

에탄올을 연료로 한 카티온 교환막을 사용한 연료전지의 개발

에탄올을 직접 연료로 해서 사용하는 문제를 해결하기 위해 애니온 교환막을 사용한 알칼리성 에탄올 연료전지가 보고되었다. 여기서는 카티온 교환막을 사용한 에탄올 연료전지의 고성능화를 도모하는 지침을 제안한다.

하야세 슈지(早瀬 修二)

큐슈공업대학대학원 생명체공학연구과 교수

에탄올을 직접 연료로 사용하는 경우 발생하는 문제점

에탄올은 바이오매스로부터 얻어지는 재생 가능 에너지원으로서 주목을 받고 있다. 액체 연료를 직접 사용해서 발전할 수 있는 연료전지는 전기 구성이 간단하여 소형 전원으로서 주목을 받고 있다. 에탄올을 연료로 사용할 수 있으며 안전하고 사용하기 쉬운 연료전지(직접 에탄올 연료전지, DEFC : direct ethanol fuel cell)가 된다. 에탄올을 직접 연료로 사용하면 다음과 같은 문제가 생기는 것으로 알려져 있다.

①에탄올은 산화하기 어려운 C-C 결합이 포함되어 있기 때

문에 중간 산화물이 생겨서 완전하게 이산화탄소까지 산화되지 않는다.

②DEFC의 애노드(음극)에서 소비되지 않았던 에탄올이 대극인 캐소드(양극)로 확산(에탄올 크로스오버), 캐소드에서 반응하여 전압이 저하한다. 특히 높은 전류를 얻기 위해 높은 에탄올 농도의 연료를 사용한 경우에 현저하다. 이러한 문제를 해결하기 위해 애니온 교환막을 사용한 알칼리성 에탄올 연료전지가 보고되었다. 우리는 일반적으로 잘 이용되는 카티온 교환막을 사용한 에탄올 연료전지의 고성능화를 도모하는 지침을 제안하였다.

직접 에탄올을 연료로 하는 연료전지 연구

우선 연료극 촉매(애노드 촉매)를 검토하였다. 에탄올 산화 촉매로는 에탄올 산화물에 의한 피독을 줄이기 위해 PtSn/C 등의 합금 촉매가 유망하다고 보고되었다. 백금 반응 부위에 흡착하는 반응 중간체가 Sn 표면에 존재하는 Sn-OH기와 반응하여 클리닝됨으로써 백금 촉매의 활성점이 재생된다고 한다. 우리는 지금까지 색소 증감 태양전지의 애노드극으로서 티타니아로 대표되는 산화물 나노 입자의 합성 및 계면물성을 검토해 왔다. 넓은 표면적의 산화물 나노 입자를 사용해서 연료전지 촉매의 활성 향상이 가능하지 않을까 검토하였다. 그래서 기존의 PtRu/C

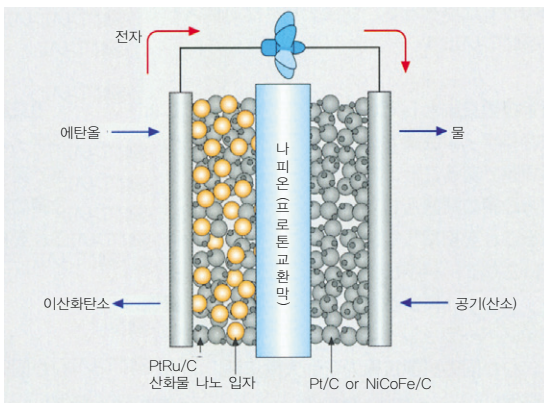


그림 1. 에탄올 연료전지의 구성

계 촉매에 다양한 산화물 나노 입자를 단순히 1:1 이상의 중량비로 혼합함으로써 활성이 크게 향상하는 현상을 발견하였다.

연료전지 구성은 PtRu/C(Pt:Ru:C=30:24:46wt%)+산화물 나노 입자(연료극)/나피온117(프로톤 도전막)/Pt/C(1mg/cm²)(공기극)(셀1)과 PtRu/C(연료극)/나피온117(프로톤 도전막)/Pt/C(공기극)(셀2)이다(그림 1).

나노 입자와 PtRu/C 촉매로 제작한 연료극을 사용한 연료전지를 실온에서 측정한 성능을 조사한 결과, 셀1의 경우 연료극의 PtRu/C가 산화물 나노 입자 혼합에 의해서 농도가 반감했음에도 불구하고 셀2보다 전류, 전압이 향상되었다. 나노 입자로서 산화물 반도체인 산화주석, 산화티탄, 절연물인 산화규소를 시도했지만 모든 입자에 대해 효과가 있음을 확인하였다. 산화물 반도체 나노 입자보다 절연물인 이산화규소를 이용한 경우에 큰 효과가 얻어졌다.

산소극에 관한 검토

프로톤 도전성막으로 나피온을 사용하는 한 고농도 에탄올을 연료로 사용하면 에탄올은 산소극(양극)으로 새어나온다(크로스오버). 에탄올은 산소극과 반응하여 성능을 저하시킨다. 우리 연구에서는 크로스오버가 일어나도 에탄올과 반응하지 않는 산소극(양극) 촉매를 검토하였다. Ni, Co, Fe의 전구체를 폴리머 중

800℃에서 가열하고 NiCoFe 혼합체를 제작하였다. 그리고 PtRu/C(연료극)/나피온 117/NiCoFe/C(공기극)(셀4)로 구성된 연료전지와 일반적으로 메탄올 연료전지로 평가받고 있는 PtRu/C(연료극)/나피온 117/Pt/C(공기극)(셀3)을 비교하였다. 에탄올 크로스오버에 의한 연료전지의 특성 저하는 에탄올 농도가 높을수록 커진다. 에탄올의 농도를 변화시켜서 셀3, 셀4의 개방 전압을 비교하였다. 그림 2에 셀4의 I-V 특성 및 I-W 특성을, 마찬가지로 셀3의 I-V 특성을 측정하고 개방전압과 에탄올 연료의 관계를 그림 3에 정리하였다. 셀3의 경우 에탄올 농도가 0.5M에서 6.0M까지 높아짐에 따라 Voc(개방전압)가 크게 감소하는 경향을 볼 수 있지만 셀4에서는 이러한 현상을 볼 수 없었다. 분명히 NiCoFe 촉매는 에탄올 크로스오버가 일어나도 성능 저하가 적음을 알았다. PtRu/C 촉매의 에탄올 산화전류가 NiCoFe/C 촉매의 에탄올 산화전류보다 작다는 실험 결과도 이 가정을 뒷받침하고 있다. 에탄올을 직접 연료로 하는 연료전지의 성능 향상을 검토하고 ①산화물 나노 입자를 단순히 기존의 Pt/Ru/C 촉매에 첨가하는 간단한 방법으로 연료극의 성능이 향상, ②NiCoFe/C 촉매를 사용함으로써 에탄올이 크로스오버해도 전압의 저하가 적은 공기극을 제작하는 것이 가능하다는 지침을 얻을 수 있었다.

앞으로는 에탄올을 중심으로 하는 재생 가능한 에너지의 유효 활용이 더욱 더 중요해질 것으로 생각된다. [2]

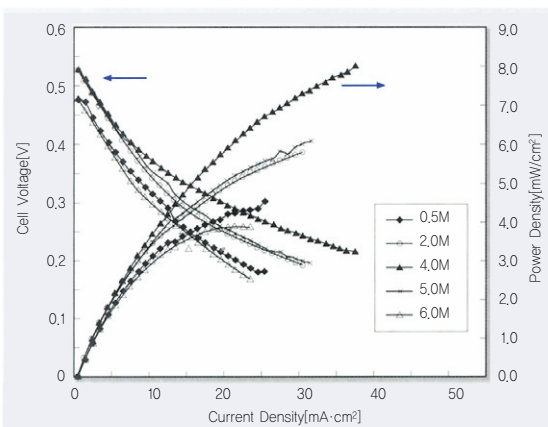


그림 2. 에탄올 농도를 변화시킨 경우의 셀4의 I-V, I-W

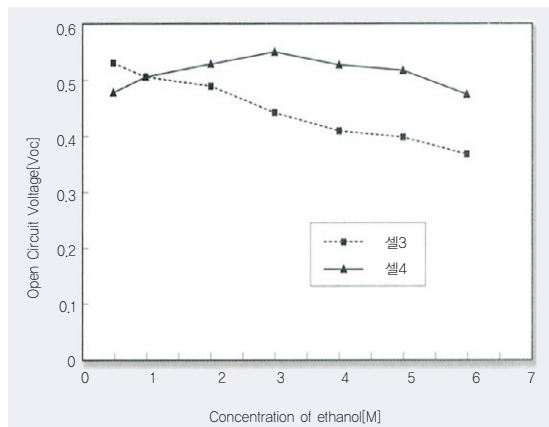


그림 3. 셀3과 셀4를 이용한 경우의 Voc와 에탄올 농도의 관계