

# Pt-Pd 촉매를 사용한 직접 개미산 연료전지의 특성 조사

유 재근<sup>1)</sup>, 이 효송<sup>2)</sup>, 김 진용<sup>3)</sup>, 이 영우<sup>4)</sup>

## A study on the characteristic in DFAFC using Pt-Pd catalyst

Jae-Keun Yu, Hyo-Song Lee, Jin-Yong Kim, Young-Woo Rhee

**Key words** : Pt-Pd, DFAFC, formic acid(개미산), fuel cell(연료전지)

**Abstract** : 직접 메탄올 연료전지는 휴대용기기의 전원으로써 기대되고 있다. 그러나 메탄올의 crossover, 느린 산화반응과 같은 몇 가지 해결해야 할 문제점을 갖고 있다. 이에 메탄올을 대체할 연료로서 이론적으로 높은 기전력 (1.45 V)을 갖는 개미산이 제안되었다. 본 연구에서는 직접 개미산 연료전지에 대한 이전 연구를 바탕으로 개미산 연료전지에 우수한 성능을 나타내는 촉매를 개발하고자 하였다. 기존의 연구에서 Pt-Pd/C 촉매가 개미산에 대해 우수한 산화반응을 보이며 높은 OCP를 나타내어, 본 연구에서는 deposition method을 이용하여 Pt-Pd 촉매를 제조한 후 그 특성을 조사하였다. Pt-Pd 촉매는 이전의 연구에서 우수한 성능을 나타낸 Pt-겨 촉매보다 상온에서 2배 이상의 우수한 성능을 나타내었다.

### subscrip

OCP : open circuit potential  
DFAFC : direct formic acid fuel cell  
DMFC :direct methanol fuel cell  
MEA : membrane electrode assembly

## 1. 서 론

직접 메탄올 연료전지(Direct methanol fuel cell, DMFC)는 상온에서 작동이 가능하며 액체를 연료로 사용함으로써 사용이 용이하며 높은 출력을 보이기 때문에 휴대용 기기의 전원으로 많은 연구가 진행되고 있는 분야이다. 하지만 메탄올을 연료로 사용할 경우 메탄올의 투과현상(crossover), CO에 의한 연료극 촉매의 피독 등의 심각한 문제를 해결해야만 한다. 이러한 문제점으로 인하여 개미산이 새로운 연료로 제안되었다<sup>1)-4)</sup>.

개미산은 메탄올과 마찬가지로 상온에서 액상으로 존재하고, 환경 친화적이며 미국 식품 의약청(FDA)으로부터 식품첨가물로서의 사용이 허가된 인체에 무해한 물질이다. 또한 개미산의 이론적 기전력은 1.45 V로 수소 (1.23 V), 메탄올 (1.18 V)보다 높으며,

비교적 강한 전해질이기에 때문에 수소의 이동을 쉽게 한다. 개미산은 이론적으로 음이온을 형성하여 해리되기 때문에 양이온으로 해리되는 메탄올의 경우와는 달리 연료가 공기극으로 직접 이동하는 crossover가 낮을 것으로 보이며, 고농도에서도 사용이 가능할 것으로 기대된다<sup>5)</sup>.

본 연구는 그 동안 본 연구진에 의해 연구된 직접 개미산 연료전지의 특성을 바탕으로 개미산의 산화반응에 우수할 것으로 판단되는 Pt-Pd 촉매를 개발하여 온도 및 산화가스의 변화에 따른 직접 개미산 연료전지의 성능 특성에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험

본 연구에 사용된 고분자 전해질막은 Nafion-117 막이며, 막-전극 접합체(MEA)를 제조하기에 앞서

- 1) 충남대학교 화학공학과  
E-mail : spook33@hanmail.net  
Tel : (042)821-7678 Fax : (042)822-7286
- 2) 충남대학교 화학공학과  
E-mail : aidine@che.cnu.ac.kr  
Tel : (042)821-7678 Fax : (042)822-7286
- 3) 충남대학교 화학공학과  
E-mail : iceprins@cnu.ac.kr  
Tel : (042)821-7678 Fax : (042)822-7286
- 3) 충남대학교 화학공학과  
E-mail : ywrhee@cnu.ac.kr  
Tel : (042)821-5688 Fax : (042)822-7286

막에 포함된 불순물을 제거하기 위하여 다음과 같은 전처리 과정을 실시하였다. 먼저 5% 과산화수용액에 넣어 80 °C에서 1시간 동안 가열하였으며, Na<sup>+</sup> 형태로 되어있는 막단기를 H<sup>+</sup> 형태로 이온교환 시켜주기 위하여 0.5 M 황산에 넣어 80 °C에서 1시간 동안 가열하였다. 전처리 과정이 끝난 막은 증류수가 담긴 용기에 사용 전까지 밀폐하여 보관하였다<sup>5)</sup>.

MEA는 막의 양면에 붓을 이용하여 직접 칠하는 'direct painting' 방법으로 제조하였다<sup>4), 9)-12)</sup>. 이 때 사용된 공기극 촉매는 Pt black이며, 담지량은 7 mgPt/cm<sup>2</sup>가 되도록 하였다. 연료극 촉매는 본 연구진에 의해 개발된 Pt-Pd와 이전의 연구에서 가장 우수한 성능을 나타냈던 Pt-Ru 촉매이다. Pt-Pd 촉매의 담지량은 4 mgCatalyst/cm<sup>2</sup>이며, Pt-Ru 촉매의 담지량은 4 mgPt/cm<sup>2</sup>이다.

연료는 9 M의 개미산을 사용하였으며, 실험에 앞서 MEA 제작과정 및 단위전지 구성과정에서 건조된 막에 충분한 수분이 공급될 수 있도록 충분한 시간 동안 70 °C의 습한 공기와 상온의 개미산을 흘려주었다. 개미산은 1 ml/min의 속도로 공급되었으며, 산화가스는 200 ml/min의 속도로 공급되었다.

Fig. 1에는 개미산 연료전지의 단위전지 시스템을 간단한 모식도로 나타냈으며, 본 연구에서는 이 측정장치를 이용하여 온도와 산화가스를 변화시키면서 전류, 전압 및 전력의 그래프를 얻어 단위전지의 성능을 평가하였다.

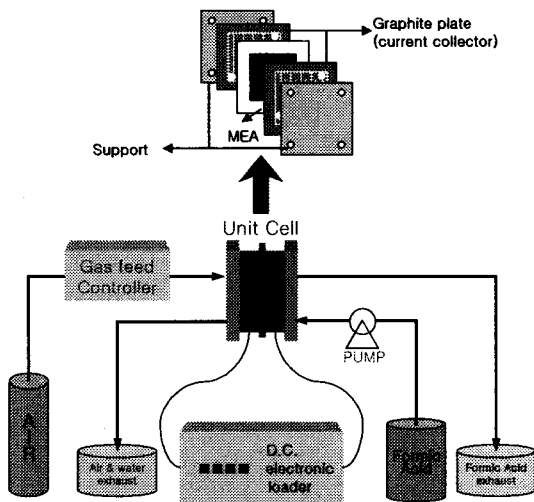


Fig. 1. Schematic diagram of experimental system

### 3. 결과 및 고찰

본 연구진에 의해 개발된 Pt-Pd 촉매를 사용하여 단위전지 성능 실험을 실시하였다. 그러나 일정전류에서 전압이 크게 유동하는 현상이 발견되어 성능 측정을 할 수 없었다. Schell 등에 의하면, 이러한 전압 유동 (Oscillation)은 메탄올이나 수소 등의 산화반응에서도 나타나는 현상이며, 특히 Pd계 촉매에서 개미산에 대하여 나타나는 현상이라고 보고 하고 있으며, 이는 반응에 의해 생성되는 OH기나 CO가 촉매 표면에 불규칙적으로 흡·탈착을 반복하여 촉매의 활성에 영향을 미치기 때문이라고 판단된다<sup>13)</sup>. Schell 등은 순환전류전압 (Cyclic Voltammetry) 실험을 통하여 낮은 농도의 개미산과 함께 낮은 농도의 HBF<sub>4</sub> 등의 전해질을 혼합하여 사용함으로써 이 문제

를 해결하였다<sup>14)-15)</sup>. 실제 연료전지 시스템에서 이를 적용한 것은 보고되어 있지 않으나, 본 연구진은 문제를 해결하기 위하여 개미산 연료전지 시스템에서 개미산과 HBF<sub>4</sub> 등의 전해질을 혼합하여 제조한 연료를 사용하였다. HBF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 강산이기 때문에 높은농도로 사용할 경우 막이나 분리판의 부식 및 성능 저하를 가져올 수 있으므로 낮은 농도로 사용하였다.

연료는 9 M의 개미산과 전해질의 농도를 각각 1 M로 하여 1:1의 부피 비율로 혼합하여 제조하였다. 연료로서 9 M의 개미산과 1 M의 HBF<sub>4</sub>를 혼합하여 실험을 수행하였을 경우, 전압의 유동은 나타나지 않았다. 이는 HBF<sub>4</sub>가 촉매에 흡·탈착하는 OH기나 CO가 반응하여 전압 유동 현상을 없애주는 것으로 판단된다. 따라서, 이번 실험에서 우리는 Pt-Pd 촉매에 대한 성능 실험의 연료로서 9 M의 개미산과 1 M의 HBF<sub>4</sub>를 혼합하여 사용하였다.

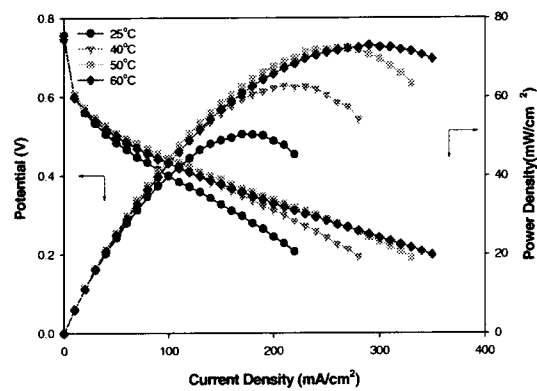


Fig. 2. Effect of temperature on the performance in DFAFC

Fig. 2는 Pt-Pd (4:1) 촉매를 연료극 촉매로 사용하였을 때 온도에 따른 전지의 성능을 나타낸 그래프이다. 산화가스는 공기를 사용하였다. 온도가 증가함에 따라 성능의 증가폭은 작아지는 것을 알 수 있다. 이는 우리의 이전 논문에서 보였던 Pt-Ru 촉매의 온도에 따른 전지의 성능과 같은 경향을 나타낸다<sup>16)</sup>. 50 °C와 60 °C 사이에서 성능의 차이가 거의 없는 것은 전해질 막이 55 ~ 60°C의 온도범위에서 가장 좋은 활성을 갖기 때문으로 판단된다.

Fig. 3과 Fig. 4는 25 °C에서 산화가스로 각각 공기와 산소를 사용하였을 경우 촉매의 종류에 따른 성능을 비교한 그래프이다. Pt-Pd (4:1), Pt-Pd (1:1) 촉매의 부하량은 4 mgCatalyst/cm<sup>2</sup>이고, 우리의 이전의 실험에서 상업용 촉매 중 가장 우수한 성능을 나타낸 Pt-Ru 촉매의 부하량은 4 mgPt/cm<sup>2</sup>이다. Pt-Pd (1:1) 촉매를 사용하였을 경우 산화가스로 공기와 산소를 흘려주었을 때 모두 Pt-Ru 촉매보다 2배 이상의 성능을 나타냈으며, 특히 산소를 산화가스로 사용하였을 경우에는 최대전력밀도가 120 mW/cm<sup>2</sup>를 넘는 우수한 성능을 나타냈다. 이는 Pt-Pd 촉매를 사용할 경우 탈수반응속도보다 탈수산화 반응속도를 증가시켜 전체적인 산화반응 속도를 증가시키기 때문으로 판단된다.

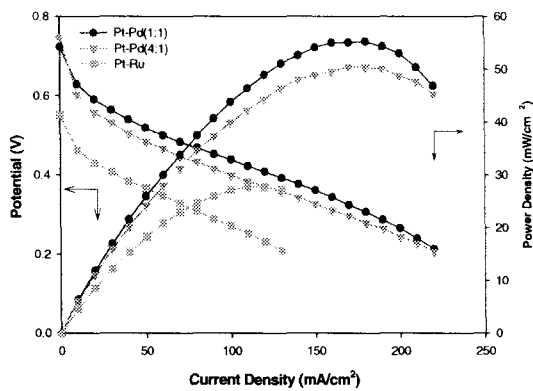


Fig. 3. Effect of air as an oxidant on the performance in DFAFC

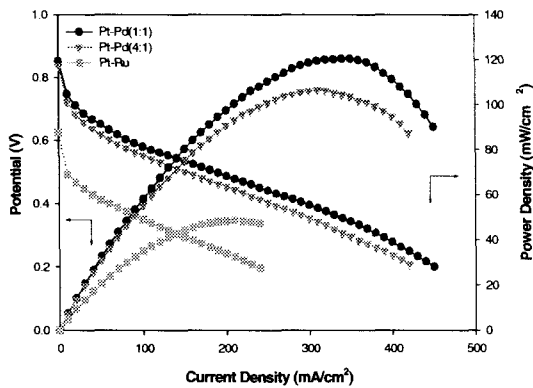


Fig. 4. Effect of oxygen as an oxidant on the performance in DFAFC

#### 4. 결론

본 연구에서는 우리가 직접 개발한 Pt-Pd 촉매의 성능을 알아보았다. Pt-Pd 촉매는 이전 우리의 연구에서 상용화된 촉매 중 가장 우수한 성능을 나타냈던 Pt-Ru 촉매보다 2배 이상의 우수한 성능을 나타냈다. 특히, Pt-Pd (1:1) 촉매는 25 °C에서 120 mW/cm<sup>2</sup>의 최대 전력 밀도를 나타냈다. 이는 Pt-Pd 촉매에 대한 개미산의 반응이 탈수반응보다 탈수산화 반응이 빠르게 일어나기 때문으로 판단된다. 이번 연구를 통하여 Pt-Pd 촉매가 개미산의 산화반응에 우수한 촉매라는 것을 확인할 수 있었으며, 향후 연구를 통하여 촉매의 조성비율과 부하량을 최적화하면 더욱 좋은 성능의 향상을 가져올 것으로 기대된다.

#### 감사

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

#### References

- [1] Lee SJ, Mukerjee S, McBreen J, Rho YW, Kho YT and Lee TH, 1998. "Effect of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes", *J. Electrochim. Acta*, **43**(24), 3693-3701
- [2] Qi Z and Kaufman A, 2002. "Open Circuit voltage and methanol crossover in DMFCs", *J. Power Sources*, **110**, 177-185
- [3] Sasikumar G, Ihm JW and Ryu H, 2004. "Dependence of optimum optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading", *J. Power Sources*, **132**, 11-17
- [4] Rice C, Masel RI, Waszczuk P, Wieckowski A and Barnard T, 2002. "Direct formic acid fuel cells", *J. Power Sources*, **111**, 83-89
- [5] Rhee YW, Ha SY and Masel RI, 2003. "Crossover of formic acid through Nafion membranes", *J. Power Sources*, **117**, 35-38
- [6] 조은애, 임태훈, 2004. "고분자 전해질 연료전지 기술개발 현황 및 전망", *공업화학*, **15**(2), 22-26
- [7] 정두환, 2004 "직접 메탄올 연료전지의 발전 원리 및 개발 현황", *공업화학*, **15**(2), 14-21
- [8] Lee JH, Won JO, 2003. "Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells", *Polymer Science and Technology*, **14**, 418-430
- [9] Ha S, Rice CA, Masel RI and Wieckowski A, 2002. "Methanol conditioning for improved performance of formic acid fuel cells", *J. Power Sources*, **112**, 655-659
- [10] Rice C, Masel RI and Wieckowski A, 2003, "Catalysts for direct formic acid fuel cells", *J. Power Sources*, **115**, 229-235
- [11] Ha S, Adams B and Masel RI, 2004, "A miniature air breathing direct formic acid fuel cell", *J. Power Sources*, **129**, 119-124
- [12] Zhu Y, Ha SY and Masel RI, 2004. "High power density direct formic acid fuel cell", *J. Power Sources*, **130**, 8-14
- [13] Chen S, Lee D and Schell M, 2001, "Increases in reaction rates and improvement of current-potential characteristics in electrochemical oxidation of formic acid", *J. Electrochem. Commun.*, **3**, 81-85
- [14] Chen S, Lee D and Schell M, 2001, "Enhancement of the electrochemical oxidation of formic acid. Effects of anion adsorption and variation of rotation rate", *Electrochimica Acta*. **46**, 3481-3492

- [15] Swamy BEK, Vannoy C, Maye J and Schell M, "Increases in reaction rates achieved by replacing anions in the electrolyte with more inhibiting ones", *Electrochem. Communications*, **6**, 1032-1036)
- [16] Kim JS, Yu JK, Lee HS, Kim JY, Kim YC, Han JH, Oh IH and Rhee YW, 2005. "Effect of Temperature, Oxidant and Catalyst Loading on the Performance of Direct Formic Acid Fuel Cell", *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(5), 661-665