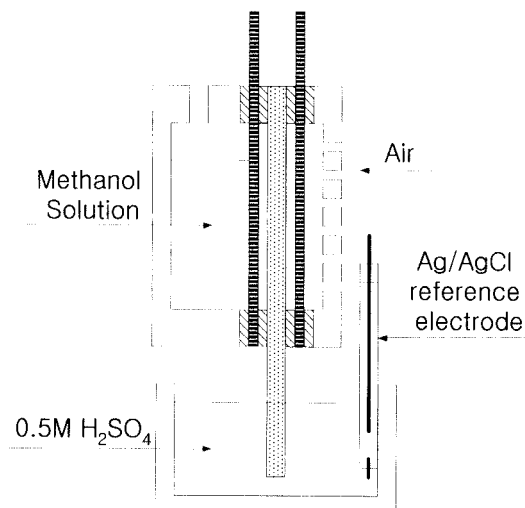
Matthey에서 제조된 백금계 촉매와 5 wt% 나피온 이오노머를 물과 이소프로필 알코올(iso-propyl alcohol) 혼합용액에 넣어 초음파 교반기에서 잘 혼합하여 촉매잉크로 만든 후, 촉매지지체 위에 분사도포 방법으로 캐소드와 애노드 각각 10 mg/cm^2 의 촉매층을 형성하였다. 이 때 사용된 지지체는 테플론으로 처리된 탄소종이를 사용하였다. 기체 확산층은 탄소분말(Carbot, Vulcan XC-72R)과 테플론 에멀전 그리고 글리세롤을 혼합한 슬러리를 스크린 프린팅 법으로 탄소종이 위에 $1.50 \pm 0.05 \text{ mg/cm}^2$ 형성시켰다. 고분자 전해질 막은 Du Pont사의 NafionTM 117을 사용하였다. NafionTM 117은 perfluorosulfonic acid 계열의 고분자 물질로, 운송 및 보관시 안정한 상태를 유지하기 위하여 Na^+ 로 치환되어 판매되기 때문에 이를 실험에 사용하기 위해서는 표면의 유기물질을 제거하고, Na^+ 를 H^+ 상태로 교환하여야 한다. 따라서 증류수와 5% 과산화수소수 그리고 0.5 M의 묽은 황산을 이용하여 Na^+ 를 H^+ 상태로 교환하여 실험에 사용하였다. 그리고 MEA는 가열 압착 방법을 이용하여 제조하였다. 액상 전해질의 경우는 전극과 전해질 사이의 저항이 거의 없으나, 고체 고분자 전해질의 경우는 전극과 전해질 사이의 저항이 크게 작용하기 때문에 전극과 전해질 사이의 접촉을 가능한 한 좋게 하여 저항을 줄여야한다. 따라서 고분자 전해질을 사이에 두고, 산화전극과 환원전극을 양쪽에 맞대어 140°C 에서 3분 동안 200 kg/cm^2 의 압력을 가한 가열 압착 방법으로 MEA를 만들었다. MEA 제조에 대한 공정도는 Fig. 1과 같다.

상온에서 작동하는 액상 연료 공급 연료전지에서 애노드와 캐소드의 과전압과 알코올의 크로스오버로 인해 발생하는 캐소드의 전위감소를 알아보기 위해 Fig. 2와 같은 Ag/AgCl 기준 전극을 장착한 측정 장치를 만들었다. 고분자 전해질과의 이온적인 교류를 만들어주기 위해 전해질막의 일부를 0.5 M 황산수용액에 담가두었다. 황산 전해질에 기준전극을 장착하여 애노드와 캐소드의 전위를 관찰하였고, 기록계를 이용하여 이들 기준전극과의 전위차를 기록하였다. 연료전지 시스템의 성능 측정에 사용된 전지들은 아크릴을 사용하였고, 특히 캐소드에는 많은 구멍을 뚫어 공기가 잘 공급되도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 직접 메탄올 연료전지

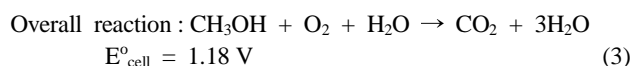
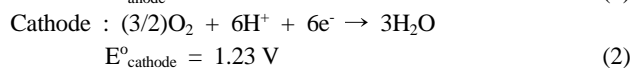
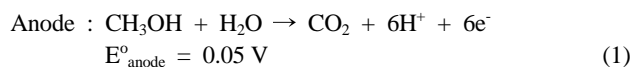
직접 메탄올 연료전지는 애노드(산화전극)에서 식 (1)과 같이



- Nafion membrane electrolyte
- Electrode
- Current collector
- Gasket
- Acryl housing

Fig. 2. Experimental apparatus for potential measurement.

메탄올과 물의 전기화학적 반응에 의해 메탄올이 산화되어 이산화탄소, 수소이온, 그리고 전자가 생성된다. 이산화탄소는 알칼리 전해질과 반응하면 탄산염을 형성하기 때문에 반드시 NafionTM과 같은 산성 전해질을 사용해야 한다. 애노드에서 생성된 수소이온은 고분자 전해질 막을 통하여 캐소드로 이동하며, 애노드에서 생성된 전자는 외부 회로를 통해 이동하면서 화학반응으로 얻어진 자유에너지의 변화량을 전기에너지로 전환시키게 된다. 캐소드에서는 식 (2)와 같이 산소와 수소이온 그리고 전자가 반응하여 물을 생성시키게 된다. 전체반응식은 식 (3)과 같이 메탄올과 산소가 반응하여 물과 이산화탄소를 생성시키게 되며, 이와 같은 반응으로 캐소드와 애노드의 전위차는 1.18 V가 된다.



실제 시스템에서 이러한 반응은 전극에 포함된 백금계 촉매에 의해 진행된다. 이론적으로는 애노드 전위가 표준 수소 전극에 대해 0.05 V 이상이면 자발적으로 메탄올의 산화반응이 진행되어야 하고, 캐소드 전위가 1.23 V 이하가 되면, 산소 환원 반응이 자발적으로 진행되어야 한다. 그러나 실제 시스템에서는 전극의 반응활성이 낮기 때문에 이상적인 열역학 값에서 벗어나게 된다.

Fig. 3은 직접 메탄올 연료전지가 상온에서 운전될 때 캐소드와 애노드의 전위와 이들 전극간의 전위차를 나타낸 것이다. 상온에서 메탄올의 전기화학적 산화반응에 대한 활성화 과전압은

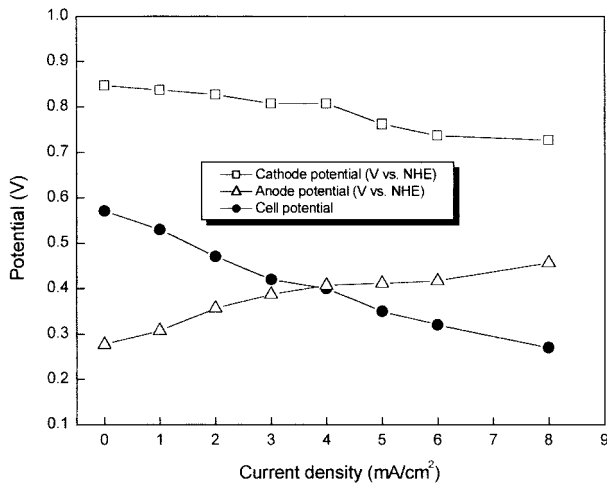


Fig. 3. Potential change of DMFC at a static-feed system.

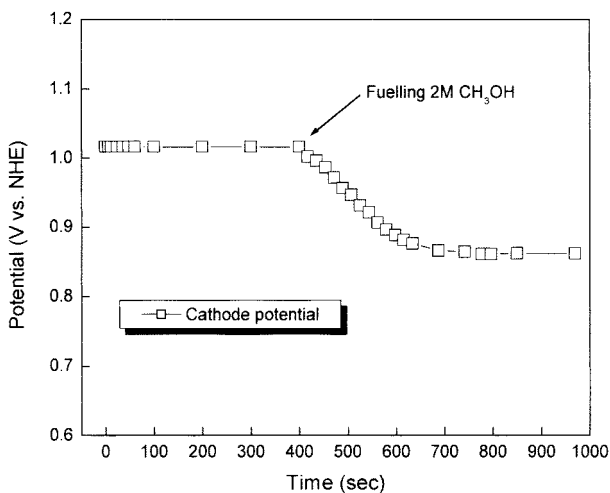


Fig. 4. Potential change on the cathode side by methanol crossover at a static-feed system.

캐소드의 경우, 이론값인 0.05 V 보다 높은 0.25 V 정도였으며, 애노드의 경우는 1.23 V 보다 낮은 0.85 V 정도로서 애노드의 과전압이 캐소드의 과전압 보다 크게 나타났다. 이러한 현상은 수소와 같은 기상연료를 사용하는 PEMFC의 애노드의 산화반응이 캐소드의 환원반응보다 빠른 것과는 반대로 애노드의 산화반응이 캐소드의 환원반응보다 더 느리게 진행된다는 것을 보여주는 것이다.⁴⁾ 전위차가 이론값 보다 작은 이유는, 식 (1)과 같이 메탄올이 분해하여 수소이온을 생성하기 때문에 활성화손실(kinetic loss)과 더불어 내부 저항 손실(ohmic loss)이 발생하기 때문이며, 또한 미처 반응에 참가하지 못한 메탄올이 수소이온과 함께 캐소드 쪽으로 이동하는 메탄올 크로스오버(methanol crossover)의 영향도 있다.⁵⁾

Fig. 4는 상온에서 운전되는 고정형 연료공급 시스템에서 애노드에 메탄올 수용액을 공급하기 전과 공급한 후, 메탄올 크로스오버로 인한 캐소드의 개회로 전압(open circuit voltage: OCV)의 전위변화를 나타낸 것이다. 메탄올 크로스오버는 순수하게 전해질 막을 통한 투과현상 때문에 발생하는 것이며, 전류가 흐르게 되면 더 증가한다.⁵⁾ 메탄올 크로스오버를 방지하게 되면 캐소드의 전위를 0.15 V 이상 증가시킬 수 있기 때문에

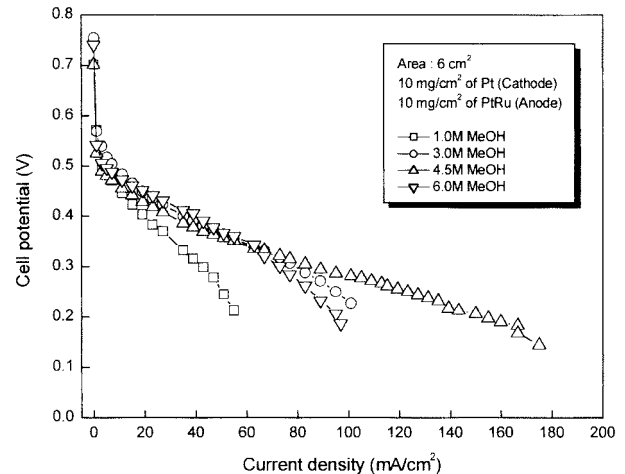


Fig. 5. Single-cell performance of DMFC with methanol concentration.

메탄올 크로스오버 방지를 위한 방법으로 팔라듐 또는 팔라듐/백금 박막을 전해질 막 위에 형성시키는 방법⁶⁾과 탄화수소 계열의 전해질 막을 사용하는 방법^{7,8)} 등이 시도되고 있다.

Fig. 5는 기체 확산층이 형성된 탄소종이 위에 캐소드와 애노드에 각각 10 mg/cm²의 촉매층을 형성한 후, 상온·상압에서 공기를 산화제로 하고, 메탄올의 농도를 1.0 M~6.0 M까지 변화시켜 운전한 단위전지(single cell)의 성능을 나타낸 것이다. 메탄올의 농도가 증가하면서 OCV는 상대적으로 낮은 값을 보였다. 이러한 현상은 메탄올의 농도가 증가하면서 보다 더 많은 양의 메탄올이 전해질 막을 통하여 캐소드 쪽으로 이동했기 때문이다.⁶⁾ OCV가 낮은 것과는 달리 메탄올 4.5 M에서 가장 우수한 성능을 보였으며, 1, 3, 그리고 6 M의 경우에는 상대적으로 낮은 성능을 보였다. 메탄올 농도가 낮은 경우는, 전류밀도가 증가할수록 물질전달 제한 현상이 발생하기 때문이고, 6 M과 같이 상대적으로 높은 농도의 메탄올은 초기 운전 조건에서 메탄올 크로스오버가 증가하여 단위전지의 성능이 감소하는 것이라 생각된다. 본 실험에서의 최고 성능은 메탄올 농도 4.5 M 일 때 0.24 V에서 31 mW/cm²의 성능을 보였다. 이와 같은 성능은 1 W급 이하의 배터리 대체용 전원이나 휴대용 전원으로 사용할 수 있다는 가능성을 보인 것이다.

3.2. 직접 에탄올 연료전지

일반적으로 에탄올의 산화반응은 식 (4),(5)와 같이 진행된다. 식 (4)와 같이 에탄올의 농도가 증가하면 이산화탄소보다는 알데히드의 생성이 증가하여 낮은 전기에너지가 발생하고,⁹⁻¹¹⁾ 식 (5)와 같이 수용액 상태에서는 12개의 수소이온을 생성할 수 있다. 식 (1)과 식 (5)를 비교해 보면, 1 M 메탄올이 1 M의 물과 반응하는 것과는 달리 1 M 에탄올은 3 M의 물과 반응하기 때문에 상대적으로 낮은 농도에서 운전될 것이고, 외형적으로는 메탄올을 연료로 사용하는 것보다는 유리한 점이 있다.

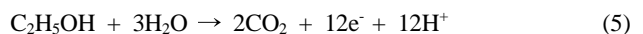
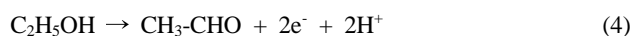


Fig. 6은 2 M의 에탄올 수용액을 애노드의 연료로 사용하고, 산화제로 공기를 사용한 조건에서 전류가 흐르지 않는 OCV 상태에서 애노드와 캐소드의 전위와 전위차를 측정된 것이다. 초

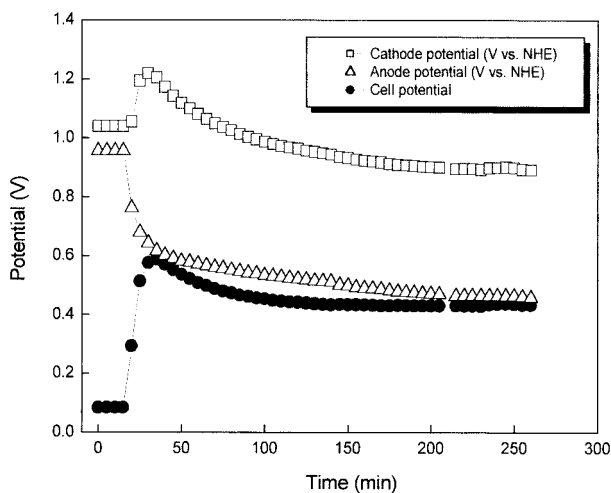


Fig. 6. Potential change by ethanol crossover at a static-feed system.

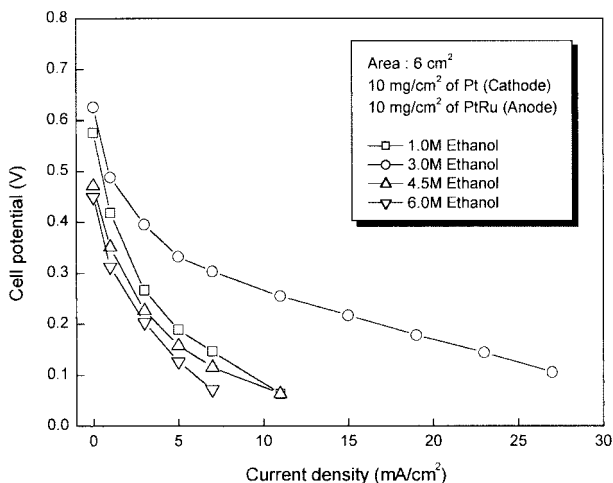


Fig. 7. Single-cell performance of direct ethanol fuel cell with ethanol concentration.

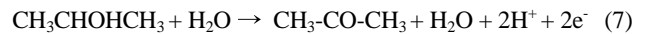
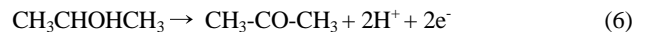
기에 캐소드에 공기가 채워져 있는 상태이며, 애노드에 에탄올 수용액을 공급하면서 측정이 시작되었다. 캐소드의 전위는 메탄올을 사용한 경우보다 전위감소가 적었지만, 애노드에서는 메탄올의 산화반응에 비해 활성화 과전압이 더 크게 나타났다. 이와 같은 현상은 산화반응이 진행되면서 이산화탄소보다는 알데히드가 더 많이 생성되기 때문이고, C-C 결합을 끊어야하기 때문에 활성화손실이 메탄올에 비해 더 크게 발생한 것이다.

Fig. 7은 기체 확산층이 형성된 탄소종이 위에 캐소드와 애노드에 각각 10 mg/cm^2 의 촉매층을 형성한 후, 상온·상압에서 공기를 산화제로 하고, 에탄올의 농도를 $1.0 \text{ M} \sim 6.0 \text{ M}$ 까지 변화시켜 운전한 단위전지의 성능을 나타낸 것이다. 메탄올의 결과와 같이 에탄올의 농도가 증가하면서 OCV는 감소하였다. 이것은 에탄올 농도가 증가하면서 에탄올이 전해질 막을 통하여 캐소드 쪽으로 이동했기 때문이다. 단위전지의 성능은 메탄올과 달리 전류밀도가 증가하면서 급격히 감소하는데, 애노드의 산화반응에서 이산화탄소보다는 알데히드가 주생성물로 생성되기 때문이라 생각된다. 단위전지의 특성도 메탄올의 경우와 비슷하게 상대적으로 농도가 낮을 경우는 물질전달 제한 현상이 보였으며, 에탄올 농도가 높아질수록 에탄올의 크로스오버는 증가하여

성능이 감소하는 현상을 보였다. 주생성물인 알데히드로 인하여 전지성능은 메탄올에 비해 현저히 떨어져서 3 M 에탄올을 사용할 때 0.2 V 에서 3 mW/cm^2 에 불과하였다. 이와 같이 에탄올은 초기 성능에서는 우수하지만 직접 알코올 연료전지의 연료로는 부적당하다. 그러나 이와 같은 성능은 저온에서 운전하는 경우에 나타나는 현상이며, Wang et. al.¹²⁾의 연구결과에 의하면 전해질을 phosphoric acid-doped polybenzimidazole로 사용하고 170°C 정도의 고온에서 운전하는 경우에는 에탄올을 연료로 사용할 수 있다고 발표하였다.

3.3. 직접 이소프로필 알코올 연료전지

일반적으로 이소프로필 알코올의 산화반응은 식 (6),(7)과 같이 진행된다.



이소프로필 알코올의 주 생성물은 아세톤이기 때문에 에탄올의 경우와 같이 낮은 전기에너지를 생성할 수 밖에 없다. 따라서 이러한 현상을 확인하기 위하여 이소프로필 알코올을 연료로 사용하고, 산화제로 공기를 사용한 조건에서 전류가 흐르지 않는 OCV 상태에서 애노드와 캐소드의 전위와 이들 전극간의 전위차를 측정하였다. Fig. 8에 나타난 바와 같이, 이소프로필 알코올은 에탄올과 메탄올에 비해 애노드의 전위가 작아 전지성능은 우수하게 나타났다. 하지만, 대략 30분 정도가 경과하면 전극의 성능은 현저히 감소하므로 직접 알코올 연료전지의 액상 연료로의 사용은 부적당하다고 생각된다.

Fig. 9는 기체 확산층이 형성된 탄소종이 위에 캐소드와 애노드에 각각 10 mg/cm^2 의 촉매층을 형성한 후, 상온·상압에서 공기를 산화제로 하고, 이소프로필 알코올의 농도를 $1.0 \text{ M} \sim 6.0 \text{ M}$ 까지 변화시켜 운전한 단위전지의 성능을 나타낸 것이다. 이소프로필 알코올 또한 메탄올이나 에탄올과 같이 이소프로필 알코올의 농도가 증가하면서 OCV는 상대적으로 낮은 값을 보였다. 단위전지의 특성도 메탄올과 에탄올의 경우와 같이 이소프로필 알코올의 농도가 3 M 이하로 낮을 경우는 물질전달 제한 현상을 보였으며, 이소프로필 알코올의 농도가 3 M 이상으로 높아질수록 크로스오버는 증가하여 성능이 감소하는 현상을

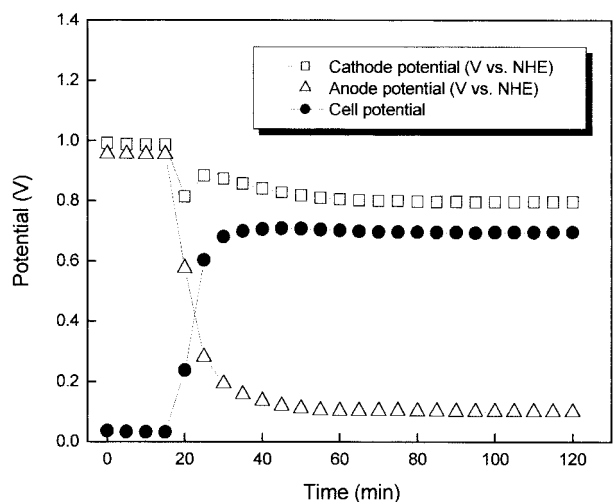


Fig. 8. Potential change by iso-propyl alcohol crossover at a static-feed system.

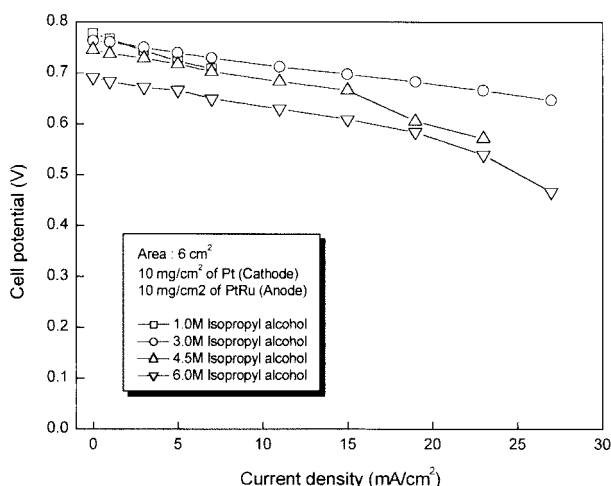


Fig. 9. Single-cell performance of direct iso-propyl alcohol fuel cell with iso-propyl alcohol concentration.

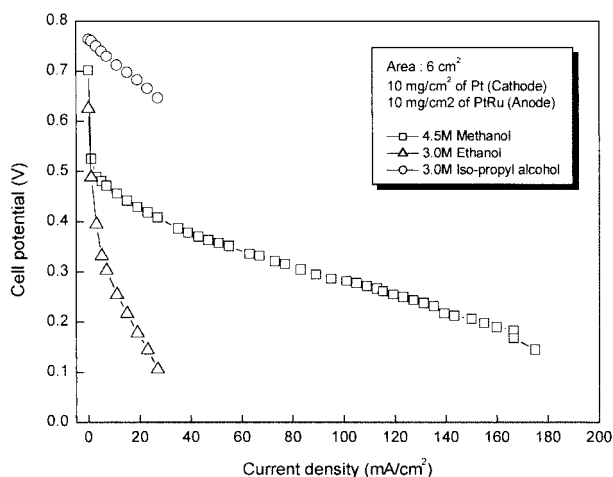


Fig. 10. Single-cell performance of liquid-feed polymer electrolyte fuel cell with variable alcohol.

보였다. 전지성능은 3 M 이소프로필 알코올을 사용할 때, 0.6 V 에서 17 mW/cm^2 로서 매우 높은 값을 보였으나, 30 mA/cm^2 이상의 높은 전류밀도에서는 전압이 급격히 감소하는 현상을 나타냈다. 이와 같이 성능이 급격히 감소하는 이유는 주생성물로 형성된 아세톤이 외부의 에너지 없이 더 이상 분해될 수 없기 때문에 캐소드에 수소이온을 공급할 수 없고, 피독물질로 작용하기 때문이라 생각된다. 따라서 이소프로필 알코올은 상온·상압에서에서 운전되는 직접 알코올 연료전지의 연료로는 부적당한 것으로 보인다.

Fig. 10은 메탄올, 에탄올, 그리고 이소프로필 알코올의 단위 전지 성능을 비교한 것이다. 메탄올 연료전지의 캐소드의 전위

는 에탄올과 이소프로필 알코올을 사용한 연료전지에 비해 더 많이 감소하지만 애노드에서의 산화반응 속도가 다른 알코올류 보다는 높기 때문에 상온·상압의 액상 연료로는 가장 적당하다고 판단한다.

4. 결 론

메탄올, 에탄올 그리고 이소프로필 알코올의 캐소드와 애노드의 전위변화를 확인한 결과, 초기 캐소드 전위값은 메탄올에 비해 에탄올과 이소프로필 알코올이 큰 값을 가졌으며, 이소프로필 알코올의 경우는 0.7 V에서 17 mW/cm^2 의 높은 성능을 나타냈다. 그러나 에탄올과 이소프로필 알코올의 경우, 애노드 산화반응에서 촉매를 피독시키는 알데히드와 아세톤이 생성되어 시간이 경과할수록 전지 성능이 급격히 감소하였다. 또한 고분자 전해질 막을 통한 알코올의 크로스오버는 메탄올, 에탄올, 그리고 이소프로필 알코올 모두에서 발생하였으며, 알코올의 농도가 높을수록 더욱 더 많이 발생함을 알 수 있었다. 그러나 메탄올 연료전지는 메탄올 크로스오버로 인해 캐소드 전위는 낮았으나, 높은 전류밀도 범위에서도 높은 전지 성능을 나타내어, 4.5 M의 메탄올 농도일 때 0.24 V에서 31 mW/cm^2 의 성능을 보였다. 즉, 메탄올은 에탄올이나 이소프로필 알코올에 비해 애노드 산화반응에서 나타나는 중간생성물에 의한 촉매층 피독 현상이 매우 낮기 때문에 높은 전지성능을 나타내는 것으로 보인다. 이와 같은 결과로 볼 때, 상온·상압에서 작동하는 휴대전원용 연료전지의 액상연료는 메탄올이 가장 적절하며, 촉매량 10 mg/cm^2 의 경우는 4.5 M이 가장 적절한 농도임을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. J. Willsau and J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.*, **194**, 27 (1985)
2. B. Bittins-Cattaneo, S. Wilhelm, E. Cattaneo, H. W. Buschmann, and W. Vielstich, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **92**, 1210 (1988)
3. P. Gao, S. Chang, Z. Zhou, and M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, **272**, 161 (1989)
4. M. P. Hogarth and G. A. Hards, *Platinum Metals Rev.*, **40**(4), 150 (1996)
5. J. Cruickshank, and K. Scott, *J. Power Sources*, **70**, 40 (1998)
6. C. P. Huang, K. L. Ley, and E. S. Smotkin, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 119 (1995)
7. J. T. Wang, W. F. Lin, M. Weber, S. Wasmus, and R. F. Savinell, *Electrochem. Acta*, **43**, 3821 (1998)
8. W. Lee, A. Shibasaki, K. Saita, K. Sugita, K. Okuyama, and T. Sugo, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2795 (1996)
9. T. Iwasita and E. Pastor, *J. Electroanal. Chem.*, **39**, 531 (1994)
10. S. Wasmus and W. Vielstich, *Electrochem. Acta*, **38**, 541 (1993)
11. E. Pastor, S. Wasmus, T. Iwasita, M. C. Arevalo, S. Gonzales, and A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, **350**, 97 (1993)
12. J. Wang, S. Wasmus, and R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 4218 (1995)