

# 에틸렌글리콜 양 조절에 의해 제조된 팔라듐구리 촉매를 이용한 개미산연료전지 성능평가

양종원 · 김래현 · 권용재<sup>†</sup>  
서울과학기술대학교 에너지환경대학원

## Performance Evaluations of Direct Formic Acid Fuel Cell (DFAFC) using PdCu Catalysts Synthesized by Control in Amount of Ethylene Glycol

JONGWON YANG, LAEHYUN KIM, YONGCHAI KWON<sup>†</sup>

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

**Abstract** >> In this study, electrochemical characterizations of PdCu/C catalysts that are synthesized by modified polyol method are investigated. Most of all, amount of ethylene glycol (EG) that is used as main component for catalyst synthesis is mainly modulated to optimize synthetic condition of the PdCu/C catalyst, For evaluations about catalytic activity and performance of direct formic acid fuel cell (DFAFC), half cell and full cell tests are implemented. As a result, when amount of EG is 4M, catalytic activities of the PdCu/C catalyst such as peak current of formic acid oxidation and active surface area are best, while maximum power density of DFAFC using the optimized PdCu/C catalyst is better than that using commercial Pd/C (30 wt%) by 6%. Based on that, PdCu/C catalyst synthesized by modified polyol method plays a critical role in improving (i) catalytic activity for formic acid oxidation and (ii) DFAFC performance by employing as anodic catalyst.

**Key words** : Polyol(폴리올법), Direct Formic Acid Fuel Cell (DFAFC)(직접개미산 연료전지), PdCu/C catalyst(팔라듐구리카본 촉매), Formic acid redox reaction activity (개미산 산화환원반응성), Electrochemical catalyst (전기화학촉매)

### Nomenclature

Pt	: Platinum	Cu	: Copper
CO	: Carbon monoxide	M	: Metal
Pd	: Palladium	Cl	: Chloride
		NaOH	: Sodium hydroxide
		DI	: deionized

<sup>†</sup>Corresponding author : kwony@seoultech.ac.kr

Received : 2016.6.3 in revised form : 2016.6.15 Accepted : 2016.6.30

Copyright © 2016 KHNES

### Subscripts

mL : milliliter

mg : milligram  
 cm<sup>2</sup> : Square centimeter  
 mW : milliwatt  
 wt% : weight percent  
 M : mole concentration  
 N<sub>2</sub> : nitrogen  
 H<sub>2</sub> : hydrogen

## 1. 서 론

저온형 연료전지는 고온형연료전지에 비해 온도 공급장치 및 부가적 장치가 적어 휴대용 에너지공급 장치로 관심을 받고 있다. 대표적인 저온형 연료전지로는 수소를 이용하는 PEMFC, 메탄올을 이용하는 DMFC, 개미산을 이용하는 DFAFC가 있다<sup>1)</sup>. PEMFC는 연료인 수소의 저장이 용이하지 않아 고압의 압축용기가 추가로 필요하며 수소의 투과성이 높아 안정성 또한 떨어진다는 단점이 있다. DMFC의 연료인 메탄올은 반응속도가 느리며 연료의 crossover 또한 크다는 단점이 있다. 이에 반해 DFAFC은 DMFC 보다 전기화학적 반응속도가 빠르며, PEMFC (1.23V)나 DMFC (1.18V)보다 이론적으로 높은 electromotive force (EMF) (1.45V)를 갖는다<sup>2)</sup>.

개미산 연료전지는 고온형 연료전지에 비해 작동 온도가 낮아 연료의 반응속도가 느리다는 단점이 있다. 이를 극복하기 위해 anode, cathode에 귀금속 촉매를 사용하게 되는데 저온형 연료전지에서 주로 사용되는 Pt를 기반으로한 촉매가 많이 이용되어왔다. 하지만 개미산연료전지에서 반응속도를 증가시키기 위한 촉매로 Pt을 사용하게 되면 연료인 개미산과 반응하여 Pt-CO 결합을 형성하게 된다. 이는 CO poisoning 이라고 부르며 CO와 Pt간의 결합력이 강하여 쉽게 떨어지지 않고 계속적으로 Pt촉매 표면에 흡착하게 된다. 이런 현상이 반복되면 Pt의 촉매로서 반응할 수 있는 반응표면적이 감소하여 더 이상 촉매로서의 작용을 할 수 없게 되는 현상이 발생한다. 따라서 개

미산연료전지의 촉매로서 Pt을 대신할 다른 촉매를 찾아야 한다<sup>3)</sup>.

이를 위한 대안으로 Pd이 제시되었는데 Pd은 Pt과 유사한 촉매반응성을 나타내며 개미산과의 산화반응에서 CO poisoning이 생기는 경로인 Indirect pathway를 거치는 것이 아닌 Direct pathway를 거치는 것을 확인하였다. 이를 통해 Pd은 개미산의 산화반응에서 CO poisoning이 적으며 반응속도 또한 우수하여 가장 적합한 촉매임을 확인하였다<sup>4,7)</sup>.

개미산 산화반응성이 뛰어난 Pd를 기반으로한 연구가 활발히 진행되고 있으나, Pd은 귀금속으로 가격이 비싸며 매장량 또한 한정되어 있다는 단점이 있다. 이를 개선하기 위해 Pd과 3d전이금속간의 합금을 통해 PdM 촉매를 개발하여 Pd의 함량비를 낮추고 3d 전이금속과의 상호작용을 이용한 산화반응성이 우수한 촉매를 개발할 필요가 있다<sup>8-10)</sup>. 따라서 본 연구에서는 Pd과 3d 전이금속인 Cu와의 상호작용을 통해 개미산 산화반응성이 우수한 촉매를 개발하고자 하였다. 촉매합성은 수정된 폴리올방법을 통해 진행하였으며 용매로 사용되는 에틸렌글리콜의 양을 조절하여 최적의 개미산산화반응성을 나타내는 PdCu 합금촉매를 개발하고자 하였다<sup>11)</sup>. 이렇게 합성한 합금촉매는 반복주사 전압-전류법(Cyclic Voltammetry, CV), 개미산 산화환원반응을 이용한 전기화학적 촉매반응성을 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 촉매합성

전기화학 분석을 하기 위해서는 우선 전기화학촉매를 제조하여 이를 전극에 도포하여 사용한다. 이를 위한 촉매는 수정된 폴리올 방법으로 제조하였으며 다공성 탄소 담지체인 Ketjenblack EC 600JD (Info Chems)를 이용하여 Pd전구체와 Cu전구체를 용매인 에틸렌글리콜에 용해하여 제조하였다. Pd의 전구체

로는 PdCl<sub>2</sub> (Palladium(II) chloride, 99.0%, SAMCHUN chemical)를 이용하였고, Cu의 전구체로는 CuCl<sub>2</sub> (Copper(II) chloride dihydrate, 99.0%, SAMCHUN chemical)를 이용하였다. Pd과 Cu의 몰 비율을 2:1로 고정하여 전체촉매의 PdCu 질량비는 40%로 제조하였다. 삼구플라스크를 이용하여 용매인 에틸렌글리콜, 99.5% (SAMCHUN chemical) 3M (185.25 g)에 PdCl<sub>2</sub> 120 mg, CuCl<sub>2</sub> 40 mg를 넣어 교반자석을 이용하여 약 30분간 교반시켜 준다. Ketjenblack EC 600JD 75 mg를 삼구플라스크에 넣고 약 30분간 다시 교반한다. 충분히 섞인 용액에 NaOH 0.1M을 첨가하여 용액의 pH가 11이 되게 한다. 이렇게 준비된 시료를 히팅 맨틀을 이용하여 약 160°C 온도에서 3시간동안 환류를 시켜 용매인 에틸렌글리콜을 산화시켜 전자를 얻는다. 이렇게 발생한 전자를 이용하여 금속전구체를 환원시켜 담지체인 Ketjenblack EC 600JD에 잘 담지되도록 반응시킨다. 환류 후 촉매안정화를 위해 약 12시간 교반 하여 준다. 안정화를 마친 촉매는 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액을 이용하여 pH를 2~3으로 적정하게 되는데 이는 탄소담지체와 환원된 전구체 금속간의 제타포텐셜 차이로 인한 인력이 작용하여 담지량을 증가시키는 작용을 한다. pH적정 후 약 12시간 안정화 작업을 거친다. 합성이 완료된 촉매는 증류수를 이용한 세척과 함께 여과를 통해 용매로부터 분리를 한다. 이후 진공오븐을 이용해 120°C에서 12시간 건조를 하여 최종적으로 필요한 PdCu/C 촉매를 얻게 된다<sup>12)</sup>.

동일한 방법을 이용하여 에틸렌글리콜의 양을 각각 3M (185.25 g), 4M (247 g) 6M (370.5 g), 8M (494 g)로 조절하여 PdCu/C 촉매를 합성하였다.

## 2.2 반전지 측정

촉매합성을 통해 얻어진 촉매를 전기화학적 성능 평가를 위해 회전디스크형 전극(Rotating Disk Electrode,

RDE)에 도포하여 측정하였다. 도포를 위해 촉매에 증류수, 이소프로판올(Isopropyl alc-ohol, IPA)를 일 정비율로 섞고 초음파로 분산시킨다. 고분자전해질 인 5 wt% 나피온(Solution Tech-nology, Inc., 1100EW) 용액 소량을 촉매용액에 섞고 다시 5분간 초음파로 분산시켜 촉매잉크를 얻는다. 이렇게 얻어진 촉매잉크는 유리탄소전극(Glass Carbon electrode, GCE)에 적정량을 로딩시켜 건조한 후 사용한다<sup>12)</sup>.

촉매가 도포된 GCE를 이용하여 정전위기(CHI 7200, CH Instrument, USA)로 삼전극 분석을 실시하였다. 기준전극으로는 3M NaCl에 담궜진 Ag/AgCl전극을 이용하였고 상대전극으로는 Pt wire 전극을 이용하여 반응특성을 측정하였다. 측정방법으로는 반복주사 전압-전류법(Cyclic voltammetry, CV)를 이용하였다. 전해질로는 0.5M 황산을 이용하였으며, 개미산과의 반응성 테스트를 하기 위해 0.5M황산용액에 0.5M개미산 용액을 섞어 분석하였다.

## 2.3 완전지 측정

DFAFC에서 촉매의 직접적인 연료전지 성능평가를 위하여 완전지 실험을 진행하였다. 완전지 실험을 위한 전해질 막으로는 개미산연료의 크로스오버(cross over)를 줄이기 위해 나피온117막을 선택하였으며, 사용하기에 앞서 전처리 과정을 실시하였다<sup>13)</sup>. 막 전 처리는 80°C 과산화수소 3%용액에서 1시간, 0.5M 황산용액 1시간, 증류수 3번 각각 용액에 담궜 세척하는 과정으로 진행하였다. 전처리가 완료된 나피온 117막에 공기 스프레이방식을 이용하여 촉매를 직접적으로 코팅하는 CCM (Catalyst Coated Membrane) 법으로 전극을 제조하였고 전극의 활성면적은 9 cm<sup>2</sup>이며 연료극은 합성촉매인 PdCu/C를 1.2 mg/cm<sup>2</sup>를 코팅하였고 공기극은 상용 Pt/C (Johnson Matthey Pt 40 wt%) 촉매를 0.8 mg/cm<sup>2</sup> 코팅하여 제조 하였다. 가스확산층(Gas Diffusion Layer, GDL)과 가스켓을

이용하여 촉매가 코팅된 나피온 막을 이용해 MEA (Membrane Electrode Assembly) 조립을 하였다.

MEA는 단위전지에 조립하여 연료전지 테스트 스테이션(Fuel Cell Control System, CNL Inc.)을 이용하여 완전지 성능측정을 실시하였다. 측정 조건으로는 단위전지 온도 65°C, 1atm 상에서 운전하였으며, 연료극에는 3.0M 농도의 개미산을 10 cc/min의 속도로 주입하였고, 공기극에는 Air가스를 800 cc/min의 속도로 상대습도 100% 조건으로 공급하였다<sup>14-15</sup>.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1 촉매의 전기화학적 성능 분석

합성한 PdCu/C 촉매들의 전기화학적 성능평가를 위해 CV 테스트를 실시하였다. CV테스트는 질소가스 조건에서 실시되었고 전해질로는 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액이 이용되었다. 주사속도는 10 mVs<sup>-1</sup>로 측정하였으며, GCE 전극에 동일한 촉매량을 도포하여 촉매합성에 사용된 에틸렌글리콜량에 따른 각 촉매의 전기화학적 활성도를 비교하여 Fig. 1에 나타내었다.

촉매합성에 사용한 에틸렌글리콜 양 변화에 따른 합성된 촉매들의 CV 측정결과 에틸렌글리콜의 양

증가에 따른 전기화학적 촉매활성도가 변화한다는 사실을 확인할 수 있었다. 0.25 V 부근에서의 산화반응 전류값은 Cu의 산화반응성을 나타내며 각 촉매별 Cu의 함량이 동일하며 촉매 합성시 Cu의 환원량은 동일함을 알 수 있다. 이는 PdCu/C 합금 촉매를 제조시 용매이며 환원제로 작용하는 에틸렌글리콜이 Cu의 환원에 비해 Pd의 환원량에 큰 영향을 끼친다는 것을 알 수 있으며, 이는 표준환원전위가 낮은 Cu (0.159 V)에 비해 높은 Pd (0.915 V)가 에틸렌글리콜의 산화에 따라 생성되는 전자에 더 큰 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다. 이는 에틸렌 글리콜의 양에 따라 Cu의 환원량 보다 Pd의 환원량이 조절됨을 의미한다.

CV 테스트를 이용해 측정된 전기화학적 촉매활성도를 이용하여 촉매반응성 정도에 대한 각 Peak Current Density를 비교하여 Fig. 2에 나타내었다.

촉매합성에 사용된 에틸렌 글리콜의 양 변화에 따라 촉매의 활성도가 다름을 확인할 수 있었고, PdCu/C 촉매합성 시 용매로 사용된 에틸렌글리콜 량의 최적용량이 있음을 확인할 수 있었다. 4M의 에틸렌글리콜을 이용하여 합성된 촉매의 전기화학적 산화환원 반응성이 가장 우수하였으며, Fig. 2와 같은 volcano 피크 성능 변화를 나타내었다.

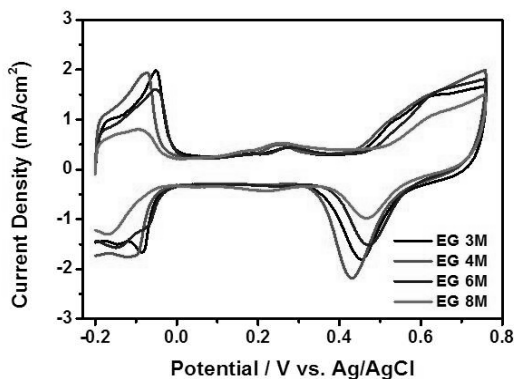


Fig. 1 CV curves of PdCu/C catalysts synthesised using different ethylene glycol amount. For the tests, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution was used as an electrolyte in N<sub>2</sub>-saturated state with scan rate of 10 mVs<sup>-1</sup>

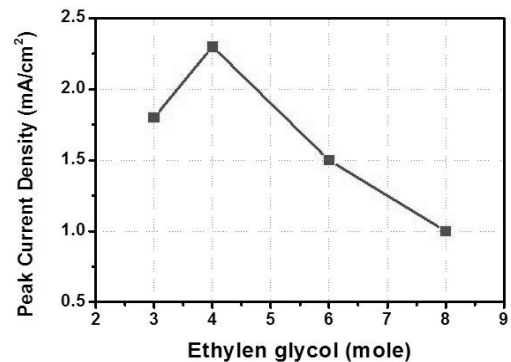


Fig. 2 Peak Current Density of PdCu/C catalytic electrochemical reaction activity in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at a scan rate of 10 mVs<sup>-1</sup>

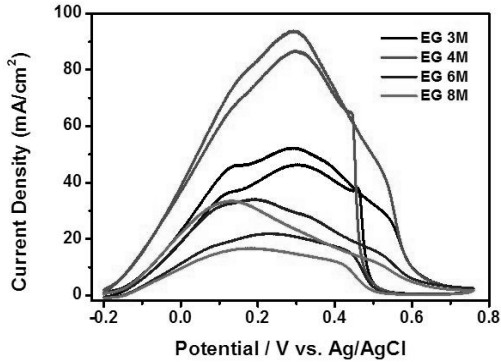


Fig. 3 Formic acid Redox reaction of different PdCu/C catalysts in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5M HCOOH at a scan rate of 10 mV/s<sup>-1</sup>

연료로 사용되는 개미산과의 직접적인 전기화학 반응성을 분석하기 위해 산화환원반응성 테스트를 실시 하였다. 테스트를 위해 0.5M 개미산 용액을 이용하였으며, 측정결과 4M의 에틸렌글리콜을 사용한 PdCu/C 촉매에서 가장 우수한 산화환원반응성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 각 촉매의 개미산산화환원 반응성의 최대 전류밀도를 Fig. 4에 나타내었다.

각 촉매들의 개미산 산화환원반응시 생성되는 최대전류밀도를 비교한 결과 Fig. 2에 나타난 각 촉매 별 전기화학반응성 분석의 결과와 유사한 Volcano peak 경향성을 보여 에틸렌글리콜 4M를 사용하여 합성한 PdCu/C 촉매의 전기화학적 반응성이 가장

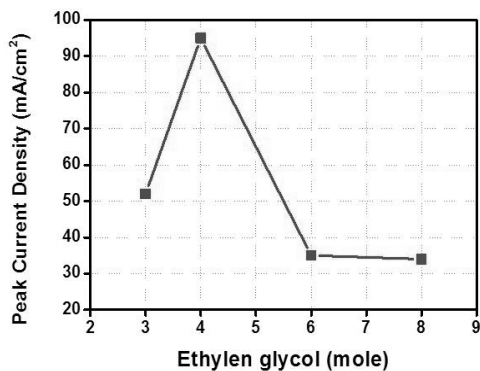


Fig. 4 Peak Current Density of PdCu/C catalytic electrochemical reaction activity in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at a scan rate of 10 mV/s<sup>-1</sup>

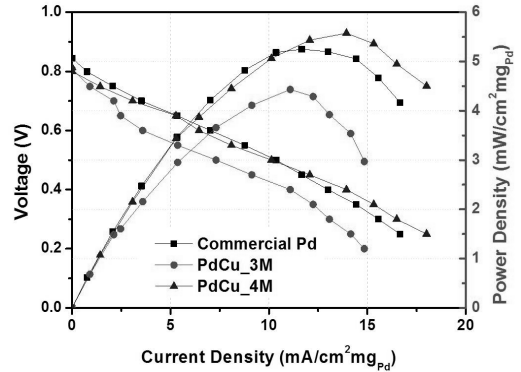


Fig. 5 Polarization curves of DFAFC using synthesized catalyst that compare with using commercial Pd/C catalyst about single cell performance of Anodic catalyst

우수하게 나타남을 확인할 수 있었다. 이는 에틸렌글리콜 4M를 이용하여 수정된 폴리올 방법으로 PdCu/C 촉매를 합성한다면 개미산과의 산화환원반응성이 가장 우수한 촉매를 만들 수 있음을 확인할 수 있었다.

에틸렌글리콜 양에 따라 각각 합성된 PdCu/C 촉매들을 이용하여 직접개미산연료전지 구동장치에 연결하여 완전지 성능 평가를 실시하였다. 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다.

완전지 실험은 반전지성능이 가장 우수한 에틸렌글리콜 3M를 사용하여 합성한 촉매와 에틸렌글리콜 4M를 사용하여 합성한 촉매를 상용에서 시판되는 Pd/C 30 wt%와 비교하였다. 완전지 실험결과 각 촉매별 나타내는 단위 Pd질량당 최대전력밀도를 비교하였을 시 Pd/C (5.25 mW/cm<sup>2</sup>mgPd), PdCu/C\_EG 4M (5.57 mW/cm<sup>2</sup>mgPd), PdCu/C\_EG 3M (4.43 mW/cm<sup>2</sup>mgPd)을 각각 나타내어 상용촉매를 이용하여 측정한 Pd단위질량당 전력밀도에 비하여 약 6% 성능향상된 성능을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이를 통해 3d 전이금속인 Cu와의 상호작용으로 인한 개미산 전기화학반응성이 증가됨을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 수정된 폴리올법에 의해 합성된 에

탈렌글리콜 량에 따른 PdCu/C 촉매들의 연료전지 성능 및 산화환원반응성에 대한 전기화학적 특성 평가를 진행하였다. 합성된 합금 촉매들은 DFAFC의 연료극 촉매로 사용되며 그 촉매들의 개미산산화환원반응성 및 연료전지의 전기적 성능과 특징들을 평가하였다. 성능 및 특성 비교를 위해, CV를 이용하여 촉매들이 갖는 전기화학적 활성을 비교하였고, 개미산과의 반응성 테스트를 통해 직접적으로 개미산의 산화환원반응성 비교를 실시 하였다. CV 및 개미산 산화환원반응성 특성평가 결과로부터 에틸렌 글리콜 량을 조절하였을 때 4M의 특정 값에서 가장 우수한 촉매활성을 나타내는 PdCu/C가 합성되었음을 전기 화학반응의 최대전류밀도가 Volcano paek를 보이는 것으로서 비교하였다. 촉매의 반응활성 및 개미산 산화환원반응성을 토대로 완전지 성능을 평가하였다.

완전지측정 결과 상용촉매인 Pd/C 촉매에 비하여 PdCu/C 촉매를 이용하였을 때 약 6%의 성능향상을 나타냄을 확인하였으며, 이는 Pd촉매보다 우수한 전기화학반응성을 나타내는 DFAFC anode 촉매로서 PdCu/C가 적합함을 확인할 수 있었다.

결론적으로 수정된 폴리올법에 의해 합성된 PdCu/C 촉매를 합성시 에틸렌글리콜량에 따라 촉매의 활성이 다르게 나타냄을 확인하였고, 4M의 특정값에서 가장 우수한 촉매활성을 나타내는 PdCu/C 촉매가 합성되었음을 확인하였다. 이를 직접개미산연료전지(DFAFC)에 적용시에 우수한 촉매활성을 나타내었으며, 상용촉매와 비교하여 우수한 촉매반응성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 하지만 개미산연료전지는 현재 상용화된 기술인 PEMFC에 비하여 비교적 낮은 전력밀도를 나타내어 향후 개미산 산화반응성이 뛰어나며 우수한 내구성을 갖는 촉매를 개발한다면 수소에 비해 연료운송·저장 및 안정성이 뛰어난 개미산은 충분히 PEMFC를 대체할 연료전지가 될 수 있을 것으로 기대된다.

## 후 기

이 연구는 2016년 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

## References

1. E. Antolini, "Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 78, 2003, p. 563.
2. X. Yu, P-G. Pickup, "Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC)", *Journal of Power Sources*, Vol. 182, 2008, P. 124.
3. B. Habibi, S. Mohammadyari, "Palladium nanoparticles/nanostructured carbon black composite on carbon-ceramic electrode as an electrocatalyst for formic acid fuel cells", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 58, 2016, P. 245.
4. Y. Zhua, Z. Khana, R.I. Masel, "The behavior of palladium catalysts in direct formic acid fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 139, 2005, P. 15.
5. X. Yu, P.G. Pickup, "Deactivation/reactivation of a Pd/C catalyst in a direct formic acid fuel cell (DFAFC): Use of array membrane electrode assemblies", *Journal of Power Sources*, Vol. 187, 2009, P. 493.
6. S. Ha, R. Larsen, R.I. Masel, "Performance characterization of Pd/C nanocatalyst for direct formic acid fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 144, 2005, P. 28.
7. Z. Liu, L. Hong, M. P. Thama, T. H. Lima, H. Jiang, "Nanostructured Pt/C and Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 161, 2006, P. 831.
8. X. Yu, P. G. Pickup, "Screening of PdM and PtM catalysts in a multi-anode direct formic acid fuel cell", *Journal of Applied Electrochemistry*,

- Vol 41, 2011, P. 589.
9. Md. A. Matin, J-H. Jang, Y-U Kwon, "PdM nanoparticles (M = Ni, Co, Fe, Mn) with high activity and stability in formic acid oxidation synthesized by sonochemical reactions", *Journal of Power Sources*, Vol. 262, 2014, P. 356.
  10. T. Akitam T. Hiroki, S. Tanaka, T. Kojima, M. Kohyama, A. Iwase, F. Hori, "Analytical TEM observation of Au-Pd nanoparticles prepared by sonochemical method", *Catalysis Today*, Vol. 131, 2008, P. 90.
  11. H-S. Oh, J-G. Oh, H. Kim, "Modification of polyol process for synthesis of highly platinum loaded platinum-carbon catalysts for fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 183, 2008, P. 600.
  12. J. Yang, E. H. Kim, M. H. Choi, Y. Kwon, "A Research on Direct Formic Acid Fuel Cell (DFAFC) using Palladium Catalyst Synthesized by Polyol Method", *Trans of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 26, 2015, P. 227.
  13. Y. Pan, R. Zhang, S. L. Blair, "Anode Poisoning Study in Direct Formic Acid Fuel Cells", *Electrochemical and Solid-State Letter*, Vol. 12, 2009, P. B23
  14. S.M. Baik, J. Kim, J. Han, Y. Kwon, "Performance improvement in direct formic acid fuel cells (DFAFCs) using metal catalyst prepared by dual mode spraying", *International journal of hydrogen energy*, Vol. 36, 2011, P. 12583.
  15. Y. Kwon, S. Baek, B. Kwon, J. Kim, J. Han, "Evaluation of direct formic acid fuel cells with catalyst layers coated by electrospray", *The Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 27, 2010, P. 836.