

직접 개미산 연료전지의 연구동향

권용재 · 한종희* · 김진수**†

인하공업전문대학교 화공환경과, *한국과학기술연구원 연료전지센터, **경희대학교 화학공학과, 그린에너지센터
(2008년 11월 20일 접수)

R & D Trends on Direct Formic Acid Fuel Cells

Yongchai Kwon, Jonghee Han*, and Jinsoo Kim**†

Department of Chemical and Environmental Technology, Inha Technical College, Incheon 402-752, Korea

*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

**Department of Chemical Engineering, Green Energy Center, Kyung Hee University, Gyeonggi-do 446-701, Korea

(Received November 20, 2008)

최근 휴대용 전자기기 수요의 급증에 따라 기존에 사용되던 2차 전지를 대체할 수 있는 친환경 고효율 연료전지 개발의 필요성이 증대되었다. 이러한 목적으로 개미산을 연료로 이용하는 직접 개미산 연료전지가 부각되고 있다. 식품 첨가물로 사용될 정도의 안정성, 전해질을 통과하는 연료의 최소화된 crossover, 큰 기전력 발생에 의한 반응활성 최대화 등이 개미산이 가지고 있는 고유의 장점들이며, 이와 더불어 반응 촉매 및 전지 디자인을 최적화 하려는 노력에 의해 직접 개미산 연료전지의 성능 및 안정성이 향상되고 있다. 이러한 개발을 통해 현재까지 약 300 mW/cm² 이상의 전력밀도를 나타내는 전지 개발이 이루어졌다. 본 총설에서는 개미산 연료전지의 기본 구동 원리와 전지 구조에 대한 소개 및 직접 개미산 연료전지 성능 향상에 영향을 미치는 인자들인 연료극 촉매 및 전해질 개발, 최적화된 전지 구조 디자인 등의 개발 현황 및 앞으로 나아갈 방향에 대해 논의하고자 한다.

Recently, as a demand for the portable device is surged, there are needs to develop a new fuel cell system for replacing the conventionally used secondary battery. For this purpose, it becomes important to develop direct formic acid fuel cell (DFAFC) that uses formic acid as a fuel. The formic acid can offer typical advantages such as excellent non-toxicity of the level to be used as food additive, smaller crossover flux through electrolyte, and high reaction capability caused by high theoretical electromotive force (EMF). With the typical merits of formic acid, the efforts for optimizing reaction catalyst and cell design are being made to enhance performance and long term stability of DFAFC. As a result, to date, the DFAFC having the power density of more than 300 mW/cm² was developed. In this paper, basic performing theory and configuration of DFAFC are initially introduced and future opportunities of DFAFC including the development of catalyst for the anode electrode and electrolyte, and design for the optimization of cell structure are discussed.

Keywords: formic acid, direct formic acid fuel cells, anode catalyst

1. 서 론

최근 휴대용 전자기기의 발달로 고출력 휴대용 전원의 수요가 급증함에 따라 2차 전지를 대체할 수 있는 환경친화적 고효율 연료전지에 관한 연구가 폭발적으로 진행되고 있다. 여러 가지의 연료전지 중에서 2차 전지를 대체할 목적으로 개발되고 있는 연료전지는 직접 메탄올 연료전지(Direct methanol fuel cell; DMFC), 초소용 개질기가 부착된 고분자 전해질 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell; PEMFC) 등이 있는데 이중 직접 메탄올 연료전지는 에너지 밀도가 높은 액체 연료인 메탄올을 직접 연료전지에 주입하여 연료극에서 직접 산화 반응을 일으켜 구동되는 연료전지이다. 따라서 개질기가 필요 없고 시스템이 간단하여 소형화가 가능하다는 장점을 가지고 있기 때문에 휴대용 전원으로 가장 많은

주목을 받으며 연구 개발되어지고 있다. 하지만 직접 메탄올 연료전지는 연료인 메탄올이 전해질을 투과하여 공기극 측으로 이동하는 crossover 현상이 일어나 연료전지의 성능과 수명을 저하시키는 기술적 문제점을 가지고 있다. 또한 연료인 메탄올이 인체에 유해한 물질이기 때문에 개발 후에도 사용 규제의 강화 등 많은 어려움이 예상된다. 이에 따라 최근 개미산(formic acid), ethylene glycol, dimethyl ether 등 메탄올의 단점을 극복할 수 있는 연료를 직접 산화 연료전지에 응용하려는 연구가 시작되고 있으며 최근 주목받고 있는 이러한 연료들의 물성을 Table 1에 나타내었다. 많은 연료 후보 물질 중 개미산은 메탄올에 비해 에너지 밀도가 낮지만 식용으로 사용될 수 있는 인체에 무해한 물질이다. 또한 개미산은 수용액 상태에서 수소 이온과 formate anion으로 해리되기 때문에 개미산 자체가 전해질로 사용될 수 있으며 formate anion과 전해질 막 표면에 존재하는 ion cluster 사이의 반발력 때문에 개미산의 crossover도 매

† 교신저자 (e-mail: jkim21@khu.ac.kr)

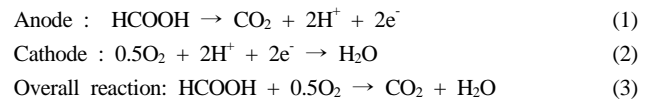
Table 1. Physical Properties of Fuel Candidates

| Fuel | Methanol (CH ₃ OH) | Formic acid (HCOOH) | Dimethyl ether (CH ₃ OCH ₃) | Ethanol (CH ₃ CH ₂ OH) |
|-------------------------------------|-------------------------------|---------------------|--|--|
| # of electron involved in oxidation | 6 | 2 | 12 | 12 |
| B.P. (°C) | 100 | 65 | -23 | 78 |
| Energy density (Wh/L) | 4690 | 2086 | - | 6280 |
| Kinetics | slow | fast | slow | very slow |
| Crossover | large | small | small | - |
| Toxicity | toxic | non-toxic | toxic | non-toxic |

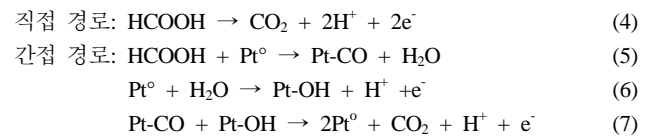
Table 2. Merits and Drawbacks of DFAFC (Comparison With Those of DMFC)

| Merits | Drawbacks |
|---------------------------------------|---------------------------------|
| - High electromotive voltage : 1.45 V | |
| - Low crossover | Low energy density : 1.74 kg/kg |
| - Non-toxic | |
| - High reaction capability | |

로 이동하며, 공기극에서는 식 (2)와 같이 산소와 수소이온 그리고 전자가 반응하여 물을 생성시키게 된다. 한편, 연료극에서 생성된 전자는 외부 회로를 통해 이동하면서 화학반응을 통해 얻어진 자유에너지의 변화량을 전기 에너지로 전환시키게 된다. 전체 반응식은 식 (3)과 같이 개미산과 산소가 반응하여 물과 이산화탄소를 생성시키게 되며, 반응결과 1.45 V의 전위차를 발생시키게 된다.



직접 개미산 연료전지의 기본 구조는 Figure 2에 나타낸 바와 같이 고분자 전해질 막과 전극(연료극, 공기극), 그리고 스택을 구성하기 위한 분리판(separator)으로 이루어져 있다. 연료극에서는 개미산의 산화 반응이 일어나며 개미산의 산화반응은 두 가지 경로를 따른다고 알려져 있다. 직접 경로라고 불리는 반응 경로는 식 (4)에 나타낸 바와 같이 개미산이 직접 산화하여 이산화탄소와 수소 이온을 만들어 일산화탄소 중간체를 생성하지 않아 촉매를 피독시키지 않고 반응이 빠르다. 반면에 간접 경로라고 불리는 산화반응 경로는 식 (5)~(7)에 나타낸 바와 같이 개미산의 dehydration에 의해 일산화탄소 중간체를 생성하며 촉매에 흡착된 일산화탄소 중간체는 촉매에 흡착된 OH기와 반응하여 이산화탄소를 생산한다. 하지만 연료전지가 작동되는 potential 영역에서는 OH기가 Pt 촉매에 흡착되지 않기 때문에 일산화탄소 중간체는 촉매를 피독시켜 연료전지 성능을 저하시킨다. 따라서 직접 개미산 연료전지에 있어서는 간접 경로보다는 직접경로로 산화반응이 일어나게 하는 것이 필수적이다.



개미산의 산화 반응에 활성을 나타내는 촉매로는 단결정[1-3] 및 다결정 Pt[4,5], Rh, Pd, Au 등[6]이 알려져 있으며 산화 반응 속도를 증대시키기 위하여 Ru, Cu, Ag, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te 등의 제3의 원소를 첨가하기도 한다[7-11]. 이들 촉매들 중에 Pt/Pd 합금 [11] 또는 다결정 Pt 표면 위에 Pd를 침착시킨 촉매[12-14]가 반응 활성이 좋은 것으로 발표되었으며 최근 Au/Pd 합금 촉매도 활성이 좋은 것으로 발표되었다. 이와 같이 제3의 원소를 첨가함으로써 활성이 좋아지는 이유는 “third body effect”라고 불리는 제3의 원소가 일산화탄소의 흡착을 막아주기 때문이라고 알려져 있다.

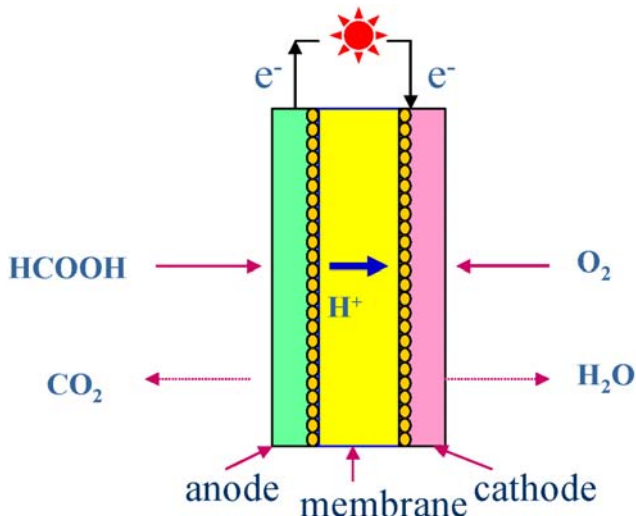


Figure 1. Basic performing theory of direct formic acid fuel cell (DFAFC).

우 적다는 장점을 가지고 있다. Table 2에는 직접 개미산 연료전지의 장단점을 나타내었다. 이러한 두드러진 장점들 때문에 직접 개미산 연료전지를 휴대용 전원용으로 개발하려는 노력이 시작되었으며 점차 많은 연구자들이 이에 관심을 나타내고 있다. 이에 따라 최근 연구 개발이 시작된 직접 개미산 연료전지의 연구 개발 현황들을 알아보는 것이 연료전지 개발에 있어 필요할 것으로 생각되며 여기서는 직접 개미산 연료전지의 기본 원리 및 구조 그리고 최근 연구 동향 등을 간략히 알아보려고 한다.

2. 직접 개미산 연료전지의 원리와 구조

직접 개미산 연료전지의 기본 원리는 Figure 1에 나타낸 바와 같다. 즉, 연료극에서는 식 (1)과 같이 전기화학적 반응에 의해 개미산이 산화되어 이산화탄소, 수소이온, 그리고 전자가 생성된다. 연료극에서 생성된 수소 이온은 고분자 전해질 막을 통해 공기극으

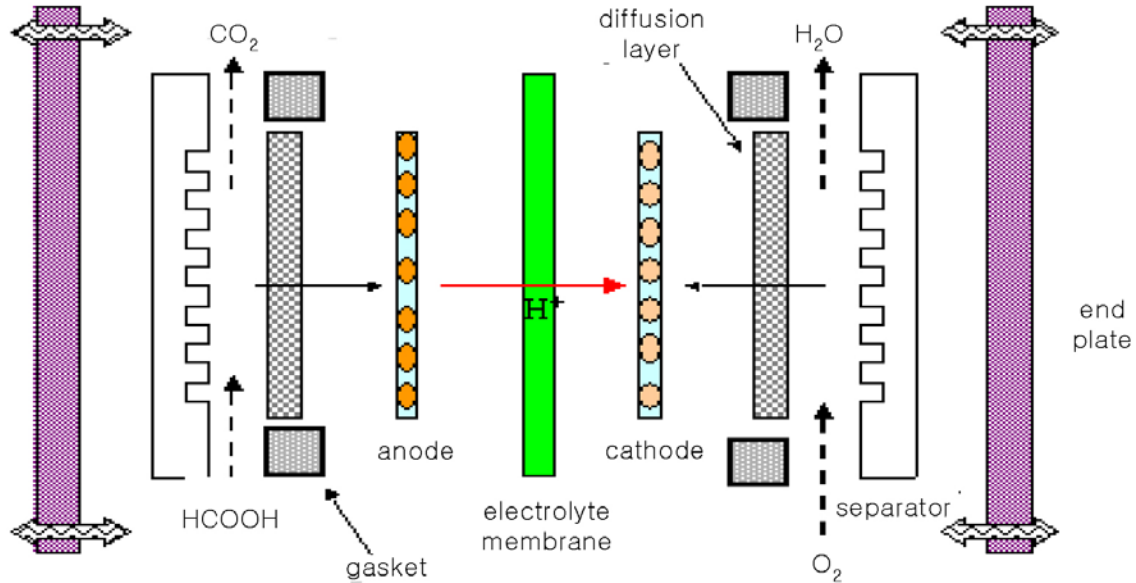


Figure 2. Basic configuration of DFAFC.

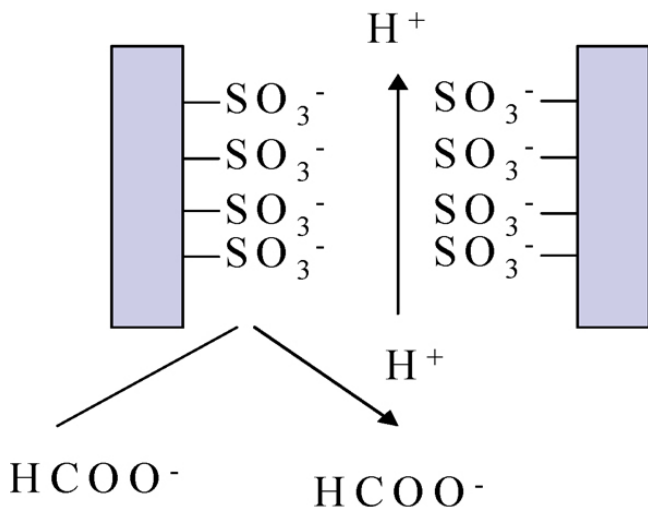


Figure 3. Crossover flux reduction theory of formic acid caused by "electronic effect": formate ions dissociated from formic acid are electrically repulsive with ion clusters (SO_3^-) existed on the surface of Nafion electrolyte, and such a repulsive force between formate ions and ion clusters makes the crossover of formate ions through Nafion difficult.

직접 개미산 연료전지의 전해질 막은 연료극(anode)에서 생성된 수소이온을 공기극(cathode) 쪽으로 이동시키는 통로를 제공할 뿐만 아니라 개미산과 산소가 전지 내부에서 거꾸로 섞이거나 접촉하는 것을 방지하고 외부로 유출되는 것을 막는 가스킷 역할을 수행한다. 따라서 직접 개미산 연료전지에 사용되는 전해질 막이 갖추어야 할 요건은 1) 수소이온에 대한 전도성이 높아야 하며, 2) 전자 전도성이 없어야 하고, 3) 낮은 개미산 투과도를 가져야 하며, 4) 화학적, 기계적 안정성을 갖추어야 한다. 현재까지 발표된 직접 개미산 연료전지는 나피온 막[15,16] 또는 PBI (phosphoric acid doped polybenzimidazole)[17]를 사용하였다. 나피온 막을 사용한 직접

메탄올 연료전지의 경우 메탄올의 crossover가 전지 성능과 수명을 크게 저하시켜 상용화에 큰 걸림돌이 되고 있지만 직접 개미산 연료전지의 경우에는 crossover가 메탄올의 경우보다 약 200배 이상 감소한다고 발표되었기 때문에 상용화에 훨씬 유리할 것으로 기대된다[18]. 이는 Figure 3에 나타난 바와 같이 수용액 상태에서 해리된 formate anion과 나피온 전해질막 표면에 존재하는 ion cluster 사이의 전기적 반발력 때문이라고 알려져 있다.

직접 개미산 연료전지의 연료극에서는 연료의 산화 반응을 통해 생성된 수소 이온이 전해질막을 통해 공기극으로 이동하고 거기서 외부로부터 공급되는 산소와 환원 반응을 하여 물을 생성한다. 직접 개미산 연료전지의 공기극 반응은 고분자전해질 연료전지나 직접 메탄올 연료전지의 공기극 반응과 동일하며 이들 연료전지와 마찬가지로 Pt를 촉매로 사용한다.

3. 직접 개미산 연료전지의 연구 개발 현황

개미산을 이용한 연료 전지의 초기 개발 상태에서는, 메탄올이나 수소를 연료로 이용한 연료전지처럼 연료극 촉매로서 Pt 및 Pt를 주촉매로 하고 다른 금속을 보조촉매로 이용하여 결합된 형태의 촉매가 주로 이용되었다. 이러한 전통적인 지식을 기반으로 하여, 1996년 미국의 Case Western Reserve University에서 PBI 전해질 막과 Pt 촉매를 사용하여 직접 개미산 연료전지를 처음 제작하여 발표하였다[17]. 이때 사용된 촉매는 Pt 및 Pt/Ru 촉매였고 같은 조작 조건의 직접 메탄올 연료전지보다 더 좋은 성능을 얻었다. 이러한 직접 개미산 연료전지의 다양한 제품의 에너지원으로서의 높은 가능성에도 불구하고, 1996년 이후 상당히 오랜 기간 동안 추가적인 결과가 보고되지 않다가 2002년 미국 국방부 산하 DARPA (Defense Advanced Project Research Agency) 프로젝트의 일환으로 University of Illinois at Urbana-Champaign (UIUC)에서 본격적으로 개미산을 이용한 연료 전지의 개발이 시작되었다[15,16]. UIUC에서 초기에 개발하여 발표한 직접 개미산 연료전지는 Nafion 전해질을 사용하고 연료극 촉매로서 Pt의 나노크기의 입자에 다른 금속을 전기화학

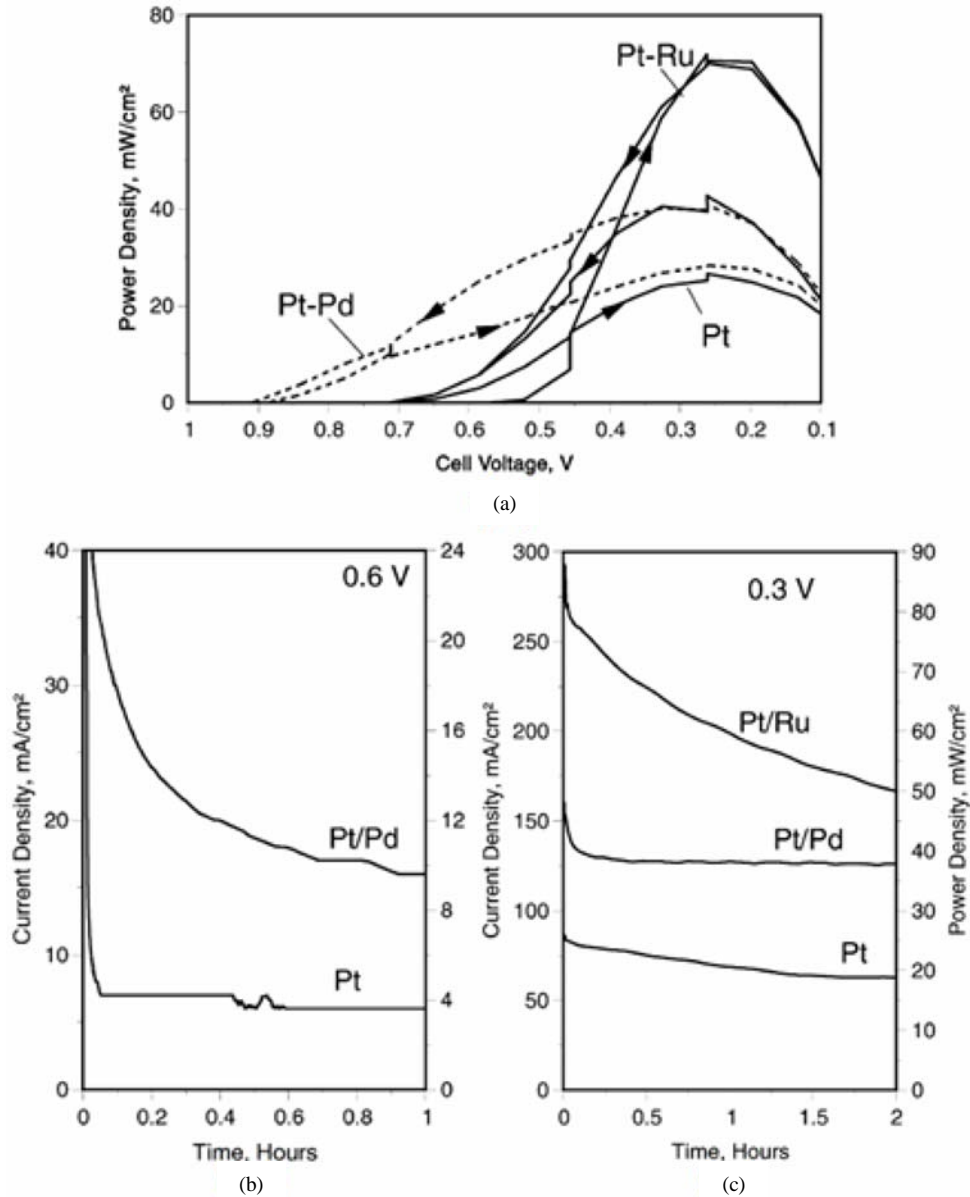


Figure 4. Power density curve and constant voltage tests in DFAFC that used Pt, Pt/Pd and Pt/Ru as catalyst for anode electrode: (a) Power density curves attained at DFAFC systems that used three different catalysts for anode electrode, (b) Constant voltage test in DFAFC whose voltage was fixed as 0.6 V and Pt and Pt/Pd catalysts were used for anode electrode, (c) Constant voltage test in DFAFC whose voltage was fixed as 0.3 V and Pt, Pt/Pd and Pt/Ru catalysts were used for anode electrode[19].

적으로 침착시킨 것을 사용하였다. 그 결과 약 49 mW/cm²의 초기 성능을 얻었다[15].

UIUC에서 점화된 직접 개미산 연료 전지의 실용화/상용화 가능성이 제기된 후, 여러 연구 인력들이 직접 개미산 연료전지를 더욱 발전시키기 위한 노력을 진행하였다. 직접 개미산 연료전지를 발전시키기 위한 여러 가지 방향이 있지만 주로 진행되고 있는 연구 분야는 (1) 최대 성능을 이끌어 내기 위한 최적화된 연료극 촉매 및 전해질의 개발 및 (2) 최적화된 연료전지 디자인으로 나누어 볼 수 있다. 이는 초기에 생각했던 전통적인 연료극 촉매 및 연료전지 모델로는 전자기기 및 자동차 등 상용화의 타겟이 되는 제품들의 요구를 만족시키기 힘들기 때문이다.

3.1. 연료극 촉매 개발

직접 개미산 연료전지 성능을 최적화 하기 위해 필요한 중요 인자로서 연료극 촉매를 개발하는 것이 필수적이다. 이러한 목적 하에 연료극을 위한 촉매로서, 초기에는 Pt를 주촉매로 하고 보조금속 촉매를 포함하는 이중금속(bimetal) 촉매 개발에 노력을 기울였다. 이러한 보조금속 촉매의 사용으로 고가의 Pt 촉매 사용량을 줄일 수 있고, 개미산의 산화반응을 촉진하기 위한 촉매 활성을 향상시키는 역할을 할 수 있다고 보고되었다. 현재 개발되고 있는 이중금속 촉매 중 주요한 조합으로서, Pt/Ru, Pt/Pd, Pt/Au 및 Pt/Pb 등이 있다[14,19-23]. 촉매 개발의 구체적인 예로서 주목해야 할 연구결과들로 첫째, Rice 및 Masel 등의 연구 결과가 있다. 그들은 연료극에 Pt, Pt/Pd, Pt/Ru 촉매

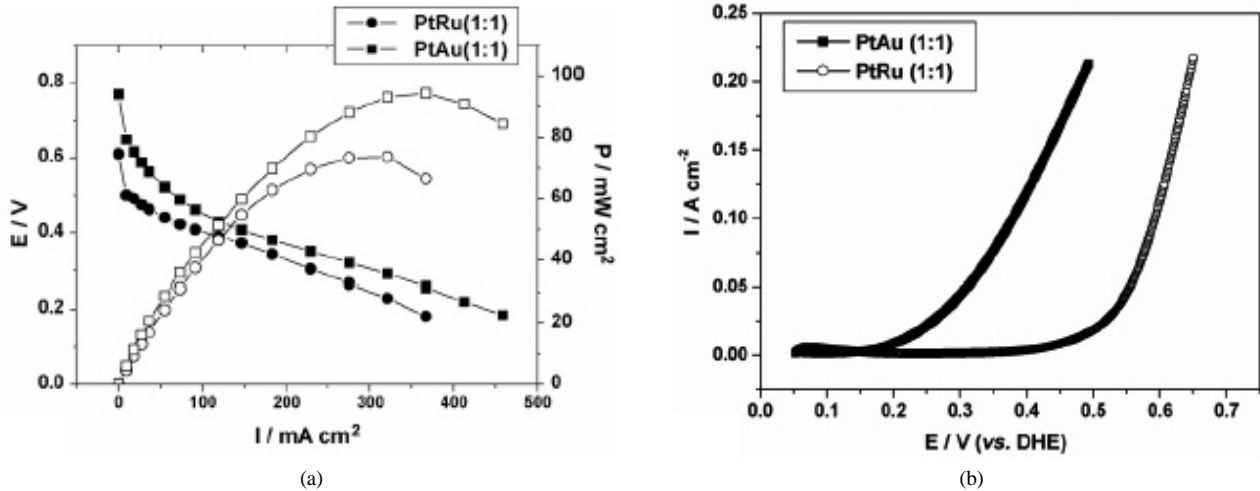


Figure 5. Polarization curves in DFAFC that used either Pt/Au or Pt/Ru as catalyst for anode electrode: (a) Single cell polarization curve, (b) Anode polarization curve. 6 M formic acid is used as a fuel for anode and the above tests are performed at 30 °C[21].

를 함침시켜 개미산 연료전지 성능을 비교하였다[15,19]. 비교 결과 Pd/Pt 촉매가 0.91 V의 개회로전압(open circuit voltage) 값을 가지고, 0.5 V 이상의 전극전압하에서 최고 성능을 보였다. 반면, Pt/Ru 촉매는 낮은 개회로전압 값을 나타내지만 0.3 V 미만의 전극전압하에서 최고의 성능을 보여주었다. 두 촉매 모두 Pt 단일 금속에 의해 형성된 연료전지의 성능보다는 향상된 결과를 보여주었다. 이러한 주어진 전극전압에 따른 성능의 차이는 촉매를 피독시키는 CO 분자의 결합에너지 차이 및 개미산의 산화 반응 메커니즘의 차이 때문인 것으로 판명되었다. 이를 통해, Pt/Ru 촉매의 경우 간접경로에 의한 개미산 산화가 지배적인 반응이고 Pd/Pt 촉매의 경우 직접경로에 의한 개미산 산화가 지배적인 반응을 알 수 있었다. 그들에 의해 얻어진 연료전지 최대 성능은 70 mW/cm^2 이었다. Figure 4는 이러한 성능 비교에 관한 데이터들을 보여준다.

Choi 등은 직접 개미산 연료 전지를 위해 연료극 촉매로서 Pt/Ru와 Pt/Au를 이용하여 성능 및 특성비교 분석을 하였다[21]. 특성 분석 결과, Pt/Au 촉매가 Pt/Ru 촉매보다 더 나은 성능을 보였고, 500 시간동안 행한 안정성 테스트에서도 Pt/Au 촉매의 활성 감소 없이 일정한 활성 및 연료전지 성능을 보여주었다. 이는 Au 성분의 CO에 대한 비활성 때문에 CO가 Au촉매 표면에 화학적 결합을 하지 않으므로 CO에 의한 Au 촉매 피독의 가능성이 줄어들고 그러한 특성에 의해 직접경로에 의한 개미산 산화가 지배적인 반응이 되기 때문인 것으로 분석하였다. Pt/Ru와 Pt/Au간 성능 비교 자료는 Figure 5에 나타나 있다.

앞에서 언급한 보조 금속들 말고도 요즘에는 Bi, Pb, In, Sn, Mn 및 Sb 금속들이 Pt/Bi, Pt/Bi₂, Pt/Pb, 및 Pt/In 형태로 개미산 산화반응을 위한 촉매로서 이용되고 있다[24-26]. Pt/Bi 및 Pt/Pb 촉매의 경우 표면처리 반응을 통해 촉매 활성이 증가된 사례도 보고 되었다[24]. Bi나 As 금속의 첨가에 의해 개미산 산화반응이 향상되는 것은 앞에서 언급된 소위 “third body effect”에 의해 기인되어진다[27]. 즉, 보조금속 촉매의 주촉매(Pt)로의 첨가는 보조촉매와 주촉매 간 입자 크기에서의 차이에 의한 보조촉매가 주촉매의 반응 경로를 방해하여 CO의 Pt 촉매로 흡착을 방해하는 역할을 하는 것으로 보고되었다. 그로인해, 순수 Pt 촉매를 사용했을 때에 비해 촉매 표면의 CO 점유율(CO coverage)이 감소되어 개미산의 산화반응 및

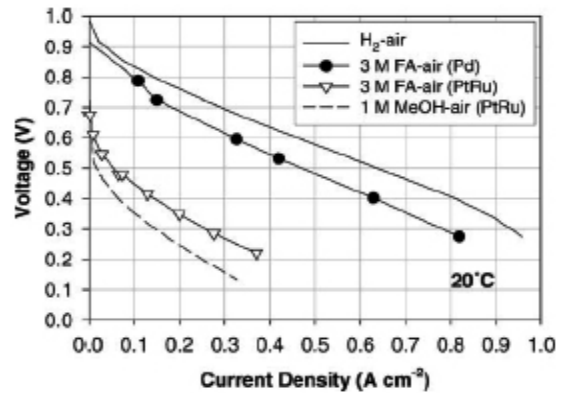


Figure 6. Polarization curves showing discrepancy in electrical performances among DFAFC, DMFC and PEM while different catalysts for anode electrode were applied: Pd and Pt/Ru were used as a catalyst for anode electrode in DFAFC, Pd/Ru catalyst was used in DMFC, and Pd was used in PEM[32].

연료전지 성능 향상에 기여하였다. Bi나 As와 달리 Pb가 Pt 촉매에 결합되었을 때는 전자적 상호작용 효과(electronic interaction)에 의해 개미산의 산화반응 및 연료전지 성능 향상이 이끌어지는 것으로 보고되었다[28].

Pt를 주촉매로 이용하는 개미산 연료전지에 이어 요즘에는 Pt 대신 Pd를 주촉매로 혹은 단독 촉매로 하여 개미산의 전기적 산화반응을 도모하는 연구 결과들이 다수 보고되었다[29-36]. 직접 개미산 연료전지에서 연료극 촉매로 Pd 촉매를 사용하는 것은 UIUC의 Ha 및 Masel에 의해 처음 시도되었다[29]. 그들이 발표한 연구 결과에 의하면 Pt 촉매에 비해 Pd 촉매는 저온 운전조건(22~60 °C)에서 매우 우수한 성능을 나타내었다. 이는 Pd 촉매가 이용될 경우 CO가 화학적으로 Pd 촉매에 흡착되어 추가적인 개미산의 산화반응을 방해하는 간접경로에 의한 반응보다 CO 흡착이 일어나지 않는 직접경로에 의해 개미산 산화반응이 발생하기 때문인 것으로 분석되었다. 결과적으로 Pd 촉매를 이용할 경우 개미산 연료전지의 성능은 최대 260 mW/cm^2 까지 얻을 수 있었고 이는 같은 조건에서 수

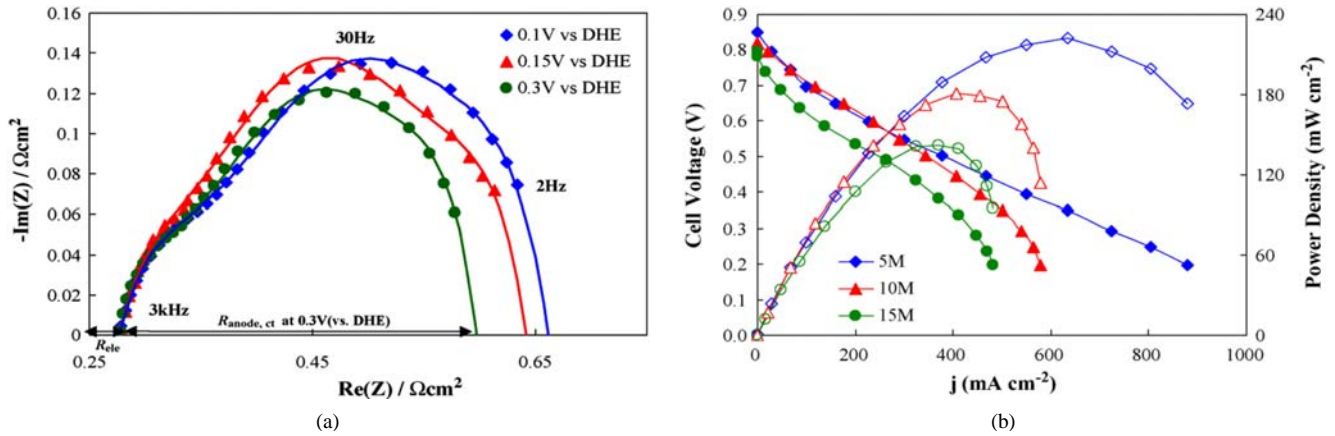


Figure 7. Electrical characterization and performance results of DFAFC: (a) Impedance spectroscopy (Nyquist plot) of anode electrode when Pd was used as a catalyst. (b) Polarization and power density curves attained from three different formic acid concentrations of 5, 10, and 15 M[36].

행한 수소 연료전지의 성능과 비교될 수 있을 정도의 큰 값이다. Zhu와 Masel은 여러 촉매를 이용하여 직접 개미산 연료 전지, 메탄올연료전지, 수소연료전지의 성능 비교 평가를 수행하였고 또한 Pd 촉매의 연구를 통해 작동 온도 및 개미산 농도에 따른 개미산 연료 전지 성능을 연구하였다[31,32]. 수소연료전지의 연료극 촉매로는 Pd가, 개미산 연료 전지를 위해서는 Pd와 Pt/Ru가, 메탄올연료전지를 위해서는 Pt/Ru가 이용되었다. 그 결과 Figure 6에서 보여지듯이 Pd 촉매를 이용했을 경우 300 °C 온도 조건에서 개미산 연료 전지의 성능(253 mW/cm²)이 메탄올연료전지의 성능(50 mW/cm²)보다는 훨씬 높은 값을, 수소연료전지의 성능(320 mW/cm²)과는 근접한 값을 보여주었다. 개미산 농도의 경우 3~15 M까지가 이용되었고 작동 온도로는 20~50 °C가 적용되었다. 개미산 농도의 경우 10 M의 농도에서 최대성능이 작동온도로는 50 °C 조건이 최대 성능을 나타내었다. 이 경우 얻어진 최대 성능은 375 mW/cm²였다. Ha와 Han 등은 개미산의 산화 반응 동안 발생하는 Pd의 비활성화되는 정도를 임피던스 측정을 통해 조사하였다[36]. 임피던스 측정을 통해 나이키스트(Nyquist) 선도를 그린 결과 두 개의 반원이 겹쳐지는 현상을 보여주었고 이는 Pd 촉매로 흡착되는 중간물질의 반응(CO가 아닌 중간물질)이 Pd 촉매의 전기적 특성에 영향을 주었기 때문이다. 이들은 또한 전하들의 이동저항을 측정하였는데 개미산 농도가 증가할수록 저항이 증가하는 결과를 발표하였다. 이는 전기적-삼투압(electro-osmosis) 현상에 의한 것으로 분석되어졌다. 이러한 Pd 촉매의 전기적 특성에 관한 중요 결과는 Figure 7에 요약하였다. 이러한 Pd 촉매의 비활성화는 연료에 들어있는 불순물로 인해 발생하는 것으로 고려되고 있고 이러한 불순물로 methyl formate와 acetic acid가 제안되었다.

이러한 순수한 Pt 및 Pd에 기반을 둔 촉매들은 활성 성능의 우수성에 비해 원료의 비용이 증가한다는 단점이 있다. 이러한 촉매 비용을 감소시키기 위해서는 Pt 및 Pd 등 귀금속 촉매의 사용 양을 줄여야 한다. 이러한 목적으로 높은 표면적을 가진 상대적으로 저렴한 탄소 물질을 귀금속 촉매의 지지체로 사용하여 귀금속 촉매의 사용량을 줄이려는 노력이 시도되고 있다. 이러한 탄소지지체를 이용한 연료극 촉매의 개발은 직접개미산 연료전지 시스템을 성공적으로 구축하기 위해 주요하게 생각되는 주제 중의 하나이다. Lovic 등은 Pt/C 촉매구조에서 개미산 산화반응의 활성 및 개미산 연료전지의 성능이 순수한 Pt 촉매를 이용했을 때의 결과들과

비슷하다는 결과를 발표하였다[37]. Ha와 Masel 등은 탄소 지지층 위에 일정하게 배열된 Pd 입자구조의 연료극 구조를 만드는 데 성공하였다[38]. 성능 평가 결과, Pd/C를 이용한 개미산 연료전지의 최대 성능으로 172 mW/cm²까지 얻을 수 있었다. 이러한 성능 결과 뿐 아니라 Pd/C 촉매를 이용하였을 경우 Pd 촉매만을 이용했을 때에 비해 긴 동작시간 후에도 촉매 활성도 감소가 줄어들어 일정한 성능을 오래 유지 할 수 있었다. Larsen 및 Masel은 추가적으로 Au를 Pd/C 촉매에 첨가하여 실험할 경우 촉매 활성이 더욱 향상되는 결과를 얻었다[30]. 이러한 향상 역시 개미산과 촉매간의 직접 경로에 의한 산화반응이 증가되기 때문이다. Zhang 등은 첨가제로 NH₄F나 H₃BO₃를 이용하여 Pd/C 촉매를 용액상(aqueous solution phase)에서 제조하였다[39,40]. 그들의 실험 결과에 의하면, NH₄F나 H₃BO₃는 PdCl₂ (Pd 촉매의 precursor)와 착화물을 형성한다. 이를 통해 미세한 입자 크기(3.2 nm)를 가지는 Pd 입자가 만들어지고 이 입자들이 탄소지지체에 일정하게 부착된다. 이러한 방식에 의해 제조된 촉매를 이용한 개미산 연료전지의 성능이 향상되는 실험 결과를 얻었다. 또한 Pd/C 구조에 P를 첨가한 촉매 구조체를 만들어 개미산 연료전지의 성능을 테스트하였다. P의 첨가는 개미산 연료전지의 성능 및 안정성을 향상시키는데 큰 역할을 한 것으로 보고되었다. Uhm 등은 Pt/Pd 및 Pt/Pd/Pt 다층 촉매 구조에 대한 결과를 보고하였다[23]. 이러한 Pt/Pd 및 Pt/Pd/Pt 촉매 구조는 Pt나 Pt/Ru 촉매보다 향상된 촉매 활성 및 개미산 연료전지 성능을 보여주는 것으로 발표하였다.

3.2. Crossover rate을 줄이기 위한 전해질 개발

직접 개미산 연료전지에서 촉매의 선택 만큼이나 중요한 인자는 연료극에 도입된 액체 연료가 산화 반응 없이 그 자체로 전해질을 통과하여 공기극에 도달하는 crossover를 줄이는 구조 및 물질을 개발하는 것이다. 이러한 crossover는 연료 효율을 감소시키고, 혼성전압의 생성을 초래하며 공기극 촉매들을 피독시켜 결국 산소 환원 반응의 효율 및 연료전지 성능을 감소시킨다. 앞에서 언급된 대로 액체 연료로서 개미산을 이용하고 전해질로서 Nafion 막을 사용할 경우, crossover rate은 상당히 줄어든다. 최근까지, 많은 연구들이 직접개미산 연료전지 구조에서 개미산의 crossover 정도를 정량화하고 모델링하려는 시도를 하였다[18,41-43]. Rhee 및 Masel 등은 다른 두께의 Nafion 막을 이용하여 개미산의 침투 정도를 연구

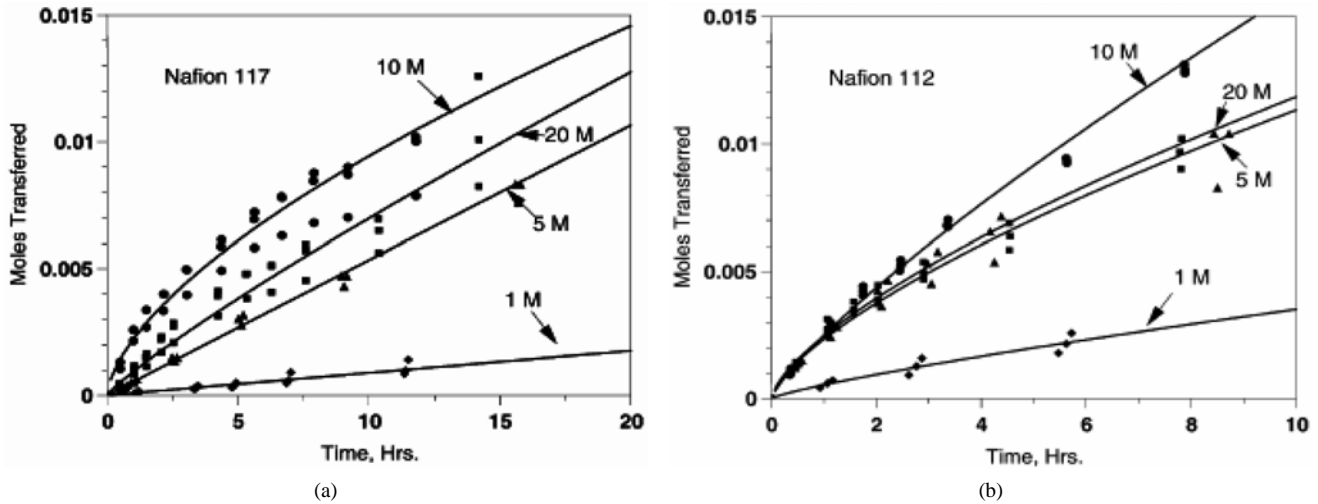


Figure 8. The amount of formic acid transferred through Nafion electrolyte that is examined with the change of Nafion thicknesses, elapsed time and formic acid concentration[18].

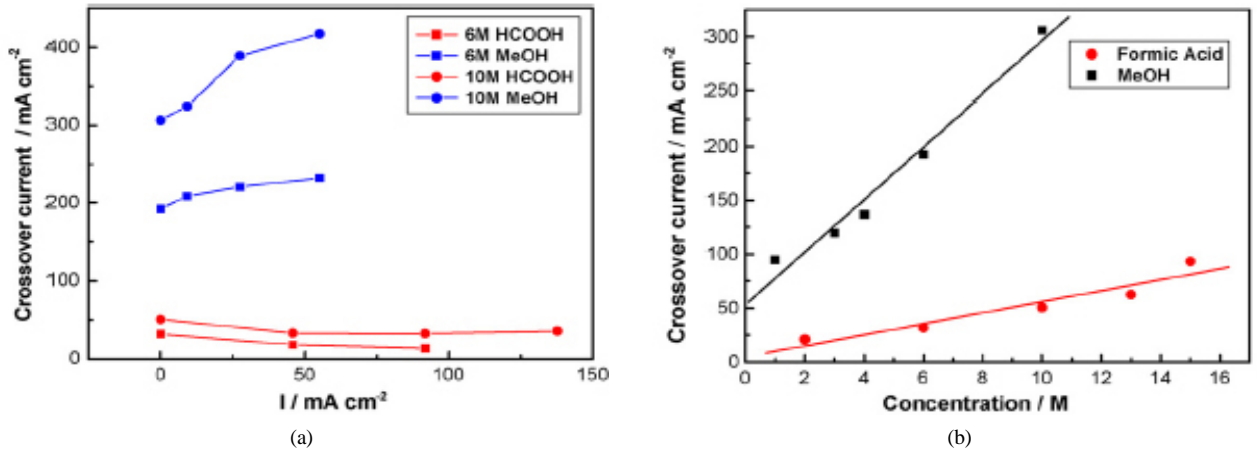


Figure 9. The crossover flux of formic acid and methanol that is presented as functions of formic acid concentration and current density. In formic acid, crossover rate is reciprocal to current density while that is proportional to formic acid concentration[41].

하였다[18]. 실험 결과, 개미산의 침투 정도는 전해질막의 두께에 반비례함을 알 수 있었고 Nafion 막을 통한 개미산 통과량은 작동 온도 및 개미산의 농도와 비례하였다. 그들의 실험 결과는 Figure 8에 요약하였다. Jeong 등은 실제 직접 개미산 연료전지 구조에서 개미산의 crossover 정도를 측정하였다[41]. Figure 9에 나타난 것처럼 실험 결과, 개미산의 crossover는 개미산 농도가 증가하면 증가하고 전류밀도가 증가하면 감소하였다(전류밀도의 증가는 연료극에서 연료와 촉매사이의 반응이 활성화 된다는 의미이며 이로 인해 개미산이 연료극에서 많이 소비되므로 crossover에 의해 빠져나가는 양이 적음을 의미한다.). 메탄올연료전지 구조와 비교할 때, 메탄올 연료의 전해질로의 crossover는 개미산 연료전지와 비교하여 6배 정도 큰 것으로 보고되나, 반응 특성상(메탄올의 산화반응에서 6개의 전자 발생하는 반면 개미산의 산화반응에서는 2개의 전자만 발생) 실제 투과되는 연료량은 메탄올이 2배 정도 높은 것으로 보고되었다[42,43].

3.3. 새로운 직접개미산 연료 전지 시스템 개발

성능을 최대로 이끌어 내기 위해 직접 개미산 연료전지의 구조를 모델링 하는 것은 개미산 연료전지를 최적화하기 위해 중요한 인자중의 하나이다. 이러한 목적을 위해 Yeom 등은 기존의 반도체 회로 제작 공정에 쓰였던 실리콘 가공 기술을 이용하여 마이크로 규모의 직접 개미산 연료전지 구조를 제작하고 관련 실험을 수행하였다[44,45]. 이러한 구조는 Figure 10에 나타내었고 이러한 구조하에서 그들은 두가지 다른 구조에서 공기극용 연료(공기 혹은 산소가스)를 연료전지 구조 내에 주입하여 그 결과를 관찰하였다. 산소를 강제로 흘려준 경우(forced oxygen flow mode), 30 mW/cm²의 최대 성능을 나타내었고, 수동적으로 공기를 흘려준 경우(air-passive mode), 약 12 mW/cm²의 최대 성능을 얻었다. 두가지 흐름에서 모두 공기극 연료가 전극을 흐를 때 나타나는 농도 감소에 의한 성능 저하가 주 원인인 것으로 밝혀졌다. 이 연구 결과의 경우, 비록 얻어진 개미산 연료전지 구조의 성능은 높지 않았지만 기존에 규격화 되어 있는 반도체 공정기술을 이용하여 연료전지 크기를 줄여 성능을 얻었다는 점에서 의의가 있다고

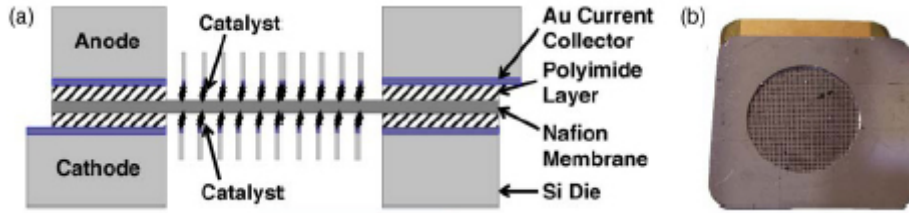


Figure 10. Passive direct fuel cell microfabricated system designed by Yeom *et al.*[44]: (a) Schematics for silicon based membrane electrode assembly (Si-MEA). The overall area of the system is $18 \times 18 \text{ mm}^2$, (b) Optical image of the Si-MEA system.

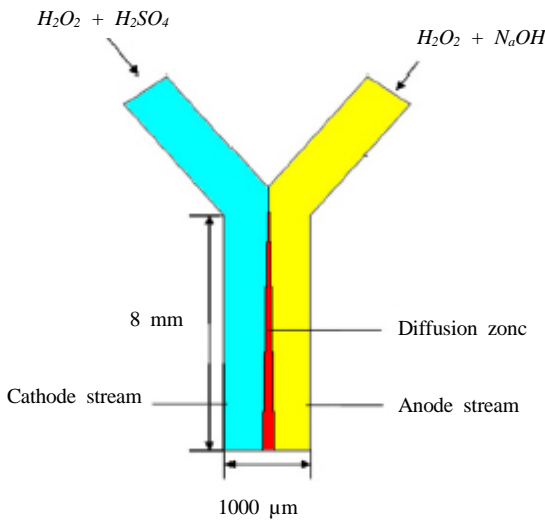


Figure 11. A schematic diagram of membraneless microfuel cell having Y-shaped microchannel designed by Chen *et al.*[46].

할 수 있다. Chen 등은 평판 구조의 마이크로 채널(planar micro-channel)을 이용하여 마이크로 구조의 개미산 연료전지 실험을 수행한 결과를 발표하였다[46]. Figure 11에서 보듯이 그들의 연구한 연료전지 구조는 흐름 유체의 수력학적(hydrodynamics 및 hydrokinetics) 특성을 고려하여 설계되었다. 흐르는 유체의 속도를 조절하여 레이놀즈수(Reynolds number)를 임의로 작게 하여 층류 흐름(laminar flow)으로 만든 뒤, 공기극에 주입된 공기를 황산 수용액에 녹여 액체 형태로 전지 내에 공급되도록 장치하였다. 이를 통해 연료극의 개미산 용액 및 공기극의 공기용액이 모두 액체 형태로 평판 구조의 마이크로 채널에 평행하게 주입되게 하였다. 이를 통해, 액체 흐름의 흐름량, 마이크로 채널의 길이와 모양 등을 조절함에 의해 전해질막이 필요 없이 개미산과 공기용액의 분리가 유지되므로 연료전지 구조를 단순화시키는 장점이 있음을 밝혔다. Ha와 Masel 등은 다양한 개미산 연료전지 시스템을 디자인해서 성능 테스트를 실시하였다[47]. 첫 번째 연료전지 구조에서, 개미산은 연료극에 액체 펌프(liquid pump)를 통해 공급되고, 공기는 압축가스 실린더(compressed gas cylinder)를 통해 공급된다. 두 번째 구조에서, 공기극은 연료를 흘려주는 역할 대신 수동적으로 외부 공기에 노출되어 있고, 세 번째 구조에서 연료극은 두 번째 구조의 공기극처럼 연료를 흘려주는 대신 수동적으로 연료 저장고로서의 역할만을 하는 구조로 설계되었다. 실험 결과 약 33 mW/cm^2 의 최대 성능을 얻을 수 있었다. 그들이 제안한 개미산 연료전지의 대표적인 구조는 Figure 12에 나타내었다[47].

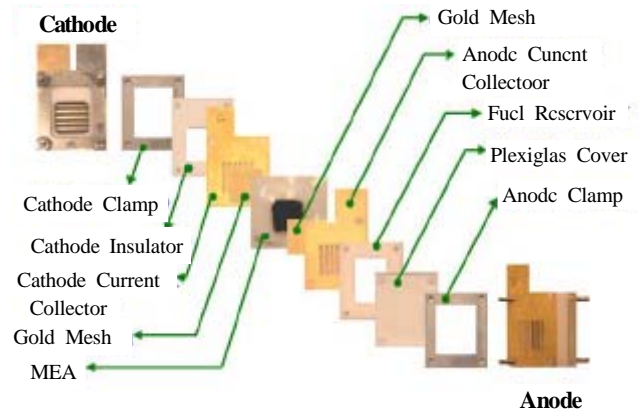


Figure 12. A schematic diagram of air breathing direct formic acid fuel cell system designed by Ha *et al.*[47].

결론적으로, 직접 개미산 연료전지의 연구 개발 현황 측면에서 여러 가지 인자들이 고려되고 있고 최적화된 솔루션을 찾기위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러한 노력들을 요약해보면,

- 1) Pt 및 Pd로 제작된 촉매가 연료극용 촉매로 주로 이용되고 있고 Pd 촉매의 중요성이 점점 커지고 있다. Pt를 중심으로 한 이중금속 촉매로는 Pt/Pd, Pt/Ru 등이 주로 연구되고 있다. Pd 촉매를 이용할 경우 일반적으로 개미산 산화반응을 위한 촉매 활동도가 증가했다. Pd 촉매의 문제는 긴 작동시간에서 촉매 활성이 감소한다는 것인데 이는 고압에서 역전압을 걸어주는 것으로 해결할 수 있었다.
- 2) 탄소 지지체를 포함한 Pd 촉매(Pd/C 촉매)를 이용한 직접 개미산 연료전지는 귀금속 촉매의 사용을 줄임으로써 연료전지 제작 비용은 줄어드는 반면 연료전지의 성능 감소는 상대적으로 적은 것으로 보고되어 그 연구가 활발히 진행되고 있다.
- 3) 연료극에 도입된 개미산 연료가 산화반응 없이 Nafion 전해질을 통과하여 공기극에 도달하는 crossover에 대한 정량적 평가에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다. 실험 결과 메탄올 연료에 비해 개미산 연료의 crossover 되는 양은 훨씬 적지만 산화 반응에 의해 생성되는 전자수의 차이에 의해 실제로는 약 2배 정도로 crossover되는 정도가 향상되는 것이 보고되었다.
- 4) 새로운 직접 개미산 연료전지의 구조를 모델링 하려는 노력들이 진행되고 있다. 연료전지를 기존에 안정화된 실리콘 가공 기술을 이용하여 만든다던지, 새로운 역학 개념을 도입한다던지(평판 구조의 마이크로 채널, 전극을 공기 중에 노출시킨다던지 하는 구조들이 그러한 새로운 개미산 연료전지 디자인을 위해 고안되어진 것들이다.

4. 결 론

앞서 설명한 바와 마찬가지로 직접 개미산 연료전지는 직접 메탄올 연료전지에 비하여 높은 평형 전위와 반응성 그리고 낮은 crossover 등의 장점 때문에 높은 성능이 예상되고 있어 휴대용 전원으로 직접 메탄올 연료전지와 경쟁할 것으로 예상된다. 또한 개미산의 인체 무해성 때문에 직접 메탄올 연료전지가 사용되기 어려운 장난감과 같은 안전성이 철저히 요구되는 분야의 틈새시장도 기대되어지고 있다. 현재 직접 개미산 연료전지의 개발은 다른 종류의 연료전지에 비해 초기 단계에 있기 때문에 선진국과의 기술 격차가 상대적으로 작아 많은 관심과 지원이 있다면 기술의 우월성을 충분히 갖출 수 있다고 생각된다. 따라서 국내 연료전지 사회는 현재 연구 개발이 진행되고 있는 분야뿐만 아니라 새롭게 연구 개발되어지는 연료전지에 대해서도 많은 관심과 지원을 아끼지 말아야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. S. B. Brummer, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1365 (1965).
2. A. Capon and R. Parsons, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **44**, 1 (1973).
3. A. Capon and R. Parsons, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **45**, 205 (1973).
4. J. Clavilier, R. Parsons, R. Durand, C. Lamy, and J. M Leger, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **124**, 321 (1981).
5. C. Lamy and J. M. Leger, *J. Chim. Phys. Phys.-Chem. Biol.*, **88**, 1649 (1991).
6. A. Capon and R. Parsons, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **44**, 239 (1973).
7. H. A. Gasteiger, N. Markovic, R. Philip, and E. J. Cairns, *Electrochim. Acta*, **39**, 1825 (1994).
8. A. H. Taylor, S. Kirkland, and S. B. Brummer, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 819 (1971).
9. S. Motoo and M. Watanabe, A. Capon, and R. Parsons, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **69**, 429 (1976).
10. M. Watanabe, H. Horiuchi, and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **250**, 117 (1988).
11. A. Capon and R. Parsons, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **65**, 285 (1975).
12. M. J. Llorca, J. M. Feliu, A. Aldaz, and J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **13**, 6287 (1997).
13. M. Baldauf and D. M. Kolb, *J. Phys. Chem.*, **100**, 11375 (1996).
14. P. Waszczuk, T. M. Barnard, C. Rice, R. I. Masel, and A. Wieckowski, *Electrochem. Comm.*, **4**, 599 (2002).
15. C. Rice, S. Ha, R. I. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski, and T. Barnard, *J. Power Sources*, **111**, 83 (2002).
16. S. Ha, C. A. Rice, R. I. Masel, and A. Wieckowski, *J. Power Sources*, **112**, 655 (2002).
17. M. Weber, J.-T. Wang, S. Wasmus, and R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L158 (1996).
18. Y.-W. Rhee, S. Ha, and R. I. Masel, *J. Power Sources*, **117**, 35 (2003).
19. C. Rice, S. Ha, and R. I. Masel, *J. Power Sources*, **115**, 229 (2003).
20. X. Yu and P. G. Pickup, *J. Power Sources*, **182**, 124 (2008).
21. J. H. Choi, K. J. Jeong, Y. Dong, J. H. Han, T. H. Im, J. S. Lee, and Y. E. Sung, *J. Power Sources*, **163**, 71 (2006).
22. X. C. Zhou, W. Xing, C. P. Liu, and T. H. Lu, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1469 (2007).
23. S. Y. Uhm, S. T. Chung, and J. Y. Lee, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2027 (2007).
24. E. Casado-Rivera, D. J. Volpe, L. Alden, C. Lind, C. Downie, C. Korzeniewski, F. J. DiSalvo, and H. D. Abruna, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4043 (2004).
25. L. R. Alden, D. K. Han, F. Matsumoto, and H. D. Abruna, *Chem. Mater.*, **18**, 5591 (2006).
26. A. V. Tripkovic, K. D. Popovic, R. M. Stevanovic, R. Socha, and A. Kowal, *Electrochem. Commun.*, **8**, 1492 (2006).
27. E. Herrero, A. Fernandez-Vega, J. M. Feliu, and A. Aldez, *J. Electroanal. Chem.*, **350**, 73 (1993).
28. X. Xia and T. Iwasita, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2559 (1993).
29. S. Ha, R. Larsen, Y. Zhu, and R. I. Masel, *Fuel Cells*, **4**, 337 (2004).
30. R. Larsen, S. Ha, J. Zakzeski, and R. I. Masel, *J. Power Sources*, **157**, 78 (2006).
31. Y. Zhu, Z. Kahn, and R. I. Masel, *J. Power Sources*, **139**, 15 (2005).
32. Y. Zhu, S. Ha, and R. I. Masel, *J. Power Sources*, **130**, 8 (2004).
33. W. P. Zhou, A. Lewera, R. Larsen, R. I. Masel, and A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 13393 (2006).
34. M. Tian and B. E. Conway, *J. Electroanal. Chem.*, **581**, 176 (2005).
35. M. Baldauf and D. M. Kolb, *J. Phys. Chem.*, **100**, 11375 (1996).
36. W. S. Jung, J. H. Han, and S. Ha, *J. Power Sources*, **173**, 53 (2007).
37. J. D. Lovic, A. V. Tripkovic, S. L. J. Gojkovic, K. D. Popovic, D. C. Tripkovic, P. Olszewski, and A. Kowal, *J. Electroanal. Chem.*, **581**, 294 (2005).
38. S. Ha, R. Larsen, and R. I. Masel, *J. Power Sources*, **144**, 28 (2005).
39. L. L. Zhang, T. H. Lu, J. C. Bao, Y. W. Tang, and C. Li, *Electrochem. Commun.*, **8**, 1625 (2006).
40. L. L. Zhang, Y. W. Tang, J. C. Bao, T. H. Lu, and C. Li, *J. Power Sources*, **162**, 177 (2006).
41. K. J. Jeong, C. A. Miesse, J. H. Choi, J. Lee, J. Han, S. P. Yoon, S. W. Nam, T. H. Im, and S. A. Hong, *J. Power Sources*, **168**, 119 (2007).
42. C. Song, M. Khanfar, and P. G. Pickup, *J. Appl. Electrochem.*, **36**, 339 (2006).
43. X. Wang, J. M. Hu, and I. M. Hsing, *J. Electroanal. Chem.*, **562**, 73 (2004).
44. J. Yeom, R. S. Jayashree, C. Rastogi, M. A. Shannon, and P. J. A. Kenis, *J. Power Sources*, **160**, 1058 (2006).
45. J. Yeom, G. Z. Mozsgai, B. R. Flachsbart, E. R. Choban, A. Asthana, M. A. Shannon, and P. J. A. Kenis, *Sens. Actuators B: Chem.*, **107**, 882 (2005).
46. F. L. Chen, M. H. Chang, and M. K. Lin, *Electrochim. Acta*, **52**, 2506 (2007).
47. S. Ha, B. Adams, and R. I. Masel, *J. Power Sources*, **128**, 119 (2004).