

## 알콜 crossover 현상이 직접 알콜 연료전지의 성능에 미치는 영향 Effect of alcohol crossover on the performance of Direct alcohol Fuel cell

김승완, 주영환, 설용건\*, 한학수\*  
연세대학교 화학공학과

### 서론

연료전지는 전기화학반응에 의하여 연료가 갖고있는 화학에너지를 직접 전기 에너지로 변환시키는 발전장치이다. 여러 연료전지 중에서도 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell)는 연료로서 메탄올을 사용하기 때문에 기존의 수소나 다른 연료를 사용하는 연료전지에 비해 가격이 저렴하고 취급이 용이하며, 개질기를 장착할 필요가 없고, 연료의 저장이 간편하기 때문에 전기 자동차용 연료원으로써 이용가능성이 높다. 또한 메탄올 연료전지는 높은 에너지 밀도를 가지며, 전해질이 산성이나 알칼리성을 띠지 않기 때문에 장치가 부식될 염려가 적으며, 완전연소 시 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O만이 생성되므로 청정 에너지로서의 이용가치가 높다고 할 수 있다.

이러한 직접 메탄올 연료전지(DMFC)의 메탄올은 고분자 막 내에서의 높은 확산속도로 인하여 일부가 고분자 전해질을 수화된 상태로 쉽게 이동하는 메탄올 crossover 현상이 일어난다고 보고되고 있으며 이러한 현상은 공기극 쪽의 성능을 감소시켜 연료전지 전체 성능을 감소시키는 주원인이다. 따라서 성능 향상을 위해서는 메탄올의 crossover의 메커니즘을 규명함과 동시에 crossover를 방지하는 연구가 필수적이라 할 수 있다. 본 연구에서는 직접 메탄올 연료전지 시스템 하에서 다른 연료들(Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-propanol)을 이용하여 각각의 연료들에 대해 성능을 측정하였으며 다른 연료들이 crossover 되는 양을 측정하여 성능 과 crossover 현상과의 관계를 고찰해 보았다.

### 실험

연료극과 공기극의 전극은 카본 페이퍼를 담지체로 이용하여 연료극은 60% Pt-Ru/C, 공기극은 60% Pt/C 촉매를 사용하였다. 전해질은 Nafion 117 막을 이용하였다. 각각의 전극과 전해질막은 hotpressing법을 이용하여 전극 어셈블을 하여 단위전지를 구성하였다.

연료는 각각의 알콜을 2M 농도가 되도록 증류수와 혼합하여 사용하였으며 연료극의 유속은 1.8ml/min로 하였다. 공기극은 산소를 사용하였으며 압력

2kgf/cm<sup>2</sup>, 유속 300ml/min로 하였다. 단위전지는 110℃에서 작동하였다.

연료의 crossover 속도는 단위전지의 공기극쪽 배출구에서 배출되는 생성물들을 Gas Chromatography(Shimadzu 8A)에 연결하여 측정하였다. 시료의 분석을 위한 column으로는 Porapak T를 사용하였다. [4]

### 결과 및 토론

Fig. 2는 110℃ 온도에서 연료극과 공기극의 압력차를 2kgf/cm<sup>2</sup>으로 하여서 얻은 성능곡선이다. 각각의 연료에 대해서 얻은 성능곡선을 보면 20mA/cm<sup>2</sup>이하의 낮은 전류밀도에서는 O.C.V가 클수록 높은 성능을 보이고 있다. 이것을 통해 전류밀도가 낮은 경우에는 O.C.V가 성능에 결정적인 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 이 경우 이소프로판올의 성능이 가장 높게나오고 에탄올, 노말 프로판올, 메탄올의 순서로 성능이 감소됨을 알 수 있다. 하지만 20mA/cm<sup>2</sup>이상에서는 메탄올의 성능이 에탄올이나 노말 프로판올보다 더 높은 성능을 보이고 있음을 알 수 있다. 이것을 통해 높은 전류밀도로 갈수록 메탄올이 더 안정된 성능을 나타낼 수 있는 가능성을 확인할 수 있다. 에탄올이나 노말 프로판올의 경우는 20mA/cm<sup>2</sup> 이상의 전류밀도에서는 거의 비슷하게 전류밀도가 감소함을 볼 수 있다. 이것을 통해 에탄올이나 노말 프로판올은 연료전지의 연료로서 메탄올이나 이소프로판올에 비해 부적절함을 확인할 수 있다.

이소프로판올의 경우 100mA/cm<sup>2</sup>이하에서는 다른 연료와는 비교가 되지 않을 정도로 높은 전류밀도를 보이지만 100mA/cm<sup>2</sup>이상의 전류밀도에서는 전류밀도가 급격히 감소하여 메탄올보다 전류밀도가 더 낮아짐을 관찰할 수 있었다. Fig. 3에서는 이소프로판올의 성능을 2M, 4M 이소프로판올 용액에 대해서 측정하였다. 50mA/cm<sup>2</sup>이하의 전류밀도에서는 2M용액의 경우 4M 보다 더 높은 성능을 보이지만 50mA/cm<sup>2</sup>이상의 전류밀도에서는 오히려 4M용액의 경우가 더 높은 성능을 보이며 전류밀도의 증가에 따라 성능이 완만하게 감소하고 있음을 알 수 있다. 이것을 통해 2M용액에서 성능이 급격하게 감소하여 메탄올보다도 더 낮은 성능을 나타낸 것은 농도 과전압의 영향에 의한 것으로 사료된다. 또한 이소프로판올 역시 연료전지의 연료로 이용될 수 있는 가능성을 확인하였다.

Fig. 4에서는 Nafion 막에 전극을 어셈블 하지 않은 상태에서 crossover되는 알콜의 양을 110℃에서 측정한 것이다. 메탄올의 경우 가장 높은 crossover양을 보이며 에탄올과 노말 프로판올은 비슷한 crossover양을 보이고 있다. 이소프로판올의 경우 crossover가 가장 적게 됨을 볼 수 있다. 성능이 가장 높게 나오는 이소프로판올의 경우 막을 투과하여 crossover되는 양이 가장 적음을 확인할 수 있다. 이소프로판올과 노말 프로판올의 경우 같은 3차 알콜이지만 성능이나 crossover되는 양이 서로 다름을 알 수 있다. 노말 프로판올의 경우 crossover되

는 양이 더 크며 성능은 더 낮음을 알 수 있다. 노말 프로판올과 에탄올을 비교해 보면 비슷한 crossover양을 보이고 있으며, 성능곡선 역시 비슷한 양상으로 나타나고 있음을 알 수 있다. 이상의 결과들을 통해 알콜의 crossover가 전지의 성능에 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 즉 crossover되는 양이 많으면 성능이 감소함을 확인할 수 있었다. 또한 노말 프로판올과 이소프로판올의 비교를 통해 알콜의 구조가 성능 및 crossover양에 영향을 주고 있음을 확인할 수 있었다.

### 결론

1. 단위전지 시스템을 이용하여 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 노말프로판올의 성능을 측정하였다.
2. 이소프로판올의 경우  $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 이후의 급격한 성능감소는 농도과전압에 의한 것으로 사료된다.
3. 알콜의 구조가 연료의 crossover에 영향을 주고 있음을 확인할 수 있었다.
4. 알콜의 crossover가 연료전지의 성능에 영향을 주고 있음을 확인할 수 있었다.

### 참고문헌

1. Bodkris, Srinivasan, S.: "Fuel Cell : Their Electrode Chemistry", Mcgraw-hill Inc., N.Y. (1969)
2. Bruce R. Rauhe, Jr., Frank R. McLarnon, and Elton J. Cairns, "J. Electrochem. Soc.", 142, 1037(1995)
3. A. Hamnett and G. L. Troughton, "Chem. Ind.", 480(July 1992).
4. J.H.Sauk, The Graduated School Dept. of Chem. Eng. Yonsei Univ. (1998)

### 감사

본 연구는 과학기술부 지원으로 수행하는 국가지정연구사업의 일환으로 수행되었습니다.

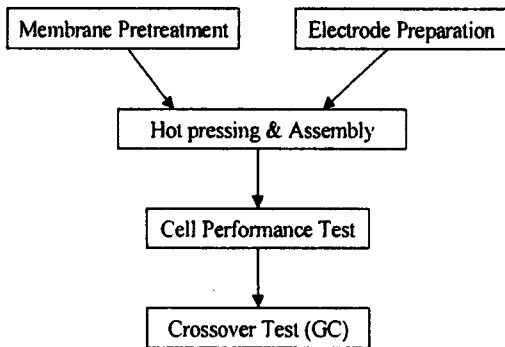


Fig. 4. Experimental procedure of cell performance and crossover test.

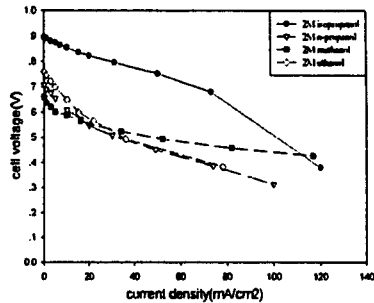


Fig. 2. Effect of fuels on the cell voltage vs. current density plot with Nafion 117 membrane at operating temperature 110°C (Anode: 60%Pt-Ru/C, 2M methanol at 1.8ml/min, Cathode : 60%Pt/C, O<sub>2</sub> at 300ml/min, 2kgf/cm<sup>2</sup>)

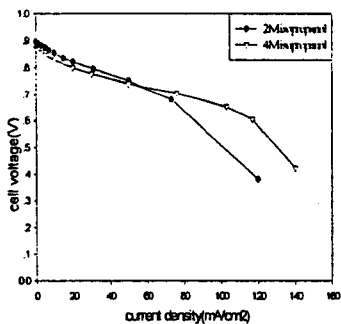


Fig. 3. Effect of concentration of isopropanol on the cell voltage vs. current density plot with Nafion 117 membrane at operating temperature 110°C (Anode : 60% Pt-Ru/C, 2M and 4M IPA solution at 1.8ml/min, Cathode : 60% Pt/C, O<sub>2</sub> at 300ml/min, 2kgf/cm<sup>2</sup>)

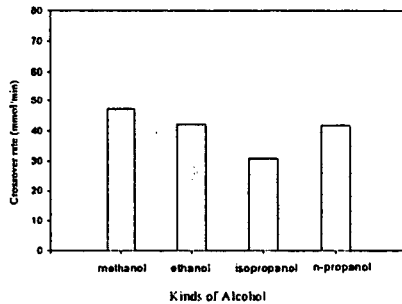


Fig. 4. Rate of crossover on Nafion membrane at operating temperature 110°C (Anode : 2M alcohol at 1.8ml/min, Cathode : O<sub>2</sub> at 300ml/min)