

## Bismuth를 이용한 다층구조의 개미산 연료전지 연료전극 개발

권영국\* · 엄성현\*\*\* · 이재영\*†

\*광주과학기술원 환경공학과 Ertl 전기화학-촉매연구실  
500-712 광주광역시 북구 첨단과기로 261  
\*\*인하대학교 화학공학과  
402-751 인천광역시 남구 용현동 253  
(2008년 4월 2일 접수, 2008년 5월 6일 채택)

## Development of a Formic Acid Fuel Cell Anode by Multi-layered Bismuth Modification

Youngkook Kwon\*, Sunghyun Uhm\*\*\* and Jaeyoung Lee\*†

\*Electrochemical Reaction and Technology Laboratory (ERTL), Department of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), Gwangju 500-712, Korea  
\*\*Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea  
(Received 2 April 2008; accepted 6 May 2008)

### 요 약

본 연구에서는 개미산 연료전지의 연료극에서 Pt 촉매의 안정성과 활성을 높이기 위해 Bi를 UPD법을 이용하여 Pt 촉매 위에 증착시켰다. 증착된 Bi의 활용도를 높이기 위해 다층 전극구조를 적용하였으며, 전자탐침미세분석(EPMA) 결과에서 Bi가 장기성능 실험동안 촉매층에 안정적으로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 연료전지 성능실험에서는 Pt black 촉매 위에 Bi를 UPD한 다층 구조의 전극이 PtRu black 촉매보다 전류밀도 150 mA/cm<sup>2</sup>에서 약 200 mV정도 높은 성능을 나타냈다. Pt black을 40% Pt/C로 대체했을 경우 역시 높은 성능과 장기 안정성을 보였다.

**Abstract** – The underpotential deposited Bi on Pt(Bi<sub>upd</sub>/Pt) anode for formic acid fuel cells (FAFCs) was developed using multi-layered preparation method for better electrocatalytic utilization of Pt. The electron probe microanalysis (EPMA) result indicated that Bi<sub>upd</sub> remains through the catalyst layer during stability test. In performance test, the multi-layered Bi<sub>upd</sub> on Pt black showed superior performance by approximately 200 mV at current density of 150 mA/cm<sup>2</sup> compared with PtRu black anode catalyst. Based on preparation condition of Bi<sub>upd</sub>/Pt black, carbon supported Bi<sub>upd</sub>/Pt/C electrode was prepared and it showed enhanced performance and stability.

Key words: Formic Acid Fuel Cell, Bismuth Modification, Multi-layered Anode, Long-Term Stability

### 1. 서 론

개미산, 포름알데히드, 메탄올, 에탄올과 같은 작은 유기화합물 (small organic molecules)은 직접액체연료전지(DLFC: direct liquid fuel cell)의 연료로 사용가능하다[1-4]. 특히, 개미산은 상온에서 액체로 존재하며 저농도 개미산의 경우 미국 식품의약청(FDA)의 식품첨가물로 등록되어 있을 정도로 인체에 유해하지 않다. 또한 메탄올과 비교해서 절반 정도의 에너지밀도를 나타내지만[5], 이론적인 기전력은 1.45 V로 메탄올의 1.18 V보다 높다. 고분자 전해질 막(Nafion)을 통과하는 연료의 양이 적어 고농도에서도 사용 가능하며, 산화반응 속도가 빨라서 높은 전류 밀도를 나타낸다[6, 7].

최근 개미산 연료전지(formic acid fuel cell)를 이용하여 휴대용,

마이크로 단위의 전력공급을 위한 시스템 개발이 진행되고 있다[7-14]. Masel 등의 연구에 따르면 Pd 촉매를 연료극 촉매로 사용하여 상온에서 250 mW/cm<sup>2</sup>가 넘는 놀라운 성능을 기록했다[8-12]. 하지만 연료의 산화반응에서 생성된 명확하지 않은 촉매의 피독 현상으로 단 몇 시간의 운전동안 급격한 성능의 저하를 나타내었으며, 10 mg/cm<sup>2</sup>가 넘는 많은 양의 귀금속 촉매를 사용하였다.

기존에 수행된 연구결과에서 Bi와 Pb를 이용하여 연료극 촉매인 Pt의 특성을 변화시켜 전극 준비방법과 성능면에서 개선된 결과를 얻을 수 있었다[5, 14]. 촉매성능 개선제(Modifier)의 전기화학적 특성을 이용한 전극의 제조는 전극뿐만 아니라 촉매의 개발 측면에서도 중요한 의미를 지닌다. 촉매의 성능을 개선하기 위해서는 정확한 전극표면반응의 조절이 필요하며, 이를 위해서는 평형전위보다 상대적으로 높은 전위에서 증착반응을 유도하는 Underpotential Deposition(UPD)법이 유용하다. UPD법은 전극준비 방법이 간단할 뿐 아니라 안정적이므로 이를 이용하여 성능이 개선된 Pt 연료극 촉

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jaeyoung@gist.ac.kr

‡ 이 논문은 인하대학교 정성택 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

매를 실제 연료전지시스템에 바로 적용 가능하다.

본 연구에서는 Pt촉매에 성능개선제를 UPD하여 개미산 연료전지에 적용 가능한 산화전극을 개발하였다. 성능 개선제로는 Bi를 선정하여 UPD법으로 Pt촉매 위에 증착하였으며, 증착된 Bi의 사용률을 높이기 위해 다층의(Multi-layer) 촉매전극 구조를 제조하였으며, 현재 액체연료전지에서 가장 많이 사용되고 있는 PtRu 촉매와 동일한 조건에서 성능을 비교평가하였다. 또한 촉매층에 증착된 Bi의 분포를 확인하기 위해 Electron Probe Microanalysis(EPMA)분석을 실시하였다.

## 2. 실험

Pt촉매의 성능개선제로 사용된 Bi는 연료산화층 위에  $2 \text{ mg/cm}^2$  Pt black 또는  $0.5 \text{ mg/cm}^2$  40% Pt/C(E-TEK)를 올린 후 기존 연구에서 수행한 UPD법으로 증착하였다[5, 13]. 연료극 확산층으로 사용된 탄소섬유는 친수성인 개미산의 확산을 돕기 위해 소수성 처리를 하지 않은 SGL 25AA를 사용하였으며, 전극 크기에 맞게 자른 후 증착용 테프론 홀더에 고정시켜 사용하였다. 전해질은  $0.1 \sim 1.0 \text{ M HClO}_4$ (Aldrich)를 사용하였고, 성능개선제로는  $1 \sim 10 \text{ mM Bi}_2\text{O}_3$ (Aldrich) 시약을 사용하였다. UPD는 전극의 Open Circuit Potential (OCP)에 따라  $0 \sim 0.1 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) 범위에서 10분 동안 실시하였다.

촉매잉크의 제조는 준비된 촉매에 적정량의 증류수를 넣은 후 5% Nafion(1100EW, DuPont) 용액을 촉매의 형태에 따라 Pt black의 경우 촉매의 5 wt%, 40% Pt/C의 경우 10 wt%로 적당량을 넣어 교반하였으며, Isopropyl alcohol(Junsei)을 넣은 후 촉매 입자가 분산이 잘되도록 초음파로 교반하였다. 제조된 촉매 잉크는 스프레이를 이용하여 연료극에 뿌렸으며, 성능개선제인 Bi를 위의 조건으로 UPD하여 촉매의 표면을 개질하였다. 다층구조의 전극을 위한 추가 촉매층으로는  $1 \text{ mg/cm}^2$  Pt black 또는  $0.5 \text{ mg/cm}^2$  40% Pt/C를 각각 올려 연료극을 완성하였다. 공기극은  $3 \text{ mg/cm}^2$  Pt black 촉매를 위의 방법으로 촉매잉크를 만든 후 소수성의 5% 테프론 처리된 SGL 35BC에 올렸다.

전극-전해질막 접합체(MEA: membrane electrode assembly)는 위의 방법으로 만들어진 연료극, 고분자 전해질 막(Nafion 115), 공기극을 순서대로 겹친 후  $140^\circ\text{C}$ 에서 10 MPa의 압력으로 5분 동안 압착하여 제조하였다. 전극의 면적은  $9 \text{ cm}^2$ , 분리판의 유로는 Serpentine, 운전온도는  $60^\circ\text{C}$ , 개미산(Junsei) 농도는 3 M을 사용하였으며, 공기극에는 200 sccm의 건조공기를 주입하였다. 촉매의 활성을 위한 전처리로는 0.5 M의 메탄올과 100 sccm의 가습된 산소를 이용하였고[9], 성능은 시간의 변화에 따라 일정한 전류를 증가하여 전압의 변화를 측정하는 방법으로 분극 곡선을 얻었다.

또한 연료극 촉매층의 Pt와 Bi의 농도 분포를 확인하기 위해 EPMA를 이용하여 실험 전 후의 MEA 단면 분석을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

전기적 증착방법에는 UPD법과 OPD방법(under or overpotential deposition)이 있는데, 이러한 증착법을 적용할 경우 대상물질이 증착하는 기질, 즉 확산층의 특성에 영향을 받게 된다. 본 연구에서는 Pt 촉매가 올려진 탄소 섬유를 확산층으로 사용하여 UPD법을 적용

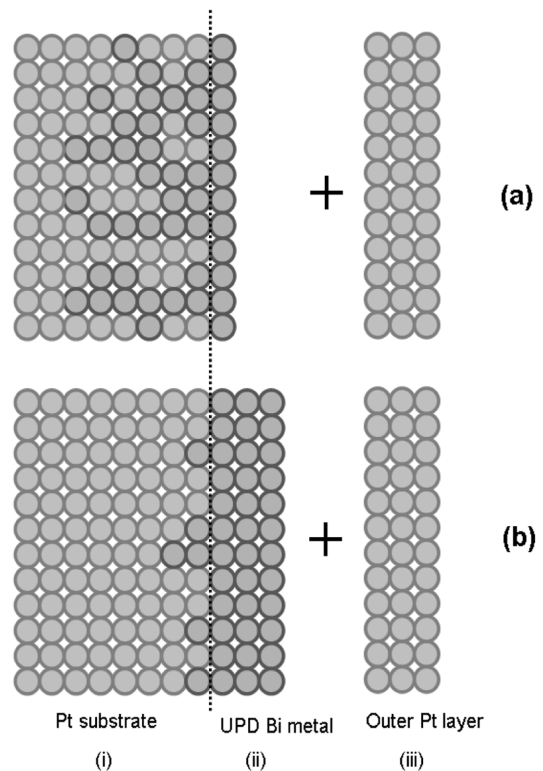


Fig. 1. Schematic diagram of underpotential deposited Bi metals on the Pt catalyzed substrate. (a) desired, (b) undesired case, respectively.

하였다. 일반적으로 직접액체연료전지의 연료극은 연료의 높은 전기산화 과전압으로 인해 일반적으로  $3 \text{ mg/cm}^2$  이상의 Pt 촉매를 필요로 한다. 이로 인해 촉매의 종류와 특성에 따라 촉매층의 두께가  $20 \sim 100 \mu\text{m}$  정도 차이하게 된다.

아래 Fig. 1에서는 UPD 과정 후의 연료극의 모식도를 나타내었다. 전극은 크게 세 부분으로 구성되며, (i) Pt black 또는 40% Pt/C를 포함한 확산층, (ii) 전기화학적으로 증착된 Bi, (iii) 추가 Pt 촉매층으로 구성되어 있다. Fig. 1(a)는 이상적인 증착의 모식도이며, Bi가 전극에 균일하게 분포되어 있다. 하지만 실제 전극표면에서는 불균일한 증착도 일어나며 Fig. 1(b)가 대표적이다. 불균일한 증착은 확산층 표면의 특성, 촉매 바인더 등의 영향으로 전극의 표면에만 증착이 일어나는 경우이다. 일반적으로 불균일하게 증착된 성능개선제는 촉매층에서 쉽게 분리되어 유실되거나 성능을 발휘할 수 없게 되는 경우가 많다. 하지만 추가 촉매층을 성능개선제 위에 올려 증착 및 안정화되어 재이용 가능하게 된다. 본 연구의 결과에서 불균일하게 증착된 Bi가 추가로 올려진 촉매층에서 재안정화되어 성능을 향상시킨다는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 EPMA 분석 결과로 Pt 전극 위에 Bi를 UPD방법으로 증착 후 MEA를 만들어 5시간의 장기성능 실험 전과 후 MEA에서의 Bi 농도분포를 분석하였다. 장기성능 실험 전과 비교하여 실험 후의 Bi는 상당량 추가 촉매층으로 이동하여 분포하고 있는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 전극과 막 사이에서 최고 농도로 분포하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3는 Pt black촉매에 Bi를 증착하여 개미산 연료전지에서 분

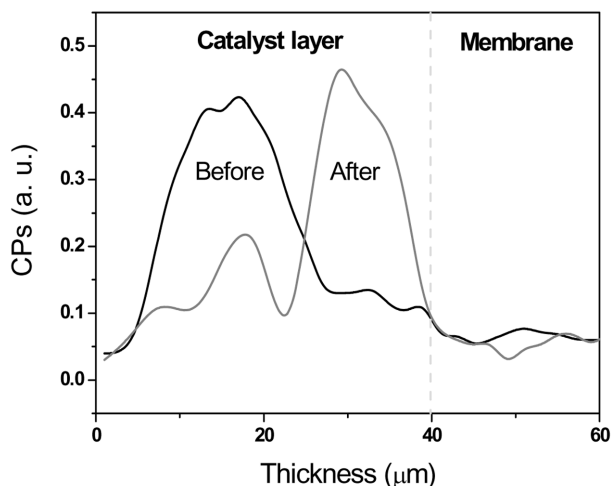


Fig. 2. EPMA concentration profiles of Bi across the as prepared anode and the anode after stability test for 5 hrs.

극곡선을 측정된 결과로 UPD에 사용되는 Bi의 농도에 따라 서로 다른 성능을 나타내고 있다. Bi를 Pt 촉매에 UPD 하면 Pt 촉매의 표면을 덮게 되고 Pt의 수소 흡착/탈착 반응을 방해하게 된다. UPD 전 후에 Pt 표면에서 일어나는 수소의 흡착/탈착 전류량 차이를 이용하여 Bi의 분포를 계산할 경우 20~50%정도 Pt의 표면을 덮고 있는 것으로 나타났다. 따라서 최적의 효율을 나타내기 위해서는 적절한 양의 Bi가 증착되어야 한다. 과량의 Bi가 증착할 경우 Pt의 촉매활성이 낮아지며, 해리된 양이온의 이동에 방해물로 작용하여 연료전지 성능이 낮아지게 된다. Fig. 3에서 가장 높은 전류범위를 제외한 전반적인 부분에서 5 mM Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도를 사용하였을 때 최고 성능을 나타냈으며, 일반적으로 널리 사용되고 있는 PtRu black 촉매보다 높은 성능을 나타냈다. 특히 150 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서는 PtRu black촉매와 비교해서 0.2 V나 높은 성능을 나타냈다. 하지만 상대적으로 높은 전압감소 속도는 해결해야 할 문제 중 하나이며, 이는 최적화된 바인더 함량과 성능개선제의 균일한 증착을 통해 해결할 수 있을 것으로 판단된다.

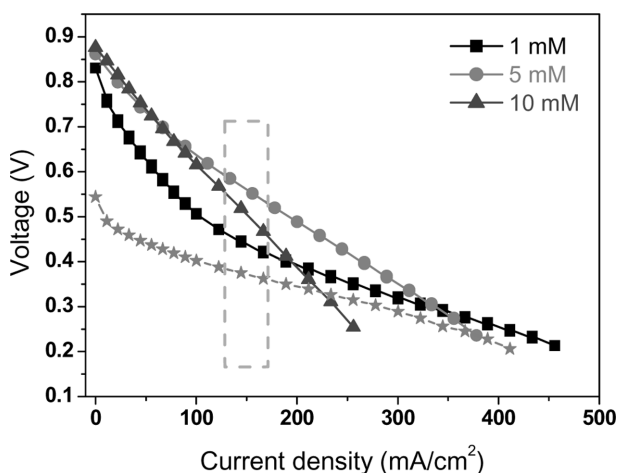


Fig. 3. Polarization curves with different concentrations of Bi precursor solution. (★) indicates the polarization curve of conventional PtRu catalyst. cell temperature: 60 °C, anode flow rate: 5 ml/min of 3 M formic acid, cathode: 200 sccm dry air.

위의 결과를 토대로 Pt 촉매 위에 Bi를 UPD한 후 추가촉매층을 올린 MEA구조를 이용하여 높은 성능과 장기 안정성을 갖는 전극을 확보하였으며, 추가적으로 Pt 촉매의 사용량을 줄이기 위해 아래의 실험을 진행하였다. 연료극은 0.5 mg/cm<sup>2</sup> 40% Pt/C 전극에 Bi를 UPD한 후, 0.5 mg/cm<sup>2</sup> 40% Pt/C를 추가 촉매로 사용하여 제조하였다. Fig. 4의 결과에서 Bi가 UPD된 40% Pt/C 전극은 상당히 높은 성능과 안정성을 나타내었다. 그러나 40% Pt/C의 경우 최적화되지 못한 촉매바인더 함량과 분포의 불균일성 때문에 Fig. 3의 Pt와 PtRu 촉매의 성능차이와 비교해서 성능 차이는 감소하였다. 이는 일부 Pt 촉매의 활성을 감소시키는 Bi와 불균일한 촉매바인더의 영향으로 촉매층 내에서의 이온 전도성이 감소하였으며, 또한 추가 촉매층은 담지체를 사용함에 따라 증가된 촉매층의 두께에 비례해서 성능도 감소한 것으로 판단된다. Fig. 4(b)는 150 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 측정된 장기안정성 실험 결과이다. 초기에 급격히 감소된 전압은 Bi의 부분적 산화반응과 유실에 의한 것으로 판단되며, 산화된 Bi는 개미산의 전기적 산화에는 영향을 나타내지 않으나 Bi의 가역적인 증착반응을 통해 간접적으로 성능을 향상시킨다. 게다가 비극금속인 Bi를 성능 개선제로 사용하여 귀금속 촉매인 Pt의 사

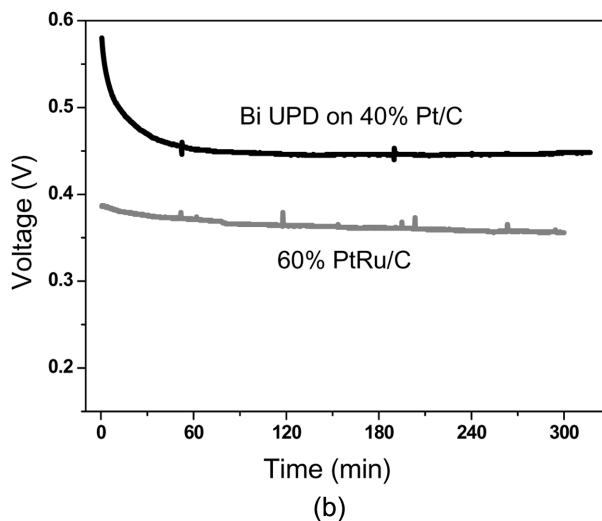
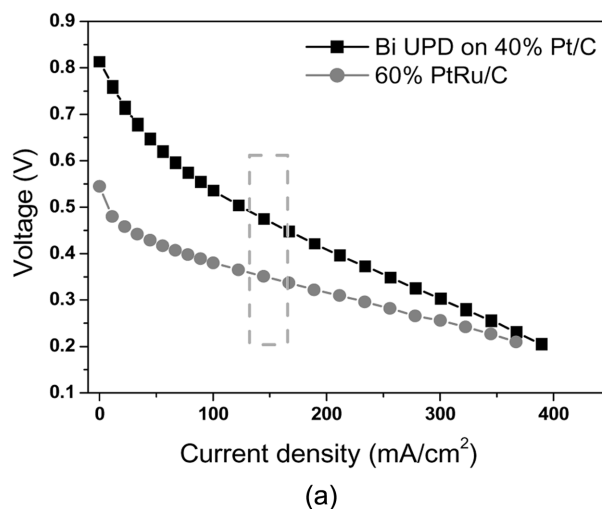


Fig. 4. (a) Polarization curves and (b) the variation of cell voltage at constant current density of 150 mA/cm<sup>2</sup> of bismuth modified Pt/C and unmodified PtRu/C anode catalysts. Experimental conditions are as in Fig. 3.

용량을  $1 \text{ mg/cm}^2$  수준으로 낮춘 것은 성능 면에서 뿐만 아니라 경제적인 면에서도 매우 중요한 결과라고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

개미산 연료전지의 연료극에서 Pt 촉매의 활성을 높이기 위해 Bi를 UPD법을 이용하여 Pt 촉매위에 증착시켰으며, 불균일한 증착으로 인해 유실되는 Bi의 활용도를 높이기 위해 다층의 전극구조를 적용하여 개선된 성능을 얻을 수 있었다. EPMA 분석 결과를 통해 장기성능 실험에서 Bi가 촉매층에 안정적으로 존재하는 것을 확인할 수 있었으며, 일반적으로 연료전지 전극촉매로 많이 사용하고 있는 PtRu와 비교했을 때 안정적일 뿐만 아니라 촉매 활성도 또한 높게 나타났다. 40% Pt/C를 촉매로 이용하여 Bi를 UPD 할 경우, Pt black 촉매와 마찬가지로 높은 성능과 장기 안정성을 보였으며, Pt 촉매의 사용량을  $1 \text{ mg/cm}^2$  수준으로 감소시킬 수 있었다. 본 연구를 통해 개미산 연료전지에서 안정적이고 경제적인 연료극의 가능성을 보여주었으며, 추후에는 촉매층에서 유리된 Bi가 고분자 전해질 막의 성능 저하에 미치는 영향에 대해 연구를 진행할 계획이다.

#### 감 사

본 연구는 광주과학기술원 과학기술응용연구소가 지원한 연구개발의 결과입니다.

#### 참고문헌

- Lipkowski, J. and Ross, P. N., *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York (1998).
- Vielstich, W., *Fuel Cells; Modern Process for the Electrochemical Production of Energy*, Wiley-Interscience, London(1965).
- Nakabayashi, S., Yagi, I., Sugiyama, N., Tamura, K. and Uosaki, K., "Reaction pathway of four-electron oxidation of formaldehyde on platinum electrode as observed by in situ optical spectroscopy," *Surf. Sci.*, **386**(1-3), 82-88(1997).
- Vielstich, W., Lamm, A. and Gasteiger, H. A., *Handbook of Fuel Cells*, John Wiley & Sons Ltd., New York, NY(2003).
- Kang, S., Lee, J., Lee, J. K., Chung, S. Y. and Tak, Y., "Influence of Bi Modification of Pt Anode Catalyst in Direct Formic Acid Fuel Cells," *J. Phys. Chem. B*, **110**, 7270-7274(2006).
- Wang, X., Hu, J-M. and Hsing, I-M., "Electrochemical investigation of formic acid electro-oxidation and its crossover through a Nafionmembrane," *J. Electroanal. Chem.*, **562**(1), 73-80(2004).
- Zhu, Y., Ha, S. and Masel, R. I., "High power density direct formic acid fuel cells," *J. Powers Sources*, **130**(1-2), 8-14(2004).
- Rice, C., Ha, S., Masel, R. I., Waszczuk, P., Wieckowski, A. and Barnard, T. J., "Direct formic acid fuel cells," *J. Powers Sources*, **111**(1), 83-89(2002).
- Ha, S., Rice, C., Masel, R.I., and Wieckowski, A., "Methanol conditioning for improved performance of formic acid fuel cells," *J. Powers Sources*, **112**(2), 655-659(2002).
- Ha, S., Larsen, R., Zhu, Y. and Masel, R. I., "Direct Formic Acid Fuel Cells with  $600 \text{ mA cm}^{-2}$  at  $0.4 \text{ V}$  and  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ ," *Fuel Cells*, **4**(4), 337-343(2004).
- Zhu, Y., Khan, Z. and Masel, R. I., "The behavior of palladium catalysts in direct formic acid fuel cells," *J. Powers Sources*, **139**(1-2), 15-20(2005).
- Ha, S., Larsen, R. and Masel, R. I., "Performance characterization of Pd/C nanocatalyst for direct formic acid fuel cells," *J. Powers Sources*, **144**(1), 28-34(2005).
- Larsen, R., Ha, S., Zakzeski, J. and Masel, R. I., "Unusually active palladium-based catalysts for the electrooxidation of formic acid," *J. Powers Sources*, **157**(1), 78-84(2006).
- Uhm, S., Chung, S. T., and Lee, J., "Activity of Pt anode catalyst modified by underpotential deposited Pb in a direct formic acid fuel cell," *Electrochem. Commun.*, **9**(8), 2027-2031(2007).
- Antolini, E., Salgado, J. R. C. and Gonzalez, E. R., "The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals: The case of Pt-Co and -Ni alloy electrocatalysts for DMFCs: A short review," *Appl. Catal. B: Environ.*, **63**(1-2), 137-149(2006).