

직접 메탄올 연료전지에서 메탄올 Crossover에 의한  
음극에서의 O<sub>2</sub> 환원 특성  
Characteristics of O<sub>2</sub> Reduction due to the Methanol Crossover  
in Direct Methanol Fuel Cell

정인화, 김도연, 오인환\*, 하홍용\*, 탁용석

인하대학교 화학공학과, \*한국과학기술연구원 연료전지 연구센터

### 서론

DMFC(direct methanol fuel cell)의 사용범위가 확대되기 위하여서는 몇 가지 문제점을 지니고 있다. 메탄올 산화반응이 일어나는 anode의 경우 낮은 산화반응 속도와 반응 중간물로서 생성되는 CO에 의한 전극 활성저하 등의 문제점이 지적될 수 있으며, 전해질로 사용되고 있는 막을 통한 메탄올 crossover현상 등이 큰 문제점으로 지적될 수 있다. 특히, 메탄올 crossover현상에 의해 cathode로 도달한 메탄올이 촉매 산화될 때 전압강하 및 연료손실 등을 일으키며, 막내에서의 저항을 증가시키는 원인이 되기도 한다[1-3]. 본 연구에서는 cathode에서 methanol이 O<sub>2</sub> 환원에 대하여 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

### 실험

DMFC의 cathode에서의 산소의 환원반응특성을 3전극 half-cell을 이용하여 조사하였다. 지지전해질로는 질소(99.999%)를 통과시켜 산소를 제거한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 사용하였으며, 산소의 환원반응특성을 조사하기 위해 산소를 포화시킨 용액을 사용하였다. 기준전극으로는 포화칼로멜전극(SCE), 상대전극으로 Pt wire, 작업전극은 Pt를 기초로 한 전극을 제조하여 사용하였다. Potentiostat/Galvanostat (EG&G PAR 273A)는 Linear Sweep Voltammetry (LSV), Cyclic Voltammetry (CV), Chronoamperometry (CA), Chronopotentiometry (CP)등을 이용하여 환원반응 특성을 조사하기 위해 사용하였다.

half-cell을 구성하고 전기화학적 수정저울 [EQCM(electrochemical quartz crystal microbalance)]을 이용하여 반응진행과정에서 나노그램 단위의 전극무게변화를 *in-situ*로 측정하여 흡착 및 반응특성을 조사하였다. EQCM은 QCA917(SEIKO)로서, 전극은 At-cut 수정결정을 9MHz의 공진주파수를 가진 수정결정 양면에 Pt을 sputtering으로 3,000Å를 박막 증착한 전극을 사용하였다. 전극은 150℃에서 30분간 열처리하였으며, 전극면적은 0.196cm<sup>2</sup>이며, Pt박막증착 후의 공진주파수는 8.90MHz이다.

### 결과 및 결론

DMFC의 경우 anode로 공급되는 연료인 methanol이 Nafion membrane을 통과하여 cathode로 crossover되면서 Pt cathode위에서는 산화반응이 함께 일어나게 된다. cathode 전

위( $E_c$ )에서 일어나는 반응속도는

$$i(E_c) = i_c + i_a$$

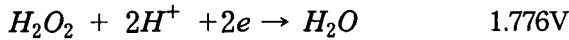
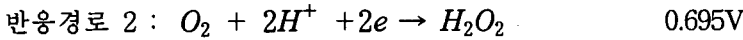
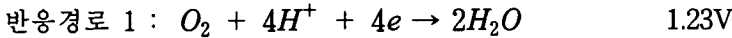
로 표현되며,  $i_a$ 는  $E_c$ 와는 무관하게 일정한 속도로 일어나는 산화반응을 나타낸다. 따라서 crossover가 없을 때와 비교하여 cathode 반응속도가 증가하므로 Butler-Volmer 식에 의하여 높은 과전압이 요구되게 된다. 또한 외부회로를 통한 전하의 흐름이 없을 때 측정되는 개방회로전압( $E_{ocp}$ )상태에서도 전극표면 위에서는 methanol 산화반응과  $O_2$ 환원반응이 함께 일어나게 되므로  $E_{ocp}$ 가 감소하게 되는 mixed potential effect를 나타내게 된다.

$E_{ocp}$ 에서, 메탄올 산화반응속도=산소환원속도 즉,

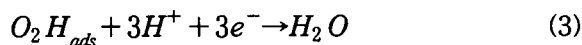
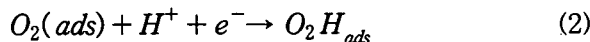
$$i_c(E_{ocp}) = i_a$$

이며,  $E_{ocp}$ 는 crossover rate에 따라 변화하게 된다. 이외에도 메탄올 산화과정에서 형성되는 중간 생성물에 의하여 cathode 피독 현상이 발생하며, 추가적인 전압손실을 가져오게 된다.[1]

Pt 전극위에서의  $O_2$ 환원은 다음의 반응 경로를 따라 일어난다.



탄소담체위에 분산된 Pt는 경로1을 따라 반응이 일어나게 되며, 백금이나 백금계 금속에서의 산소환원은 4전자가 관계하는 반응으로 O-O결합이 끊어짐으로 인해 일어난다. 산성용액에서 산소환원반응은 전극에 흡착된 산소분자와 수소이온이 결합하여 물을 생성하는 반응으로 다음과 같이 제안된다. [4]



전하전달반응(2)이 속도결정단계로 알려져 있다. 백금전극에서 수소흡탈착 영역은 약0.1~ -0.25V(vs. SCE)이며[2], 그림 1과 같은 각각 2개의 수소흡탈착 peak를 가진다. 그러나 메탄

올이 첨가되었을 때 (DMFC에서 메탄올이 crossover 되었을때) 메탄올이 cathode전극에서 mixed potential effect에 의해 메탄올의 산화반응물질인 CO에 의해 백금촉매가 피독되므로 수소흡탈착을 억제하여 peak가 사라짐을 알 수 있는데 이 결과 산소환원반응이 방해받는 것으로 추측된다.

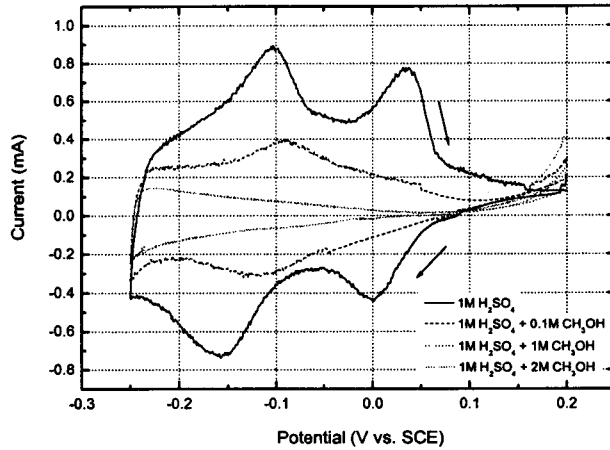


그림 1. 세 개의 다른 메탄올 농도에서의 수소흡탈착 영역 곡선  
 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(solid curve), 0.1M CH<sub>3</sub>OH(dashed curve), 1M CH<sub>3</sub>OH(dotted curve), 2M CH<sub>3</sub>OH(dash-dotted curve),

그림 2는 CV 2회 동안의 시간에 따른 EQCM결과로서 메탄올의 농도에 따른 질량변화를 나타내는데 메탄올이 존재하지 않을 때는 반응 중 질량의 감소가 일어나지만 메탄올이 존재할 때는 질량의 변화가 감소하는 것을 알 수 있다. 황산용액에서의 질량 감소는 반응초기에 전극에 흡착된 O<sub>2</sub>(ads)가 수소이온과 결합하여 환원되어 물을 형성시키거나 반응 전 흡착된 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온이 반응도중 탈착되는 것으로 추측된다. 하지만 메탄올이 첨가되었을 때는 반응 전부터 전극표면에 CO가 전극촉매에 흡착을 하기 때문에 O<sub>2</sub> 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온의 흡착을 억제하므로 반응중 큰 무게감소는 나타나지 않으며 수소의 흡착만 나타나므로 무게가 상승하는 것을 알 수 있다. CO에 의한 O<sub>2</sub>의 흡착억제는 결과적으로 전극에서의 산소의 환원반응을 억제하는 결과를 초래하는 것으로 추측된다

그림 3은 -5mA/cm<sup>2</sup>의 환원전류를 인가하는 중간에 CH<sub>3</sub>OH을 첨가하였을 때 전위와 전극 무게 변화를 나타내는 그림으로, CH<sub>3</sub>OH첨가에 의하여 환원전위는 급격하게 증가한 후 감소하여 일정한 값에 도달하게 된다. 10분 동안의 환원과정에서 관찰되는 전위의 oscillation은 O<sub>2</sub>환원반응이 반응경로 2를 통하여 일어나고 있음을 보여주는 결과로 해석될 수 있으며 전극의 무게는 급격하게 감소한 후 다시 증가하며, 반응이 진행됨에 따라 전극의 무게는 서서히 증가하게 된다. 이는 O<sub>2</sub>환원과정에서 흡착된 물질이 차지하고 있는 자리의 일부가

CH<sub>3</sub>OH 산화반응이 일어나는 위치로 치환되면서 탈착이 진행됨에 따라 무게가 감소하지만, 산화·환원반응이 함께 일어나는 전극표면에서의 환원반응속도는 인가전류보다 빠르게 되므로 전극 표면에서의 흡착량은 메탄올을 첨가하기 전과 비교하여 전극무게가 오히려 더 증가하고 있음을 보여준다. 그림 4는 전해질 용액중에 산소가 존재할 때와 산소가 존재하지 않을 때의 LSV결과로서 산소가 존재함에 따라 수소의 흡착peak가 사라짐을 알 수 있는데 이는 흡착된 산소와 수소이온의 환원반응에 기인하는 것을 알 수 있다.

### 참고문헌

- [1] S. Wasmus and A. Kuver, *J. Electroanal. Chem.* , **461**, 14 (1999)
- [2] A. S. Arico, P. Creti, H. Kim, R. Mantegna, N. Giordano, and V. Antonucci *J. Electrochem. Soc.* , **143**, 3950 (1996)
- [3] N. Fujiwara, K. A. Friedrich, and U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.* , **472**, 120 (1999).
- [4] P.S Kauranen, E. Skou, *J. Electroanal. Chem.*, **408**, 189, (1996)

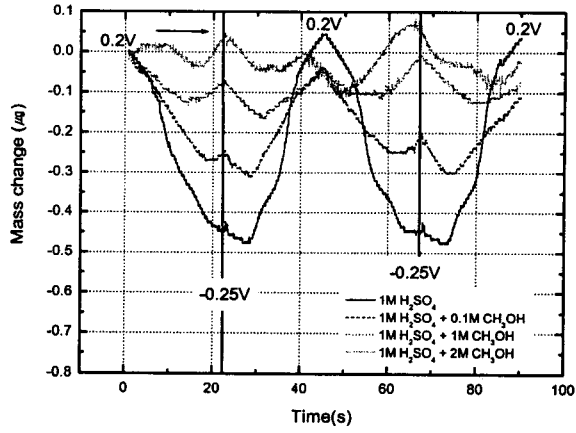


그림 2. Cyclic Voltammetry 2회 동안의 시간에 따른 무게변화  
 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(solid curve), 0.1M CH<sub>3</sub>OH(dashed curve), 1M CH<sub>3</sub>OH(dotted curve), 2M CH<sub>3</sub>OH(dash-dotted curve), 1M

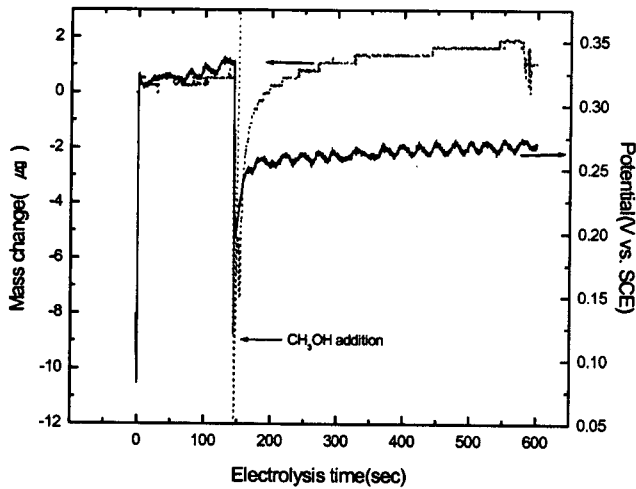


그림 3. Chronoamperometry동안의 CH<sub>3</sub>OH첨가시 전위와 전극무게 변화  
 150초에 메탄올 첨가, 인가전류: -5mA/cm<sup>2</sup>

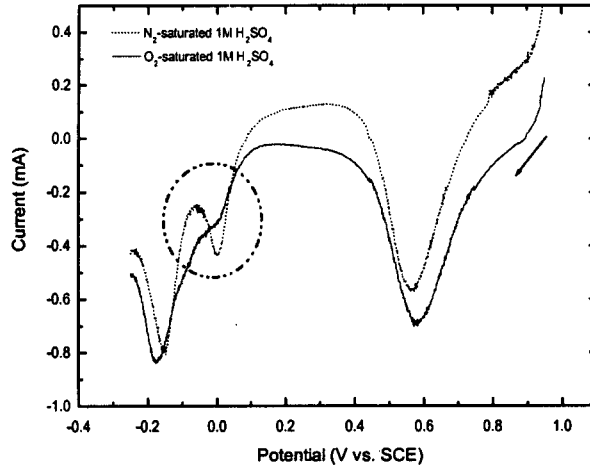


그림 4. 산소 유무에 따른  $O_2$  환원 영역에서의 Linear sweep voltammetry  
 $N_2$ (dotted curve),  $O_2$ (solid curve),  $v = 20\text{mV/s}$