

저온형 연료전지에 사용되는 촉매의 성능 Consideration of Electrocatalysts Useful in Low Temperature Fuel Cells

김하석, 민명기, 박상욱
서울대학교 대학원 화학부

1. 서론

저온형 연료전지는 200 °C이하의 온화한 조건에서 작동하는 연료전지로 PAFC(인산형 연료전지), PEMFC(고분자 전해질형 연료전지), DMFC(직접 메탄올형 연료전지) AFC(알카리형 연료전지)가 있다. 저온에서 작동하기 때문에 전극반응이 활성을 갖기 위해 촉매의 역할이 매우 중요하다. 촉매로는 백금과 같이 비싼 금속을 사용하여야 하므로 촉매의 양을 줄이고 고 성능의 안정성이 보장된 촉매의 개발이 중요한 연구분야로 자리잡고 있다. 현재까지 사용되고 있는 촉매에 대한 고찰을 통해 앞으로의 연구방향을 제시하고자 한다. 특히 촉매 담지량의 변화와 성능, 안정성, 합금촉매에 대해 고려하고자 한다.

2. 고찰

인산형 연료전지와는 다르게 고분자 전해질형 연료전지는 전해질이 고체이기 때문에 전극과 전해질과의 접촉이 용이하지 못하다. 따라서 전극에 사용되는 백금의 양이 인산형 연료전지의 약 10배인 4 mg/cm^2 이상이었다.(1) 1988년 Srinivasan et al.은 전형적인 가스확산전극에 용해성형의 이온전도체 (perfluorosulfonate ionomer; PFSI)를 담지 시키는 방법으로, 성능은 줄지 않으면서 전극의 촉매 담지량을 0.4 mg/cm^2 까지 줄였다.(2-4) 이것은 촉매와 전해질과 반응물사이의 삼상 반응 영역을 늘리는 효과를 가져왔다. 그러나 이와 같은 경우도 Pt의 실제 사용량은 약 15%에 그쳤다. 또한 LANL은 그 해 cell 성능을 더 증가시키기 위해 전극 표면 앞에 약 50 nm의 얇은 막을 더 sputtering 시켰다.(5) 촉매량을 더욱 줄이고자 하는 시도는 1992-1995년에 Gottesfeld group에서 시도한 'alternative method'이다.(6-7) 이 방법은 Pt와 PFSI로 이루어진 ink를 얇은 촉매층 또는 멤브레인에 직접 deposition시킴으로 높은 성능을 얻었다. 이 방법으로 사용된 백금의 양은 $0.07\text{-}0.16 \text{ mg/cm}^2$ 이었다. 이후 PFSI의 H^+ form으로 된 ink를

기체확산층에 brushing하거나 Pt/C의 slurry를 spraying해서 만든 전극도 좋은 성능을 보였다. ($0.1-0.4 \text{ mg/cm}^2$)(8-9) 1997년에는 전극의 촉매층에 백금의 sputter deposition을 통해 백금을 전극의 표면에 위치시키려는 시도도 있었다.(10) 아주 소량의 백금을 이용하는 연구는 Taylor et al.의 전기화학적 석출과(11), Ye et al.의 H_2PtCl_6 용액속에 carbonized polyacrylonitrile 거품을 담그고 NaBH_4 를 이용한 화학적 방법으로 Pt 이온을 Pt로 환원시키는 방법이 연구되었다.(12) 이 연구에 사용된 백금의 양은 $0.05-0.013 \text{ mg/cm}^2$ 이었지만 이것은 산소환원의 반쪽 전지에 사용된 전극이었다.

이외에도 1997년에 graphite와 carbon black 지지체를 바꾸어 백금의 담지량을 줄이고자 하는 시도도 있었고(13), 1995-1996년에는 촉매층의 미세구조의 측면에서 아세틸렌블랙 지지체를 사용하는 것이 촉매의 이용율 면에서 뛰어난 결과를 보였다.(14-15) 또한 1999년에는 MEA를 제작할 때 carbon paper와 촉매층 사이에 hydrophobic한 탄소층을 코팅하여 촉매의 양을 0.1 mg/cm^2 까지 줄였다.(16) 촉매의 담지량을 줄이고자 하는 시도는 계속되고 있지만 담지량을 너무 줄였을 경우 안정성의 문제를 야기할 수 있다. 그래서 현재 $0.1-0.2 \text{ mg/cm}^2$ 의 촉매 담지량을 가장 적정하다고 보고 있다.

값비싼 백금의 사용을 줄이고 성능을 늘리는 또 다른 방법으로 백금과 다른 전이금속과의 합금을 형성하는 방법이 있다. 합금촉매에 대한 많은 시도가 되어진 것은 PAFC의 산소 환원 촉매로부터이다. 백금과 많은 전이금속들과의 이원/삼원/사원 합금을 통해 고성능의 촉매를 얻고자 하는 연구가 80년대 이후 계속 진행되고 있다.

우리 실험실에서도 1992년부터 환원극쪽 합금촉매로 백금을 기반으로 하여 전이금속(V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)과 조성을 맞추어 이원/삼원/사원 합금으로 열처리하여 제조하였다. 제조한 촉매는 EDX (energy dispersive x-ray spectrometer)를 통해 조성분석을 하였고, XRD (X-ray diffraction)를 통하여 격자상수, 입자크기, 합금정도 등을 조사하였다. 또한 TEM (Transmission electron microscope) image를 통해 촉매의 입자크기와 분산정도, 모양을 확인하였다. CV (cyclic voltammetry)실험을 통해 백금의 표면적과 백금산화물의 환원전위를 측정하였다. 합금촉매의 활성은 인산형 조건 ($190 \text{ }^\circ\text{C}$ 인산 99.9%)에서 반쪽전지 실험을 하여 얻었다. 이 연구로부터 산소 환원에 대해 합금촉매가 백금만을 사용한 것보다 월등한 성능을 나타냄을 반응 메커니즘을 통해 발표하였다.(17-18) 이렇게 제조한 합금촉매를 PEMFC에 적용하여 단위전지 실험을 수행하였다. 최고성능의 PtCr 이원 합금촉매의 경

우, 700 mV에서 백금(E-Tek, 20 wt%)의 경우보다 약 2.5배 이상의 성능을 보였다.

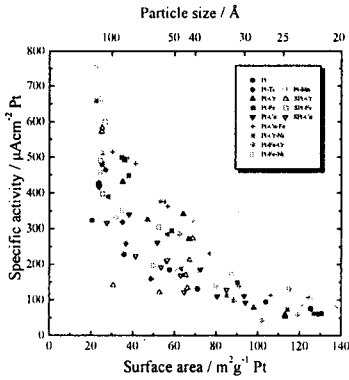


Fig. 1. Relationship between surface area and specific activity.

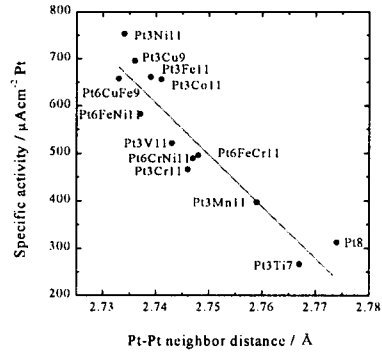


Fig. 2. Relationship between Pt-Pt distance and specific activity.

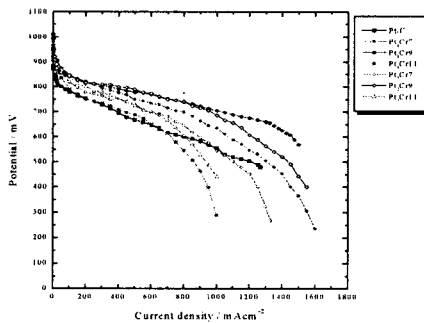


Fig. 3. I-V polarization curves of PtCr binary alloy catalyst.

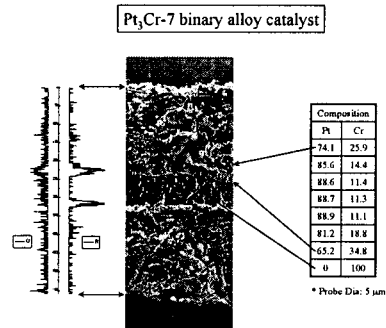


Fig. 4. MEA Cross-section of PtCr binary alloy catalyst.

합금촉매의 경우 안정성의 큰 문제점이 있다. 합금촉매는 제조하는 방법에 따라 그 성능과 안정성이 달라진다. Fig. 4는 약 200시간 작동 후의 MEA의 모습이다. 작동 초기 크롬이 어느 정도 녹아나지만 그 후엔 일정하게 유지됨을 볼 수 있었다. 고성능의 안정성이 확보된 합금촉매의 개발은 백금촉매 사용량을 줄이거나 같은 양을 사용했을 때 더 높은 성능을 유

지시키는 효과를 가져올 수 있다.

한편 DMFC의 경우 PEMFC와 마찬가지로 고체 고분자 전해질을 사용하고, 메탄올의 산화반응이 높은 과전압이 요구되는 여러단계의 반응이기 때문에 연료극에는 많은양의 백금을 사용하여야 한다. 뿐만 아니라 연료극은 메탄올의 중간 산화물에 의해 백금이 쉽게 poison되기 때문에 이런 피독 현상을 줄일 수 있는 PtRu이나 PtMo등과 같은 합금촉매를 사용하게 된다. DMFC는 최근에 각광받는 기술로써 촉매 사용량과 성능에서 비약적인 발전을 하고 있다. Fig. 5는 DMFC의 촉매 사용량이 1990년도 초에 비해 10배 이상 감소했으면서도 성능은 5배나 증가한 것을 보여주고 있다.

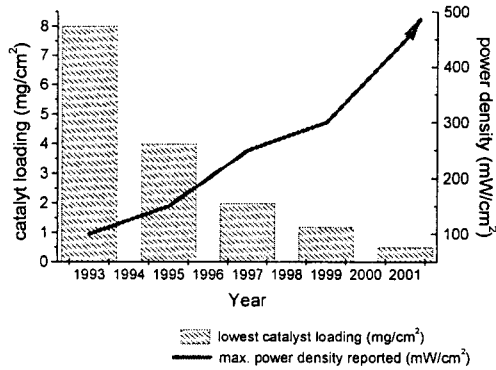


Fig. 5. Amount of Pt loading in the catalyst layer and its performance.

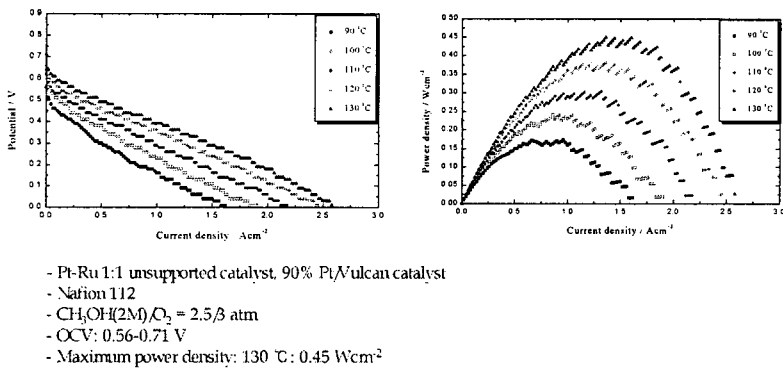


Fig. 6. Performance of PtRu unsupported catalyst as an anode catalyst in DMFC.

Fig. 6은 실험실에서 제조한 PtRu unsupported catalyst의 성능을 나타낸 그림이다. 2 M 메탄올을 연료로 사용하였고 최고 성능은 130 °C에서 450 mW/cm²을 나타내었다.

고 효율의 메탄올 산화와 poisoning을 극복하기 위해 PtRu 이외의 다른 많은 합금 촉매들과 제조 방법들이 제안되고 있다.(19-25)

3. 결론

값 비싼 백금을 사용하는 저온형 연료전지는 오랜 기간동안 백금의 사용량을 줄이면서 더욱 높은 성능을 얻고자 하는 연구가 진행되어 왔다. 현재는 0.1 mg Pt/cm²이하의 적은 양을 사용하는 수준까지 발전해왔다. 더 이상의 감소는 전극의 안정성에 영향을 미칠 수 있기 때문에 최근의 연구 방향은 안정성을 극대화하면서 고성능을 낼 수 있는 쪽으로 전극 구조의 개선이나 MEA 제조기술에 집중되고 있다. 촉매양을 줄이며 고성능을 나타낼 수 있는 또 하나의 중요한 방법이 합금촉매의 개발이다. 안정성이 확보된 합금촉매의 개발이 앞으로 중요한 연구과제로 남을 것이다.

참고문헌

1. A. J. Appleby and E. B. Yeager, *Energy*, **11**, 137 (1986).
2. E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, and S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.*, **251**, 275 (1988).
3. I. D. Raistrick, U. S. Pat. No. 4,876, 115 (1989), and I. D. Raistrick, in *Proceedings of the Symposium on Diaphragms, Separators, and Ion Exchange Membranes*(Edited by J. W. Van Zee, R. E. White, K. Kinoshita and H. S. Burney), p. 172. The Electrochemical Society (1986).
4. S. Srinivasan, E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, and A. Redondo, *J. Power Sources*, **22**, 359 (1988).
5. E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, and S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2209 (1988).
6. M. S. Wilson and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, L28 (1992).
7. M. S. Wilson, J. A. Valerio, and S. Gottesfeld, *Electrochim. Acta*, **40**, 355 (1995).
8. G. S. Kumar, M. Raja, and S. Parthasarathy, *Electrochim. Acta*, **40**, 285 (1995).

9. V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, and E. R. Gonzalez, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 297 (1996).
10. S. Hirano, J. Kim, and S. Srinivasan, *Electrochim. Acta*, **42**, 1587 (1997).
11. E. J. Taylor, E. B. Anderson, and N. R. K. Vilambi, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, L45 (1992).
12. S. Ye, A. K. Vijh, and Le H. Dao, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L7 (1996).
13. J. Fournier, G. Faubert, J. Y. Tilquin, R. Cote, D. Guay, and J. P. Dodelet, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 145 (1997).
14. M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, and A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 463 (1995).
15. Y. Fukuoka, M. Uchida, Y. Sugawara, N. Eda, and A. Ohta, p. 616, Abstract of Fuel Cell Seminar, Fuel Cell Seminar Organizing Committee, Orlando, FL (1996).
16. F. Lufrano, L. Giorgi, *J. Applied Electrochem.*, **29**, 445, (1999).
17. J. Cho, W. Roh, D. Kim, J. Yoon, J. Choy, and H. Kim, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 2835 (1998).
18. M. Min, J. Cho, K. Cho and H. Kim, *Electrochim. Acta*, **45**, 4211 (2000).
19. A. K. Shukla, M. K. Ravikumar, A.S. Arico, G. Candiano, V. Antonucci, N. Giordano, A. Hamnett, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 528 (1995).
20. A.S. Arico, Z. Poltazewski, H. Kim, A. Morana, N. Giordano, V. Antonucci, *J. Power Sources*, **55**, 159 (1995).
21. A.S. Arico, P. Creti, N. Giordano, V. Antonucci, P. L. Antonucci, A. Chuvilin, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 959 (1996).
22. K.L. Ley, R.X. Liu, C. Pu, Q.B. Fan, N. Leyarovska, C. Segre, E.S. Smotkin, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1543 (1997).
23. B.N. Grgur, N. M. Markovic, and P. N. Ross, Jr, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2494 (1998).
24. B. N. Grgur, N. M. Markovic, and P. N. Ross, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1613 (1999).
25. Erik Reddington, Anthony Sapienza, Bogdan Gurau, Rameshkrishnan Viswanathan, S. Sarangapani, Eugene S. Smotkin, Thomas E. Malouk, *Science*, **280**, 1735 (1998).