

폴리올 방법으로 합성된 팔라듐 촉매를 이용한 직접개미산연료전지에 대한 연구

양종원¹ · 김의현² · 최미화² · 권용재^{1†}

¹서울과학기술대학교 에너지환경대학원, ²한국전력공사 미래기술연구소

A Research on Direct Formic Acid Fuel Cell (DFAFC) using Palladium Catalyst Synthesized by Polyol Method

JONGWON YANG¹, EUI HYUN KIM², MIHWA CHOI², YONGCHAI KWON^{1†}

¹Grad. School of Energy and Environment, Seoul National University of Science and Technology, 232 Gongreung-ro, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea

²Korea Electric Power Corporation Research Institute, 105 Munji-ro, Yuseong-GuDaejeon 305-760, Korea

Abstract >> In this study, we evaluate catalytic activity of Pd/C catalyst that is synthesized by modified polyol method. With such formed Pd/C is used as anodic catalyst for direct formic acid fuel cell (DFAFC) and performances of the DFAFC are measured to verify whether the new catalyst is effective for enhancing DFAFC performance and to determine optimal loadings of the Pd/C needed for obtaining best DFAFC performance. Pd particle distribution of the Pd/C catalyst is analyzed by TEM, while its catalytic activity is estimated by using cyclic voltammogram (CV) as measuring formic acid oxidation reaction and active surface area. As a result of that, the Pd/C catalyst synthesized by modified polyol shows better catalytic activity and DFAFC performance with small loading amount of Pd/C. When loading amount of Pd/C is 1.5 mgcm⁻², maximum power density of DFAFC adopting the catalyst is 122mWcm⁻².

Key words : Modified Polyol(수정된 폴리올법), Direct Formic Acid Fuel Cell (DFAFC)(직접개미산 연료전지), Pd/C catalyst(팔라듐카본 촉매), Formic acid oxidation reaction(개미산 산화반응), Catalytic activity(촉매활성)

1. 서 론

최근 고유가 시대와 지구온난화로 인한 환경문제를 해결하기 위해서 석유를 대체할 신재생 대체 에너지 사업이 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다.

대체에너지는 태양에너지, 바이오매스, 풍력, 연료전지, 석탄의 액화·가스화, 해양에너지, 수소에너지 등으로 구분된다. 이들 중 수소는 에너지와 환경문제를 해결할 수 있는 대안으로서 활발히 연구되어 왔다. 수소를 에너지로 전환하기 위해서 가장 효율적인 방법이 연료전지를 사용하는 것이므로 연료전지에 대한 관심이 날로 높아지고 있다. 연료전지는 Carnot's 효율의 제한을 받지 않기 때문에 기존의 연소기관에

[†]Corresponding author : kwony@seoultech.ac.kr

Received: 2015.6.25 in revised form: 2015.6.29 Accepted: 2015.6.30

Copyright © 2015 KHNES

비해 10%이상 높은 효율을 가지고 있을 뿐 아니라, 환경 오염 물질의 배출도 NOx의 경우 기존 발전 시스템의 1/38, CO₂의 배출량은 1/3 수준으로 알려져 있으며, 운전시 소음도 매우 적은 무공해 청정에너지 기술이다.

최근 핸드폰, 노트북 및 개인 휴대용 정보 단말기와 같은 휴대용 전자장치의 수요가 늘어남에 따라 소형 연료전지 시스템의 개발이 요구되고 있다. 연료전지 시스템을 소형화하기 위한 방법으로, 연료를 직접적으로 공급하는 방법이 보고되었다. 연료를 직접적으로 공급하면 별도의 개질 장치를 필요로 하지 않아 시스템을 간단하게 설계할 수 있을 뿐만 아니라 에너지 밀도를 높일 수 있으며 연료의 손실도 줄일 수 있다.

최근 PEMFC와 DMFC의 결점을 극복할 대안으로 직접 개미산 연료전지(Direct Formic Acid Fuel Cell, DFAFC)가 상당한 관심을 끌고 있다. DFAFC는 electrocal power의 생산을 위해 연료로 개미산을 이용한다. 개미산의 단순한 분자구조로 인해 DMFC 보다 전기화학적 산화속도가 상대적으로 빠르고, PEMFC (1.23V) 나 DMFC (1.18V) 보다 높은 electromotive force (EMF) (1.45V)를 가진다¹⁾. DFAFC에서의 크로스오버는 DMFC 보다 낮기 때문에 얇은 고분자 전해질 막의 사용을 가능하게 하며, 높은 농도의 액체 연료의 공급이 가능하다. 또한 인체에 무해하며, 상온에서의 사용이 가능하다는 장점이 있다.

직접 개미산 연료전지(Direct Formic Acid Fuel Cell, DFAFC)²⁾는 개미산을 직접 산화시켜야 하므로 수소를 사용하였을 경우보다 반응 속도 면에서 떨어지며, 낮은 온도에서 작동되기 때문에 저온에서 촉매의 작용을 하는 고가의 금속촉매인 백금이 사용되고 있다. 백금 촉매는 Pt bimetallic 촉매의 발달로 장기간 anode 전극촉매로 사용되어져 왔다. 그러나, DFAFC의 높은 성능을 위해 더 적절한 촉매를 찾는 시도가 계속되고 있다. 그 중에서 Pd는 Pt를 대체 할 전극촉매로

여겨지고 있다³⁾. Pd 촉매는 개미산의 산화반응에서 촉매활성도가 높아 DFAFC의 성능향상과 상온에서의 사용을 가능하게 한다.

본 연구를 위해 Pd 전구체와 Vulcan XC-72R 담지체를 이용하여 연료전지용 촉매를 합성하였다. 촉매 합성 방법으로 기존에 가장 많이 이용되었던 함침법(impregnation)이 아닌 폴리올법(Polyol)이 이용되었다. 이 합성법은 촉매입자 크기의 통제가 용이하고 표면활성제나 안정제 없이도 촉매 입자들의 배열을 일정하게 하는 장점이 있다. 이는 에틸렌글리콜의 연속환원 반응성 때문에 기인한다. 에틸렌글리콜의 적용에 의해 금속 전구체내 이온은 금속 콜로이드형태로 환원되며 에틸렌글리콜은 글리콜산으로 산화된다. 글리콜산은 염기용매 하에서 글리콜 음이온으로 탈양성자화 되면서 금속 표면에 흡착되어 촉매 안정제 및 표면활성제로서의 역할을 한다. 이 때문에 금속입자 간격의 균일함이 유지되고 글리콜음이온 농도에 따라 금속입자 크기가 조절된다. 글리콜음이온 농도는 pH 증가에 의해 같이 증가하므로 pH 조절을 통해 촉매입자의 간격 및 크기를 조절할 수 있다.

본 논문에서는 연료전지 연료극 및 DFAFC 성능 향상을 위해, 촉매의 구성량을 조정하고 또한 촉매 로딩량을 개선하는 등의 2가지 변화를 시도하였다. 이렇게 합성된 연료극 촉매의 촉매활성 및 구조적인 특성들이 평가되었고 이 촉매들을 이용한 완전지 성능 평가도 실시하였다.

2. 실험방법

Vulcan XC-72R을 담지체로 이용하는 Pd/C 구조의 촉매가 폴리올법에 의해 제조되었다. 우선 에틸렌글리콜에 Vulcan XC-72R 0.15 g을 섞고 초음파로 분산시킨다. Pd 담지량을 조절하여 목표 wt%값에 따라 PdCl₂ 량을 계산하여 담지체가 있는 비이커에 각각 첨가하고 다시 15분간 초음파처리 시킨다. 그 이

후, 0.1 M NaOH를 넣고 다시 15분간 초음파처리 시키고, 160°C로 미리 예열된 교반맨틀에서 환류 시킨다. 폴리올 방법에 의한 Pd/C 합성 모식도는 Fig. 1에 나타내었다⁴⁾.

이렇게 얻어진 용액을 비커에 담고 0.5 M 황산을 이용하여 pH 3까지 적정한다. 그 후에 증류수를 이용하여 여과 및 세척한 후 120°C에서 진공오븐에서 12시간 건조시킨다.

연료극 촉매의 산화반응 활성을 측정하기 위해 정전위기(CHI 7200, CH Instrument, USA)를 이용하여 반전지 반응특성을 평가하였다. 주로 반복주사 전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV) 및 선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)을 이용하였는데 회전디스크형(Rotating Disk Electrode, RDE)의 전극 조건하에서 실험을 실시하였다. 반전지 특성 측정을 위한 기준전극으로는 3M의 NaCl에 담궈진 Ag/AgCl 전극이 상대전극으로는 백금 와이어가 사용되었다. 작업전극을 제작하기 위해 촉매입자들을 증류수(Millipore water), 이소프로판올(Isopropyl alcohol, IPA)과 5 wt% 나피온(Solution Technology, Inc., 1100EW)용액에 용해시켜 초음파를 이용하여 15분간 섞어준다. 이렇게 제조한 촉매잉크를 유리탄소전극(Glass Carbon Electrode, GCE)에 적정량을 로딩시켜 건조한 후 사용한다. 전해질로는 0.5M 황산을 이용하였다⁵⁾.

공기극 촉매의 산화반응 활성 테스트 후에 그 촉매들이 DFAFC 성능에 미치는 영향을 측정하기 위

해 완전지 테스트가 진행되었다. DFAFC 완전지 테스트를 위해 막전극(Membrane Electrode Assembly, MEA) 제조가 필요하다. 제조된 막전극의 유효면적은 9 cm²이고 본 연구를 통해 만들어진 촉매들은 연료극에, 상용 Pt/C (Johnson Matthey Pt 40 wt%) 촉매는 공기극에 로딩된다. 또한 막전극용 막으로는 전처리한 나피온 117 (Dupont사, 미국)가 이용되었다^{6,7)}. 막전극의 촉매층을 만들기 위해 필요한 잉크는 금속 입자, 5 wt% 나피온, 증류수와 이소프로필알코올을 적당량 섞고 초음파로 분산한 후 공기 스프레이 방식으로 나피온 막 표면에 코팅되는 CCM (Catalyst Coated Membrane)법으로 제조되었다⁸⁾. 연료극 및 공기극에 코팅되는 촉매량은 0.4 mgcm⁻²에서 1.5 mgcm⁻²로 변화시키며 촉매량 별 성능평가를 실시하였다. 가스확산층(GDL E-Tek)과 가스켓을 이용하여 MEA 조립을 완료하였다. PEMFC 완전지 성능 측정을 위해 단위전지 조립을 마친 후, 그 전지는 연료전지 테스트스테이션(Fuel Cell Control System, CNL Inc.)에 연결한다. 단위전지 온도는 65°C, 1 atm 조건하에서 운전하였다. 연료극에는 6.0 M 농도의 개미산을 10 cc/min의 속도로 주입하였고, 공기극 연료인 산소는 Air가스를 이용하여 800 sccm 속도로 주입하였고 상대습도 100% 하에서 운전하였다⁹⁾.

3. 결과 및 토론

3.1 Pd/C 촉매의 구조 평가

해당 연구를 위해 제조한 촉매인 팔라듐-탄소촉매의 분산도 및 입자크기를 정성적으로 평가하기 위해 TEM 분석을 실시하였다. Fig. 2에 나타난 것은 TEM으로 측정된 Pd/C 촉매의 이미지이다. 분석 결과 Pd/C 촉매의 금속입자들이 상대적으로 고르게 분산되어 있으며, 팔라듐 금속의 입자크기도 촉매성능이 우수하다고 평가되는 2~3 nm로 형성되었음을 알 수 있다.

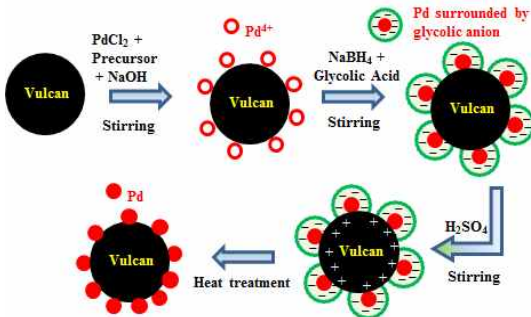


Fig. 1 Pd/C Synthesis Schematics of Polyol Method

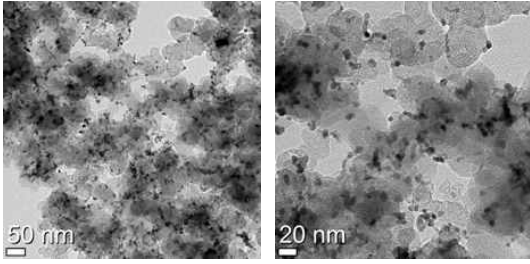


Fig. 2 TEM images of Pd/C catalyst

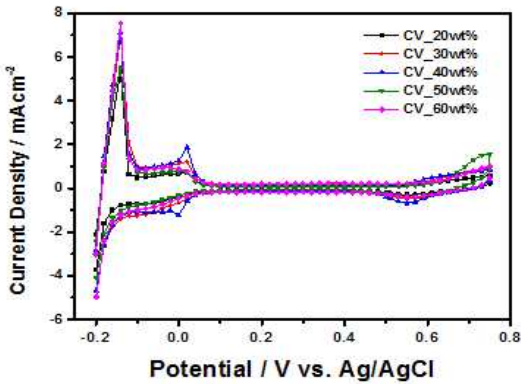


Fig. 3 CV curves of different wt% Pd/C catalysts. For the tests, 0.5M H₂SO₄ solution was used as an electrolyte in N₂-saturated state with scan rate of 10mVs⁻¹

Pd/C 촉매들의 전기화학적 활성 표면적(Electrochemically Active Surface Area, EAS) 및 산화환원반응성을 측정하기 위해 CV 테스트를 실시하였다. CV 테스트는 질소가스 조건에서 실시되었고 전해질로는 0.5 M 황산 수용액이 이용되었다. 주사속도는 10 mVs⁻¹였다. Pd wt%에 따른 Pd/C 촉매들의 CV 커브는 Fig. 3에 나타내었다¹⁰.

Pd/C 촉매의 Pd 담지량에 따른 CV 측정 결과 0.05 V (vs. Ag/AgCl) 이하의 전압 범위에서 일어나는 Pd 표면의 Pd-H 흡탈착 반응성이 30 wt%와 40 wt% 샘플에서 가장 우수한 결과를 보였다. Pd 담지량이 30 wt% 이상으로 증가할 수록 점차적으로 성능이 저하 되는 경향을 보였는데, 이는 Carbon (Vulcan XC-72R) 담지체의 표면적(300 m²L⁻¹)이 한정되어 Pd 담지에 있어 한계가 있었으며 그 이상의 Pd 전구체를 합성시 Pd 끼리 응집(agglomeration)현상이 일어나 촉매의

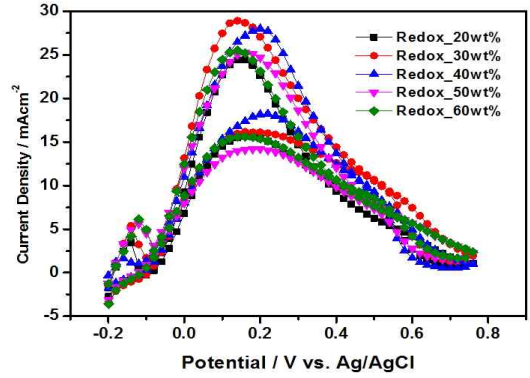


Fig. 4 Formic acid Redox reaction of different wt% Pd/C catalysts in 0.5M H₂SO₄ + 0.5M HCOOH at a scan rate of 10mVs⁻¹

Table 1 Formic acid Redox reaction of Pd/C

Pd/C	Peak potential (V)	Maximum current density (mAcm ⁻²)
20wt%	0.15	24.6
30wt%	0.14	29
40wt%	0.2	27
50wt%	0.18	25.5
60wt%	0.18	21

전기전도성이 오히려 감소하는 경향을 보였다.

3.2 Pd/C 촉매의 개미산 산화환원 반응성 평가

Pd/C 촉매의 개미산 산화환원 반응성을 측정하기 위해 회전원판전극(RDE)을 이용한 LSV를 측정하였다. LSV 테스트를 측정하기위해 전해질로는 0.5M 황산 수용액과 개미산 0.5M을 이용하였고, 주사속도는 10 mVs⁻¹였다. Pd wt%에 따른 Pd/C 촉매들의 개미산 산화환원 반응성 커브는 Fig. 4에 나타내었다^{10,11}.

Fig. 4에서 나타나는 산화환원반응성 LSV 커브의 Peak Potential과 Peak Current Density를 Pd 담지량에 따라 정리하였다. 그 결과는 Table 1에 요약하였다.

Peak Potential의 경우, Pd/C 30 wt%가 0.14 V로 가장 낮은 전압을 보였다. 이는 개미산과 촉매와의

산화반응에서 발생하는 과전압(overpotential)이 적어 더 높은 촉매활성을 갖음을 의미한다. 반면, Pd/C 20 wt%가 0.15 V, Pd/C 40 wt%가 0.2 V, Pd/C 50 wt%가 0.18 V, Pd/C 60 wt%가 0.18 V의 peak potential를 나타내었다. Pd/C 30 wt%의 경우 Maximum Current Density 또한 가장 좋은 값을 나타내는데 이는 Pd/C 30 wt% 촉매의 개미산 산화반응성이 가장 우수하다는 것을 나타낸다.

Half cell test를 통해 Polyol로 합성한 Pd/C 촉매에서 30 wt%의 담지량을 갖는 촉매가 개미산과의 반응성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

3.3 Pd/C 촉매의 DFAFC 성능 평가

연료극 촉매의 산화반응 활성 테스트 후에 그 촉매들이 DFAFC 성능에 미치는 영향을 측정하기 위해 Pd/C 촉매의 로딩량별 DFAFC 성능을 평가하였고 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다.

합성한 촉매를 이용하여 H₂O, IPA, Nafion solution을 일정비율로 섞어 촉매 Slurry를 제조 한다. 이를 스프레이건을 이용하여 Nafion membrane에 직접 코팅하는 CCM 방법을 이용하여 목표 로딩량 만큼 촉매를 스프레이 해준다. 이렇게 스프레이된 Nafion 막은 Gasket, GDL과 같이 조립하여 cell에 적용한다.

DFAFC 완전지 테스트를 위해 상용 Pt/C 40 wt%

(Johnson Matthey)촉매는 공통적으로 공기극 촉매로 이용하였고, 본 논문에서 고려하는 폴리올 Pd/C 촉매를 이용하여 각기 다른 로딩량으로(0.4, 0.8, 1.5 mgcm⁻²) 공기극에 스프레이하여 9 cm²의 면적을 갖는 MEA를 제조하였다.

이렇게 제조한 MEA를 연료전지 테스트스테이션(Fuel Cell Control System, CNL Inc.)을 이용하여 운전하였다. 초기 조건으로는 Cell온도 60°C 상에서 H₂/Air (Anode/Cathode)를 이용하여 Activation시켰다. H₂ gas의 주입량은 200 sccm이며 75°C로 가습하여 공급하였다. Air gas의 주입량은 800 sccm이며 0.6 V로 고정하여 상압하에 2시간 동안 구동하였다. Polarization curve를 얻는 조건으로는 Cell온도 30°C 상에서 6 M Formic acid/Air (Anode/Cathode)를 공급하였다. 6 M Formic acid는 10 cc/min의 속도로 주입하였고, Air gas는 건조 상태로 800 sccm으로 상압하에서 공급하였다.

평가결과, Pd/C 촉매 즉, 세가지 촉매 로딩량을 이용하였을 때 0.3 V에서의 전류밀도는 각각 75 mAcm⁻² (0.4 mgcm⁻²), 347 mAcm⁻² (0.8 mgcm⁻²) 및 396 mAcm⁻² (1.5 mgcm⁻²)였고, 최대 DFAFC 출력밀도(Maximum power density)는 각각 24 mWcm⁻² (0.4 mgcm⁻²), 112 mWcm⁻² (0.8 mgcm⁻²) 및 122 mWcm⁻² (1.5 mgcm⁻²) 였다.

이러한 촉매 로딩량별 DFAFC 성능의 경향으로부터 다음 사항들을 알 수 있다. 첫째, 적용한 공기극 촉매인 Polyol Pd/C가 개미산 산화반응을 활성화 시키며 DFAFC 성능이 우수하게 측정됨을 나타낸다. 둘째, 적용한 공기극 촉매량에 의한 개미산 산화반응의 활성화 정도에 의해 전체 DFAFC 성능이 영향을 받음을 보여주는 증거이다. 이같이 폴리올법을 적용한 Pd/C 촉매의 DFAFC 성능향상에 영향을 미친 것은 다음과 같이 정의할 수 있다. (1) 정전기력에 의해 촉매입자 간에는 척력이 발생되어 금속 입자간에는 간격이 균일하게 유지되는 점 (2) 계면활성제등과 같

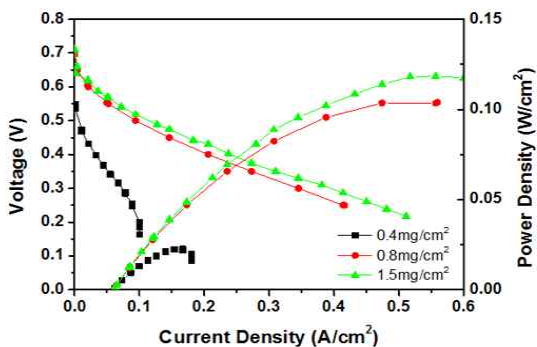


Fig. 5 Polarization curves of DFAFCs using different loading catalyst mass as anodes

이 잠재적인 불순물이 되어 촉매활성을 저해할 수 있는 첨가제의 사용을 하지 않기 때문에 가능한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 논문에서는 폴리올법에 의해 합성된 Pd/C 촉매들의 연료전지 성능 및 개미산과의 반응성에 대한 특성 평가를 진행하였다. 합성된 촉매들은 DFAFC의 연료극 촉매로 사용되며 그 촉매들의 측정된 개미산 산화환원반응의 반응특성 및 연료전지의 전기적 성능과 특징들을 평가하였다. 성능 및 특성 비교를 위해, Pd/C 촉매의 입자 크기와 분포는 TEM에 의해 관측되었고 그들의 전기화학적 반응특성 및 연료전지의 전기적 성능은 RDE를 이용한 LSV 및 완전지 테스트를 통해 평가되었다. 폴리올 합성법을 이용하여 Pd의 담지량을 조절하여 합성하였고, 이렇게 합성된 Pd/C 촉매들의 전기화학적 성능을 측정하였다. 측정 결과 30 wt%의 담지량을 갖는 Pd/C 촉매의 산화전위(0.14 V) 및 개미산 반응 전류밀도 (29 mAcm^{-2})가 가장 우수하였고, 이를 토대로 Pd/C 30 wt% 촉매의 완전지 성능 테스트를 실시하였다.

촉매의 구조적 특성 및 산화환원반응성에 입각해서 완전지 성능을 평가했을 때, Pd/C 촉매의 로딩량을 증가하였을 때 완전지 성능도 동일하게 증가함을 보여주었다(더 우수한 0.3 V에서 전류밀도 및 DFAFC 출력밀도 값). 0.3 V에서의 전류밀도는 각각 75 mAcm^{-2} (0.4 mgcm^{-2}), 347 mAcm^{-2} (0.8 mgcm^{-2}) 및 396 mAcm^{-2} (1.5 mgcm^{-2})였고, 최대 출력밀도(Maximum power density)는 각각 24 mWcm^{-2} (0.4 mgcm^{-2}), 112 mWcm^{-2} (0.8 mgcm^{-2}) 및 122 mWcm^{-2} (1.5 mgcm^{-2})였다.

결론적으로 폴리올법에 의해 합성된 Pd/C 촉매들은 우수한 개미산 산화환원반응성 및 DFAFC 완전지 성능을 가짐을 알 수 있었다.

후 기

이 연구는 2015년 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

1. C. Rice, S. Ha, R. I. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski, and Tom Barnard, "Direct formic acid fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 111, 2002, p. 83.
2. X. Yu, and P. G. Pickup, "Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC)", *Journal of Power Sources*, Vol. 182, 2008, p. 124.
3. Y. Kwon, S. M. Baik, J. Han, and J. Kim, "Performance Enhancement by Adaptation of Long Term Chronoamperometry in Direct Formic Acid Fuel Cell using Palladium Anode Catalyst", *Bull. Korean Chem. Soc*, Vol. 33, 2012, p. 2539.
4. H. S. Oh, J. G. Oh, Y. G. Hong, and H. Kim, "Investigation of carbon-supported Pt nanocatalyst preparation by the polyol process for fuel cell applications", *Electrochimica Acta*, Vol. 52, 2007, p. 7278.
5. K. Hyun, J. H. Lee, C. W. Yoon, and Y. Kwon, "The Effect of Platinum Based Bimetallic Electrocatalysts on Oxygen Reduction Reaction of Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 8, 2013, p. 11752.
6. H. G. Haubold, Th. Vad, H. Jungbluth, and P. Hiller, "Nano structure of NAFION: a SAXS study", *Electrochimica Acta*, Vol. 46, 2001, p. 1559.
7. K. Broka, and P. Ekdunge, "Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion[®] 117 membrane and recast film for PEM fuel cell", *Journal of Applied electrochemistry*, Vol. 27, 1997, p. 117.
8. Y. H. Cho, B. Choi, Y. H. Cho, H. S. Park, and Y. E. Sung, Pd-Based PdPt(19:1)/C Electrocatalyst

- as an Electrode in PEM Fuel Cell, *Electrochem Commun*, Vol. 9, 2007, p. 378.
9. Y. H. Cho, H. S. Park, Y. H. Cho, D. S. Jung, H. Y. Park, and Y. E. Sung, Effect of Platinum Amount in Carbon Supported Platinum Catalyst on Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, Vol. 172, 2007, p. 89.
 10. L. Yan, S. Yao, J. Chang, C. Liu, and W. Xing, “Pd oxides/hydrous oxides as highly efficient catalyst for formic acid electrooxidation”, *Journal of Power Sources*, Vol. 250, 2014, p. 128.
 11. M. Yin, Q. Li, J. O. Jensen, Y. Huang, L. N. Cleemann, N. J. Bjerrum, and W. Xing, “Tungsten carbide promoted Pd and Pd-Co electrocatalysts for formic acid electrooxidation”, *Journal of Power Sources*, Vol. 219, 2012, p. 106.