

## 새로운 촉매 코팅법을 이용한 직접 개미산 연료전지의 성능 분석

\*권 용재<sup>1)</sup>, 권 병완<sup>2)</sup>, \*\*김 진수<sup>2)</sup>, 김 이영<sup>3)</sup>, 정 원석<sup>3)</sup>, \*\*한 종희<sup>3)</sup>

### Performance Analysis of The Direct Formic Acid Fuel Cell using A New Catalysis Coating Method

\*Y. Kwon<sup>1)</sup>, B. Kwon<sup>2)</sup>, \*\*J. Kim<sup>2)</sup>, Y-Y Kim<sup>3)</sup>, W. Jung<sup>3)</sup>, \*\*J. Han<sup>3)</sup>

**Key words** : Direct Formic Acid Fuel Cell, Electro spray, Palladium, Cell Performance

**Abstract** : The cell performance of direct formic acid fuel cell (DFAFC) having catalysts coated by electro spray was analyzed. Pd catalyst was used for the anode electrode and Pd catalyst loading amount and formic acid feed rate dependences of fuel cell performance were evaluated. When loading amount of Pd is in between  $3\text{mg}/\text{cm}^2$  and  $7\text{mg}/\text{cm}^2$  and formic acid feed rate is  $5\text{ml}/\text{min.}$ ,  $3\text{mg}/\text{cm}^2$  sample showed better potential at  $129\text{ mA}/\text{cm}^2$  and power density due to difference in mass transfer limitation. However, when the feed rate is greater than  $10\text{ml}/\text{min.}$ , the opposite tendency was observed between  $3\text{mg}/\text{cm}^2$  and  $7\text{mg}/\text{cm}^2$  samples. The result was attributed to improvement in electrochemical reaction of the Pd. Based on the above results, In DFAFC including Pd catalyst that was coated by electro spray,  $0.537\text{V}$  as the maximum potential at  $129\text{ mA}/\text{cm}^2$  was attained.

### 1. 서론

오랜시간 동안 쉬운 에너지 저장성 및 연료 카트리지의 재충전 용이성 때문에 소규모 연료 전지 시스템을 개발하기 위한 노력이 진행되어 왔다. 가능성 있는 방법 중의 하나로서 개미산을 연료로 하여 에너지를 생산하는 직접 개미산 연료전지가 주목을 받고 있다. 직접 개미산 연료전지의 경우, 다른 연료 전지 방식에 비해 (1)연료의 Crossover율이 낮아서 고농도의 연료를 사용할 수 있고, (2)전력 밀도가 높으며, (3)이론적인 기전력이 높아서 전기산화 반응 용량을 높일 수 있다는 장점이 있다<sup>(1)</sup>.

직접 개미산 연료전지를 이용하여 더 나은 결과를 얻기 위해서는 연료극의 촉매 물질을 어떻게 선정하고, 어떻게 전해질이나 가스확산층에 코팅하느냐와 촉매량을 어떻게 최적화 시키느냐가 중요하다. 이러한 측면에서, 연료극용으로는 Pd가 주축이 된 촉매가 CO 독성화 특성이 적다는 장점 때문에 관습적으로 많이 사용되었던 Pt가 주축이 된 촉매보다 유리한 것으로 알려져 있다<sup>(2)</sup>. 이러한 장점 때문에 본 논문에서 Pd 촉매를 채택하였다. 촉매 코팅을 위해서는 기존에 많이 사용되었던 직접페인팅 법, 에어 스프레이 법들 보다

새롭게 응용된 전기적 스프레이 방법 (Electrospray Method)이 이용되었다. 이 방법은 전하를 띤 입자들의 미세한 정전기적 상호작용에 의해 코팅이 진행 되므로 입자들의 뭉침현상이 개선되고 코팅된 면과의 접착력이 강화되는 장점이 있다<sup>(3)</sup>.

이 논문에서, 우리는 전기적 스프레이 방법을 이용하여 연료극을 제조한 직접 개미산 연료전지 시스템을 이용하여 최대 성능을 보여주는 Pd촉매의 적정량과 개미산의 적정 흐름량을 분석하였다. 분석 결과, 최적의 연료전지 성능을 나타내기 위한 Pd촉매량과 개미산의 흐름량과는 상호 연관 관계가 있음을 알 수 있었다. 이러한 상호관계에 대한 현상학적인 모델링이 제안되었고 관련 실험을 통해 그 모델이 실험적으로 일치함을 증명하였다. 여기서 얻은 결과들은 직접 개미산 연

- 1) 인하공업전문대학교 화학공학과  
E-mail : kwony@inhac.ac.kr  
Tel : (032) 870-2272 Fax : (02)870-2514
- 2) 경희대학교 화학공학과  
E-mail : jkim12@khu.ac.kr  
Tel : (031)201-2492 Fax : (031)202-1946
- 3) KIST 연료전지 연구단  
E-mail : jhan@kist.re.kr  
Tel : (02)958-5277 Fax : (02)958-5199

료전지의 성능을 결정하는 지배적인 작동 메커니즘을 밝히기 위한 중요한 정보를 제공하는데 도움이 될 것으로 생각된다.

## 2. 실험 순서

전극 제조를 위해 전기적 스프레이 방법이 이용되었다. 그 방법을 위한 장비는 고전압 공급기, 유량 공급기, 금속모세관, Hot plate, 접지판 등으로 구성되어 있다. 그림 1은 실제 구성된 장치 그림을 나타낸다. 금속모세관은 내경이 0.20 mm인 니들을 사용하였으며, 유량의 공급은 실린지 펌프를 이용하여 조절하였다. 인가되는 고전압은 0-30 kV의 범위에서 조절 하였으며, 접지판은 hot plate 위에 설치하여 코팅 지지체의 온도를 조절하였다.

촉매잉크 제조는 다음 순서에 의해 진행되었다. 우선 적당량의 촉매 분말(연료극을 위한 Pd 분말 및 공기극을 위한 Pt 분말)을 촉매 질량의 5배의 초순수와 섞었다. 잘 분산된 용액은 적당량의 ionomer(Nafion solution)와 혼합한 후 isopropyl alcohol과 1-propanol의 용매에 혼합하여 초음파 균질기를 이용하여 분산하여 코팅을 위한 촉매 잉크를 제조했다. 제조된 촉매잉크는 전기적 스프레이 장치를 이용하여 가스화산층을 함유한 카본재질의 촉매층 지지체에 분산되었다. 우선, 촉매층 지지체는 테프론으로 처리된 탄소종이(Toray, TGPH-060)에 탄소분말(Carbot, Vulcan XC-72R)과 테프론 에멀전 그리고 글리세롤을 혼합한 슬러리를 스크린프린팅법으로 1~2 mg/cm<sup>2</sup> 정도 도포하여 제조하였다. 전기적 스프레이를 이용한 촉매잉크 분산시 인가 전압, 촉매 잉크의 주입속도, 모세관과 촉매층 지지체와의 거리, 촉매층 지지체의 온도 등이 분산에 영향을 미친다.

연료전지의 성능을 측정하기 위해 셀 분극 실험이 행해졌다. 이를 위해 여러 농도의 개미산이 연료극에 주입되었고 공기극에는 500SCCM의 공기가 주입되었다. 모든 실험은 30°C에서 행해졌다.

전기화학적 활성 표면적을 측정하기 위해서는 순환전압전류 실험이 행해졌다. 작업전극으로 탈이온화 물이 5ml/min.의 흐름량으로 연료극에 주입되어졌고 대전극으로 200SCCM의 수소가 공기극에 주입되었다.

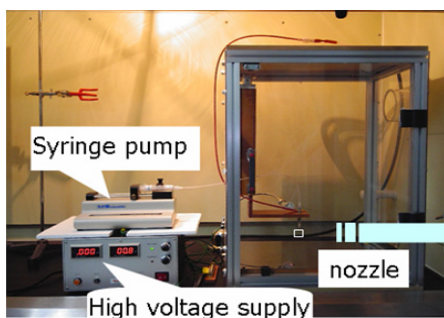


그림 1. 전기적 스프레이 방법용 장치

## 3. 결과 및 토론

### 3.1 Pd 촉매량의 구조 분석

개미산 연료 전지의 성능 분석을 위한 기초 작업으로서, 코팅된 Pd 촉매량, 생성된 Pd 촉매 두께 및 전기화학적 활성 표면적 사이의 관계를 분석하는 것이 중요하다. Pd 촉매량으로는 1, 3 및 7 mg/cm<sup>2</sup> 이용되었다. 미세 현미경에 의한 분석에 의해 1, 3 및 7 mg/cm<sup>2</sup> 각각의 촉매량에 의해 연료극에 코팅된 Pd 촉매의 두께가 약 15, 20 및 30 μm이 됨을 알 수 있었다. 각각의 Pd 촉매량 및 두께에 대한 전기화학적 활성 표면적의 효과를 평가한 결과는 그림 2에 표현했다. 그림 2에 나타난 것처럼 사용된 Pd 촉매량이 많을수록 전기화학적 활성 표면적은 증가하였다. 이러한 촉매량과 활성 표면적과의 관계 뿐 아니라 Pd 촉매의 사용로부터 두가지 사실이 입증된다<sup>(4)</sup>. 첫째, Pd 촉매를 연료극에 사용했을 때, CO 산화 피크가 발견되지 않았다. 이 CO 산화 피크는 원래 0.6-1.0 V 범위에서 발견되어야 하는데 이 범위에서 특정피크가 발생되지 않았다. 이는 Pd 촉매에서 발생하는 전형적인 특징인 CO가 생성되는 중간 반응이 생략되고 직접적으로 수소 이온 및 전자 발생시키는 반응으로 진행됨을 확인해준다. 둘째, 0.3V 근처에서 큰 피크가 발생되는데 이는 생성된 수소 이온이 Pd 촉매 내부로 흡착되면서 발생하는 것으로 위의 사실들은 Pd 촉매가 제대로 작동하고 있음을 보여주는 증거들이다.

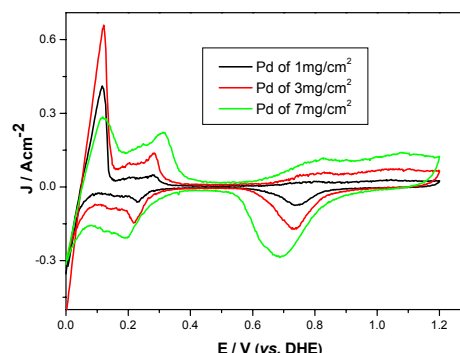


그림 2. 서로다른 Pd 촉매량에 따른 순환전압 전류 실험 결과

### 3.2 Pd 촉매량에 의한 연료전지 성능

그림 3은 연료극에 코팅된 Pd 촉매량의 정도에 따른 연료전지 성능을 측정하여 그 결과를 보여주는 그림이다 (셀 분극 커브). 측정 결과, 촉매량이 적은 1mg/cm<sup>2</sup> 샘플에서 셀 성능은 최소였고, 7mg/cm<sup>2</sup> 샘플의 셀 성능은 중간이었으며 3mg/cm<sup>2</sup> 샘플의 셀 성능은 최대였다. 이는 7mg/cm<sup>2</sup> 샘플의 높은 활성 표면적 결과 때문에 그 샘플의 셀 성능이 최고 일 것이라고 생각했던 초기 예상을 빗나가는 것이다. 이러한 역전된 현상은 연료극으로 개미산이 공급되는 동안 발생하는 확산 손실에 의한 물질전달 한계 때문인 것으로 예상된다. 이러한 예상은 고 전류 밀도 지역의 전압의 갑작스런 무너짐에 의해 입증된다. 그

림 3에 의해  $3\text{mg}/\text{cm}^2$  샘플에서 얻은 최대 전류 밀도는  $314\text{ mA}/\text{cm}^2$ 이다. 그림 3의 결과를 바탕으로 그림 4는 코팅된 Pd 촉매량의 정도에 따른 연료전지 전력밀도를 측정된 결과이다. 그림 3과 마찬가지로  $3\text{mg}/\text{cm}^2$  샘플에서 전력밀도의 최대 값을 얻을 수 있었다 ( $74\text{ mW}/\text{cm}^2$ ).

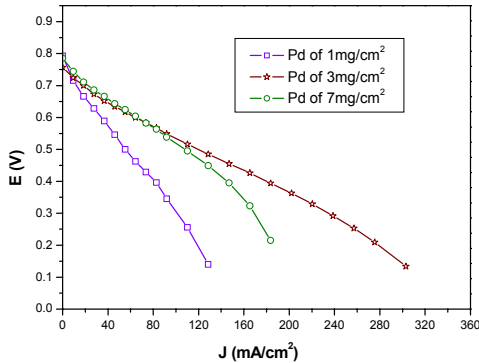


그림 3. 연료극에 코팅된 Pd 촉매량의 정도에 따른 셀 분극 커브

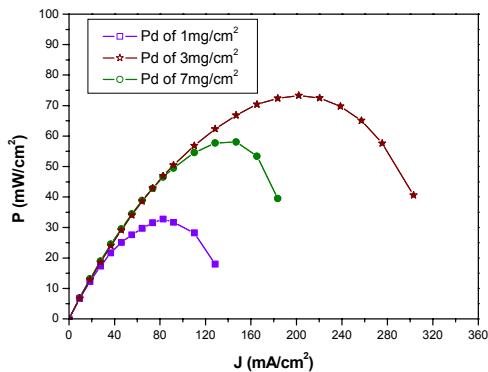


그림 4. 코팅된 Pd 촉매량의 정도에 따른 연료 전지 전력밀도를 측정된 결과

### 3.3 개미산 흐름량에 의한 연료전지 성능 변화

그림 2-4로부터 얻은 결과를 바탕으로, 확산 손실에 의한 물질 전달 한계가 셀 성능과 Pd 촉매의 두께사이의 역전된 결과를 발생시키는 주 이유인 것 같다. 이러한 모델을 입증하기 위해 3 및  $7\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 Pd 촉매량에 대해, 셀 성능에 대한 개미산 흐름량의 영향력이 평가되었고 그 결과를 그림 5와 6에 표현했다. 셀 분극 커브는 5, 10 및  $12\text{ml}/\text{min}$ .의 개미산 흐름량 조건으로부터 얻어졌다. 이용된 Pd 촉매량은 1, 3 및  $7\text{ mg}/\text{cm}^2$ 인데 그 중 3 및  $7\text{mg}/\text{cm}^2$  샘플이 주로 이용되었다. 개미산 농도로는  $15\text{M}$ 짜리가 이용되었는데 이는  $15\text{M}$  정도의 고농도가 연료전지용 제품들의 상용화를 위해 적절하기 때문이다.

평가 결과,  $7\text{mg}/\text{cm}^2$  샘플에서 개미산 흐름량을  $5\text{ml}/\text{min}$ .으로부터  $10\text{ml}/\text{min}$ .으로 증가시키면 따라, 고 전류밀도 영역에서 발생되었던 전압 붕괴현상이 상당부분 완화되었다. 이는 확산 손실에 의한 물질전달 제한 현상이 개선되었음을 의미한다.  $7\text{mg}/\text{cm}^2$  샘플과 달리  $3\text{mg}/\text{cm}^2$  샘플에서

는 개미산 흐름량을 증가시켜도 고 전류밀도 영역에서의 전압 붕괴 현상이 발생되지 않았는데 이는 셀 성능에 대한 개미산 흐름량의 영향이 크지 않음을 뜻한다.

Pd 촉매량과 개미산 흐름량이 연료전지 성능에 어떻게 영향을 미치는지에 대한 보다 심화된 연구를 위해 각각의 Pd 촉매량과 개미산 흐름량 조건에서  $129\text{mA}/\text{cm}^2$ 하의 일정한 전류밀도에서 전압을 측정하여 그 결과를 그림 7에 나타내었다. Pd 촉매량이  $3\text{mg}/\text{cm}^2$  이었을 때, 개미산 흐름량을 증가시켜도  $129\text{mA}/\text{cm}^2$ 하의 일정한 전류밀도에서 전압 변화가 크지 않았다 ( $5\text{ml}/\text{min}$ .의 흐름량에서 그 값은  $0.485\text{V}$  이고  $10\text{ml}/\text{min}$ .의 흐름량에서 그 값은  $0.499\text{V}$  였다). 반면에 Pd 촉매량이  $7\text{mg}/\text{cm}^2$  이었을 때, 개미산 흐름량의 증가에 의해  $129\text{mA}/\text{cm}^2$ 하의 일정한 전류밀도에서 전압이 크게 상승하였다( $5\text{ml}/\text{min}$ .의 흐름량에서 그 값은  $0.449\text{V}$  이고  $10\text{ml}/\text{min}$ .의 흐름량에서 그 값은  $0.537\text{V}$  였다). 그림 5-6의 결과로부터 이러한 결과의 차이는 개미산이 연료전지 셀의 연료극을 통과하는 동안 발생하는 개미산 농도 감소율(depletion rate)의 정도차 때문임을 알 수 있었다.

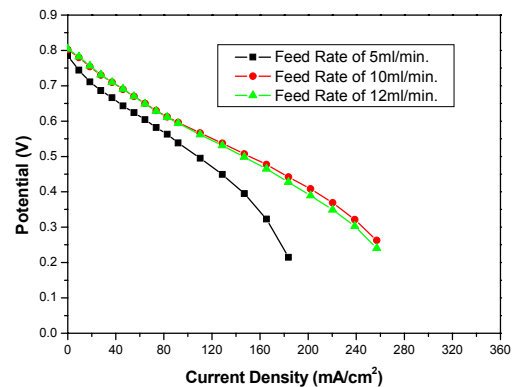


그림 5. Pd 촉매량이  $7\text{mg}/\text{cm}^2$  일때, 개미산 흐름량의 정도에 따른 셀 분극 커브

개미산 흐름량이  $5\text{ml}/\text{min}$ .으로 낮을 때, 개미산의 농도 감소율은 Pd 촉매층의 두께와 비례한다. 따라서, Pd 촉매의 두께가 증가하면서 개미산 농도가 급하게 감소되고 이로 인해 수소이온과 전자를 생산하는 주 촉매 반응은 활성이 쉽게 저하된다. 이 경우,  $3\text{mg}/\text{cm}^2$  샘플에서  $129\text{mA}/\text{cm}^2$ 하의 일정전류밀도는  $0.485\text{V}$  이고  $7\text{mg}/\text{cm}^2$  샘플에서  $129\text{mA}/\text{cm}^2$ 하의 일정전류밀도는  $0.449\text{V}$  였다. 즉,  $3\text{mg}/\text{cm}^2$  샘플의 연료전지 성능이 더 우수하였다. 하지만, 개미산 흐름량이  $10\text{ml}/\text{min}$ .이상으로 증가하면 그것의 높은 플럭스 때문에 개미산의 농도 감소율은 촉매층의 두께와 상관없이 줄어든다. 그 대신, 전기화학적 활성 표면적에 의한 촉매반응이 더 중요한 역할을 하게 된다. 전기화학적 활성 표면적 측면에서,  $7\text{mg}/\text{cm}^2$  샘플이  $3\text{mg}/\text{cm}^2$  샘플보다 표면적이 더 크므로,  $7\text{mg}/\text{cm}^2$  샘플의 연료전지 성능이  $3\text{mg}/\text{cm}^2$  샘플의 그것보다 더 우수하다. 이경 때,  $3\text{mg}/\text{cm}^2$  샘플에서 측정된  $129\text{mA}/\text{cm}^2$ 하의 일정전류밀도는  $0.499\text{V}$  이고  $7\text{mg}/\text{cm}^2$  샘플에서 측

정한 129mA/cm<sup>2</sup>하의 일정전류밀도에서 전압은 0.537V이었다.

개미산의 흐름량을 10ml/min.에서 12ml/min.로 더욱 증가시킬 경우, 7mg/cm<sup>2</sup> 샘플의 129mA/cm<sup>2</sup>하의 일정전류밀도는 3mg/cm<sup>2</sup> 샘플의 129mA/cm<sup>2</sup>하의 일정전류밀도보다 더 높았다 (7mg/cm<sup>2</sup> 샘플에서의 그 값은 0.531V이었고 3mg/cm<sup>2</sup> 샘플에서의 그 값은 0.481V이었다). 이 경우 두 촉매량 간 그 값에서의 차이가 크지는 않았다. 이 경우 (개미산의 흐름량이 12ml/min.로 증가하는 경우), 개미산의 플럭스가 너무 커서, 개미산 흐름이 촉매층과 접촉되지 못하게 되고 그로 인해 수소이온과 전자의 생성을 위한 촉매 반응이 덜 촉진되기 때문으로 믿어진다.

개미산의 흐름량을 15ml/min.로 더욱 증가시킬 경우, 개미산 흐름이 촉매층과 거의 접촉하지 않는 것 같다. 이로 인해, 개회로 전압 (OCV) 이 빠른 속도로 떨어지고 결국 연료전지 작동이 되지 않았다.

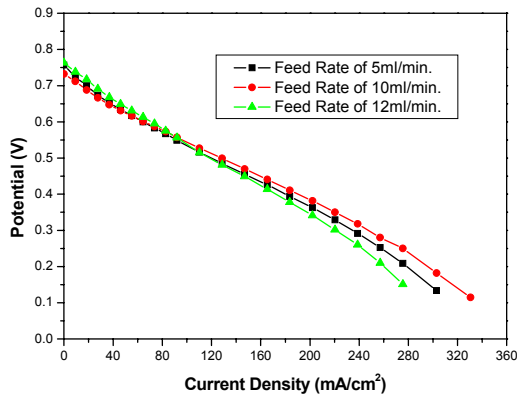


그림 6. Pd 촉매량이 3mg/cm<sup>2</sup> 일때, 개미산 흐름량의 정도에 따른 셀 분극 커브

#### 4. 결론

직접 개미산 연료전지의 성능 및 구조적 분석이 전기적 스프레이법을 이용하여 제작된 전극과 함께 수행되었다. 전기적 스프레이 법이 본 논문을 위해 사용되었는데 이는 이 방법이 촉매 뭉침 현상을 개선하고, 접착력을 강화 시키기 때문이다. 향상된 직접 개미산 연료전지의 성능을 얻기 위해, Pd 촉매가 연료극을 위한 촉매로서 선택되었고, Pd 촉매의 량과 개미산 흐름량이 연료전지 성능에 어떤 영향을 미치는 지가 평가되었다.

평가 결과, 개미산 흐름량이 5ml/min.으로 낮을 때, 3mg/cm<sup>2</sup>의 Pd 촉매량에서 129mA/cm<sup>2</sup>하의 일정전류밀도에서 전압 및 전력밀도가 더 높은 값을 나타냈는데, 이는 개미산의 농도 저하율이 촉매층 두께와 비례하기 때문에 발생하는 확산 손실 때문이다. 하지만, 개미산 흐름량이 10ml/min.이상으로 증가 할 때는 그 관계는 반대가 된다. 그 이유는 Pd 촉매량 증가에 따른 활성 촉매 면적이 증가하여 수소이온과 전자를 생성하는 촉매반응이 활성화 되기 때문이다.

위의 평가 결과들을 바탕으로, 전기적스프레

이 방법에 의해 제작된 직접 개미산 연료전지 시스템에서 Pd 촉매량이 3에서 7mg/cm<sup>2</sup> 사이로 코팅될 때, 연료전지 성능에 영향을 미치는 인자로서 Pd 촉매 코팅량 및 개미산 흐름량이 고려되어야 함을 알 수 있었다.

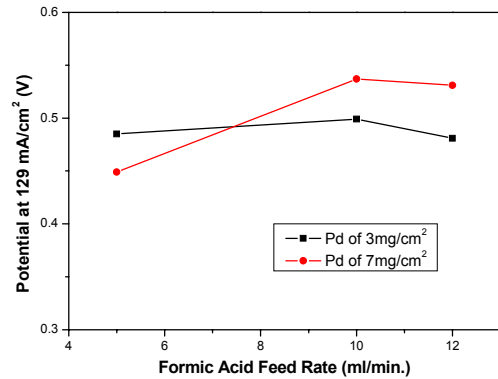


그림 7. Pd 촉매량과 개미산 흐름량 조건에서 129mA/cm<sup>2</sup>하의 일정한 전류밀도에서 전압

#### References

- [1] Zhu, Y, Ha, S, Masel, R.I., 2004, "High Power Density Direct Formic Acid Fuel Cells" J. of Power Sources, Vol. 130, pp. 8-14.
- [2] Rice, C., Masel R.I., Waszczuk, P., Wiekowski, A., Barnard T., 2002, "Direct Formic Acid Fuel Cells" J. of Power Sources, Vol. 111, pp. 83-89.
- [3] Zimenez, S, Soler, J., Valenzuela, R.X., Daza, L, 2005, "Assessment of the performance of a PEMFC in the presence of CO" J. of Power Sources, Vol. 151, pp. 69-73.
- [4] Zhu, Y, Kahn, A., Masel, R.I., 2005, "The Behavior of Palladium Catalysts in Direct Formic Acid Fuel Cells" J. of Power Sources, Vol. 139, pp. 15-20.