

직접개미산 연료전지용 전해질막으로서 sPAES 막과 sPEEK 막의 특성

정재현 · 송명현 · 정희범 · 이무석* · 이동훈* · 추천호** · 나일채*** · 박권필†

순천대학교
 57940 전남 순천시 매곡동 315
 *코오롱인더스트리(주) Eco연구소 중앙기술원
 16910 경기도 용인시 기흥구 마북동 207-2
 **(주)ETIS
 10122 경기도 김포시 고촌읍 풍곡리 431-1
 ***CNL Energy
 57922 전남 순천시 매곡동 315

(2015년 3월 3일 접수, 2015년 3월 30일 수정본 접수, 2015년 4월 17일 채택)

Characteristics of sPAES Membrane and sPEEK Membrane for Direct Formic Acid Fuel Cell

Jae-Hyeon Jeong, Myung-Hyun Song, Hoi-Bum Chung, Moo-Seok Lee*, Dong-Hoon Lee*, Cheun-Ho Chu**, Il-Chai Na*** and Kwon-Pil Park†

Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon-si, Jeonnam-do 57940, Korea
 *Kolon Research Institute, 207-2 Mabuk-dong, Giheung-gu, Youngin-si, Gyeonggi-do 16910, Korea
 **ETIS Co, Punggok-ri, Gochon-eup, Gimpo-si, Gyeonggi-do 10122, Korea
 ***CNL Energy Co, 315 Maegok, Suncheon, Jeonnam 57922, Korea

(Received 3 March 2015; Received in revised form 30 March 2015; accepted 17 April 2015)

요 약

최근에 직접 액체 연료전지 중에서 직접 개미산 연료전지(Direct Formic Acid Fuel Cells, DFAFC)가 활발히 연구되고 있다. 불소계막을 대신할 저가의 탄화수소막이 DFAFC막으로 주목받고 있다. 본 연구에서는 sulfonated poly(ether ether ketone ketone, sPEEK)막과 Poly(arylene ether sulfone)(PAES)막을 사용해 Nafion 막과 그 특성을 DFAFC 조건에서 비교하였다. 탄화수소계막의 개미산 투과 전류밀도가 240~250mA/cm²로 불소계인 Nafion 211 막의 600mA/cm²보다 낮았다. sPEEK MEA(Membrane and Electrode Assembly)와 Nafion 211 MEA의 막 저항이 서로 비슷해 I-V 성능도 거의 같았다. 개미산 투과도가 낮은 sPEEK MEA가 Nafion 211 MEA보다 안정함을 보였다.

Abstract – Recently, direct formic acid fuel cells (DFAFC) among direct liquid fuel cells is studied actively. Economical hydrocarbon membranes alternative to fluorinated membranes for DFAFC's membrane are receiving attention. In this study, characteristics of sulfonated poly(ether ether ketone, sPEEK) and sulfonated poly(arylene ether sulfone, PAES) membranes were compared with Nafion membrane at DFAFC operation condition. Formic acid crossover current density of hydrocarbon membranes were lower than that of Nafion 211 fluorinated membrane. I-V performance of sPEEK MEA(Membrane and Electrode Assembly) was similar to that of Nafion 211 MEA due to similar membrane resistance each other. sPEEK MEA with low formic acid crossover showed higher stability compared with Nafion 211 MEA.

Key words: DFAFC, Crossover, sPAES, sPEEK, Performance, Stability

1. 서 론

최근 휴대용 전자 기기의 수요가 급증하고 요구하는 에너지 용량이 커짐에 따라 휴대용 전원으로서 소형 연료전지의 필요성이 증가

하고 있다. 연료전지 중에서 연료로 메탄올과 개미산을 이용하는 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)와 직접 개미산 연료전지(Direct Formic Acid Fuel Cell, DFAFC)가 휴대용 전원으로 큰 관심을 끌고 있다.

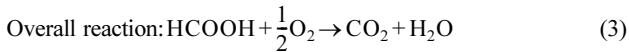
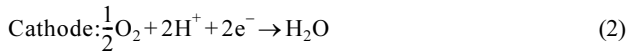
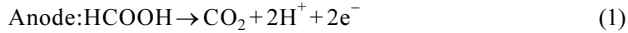
직접 개미산 연료전지는 양극(anode)에서 식 (1)과 같이 전기화학적 반응에 의해 개미산이 산화되어 이산화탄소, 수소이온, 그리고 전자가 생성된다. 연료극에서 생성된 수소 이온은 고분자 전해질 막을 통해 공기극으로 이동하며, 공기극에서는 식 (2)와 같이 산소와 수소이온 그리고 전자가 반응하여 물을 생성한다. 한편, 연료극에서

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

생성된 전자는 외부 회로를 통해 이동하면서 화학반응을 통해 얻어진 자유에너지의 변화량을 전기 에너지로 전환시킨다. 전체 반응식은 식 (3)과 같이 개미산과 산소가 반응하여 물과 이산화탄소를 생성시키게 되며, 반응결과 1.45 V의 전위차를 발생시킨다.



직접 메탄올 연료전지는 양극에 에너지 밀도가 높은 메탄올을 사용하고 양극에서 직접 산화 반응을 일으켜 개질기가 필요 없고 시스템이 간단하기 때문에 수송이 용이하다는 장점이 있다. 하지만 연료인 메탄올이 전해질을 투과하여 음극측으로 이동하는 메탄올 투과(crossover) 때문에 연료전지의 성능과 수명을 저하시키는 문제점이 있다. 그리고 메탄올 산화 촉매의 낮은 촉매 활성과 연료인 메탄올이 인체에 유해한 물질이기 때문에 개발 후에도 사용 규제의 강화 등 많은 어려움이 예상되어 이를 해결하기 위한 연구가 진행되고 있다[1,2].

직접 메탄올 연료전지와 비슷하게 액체를 연료로 하는 직접 개미산 연료전지가 부각되고 있는데[3], 개미산은 메탄올에 비해 에너지 밀도가 낮지만 미국 식품의약청(FDA)으로부터 식품 첨가제로 허가된 물질로 안전하며 자연적으로 얻기 쉬운 장점이 있다. 뿐만 아니라, 개미산은 부분적으로 $[\text{HCOO}]^-$ 음이온을 형성하며 해리되기 때문에[4], $[\text{CH}_3\text{OH}_2]^+$ 양이온을 형성하는 메탄올의 경우[5-7]보다 개미산 투과도가 낮다. 따라서 높은 농도의 연료를 사용할 수 있기 때문에 장치의 소형화가 용이하다는 장점을 가지고 있다. 또한 DFAFC의 이론적 기전력이 1.45 V로 메탄올(1.18 V), 수소(1.21 V)보다 높아 OCV가 낮은 DMFC와 고분자전해질 연료전지(PEMFC)의 단점을 보완해 준다[8].

하지만 직접 개미산 연료전지는 고가인 불소계 막을 이용하여 연구가 진행되고 있고, 메탄올보다 낮지만 개미산 투과에 의해 성능과 수명이 감소하는 문제점이 있다. 그래서 본 연구에서는 불소계 막보다 가격이 저렴하고 수소 투과도가 낮은 탄화수소 막이 이와 같은 문제점을 해결할 수 있을 것으로 보고 직접개미산 연료전지용 막으로서 탄화수소막을 검토하고자 하였다. 탄화수소 전해질막은 sulfonated poly(ether ether ketone ketone, sPEEK)와 sulfonated poly(arylene ether sulfone, sPAES)막을 사용하였다. 이들 탄화수소 막과 불소계 Nafion 막의 개미산 투과도와 성능 및 안정성을 비교 검토하였다.

2. 실험

2-1. MEA 제조방법

테칼 방법을 이용하여 직접 개미산 연료전지용 MEA를 제조한 방법은 다음과 같다. 백금계 촉매로, 입자 크기가 2~4 nm인 백금이 카본 블랙에 40 wt% 담지된 Pt/C(Alfa Aesar, 42204)촉매를 사용하였고, 전해질 막으로 Nafion211(Aldrich, E.W. 1,100), sPEEK(Victrex, DS 65), sPAE(Kolon Industry, DS 50) 막을 사용하였고 각각 막의 두께는 25, 20, 42 μm 이었다. 나피온 이오노머가 5 wt% 에탄올에 용해된 나피온 이오노머 용액을 사용하였다. 전사 필름으로 폴리이

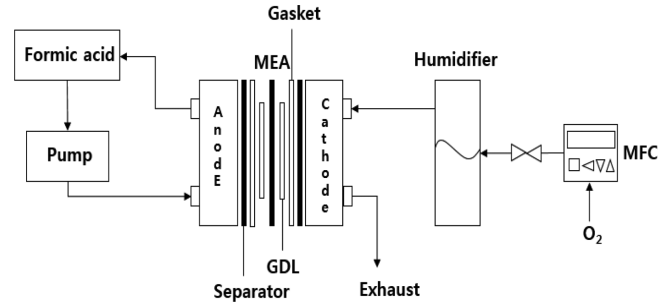


Fig. 1. Schematic diagram of direct formic acid fuel cell system.

미드 필름을 사용하였으며, 애노드와 캐소드용 모두 0.4 mg/cm²의 Pt가 담지 되도록 전사 필름 상에 코팅하였다. 이후, 전해질 막 양쪽에 촉매층이 형성된 전사 필름을 각각 위치시킨 후, 130 °C의 온도 150 kg/cm²의 압력으로 10분 동안 열간 압착(hot-pressing) 하였으며, 이후 전사 필름을 조심스럽게 분리시켜 닥터 블레이드 및 열간 압착에 의해 형성된 MEA를 제조하였다[10].

2-2. DFAFC 구동 및 성능 분석

직접 개미산 연료전지 셀의 구조는 Fig. 1에서 보인 것처럼 MEA, GDL, Gasket, Separator로 구성되어 있다. Pump(BT300-2J)로 anode에는 개미산을 순환시키고, MFC로 cathode에는 산소를 공급하였다. 전극 면적이 9 cm²인 MEA를 셀에 체결하고 온도 75 °C, cathode 상대습도 100%, anode 유량은 5 ml/min FA, cathode 유량은 200 ml/min O₂로 DFAFC를 구동하였다.

전기화학적 방법에 의한 MEA의 특성 분석은 임피던스에 의한 막 저항 및 부하전달 저항(charge transfer resistance, CTR)분석과 LSV(Linear Sweep Voltammetry)에 의해 개미산 투과도를 측정했다[11]. 임피던스 측정은 임피던스 분석기(Solartron, SI1287)를 이용하여 anode와 cathode에 각각 9 M 개미산 5 ml/min와 산소 200 ml/min를 공급하면서 셀 온도 70 °C, 상대습도 100%, DC 1A, Frequency 100,000~0.1 Hz 범위에서 측정하였다. LSV 측정은 anode와 cathode에 각각 개미산 5 ml/min와 질소 200 ml/min를 공급하고, 셀 온도 70 °C, 상대습도 100%에서 scan rate 1 mV/sec로 0~1.2 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다. pH측정에 의한 개미산 투과도 측정 방법은 9 cm² 셀에 막을 체결한 후 anode에는 5 ml/min의 9 M개미산과 cathode에는 5 ml/min의 증류수를 20분 동안 순환시키면서 pH측정기(pH/ISE Meter)로 pH를 측정하여 개미산 투과도를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 개미산 투과도 비교

종류별 고분자막의 개미산 투과도를 비교하기 위해 9 M 개미산 농도에서 개미산 투과 전류밀도(Formic Acid Crossover Current Density, FACC)를 측정하였다(Fig. 2). 고분자막은 Nafion211(25 μm), sPEEK(DS 65, 20 μm), sPAES(DS 50, 42 μm) 세 종류를 사용하였다. 개미산 투과 전류밀도는 anode에서 막을 통과한 개미산이 1)식처럼 cathode에서 산화하면서 내놓은 전자의 양을 cathode에서 전류밀도로 측정함으로써 개미산 투과량을 알 수 있는 방법이다.

Nafion 211의 수소투과전류밀도가 1.0~2.0 mA/cm²인데 개미산

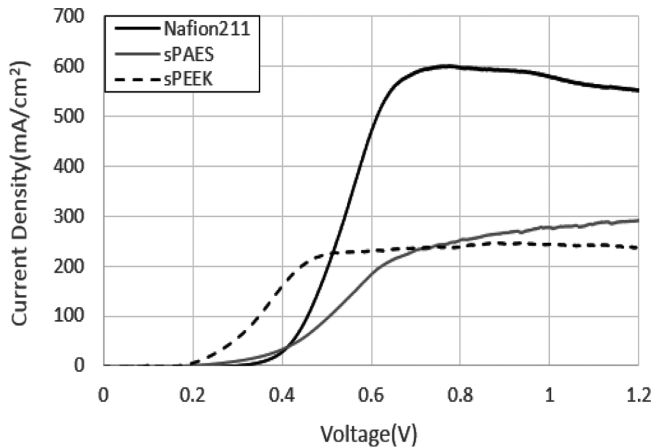


Fig. 2. Formic acid crossover current density of membranes by LSV.

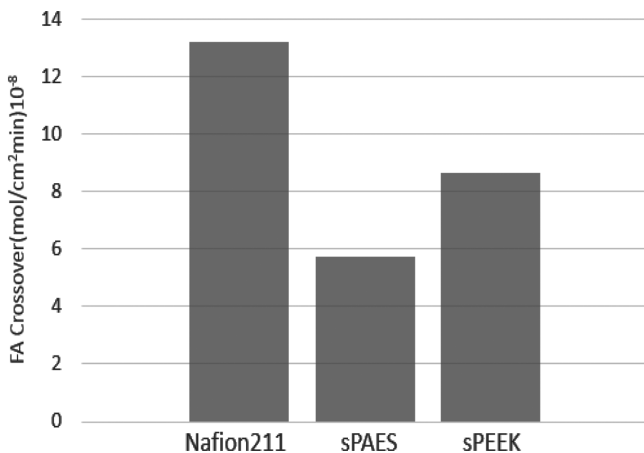


Fig. 3. Comparison of formic acid crossover measured by pH meter.

투과전류밀도가 500 mA/cm^2 이상으로 매우 높은 편이다[9]. 투과하는 물질의 상이 기체상과 액체상으로 다르기 때문이라고 본다. Nafion 211막의 FACC가 탄화수소계 막 sPEEK, sPAES 보다 약 2 배 높다. 일반적으로 탄화수소계 막의 수소 투과도가 불소계 막의 수소 투과도보다 낮은 것과 일치한다[10].

Anode에 개미산을 cathode에 증류수를 순환시키면서, cathode의 pH 변화를 측정해 막을 투과한 개미산 양을 Fig. 3에 비교하였다. 전기화학적 방법의 FACC는 전극 상태에 영향을 받기 때문에 MEA 제조과정에 따라 차이가 있을 수 있다. Fig. 2에서 sPAES막이 정상 상태가 된 후에 수평이 되지 않은 것은 MEA 제작 과정의 문제로 short 현상이 있기 때문이다. short 현상 때문에 FACC에 의해서 sPEEK와 sPAES의 개미산 투과도를 정확히 비교할 수 없었는데, pH 측정 방법에 의해서 비교한 결과 sPEEK의 투과도가 sPAES막 보다 약 1.5배 더 높음을 Fig. 3에서 확인할 수 있다. sPEEK막 두께가 sPAES 두께 보다 1/2배 이하로 얇기 때문으로 같은 두께이면 sPEEK막의 개미산 투과도가 작았을 것으로 생각된다.

3-2. 직접 개미산 연료전지 성능 비교

세 종류의 고분자막을 이용해 만든 MEA의 I-V 성능 곡선을 Fig. 4에 비교하였다. 개미산 농도는 9 M, 셀 온도 75°C 에서 측정하였다. sPEEK MEA가 Nafion 211 MEA 보다 10 mV 높은 OCV를 보이고

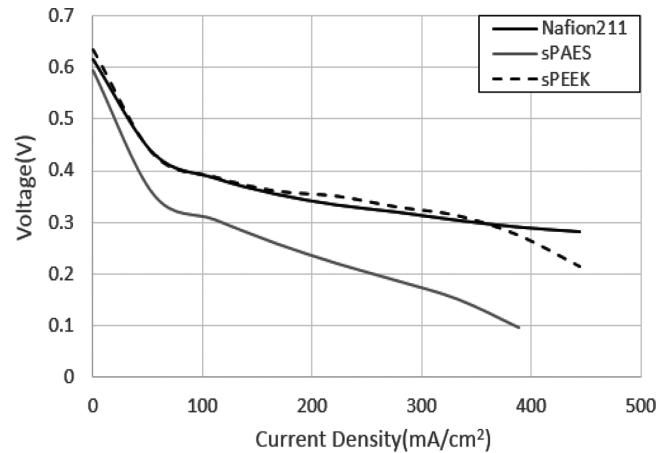


Fig. 4. I-V performances of MEAs made with Nafion211, sPAES and sPEEK Membranes.

, 0.3 V에서 전류밀도는 350 mA/cm^2 로 비슷하다. 350 mA/cm^2 이상의 전류 밀도에서는 Nafion 211 MEA의 성능이 더 높은 데, 높은 전류밀도 영역은 물질전달이 영향을 미치는 영역으로 전해질막의 영향이 아니라고 본다. sPAES MEA는 OCV도 제일 낮고 0.3 V에서 전류밀도도 110 mA/cm^2 로 sPEEK와 Nafion 211의 1/3도 안된다. 이와 같은 결과는 sPAES MEA가 70 mA/cm^2 이하의 저전류 영역에서 기울기가 커 즉 전극의 활성화 분극(activation polarization)이 커서 성능이 감소했고, 70~ 300 mA/cm^2 영역에서도 sPEEK와 Nafion 211 보다 기울기가 커 즉 전해질 막 저항이 커서 성능 감소가 있음을 알 수 있다.

sPAES 막의 FACC가 Nafion 211의 FACC 보다 작은데도 sPAES 막의 OCV가 Nafion 211의 OCV 보다 낮은 것은 sPAES 막의 LSV 곡선에서 한계전류밀도가 나타나는 전압에서 수평이 되지 않고 상승해 즉 short 현상이 있어 나타난 현상이라고 보여진다. sPAES 막 저항이 높은 것은 sPAES의 막 두께가 다른 막에 비해 두껍기 때문이다. Nafion 211의 FACC가 sPAES 보다 2배 이상 높은데도 Nafion 211의 I-V 성능이 sPAES 보다 높아서 I-V 성능에 미치는 영향이 개미산 투과도보다 전극의 활성화와 막 저항의 영향이 클 수 있다.

세 종류 고분자막 MEA의 전해질 막 저항과 전극 활성화 분극을 비

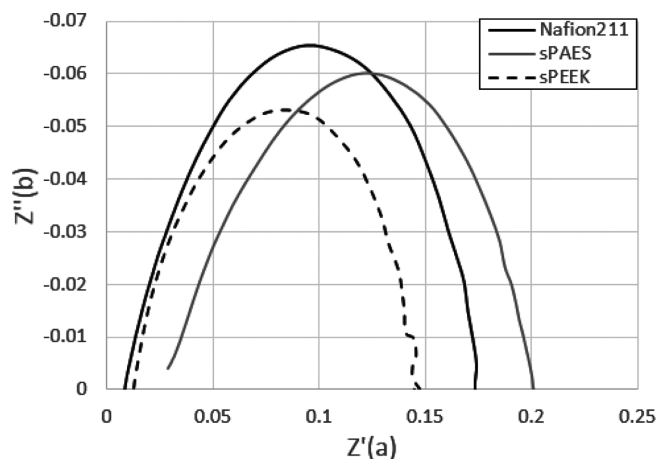


Fig. 5. Comparison of impedance of MEAs made with Nafion211, sPAES, sPEEK membranes.

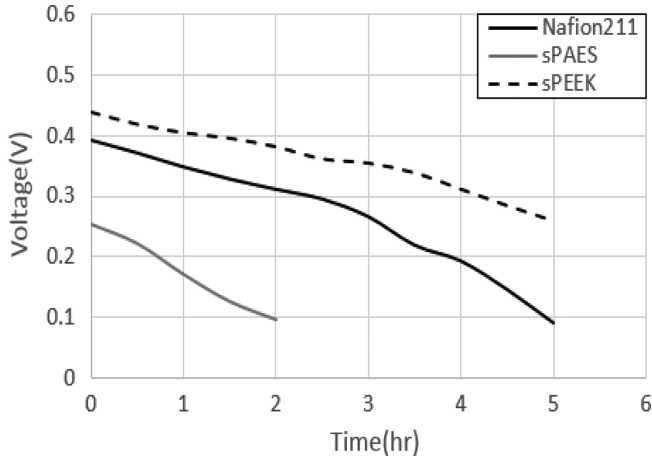


Fig. 6. Voltage change of MEAs made with Nafion211, sPAES, sPEEK membranes at constant 0.5A current.

교하기 위해 임피던스 측정한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 전해질 막 저항을 나타내는 HFR(High Frequency Resistance)이 Nafion 211막과 sPEEK 막은 약 0.01Ω 으로 sPAES 막의 0.02보다 작다. 이것은 sPAES막의 두께가 약 2배 두껍고 슬론화도가 낮아 이온전도도가 낮기 때문에 나타난 것으로, I-V 곡선의 $70\sim 300 \text{ mA/cm}^2$ 영역에서 기울기로부터 sPAES 막의 저항이 sPEEK와 Nafion 211막보다 더 큰 것과 잘 일치한다. 전극의 활성을 나타내는 부하전달저항(Charge transfer resistance)을 비교하면 Nafion 211막과 sPEEK 막이 sPAES 막보다 작다. 이것 또한 I-V 곡선에서 70 mA/cm^2 이하의 기울기로부터 sPAES MEA의 전극 활성 분극이 sPEEK와 Nafion 211막보다 더 큰 것과 잘 일치한다.

3-3. 개미산연료전지 안정성

Fig. 6은 세 종류의 막으로 제조한 MEA의 안정성을 비교한 그래프다. 9 M 개미산 5 ml/min, 산소 200 ml/min, 온도 75°C 구동조건에서 0.5A 일정전류에서 5시간 동안 전압변화를 측정했다. sPEEK가 Fig. 6에서 보이는 것처럼 Nafion 211보다 개미산 Crossover가 더 낮기 때문에 동일한 운전 시간에 전압감소가 적었다. sPAES 막이 개미산 투과도가 제일 작은데도 안정성이 낮은 것은 Fig. 2에 나

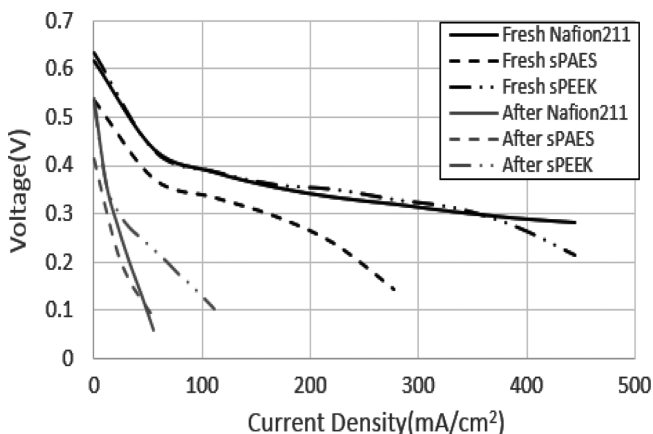


Fig. 7. Comparison of MEAs performance before and after 5 hours constant current operation.

Table 1. I-V performances of MEAs made with Nafion211, sPAES and sPEEK membranes

Membrane	OCV (V)	Current density (mA/cm^2) at 0.3V
Nafion 211	0.615	350
sPAES	0.595	110
sPEEK	0.634	350

타난 short 현상 때문으로 파악된다. 산화 반응에 의해 전자가 발생하면 외부회로를 돌면서 전기적인 일을 해야 하는데 전자가 막을 통해 흐름으로써 막과 전극을 열화시킴으로써 성능이 감소한 것이다[11].

일정 전류 0.5A로 5시간 구동 후 I-V성능을 측정해 Fig. 7에 비교하였다. Fig. 6의 시간에 따른 전압변화보다 더 확실하게 I-V 성능 변화에 의해 안정성을 비교할 수 있다. Fig. 6에서는 sPEEK와 Nafion 211의 안정성이 별 차이가 안 보였으나 Fig. 7의 I-V 곡선으로 비교하면 sPEEK의 MEA가 Nafion 211막 MEA보다 안정성이 2배 이상(0.2 V에서 전류비교) 우수함을 나타내고 있다.

4. 결 론

직접 개미산 연료전지용 MEA를 불소계 Nafion 211막과 탄화수소계 sPAES, sPEEK막으로 제조하여 그 특성을 비교하였다.

각 막의 개미산 투과도 분석은 개미산 연료전지 셀에서 LSV 방법과 pH측정법을 사용하였다. 개미산 투과도 측정결과 불소계인 Nafion 211 막보다 탄화수소계막의 개미산 투과도가 낮음을 보였다.

sPEEK MEA와 Nafion 211 MEA의 막 저항은 비슷해 I-V 성능이 비슷했다. 즉 I-V 성능에 미치는 개미산 투과도의 영향은 작았다.

MEA 안정성을 파악하기 위해 일정전류에서 5시간 구동하면서 전압과 구동 후 I-V 곡선을 측정한 결과, sPEEK MEA가 Nafion 211 MEA보다 안정함을 보였다. 즉 개미산투과도가 낮은 막의 MEA가 안정함을 확인하였다. sPAES막은 슬론화도가 낮고 두께가 두꺼워 I-V 성능이 다른 막에 비해 낮았으며, 약간의 short 현상이 있어 안정성도 감소하였다.

직접개미산 연료전지용 sPEEK막이 Nafion 211막보다 개미산 투과도도 낮고 더 안정적이어서 sPEEK막으로 고가의 불소계막을 대체할 수 있음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 World Premier Materials(WPM, 10037748) Program의 일환으로 수행되었습니다.

References

- Scott, K., Taama, W. and Cruickshank, J., "Performance of a Direct Methanol Fuel Cell," *J. Appl. Electrochem.*, **28**(3), 289-297(1998).
- Cruickshank, J. and Scott, K., "The Degree and Effect of Methanol Crossover in the Direct Methanol Fuel Cell," *J. Power Sources*, **70**(1), 40-47(1992).
- Rice, C., Masel, R. I., Waszczuk, P., Wieckowski, A. and Barnard, T., "Direct Formic Acid Fuel Cells," *J. Power Sources*, **111**(1), 83-89(2002).

4. Rhee, Y. W., Ha, S. Y. and Masel, R. I., "Crossover of Formic Acid Through Nafion Membranes," *J. Power Sources*, **117**(1-2), 35-38(2003).
5. Thomas, F. S., Lu, C., I. Lee, N. Chen, R. I. and Masel, C. L., "Evidence for a Cation Intermediate During Methanol Dehydration on Pt(110)," *Catal. Lett.*, **72**, 167-175(2001).
6. Blowers, P. and Chen, N., "Formation of Hydronium and Methoxonium on Pt(110)," *J. Vac. Sci. Tech. A*, **17**, 1750-1755(1999).
7. Lu, C., Thomas, F. S. and Masel, R. I., "Chemistry of Methoxonium on (2x1)Pt(110)," *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8583-8590(2001).
8. Kim, J. S., Yu, J. K., Lee, H. S. and Kim, J. Y., "Effect of Temperature, Oxidant and Catalyst Loading on the performance of Direct Formic Acid Fuel Cell," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(5), 661-665(2005).
9. Song, J., Kim, S., Ahn, B., Ko, J. and Park, K., "Effect of Electrode Degradation on the Membrane Degradation in PEMFC," *Korean Chem. Eng. Res.* **51**, 68-72(2013).
10. Jeong, J., Shin, Y., Lee, M., Lee, D., Na, I., Lee, H. and Park, K., "Characteristics of Poly(arylene ether sulfone) Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Korean Chem. Eng. Res.* **51**, 556-560(2013).
11. Lee, H., Kim, T. H., Sim, W. J., Kim, S. H., Ahn, B. K., Lim, T. W. and Park, K. P., "Pinhole Formation in PEMFC Membrane After Electrochemical Degradation and Wet/dry Cycling Test," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 487-491(2011).