

# 새로운 전극재료를 이용한 직접 메탄올 연료전지의 성능 향상

## Improvement of Direct-Methanol Fuel Cell Performance using Advanced Materials

우성일, 최원춘, 김여진, 홍원희

한국과학기술원 초미세화학공정시스템연구센터 & 생명화학공학과

### 1. 서론

직접 메탄올 연료전지(DMFC)는 일반적으로 저온에서 작동하기 때문에 높은 과전압(over-potential)을 줄일 수 있고, 또한 지속적으로 안정한 cell 성능을 나타낼 수 있는 고기능성 전극재료 즉, 전기화학 촉매의 개발이 매우 중요하다. 이를 위해 본 연구팀에서 현재까지 수행한 연구내용을 중심으로 신규 전기화학 촉매에 대한 고찰을 하고, 이를 통해 앞으로의 연구방향을 제안하고자 한다.

### 2. 고찰

#### 2-1. 조합 화학을 이용한 다성분계 전기화학 촉매의 개발

지난 거의 30년에 이르는 오랜 연구기간에도 불구하고 DMFC의 anode용 촉매로는 PtRu, cathode용 촉매로는 Pt가 주로 사용되어진다. 그러나 다성분계 촉매 재료를 개발함에 있어 보다 효율적으로 빠른 시간에 개발하기 위해서는 새로운 연구접근법이 필요하게 되었다. 1998년에 Mallouk 연구 그룹은 ink-jet 프린터의 잉크 카트리지에 금속 전구체 용액을 넣어 calibration 된 drawing 프로그램을 사용하여 카본 종이 위에 조합 array를 제조하고, 형광 지시약이 포함된 전해질에서 반쪽전지 실험을 하는 조합 전기화학을 제안하였다 [1]. 이를 통해 PtRuIrOs의 특별한 조성을 갖는 4성분계 촉매가 상업용 PtRu 촉매 보다 훨씬 우수한 메탄올 전기 산화반응 특성을 갖는다고 발표하였다.

본 연구 그룹에서는 메탄올 전기산화 반응의 중간체인  $CO_{ads}$ 가 Pt의 활성점에서 원활하게  $CO_2$ 로 탈착되지 못하기 때문에 DMFC의 산화극 활성이 감소된다는 점을 고려하고, 보다 장기적인 운전조건에서도 안정한 성능을 나타내는 전극 물질이 DMFC 개발에 중요하다고 판단되어 20차례의 cyclic voltammetry 실험이 포함된 조합 전기 화학실험을 수행하였다. 이를 위해 Pt, Ru, Mo, W의 4성분 계로 이루어진 275개의 조합 array를 ink-jet 프린터로 제조하여 20차례의 CV 실험을 수행한 후 형광 지시약, quinine이 포함된 전해질을 가지고 형광 검색을 수행하여 발표하였다. 여기에서 사용된 Mo 및 W은 redox catalyst로서 작용하여 흡착된  $CO_{ads}$ 를 원활히 산화/탈착시키고 Ru의 양을 감소시키는 역할을 하여 보다 저렴하고 우수한 성능의 촉매 제조가 가능함을 알 수 있었다.

DMFC의 성능을 감소시키는 주요 원인 중에 하나는 산화극의 미반응 메탄올이 전해질 막을 통과하여 환원극에 이르러 오히려 산화 반응을 일으킴으로서 환원극의 탈극 현상을 일으키는 것이다. 따라서 본 연구 그룹에서는 특별히 제작된 gas diffusion cell을 이용하여 환원

극의 촉매 개발을 위한 조합 전기 화학실험을 수행하였다. 본 실험에 사용된 조합 array는 ink-jet 프린터가 아닌 micro-liquid dispensing system (Cartesian Tech., USA)을 사용하여 645(5-pick-4)개의 조성으로 구성되도록 하였다. 본 장비를 이용하여 보다 정밀하고 집적도가 높으며 금속 전구체가 보다 균일하게 혼합된 array 조성을 제조하였다. 다음의 그림1.은 Pt를 비롯한 4성분으로 이루어진 220개의 조합 array이다.

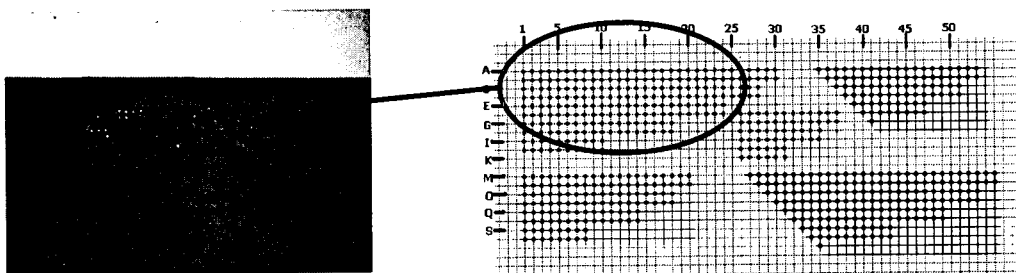
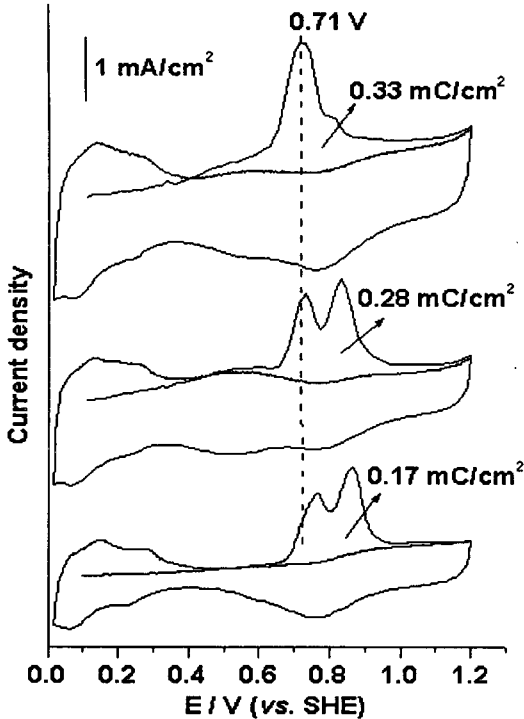


Fig.1 Preparation of combinatorial array using automated micro-liquid dispensing system.

## 2-2. Silica/alumina template를 이용한 새로운 카본 담체의 개발

값 비싼 백금을 사용하는 DMFC용 촉매의 제조를 위해서는 귀금속의 이용율을 증가시키기 위해 카본 담체를 사용한다. 그러나 다분산된 높은 금속 담지량의 촉매를 일반적인 Vulcan 카본을 사용하여 제조하기는 매우 어렵다. 따라서 이를 해결하기 위한 고 표면적의 전도성 신규 카본을 개발하려는 노력이 진행되고 있다. Baker 와 공동 연구자들은 platelet, ribbon, herring-bone 구조의 graphite nanofiber(GNF)를 제조후 Pt를 담지하여 촉매를 제조하고 Pt/Vulcan 촉매와 활성을 비교하였다. 이를 통해 platelet 및 ribbon type의 GNF가 200~300% 이상 증가된 활성을 보인다고 발표하였다 [2].

본 연구 그룹에서는 silica, 혹은 silica-alumina template를 이용하여 glucose와 sucrose를 탄화시켜 1800~2000 m<sup>2</sup>/g의 고 표면적을 갖는 전도성 카본을 제조하였다. 특히 규칙적인 pore 구조를 갖는 silica 혹은 silica-alumina를 이용하여 카본을 제조하면 제조된 카본은 사용한 template의 역상(replica)을 갖게되어, 이 또한 메조포러스 구조를 갖는 카본을 제조할수 있다. 제조된 카본을 연료전지에 이용하기 위한 전기화학 특성을 알아보기 위해 50wt% Pt를 담지하여 고온의 수소분위기에서 환원과정을 거친후 동일한 과정으로 제조된 Pt/Vulcan 촉매와 cyclic voltammetry를 이용한 CO-stripping 및 메탄올 전기산화반응을 수행했다. 그림에서 알 수 있듯이 사용한 카본의 종류에 따라 매우 다른 CO-stripping 특성이 나타났다. 그리고 본 결과의 split된 CO oxidation peak으로 부터 제조된 Pt의 크기는 비교적 5nm 이상의 크기를 가지는 highly-faceted polycrystalline Pt이고, 제조된 카본의 종류에 따라 그 peak의 위치가 인가한 전압의 negative 방향으로 shift되어, 제조된 카본을 메탄올 전기산화 반응용 촉매제조에 사용할 경우 반응 중간체인 CO<sub>ads</sub>의 탈착이 용이하게 되고 높은 촉매활성 유지에 유리할 것으로 예상된다.



특히 제조된 카본의 특성을 정확하게 비교하고자 CO-stripping 결과로부터 electrochemical active surface area (EASA)를 계산하고, 이를 이용하여 메탄올 전기산화 반응의 활성을 normalization 하였다. 실험 결과로부터 고 표면적의 제조된 카본에 담지된 백금 촉매는 200~300% 정도 증가된 mass activity (at 0.75V vs. SHE)를 나타내었고, 또한 향상된 normalized specific activity를 확인하였다.

2-3. Nanowire 구조의 unsupported Pt, PtRu 전기화학 촉매의 제조와 응용  
DMFC가 상온, 상압의 조건에서 운전되는 경우 카본에 담지된 Pt, PtRu 촉매보다는 비담지 형태의 Pt, PtRu black을 사용하여 전지의 출력을 높이고자하는 시도

를 한다. 그러한 이유로는 상온의 조건에서 전기화학 반응을 진행시키고자 할 때 필요한 높은 과전압을 극복하여야 하고, 같은 금속량을 기체확산극에 코팅할때 전극의 두께를 낮추어 내부저항을 줄일 수 있기 때문이다. 지금까지 알려진 비담지 형태의 Pt, PtRu black의 촉매는 NaBH<sub>4</sub>와 같은 액상의 환원제를 이용하거나, Pt와 Ru의 액상 콜로이드를 제조하여 사용하는 방법등이 알려져 있다. 이러한 방법은 비교적 고표면적(~90m<sup>2</sup>/g)의 특징을 나타내지만 촉매의 morphology, Pt와 Ru의 oxidation state, Ru oxide phase... 의 조절이 용이하지 않다.

본 연구 그룹에서는 지름 약 8~10nm의 나노 선을 제조하여 메탄올 전기 산화반응에 응용하였다. 환원과정을 위해 고온의 수소 분위기에서 열처리를 하였다. 일반적으로 고온 수소 환원법에 의해 제조된 Pt, PtRu black촉매의 BET surface area는 5~28m<sup>2</sup>/g 이었으나 본 실험에서 제조한 촉매의 표면적은 60~80m<sup>2</sup>/g정도로 액상의 촉매제조법과 거의 비슷한 수준의 표면적을 얻을 수 있었다.

제조된 PtRu nanowire, NaBH<sub>4</sub>로 환원된 PtRu, 상업용 PtRu촉매의 메탄올 전기산화반응 실험을 CV를 이용하여 수행하였다. PtRu nanowire촉매는 단위촉매 질량 당 전류와 실제 전기화학 활성 면적 당 전류가 모두 0.5V 이상 인가된 조건에서 증가된 전류 밀도를 나타냈다.

특히 지금까지 보고된 결과를 살펴보면 carbon nanotube에 담지된 Pt 또는 PtRu 촉매가 MEA 제조에 이용될 때 nanotube 길이 방향으로 전자가 원활이 전달되어 카본종이에 이르기 때문에 내부저항이 최소화되는 특징이 있다고 발표하였다 [3]. 이러한 현상은 본 실험에서 제조된 nanowire 촉매의 증가된 활성을 설명하는데 적용될 수 있으리라 본다.

## 2-4. palladium plugging을 이용한 고분자 전해질의 성능 향상

Nafion은 탄화수소 주사슬에 SO<sub>3</sub><sup>-</sup>기가 고정되어 있으며 이로 인하여 수화된 Nafion의 경우 친수 영역과 소수 영역 사이의 강한 상 분리가 일어난다. 이 상 분리에 의해 발생하는 채널을 통해 수화된 양이온이 이동하므로 높은 양이온 교환성을 보이는 반면, 동시에 물과 메탄올이 용이하게 통과할 수 있는 통로를 제공하는 역할을 하게 된다.

본 연구진에서는 이러한 Nafion의 상 분리에 의한 나노 채널을 Nafion을 template로 한 간단한 화학적 plugging 방법을 이용하여 막아줌으로써 메탄올이 통과하는 유효 통로를 길게 해주하고자 하였다. Nafion은 기본적으로 양이온 교환 수지이며 산성이다. 이러한 양이온 교환 특성을 이용하여 본 발명에서는 금속을 전구체의 형태로 다양한 용매에 팽윤된 상태의 Nafion의 양이온과 이온교환 시켜 결합시킨 뒤 화학적인 환원 방법을 사용하여 금속의 나노 크기 크러스터로 Nafion 내부에 plugging시켰다. 팔라듐(Pd)는 수소를 선택적으로 통과시키는 금속입에 착안하여 팔라듐의 고분자 전해질 내부로의 plugging이 고분자 전해질의 전도성에 거의 영향을 미치지 않거나 개선하도록 하였다. 또한 생성된 금속 입자는 나노 크기로 매우 작기 때문에 고분자 전해질 자체의 수화를 크게 방해하지 않는다.

## 3. 결론

값 비싼 백금을 이용한 DMFC용 촉매의 제조는 상업화를 위해 해결해야 하는 가장 큰 문제이다. 그리고 Pt의 양을 최소한으로 줄이는 연구보다는 사용하는 귀금속을 최대한으로 이용할 수 있는 전극구조의 개선 및 MEA 제조 관련 연구에 많은 관심이 집중되고 있다. 그러나 이러한 연구적 접근법은 기본적인 재료개발 연구가 우선되어야 하며, 촉매 이용율을 향상시키는 전극구조의 개선 연구는 사용하는 촉매의 morphology를 우선적으로 최적화한 이후에 진행되어야 할 것이다. 본 연구팀에서는 이러한 연구 개발 방향과 High-throughput Screening(HTS) 방법을 병행하고, 개발된 재료를 사용하여 전극구조를 개선함으로써 향상된 성능의 DMFC를 개발하도록 진행할 것이다. 또한 고분자 전해질의 성능을 개선하기 위해 nanosize의 particle을 고분자 전해질에 in-situ로 형성시켜 메탄올 투과도를 줄이고 이온 전도성을 향상시켰으며 다양한 inorganic hybrid 물질을 통해 향상된 성능의 고분자 전해질을 얻는 연구를 진행할 예정이다.

## Acknowledgements

본 연구는 한국과학재단 지정 초미세화학공정시스템 연구센터와 산업기술평가원의 산업기반기술개발사업(삼성 종합기술원, LG 화학, 한국타이어, 한국전지, 해송 P&C)의 지원으로 진행되었습니다.

## 참고 문헌

- [1] E. Reddington, E.S. Smotkin, T.E. Mallouk, Science 280 (1998) 1735.
- [2] C.A. Bessel, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 1115.
- [3] E.S. Steigerwalt, G.A. Deluga, C.M. Lukehart, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 760.