

직접 개미산 연료전지의 구성요소 평가에 대한 연구

정원석 · 윤성필 · 한종희[†] · 남석우 · 임태훈 · 오인환 · 홍성안

한국과학기술연구원 연료전지 연구단
136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1
(2009년 4월 2일 접수, 2009년 4월 28일 채택)

Evaluation of Cell Components in Direct Formic Acid Fuel Cells

Won Suk Jung, Sung Pil Yoon, Jonghee Han[†], Suk Woo Nam, Tae-Hoon Lim, In-Hwan Oh and Seong-Ahn Hong

Center for Fuel Cell Research, Korea Institute of Science and Technology, 39-1, Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea
(Received 2 April 2009; accepted 28 April 2009)

요 약

최근 직접 액체 연료전지의 연료로써의 개미산은 메탄올의 대안으로 부상하고 있다. 본 논문에서는 직접 개미산 연료전지(DFAFCs, Direct Formic Acid Fuel Cells)의 운전 조건을 변화시켜 성능을 측정 및 분석하였다. 예를 들면, 양이온 교환 막의 두께, 개미산 수용액의 농도, 기체 확산층과 상용 촉매 등을 비교 및 분석하였다. 양이온 교환 막의 두께는 크로스오버(cross-over)와 연관되어 성능에 영향을 크게 주었다. 성능 최적화를 위해 개미산의 농도를 변화시켰다. 또한 개미산 산화에 가장 활성이 높은 상용촉매를 찾기 위해 실험했다. 나피온(Nafion[®])-115, Pt-Ru black 상용촉매로 막-전극 접합체를 구성하여 6 M 개미산 수용액으로 운전하였을 때 최적의 성능을 보였다. 직접 메탄올 연료전지(DMFCs, Direct Methanol Fuel Cells)와 비교하여 우수한 성능을 보였다.

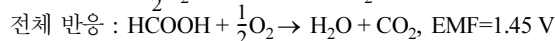
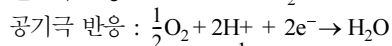
Abstract – Recently, the use of formic acid as a fuel for direct liquid fuel cells has emerged as a promising alternative to methanol. In the work presented herein, we evaluated direct formic acid fuel cells(DFAFCs) with various components under operating conditions, for example, the thickness of the proton exchange membrane, concentration of formic acid, gas diffusion layer, and commercial catalyst. The thickness of the proton exchange membrane influenced performance related to the fuel cross-over. To optimize the cell performance, we investigated on the proper concentration of formic acid and catalyst for the formic acid oxidation. Consequently, membrane-electrode assembly(MEA) consisted of Nafion[®]-115 and the Pt-Ru black as a anode catalyst showed the maximum performance. This performance was superior to the DMFCs' one.

Key words: DFAFC, Nafion[®] thickness, Crossover, Commercial Catalysts, Formic Acid Concentration

1. 서 론

최근 화석연료의 고갈이 가시화됨에 따라 전 세계는 차세대 에너지 확보에 총력을 기울이고 있다. 이러한 시대적 요구에 연료전지가 하나의 대안으로 자리잡고 있다. 휴대용 연료전지의 연료로는 수소, 메탄올, 에탄올 등이 사용되고 있지만 최근 몇 년 사이 가장 큰 관심을 끌고 있는 것은 직접 액체 연료전지(DFAFCs, Direct Formic Acid Fuel Cells)이다[1]. 직접 개미산 연료전지의 장점은 메탄올보다 나피온막에 대한 연료의 크로스오버가 훨씬 적고[2], 또한 개미산은 휴대 및 취급이 용이한 액체이며, 환경친화적으로서 미국 식품의약국(FDA, Food and Drug Administration)으로부터 식품 첨가제로 허가 받은 물질이다[3-6].

직접 개미산 연료전지의 산화·환원 및 전체 반응은 다음과 같다.



연료전지의 구성 요소를 살펴보면, 크게 전해질, 전극, 연료로 구성되며, 이러한 3가지 요소들이 동시에 접하였을 때 위와 같은 연료전지 반응이 일어난다. 부차적으로 이러한 반응을 더 효과적으로 제어하기 위해 기체확산층(GDL, Gas Diffusion Layer)을 사용한다.

Lee 등[2]에 따르면, 나피온은 개미산의 농도와 막의 두께에 따라 다양한 투과량을 갖고 있다. 이에 따르면, 1 M 개미산 용액 기준으로 나피온-112의 투과량은 $5.49 \pm 0.37 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2\text{s}$ 이고, 나피온-117의 경우에는 약 절반 수준인 $2.03 \pm 0.07 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2\text{s}$ 이다.

개미산 산화 촉매의 경우, 현재 상용제품으로 출시되는 제품을 기초로 하여 성능을 비교하여 앞으로의 촉매개발에 있어서 기본적인

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jhan@kist.re.kr

[‡]이 논문은 서울대학교 최창균 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

자료를 제시해 줄 수 있다. 연료전지 분야에서 많이 이용되는 Pt black, Pt-Ru black과 Pd black을 비교하였다. Pt black은 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cells, PEMFCs)의 대표적인 산화-환원 촉매이며, Pt-Ru black은 DMFCs에서 널리 쓰이는 연료극 촉매이다. S. Ha 등[10]의 결과에 따르면, Pd black의 경우에는 매우 높은 성능을 보여주고 있다. Pt-Pd의 경우에는 Pd black과 Pt black의 결합으로 더 좋은 성능을 보일 것이라 예상되는 종류의 촉매이다. 이들의 성능을 비교하여 DFAFCs에 가장 적절한 촉매를 연구하는데 밑거름이 될 것이다.

DFAFCs의 성능은 개미산의 농도와도 관계가 있다. S. Ha 등[9]에 따르면, 0.4 V 기준으로 10 M 내외에서 수동형 직접 개미산 연료전지는 가장 높은 성능을 보이고 있었다. 10 M에서 멀어질수록 전력 밀도(power density)는 점차 낮아진다.

GDL은 연료의 공급을 원활히 하기 위하여 물질전달 한계를 조절하는 수단으로 쓰인다. 이에 의해 고 전류밀도영역에서도 연료전지가 잘 작동하게 함으로서 스택에서 사용될 MEA의 수도 줄일 수 있다. 이는 소수성 물질과 친수성 물질을 전도성 물질인 탄소와 함께 교반하여 제작한다. 소수성 물질은 환원극에서의 생성물을 제거하여 산소와 전극의 접촉을 유지시키는 역할을 한다. 이 때문에 이에 대한 연구결과가 나오고 있으며 현재 상용제품도 출시되고 있다[7,8].

본 연구에서는 기존 PEMFCs에서 사용 중인 나피온을 이용하여 전해질 막의 두께에 따른 영향과 각각의 나피온에서의 크로스오버(cross-over) 양을 살펴보고, 연료인 개미산의 농도를 달리하며 운전 조건 등을 최적화시켰다. 기존 연료전지에 쓰이는 상용촉매를 이용하여 성능을 측정하여, 기존 제품들을 이용한 3가지 요소의 변화에 기초한 성능을 살펴보았다.

2. 실험방법

2-1. Electrode 제조

연료극 전극에는 Pt Black(Johnson Matthey Inc.), Pt-Ru(Johnson Matthey Inc.), Pd black(Johnson Matthey Inc.)와 Pt-Pd/C(E-TEK Division.)등의 촉매를 사용하여 제조하였다. 이들을 3 mg/cm² 씩 연료전극에 스프레이로 촉매 잉크를 분사시켜 제조하였다. 촉매 잉크는 IPA(J.T.Baker)와 3차 증류수와 아이오노머(5% Nafion[®] Solution, Aldrich)를 첨가하여 제조하였다. 아이오노머의 양은 연료극과 공기극에 촉매에 대해 각각 15, 10 wt%를 첨가하였다. 공기극의 경우에는 촉매로 Pt black(Johnson Matthey Inc.)만을 사용하였으며 촉매를 제외한 모든 제조법은 연료극과 동일하다.

2-2. 기체 확산층의 제조

본 실험을 위해 제작된 macro-GDL은 탄소종이(TGPH-060 20 wt% Wet Proofing, E-TEK Division.)를 사용하였고 목적에 따라 탄소천(E-TEK Division.)을 사용하였다. 탄소종이 위에 micro-GDL을 코팅하였다. 이는 탄소(Vulcan XC-72, Cabot)와 polytetrafluoroethylene (PTFE, 60 wt% dispersion in water, Aldrich), 글리세롤(99.0%, Junsei)을 사용하여 제조하였다. PTFE 양은 탄소대비 양이며, 글리세롤의 경우에는 탄소대비 20 wt%를 첨가하여 함께 초음파를 이용해 혼합시킨 후, 스크린 프린팅(Screen Printing) 기법을 통해 탄소종이나 탄소천 위에 코팅하였다.

2-3. 단위전지 제작 및 측정

MEA의 성능을 측정하기 위해 이를 단위전지로 구성하였다. MEA의 활성면적은 10.89 cm²이며, S자 모양(serpentine)의 흑연(graphite) 유로를 사용하였고 알루미늄 집전판을 사용하였다. MEA의 양면에는 실리콘소재의 개스킷(gasket)을 사용하여 이들을 나사와 볼트를 이용해 하나의 전지로 구성하였다. 단위전지의 성능은 일정 전류 하에서 전압을 측정하는 galvanostat 법을 사용하여 측정하였다. 측정 분위기는 공기극에 산소와 공기를 각각 가습된 250 sccm과 500 sccm을 공급하였고, 연료극의 유량은 5 ml/min으로 주입하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 멤브레인의 두께에 따른 성능

나피온-112, 115, 117을 이용하여 연료극과 공기극에 동일하게 Pt black를 스프레이법으로 코팅한 후 단위전지를 구성하여 I-V 곡선 및 전력밀도 곡선을 Fig. 1-3에 나타내었다. 또한 같은 조건에서 2M 메탄올 수용액을 사용한 DMFCs의 결과와 비교하였다. 측정은 30 °C와 60 °C에서 이루어졌다. 나피온의 두께에 따라 성능은 큰 차이를 보이고 있다. 예를 들면, 나피온-112, 115, 117을 사용했을 때 최대 전력밀도는 60 °C에서 각각 43, 100, 71 mW/cm²로 나타났다. 이는 나피온의 두께와 성능의 관계를 말해준다. 나피온의 두께가 두꺼워짐에 따라 이온의 전도도가 떨어지고, 얇을 때는 개미산의 크로스오버가 나피온-115 혹은 117에 비해 상대적으로 증가하여 혼합 포

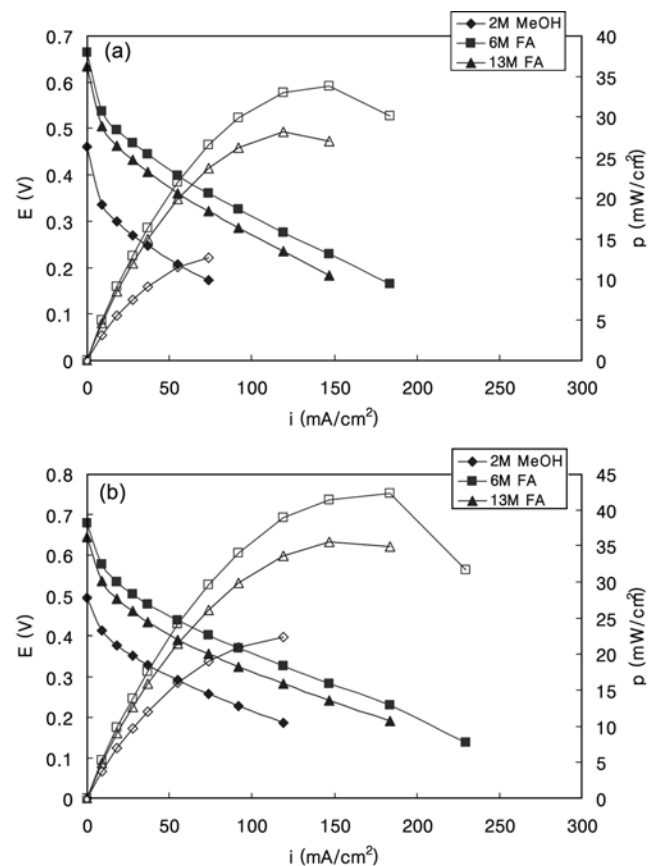


Fig. 1. Cell performance plots at (a) 30 °C and (b) 60 °C using the Nafion[®]-112. Humidified O₂ at 50 °C was supplied to the cathode at a flow rate of 250 sccm.

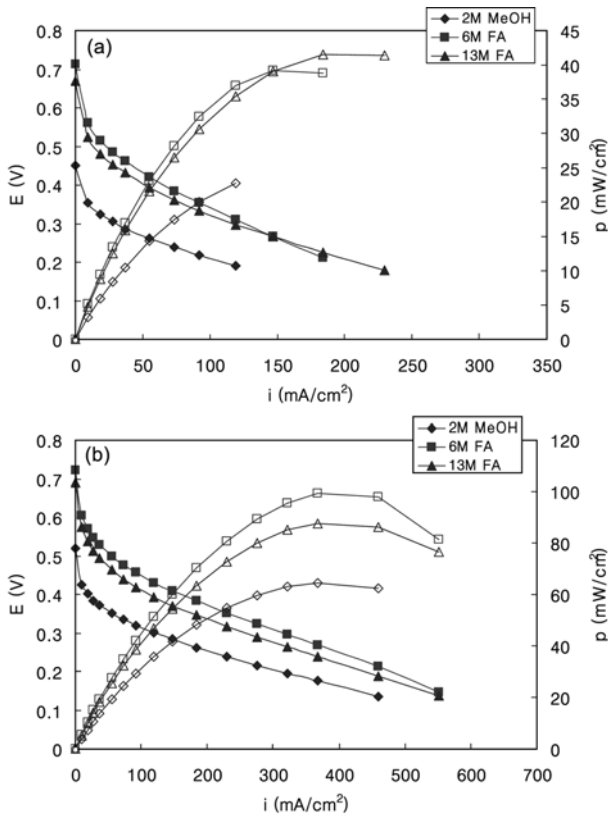


Fig. 2. Cell performance plots at (a) 30 °C and (b) 60 °C using the Nafion®-115. Humidified O₂ at 50 °C was supplied to the cathode at a flow rate of 250 sccm.

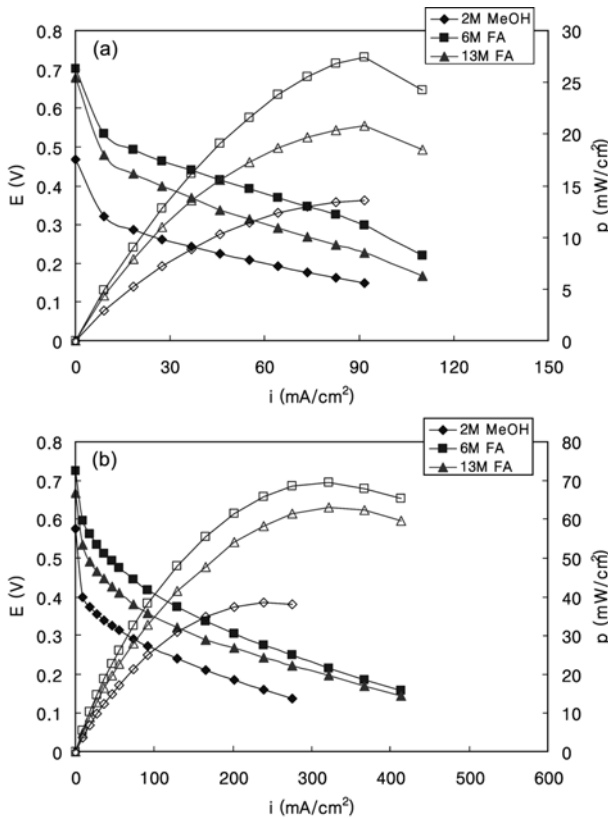


Fig. 3. Cell performance plots at (a) 30 °C and (b) 60 °C using the Nafion®-117. Humidified O₂ at 50 °C was supplied to the cathode at a flow rate of 250 sccm.

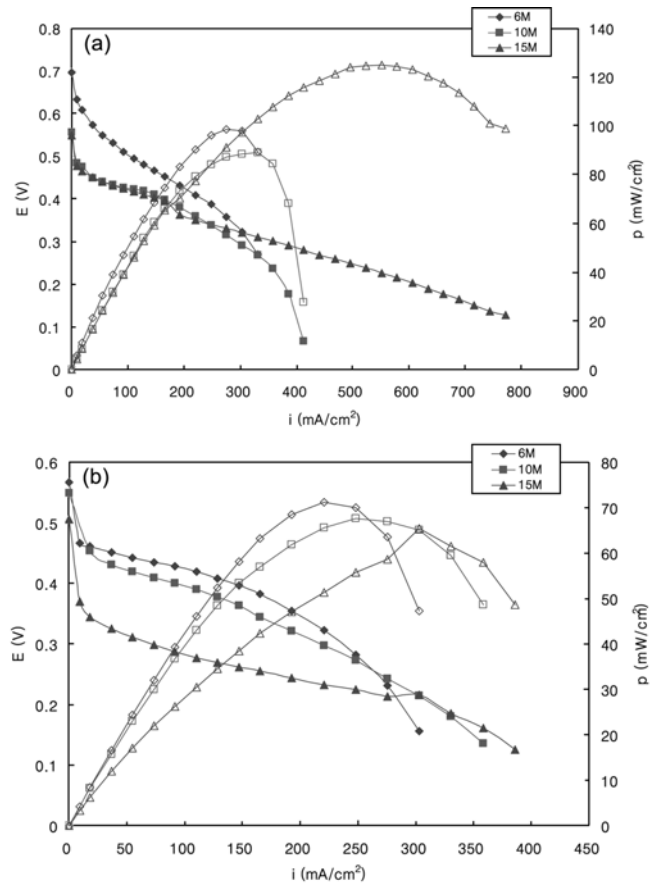


Fig. 4. Performance plots of a single cell employed the commercial GDL(SGL-10BB) as a catalyst coated substrate. The cell temperature was 60 °C and humidified (a) O₂ and (b) air at 50 °C were supplied to the cathode.

텐셀을 형성하여 성능을 저하시키고 있다. 이는 OCP(open cell potential)을 비교하여 더 명확해 진다. 메탄올의 경우, 60 °C에서 OCP는 나피온-112, 115, 117에서 각각 0.494, 0.520, 0.575 V를 보였다. 개미산에서도 0.714, 0.722, 0.724 V를 보였다. 이처럼 두께가 증가함에 따라 평형상태에 있는 OCP는 증가하고 있으며 두께가 감소할수록 크로스오버에 따른 혼합 포텐셜이 증가하여 OCP가 낮아지고 있다. 저 전류밀도 영역에서는 나피온-112에 비해 나피온-115, 117이 더 좋은 성능을 보였으며, 나피온-115, 117의 경우에는 115가 동일 전류밀도에서 나은 성능을 보였다. 반면에, 고 전류밀도영역에서 나피온-115, 117의 성능차이는 저 전류밀도영역에서 보여줬던 것보다 좁혀진 모습을 보여주었다. 나피온의 두께가 두꺼워질수록 농도에 따른 전력밀도의 차이가 더욱 확연히 차이를 보이고 있다. 막의 두께가 감소함에 따라 막의 탈수화가 커져 막의 이온교환 능력이 감소하고 동시에 연료의 크로스오버 현상이 나타나 이와 같은 현상이 일어나고 있다고 판단된다. 메탄올의 경우, 나피온에 대한 연료 크로스오버와 Pt black에 의한 메탄올 산화반응 시 생성되는 중간물질인 일산화탄소에 의한 피독 현상으로 성능이 낮아지지만 개미산 산화반응의 경우에는 피독 원인 물질이 비교적 적게 생성됨을 예상할 수 있다.

3-2. GDL이 성능에 미치는 영향

상용 GDL 제품(®SIGRACET-10BB, SGL Carbon AG)과 in-house

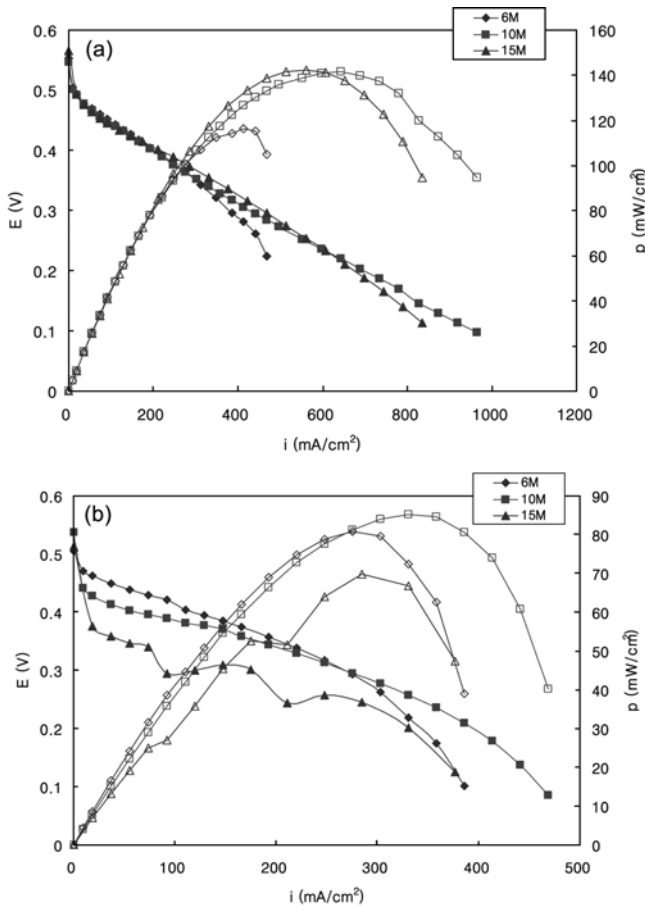


Fig. 5. Performance plots of a single cell employed the in-house GDL as a catalyst coated substrate. The cell temperature was 60 °C and humidified (a) O₂ and (b) air at 50 °C were supplied to the cathode.

GDL의 성능을 시험하기 위해 각각의 GDL을 이용하여 단위전지를 구성하고 다양한 측정 조건에서 단위전지 성능을 측정하였다. 연료극과 공기극에 각각 Pt-Ru black, Pt black을 3 mg/cm²를 스프레이로 분사하여 코팅하였다. Fig. 4-5에는 50 °C로 가습된 공기와 산소를 사용하여 60 °C에서 측정된 I-V 곡선을 나타냈다. 이때, 사용된 GDL의 요소 별 함량은 동일하였다. 상용품의 경우에는 최대 전력밀도가 60 °C에서 15 M 개미산 수용액을 사용하였을 때 551 mA/cm²에서, 125.1 mW/cm²를 나타낸 반면, in-house GDL은 동일한 운전 조

건에서 642 mA/cm²일 때, 141.4 mW/cm²를 보여, 일정 전류밀도 (551 mA/cm²)에서 11% 성능 향상과 최대 전력 밀도 대비 13% 향상된 성능을 얻었다.

Fig. 6은 상용과 in-house GDL(탄소종이와 탄소천)의 micro-GDL을 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)으로 관찰했을 때의 모습이다. 자체 제작품의 탄소의 입자 크기가 상용 제품보다 작은 것을 알 수 있으며, 표면의 공극 크기도 작은 것을 알 수 있었다. Fig. 6에서 보듯이, 상용 제품의 공극 크기가 in-house GDL의 것보다 대체로 크다는 것을 알 수 있었다. 이러한 차이가 연료의 확산을 적절히 제어하는 GDL의 기능을 수행하기에 부족하고 촉매와 연료의 접촉 효율을 떨어뜨려 물질전달 한계에 빨리 도달하여 전력밀도에 부정적 영향을 끼치는 원인이 될 수 있다. 공기극에서는 공극 크기가 작음으로 인해 물 제거 기능을 효과적으로 수행하고 있음을 알 수 있다.

GDL 제조 시 지지체에 따른 성능의 차이를 알아보기 위해 탄소종이와 탄소천에 따른 성능을 비교하였다. Fig. 7은 탄소천을 지지체로 사용하여 60 °C에서 공기와 산소를 사용하여 다양한 개미산 수용액 농도에서 측정된 결과이다. 지지체를 제외한 PTFE와 글리세롤의 함량은 동일하게 단위전지를 구성하였다. 최대 전력밀도를 비교해 보면, 탄소종이의 경우 15 M 개미산 수용액을 사용했을 때 140 mW/cm²를 얻었다. 탄소천의 경우, 6 M 개미산 수용액을 주입하였을 때 동일 수치의 최대 전력밀도를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 탄소천의 공극 크기가 탄소종이에 비해 크기 때문에 개미산이 쉽게 투과하고 나피온 막에 보다 쉽게 접촉하여 나피온 막의 탈수화를 촉진하여 이온 전도도를 떨어뜨린다. 하지만 탄소종이를 사용함으로써 개미산의 직접적인 공격을 완충하고 15 M 개미산 수용액에서도 원활히 작동할 수 있었다. 여기에서 고농도 개미산의 이용 가능성을 알 수 있다. 고농도 개미산 사용으로 미래에 구현될 연료전지 시스템의 구조를 단순화시킬 뿐 아니라 원가 절감 측면에서 타 액체 연료기반 연료전지보다 큰 이점이 있다.

3-3. 상용촉매에 따른 성능

상용촉매들의 성능을 비교하기 위하여 사용촉매를 연료극 전극으로 사용한 직접 개미산 연료전지의 성능을 평가하였다. Fig. 8에서 보듯이 Pt-Ru black이 가장 좋은 성능을 보이고 있다. 최고 전력밀도에서 120 mW/cm²를 상회하는 성능을 보이고 있으며 Pd black의 경우, 이보다는 낮은 110.7 mW/cm²를 보이고 있다. 이는 S. Ha 등 [11]에 따른 결과보다는 절반수준의 성능이다. 이러한 이유는 촉매

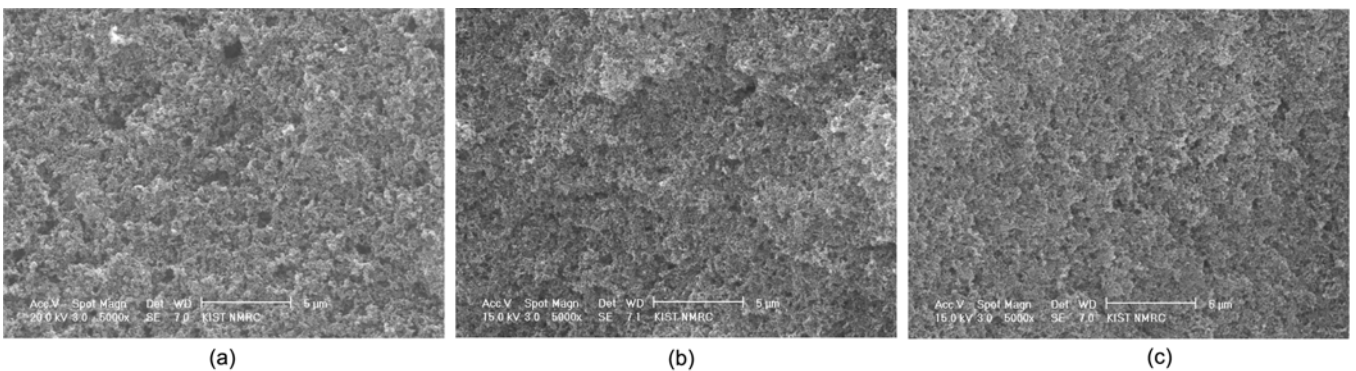


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the surface of micro-GDL of (a) SGL-10BB, (b) in-house GDL on the carbon paper and (c) in-house GDL on the carbon cloth.

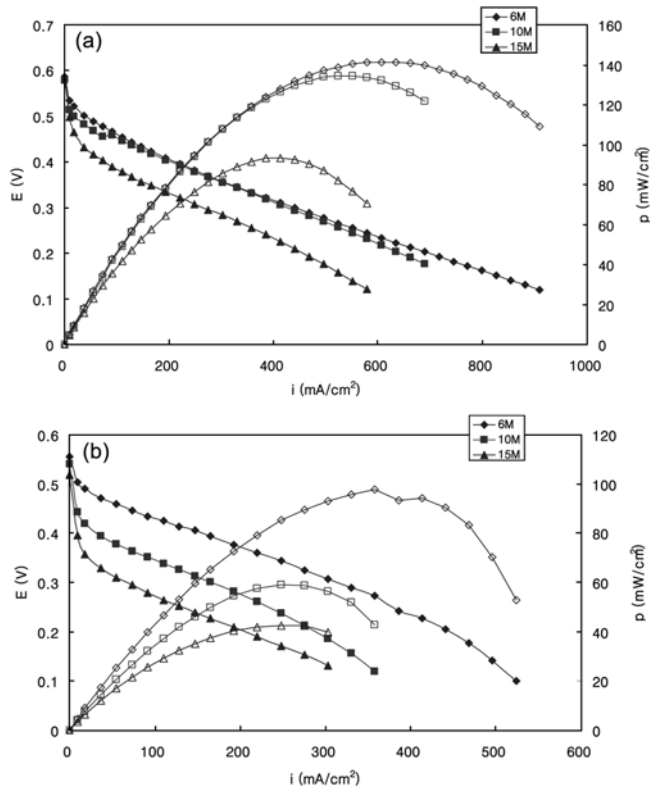


Fig. 7. Performance plots of a single cell applied in-house micro-GDL supported on carbon cloth. The cell temperature was 60 °C and humidified (a) O₂ and (b) air at 50 °C was supplied to the cathode.

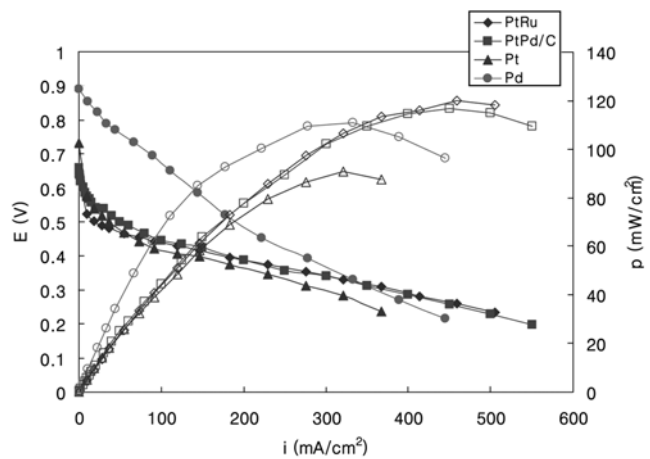


Fig. 8. Performance plots of various catalysts (PtRu, PtPd/C, Pt, Pd). The cell temperature was 60 °C and humidified (a) O₂ and (b) air at 50 °C was supplied to the cathode.

제조 방법과 촉매량의 차이라고 예상된다. 또한 촉매 잉크의 조성 및 Pd black의 표면적이 서로 달라 개미산 산화 반응에 차이가 생긴 것도 다른 한 요인이라고 판단된다. 20 wt% Pt-Pd/C의 경우에는 순수하게 Pd black이나 Pt black으로 구성된 전극보다 더 적은 양의 촉매가 전극을 구성하고 Pd의 양이 비율적으로 약 절반 정도 수준이라 볼 수 있다. 이로 인해 고 전류밀도 영역에서 성능은 반감되는 결과를 가져왔다. 이 경우에도 Pd의 첨가로 인해 0.85 V 이상의 높은 OCP를 얻을 수 있었다. 하지만 Pt black이나 Pd black 촉매

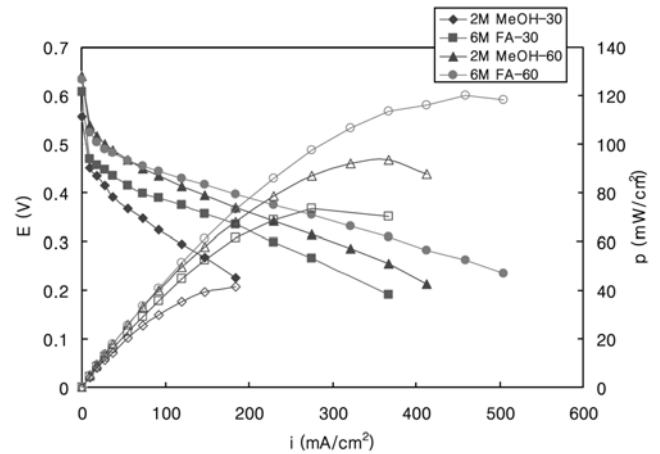


Fig. 9. Cell performances of DMFCs and DFAFCs. 2 M Methanol and 6 M formic acid were supplied to the anode at the flow rate of 5 ml/min and the cell temperature was indicated as 30 °C and 60 °C.

매를 사용하는 경우에 비해서 높은 전력밀도를 갖지는 못했다. Pt-Ru black의 경우 낮은 OCP를 보이며 시작하였지만 낮은 ohmic over-potential을 보이며 고 전류밀도 영역에서 높은 전력밀도를 보이고 있다. 반면에 Pd black의 경우, 높은 OCP를 보이지만, Pt-Ru black에 비해 매우 높은 ohmic over-potential을 보이며 급속히 떨어지고 있음을 볼 수 있었다. 그 결과 300 mA/cm² 이하에서는 Pd black이 더 높은 전력밀도를 보이며, 그 이후 영역에서는 Pt-Ru black이 높은 성능을 보이고 있었다.

Fig. 9에서는 DMFCs에서 광범위하게 쓰이는 Pt-Ru black 촉매에 대해, 2M 메탄올과 6M 개미산을 사용한 전지의 성능을 비교하였다. 30 °C와 60 °C에서 측정을 하였으며, 개미산을 연료로 주입하였을 때 더 좋은 성능을 보이고 있다. 최대 전력밀도를 기준으로 개미산 수용액을 사용하였을 때 메탄올 수용액을 연료로 사용하였을 때 보다 두 온도 조건에서 각각 약 2배와 20% 정도 높은 성능을 보이고 있음을 알 수 있다. 개미산은 상대적으로 작은 분자량과 간단한 분자구조를 갖고 있기 때문에 양이온 생성 반응이 메탄올보다 쉽게 일어나기 때문에 필요한 열량이 적고, 저온에서 상대적으로 원활한 산화 반응이 일어났다고 판단된다. 소비자가 직접 만지는 소형 휴대용 전원은 저온에서 작동하는 것이 유리하다. 이와 관련해 보았을 때 저온에서 상대적으로 유리하다는 장점을 알 수 있다. 앞으로 이에 대한 연구는 전기화학적 분석과 새로운 촉매 개발을 통해 보완, 발전시켜야 할 부분이 많이 남아있다.

4. 결 론

본 연구에서는 DFAFCs의 전극과 전해질에 따른 성능 비교와 개미산 크로스오버 현상을 알아보았다. 상대적으로 적은 크로스오버로 인해 DMFCs의 문제점을 보완할 수 있다. 본 실험의 결론은 다음 3가지 사항과 같다. DFAFCs의 경우, (1) 나피온-115에서 농도에 상관없이 최고의 전력밀도를 보이며, 적은 크로스오버로 인해 10 M 개미산을 사용하였을 때 가장 좋은 성능을 보였다. (2) 상용 micro-GDL 보다 in-house GDL의 성능이 높고 고 전류밀도에서도 운전이 가능하다. (3) 연료극 촉매로서 ohmic over-potential이 적은 Pt-Ru

black이 최적의 성능을 보이고 있으며, 이에 비해 높은 OCV를 갖는 Pd Black 촉매가 다음으로 높은 성능을 보였다.

참고문헌

1. Qian, W., Wilkinson, D. P., Shen, J., Wang, H. and Zhang, J., "Architecture for Portable Direct Liquid Fuel Cells," *J. Power Sources*, **154**, 202-213(2006).
2. Rhee, Y. W., Ha, S. Y. and Masel, R. I., "Crossover of Formic Acid Through Nafion[®] Membranes," *J. Power Sources*, **117**, 35-38(2003).
3. Sauer, F., Beck, J., Schuster, G. and Moortgat, G. K., "Hydrogen Peroxide, Organic Peroxides and Organic Acids in a Forested Area During FIELDVOC'94," *Chemosphere: Global Change Sci.* **3**, 309-326(2001).
4. Winter, A. L., Fychan, R. and Jones, R., "Effect of Formic Acid and a Bacterial Inoculant on the Amino Acid Composition of Grass Silage and on Animal Performance," *Grass Forage Sci.*, **56**, 151-161(2001).
5. US Code of Federal Regulations, 21 CFR 186.1316.
6. US Code of Federal Regulations, 21 CFR 172.515.
7. Giorgi, L., Antolini, E., Pozio, A. and Passalacqua, E., "Influence of the PTFE Content in the Diffusion Layer of Low-Pt Loading Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Electrochimica Acta*, **43**, 3675-3680(1998).
8. Antolini, E., Pozio, E. and Giorgi, L., "Morphological Characteristics of Carbon/Polytetrafluoroethylene Films Deposited on Porous Carbon Support," *J. Materials Science*, **33**, 1837-1843(1998).
9. Ha, S., Dunbar, Z. and Masel, R. I., "Characterization of a High Performing Passive Direct Formic Acid Fuel Cell," *J. Power Sources*, In Press(2005).
10. Larsen, R., Ha, S., Zakzeski, J. and Masel, R. I., "Unusually Active Palladium-Based Catalysts for the Electrooxidation of Formic Acid," *J. Power Sources*, **157**, 78-84(2006).
11. Ha, S., Larsen, R. and Masel, R. I., "Performance Characterization of Pd/C Nanocatalyst for Direct Formic Acid Fuel Cells," *J. Power Sources*, **144**, 28-34(2005).