

## 소형 직접 개미산 연료전지의 성능 특성 연구

김정수, 유재근, 이효송, 김진용, 이영우  
충남대학교

### The Study of characterization on the DF AFC Performance

Kim Jeong Soo, Yu Jae Keun, Lee Hyo Song, Kim Jin Yong, Rhee Young Woo  
Chungnam National University

#### 1. 서론

직접 메탄올연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)는 상온에서 작동이 가능하며 액체를 연료로 사용함으로써 높은 출력 및 사용의 용이성으로 인하여 휴대용 기기의 전원으로 많은 연구가 진행되고 있는 분야이다. 하지만 메탄올을 연료로 사용할 경우 연료의 crossover, CO에 의한 음극촉매의 피독 등의 심각한 문제를 해결해야만 한다[1-8]. 이러한 문제점으로 인해 개미산이 새로운 연료로 제안이 되었으며, 우리는 이전의 논문을 통하여 개미산이 연료전지의 연료로 사용가능함을 알 수 있었다[9].

개미산은 메탄올과 마찬가지로 상온에서 액상으로 존재하고, 환경 친화적이며 미국 식품의약청(FDA)으로부터 식품첨가물로의 사용이 허가된 인체에 무해한 물질이다. 또한 개미산의 이론적 기전력은 수소의 1.23V, 메탄올의 1.18V보다 높으며, 비교적 강한 전해질이기에 수소의 이동을 쉽게 한다. 개미산은 이론적으로 음이온을 형성하여 해리되기 때문에 양이온으로 해리되는 메탄올의 경우와는 달리 연료가 공기극으로 직접 이동하는 crossover가 낮을 것으로 보이며, 고농도에서도 사용할 수 있을 것으로 기대된다. Rhee 등의 연구에 따르면 Nafion막을 통한 개미산의 투과가 메탄올의 경우보다 현저히 느리다는 것을 알 수 있다[10]. 또한 Rice 등이 보고한 논문에 따르면 연구전에 의해 개발된 촉매를 사용하여 134mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도와 48.8mW/cm<sup>2</sup>의 출력을 얻을 수 있었고, OCP(Open Circuit Potential)는 0.72V이었다. 이러한 점에서 개미산이 메탄올 이상으로 연료전지의 연료로서 우수한 물질임을 알 수 있다[9].

직접 개미산 연료전지(DFAFC: Direct Formic Acid Fuel Cell)에 대한 연구는 2001년 말 미국에서 본격적으로 연구되기 시작하였으며, 직접 메탄올 연료전지에 비해 아직 뚜렷한 연구결과가 보고되어 있지 않다. 본 연구는 직접 메탄올연료전지의 기술을 바탕으로 직접 개미산연료전지 시스템의 특성을 연구하는 일환으로 수행되었으며 온도, 산화가스 그리고 촉매의 부하량에 따른 직접 개미산연료전지의 성능 특성에 대하여 연구하였다.

#### 2. 설 계

본 연구에서 사용된 고분자 전해질 막은 Du Pont 사의 Nafion<sup>®</sup> 117이며 막-전극 접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)를 제조하기에 앞서 막에 포함된 불순물을 제거하였다. 먼저 5% 과산화수용액에 넣어 80℃에서 1시간동안 가열하였으며, 수소이온의 형태로 이온교환 시켜주기 위하여 0.5M 황산에 넣어 80℃에서 1시간동안 가열하였다. 전처리과정이 끝난 막은 증류수가 담긴 용기에 사용 전까지 밀폐하여 보관하였다[10].

전극 지지체는 전극을 지탱시켜줄 뿐만 아니라 연료 및 산화가스의 확산이 잘 되도록 다공성이어야 하며 전극에서 발생하는 전류를 집전하기 위하여 높은 전자 전도도를 가져야 한다[11-13]. 본 연구에서는 전극 지지체는 탄소천(carbon cloth, Torey Co.)을 사용하였다. cathode에 사용된 전극 지지체는 teflon으로 발수처리하여 물의 관리가 이루어지도록 하였다.

MEA를 제작하기 위하여 촉매잉크를 제작하였다. 촉매 입자에 상당량의 증류수와 5wt% Nafion<sup>®</sup> 용액(EW 1100, Aldrich)을 10wt% 비율로 혼합한 후 촉매 입자가 분산이 잘되도록

초음파로 교반하여 제조하였다. 제조된 촉매잉크를 nafion-117 막의 양면에 붓을 이용하여 직접 칠하는 'direct painting' 방법을 사용하여 막 위에 촉매를 입혔다[9,14-17]. 촉매층 위에 탄소천을 위치하여 MEA를 제작하였으며 활성면적은  $2.25\text{cm}^2(1.5\text{cm}\times 1.5\text{cm})$ 이다.

본 연구에 사용된 촉매는 상용화되어 있는 것으로 공기극 촉매는 모두 Pt black (HISPEC™1000, Johnson-Matthey)을 사용하였으며, Pt의 담지량이  $7\text{mg}/\text{cm}^2$ 가 되도록 제작하였다. 연료극 촉매는 Pt-Ru black(HISPEC™ 6000, Johnson Matthey)을 사용하였다. 연료극 촉매의 담지량은 각 실험별로 다르게 하였다.

연료는 Aldrich, 96% A.C.S. grade의 개미산을 사용하여 9M 농도로 희석시켜 사용하였다. 산화가스로는 공기와 산소를 이용하였다. 실험에 앞서 MEA의 제작과정 및 단위전지 구성과정에서 건조된 막에 충분한 수분이 공급될 수 있도록 충분한 시간동안  $70^\circ\text{C}$ 의 습한 공기와 상온의 개미산을 흘려주었다. 개미산은 유로가 형성된 흑연판을 통하여  $1\text{ml}/\text{min}$ 의 속도로 anode에 공급되고 cathode에는 가습된 산화가스가  $200\text{ml}/\text{min}$ 의 속도로 공급되었다.

개미산을 사용할 수 있도록 제작된 단위전지 측정 장치를 이용하여 온도, 산화가스 그리고 촉매의 부하량을 변화시키면서 전류, 전압 및 전력의 그래프를 얻어 단위전지의 성능을 평가하였다. Fig. 1에 실험 장치를 간단히 나타냈다.

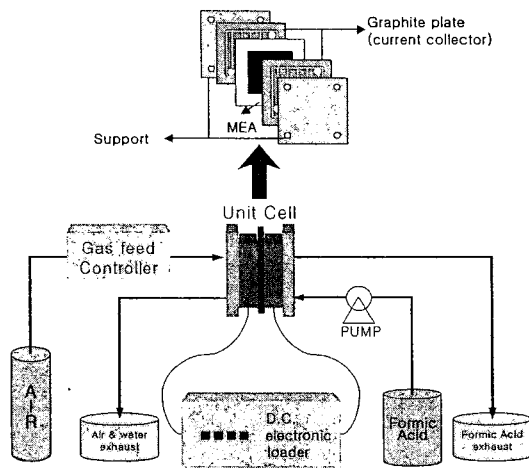
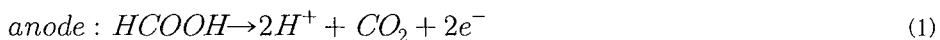
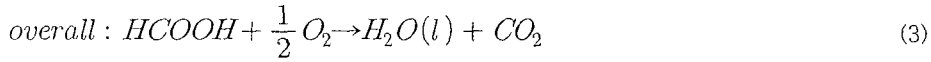
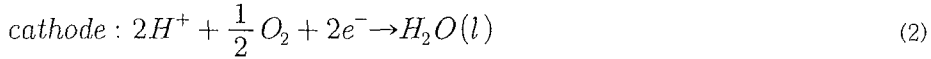


Fig. 1. Schematic diagram of experimental system.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 각각 공기와 산소를 산화 가스로 사용하였을 때 전지의 성능곡선을 나타낸 그래프이다. 전지의 작동온도는  $25^\circ\text{C}$ 였으며, 연료극 촉매의 부하량은  $4\text{mgPt}/\text{cm}^2$ 이다. 그래프에서 알 수 있듯이 개미산 연료전지 시스템에서 산화가스의 변화에 따라 성능이 크게 변함을 알 수 있다. 산소를 산화가스로 사용하였을 경우 공기를 사용하였을 때 보다  $0.073\text{V}$  높은  $0.625\text{V}$ 의 OCP(Open Circuit Potential)를 보였으며, 최대 전류밀도는  $110\text{mA}/\text{cm}^2$  증가하였다. 최대 전력밀도의 경우에는  $17.31\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 증가를 가져왔다. 이러한 개미산 연료전지의 성능 증가는 높은 농도의 산화 가스를 사용하기 때문으로 보인다. 개미산 연료전지 시스템에서 연료극과 공기극에서 일어나는 반응의 반응식은 다음과 같다.





따라서 전체의 반응 속도는 식(3)에 의해 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$v = k [HCOOH]_{ads} [O_2]_{ads}^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

식(4)에서  $k$ 는 반응 속도 상수를 나타내고,  $[HCOOH]_{ads}$  와  $[O_2]_{ads}$  는 각각 촉매에 흡착된 개미산과 산소의 농도를 나타낸다. 따라서 개미산의 산화반응 속도는 개미산의 농도 및 산소의 농도가 높을수록 반응 속도는 증가하게 되고 이러한 반응 속도의 증가로 인하여 연료전지의 성능이 증가하는 것으로 판단된다.

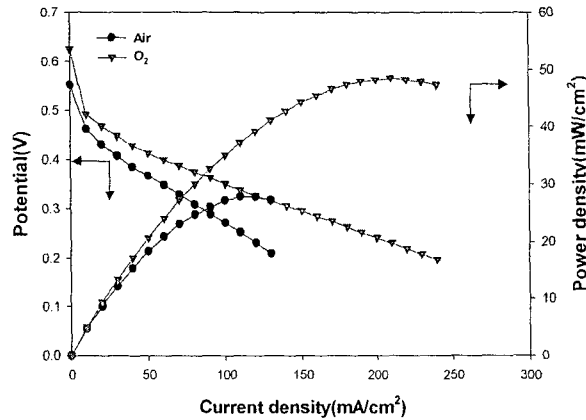


Fig. 2. Effect of oxidation gas on the performance of fuel cell(9M HCOOH, 25°C, Pt-Ru black 4mgPt/cm<sup>2</sup>).

Fig. 3은 온도의 증가에 따른 연료전지 성능의 변화를 나타낸 그래프이다. 촉매의 부하량은 4mgPt/cm<sup>2</sup>이고, 산화 가스는 산소를 사용하였다. 온도는 25°C에서 70°C까지 변화를 주었다. 그래프에서 알 수 있듯이, 연료전지의 성능은 전지의 작동 온도가 증가함에 따라 점차 증가하였으며, 가장 높은 온도인 70°C에서 420mA/cm<sup>2</sup>의 최대전류밀도와 88.6mW/cm<sup>2</sup>의 최대전력밀도를 나타냈다. 이처럼 온도의 증가에 따라 전지의 성능이 증가를 보이는 이유는 반응 속도 상수가 증가하기 때문으로 사료된다. 즉, 식 (4)에서 반응 속도 상수  $k$ 는 다음 식 (5)로 나타낼 수 있다.

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

위 식에서와 같이 온도가 증가하면 반응 속도 상수  $k$ 의 값은 커지게 된다. 결과적으로 전지의 반응 속도가 증가하게 되고, 이에 따라 연료전지의 성능 또한 증가하기 때문이다. 하지만, 촉매의 부하량을 4mgPt/cm<sup>2</sup>로 하였을 때의 각 온도별 OCP와 최대전류밀도, 최대전력밀도를 나타낸 Table 1에서 보여지는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 성능의 차이는 점차 줄어든다. 25°C와 40°C는 약 15.5mW/cm<sup>2</sup>로 가장 큰 차이를 보였으며, 40°C와 50°C는 약 9.7mW/cm<sup>2</sup>의 차이를 보이며, 50°C와 60°C는 약 9.8mW/cm<sup>2</sup>, 60°C와 70°C는 5.1mW/cm<sup>2</sup>의 차이를 보인다. 60~70°C 사이에서 성능에 낮은 온도에 비해 별다른 차이를 보이지 않는 것은 Nafion의 양성자 이온 전도도가 가장 높은 온도 범위가 55~70°C로서 이 온도 범위에서

는 온도에 대한 영향이 상대적으로 줄어들기 때문으로 판단된다. 또한, 이 온도에서는 물의 함량이 최소일 때에도 가장 높은 전도도를 갖는다. 이것은 이 범위의 온도에서 고분자 주교리의 움직임이 가장 활발하여 양성자 움직임의 속도에 큰 영향을 주기 때문으로 판단된다.[18].

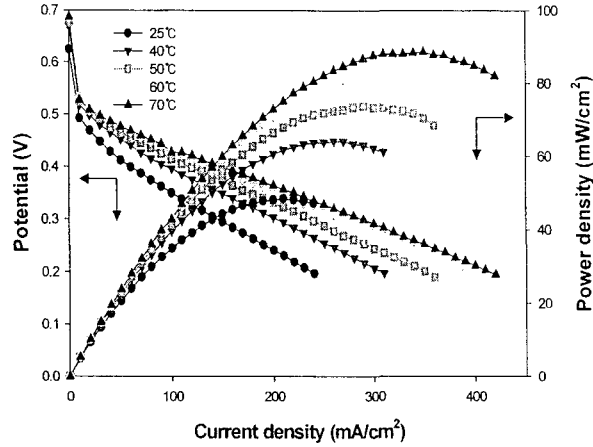


Fig. 3. Effect of temperature on the performance of fuel cell(9M HCOOH, O<sub>2</sub>, Pt-Ru black 4mgPt/cm<sup>2</sup>).

촉매의 부하량을 변화시켰을 경우 흥미로운 결과가 얻어졌다. 각각의 부하량별로 산화가스와 온도를 변화시켜 전지의 성능 곡선을 비교하였다. Fig. 4에서 Fig. 6은 공기를 산화가스로 사용하여 각 온도에 따른 전지의 성능을 나타낸 그래프이다. 촉매의 부하량은 단위 면적당 각각 4mgPt, 8mgPt가 되도록 하였다. 이전에 발표된 논문에서와 같이 25°C의 낮은 온도에서는 촉매의 부하량이 높을 경우 보다 우수한 성능을 보였다[19]. 하지만 온도가 증가함에 따라 전지의 성능은 오히려 촉매의 부하량이 낮은 4mgPt/cm<sup>2</sup>에서 보다 우수한 성능을 보이는 것을 알 수 있다. 낮은 온도에서는 다량의 백금 촉매가 개미산의 산화 반응을 촉진시키기 때문에 전지의 성능이 증가하지만, 온도가 올라감에 따라 식(5)에 의해 설명되는 반응 속도의 증가가 부하량의 증가로 인한 증가보다 더욱 큰 영향을 미치기 때문으로 판단된다. 따라서, 40°C 이상의 고온에서는 온도의 영향으로 개미산의 산화반응이 활발하게 일어나게 되어 다량의 수소이온을 생산하게 된다. 이때 생성된 다량의 이온은 전해질을 통하여 공기극으로 이동하여야 하지만 다량의 촉매를 사용하게 되면 촉매층이 두꺼워 수소이온의 이동을 방해하게 되어 전지의 성능을 감소시키는 것으로 보인다. 이러한 결과는 산소를 산화가스로 사용하였을 경우에도 확인할 수 있었다.

Table 1. Comparison of OCP, maximum current density, maximum power density at different temperatures (9M HCOOH, O<sub>2</sub>, Pt-Ru black 4mgPt/cm<sup>2</sup>)

온도 (°C)	OCP (V)	Max. Current Density (mA/cm <sup>2</sup> )	Max. Power Density (mW/cm <sup>2</sup> )
25	0.625	240	48.51
40	0.669	310	63.99
50	0.677	360	73.66
60	0.685	400	83.49
70	0.687	420	88.55

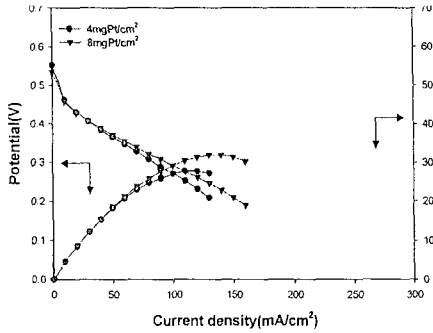


Fig. 4. Effect of catalyst loading on the performance of fuel cell at 25°C (9M HCOOH, air, Pt-Ru black).

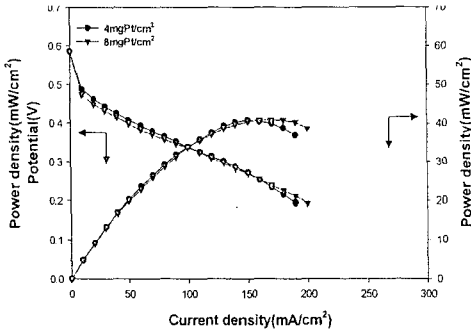


Fig. 5. Effect of catalyst loading on the performance of fuel cell at 40°C (9M HCOOH, air, Pt-Ru black).

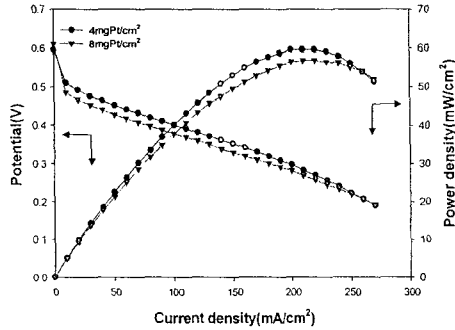


Fig. 6. Effect of catalyst loading on the performance of fuel cell at 70°C (9M HCOOH, air, Pt-Ru black).

#### 4. 결 론

직접 개미산 연료전지에 공급되는 산소의 농도는 성능에 커다란 영향을 끼쳤다. 산소를 사용하였을 경우 25°C에서 48.51mW/cm<sup>2</sup>의 최대전력밀도를 보이며 공기를 사용하였을 경우 보다 17.31mW/cm<sup>2</sup>의 성능 증가를 가져왔다. 또한, 연료전지의 작동 온도도 연료전지의 성능에 커다란 영향을 끼쳤다. 산화가스로 산소를 공급하였을 경우 70°C에서 25°C에서의 성능 (48.51mW/cm<sup>2</sup>)보다 약 82.5% 향상된 88.55mW/cm<sup>2</sup>의 최대전력밀도를 나타냈다.

연료극 촉매의 부하량은 반응속도가 느릴 경우 많은 백금의 함량으로 성능에 많은 영향을 미치지만, 작동 온도의 증가 등과 같이 반응속도의 증가에 커다란 영향을 미치는 환경에서는 다량의 촉매는 두꺼운 촉매층으로 인해 수소이온의 이동을 방해하였다. 따라서, 사용하고자 하는 연료전지 시스템의 환경에 적합한 촉매의 부하량을 사용하는 것이 연료전지의 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

#### 후 기

본 연구는 에너지관리공단의 에너지 학술진흥사업(2003-N-FC03-04-P-03-0-000)의 일환으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

## 5. 참고문헌

1. Lee, S. J., Mukerjee, S., McBreen, J., Rho, Y. W., Kho, Y. T. and Lee, T. H., "Effect of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes", *J. Electrochim. Acta*, **43**(24), 3693-3701(1998).
2. Qi, Z. and Kaufman, A., "Open Circuit voltage and methanol crossover in DMFCs", *J. Power Sources*, **110**, 177-185(2002).
3. Sasikumar, G., Ihm, J. W. and Ryu, H., "Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading", *J. Power Sources*, **132**, 11-17(2004).
4. Scott, K., Taama, W. and Cruickshank, J., "Performance of a direct methanol fuel cell", *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 289-297(1998).
5. Cruickshank, J. and Scott, K., "The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell", *J. Power Sources*, **70**, 40-47(1992).
6. Nakagawa, N. and Xiu, Y., "Performance of a direct methanol fuel cell operated at atmospheric pressure", *J. Power Sources*, **118**, 248-255(2003).
7. Heinzl, A. and Barragan, V. M., "A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells", *J. Power Sources*, **84**, 70-74(1999).
8. Yang, T. H. Park, G. G., Pugazhendhi, P. Lee, W. Y., Kim, C. S., "Performance Improvement of Electrode for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell", *Korean J. Chem. Eng.*, **19**, 417-420(2002)
9. Rice, C., Masel, R. I., Waszczuk, P., Wieckowski, A. and Barnard, T., "Direct formic acid fuel cells", *J. Power Sources*, **111**, 83-89(2002).
10. Rhee, Y. W., Ha, S. Y., and Masel, R. I., "Crossover of formic acid through Nafion<sup>®</sup> membranes", *J. Power Sources*, **117**, 35-38(2003).
11. Cho, E. A., Lim, T. H. "R&D on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", *Prospectives of Industrial Chemistry*, **7**, 22-26(2004)
12. Jung, D. H., "R&D Status of Direct Methanol Fuel Cell", *Prospectives of Industrial Chemistry*, **7**, 14-21(2004)
13. Lee, J. H., Won, J. O., "Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells", *Polymer Science and Technology*, **14**, 418-430(2003)
14. Ha, S., Rice, C. A., Masel, R. I. and Wieckowski, A., "Methanol conditioning for improved performance of formic acid fuel cells", *J. Power Sources*, **112**, 655-659(2002).
15. Rice, C., Masel, R. I. and Wieckowski, A., "Catalysts for direct formic acid fuel cells", *J. Power Sources*, **115**, 229-235(2003).
16. Ha, S., Adams, B. and Masel, R. I., "A miniature air breathing direct formic acid fuel cell", *J. Power Sources*, **128**, 119-124(2004).
17. Zhu, Y., Ha, S. Y. and Masel, R. I., "High power density direct formic acid fuel cell", *J. Power Sources*, **130**, 8-14(2004).
18. Reike, P. C., Vanderborgh, N. E., "Temperature dependence of water content and proton conductivity in polyperfluorosulfonic acid membranes" *J. Membrane Science*, **32**, 313-328(1987).