

직접 개미산 연료전지의 성능향상을 위한 연료극 촉매의 특성 연구

유재근, 이효송, 김기호, 이영우

충남대학교 화학공학과

A Study on the Characteristics of Anode Catalysts for performance increases in Direct Formic Acid Fuel Cell

Yu Jae-Kcun, Lee Hyo-Song, Kim Ki-Ho, Rhee Young-Woo

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

1. 서 론

직접 메탄올 연료전지 (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)는 수소를 연료로 사용하는 고분자 전해질 연료전지 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)와 동일한 구조와 작동원리를 가지고 있지만, 연료로써 수소가 아닌 액상의 메탄올을 사용한다. 메탄올은 수소에 비해 에너지 밀도가 높고 운반, 저장이 간편하며, 안정한 화합물이라는 장점을 갖기 때문에 연료공급체계가 단순하고 전체 장치가 간단하여 소형화가 가능하다. 특히 연료전지의 특성상 연료가 공급되는 한 반영구적으로 사용할 수 있는 발전장치이기 때문에 점차 고용량이 요구되는 PDA, 휴대폰, 노트북 등의 휴대용 이동 통신기기의 전원으로 기대를 모으고 있다. 하지만, 막을 통한 메탄올의 투과현상과 연료극에서의 메탄올의 느린 산화반응 등 해결해야 할 문제점들이 있다. 이를 해결하기 위한 연구가 전 세계적으로 활발하게 진행 중에 있으며, 이를 해결하기 위한 또 하나의 방법으로 메탄올을 대신할 연료로 개미산이 제안되었다[1-4].

개미산은 메탄올과 마찬가지로 상온에서 액상으로 존재하고, 이론적인 기전력이 1.45 V로써 메탄올 (1.18 V), 수소 (1.21 V)에 비해 높으며, 환경 친화적이고 미국 식품의약청 (FDA)에서 식품첨가제로 허가한 인체에 무해한 물질이다. 또한, 비교적 강한 전해질이기 때문에 수소의 이동이 쉬운 것으로 기대되며, 이론적으로 음이온을 형성하여 해리되기 때문에 양이온으로 해리되는 메탄올의 경우와는 달리 연료가 공기극으로 직접 이동하는 crossover가 낮을 것으로 보이며, 고농도에서도 사용할 수 있을 것으로 기대된다[5-8]. Rhee 등의 연구에 따르면 Nafion막을 통한 개미산의 crossover가 메탄올의 경우보다 현저히 느리다는 것을 확인할 수 있다[9]. 또한, 그동안의 연구를 통해 개미산이 연료전지의 연료로서 우수한 물질임을 알 수 있었다[10,11].

본 연구에서는 직접 개미산 연료전지에서 상용촉매의 특성에 대한 이전 연구를 바탕으로 직접 개미산 연료전지의 성능을 향상시키기 위해 Pt-Pd 촉매를 개발하였으며, 단위전지 실험을 통하여 상용촉매와 성능을 비교·평가하였다. 또한, 연료극과 공기극 촉매의 부하량에 따른 성능의 변화를 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서 개발된 Pt-Pd 촉매는 다음과 같은 순서에 의해 제조하였다. (1) Pt 입자 적당량에 증류수를 혼합하여 촉매잉크를 제조, (2) palladium(II) nitrate ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) 용액 적당량을 제조된 촉매잉크에 혼합, (3) 혼합한 용액을 상온에서 24시간 동안 침전, (4) 70°C로 유지된 건조기에서 건조, (5) 건조된 촉매를 수거하여 미세크기의 입자로 성형, (6) 500°C에서 2시간동안 소성. 이렇게 제조된 촉매는 Pt와 Pd의 원자비율이 1:1과 4:1이 되는 2가지 촉매이다.

연료극과 공기극의 촉매 잉크는 촉매 입자에 적당량의 증류수와 10 wt% Nafion 용액 (EW 1100, Aldrich)을 20 wt% 비율로 혼합하였다. 제조된 촉매 잉크는 촉매 입자가 분산이 잘 되도록 초음파로 교반하였다. MEA는 'direct painting' 방법으로 촉매잉크를 막의 양면에 각각 칠하였다. Nafion 117 막을 고정하고 붓을 이용하여 촉매잉크를 바른 후 건조된 촉매층 위에 탄소천을 접촉시켜 연료 및 가스의 확산을 좋게 하고 연료 및 가스의 누수방지를 위하여 teflon gasket으로 탄소천을 제외한 부분을 덮었다. 이 때 공기극에 사용된 탄소천은 물의 관리를 위해 teflon 처리된 것을 사용하였다. 전지의 활성면적은 2.25 cm^2 이었다.

연료는 Aldrich, 96% A.C.S 급의 개미산을 사용하여 9 M의 농도로 희석시켜 사용하였다. 개미산의 공급속도는 1 ml/min 이며, 산화가스는 공기를 200 ml/min 의 유속으로 흘려주었다. 실험에 앞서 MEA의 제작과정 및 단위전지 구성과정에서 건조된 막에 충분한 수분이 공급될 수 있도록 적당한 시간동안 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 습한 공기와 상온의 개미산을 흘려주었으며, 이 때 전지의 온도는 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지하였다.

본 실험은 개미산을 사용할 수 있도록 제조된 연료전지 스테이션을 이용하여 수행하였다. 촉매의 종류에 따라 전지의 성능 변화를 관찰하였으며, 연료극과 공기극 촉매의 이용률을 알아보기 위하여 부하량에 따른 성능 변화를 관찰하였다. 전지의 분극곡선은 OCP에서 시작하였으며, 전류를 높여가며 전압을 측정하여 결과들을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 연료극 촉매의 종류에 따른 성능 비교를 나타낸 그래프이다. 공기극 촉매는 Pt black으로 $7 \text{ mgCatalyst/cm}^2$ 담지시켜 사용하였으며, 연료극 촉매는 Pt black, Pt-Ru black과 본 연구실에서 제조된 2가지 종류의 Pt-Pd 촉매와 Pd black 촉매이며, 부하량은 $4 \text{ mgCatalyst/cm}^2$ 이다. 직접 메탄올 연료전지에서 우수한 성능을 나타내는 Pt black과 Pt-Ru black 촉매는 Pt-Pd, Pd black 촉매에 비해 매우 낮은 성능을 나타냈으며, Palladium의 함유량이 증가함에 따라 성능 또한 증가하였다. 특히, Pd black을 사용한 경우 61 mW/cm^2 의 높은 최대 전력 밀도를 나타내어 Palladium이 개미산의 산화반응에 우수한 물질임을 알 수 있었다. Pt black보다 Pt-Ru, Pt-Pd 촉매의 성능이 우수한 이유는 제 2의 금속을 첨가함으로써 활성표면의 흡착 특성을 향상시키고 추가의 산화반응을 유도하여 전지의 성능을 향상시키기 때문으로 판단된다.

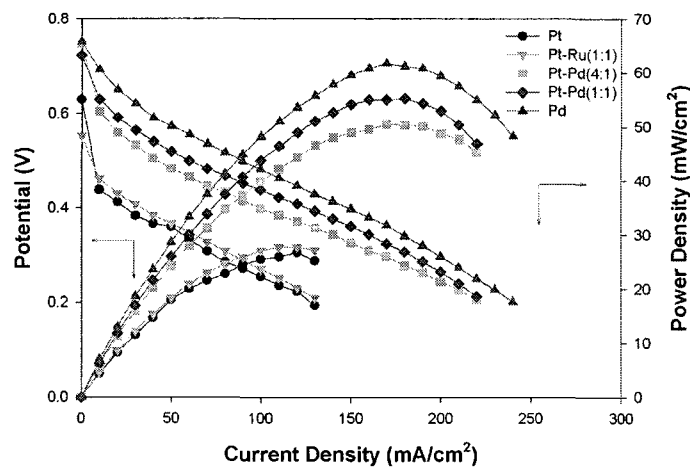


Fig. 1. Effect of catalyst types on the DFAFC performance

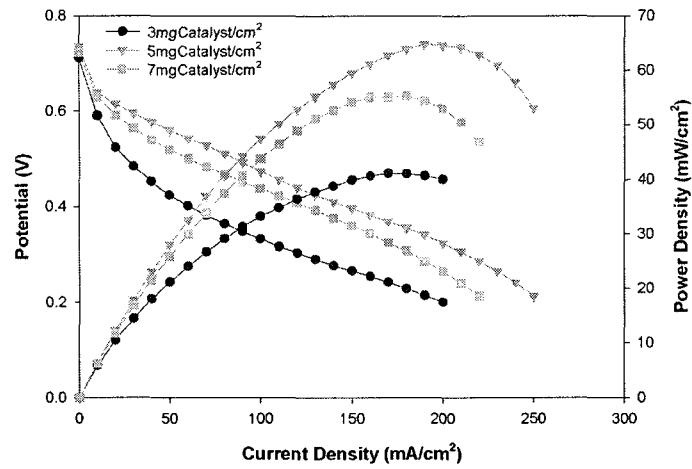


Fig. 2. Effect of cathode catalyst loadings on the DFAFC performance

Fig. 2는 연료전지의 성능에 대한 공기극 촉매의 부하량의 영향을 나타낸 그래프이다. 연료극 촉매는 Pt-Pd(1:1)을 사용하였으며, 부하량은 $3 \text{ mgCatalyst/cm}^2$ 로 고정하여 실험을 수행하였다. 촉매를 단위면적당 7 mg 담지시켰을 경우보다 5 mg 담지시켜 사용하였을 때 좋은 성능을 나타냈다. 이는 너무 많은 촉매의 양이 오히려 수소이온의 이동을 방해하였기 때문으로 판단된다. 또한 3 mg 을 담지시킨 경우는 촉매의 양이 부족하여 원활한 반응이 이루어지지 않았기 때문에 낮은 성능을 나타낸 것으로 판단된다[11].

Fig. 3은 연료전지의 성능에 대한 연료극 촉매의 부하량의 영향을 나타낸 그래프이다. 연료극 촉매는 Pt-Pd(1:1) 촉매를 사용하였으며, 각각 $2, 3, 4 \text{ mgCatalyst/cm}^2$ 를 담지시켜 실험을 수행하였다. 공기극 촉매는 Pt black이며 부하량은 $7 \text{ mgCatalyst/cm}^2$ 이다. 촉매의 부하량이 증가할수록 성능은 증가하였다. 그러나 3 mg 을 담지하여 사용한 경우와 4 mg 을 담지하여 사용하였을 때의 성능차이는 아주 작았으며, 이는 공기극 촉매의 경우와 같이 많은 양의 촉매로 인해 물질 전달 제한이 생겼기 때문으로 판단된다. 또한, 부하량이 2 mg/cm^2 인 경우에는 촉매의 양이 너무 적어 반응이 원활히 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다[11].

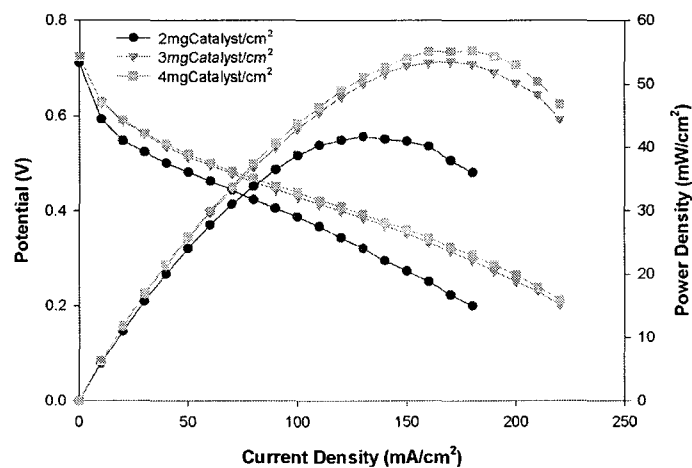


Fig. 3. Effect of anode catalyst loading on the DFAFC performance

4. 결 론

본 연구에서는 직접 개미산 연료전지의 성능을 향상시키기 위한 연료극 촉매를 개발하고 그 특성을 규명하고자 하였다. 2가지 비율로 제조된 Pt-Pd 촉매는 메탄올 연료전지에서 우수한 성능을 나타내는 Pt, Pt-Ru 촉매에 비해 우수한 성능을 나타냈으며, palladium의 함량이 증가함에 따라 성능은 증가하였다. 이를 통해 palladium이 개미산의 산화반응에 우수한 물질임을 알 수 있었으며, 지지체의 사용과 함량 조정으로 더욱 우수한 성능을 나타낼 수 있을 것으로 사료된다. 연료극과 공기극 촉매의 부하량은 연료전지의 성능에 커다란 영향을 나타냈으며, 최고의 성능이 아닌 최적의 성능을 위한 촉매의 사용이 필요할 것으로 판단된다.

5. 참고문헌

1. Son, J. E., "Hydrogen & Fuel Cell Technology", *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(1), 1-9(2004).
2. Vielstich, W., Gasteiger, H. A. and Lamm, A., *Handbook of Fuel Cells*, 1, John Wiley & Sons, England(2003).
3. Cropper, M. J., Geiger, S. and Jollie, D., "Fuel Cells: A Survey of Current Developments", *J. Power Sources*, **131**(1-2), 57-61(2004).
4. Lee, H. S., Bae, B. C., Lee, J. Y., Hong, S. A. and Ha, H. Y., "Analysis of Long-term Stability of Direct Methanol fuel Cell and Investigation of the Methods to Improve its Performance", *Trans. of The Korean Hydrogen and New Energy Society*, **16**(1), 31-39(2005).
5. Rice, C., Masel, R. I., Waszczuk, P., Wieckowski, A. and Barnard, T., "Direct Formic Acid Fuel Cells", *J. Power Sources*, **111**(1), 83-89(2002).
6. 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**(2), 655-659(2002).
7. Rice, C. Masel, R. I. and Wieckowski, A., "Catalysts for Direct Formic Acid Fuel Cells", *J. Power Sources*, **115**(2), 229-235(2003).
8. Zhu, Y., Ha, S. Y. and Masel, R. I., "High Power Density Direct Formic Acid Fuel Cell", *J. Power Sources*, **130**(1-2), 8-14(2004).
9. Rhee, Y. W., Ha, S. Y. and Masel, R. I., "Crossover of Formic Acid Through Nafion Membranes", *J. Power Sources*, **117**(1-2), 35-38(2003).
10. Kim, J. S., Yu, J. K., Jung, E. M., Lee, H. S., Kim, J. Y., Kim, Y. C., Han, J. H., Oh, I. H. and Rhee, Y. W., "The Performance of Direct Formic Acid Fuel Cells with Various Catalysts", *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(5), 630-634(2004)
11. Kim, J. S., Yu, J. K., Lee, H. S., Kim, J. Y., Kim, Y. C., Han, J. H., Oh, I. H. and Rhee, Y. W., " Effect of Temperature, Oxidant and Catalyst Loading on the Performance of Direct Formic Acid Fuel Cell", *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(5), 661-665(2005).