

직접메탄올연료전지에서 메탄올 크로스오버에 미치는 인자 연구

현민수 · 김상경* · 임성엽 · 이병록 · 백동현 · 정두환

한국에너지기술연구원

(2007년 10월 25일 접수 : 2008년 1월 17일 채택)

Investigation of Factors Influencing Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cell

Min-soo Hyun, Sang-Kyung Kim*, Seongyop Lim, Byungrock Lee, Donghyun Peck, and Doohwan Jung

Advanced Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong Yuseong-gu, Taejeon, 305-343, Korea

(Received October 25, 2007 : Accepted January 17, 2008)

초 록

직접메탄올연료전지의 운전 변수에 따른 메탄올 크로스오버를 메탄올 농도센서를 이용하여 정량적으로 측정하였으며 실제 셀 운전 시 메탄올크로스오버 저감의 측면에서 유리한 운전조건을 분석하였다. 메탄올 농도, 전극 양단의 압력차, 전류의 크기, 온도, stoichiometry 등을 변화시켜 diffusion, convection, electro-osmosis의 메커니즘별 기여도와 실제 전지 운전 조건의 영향을 함께 분석하였다. 이상의 세 가지 메커니즘 중에서 농도 차이에 의한 diffusion이 가장 큰 영향을 미쳤으며 electro-osmosis에 의한 영향은 고농도에서만 관찰할 수 있었다.

Abstract : The amount of methanol crossover was measured with changing the operating condition by using a liquid methanol concentration sensor. Appropriate operating condition was discussed in terms of methanol crossover. Mechanism of methanol crossover was classified into three items which are diffusion, convection and electro-osmosis. Contribution of each mechanism to methanol crossover and the effect of operating condition were analyzed with varying methanol concentration, pressure difference between anode and cathode, current, temperature, and stoichiometry of anode fuel. Among the three mechanisms diffusion affected mostly and electro-osmosis effect was observed only under high methanol concentration.

Keywords : Direct methanol fuel cell, Methanol crossover.

1. 서 론

최근 저온 연료전지용으로 널리 사용되고 있는 Nafion 전해질 막에서 전극 양단의 반응물 또는 생성물이 서로 투과되는 현상을 볼 수 있다. 이러한 Nafion 전해질의 물질 투과 현상은 수소를 사용하는 고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC)의 장기 내구성 문제, 메탄올 수용액을 연료로 사용하는 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)의 메탄올 투과 문제 등을 일으킨다. 특히 직접 메탄올 연료전지에서 연료극의 메탄올이 전해질 막을 투과하여 공기극으로 이동하는 메탄올 투과 현상은 공기극에서 혼합전위(mixed potential)를 형성시켜 셀의 전압을 감소시킨다. 또한 일부의 메탄올은 산소와 직접 반응하여 셀의 온도를 증가시키고 연료의 손실을 초래한다. 따라서 직접 메탄올 연료전지에서 메탄올의 투과 메커니즘을 이해하고 적절한 운전 조건을 유지하는 것이 필요하다.

직접 메탄올 연료전지에서 실험이나 전산모사를 통해 메탄올 투과 메커니즘을 분석하고 투과량을 낮추는 연구가 활발히 진행되어왔으며¹⁻⁷⁾ 메탄올 투과량의 측정 방법으로는 가스 크로마토그래피나 CO₂ 센서 등이 사용되어 왔다.⁸⁻¹³⁾ CO₂ 센서를 이용하는 방법은 투과된 메탄올이 산화되어 발생하는 CO₂ 기체의 농도를 측정하는 원리로서 매우 간편하여 널리 쓰이고 있으나 투과된 메탄올이 반드시 전량 산화되어야만 하는 간접적인 방법으로 산화되지 않은 메탄올은 측정할 수 없어 다소 부정확할 수 있다.

본 연구에서는 메탄올 농도의 측정을 위해 온도 보상 회로가 적용된 밀도 검출 방식의 메탄올 센서를 사용하였다. 공기극을 DHE (Dynamic Hydrogen Electrode)로 구성한 후 소량의 물을 흘려 정상 상태를 유지시킨 후 배출수를 채취하여 메탄올 농도를 측정하였다. 전극 양단의 압력차, 전류의 크기, 온도, stoichiometry 등을 변화시켜 diffusion, convection, electro-osmosis의 메커니즘별 기여도와 실제 전지 운전 조건의 영향을 함께 분석하였다.

*E-mail: ksk@kier.re.kr

2. 실험 방법

메탄올 투과량을 측정하기 위하여 Fig. 1과 같이 실험장치를 구성하였다. 전해질막으로 Nafion 115를, 촉매로는 연료극 PtRu black, 공기극 Pt black을 사용하여 10 cm²의 전극을 제작하였다. 준비된 전극을 사용하여 직접 메탄올 연료전지 단위 셀을 제작하였다. 연료극에 메탄올 수용액을 흘려주었으며 공기극에는 증류수를 0.3 cc/min 흘려주었다. 이때에 전자 부하(electric load)를 이용하여 공기극에서 연료극으로 전류를 강제로 흐르게 하면 연료극에서는 메탄올이 산화되며 공기극에서는 수소 이온이 환원되어 수소가 발생하게 된다. 따라서 공기극은 유사 수소 전극(Dynamic Hydrogen Electrode, DHE)으로 활용될 수 있다. 투과된 메탄올은 증발을 막기 위한 냉각 라인을 통과한 후 채취되었다. 모든 조건별 실험에서 약 20분간 안정화 후 10분간 샘플링 하였으며 일정 시간동안 샘플링 된 메탄올 용액의 농도는 메탄올 센서를 통해 측정하였다. 사용된 메탄올 센서는 밀도 측정방식으로 온도보상회로가 적용되었다. 샘플링 시간, 메탄올의 농도, 용액의 부피를 통해 메탄올 플럭스를 계산하였으며 계산 방법은 식 (1)과 같다.

$$\begin{aligned} & \text{측정된 메탄올 농도} \\ & (\text{measured methanol concentration, mole/L}) \\ & \times \text{채취된 용액의 부피} (\text{volume of gathered solution, L}) \\ & / \text{샘플링 시간} (\text{sampling time, sec}) \\ & / \text{전극 면적} (\text{electrode area, cm}^2) \\ & = \text{메탄올 투과 플럭스} (\text{methanol flux, mole/sec} \cdot \text{cm}^2) \end{aligned} \quad (1)$$

Diffusion에 의한 메탄올 투과 영향을 알아보기 위하여 연료극에서는 메탄올 용액을 0.3 cc/min으로 미량 흘렸으며 공기극에서도 연료극과 같은 속도로 증류수를 흘렸다. 연료극과 공기극의 압력 차이로 인한 convection 효과를 최소화하기 위하여 연료극과 공기극에 설치된 압력계의 수치가 일치하는 것을 확인하였으며 전류는 흐르게 하지 않았다.

Convection에 의한 메탄올 투과 영향을 알아보기 위하여 온도를 80°C, 메탄올의 농도를 2 M로 고정한 채 펌프를 통해 흘려주고 연료극의 출구를 점차 막으며 연료극 채널의 압력을 증가시켰다. 이 때 전류는 흐리지 않은 상태로 유지하였다.

전류 증가 및 stoichiometry에 따른 메탄올 투과 특성을 평가

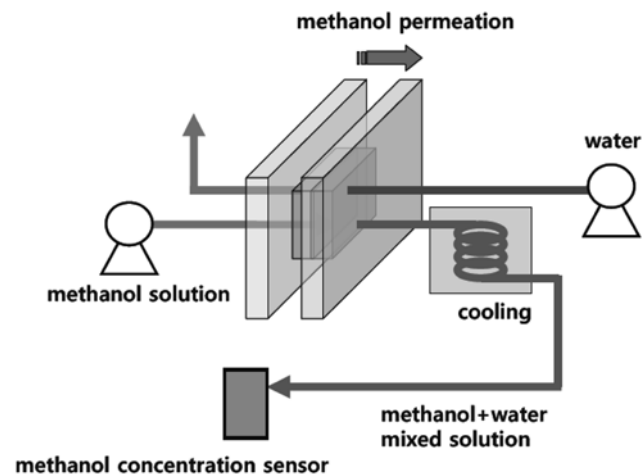


Fig. 1. Equipment for measuring methanol crossover.

하기 위하여 2 M 농도의 메탄올 용액을 사용하여 전류를 변화시키면서 투과량을 관찰하였다.

Electro-osmosis의 영향으로 인한 메탄올 투과를 평가하기 위하여 양 전극사이의 압력차를 0으로 조절 후 전류를 증가시키며 5 M 농도의 메탄올 용액을 사용하여 투과량을 측정하였다.

메카니즘별 투과량을 측정하기 위한 실험장치의 모식도는 Fig. 2에 나타내었다.

3. 실험 결과 및 토의

3.1 diffusion의 영향

Diffusion은 chemical potential 차이에 의하여 발생하는 물질 전달 현상으로서 본 시스템에서는 농도차이로 대변되며 고 농도에서 저 농도 방향으로 물질이 이동한다. 직접 메탄올 연료전지에서 전해질막은 메탄올과 물 모두를 투과시키므로 반투과성막이 아니며, diffusion은 반투과성 막을 매개로하는 삼투와는 구별된다. 1 M, 2 M, 3 M 에서 40°C, 60°C, 80°C의 온도별 메탄올 투과 플럭스를 계산하였다.

확산계수, 농도, 막의 두께가 플럭스에 미치는 영향은 식 (2)와 같다.

$$\begin{aligned} j &= -D\Delta c/l \\ j: & \text{flux} \\ D: & \text{effective diffusivity} \\ c: & \text{concentration} \\ l: & \text{electrode thickness} \end{aligned} \quad (2)$$

Fig. 3은 실험을 통하여 얻어낸 각 온도별 메탄올 농도가 메탄올 투과 플럭스에 미치는 영향이다. 고 농도에서 메탄올의 투과량이 크며 또한 온도가 증가할수록 투과량이 증가하는 것을 알 수 있다. 한편 사용한 전극의 두께가 약 500 μm 이므로 측

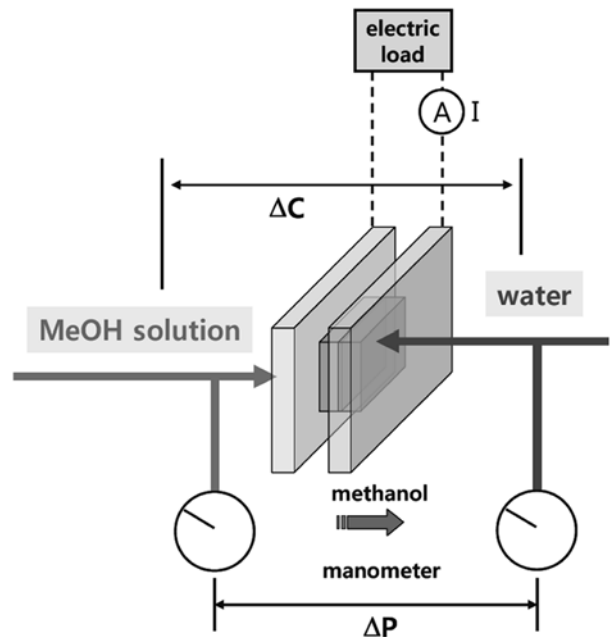


Fig. 2. Schematic diagram for estimating the methanol crossover mechanism.

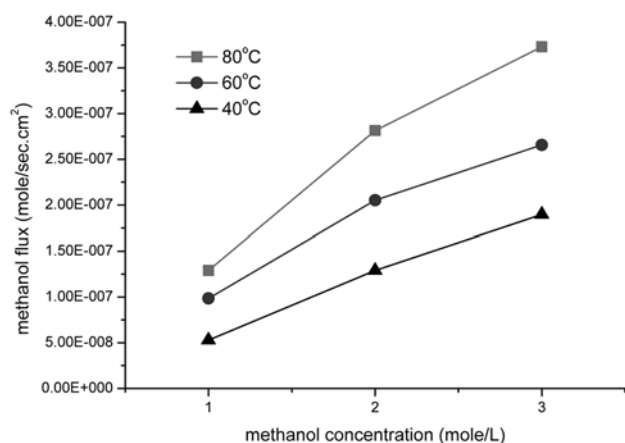


Fig. 3. Effect of methanol concentration on the methanol crossover flux.

Table 1. Effective diffusion coefficient depending on temperature

temperature (°C)	40	60	80
effective diffusion coefficient (m²/sec)	3.145E-10	4.667E-10	6.468E-10

정한 메탄올 플럭스에 전극 두께를 곱한 후 메탄올 농도 변화와의 관계를 fitting하면 그 기울기가 메탄올의 확산계수이므로 온도에 따른 메탄올의 유효확산계수를 구할 수 있다. 계산된 유효확산계수를 Table 1에 표기하였으며 온도 증가에 따라 메탄올의 유효확산계수가 증가함을 알 수 있다. 이것은 높은 온도에서 분자 운동이 활발하기 때문이다.

3.2 convection의 영향

Convection은 압력 차이에 의하여 일어나는 물질전달 현상으로 그 방향은 압력이 높은 쪽에서 낮은 쪽이다.

매질의 투과도, 농도, 막의 두께가 플럭스에 미치는 영향은 식 (3)과 같다.

$$j = -cK\Delta P/l$$

j: flux

K: effective permeability

P: pressure

c: concentration

l: electrode thickness

(3)

Fig. 4는 연료극 압력 증가에 따른 메탄올 투과 플럭스 결과이다. 연료극의 압력 증가에 따른 메탄올 플럭스는 변하지 않았다. 따라서 일반적인 압력 범위 내에서 연료극의 압력 증가가 메탄올의 투과에 미치는 영향은 극히 미미한 것으로 평가된다.

3.3 전류의 영향

Fig. 5는 전류 증가에 따른 메탄올 투과 플럭스 결과이다. 온도가 증가함에 따라 메탄올의 투과량이 증가하는 경향은 diffusion에서의 경우와 같았다. 그러나 전류 증가에 따라 메탄올 투과량은 감소하였다. 이것은 연료극 전극 표면에서 메탄올이 산화되어 농도가 감소하므로, 이 농도 감소로 인하여 diffusion의 효과가 줄어들어 메탄올의 투과 플럭스가 감소된 것으로 볼 수 있다.

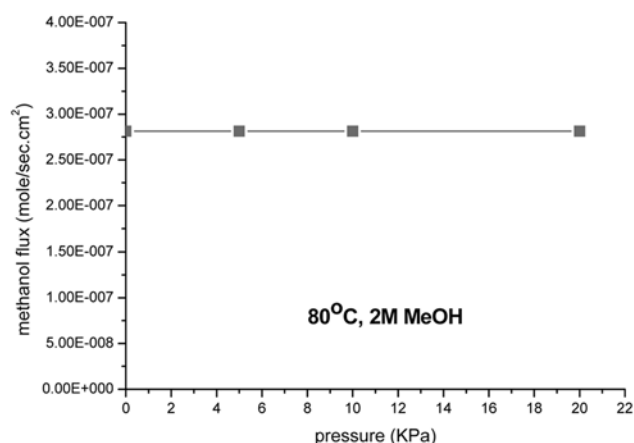


Fig. 4. Dependence of the anode pressure on methanol crossover flux.

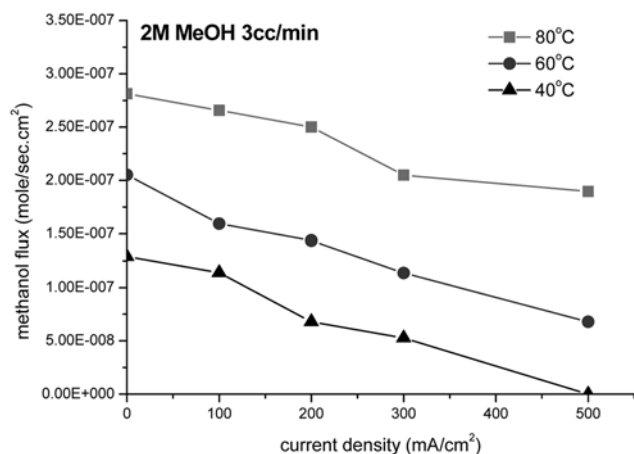


Fig. 5. Dependence of the current on methanol crossover flux.

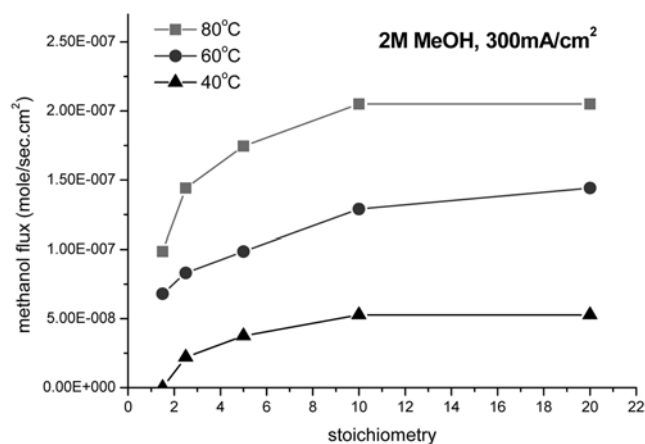


Fig. 6. Dependence of the stoichiometry on methanol crossover flux.

3.4 stoichiometry의 영향

전류 증가에 따른 메탄올 투과량 실험에서 전극 표면에서의 메탄올 농도가 감소할수록 메탄올의 투과량이 감소한다는 것을 추정할 수 있었다(3.3 절). 그러므로 반응에 참여하지 않는 과량의 메탄올은 메탄올의 투과량을 증가시킨다. Fig. 6의

stoichiometry 증가에 따른 메탄올 플럭스 결과를 보면 낮은 stoichiometry에서 메탄올 투과량이 적은 것을 알 수 있다. 따라서 실제 전지의 운전 시 농도 분극이 일어나지 않는 범위 내에서 연료극의 stoichiometry를 충분히 낮추어 운전하는 것이 메탄올 투과를 낮추는 데 유리함을 알 수 있으며 여기서는 2~3으로 예상된다.

3.5 electro-osmosis의 영향

Electro-osmosis는 전기장의 영향으로 극성 액체 분자가 이동하는 현상으로서 직접 메탄올 연료전지의 연료극과 공기극의 양단에 전압차로 인하여 전기장이 유도되고 전해질을 매개체로 하여 물이 주로 이동한다. 이 때 메탄올은 물과 함께 이동하며 메탄올의 이동량은 물과의 몰분율에 비례한다.

다른 조건이 동일할 경우, 전류량 증가는 electro-osmosis로 인한 플럭스를 증가시키며 일반적인 관계는 식 (4)와 같다.

$$j = \lambda I / nF$$

j : flux

λ : electro-osmotic drag coefficient

I : current

n : number of proton

F : Faraday constant

(4)

Electro-osmosis의 영향을 평가하려면 전류 증가에 따른 메탄올 플럭스 증가를 관찰하여야 한다. 그러나 전류의 영향 실험에서 전류의 증가에 따라 메탄올 투과가 감소하였으므로, 일반적인 메탄올 농도와 유량 조건에서는 electro-osmosis의 영향을 관찰할 수 없음을 확인하였다(3.3 절). 이것은 두 가지 효과에 기인한다. 첫 번째는 전류가 증가함에 따라 메탄올 농도가 감소하여 메탄올 diffusion이 감소한 것이다. 두 번째는 메탄올 소모에 따라 전극표면에서의 메탄올의 몰분율이 감소하여 electro-osmosis로 인해 물의 이동하더라도 그에 따라 이동하는 메탄올의 비율이 감소한 것이다. 따라서 연료극의 전극 표면에서의 메탄올 농도를 충분히 높게 하여 농도와 몰분율의 감소의 효과가 최소화도록 하여야 한다. 이 실험에서는 5M의 고농도 메탄올 조건을 설정하였으며 유량도 5 cc/min으로 충분하게 하였다.

Fig. 7에서와 같이 메탄올의 농도를 높인 경우가 전류를 흘리지 않는 순수 diffusion의 경우보다 전류 증가에 따라 메탄올 투과량이 증가하는 것을 관찰하였다. 따라서 고농도 메탄올 조건에서는 농도 감소에 따른 diffusion과 몰분율 감소보다 전류 증가에 따른 electro-osmosis 영향이 지배적임을 확인하였다. 그러나 메탄올 플럭스의 증가량이 점차 감소하여 500 mA/cm²에서는 줄어들기 시작하는데 이것은 전류량이 증가함에 따라 점차 메탄올의 농도 감소 효과가 커짐을 의미한다. 따라서 상대적으로 고 전류 영역에서는 electro-osmosis로 인한 메탄올의 투과량이 줄어들게 된다.

4. 결 론

일반적인 직접 메탄올 연료전지의 운전 조건에서는 diffusion이 메탄올 투과의 지배적인 메커니즘이었다. 따라서 메탄올 투과량은 메탄올의 농도 및 셀의 온도에 비례하였다. 한편 전류 증가와 stoichiometry 감소에 따라 메탄올 투과량이 감소하였는데 이것은 전극 표면에서의 메탄올 농도가 낮아수록 diffusion

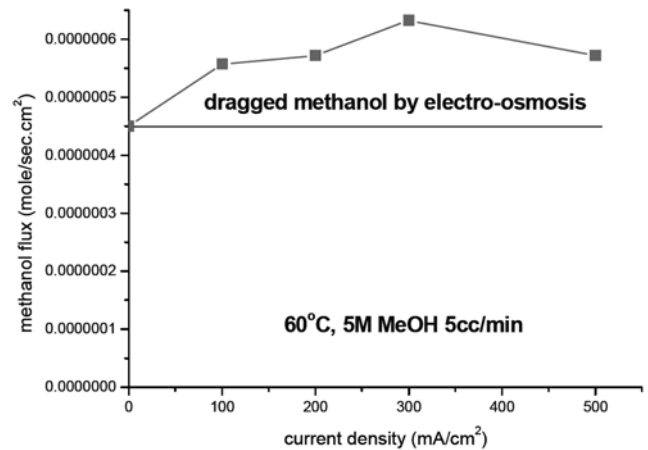


Fig. 7. Dependence of the current on the methanol crossover flux under high methanol concentration condition.

에 의한 투과량이 줄어들음을 의미한다. 따라서 실제 셀의 운전 시 연료극의 stoichiometry를 농도 분극이 일어나지 않는 범위에서 충분히 낮추어 운전하면 메탄올 투과량을 최소화할 수 있다. convection의 영향은 미미하였다. electro-osmosis로 인한 메탄올의 투과는 직접 메탄올 연료전지의 통상적인 메탄올 농도에서는 관찰할 수 없었다. 왜냐하면 전류 증가의 효과보다 전극 표면에서의 메탄올 농도 감소 및 몰분율 감소가 두드러지기 때문이다. 이 실험에서는 약 5M 이상의 고농도 메탄올 조건에서 electro-osmosis의 영향을 관찰할 수 있었으며 이것은 고농도에서는 메탄올 농도 및 몰분율의 감소 정도가 상대적으로 약해지기 때문이다. 따라서 직접 메탄올 연료전지를 운전하는 일반적인 메탄올 농도 조건에서는 고 전류 영역일 때, electro-osmosis로 인한 메탄올 투과보다는 물의 투과로 인한 flooding이 더 큰 문제가 될 것으로 보이며 따라서 공기극에서의 효과적인 물 제거가 더욱 중요하다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 신재생에너지기술개발사업에 의하여 지원받았기에 감사드립니다.

참고문헌

1. E. Kjeang, J. Goldak, M. R. Golriz, J. Gu, D. James, and K. Kordesch, 'A parametric study of methanol crossover in a flowing electrolyte-direct methanol fuel cell' *J. Power Sources*, **153**, 89 (2006).
2. X. Ren, T. E. Springer, and S. Gottesfeld, 'Water and Methanol Uptakes in Nafion Membranes and Membrane Effects on Direct Methanol Cell Performance' *J. Electrochem. Soc.*, **147**(1), 92 (2000).
3. J. T. Wang, S. Wasmus, and R. F. Savinell, 'Real-Time Mass Spectrometric Study of the Methanol Crossover in a Direct Methanol Fuel Cell' *J. Electrochem. Soc.*, **4**, 1233 (1996).
4. W. W. Yang, T. S. Zhao, and C. Xu, 'Three-dimensional two-phase mass transport model for direct methanol fuel cells' *Electrochim. Acta*, **53**, 853 (2007).
5. S. S. Sandhu, R. O. Crowther, and J. P. Fellner, 'Prediction of methanol and water fluxes through a direct methanol fuel cell polymer electrolyte membrane' *Electrochim. Acta*, **50**, 3985 (2005).
6. B. K. Kho, B. C. Bae, M. A. Scibioh, J. Y. Lee, and H. Y. Ha, 'On

- the consequences of methanol crossover in passive air-breathing direct methanol fuel cells' *J. Power Sources*, **142**, 50 (2005).
7. E. H. Jung, U. H. Jung, T. H. Yang, D. H. Peak, D. H. Jung, and S. H. Kim, 'Methanol crossover through PtRu/Nafion composite membrane for a direct methanol fuel cell' *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 903 (2007).
 8. J. Cruickshank and K. Scott, 'The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell' *J. Power Sources*, **70**, 40 (1998).
 9. J. A. Drake, W. Wilson, and K. Killeen, 'Evaluation of the Experimental Model for Methanol Crossover in DMFCs' *J. Electrochem. Soc.*, **151**(3), A413 (2004).
 10. T. Schaffer, T. Tschinder, V. Hacker, and J. O. Besenhard, 'Determination of methanol diffusion and electroosmotic drag coefficients in proton-exchange-membranes for DMFC' *J. Power Sources*, **153**, 210 (2006).
 11. J. Han and H. Liu, 'Real time measurements of methanol crossover in a DMFC' *J. Power Sources*, **164**, 166 (2007).
 12. C. Y. Du, T. S. Zhao, and W. W. Yang, 'Effect of methanol crossover on the cathode behavior of a DMFC: A half-cell investigation' *Electrochim. Acta*, **52**, 5266 (2007).
 13. A. Casalegno, P. Grassini, and R. Marchesi, 'Experimental analysis of methanol cross-over in a direct methanol fuel cell' *Appl. Therm. Eng.*, **27**, 748 (2007).