

## 정전분무법을 이용한 직접개미산 연료전지 전극촉매의 효율적인 분산

권병완 · 김진수\* · 권용재† · 한종희\*\*

경희대학교 환경응용화학대학

†인하공업전문대학교 화공환경과

\*\*한국과학기술연구원 연료전지센터

(2008년 8월 18일 접수 ; 2008년 11월 4일 채택)

## Effective Dispersion of Electrode Catalysts for Direct Formic Acid Fuel Cells by Electrospray Method

Byeongwan Kwon, Jinsoo Kim\*, Yongchai Kwon†, and Jonghee Han\*\*

College of Environment & Applied Chemistry, Kyung Hee University, Gyeonggi-do 446-701, Korea

†Department of Chemical and Environmental Technology, Inha Technical College, Incheon 402-752, Korea

\*\*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received August 18, 2008 : Accepted November 4, 2008)

### 초 록

직접개미산 연료전지의 전극 촉매로 사용되는 귀금속 백금-루테튬 촉매를 정전분무법을 이용하여 효율적으로 분산하여 보았다. 전극에 도포된 촉매 양은 분사 시간에 따라 증가하였으나, 분사시간이 80분을 넘는 경우 촉매 응집으로 인하여 연료전지 성능은 감소하는 경향을 보였다. 상용 핸드스프레 이로 전극 촉매를 3.0 mg/cm<sup>2</sup> 분산한 경우 얻은 최대 출력밀도 74 mW/cm<sup>2</sup>와 비교하여 정전분무법은 적은 양인 1.85 mg/cm<sup>2</sup>의 촉매를 분산하고도 72 mW/cm<sup>2</sup>의 최대 출력밀도를 얻을 수 있었다.

**Abstract :** Effective dispersion of noble metal Pt-Ru catalysts was conducted for the application of direct formic acid fuel cell(DFAFC) electrodes by electrospray method. The amount of catalysts deposited on the electrodes increased with increasing deposition time. However, the performance of cell test decreased with the deposition time after 80 min. because of agglomeration of catalysts. With the conventional hand-spray method, the density of the anode catalysts deposited was 3.0 mg/cm<sup>2</sup> and the maximum power density of the MEA was 74 mW/cm<sup>2</sup>. On the other hand, the MEA prepared by the electrospray method, showed a similar power density of 72 mW/cm<sup>2</sup>. However, the density of the anode catalysts deposited was much lower than the case of the hand-spray and the density the anode catalysts in this case was 1.85 mg/cm<sup>2</sup>.

**Keywords :** Direct formic acid fuel cell, Electrospray, Pt-Ru, Anode.

### 1. 서 론

최근 휴대용 전자기기의 발달로 소형의 고출력 전

원의 수요가 급증함에 따라 2차 전지와 이를 대체할 수 있는 환경친화적 고효율 연료전지에 관한 연구가 전 세계적으로 진행되고 있다. 여러 가지 연료전지 중에서 2차 전지를 대체할 목적으로 개발되고 있는 연료전지는 직접 메탄올 연료전지(Direct methanol fuel

\*E-mail: jkim21@khu.ac.kr

cell; DMFC), 초소형 개질기가 부착된 고분자 전해질 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell; PEMFC) 등이 있다. 이중 직접 메탄올 연료전지는 에너지 밀도가 높은 액체 연료인 메탄올을 직접 연료전지에 주입하여 연료극에서 직접 산화 반응을 일으켜 구동되는 연료전지로 개질기가 필요 없고 시스템이 간단하여 소형화가 가능하다는 장점이 있다.<sup>1-3)</sup> 그러나 연료인 메탄올이 전해질을 투과하여 공기극 측으로 이동하는 cross-over 현상이 일어나 연료전지의 성능과 수명을 저하시키는 기술적 문제점을 안고 있고, 또한 연료인 메탄올이 인체에 유해한 물질이기 때문에 개발 후에도 사용 규제 강화 등의 문제점이 예상된다.<sup>1,4)</sup> 따라서 최근에는 formic acid, ethylen glycol, dimethyl ether 등 메탄올의 단점을 극복할 수 있는 연료를 직접 산화 연료전지에 응용하려는 연구가 시작되고 있다. 이중 개미산(formic acid)을 이용한 연료전지는 높은 평형 전위와 낮은 연료 cross-over, 인체에 대한 무해성, 높은 반응성 등의 장점으로 인하여 큰 관심을 받고 있다.<sup>5-8)</sup>

개미산과 메탄올과 같은 액체 연료를 직접 사용하는 연료전지에서는 고가의 귀금속을 전극 촉매로 사용한다. 현재 전극 촉매를 분산시키는 방법으로는 상용 핸드스프레이가 많이 사용되고 있다. 하지만 상용 스프레이의 경우 압축된 공기를 이용하여 촉매 잉크를 분산시키기 때문에 분무된 액적의 크기가 크고 대기중으로 손실되는 촉매의 양이 적지 않다. 본 연구에서는 이러한 점들을 보완하고자 고전압(high voltage)을 이용한 정전분무법(electrospray method)을 이용하여 촉매 입자를 분산시키고자 한다. 정전분무법을 이용하여 분무된 액적은 고전압으로 인하여 액적의 크기가 일반 상용 스프레이와 비교하여 훨씬 작을 뿐만 아니라 분무된 액적이 같은 전하를 띄게 되어 분무된 액적끼리 서로 반발하면서 분무되기 때문에 액적끼리의 응집이 없이 균일하게 분산시킬 수 있다는 장점이 있다.<sup>8)</sup> 일반적으로 촉매 잉크를 전극인 카본에 분무하는 경우 액적의 크기가 크면 액적 안에 들어 있는 촉매입자가 많기 때문에 증발하면서 서로 응집하게 된다. 따라서 분무시 액적의 크기를 줄일수록 훨씬 효율적으로 촉매를 분산할 수 있을뿐더러 손실되는 촉매 양을 줄여 높은 경제성을 기대할 수 있다.

## 2. 실험

### 2.1. 정전분무장치

정전분무법은 순수하게 전기력 만에 의해 액체를 작은 액적으로 분산시키는 분무시스템을 말한다.<sup>9)</sup> 정전분무 장치는 고전압 공급기(high voltage supply),

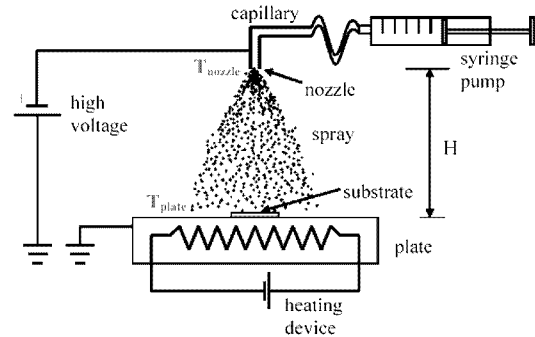


Fig. 1. Schematic diagram of electro-spray apparatus.

유량 공급기, 금속모세관, hot plate, 접지판(ground plate) 등으로 구성되어 있다. Fig. 1은 정전분무 장치의 모식도를 나타낸다. 금속모세관은 내경이 0.20 mm 인 니들을 노즐로 사용하였으며, 금속모세관과 접지판 사이의 거리는 5 cm로 고정하였고 촉매 잉크의 유량은 실린지 펌프를 이용하여 조절하였다. 인가되는 고전압은 고전압 공급기를 통하여 8-10 kV의 범위에서 조절하여 사용하였으며, 접지판은 hot plate 위에 설치하여 촉매 분사시 지지체의 온도를 80°C로 조절하였다.

### 2.2. 전극 및 전해질-전극 어셈블리(MEA) 제작

본 실험에서 캐소드에는 상용 백금촉매(Pt black, HISPEC™ 1000, Johnson-Matthey)를 사용하였고, 애노드에는 상용 백금-루테튬 촉매(Pt-Ru black, HISPEC™ 6000, Johnson-Matthey)를 사용하였다. 촉매층의 지지체는 테프론으로 처리된 3 cm × 3 cm 면적의 탄소종이(Toray, TGPH-060, 20-40 wt% PTFE)를 사용하였고, 촉매층을 형성하기에 앞서 탄소분말(Carbot, Vulcan XC-72R)과 테프론 에멀전 그리고 글리세롤을 혼합한 슬러리를 스크린프린팅법으로 탄소종이에 1-2 mg/cm<sup>2</sup> 도포하여 얇은 기체 확산층을 형성시켰다. 백금과 백금-루테튬의 촉매분말은 초순수, 이소프로필알콜, 1-프로판올, 5% 나피온 이오노머 등의 혼합액에 넣어 초음파 교반기를 사용하여 분산시켜 촉매 잉크로 만든 후, 탄소종이 형성된 탄소종이에 촉매를 분산시켜 촉매층을 형성하였다. 도포된 촉매량은 도포 전후의 지지체 무게를 측정하여 계산하였다. 모든 실험에서 캐소드에는 상용 핸드스프레이를 이용하여 백금촉매를 3.0 mg/cm<sup>2</sup> 분산한 반면, 애노드 촉매는 2.1절에서 소개한 정전분무장치를 사용하여 분무 조건을 변화시켜가며 분산하였고, 비교를 위하여 상용 핸드스프레이로도 분산하였다. 제작된 캐소드와 애노드 전극을 나피온 115(Du Pont) 전해질막의 양 끝에 두고 열압축법

을 이용하여 140°C에서 250 kg/cm<sup>2</sup> 힘으로 5분간 고온압착시켜 MEA를 제작하였다.

2.3. 분석

제조된 촉매잉크의 분산 안정성을 살펴보기 위하여 시간에 따른 입자크기분포를 제타싸이저(PHOTAL ELS8000, Otsuka Electronics, Japan)를 이용하여 측정하였다. 전극의 미세구조와 전극 촉매의 분포 등을 확인하기 위하여 EDX가 장착된 FE-SEM (Model Leo-Supra 55, Carl Zeiss STM, Germany)을 사용하였다.

제조된 MEA는 활성 면적은 10.89 cm<sup>2</sup>인 단위셀 성능 실험 장치에 연결하여 성능 실험을 수행하였다. 직접개미산 연료전지는 60°C에서 운전하였으며, 6-12 M의 개미산 수용액을 5 cc/min의 유속으로 애노드에 공급하였고, 캐소드에는 산화제인 산소를 250 cc/min의 유량으로 흘려주었다. 전극의 polarization 측정을 위하여 electronic loader를 이용하여 단위전지의 전압과 전류를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 정전분무시 분무 시간에 따른 영향

직접개미산 연료전지의 애노드 촉매로 사용한 백금-루테튬(Pt-Ru) 촉매 잉크의 정전분무시 촉매잉크 주입속도를 2.0 ml/h, 인가전압을 8 kV로 고정한 상태에서 촉매의 분사 시간을 60분, 90분, 120분으로 변화시켜가며 애노드 전극을 제조해 보았다. 백금-루테튬 촉매의 분사시간이 60분에서 90분, 120분으로 증가할수록 도포된 촉매의 양은 1.40 mg/cm<sup>2</sup>에서 1.97 mg/cm<sup>2</sup>, 2.34 mg/cm<sup>2</sup>로 증가하였다. 이렇게 제조된 애노드를 이용하여 MEA를 제조한 후 단위전지 성능을 측정해

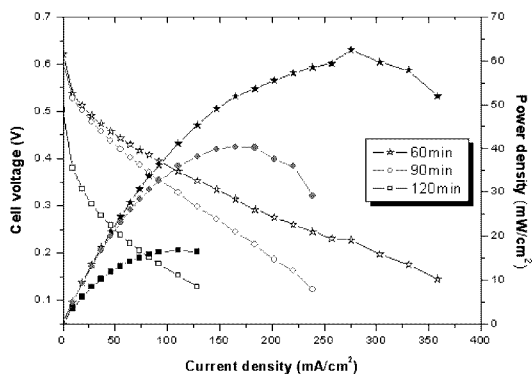


Fig. 2. Polarization curves for the MEA with anode prepared by electro spray method using different deposition time. The cell test was conducted with 6 M formic acid at 60°C.

보았다. Fig. 2는 60°C에서 6 M 개미산으로 측정된 셀 성능을 나타낸 것이다. 일반적으로 전극 촉매의 양이 증가할수록 셀 성능이 향상되는 것이 일반적이거나 본 실험에서는 분사시간이 60분에서 90분, 120분으로 증가할수록 도포된 촉매의 양은 증가되었으나 셀 성능은 감소하는 결과를 나타내었다. 즉, 촉매량이 1.40 mg/cm<sup>2</sup> 일때 최대출력이 62 mW/cm<sup>2</sup>로 가장 좋았던 반면, 촉매량이 1.97 mg/cm<sup>2</sup>, 2.34 mg/cm<sup>2</sup>로 증가할수록 최대출력은 각각 40 mW/cm<sup>2</sup>, 17 mW/cm<sup>2</sup>으로 크게 감소하였다. 또한, 개방회로전압(OCV)도 0.621 V에서 0.604 V, 0.503 V로 감소하였다.

일반적으로 상용 핸드스프레이를 사용한 촉매 분산은 고압의 압축공기를 사용하기 때문에 짧은 시간에 많은 촉매잉크를 분산할 수 있으나, 정전분무법은 고전압만을 이용하여 매우 작은 액적으로 촉매잉크를 분산하기 때문에 상대적으로 분무 시간이 오래 걸린다. 제조된 촉매 잉크의 시간에 따른 분산안정성을 살펴보기 위하여 초음파 배스에서 5분간 초음파 분산시킨 후, 얼음 중탕 하에서 초음파 균질기(ultrasonic

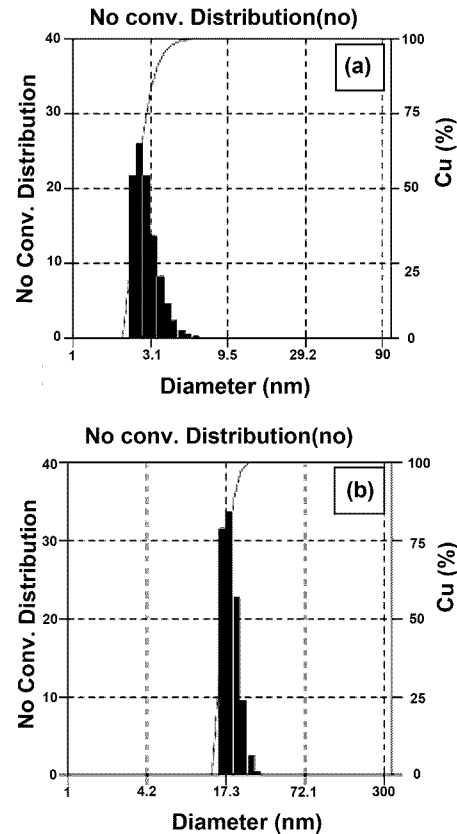


Fig. 3. Particle size distribution of catalyst ink with time: (a) initial value and (b) after 100 min.

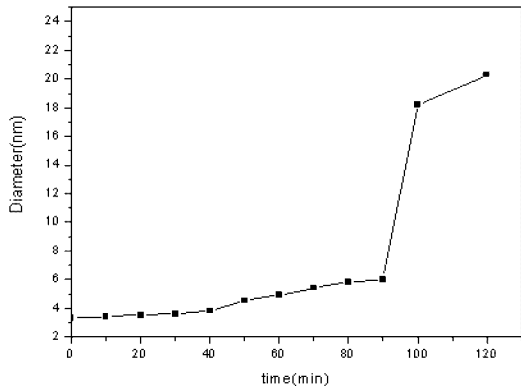


Fig. 4. Average particle size of catalyst ink as a function of time.

homogenizer)를 이용하여 다시 1분간 분산시킨 후 증류수로 희석하여 1% 농도로 제조한 후 입자 크기 변화를 측정하여 보았다. Fig. 3은 제타사이즈로 분석한 촉매잉크의 입자 크기 분포(particle size distribution)를 나타낸 그림인데, Fig. 3(a)는 초기 10분 후 분포이고, Fig. 3(b)는 100분 후 분포이다. 초기의 촉매 잉크는 매우 고른 분산을 나타내며 평균 입자 크기가 3.9 nm이다. 반면, 100분 후 살펴본 촉매 잉크의 평균 입자 크기는 입자 크기가 4배 이상 증가한 18.2 nm를 나타내고 있다. Fig. 4는 Fig. 2의 실험 결과의 원인을 규명하고자 시간에 따른 촉매 입자 크기 변화를 측정할 결과이다. 처음 초음파 분산을 시킨 후에 매 10분 간격으로 촉매 입자 크기를 측정할 결과, 80분까지는 3.5에서 6 nm 정도의 평균입자 크기를 보이다가 90분이 지나면서 입자간의 응집이 심화되어 18 nm 이상의 평균 입도를 보이는 것을 알 수 있었다. 이를 통해 촉매의 분산 시간의 증가에 따른 성능 저하의 원인을 유추할 수 있는데, 시간에 따라 단위면적당 도포된 촉매 양은 증가했지만 80분 이후에는 입자간의 응집이 일어나서 촉매의 반응 표면적을 감소시켜 산화-환원이 일어나는 활성면적의 감소를 초래하여 성능 저하가 일어난다는 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 5는 분사 시간에 따른 촉매층의 미세구조를 나타내는 FE-SEM 사진이다. 분사시간이 60분에서 90분, 120분으로 증가함에 따라 입자간의 응집이 일어남을 입자 크기 분포를 통해 확인할 수 있었으나 응집된 입자 크기도 매우 작기 때문에 FE-SEM 사진을 통해 비교할 수는 없었다.

3.2. 정전분무법과 상용 핸드스프레이로 제작된 애노드 비교

애노드 제작시 최적 정전분무 조건인 공급 유량

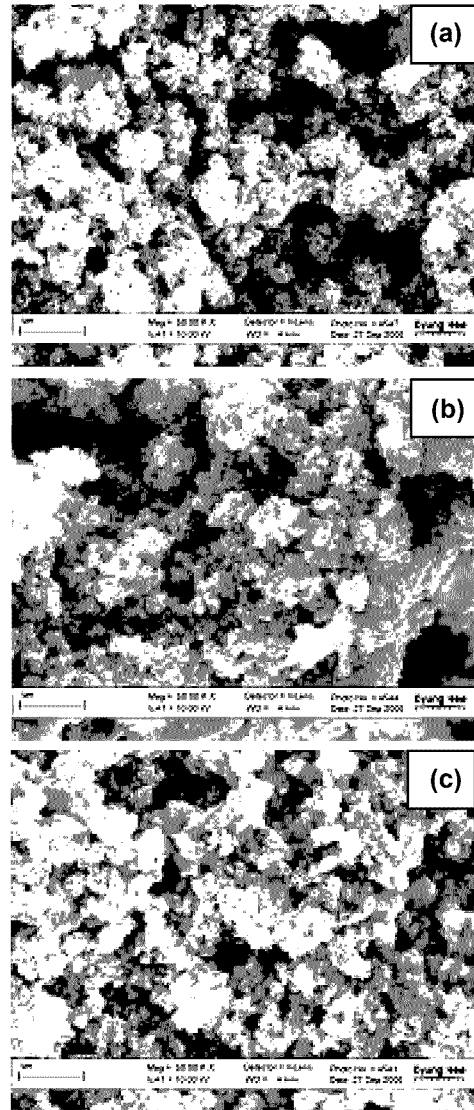


Fig. 5. FE-SEM images of anode prepared by electro spray method using different deposition time: (a) 60 min, (b) 90 min, and (c) 120 min.

5.0 ml/h, 인가전압 10 kV, 분사시간 60분 일 때, 백금-루테튬(Pt-Ru) 촉매가 1.85 mg/cm<sup>2</sup> 도포된 애노드를 얻을 수 있었으며 이를 이용하여 MEA를 제작하였다. 상용 핸드스프레이와의 비교를 위하여 핸드스프레이를 이용하여 백금-루테튬(Pt-Ru) 촉매가 3.0 mg/cm<sup>2</sup>가 도포된 애노드를 제작하고 이를 이용하여 MEA를 제작하여, 다양한 농도의 개미산을 이용하여 단위전지 성능을 평가 비교하였다.

Fig. 6 (a)와(b)는 각각 정전분무법과 상용 핸드스프

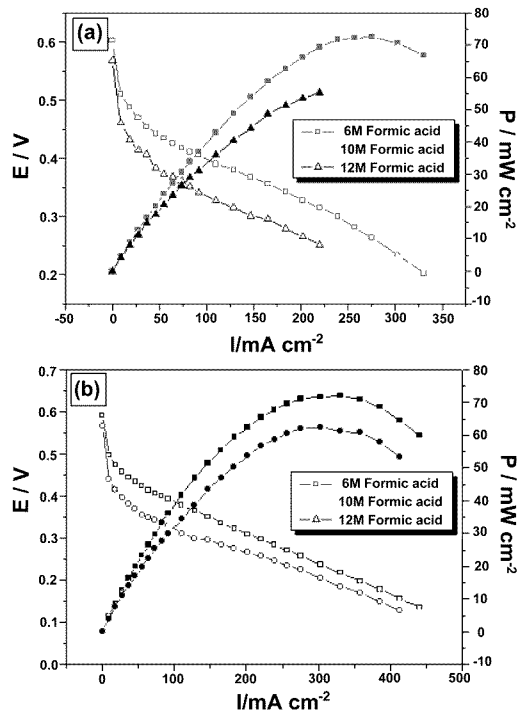


Fig. 6. Polarization curves for the MEA with anode prepared by electro spray method (a) and conventional air-spray method (b).

레이로 전극촉매를 분산하고 제작한 MEA의 전기 성능결과를 나타낸다. 개방회로전압(OCV)은 정전 분무법의 경우는 6M에서 0.594 V의 값을 가졌고 상용 스프레이의 경우는 6M에서 0.604 V의 값을 가졌으며 농도가 증가함에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 농도가 증가할수록 연료의 cross-over가 일어나서 개방회로전압이 감소하기 때문이다. 최대 출력 밀도의 경우에 있어서는 정전분무법을 이용하여 제조된 단위전지의 경우에 6 M에서 최대 출력 72  $\text{mW/cm}^2$ 을 보였고, 상용 핸드스프레이를 이용하여 전극 촉매를 분산한 단위전지의 경우는 6M에서 최대 출력 74  $\text{mW/cm}^2$ 을 보였다. 도포된 백금-루테튬 촉매 양은 정전분무법과 상용 핸드스프레이를 사용한 경우 각각 1.85  $\text{mg/cm}^2$  및 3.0  $\text{mg/cm}^2$ 로 큰 차이를 보이니 제작된 단위전지의 성능은 비슷함을 알 수 있다. 이것은 전극 촉매의 경우 도포된 양도 중요하지만 고르게 분산하는 것이 매우 중요함을 나타낸다.

Fig. 7은 정전분무법과 상용 핸드스프레이로 제조된 애노드의 SEM SE(secondary electron) 이미지와 백금(Pt) 및 루테튬(Ru)의 EDX dot-mapping 이미지를 나타낸 것이다. SEM의 SE 이미지로는 백금-루테튬(Pt-Ru) 촉매입자의 분산 및 존재가 확인되지 않았다. 그

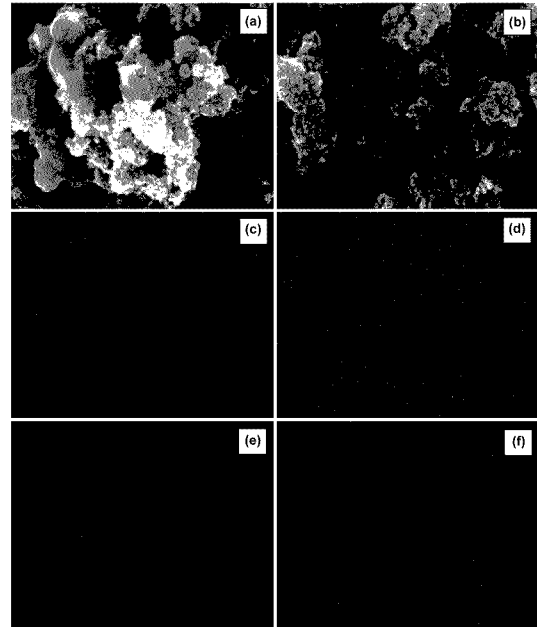


Fig. 7. SEM SE images (a, b) and EDX dot mappings of Pt(c, d) and Ru (e, f) of the anode prepared by electro spray method (a, c, e) and conventional air-spray method (b, d, f).

러나 EDX dot mapping 이미지에서 흰점이 나타내는 분포는 각각 백금과 루테튬의 분포를 나타내며, 두 경우 모두 백금과 루테튬이 고르게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다.

위의 결과를 종합하면 정전분무법은 백금-루테튬과 같은 귀금속 촉매의 효율적 분산에 효과적이며 정전분무 조건을 최적화 시키면 적은 촉매량으로도 균일한 분산을 유도하여 연료전지 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다. 또한, 대면적 코팅과 코팅 시간 단축 등은 다중 노즐 사용을 통하여 해결할 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 정전분무법을 이용하여 직접개미산 연료전지의 애노드 촉매인 백금-루테튬 촉매 분말을 효율적으로 분산시키고자 하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 정전분무법을 이용하여 백금-루테튬 촉매 잉크를 분산하는 경우, 분사시간이 60분에서 120분으로 증가할수록 도포된 촉매의 양은 1.40  $\text{mg/cm}^2$ 에서 2.34  $\text{mg/cm}^2$ 로 증가하였으나 최대 출력은 62  $\text{mW/cm}^2$ 에서 17  $\text{mW/cm}^2$ 로 감소하였다.

(2) 촉매 잉크는 제조 후 80분까지는 3.5에서 6 nm

정도의 평균입자 크기를 보이나, 90분이 지나면 입자 간의 응집이 심화되어 18 nm 이상의 평균 입도를 보였다. 따라서, 효율적인 촉매 분산을 위한 최적의 촉매 잉크 분사 시간은 60분 정도이다.

(3) 최적의 정전분무 조건에서 애노드 촉매를 1.85 mg/cm<sup>2</sup> 도포하고 제조한 단위전지와 상용 핸드 스프레이를 사용하여 애노드 촉매를 3.0 mg/cm<sup>2</sup> 도포하고 제조한 단위전지의 성능을 비교한 결과 최대 출력은 각각 72 mW/cm<sup>2</sup>과 74 mW/cm<sup>2</sup>로 유사한 결과를 얻었다. 이는 정전분무법을 이용할 경우 효율적인 분산으로 인하여 촉매 양을 줄이면서도 연료전지 성능을 향상시킬 수 있음을 보인다.

### 참 고 문 헌

1. M. Baldauf and W. Preidel, 'Status of the Development of a Direct Methanol Fuel Cell' J. Power Sources, 84, 161 (1999).
2. H. Dohle, J. Divisei, and R. Jung, 'Process Engineering of the Direct Methanol Fuel Cell' J. Power Sources, 86, 469 (2000).
3. W. C. Choi, J. D. Kim, and S. I. Woo, 'Modification of Proton Conducting Membrane for rEducing Methanol Crossover in a Direct-methanol Fuel Cell' J. Power Sources, 96, 411 (2001).
4. M. S. Hyun, S.-K. Kim, S. Lim, B. Lee, D. Peck, and D. Jung, 'Investigation of Factors Influencing Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cell' J. Korean Electrochem. Soc., 11, 6 (2008).
5. S. Ha, C.A. Rice, R.I. Masel, and A. Wieckowski, 'Methanol Conditioning for Improved Performance of Formic Acid Fuel Cells' J. Power Sources, 112, 655 (2002).
6. S. Ha, B. Adams, and R.I. Masel, 'A Miniature Air Breathing Direct Formic Fuel Cell' J. Power Sources, 128, 119 (2004).
7. Y. Zhu, S.Y. Ha, and R.I. Masel, 'High Power Density Direct Formic Acid Fuel Cells' J. Power Sources, 130, 8 (2004).
8. Y. Zhu, Z. Khan, and R.I. Masel, 'The Behavior of Palladium Catalysts in Direct Formic Acid Fuel Cells' J. Power Sources, 139, 15 (2005).
9. R. Benitez, J. Soler, and L. Daza, 'Novel Method for Preparation of PEMFC Electrodes by the Electrospray Technique' J. Power Sources, 151, 108 (2005).