

## Operating Characteristics on Coupling of Fuel-Cell System with Natural Gas Reformer

박 세 준\* · 최 용 성<sup>†</sup> · 이 경 섭\*\*  
(Se-Joon Park · Yong-Sung Choi · Kyung-Sup Lee)

**Abstract** - DAFC(direct alcohol fuel cell) takes the same structure and operational principle with PEMFC(Proton exchange membrane fuel cell). However, DAFC, which uses liquid alcohol instead of hydrogen as fuel, is able to be used as a portable power for small-scaled electronic devices such as MP3, PMP, and mobile phone because alcohol is quite convenient steady-state compound to carry and store it. This paper presents the OCV(open circuit voltage) characteristics of the cases which are alcohol species and different weight rate of ethanol, respectively. The OCV of methanol fuel cell is slightly higher 0.2V than ethanol one, and 8% wt. rate ethanol is rated as the most appropriate fuel for DAFC.

**Key Words** : Direct Alcohol Fuel Cell, Methanol, Ethanol, Portable Power, Open Circuit Voltage

### 1. 서 론

최근 휴대용 전자기기가 기하급수적으로 보급됨에 따라 2차 전지를 대체하기 위한 연구 개발이 활발히 진행 중에 있으며, 연료전지는 이러한 추세를 가장 만족시킬 수 있는 차세대 에너지원으로 주목받고 있다. 연료전지는 전기화학 반응에 의해 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 장치로, 일반 전지와는 달리 재충전이 필요 없어 연료가 공급되는 한 계속해서 전기를 만들어낼 수 있고, 환경오염 물질을 발생시키지 않는 청정 에너지원으로 전 세계적으로 연구가 활발히 진행되고 있다.

휴대용 기기에 필요한 전원공급용으로 연료전지를 사용하고 자 할 때 직접 수소를 공급하는 방식인 PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cell)를 사용하는 데는 큰 무리가 따른다. 연료로 사용되는 수소 그 자체는 상당히 높은 에너지 밀도를 갖고 있지만 수소의 생산과 저장하는 일반적인 방법이 상당히 비효율적이며 고압 수소에 의한 위험부담이 크다. 하지만 DAFC(Direct Alcohol fuel cell)는 연료전지에 에탄올을 직접 공급하여 전력을 생산하는 시스템으로 연료를 개질할 필요가 없어 전체시스템이 간단하고 안전하다. 또한 취급이 용이하고 운전 온도가 낮기 때문에 수송용이나 소규모 전원 등의 이동 분야에 매우 적합한 연료전지시스템이라 할 수 있다. 수소를 포함하고 있는 Alcohol을 직접 사용하면서 PEMFC와 비슷한 에너지효율을 나타낼 수 있다면 휴대용 기기에 필요한 전원으로 적용 가능할 것이다[1].

본 논문에서는 연료로써 수소를 사용하지 않고 알코올을 직접 사용하는 DAFC (Direct Alcohol Fuel Cell)시스템을 구현 하였고, 알코올의 종류 및 농도에 따른 OCV(Open Circuit Voltage)특성을 분석함으로써 향후 휴대용기기의 전원으로 적용 가능성을 평가하였다.

### 2. 이론적 배경

#### 2.1 직접연료로써의 메탄올

메탄올의 순수 에너지 밀도는 표 1에 나타낸 바와 같이 연료의 저장방법 중에서 가장 높은 특성을 가지고 있으며, 두 가지 수소저장 방법보다 월등히 높다. 이러한 특성이 직접메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell)의 가장 주요한 장점이라 할 수 있다. 또한 DMFC를 구동시키기 위한 시스템이 아주 단순하고 재충전이 빠르며 비교적 안전하다는 사실도 중요한 장점이다. 하지만 DMFC를 이용하여 전력을 발생시키고자 할 때 직면하게 되는 한계점은 연료극의 반응이 수소를 연료로 사용하는 연료전지에 비해 아주 느리게 진행된다는 점이다. 수소의 산화는 쉽게 일어나는 반면에 메탄올의 산화는 상당히 복잡한 반응이고 매우 느리게 진행되기 때문이다[1]. 이는 휴대용으로써 연료전지를 사용할 때 빠르게 피크전력을 뽑지 못하기 때문에 효율적 및 경제적인 면에서 부정적인 요인으로 작용하게 된다. 메탄올은 AFC와 PEMFC 둘 다 사용할 수 있지만 본 연구에서는 휴대용 연구에 목적을 하고 있어 PEMFC와 DMFC의 전체적인 화학반응식을 표 2에 나타내었다.

표 2에서 12개의 전자가 Anode에서 Cathode로 이동하기 때문에 메탄올 1분자에 대해 6개의 전자가 생성되어 외부회로를 통해 지나감을 알 수 있다[2]. 메탄올의 반응에서 몰 당 깃스 에너지 변화  $\Delta \bar{g}_f$ 는 LHV(저위발열량)에서 -698.2 kJ/mol이며, OCV(Open Circuit Voltage)를 유도한 식에 대입하여 아래

<sup>†</sup> 교신저자, 시니어회원 : 동신대학교 공대 전기공학과 교수 · 공박  
E-mail: yschoi67@dsu.ac.kr

\* 정 회 원 : 동신대학교 공대 전기공학과 겸임교수 · 공박

\*\* 시니어회원 : 동신대학교 공대 전기공학과 교수 · 공박

접수일자 : 2009년 11월 9일

최종완료 : 2009년 11월 17일

식 1과 같이 계산할 수 있다.

$$E = -\frac{\overline{\Delta g_f}}{zF} = \frac{638.5 \times 10^3}{6 \times 96458} = 1.10 [V] \quad (1)$$

여기서 z는 연료 1 분자 당 이동하는 전자의 수, F는 패러데이 정수로 1 mol 전자의 전하이다. 식 1과 같이 OCV가 1.10 [V]라는 것은 저항이 없을 때를 말하는 것이며 실제로는 저항이 생기기 때문에 더 낮게 나온다. 수소-산소 PEMFC의 OCV가 LHV기준 1.25 [V]임을 감안할 때 약 10%정도의 차이 밖에 나지 않는다는 것에 주목해야 할 필요가 있다.

표 1 메탄올과 수소저장에 관한 에너지 밀도의 비교

Table 1 comparison of energy density about hydrogen storage and methanol

저장방법	연료의 에너지 밀도(/kg)	효율 [%]	순수 에너지 밀도(/kg)
300 기압에서 복합재료 탱크에 저장한 수소	119.9 MJ	0.6	0.72 MJ
	33.3 kWh		0.20 kWh
금속흡장합금 탱크에 저장한 수소	119.9 MJ	0.65	0.78 MJ
	33.3 kWh		0.22 kWh
메탄올에서 수소 - 간접 메탄올	119.9 MJ	6.9	8.27 MJ
	33.3 kWh		2.3 kWh
복합재료 탱크에 저장한 메탄올을 연료로써 직접 이용	19.9 MJ	95	18.9 MJ
	5.54 kWh		5.26 kWh

표 2 수용액을 연료를 이용한 DMFC의 화학적 반응

Table 2 Chemical reaction of a DMFC with aqueous solution

구 분	DMFC의 화학반응
Anode	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
Cathode	$3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$
overall	$CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$

2.2 직접연료로써의 에탄올

메탄올과 비슷한 물질로써 에탄올(Ethanol: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)이 비교대상이 될 수 있다. 메탄올에 비해서 C-H결합이 하나 더 붙어있는 유기화합물로써 메탄올(6,100Wh/kg)에 비해 에탄올(8,030Wh/kg)은 더 큰 에너지 밀도를 가지고 있으며[3] 휴대용 전원의 연료로 사용하기에는 에탄올이 더 안전하다고 알려져 있다. 즉 휴대용 전원의 연료로 사용하기에는 에너지밀도나 안전성 측면에서 에탄올이 메탄올보다 더욱 효율적이라 할 수 있다. 에탄올을 직접 사용하는 DEFC(Direct Ethanol Fuel Cell)의 경우 표 3과 같이 화학반응이 일어난다.

표 3과 같이 에탄올의 수용액 상태에서의 산화반응은 12개의 수소이온을 생성한다. 하지만 에탄올의 산화와 환원반응은 표 4와 같이 일어난다.

표 3 수용액을 연료를 이용한 DEFC의 화학적 반응[4-5]  
Table 3 Chemical reaction of a DEFC with aqueous solution[4-5]

구 분	DEFC의 화학반응
Anode	$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12H^+ + 12e^-$
Cathode	$3O_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow 6H_2O$
overall	$C_2H_5OH + 3H_2O + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 6H_2O$

표 4 에탄올의 산화와 환원 반응

Table 4 Oxidation and reduction reaction of ethanol

구 분	에탄올의 화학반응
Anode	$C_2H_5OH \rightarrow CH_3-CHO + 2H^+ + 2e^-$
Cathode	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
overall	$C_2H_5OH + 1/2O_2 \rightarrow CH_3-CHO + H_2O$

위 표의 식을 보면 에탄올의 농도가 증가하면 이산화탄소보다는 알데히드의 생성이 증가하여 낮은 전기에너지가 발생한다[6-8]. 표 2와 3을 비교해보면, 메탄올과 물의 혼합/반응 비율이 1M : 1M인데 비해 에탄올과 물의 혼합/반응 비율은 1M : 3M이기 때문에 상대적으로 낮은 농도에서 운전될 것이고, 결과적으로 이론적인 결과를 비교함으로써 메탄올 보다는 에탄올을 사용하는 것이 효율적이라는 결론을 얻을 수 있다.

3. 실험장치 및 방법

3.1 시스템 설계

농도에 따른 OCV특성을 연구하기 위해 설계된 휴대용 DAFC의 성능평가시스템의 구성은 그림 1과 같다. Anode측에 공급될 알코올의 연료탱크, Cathode측에 Air을 공급할 Air Compressor, 운전중단 후 Anode와 Cathode측에 남아있을 연료를 깨끗이 제거하기 위한 Purge Gas 탱크, 각각의 공급유량을 조절하기 위한 MFC/Pump, 전압/전류를 측정/조절하기 위한 전자부하기, Anode/Cathode측의 배출유량을 제어할 Valve, 이 시스템을 전체적으로 컨트롤하고 모니터링 하기 위한 DAQ 보드 및 제어장치 등으로 구성되어 있다. 연료전지의 Data log는 1초 단위로 scan하였으며, 연료전지는 1시간 이상 충분한 Purging을 거쳐 후 각 실험을 진행하였다.

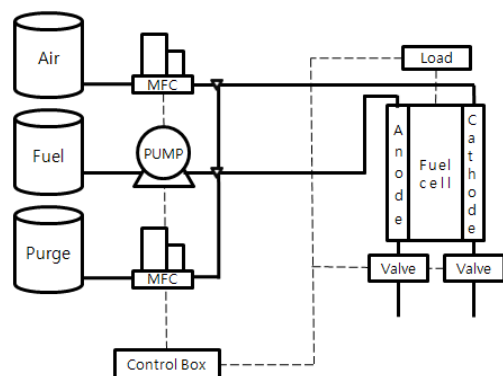


그림 1 휴대용 DAFC 평가시스템의 구성도

Fig. 1 Schematic diagram of diagnosis system for a portable DAFC

### 3.2 알코올 연료 제조

발표된 많은 논문에 의하면 DMFC의 연료인 메탄올의 농도는 약 1 mol(중량으로 약 3%)일 때가 최적으로 알려져 있다 [9-11]. 따라서 1 mol의 메탄올을 제조하여 준비하고 이와 중량을 기준으로 비교하기 위하여 에탄올 연료 시약을 3%, 5%, 8%, 10%, 100%의 중량(농도)비로 제조하여 비교하였다.

## 4. 실험결과 검토

### 4.1 연료에 따른 OCV

연료로써 사용하기 위해 제조한 메탄올 3%와 에탄올 3%를 연료전지에 주입하였더니 시간이 지남에 따라 전압이 상승하는 결과 값을 그림 2와 같이 얻었다. 각 실험에 총 2시간(7,200초)이 소요되었으며 1초 단위로 Scan 하여 나타내었다. 메탄올의 경우 0.64V, 에탄올의 경우 0.62V에서 더 이상 전압 상승이 없었으며 둘 다 4,600초대(약 1시간 15분) 이후에는 그 값을 계속 유지하였다. 연료전지에 연료를 공급한 후 초기 150초까지는 에탄올의 반응속도에 의한 전압상승률이 높았으나, 그 이후에는 메탄올의 반응속도에 의한 전압상승률이 역전하였으며, 메탄올을 연료로 하였을 경우 약 550초, 에탄올을 연료로 하였을 경우 약 700초 이후에서 전압상승률이 낮아졌다.

앞서 언급한 이론값 보다 OCV가 낮은 이유는 활성화손실(Kinetic loss), 내부 저항 손실(Ohmic loss), 크로스오버(Crossover)등의 요인[12] 때문인 것으로 사료된다. 에탄올의 OCV가 더 낮은 이유는 이산화탄소보다는 알데히드가 더 많이 생성되기 때문이고, C-C 결합까지 끊어야 하기 때문이다[6-8].

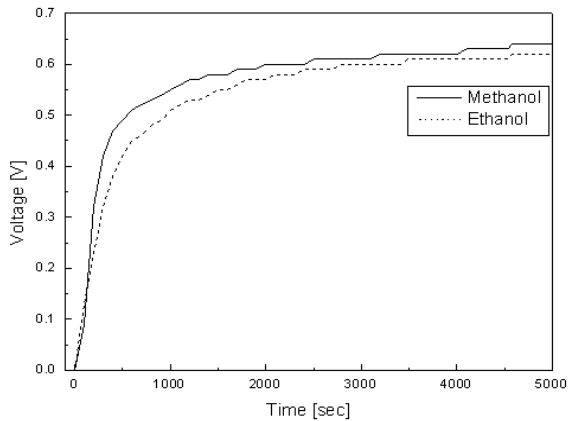


그림 2 알코올 종류에 따른 OCV 특성 비교  
Fig. 2 Comparison of OCV characteristics by alcohol species

### 4.2 에탄올 농도에 따른 OCV

에탄올을 연료전지의 연료로써 사용할 때 수용액상태에서 사용하면 12개의 수소이온과 전자들을 생성할 수 있다[4-5]. 연료로써 사용하기 위해 제조한 3, 5, 8, 10, 100%에탄올을 연료전지에 주입하였더니 시간이 지남에 따라 전압이 상승하는 결과 값을 그림 3, 그림 4와 같이 얻었다.

그림 3에서 에탄올의 농도를 3, 5, 8wt%로 증가시켜 연료전지에 공급함에 따라 전압상승의 속도가 증가하는 반면, 10wt%와 100wt%의 경우에는 전압상승률 및 최대 전압이 8wt%와 비교하여 다소 낮게 나타나는 특성을 보였다. 특히

10wt%의 에탄올의 경우 2,100초 이후에는 전압이 0.6V로 낮아지는 특성을 보였으며, 100wt%의 에탄올의 경우에는 최대 전압이 0.53V로 아주 낮은 특성을 갖는 것으로 평가되었다.

그림 4에는 Time의 Scale이 커져 자세히 나타나지 않았지만 100% 에탄올의 경우 그림 5와 같이 전압상승이 상당히 불안한 모습을 보였다. 이는 에탄올의 농도가 증가하면 이산화탄소보다는 알데히드의 생성이 증가하여 낮은 전기에너지가 발생하기 때문이며[6-8] 에탄올 또한 메탄올과 마찬가지로 활성화손실(Kinetic loss), 내부 저항 손실(Ohmic loss), 크로스오버(Crossover)등의 요인[12] 때문에 반응인 것으로 사료된다. 3wt% 농도의 경우에는 약 4,600초, 5wt%의 경우에는 약 2,600초, 8%의 경우에는 약 200초로 8% 농도의 에탄올을 사용할 때 0.62V까지의 전압 상승이 가장 빠른 것으로 확인하였다.

결과적으로 8wt%의 농도를 갖는 에탄올의 연료 특성이 가장 우수하다 할 수 있으나 이 또한 약 200초의 활성화시간이 존재한다. 따라서 에탄올을 연료전지의 연료로 사용할 경우 구동 초기 연료의 활성화시간 동안에 전력을 보상시킬 수 있는 백업 시스템이 필요하다. DAFC를 직렬 또는 병렬로 탈부착이 가능하도록 설계하여 부하의 특성에 맞는 전력을 생산하도록 하고

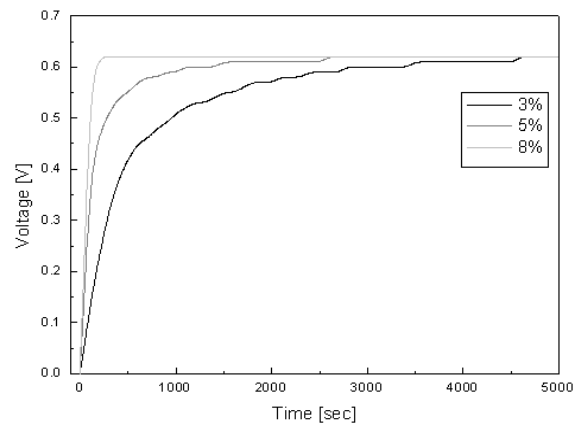


그림 3 에탄올 농도에 따른 OCV 특성 비교(3, 5, 8wt%)  
Fig. 3 Comparison of OCV characteristics by ethanol concentration(3, 5, 8wt%)

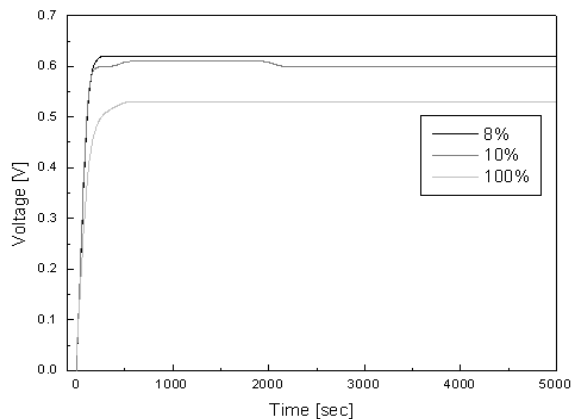


그림 4 에탄올 농도에 따른 OCV 특성 비교(8, 10, 100wt%)  
Fig. 4 Comparison of OCV characteristics by ethanol concentration(8, 10, 100wt%)

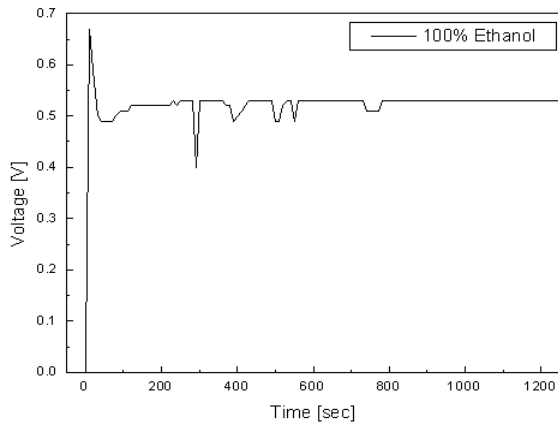


그림 5 100wt% 에탄올을 연료로 한 연료전지의 OCV 특성  
 Fig. 5 OCV characteristic of a fuel cell using 100wt% ethanol as fuel

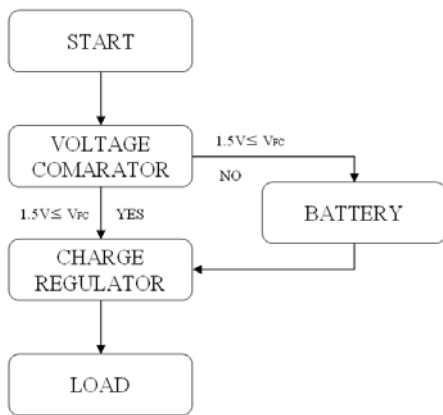


그림 6 휴대용 DAFC의 시스템 논리도  
 Fig. 6 Logical flow chart of a portable DAFC system

그림 6과 같이 기준전압(예를 들어 1.5V 또는 12V)을 설정하여 연료전지의 전압이 이 기준전압에 도달하기까지 2차 전지와 같은 백업시스템으로 전력을 공급할 수 있는 시스템을 설계해야 할 것이다.

### 5. 결 론

현재 알코올을 연료로 사용하는 연료전지 중 직접메탄올 연료전지(DMFC)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 많은 결과물이 발표되고 있다. 하지만 메탄올은 치명적인 독성을 띠고 있기 때문에 휴대용 전원의 연료로 사용하기에는 각별한 주의가 요구된다. 또한 에탄올은 메탄올에 비해 낮은 반응온도, 취급의 용이성, 무독성, 높은 에너지밀도 등의 장점을 고려하여, 본 논문에서는 에탄올이 휴대용 전원의 연료로써의 적용을 위한 전기적(OCV) 특성을 분석하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 3wt% 농도의 메탄올과 에탄올을 연료전지에 공급하여 각각의 개방전압을 측정한 결과 메탄올은 최대 0.64V, 에탄올은 최대 0.62V로 평가되었다.

- 2) 에탄올을 연료전지의 연료로써 사용하기 위한 최적의 농도 조건은 8wt%임을 확인하였으며, 100wt%의 에탄올을 공급하였을 경우에는 0.53V의 OCV 특성을 나타내는 것으로 평가되었다.

- 3) 에탄올은 산화속도가 느리기 때문에 기준전압에 도달되기까지 전력을 보상해줄 수 있는 백업시스템이 필요하며 다양한 설계 기술이 적용될 필요가 있다.

한편, 직접에탄올 연료전지(DEFCE)를 상용화하기까지 성능 개선을 위해 순수한 백금보다는 훨씬 더 높은 활성을 가지는 산화극 촉매재료의 개발은 아주 중요하다고 할 수 있으며, MEA(membrane electrode assembly)를 구성하는 전극촉매 및 멤브레인에 에탄올을 적용할 때의 발생하는 swelling (팽윤) 및 distortion (뒤틀림), 그리고 연료교차현상 등의 문제점들을 해결하는 것이 요구되고 있다.

### 감사의 글

이 논문은 2009년 교육과학기술부로부터 지원받아 수행된 연구임 (지역거점연구단육성사업/바이오하우징연구사업단)

### 참 고 문 헌

- [1] James Larminie et al., Fuel Cell Systems Explained, WILEY, pp. 183-184 (2003).
- [2] H. Dohle et al., "Process engineering of the direct methanol fuel cell", Journal of Power Sources, Vol. 86, No. 1-2, pp. 469-477 (2000).
- [3] Naoko Fujiwara et al., "Direct ethanol fuel cells using an anion exchange membrane", Journal of Power Sources, Vol. 185, No. 2, pp. 621-626 (2008).
- [4] H. Hitmi et al., "A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium", Electrochimica Acta, Vol. 39, No. 3, pp. 407-415 (1994).
- [5] J. M. L'eger et al., "How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells?: Example of ethanol oxidation and comparison to methanol", Electrochimica Acta, Vol. 50, No. 25-26, pp. 5118-5125 (2005).
- [6] T. Iwasita et al., "Progress in the study of electrocatalytic reactions of organic species", Electrochimica Acta, Vol. 39, No. 11-12, pp. 1817-1823 (1994).
- [7] S. Wasmus et al., "Electrooxidation and reduction of propylenecarbonate, ethylene carbonate and 1,2-propandiol in aqueous acid solution - A comparative study using on-line MS and isotope labelled electrolytes", Electrochimica Acta, Vol. 38, No. 4, pp. 541-552 (1993).
- [8] E. Pastor et al., "Spectroscopic investigations of C3 primary alcohols on platinum electrodes in acid solutions.: Part I. n-propanol", Journal of Electroana-

lytical Chemistry, Vol. 350, No. 1-2, pp. 97-116 (1993).

[9] Shukla A.K et al., "A liquid feed solid polymer electrolyte direct methanol fuel cell operating at near ambient conditions", journal of Power Source, Vol. 76, No. 1, pp. 54-59 (2002).

[10] Scott K et al., "Engineering aspects of the direct methanol fuel cell system", Journal of Power Source, Vol. 79, No. 1, pp. 43-59 (1999).

[11] Dohle H et al., "Development of a compact 500W class direct methanol fuel cell stack", journal of Power Source, Vol. 106, No. 1-2, pp. 313-322 (2002).

[12] J. Cruickshank et al., "The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell", Journal of Power Sources, Vol. 70, No. 1, pp. 40-47 (1998).

[13] 김응석, 김철진, "고분자 연료전지 발전시스템에 대한 비선형 관측기 설계", 전기학회논문지, Vol.58, No.2, pp.314-321 (2009).

[14] 고정민, 김중수, 최규연, 강현수, 이병국, "부하의 변화를 고려한 연료전지 스택 동특성 모델링", 전기학회논문지, Vol.58, No.1, pp.93-99 (2009).

저 자 소 개



**박 세 준 (朴 世 竣)**

1980년 10월 10일생. 2002년 동신대학교 전기전자공학과 졸업(학사). 2004년 동대학원 전기전자공학과 졸업(석사). 2009년 동 대학원 전기전자공학과 졸업(공학박). 현재 (주)세화테크 기술연구소 선임연구원. 동신대학교 전기공학과 겸임교수.  
 Tel : 061-330-3218  
 Fax : 061-330-3105  
 E-mail : ssejoo@nate.com



**최 용 성 (崔 龍 成)**

1967년 11월 14일생. 1991년 동아대학교 전기공학과 졸업 (학사). 1993년 동 대학원 전기공학과 졸업 (석사). 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업 (공학박). 1999년~2001년 JAIST Post-Doc.. 2001년~2003년 Osaka Univ. Post-Doc.. 2002년~2005년 원광대학교 연구교수. 2006년~현재 동신대학교 전기공학과 교수. 2006년~현재 전력산업인력양성사업단 기획운영부장.  
 Tel : 061-330-3204  
 Fax : 061-330-3105  
 E-mail : yschoi67@dsu.ac.kr



**이 경 섭 (李 炘 燮)**

1956년 11월 09일생. 1983년 조선대학교 전기공학과 졸업(학사). 1986 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1991년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1988년~현재 동신대학교 전기공학과 교수. 1994년~1995년 동경공업대학 객원연구원. 2006년~현재 전력산업인력양성사업단 단장.  
 Tel : 061-330-3203  
 Fax : 061-330-3105  
 E-mail : kslee@dsu.ac.kr