

메탄올 Crossover 현상이 직접 메탄올 연료전지(DMFC)의 성능에 미치는 영향

석준호 · 설용건[†] · 정두환* · 김창수* · 신동열* · 양재춘**

연세대학교 화학공학과

*한국에너지기술연구소

**LG-Caltex 정유(주)

(1998년 4월 21일 접수, 1998년 11월 17일 채택)

Effect of Crossover on the Performance of Direct Methanol Fuel Cell(DMFC)

Jun Ho Sauk, Yong Gun Shul[†], Doo Hwan Jung*, Chang Soo Kim*,

Dong Ryul Shin* and Jae Choon Yang**

Dept. of Chem. Eng., Yonsei Univ.

*Korea Institute of Energy Research

**LG-Caltex Oil Corp.

(Received 21 April 1998; accepted 17 November 1998)

요 약

메탄올의 crossover 현상이 고분자 전해질을 이용한 직접 메탄올 연료전지(DMFC)의 단위전지 성능에 미치는 영향을 실시간 분석하였다. 메탄올의 전기화학적 반응에 의한 crossover 주생성물로 메탄올과 메틸포르메이트가 분석되었다. 단위 전지의 운전 온도와 공기극 압력이 증가함에 따라 메탄올의 crossover는 감소되고 DMFC의 단위 전지 성능은 향상되는 현상을 보였다. 메탄올 연료 유속 1.8 ml/min와 연료극과 공기극의 차압 2 kgf/cm²에서 DMFC의 단위 전지는 0.295 V에서 전류밀도 120 mA/cm²로 최대 전지 성능을 나타내었다.

Abstract—The effects of methanol crossover on the performance of DMFC were analyzed by using real-time analysis. Methanol and methylformate were mainly found as crossover products from the electrochemical conversion of methanol. With the increase of operating temperature and pressure, the crossover rate inversely decreased. As the crossover rate was decreased, the unit cell performance simultaneously increased. Maximum unit-cell current density (120 mA/cm² at 0.295 V) was obtained at 1.8 ml/min of feed flow rate and 2 kgf/cm² of pressure difference between cathode and anode.

Key words: Methanol Crossover, DMFC, Real-Time Analysis

1. 서 론

급격한 산업의 발전 및 경제성장과 더불어 심각한 상황에 있는 환경오염은 현재 사회 문제로까지 대두되고 있는 상황이다. 이러한 화석연료 사용에 의한 환경오염 문제를 해결하기 위하여 기존의 화석연료를 대체할 수 있는 청정 에너지에 대한 관심이 증가하고 있으며 연료전지(fuel cell)는 가장 주목받고 있는 대체 에너지 중의 하나이다. 특히 최근에는 지구환경에 대한 전 세계적인 관심이 고조됨에 따라 저공해 전원 개발의 필요성이 절실히 요구되어 연료전지의 실용화는 더욱 앞당겨질 것으로 예상된다[1, 2].

기본적으로 연료전지는 전해질의 종류에 따라 인산형 연료전지(PAFC), 알칼리형 연료전지(AFC), 용융탄산염 연료전지(MCFC), 고체산화물 연료전지(SOFC) 등으로 구분할 수 있다. 저온형 연료전지로서 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 최근 많이 연구되고 있고 그 응용 전망이 매우 밝은 것으로 알려져 있다[3, 4]. 이외에 최근에

주목을 받고 있는 것으로서 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell)는 연료로서 메탄올을 직접 사용하기 때문에 기존의 수소나 다른 연료를 사용하는 연료전지에 비해 여러 장점을 가지고 있다. 즉 수소를 연료로 사용하는 연료전지의 경우 전지의 에너지 밀도가 큰 특성이 있으나 수소가스의 저장과 수송에 주의를 요하는 문제점을 가지고 있다. 또한 연료인 수소가스는 주로 메탄 및 메탄올 등에 의해 개질된 기체를 사용하기 때문에 별도의 개질 장치가 필요하다. 이에 반하여 메탄올은 수소나 다른 연료에 비해 가격이 저렴하고 취급이 용이하며 저장이 간편하기 때문에 전기 자동차용 연료원으로서 이용 가능성이 높으며, 메탄올 연료전지는 높은 에너지 밀도를 가지며 또한 메탄올을 완전 연소시키면 CO₂와 H₂O만이 생성되므로 청정 에너지로서의 이용 가치가 높다고 할 수 있다[5, 6].

메탄올 연료전지는 anode에서 메탄올과 물이 공급되어 CO₂와 H⁺이 발생하는 식 (1)과 같은 반응이 진행되며 cathode에서는 전해질을 통해 전달된 H⁺과 산소가 만나서 식 (2)와 같은 반응이 일어난다[7].



[†]E-mail: inorgcat@bubble.yonsei.ac.kr



이 반응을 통하여 1 mol의 메탄올로부터 6개의 전자가 생성되어 이론적으로는 매우 효율적인 연료전지임을 알 수 있다. 메탄올의 직접 산화 반응에 의한 DMFC 연료전지의 일반적인 운전조건은 전해질로서 고분자 전해질을 이용하므로 낮은 온도(120 °C 이하)에서 작동되어야 한다. 메탄올은 반응 조건에 따라 물과 같이 액상 또는 기상으로 공급되며, 대부분의 메탄올은 anode에서 쉽게 산화되어 대부분은 CO₂가 되나 일부는 전해질로 사용되는 perfluorinated 막(Nafion 막)을 수화된 메탄올 상태로 이동하기 쉽기 때문에 cathode에서의 직접 산화 반응이 진행되는 crossover 현상이 일어난다고 보고되고 있고 이러한 crossover 현상은 DMFC의 성능을 저하시키는 주원인으로 지목되고 있다[8, 9].

Küver 등은 DMFC에서 공기극의 포텐셜 감소의 원인이 메탄올 crossover에서 기인된다고 보고하였다[10, 11]. Verbrugge는 상용 전해질인 Nafion 막을 이용하여 메탄올의 이동에 대한 보고를 하였고, 수학적인 modeling을 통해 메탄올의 crossover를 예측하였으나, 그의 결과에 따르면 메탄올이 Nafion 막을 쉽게 투과하기 때문에 Nafion 막을 대체할 수 있는 새로운 막의 개발이 필요하다고 하였다[12].

DMFC의 성능 저하의 주원인으로 지목되는 crossover에 대한 최신 연구는 Ravikumar와 Shukla가 Pt-Ru/C anode와 Pt/C cathode를 사용한 DMFC에서 95 °C의 작동온도에서 0.2 W/cm²의 단위전지 성능을 얻었다고 보고하고 있으며 이때 crossover가 성능에 미치는 영향을 고찰하였다[13]. Savinell 등은 메탄올의 crossover 문제를 극복하기 위하여 polybenzimidazole(PBI) 고분자 전해질을 사용하여 메탄올의 crossover를 감소시켰고 DMFC에서의 연료극의 반응물 분석과 crossover되는 성분을 확인하기 위하여 DMFC에서 실시간(real-time)으로 배출되는 성분들을 mass spectroscopy로 분석한 결과들을 보고하고 있다[14-16]. 따라서 DMFC의 성능 향상을 위해서는 메탄올의 crossover를 방지하는 연구가 필수적이라 할 수 있으며 crossover가 DMFC의 성능 저하에 어떠한 영향을 주는가 하는 점과 crossover되는 성분의 확인 및 정량화에 대한 연구가 진행되어야 할 것이다.

본 연구에서는 DMFC 연료전지의 성능향상을 위하여 DMFC 개발에 있어서 가장 중요한 인자 중의 하나인 메탄올 crossover를 정성, 정량적으로 분석하였다. 이를 위하여 본 연구에서는 연료극에서 공기극으로 메탄올의 crossover 메커니즘을 GC를 통해 실시간 분석하였고, crossover가 DMFC의 전기 화학적 성능에 미치는 영향을 다양한 실험조건에서 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 전극의 제조

직접 메탄올 고분자 전해질형 연료전지(DMFC)는 연료극과 공기극의 촉매의 조성 및 제조 방법이 서로 다르다. 전극은 촉매층과 지지층으로 구분되며 촉매층 위에 지지체를 접합시켜 전극을 제조한다. 연료극은 Vulcan XC-72에 20 wt% Pt-Ru(몰비 1:1)의 금속 촉매가 담지된 상업용 촉매(Johnson Matthey Co.)에 테플론 유상액(DuPont Co, Teflon 30J) 및 용매(IPA+water)를 균일하게 섞어 약 0.2 mm 두께의 판 상으로 만든 후 100 °C의 공기 중에서 2시간 동안 건조시켰다. 건조된 촉매층은 2.2 °C/min의 상승 속도로 225 °C까지 가열한 후 40분간 이 온도에서 유지시키고, 2 °C/min의 속도로 370 °C의 온도에서 가열하여 촉매층을 제조하였다. 공기극은 Vulcan XC-72에 20 wt% Pt가 담지된 촉매(Johnson Matthey Co.)를 사용하여 연료극과 동일한 방법으로 제작하였다. Fig. 1은 전극의 제조 공정으로 제조된 연료극 및 공기극 촉매층은 전극 지지체에 가압, 밀착시킨

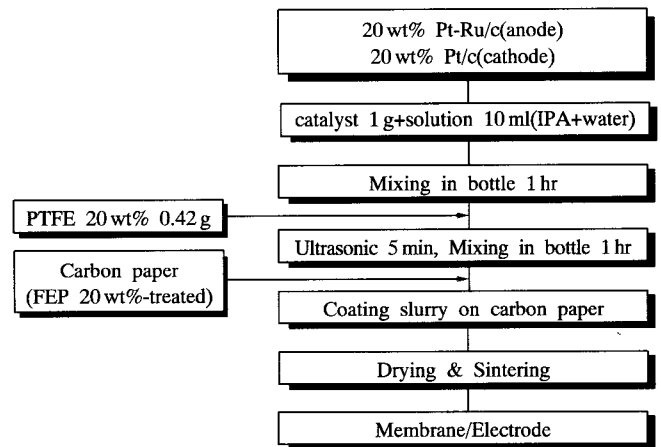


Fig. 1. Process flow diagram for the preparation of the experimental electrode.

후 소성하여 전극을 제조하였다.

2-2. 전해질 분리막의 전처리

고분자 분리막은 당량무게가 1,100이고 두께가 178 μm인 Du Pont사의 Nafion 117을 이용하였다. 시판용 전해질 분리막을 직접 전해질로 사용하기에는 부적합하기 때문에 이를 전처리하여 사용하였는데 10%의 과산화수소 용액에 넣어서 약 80 °C에서 1시간 간격으로 가열한 후 고분자 막에 존재하는 유기 물질을 제거하였다. 이를 10%의 황산 용액 속에 넣고 80 °C에서 1시간 동안 가열하여 Na⁺ 형태의 작용기를 H⁺로 치환하고 금속 불순물을 제거하였다. 각 공정 사이에는 순수한 증류수로 막을 세척하여 전처리하였다.

2-3. 고분자막/전극 어셈블리 제조

제조된 연료극 및 공기극의 전극을 각각 1 cm²의 크기로 절단하여 그 위에 액체 Nafion 용액을 가는 붓으로 바르고 80 °C에서 2시간 동안 건조시켰다. 이때 나피온의 용액은 건조 후 1 mg/cm²이 되도록 조정하였다. 나피온이 함침된 전극은 전처리된 나피온 막 사이에 넣고 고온 가압(hot pressing)법을 사용하여 접합시켰다. 고온 가압은 100 °C로 가열된 판 위에 M&E를 위치시키고 게이취 압으로 1기압에서 약 2분간 1차 압력을 가하고 이를 다시 125 °C까지 빠른 속도로 가열시켜 100-200 kgf/cm²에서 2분간 압착하여 M&E Assembly를 제조하였다.

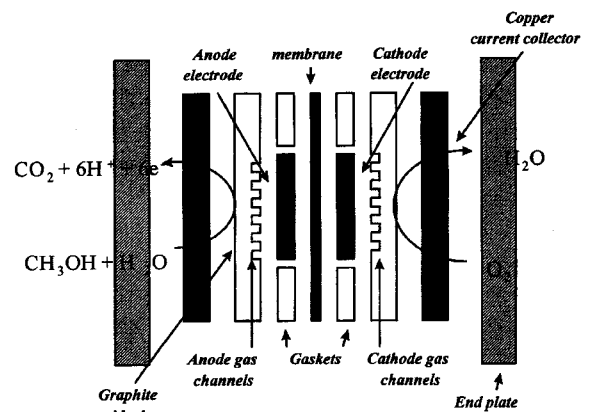


Fig. 2. Schematic view of the proton exchange membrane direct methanol fuel cell assembly.

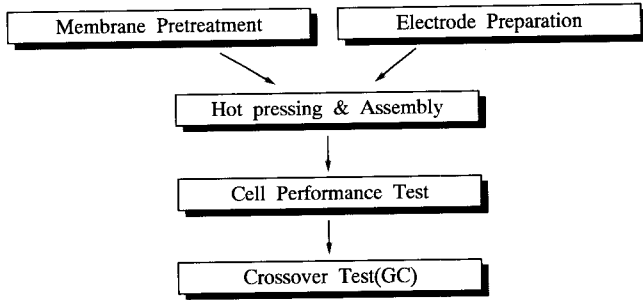


Fig. 3. Experimental procedure of cell performance and crossover test.

2-4. 단위 전지 측정장치 구성

Fig. 2는 고분자 막/전극 어블리를 장치한 단위 전지의 구성도이다. 고분자 막/전극 어블리 양쪽에 각각 개스킷, 흑연 블록 및 전류 집전체를 놓고 볼트와 섀시로 고정시켜 단위 전지를 구성하였다. 흑연 블록은 반응기체와 전극의 접촉면적을 극대화하기 위하여 series-parallel 형으로 기체흐름 통로를 구성하여 제작하였으며, 반응면적은 1 cm^2 가 되도록 하였다. 흑연 블록의 뒤쪽에는 기체의 입출구를 설치하여 기체가 뒤로부터 주입되어 기체흐름 통로를 거쳐 전극으로 전달되도록 하였다. 단위 전지의 성능 측정 장치는 단위 전지를 중심으로 하여 연료극 및 공기극에 연료를 공급하는 연료 공급부와 데이터의 측정 및 계측 제어 부분으로 구분하여 구성하였다.

Fig. 3에 전지 성능과 메탄올 crossover 측정 실험과정을 나타내었다. 연료극의 연료인 메탄올은 순수한 증류수와 혼합하여 메탄올의 농도를 6M에서 제조하였으며 정량 펌프를 통해 일정한 양을 예열기를 통하여 연료극으로 연료를 공급하였다. 공기극의 연료로는 순수한 산소를 이용하였고 반응에 필요한 양을 가습기를 통과하여 공기극으로 공급되게 하였다. 단위 전지내의 압력은 유량계와 연료 배출부에 연결된 압력 조절밸브를 이용하였다. 단위 전지의 성능은 연료극(20 wt% Pt-Ru)에는 메탄올이 1.8 ml/min의 속도로 흐르고 음극(20 wt% Pt/C) 즉 공기극에서는 산소가 300 ml/min의 속도로 흐르게 한 후 70-110 °C의 온도 범위에서 압력은 0-2 kgf/cm² 게이쥬 압력(kgf/cm²)의 범위에서 실험을 행하였고 전류와 전압 특성은 가변 저항기를 사용하였다.

2-5. 메탄올의 crossover 속도 측정

Fig. 4는 전지 성능과 메탄올 crossover 속도 측정을 위한 단위 전지의 구성도이다. 메탄올의 crossover 속도 측정은 단위 전지 측정 장치

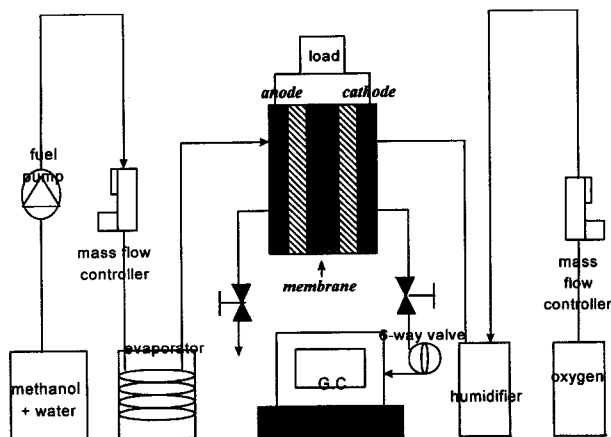


Fig. 4. Schematic diagram of fuel cell test station.

가 정상 상태(연료가 주입된 후 30 min 후)가 된 후에 실험을 시작하였다. 메탄올 연료는 예열기에서 cell 온도보다 약 5 °C 정도 높게 가열하여 연료극쪽으로 유입시켰고 공기극쪽의 line은 100 °C 이상으로 heating시켜서 반응 후 나온 가스가 응축되지 않도록 하였다. 배출구에서 배출되는 생성물들은 Gas Chromatography(Shimadzu 8A)에 연결하여 메탄올의 crossover 속도를 측정하였다. 일정량의 시료 주입을 위하여 6-way valve를 사용하였으며 생성물의 분석을 위한 column으로는 Chromosorb 107(1.5 m, 1/8 inch stainless steel, flow rate: 28 ml/min)를 이용하였다. 검출기로 FID를 이용하였고 150 °C 주입 온도, 125 °C 오븐 온도에서 실험되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 메탄올 crossover에 대한 정량, 정성 분석

본 실험에서는 Nafion을 이용하여 저온의 실제 조업 조건에서 메탄올의 crossover 성분을 실시간 분석하였다. G. C column은 Chromosorb 107(1.5 m, 1/8 inch stainless steel, flow rate: 28 ml/min)을 사용하였다. 기준 시료 즉 메탄올과 메틸포르메이트의 체류 시간(retention time)을 crossover된 생성물의 GC-spectra와 비교하였을 때 crossover된 생성물이 각각 메탄올과 메틸포르메이트의 체류 시간과 일치하는 결과를 얻었고 Mass Spectrometer를 사용하여 Fig. 5와 같이 crossover 물질을 확인하였다. 여기서 m/e=31과 60은 각각 메탄올과 메틸포르메이트를 나타낸다. 따라서 메탄올 crossover의 주생성물은 메탄올과 메틸포르메이트인 것으로 분석되었다.

이러한 실시간 G.C를 통한 crossover 생성물의 정량, 정성 분석 결

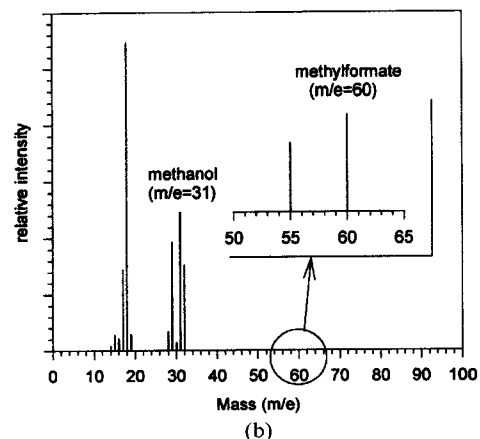
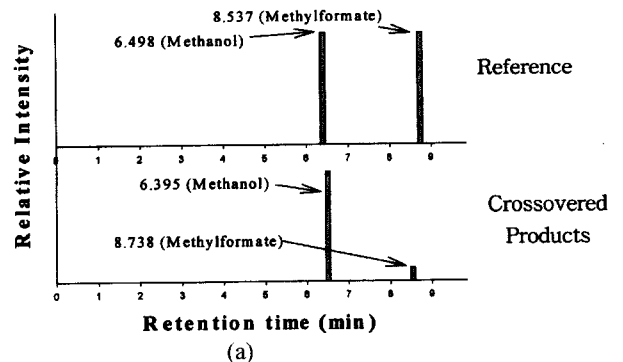


Fig. 5. Analysis of crossovered products in DMFC.

(a) Gas chromatogram of crossovered products(Injection temp.: 200 °C, Oven temp.: 125 °C, Column: Chromosorb 107). (b) Mass spectrum of crossovered products.

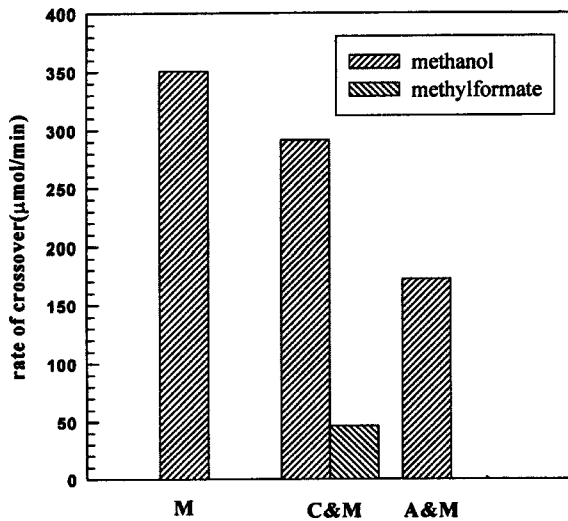


Fig. 6. Rate of crossover with varying the cell assembly(M, A&M, C&M) at operating temperature 60 °C.

Membrane: Nafion 117, anode: 20 %Pt-Ru, fuel: 6 M methanol at 1.8 ml/min, cathode: 20 %Pt/C, and oxidant: O₂ at 300 ml/min.

과 DMFC의 운전시 메탄올이 Nafion 막을 통과하여 crossover되며, 메탄올의 산화 반응이 연료극측에서 진행되어 메틸포르메이트 상태로 crossover되었을 가능성과 또한 crossover된 메탄올이 공기극측에서 부분 산화반응을 일으켜 메틸포르메이트로 전환되었을 가능성이 있다. 이 메커니즘을 알아보기 위하여 전극 어셈블리를 첫 번째로 전극없이 Nafion 막만을 설치하여 하였고 그 다음에는 연료극+막(A&M), 공기극+막(C&M) 형태로 전극을 구성한 뒤 메탄올의 전극을 통한 crossover량을 분석하였다. Fig. 6은 위 조건의 어셈블리에서 crossover 물질의 G.C 분석 결과이다. M과 A&M에서는 메탄올만이 분석되었고 C&M에서는 메탄올(CH₃OH)과 메틸포르메이트(HCOOCH₃)가 분석되었다. 이는 메틸포르메이트는 메탄올이 연료극(A)을 거쳐 고분자 전해질 막(M)을 통과 후 공기극에서 형성되었음을 의미한다. 이는 공기극의 Pt층에 위에서 막을 통과한 메탄올의 공기 산화

반응이 주된 경로로 생각된다. 메탄올의 crossover 속도는 M이 가장 크게 나타났고 C&M보다는 A&M에서 적게 나타났다. 따라서 메탄올 crossover 감소에는 C&M보다는 A&M전극구조 성능 개선이 더 효과적인 것을 시사하고 있다.

3-2. Crossover 속도와 단위 전지 성능에 대한 온도의 영향

Fig. 7은 단위 전지의 온도변화에 대한 메탄올의 crossover와 O.C.V의 상관관계 특성이다. 왼쪽 부분은 메탄올의 양을 나타내고 오른쪽 부분은 메틸포르메이트의 양을 나타낸다. 메틸포르메이트는 crossover된 메탄올 2몰당 1몰이 생성된다고 볼 수 있고 본표에서는 메탄올과 함께 crossover 속도로 표현하였다. 상압에서 각각의 전지 온도가 80 °C에서 110 °C로 상승함에 따라 O.C.V는 0.505에서 0.590 V로 증가되었고 메탄올의 crossover 속도는 44-18 μmol/min, 메틸포르메이트의 crossover 속도는 9.4-5.6 μmol/min로 측정되었다. 이 결과는 단위 전지의 온도를 증가시키에 따라 전극에서 메탄올의 전기화학적 산화 반응속도가 증가하여 공급 메탄올이 소모되어 연료극에서 메탄올의 농도가 낮아짐에 따라 crossover 속도가 감소되고 거기에 따른 O.C.V가 증가되는 것을 볼 수 있다. Fig. 8은 Nafion 117 막을 사용하여 운전 온도에 따른 단위 전지의 성능을 측정된 결과이다. 이 결과에서 보면 출력 전위 0.3 V를 기준으로 하였을 때 70 °C에서는 57 mA/cm²이었으나 출력 전압을 0.3 V에 고정시키고 운전 온도를 10 °C 간격으로 증가시킨 80-110 °C에서는 각각 82-117 mA/cm²로 전류 밀도가 증가됨을 볼 수 있었다.

3-3. Crossover 속도와 단위 전지 성능에 대한 압력의 영향

Fig. 9는 O.C.V 상태에서 공기극(cathode) 압력의 변화에 대한 메탄올의 crossover 특성이다. 각각의 공기극의 압력이 0.5 kgf/cm²에서 2 kgf/cm²로 커짐에 따라 메탄올의 crossover량은 30.6 μmol/min에서 9.4 μmol/min로, 메틸포르메이트의 crossover량은 6.4 μmol/min에서 1.6 μmol/min로 줄어들었다. 공기극과 연료극과의 압력차가 없을 때(0 kgf/cm²)에 비교하여 압력차를 2 kgf/cm²로 하면 이 결과는 단위 전지의 공기극 압력을 증가시키에 따라 메탄올의 crossover 속도가 감소되며 이에 따른 전지 성능이 증가되는 것을 볼 수 있었다. 이는 공기극의 압력을 높임에 따라 막(Nafion 117)을 통한 연료극으로

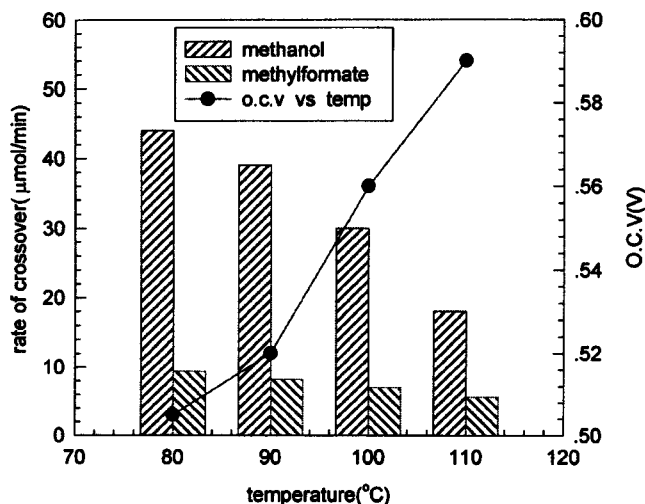


Fig. 7. Effect of cell temperature on rate of crossover and O.C.V(voltage) at atmospheric pressure.

Membrane: Nafion 117, anode: 20 %Pt-Ru, fuel: 6 M methanol at 1.8 ml/min, cathode: 20 %Pt/C, and oxidant: O₂ at 300 ml/min.

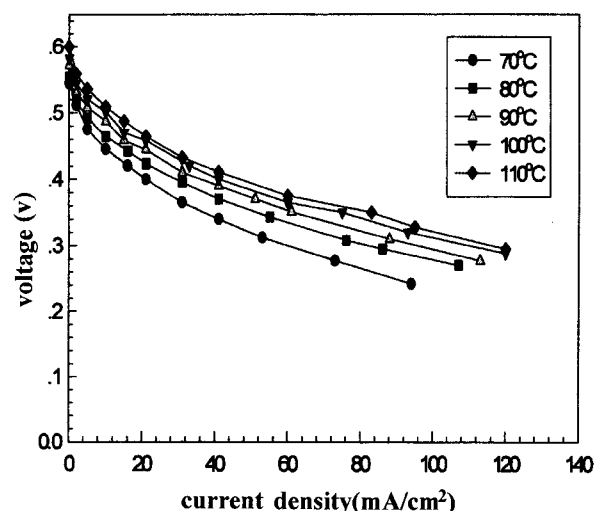


Fig. 8. Effect of cell temperature on the cell voltage and current density at operating pressure 2 kgf/cm².

Membrane: Nafion 117, anode: 20 %Pt-Ru, fuel: 6 M methanol at 1.8 ml/min, cathode: 20 %Pt/C, and oxidant: O₂ at 300 ml/min.

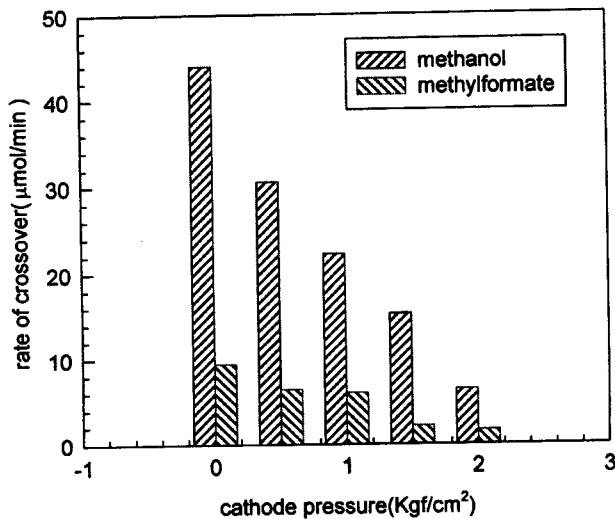


Fig. 9. Effect of O_2 pressure on rate of crossover at operating temperature 80 °C.

Membrane: Nafion 117, anode: 20 %Pt-Ru, fuel: 6 M methanol at 1.8 ml/min, cathode: 20 %Pt/C, and oxidant: O_2 at 300 ml/min.

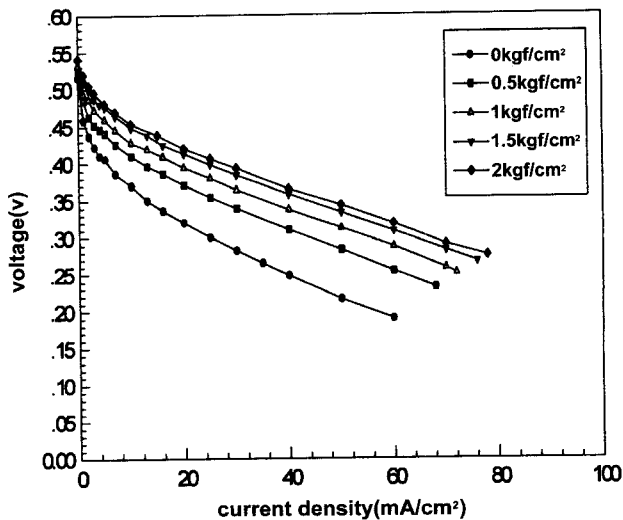


Fig. 10. Effect of O_2 pressure on the cell voltage and current density at operating temperature 80 °C.

Membrane: Nafion 117, anode: 20 %Pt-Ru, fuel: 6 M methanol at 1.8 ml/min, cathode: 20 %Pt/C, and oxidant: O_2 at 300 ml/min.

부터 crossover되는 메탄올의 확산이 억제되어 얻어진 결과로 볼 수 있다. 메탄올의 crossover는 공기극과 연료극과의 압력차가 없을 때 (0 kgf/cm^2)에 비교하여 압력차를 2 kgf/cm^2 으로 하면 crossover된 양이 80 % 감소하게 되며 crossover된 메탄올이 부분산화되어 생성되는 메틸포르메이트의 생성량도 80 % 감소하여 공기극의 압력을 연료극보다 높여주는 것이 메탄올의 crossover를 방지하는데 효율적임을 알 수 있다.

Fig. 10은 6 M 메탄올 농도 연료를 이용하여 80 °C에서 게이워 압력으로 0-2 kgf/cm^2 까지 0.5 kgf/cm^2 의 간격으로 올리면서 운전하였을 경우 압력 변화에 따른 전압-전류 특성을 나타낸 것이다. 상압하에 운전하였을 경우에는 급격한 전압 강하를 보여주었으나 공기극의 압력을 2 kgf/cm^2 으로 하였을 경우에는 상압에서 운전한 경우에 비해 전압의 강하가 완만하고 0.3 V에서 약 70 mA/cm^2 의 전류 밀도를

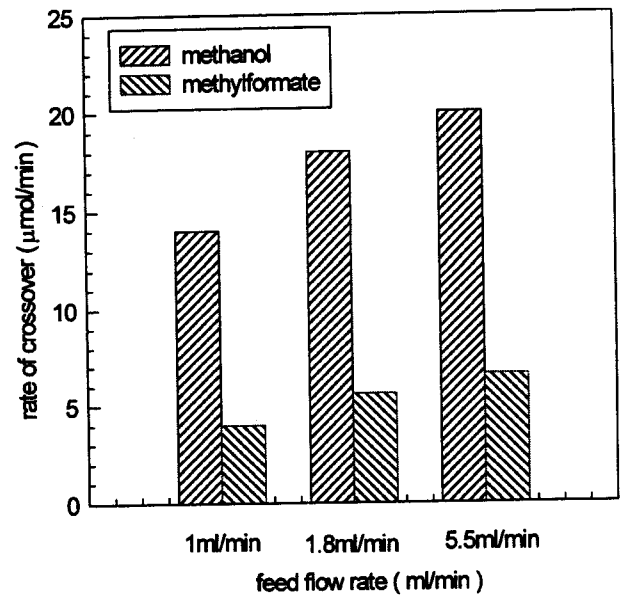


Fig. 11. Rate of crossover with varying feed flow rate at operating temperature 110 °C.

Membrane: Nafion 117, anode: 20 %Pt-Ru, fuel: 6 M methanol at 1.8 ml/min, cathode: 20 %Pt/C, and oxidant: O_2 at 300 ml/min, 2 kgf/cm^2 .

나타내며, 상압 운전에 비해 40 mA/cm^2 이상의 전류 밀도의 증가를 보여주고 있다.

3-4. Crossover 속도와 단위 전지 성능에 대한 연료극 유속의 영향

Fig. 11은 연료극 유속의 변화에 대한 메탄올의 crossover 특성이다. 각각의 연료극의 유속이 1 ml/min에서 5.5 ml/min로 커짐에 따라 메탄올은 14 μmol/min 에서 20 μmol/min 로 메틸포르메이트의 crossover 양은 4 μmol/min 에서 6.6 μmol/min 로 커짐을 나타내고 있다. 이 결과는 단위 전지의 연료극 유속을 증가시키기에 따라 반응에 필요한 연료량보다 메탄올이 과잉으로 공급됨에 따라 전극 표면의 메탄올농

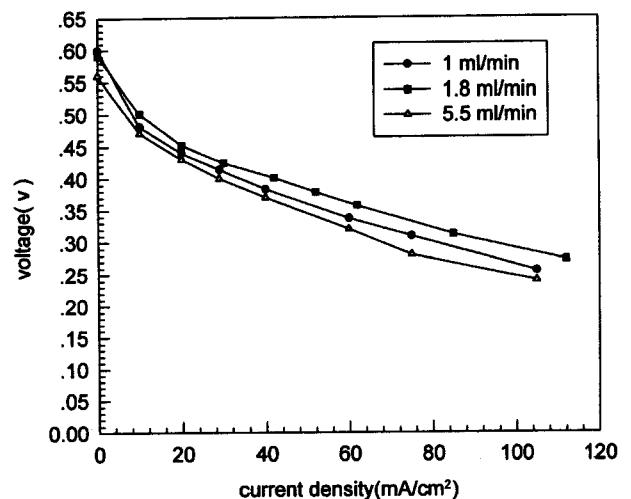


Fig. 12. Effect of feed flow rate on the cell voltage and current density at operating temperature 110 °C.

Membrane: Nafion 117, anode: 20 %Pt-Ru, fuel: 6 M methanol at 1.8 ml/min, cathode: 20 %Pt/C, and oxidant: O_2 at 300 ml/min, 2 kgf/cm^2 .

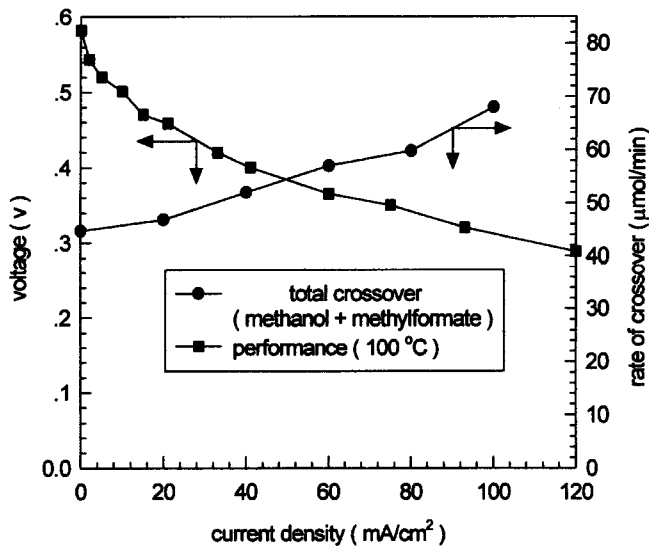


Fig. 13. Rate of crossover vs. current density plot at operating temperature 100 °C.

Membrane: Nafion 117, anode: 20 %Pt-Ru, fuel: 6 M methanol at 1.8 ml/min, cathode: 20 %Pt/C, and oxidant: O₂ at 300 ml/min, 2 kgf/cm².

도가 증가되어 메탄올의 crossover 속도가 증가되는 것으로 사료된다. Fig. 12는 연료 메탄올의 각각의 유속에 대하여 운전 온도가 110 °C인 경우의 전압-전류 특성 곡선이다. 유속을 5.5 ml/min로 증가시켰을 경우 1 ml/min이나 1.8 ml/min에 비하여 낮은 O.C.V(0.56 V) 특성값을 가졌다. 이는 crossover량의 증가와 O.C.V의 저하사이에 상관성이 있음을 시사하고 있다. 성능면에서 연료의 유속이 1 ml/min인 경우에 1.8 ml/min과 비교하여 O.C.V는 높으나 전류 밀도의 상승에 따라 성능이 5 mA/cm² 이상부터 1.8 ml/min의 경우보다 저하되는 것은 crossover량은 적지만 연료가 충분히 공급되지 않음에 따라 수소이온의 농도 감소에 의한 수소이온의 확산 속도 지연에 기인된 현상으로 설명될 수 있다[17].

3-5. Crossover 속도에 대한 전류 밀도의 영향

Fig. 12는 단위 전지 출력 전압의 변화에 따른 메탄올의 crossover 특성을 표현한 것이다. 반응 조건은 6 M 메탄올 농도(연료극 유속: 1.8 ml/min, 공기극 유속: 300 ml/min, 2 kgf/cm²)이고 반응 온도 100 °C에서 단위 전지 성능과 메탄올 crossover의 상관 관계를 보여주며 전체 crossover는 메탄올과 메틸포르메이트 양의 합으로 표현하였다. 이 실험에서는 주어진 조건에서 crossover되는 연료량을 감소시키기에 따라 공기극의 포텐셜이 감소하여 출력 전압이 감소함을 알 수 있었다 [10, 11]. 출력 전압의 증가는 일정 전압(0.5-0.3 V)에서 온도 증가와 공기극의 압력 상승에 따른 교환 전류의 증가로 전지 성능이 향상됨을 Fig. 7과 9에서 확인할 수 있었다. 즉 메탄올의 crossover를 감소시켜 출력전압을 증가시키는 것이 DMFC 연료전지의 성능 향상과 직결됨을 의미한다. 단위 전지의 전류 밀도를 증가시키기에 따라 메탄올의 농도구배에 의한 직접 확산과 연료극쪽과 공기극쪽의 전위차에 의하여 연료극쪽에서 공기극쪽으로 이동하는 수소이온에 의한 electro-osmotic drag의 영향으로 메탄올의 crossover가 증가되는 것으로 제안되어 있으므로 메탄올의 농도구배와 수소이온에 대한 electro-

osmotic drag에 의해 메탄올이 확산되지 않도록 막 구조의 개선을 하는 것이 crossover를 감소시킬 수 있다고 사료된다[18, 19].

4. 결 론

(1) 메탄올의 crossover 생성물로서 메탄올과 메틸포르메이트가 측정되었고 메틸포르메이트는 crossover된 메탄올이 공기극쪽에서 부분 산화반응되어 형성됨이 밝혀졌다.

(2) 메탄올의 crossover 속도가 감소될수록 전지 성능이 향상됨을 알 수 있었으며, 온도와 압력을 증가시키면 메탄올 crossover 속도 감소에 효율적이었다.

(3) 단위 전지는 연료극 유속: 1.8 ml/min, 공기극 유속: 300 ml/min, 2 kgf/cm²에서 전류밀도가 120 mA/cm²로 최대 성능을 보였다.

참고문헌

1. Bockris, J. O'M. and Srinivasan, S.: "Fuel Cells: Their Electrode Chemistry", McGraw-Hill Inc., N.Y.(1969).
2. McDougall, A.: "Fuel Cells", John Wiley & Sons, N.Y.(1976).
3. Kho, Y. T. and Rho, Y. W.: *Chemical Industry and Technology*, **12**, 4(1994).
4. Choi, K. H., Lee, S. J., Shul, Y. G. and Lee, T. H.: *HWAHAK KONG-HAK*, **34**, 171(1996).
5. Appleby, A. J. and Foulkes, F. R.: "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold, N.Y.(1989).
6. Rauhe Jr., B. R., McLarnon, F. R. and Cairns, E. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1037(1995).
7. Hampson, N. A. and Williams, M. J.: *J. Power Sources*, **4**, 191(1979).
8. Parsons, R. and Vandernoot, T.: *J. Electroanal. Chem.*, **257**, 9(1987).
9. Hamnett, A. and Troughton, G. L.: *Chem. Ind.*, 480(July 1992).
10. Küver, A., Vogel, I. and Vielstich, W.: *J. Power Sources*, **52**, 77(1994).
11. Küver, A., Vogel, I. and Vielstich, W.: Abstract OIV-4, 45th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Porto, Portugal, Aug. 28-Sept. 2(1994).
12. Verbrugge, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 417(1989).
13. Ravikumar, M. and Shukla, A.: *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2601(1996).
14. Wasmus, S., Wang, J. and Savinell, R.: *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3825(1995).
15. Wang, J., Wasmus, S. and Savinell, R.: *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1233(1996).
16. Wasmus, S., Samms, S. and Savinell, R.: *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1183(1995).
17. Surampudi, S., Narayanan, R., Vamos, E., Frank, H. and Halpert, G.: *J. of Power Sources*, **47**, 383(1994).
18. Zawodzinski Jr., T. A., Springer, T. E., Davey, J., Jestel, R., Lopez, C., Valerio, J. and Gottesfeld, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1981(1993).
19. Nguyen, T., Hedstrom, J. C. and Vanderborgh, N. E.: *Proc. Electrochem. Soc.*, **89**, 39(1989).