

## 고분자연료전지용 촉매의 주요 설계 변수

### Principal Design Parameters of Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

박구곤, 이원용, 윤영기, 양태현, 손영준, 김창수  
한국에너지기술연구원 저온연료전지연구센터

#### 1. 서 론

운전온도가 주로 80℃이하인 고분자연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell : PEMFC)는 귀금속을 활성금속으로 하는 전극촉매를 사용하고 있다. 수소극과 공기극 모두 백금(Pt)을 기본활성 물질로 하며, 반응 연료의 조성 및 반응 조건에 따라 다양한 합금의 형태로 제조된다. 현재까지 보고 되고 있는 합금금속으로는 Ru, Mn, Mo, Ir, Os 그리고 W 등이 대표적이며, 이들 합금 촉매는 수소극 또는 공기극에 각각 구분되어 사용될 수 있다.

수소극의 경우는 촉매개발의 방향이 고성능뿐만 아니라 피독을 고려한 촉매 개발에 있다. 이는 완전 수소사회로 넘어가기 전 과도기적 상황에서 수소를 탄화수소 계열의 연료로부터 개질하여 얻을 수밖에 없어 발생하는 문제인데, 도시가스, 액화석유가스, 휘발유 그리고 경유 등을 이용하여 수소를 생산할 때 필연적으로 발생하는 일산화탄소(CO)와 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)가 전극상에서 CO의 형태로 백금에 강하게 흡착하여, 전극반응 활성을 급격히 감소시키는 현상이다. 지금까지 많은 연구자들이 PtRu, PtSn, PtOs, PtRh, PtIr, PtPd, PtV, PtCr, PtCo, PtNi, PtFe, PtMn, PtCoMo[1-3] 등과 같은 다양한 합금촉매를 이용하여, CO에 의한 피독에 강한 촉매를 개발해 오고 있으며, 현재 약 10 ppm의 CO 농도 분위기에서는 영향을 거의 받지 않는 촉매가 제시된 상태이지만, 100 ppm 근처에서는 급격한 성능저하를 보여, 여전히 연구개발이 필요한 실정이다.

공기극 촉매의 경우는 성능향상 측면에서 연구개발이 진행되는 부분이다. 연료전지 반응의 특성상, 수소극의 과전압(overpotential)과 비교해서 공기극에서 훨씬 높은 과전압을 가지는데, 이는 매우 늦은 산소의 환원반응 속도에 기인한다. 높은 전류밀도의 운전조건에서도 수소극의 과전압은 산소극의 과전압에 비해 무시할 정도로 작아서, 연료전지의 성능향상 측면에서는 여전히 연구개발의 여지가 남아있다고 할 수 있다.

이러한 고분자 연료전지용 촉매들은 일반적으로 20 ~ 60 wt% 이상에 이르는 높은 활성금속의 담지량을 가지며, 형성된 활성금속은 약 2 ~ 3 nm의 결정크기를 가지도록 추천되고 있다. 촉매의 지지체로는 전기화학반응에 대해 물리-화학적으로 안정한 carbon black과 같은 탄소물질을 지지체로 사용하고 있으며, 대부분의 경우 Vulcan XC72(Cabot 사)를 사용하고 있다.

본 연구에서는 연료전지용 전극촉매의 제조시 고려해야할 활성금속의 크기, 활성금속 사이의 거리 그리고 촉매 표면의 활성금속 농도 등이 전극으로써의 촉매활성에 미치는 영향을 파악하고자 하였으며, 이를 위해 다양한 형상을 가지는 촉매를 제조하여, 단위전지에서 성능

을 확인하고, 이를 촉매 특성화 결과와 비교하여, 최적 촉매설계의 변수를 제안하였다.

## 2. 실험 방법

활성금속의 결정크기, 금속사이의 거리, 표면 농도 등 다양한 형상을 가지는 촉매를 제조하기 위해, 다양한 표면적을 가지는 지지체를 선정하였다. 지지체로는 Ketjenblack EC 300J를 시작물질로 이용하였으며, 다양한 표면적을 가지도록 재차 화학적인 부활공정(Chemical reactivation)을 거쳤다. 즉, Ketjenblack을 일정양의 NaOH와 혼합하고서, 고온에서 처리한 후 수세 과정을 거쳤다. 이 때, 처리온도를 각각 700, 800 그리고 900°C로 조절하였으며, 이 과정을 거쳐 얻어진 지지체를 KB700, KB800 그리고 KB900으로 명명하였다. 그리고 전처리를 하지 않은 지지체는 KBRaw로 표기하였다.

이렇게 준비된 지지체 위에 PtRu을 질량 기준으로 30 wt%가 되게 담지시켰으며, 이 때 Pt와 Ru의 원자비는 1:1이 되게 조절하였다[4]. 제조된 촉매는 사용된 지지체에 따라 각각 PtRu/KBRaw, PtRu/KB700, PtRu/KB800 그리고 PtRu/KB900으로 나타내었다.

제조된 촉매는 표면적, 백금결정의 크기, 백금사이의 거리, 촉매 표면에서 금속 농도에 대해서 각각 질소 흡/탈착 등온선, XRD, XPS 등을 이용하여 확인할 수 있었다.

전극으로써의 촉매 성능을 확인하기 위해서 단위전지를 이용하여 I-V 성능을 측정하였다. 전해질 막은 듀폰사의 나피온 112를 이용하고, 전극의 활성면적은 50cm<sup>2</sup> 이고, 수소극과 공기극 양쪽 전극에 사용된 촉매의 총량은 백금 기준으로 약 0.7 mg/cm<sup>2</sup> 이하를 유지하였다. 단위전지는 상대습도가 100%인 최적의 운전조건 및 실제 시스템의 운전조건과 유사한 적온, 건조한 공기를 공급하는 조건에 대해 수소-산소 및 수소-공기 조건에서 운전했으며, 수소, 산소 또는 공기의 이용율은 각각 80, 50 그리고 40%의 조건을 유지하였다.

## 3. 결과 및 토의

화학적 재부활공정을 거친 carbon black은 의도한 대로 표면적 및 기공형상의 변화를 보였으며, 그 자세한 내용을 표 1에서 볼 수 있다. 전체적으로는 메조 기공의 비율이 증가하며, 표면적이 감소하는 경향을 보이는데, 이는 재부활 공정에서 탄소의 산화에 의한 탄소 질량감소가 그 원인임을 알 수 있다. 표 2는 제조된 촉매에 대한 다양한 기초물성을 보여 주고 있다. 표면적, 활성금속 크기, 금속사이의 거리, 표면 금속의 농도비 등을 나타내고 있는데, 표면적은 상용 제품에 비해서 더 넓으며, 활성금속의 크기는 비슷한 범위로 약 2.1 ~ 2.7nm의 고른 분포를 보인다. 하지만 활성금속의 크기 및 표면에서 금속의 비 등은 비슷하지만, 이들 사이의 거리는 상용 제품에 비해 훨씬 더 먼 거리로 분포함을 볼 수 있다. 이 특성은 활성금속 사이의 거리와 전극으로써의 촉매 성능사이의 관계를 확인할 수 있는 좋은 경우라 할 수 있다.

제조된 촉매를 이용한 단위전지 성능시험의 결과를 그림 1과 2에서 볼 수 있다. 그림 1의 경우는 상용 촉매에 대해 최적화된 전극 조성을 그대로 적용하여 제작한 전해질막/전극 접합체(MEA)를 이용한 단위전지의 성능을 비교한 것이다. 활성금속 사이의 거리가 가장 넓은 PtRu/KBRaw 촉매를 제외하고는 수소-산소 운전시 0.6V 기준에 900 ~ 1,000mA/cm<sup>2</sup>의 성

능을 나타내고 있다. 이 결과에서는 전극 촉매에서 활성금속 간의 거리가 멀어질 경우 전극 촉매의 성능이 저하되는 것으로 보인다. 하지만 그림 2의 경우에서처럼 전극의 조성을 수정한 경우, 다른 촉매들의 성능향상 정도가 그다지 크지 않은 반면, 가장 성능이 나빴던 PtRu/KBRaw 촉매의 경우는  $0.6V-1,400mA/cm^2$ 의 성능을 나타내어, 그 성능향상 정도가 매우 컸다. 이는 촉매의 형상이 달라질 경우 각각의 촉매에 적절한 전극 조성이 존재함을 알려준다. 활성금속의 크기가 일정할 경우, 금속 사이의 거리가 전극반응 자체에 대해서 미치는 영향은 미미함을 보여준다. 즉 연료전지의 전극반응에서는 금속 사이의 거리 보다는 활성금속의 결정 크기가 더 중요한 촉매 설계의 변수임을 확인할 수 있다.

그림 3은 단위전지를 실제 연료전지 시스템의 운전조건과 유사한 조건, 즉 공기극의 낮은 온도와 낮은 상대습도 조건,인 공기 공급온도  $45^{\circ}C$ , 이용율 40% 조건에서 수소-공기를 연료로 하여 성능을 확인한 결과이다. 이 경우 비교된 Pt/C 촉매의 경우는 금속의 담지량이 PtRu/KB series 일치하지 않아 엄밀한 비교는 할 수 없지만, 절대성능을 비교하는 차원에서 함께 표기하였다. 양쪽 전극을 대기압 조건에서 운전한 결과는 PtRu/KB series 경우  $0.6V-700mA/cm^2$ , Pt/C의 경우  $0.6V-980mA/cm^2$ 의 매우 우수한 성능을 나타내었다.

위의 단위전지 결과 중 PtRu/KB series 경우는 아직 엄밀한 전극조성의 최적화가 이루어지지 않은 상태이므로, 보다 세세하게 최적의 전극조성을 찾는다면, I-V 성능향상의 여지가 남아있다고 판단된다.

#### 4. 결 론

고분자 연료전지에 사용되는 귀금속 계열 촉매에 대해, 전극성능 측면에서 최적의 촉매를 제조하기 위한 촉매의 설계 변수를 확인하였다. 본 연구의 실험범위에서 제시할 수 있는 연료전지용 촉매의 설계변수는 다음과 같이 제안될 수 있다. 즉, 활성금속인 백금의 결정크기는 약  $2.1 \sim 2.7nm$  범위, 활성금속 사이의 거리는  $5 \sim 15nm$  범위, 합금금속의 경우 표면금속 농도비는 Pt/Ru = 53/47 ~ 59/41의 범위를 가져 백금의 표면농도가 약간 더 높은 조건 등이 고성능 연료전지용 촉매 제조를 위한 설계변수라 생각할 수 있다.

또한 본 연구에서는 촉매의 설계 변수 중 촉매의 성능과 보다 큰 연관이 있는 것은 활성금속의 결정크기이며, 금속사이 거리의 경우는 최적의 전극조성을 찾을 경우 충분한 전극성능을 얻을 수 있음을 확인하였다. 제조한 촉매를 이용한 전극의 단위전지 성능은 저가습 수소-공기 운전 조건 약  $0.6V-700mA/cm^2$ 의 값을 나타내었으며, 최적의 전극조성을 찾을 경우 더 높은 성능을 얻을 수 있는 여지가 남아 있다.

#### 5. 참고 문헌

1. H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross Jr., E.J. Cairns, *J. Phys. Chem.* **98**, 617(1994).
2. K.L. Ley, R. Liu, C. Pu, Q. Fan, N. Leyarowska, C. Segree, E.S. Smotkin, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1543(1997).
3. S. Mukerjee, S.J. Lee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, G.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, J.R. Giallombardo and E.S. De Castro, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2**, (1), 12(1999).

표 1. 지지체에 대한 질소 흡/탈착 실험 결과

Sample	SBET [m <sup>2</sup> /g]	SMicro [m <sup>2</sup> /g]	SMeso [m <sup>2</sup> /g]	VMicro [m <sup>3</sup> /g]	Vtotal [m <sup>3</sup> /g]	VMeso [m <sup>3</sup> /g]	D [nm]	Vmeso/Vtotal [%]
KBRaw	712	164	548	0.06999	1.13679	1.0668	6.3	93.80
KB700	485	94	391	0.04010	1.59490	1.5548	13.1	97.48
KB800	458	74	384	0.02993	1.72792	1.6979	15.0	98.26
KB900	406	13	393	0.00453	1.49730	1.4297	14.7	99.60
XC 72	254							

$S_{BET}$  : BET surface area;  $S_{micro}$  : micropore surface area;  $S_{meso}$  : mesopore surface area;  $V_{micro}$  : micropore volume;  $V_{total}$  : total volume;  $V_{meso}$  : mesopore volume;  $D$  : mean pore diameter.

표 2. 제조된 촉매의 기초 물성

Sample	SBET [m <sup>2</sup> /g]	$D_p^{XRD}$ [nm]	$\lambda^{XRD}$ [nm]	Pt:Ru Ratio <sup>XPS</sup>
Pt-Ru/KBRaw	493	2.31	14.19	53 : 47
Pt-Ru/KB700	343	2.36	11.83	57 : 43
Pt-Ru/KB800	349	2.18	10.55	60 : 40
Pt-Ru/KB900	290	2.74	13.64	59 : 41
Pt-Ru/C(JM)	150	2.11	5.83	59 : 41

$D_{p^{XRD}}$  : Crystallite size calculated by Scherr's equation with XRD data.

$\lambda^{XRD}$  : Inter-metal distance calculated with XRD data.

Pt:Ru Ratio<sup>XPS</sup> : Pt:Ru ratio on the surface of catalyst calculated by XPS data.

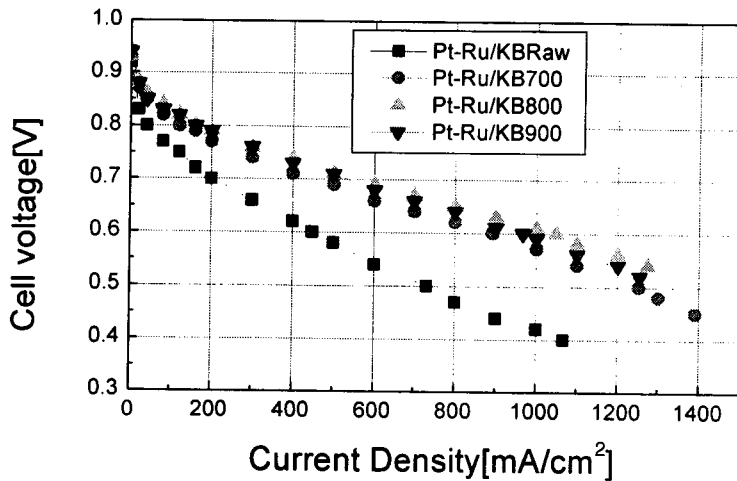


그림 1. 제조된 촉매의 단위전지 성능 비교. Temp. Cell : 60°C, Temp. Humidifier : H<sub>2</sub>=O<sub>2</sub>=65°C, Total Pt Loading : 0.7mg/cm<sup>2</sup>, Active Area : 50cm<sup>2</sup>, Fuel Utilization : H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>=80%/50%, Pressure : H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>=0 psig /0 psig.

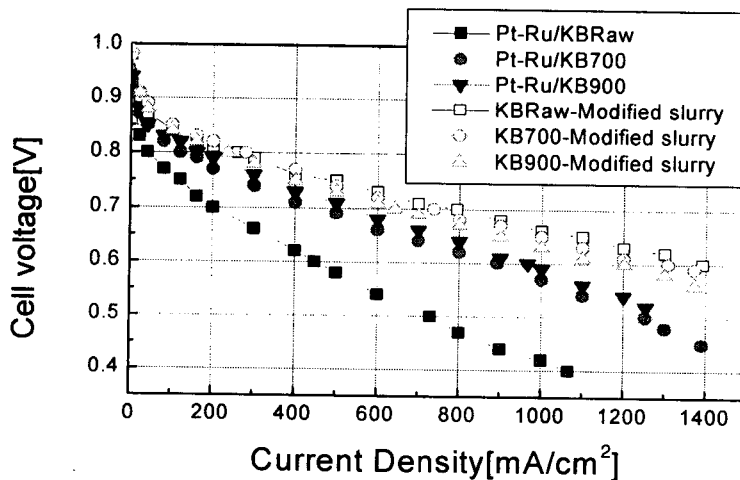


그림 2. 전극 조성의 수정에 따른 제조된 촉매의 단위전지 성능 변화. Temp. Cell : 60°C, Temp. Humidifier : H<sub>2</sub>=O<sub>2</sub>=65°C, Total Pt Loading : 0.7mg/cm<sup>2</sup>, Active Area : 50cm<sup>2</sup>, Fuel Utilization : H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>=80%/50%, Pressure : H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>=0 psig /0 psig.

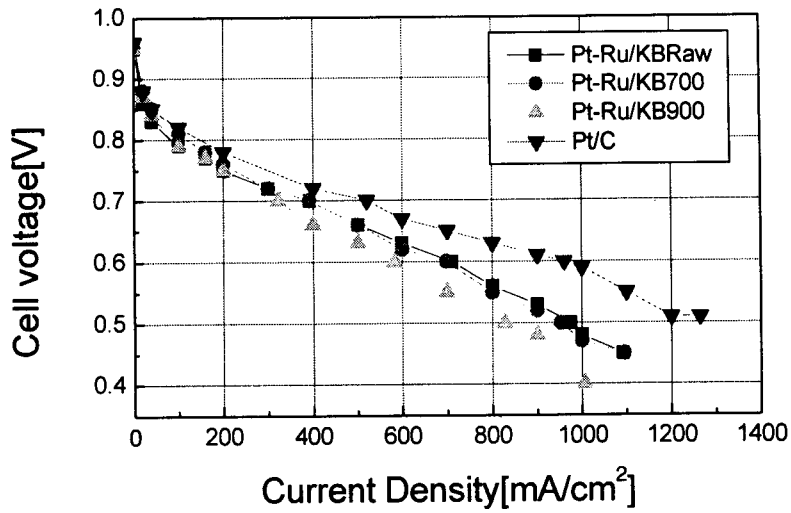


그림 3. 실제 시스템 운전 조건에서 전극촉매의 연료전지 성능. Temp. Cell : 60°C, Temp. Humidifier : H<sub>2</sub>=65°C, Air=45°C, Total Pt Loading : 0.7mg/cm<sup>2</sup>, Active Area : 50cm<sup>2</sup>, Fuel Utilization : H<sub>2</sub>/Air=80%/40%, Pressure : H<sub>2</sub>/Air=0 psig /0 psig.