

직접 메탄올 연료전지를 위한 Pt-Cr-Co/C 촉매의 제조 및 특성 연구 Characterization and Preparation of Pt-Cr-Co/C Catalysts for DMFC

유대중, 박찬호, 이설아, 장혁
삼성종합기술원

1. 서론

연료전지는 화학 에너지를 전기에너지로 직접 변환시키는 고효율의 무공해 발전 장치로서 최근 대체 에너지원으로 많은 관심의 대상이 되고 있다. 여러 종류의 연료전지 중에서 DMFC(Direct Methanol fuel cell)는 에너지 밀도가 높고, 재충전이 용이한 메탄올을 연료로 사용하고, 저온(< 70 °C)과 상압에서 작동되기 때문에 미래의 휴대기기용 전원으로 이용 할 수 있다는 장점을 가지고 있어서 많은 연구개발이 이루어지고 있다. [1-3].

그렇지만, 차세대 휴대기기의 에너지원으로써 높은 에너지 밀도를 만족하기 위해서는 DMFC를 구성하고 있는 기본 재료인 이온 전도성 고분자막과 전기 화학 반응이 우수한 anode 및 cathode 촉매의 개발이 이루어져야 한다. 그 중 DMFC용 Cathode 촉매는 촉매의 이용률을 높이기 위해서 60wt% 이상의 고농도, 4 nm이하의 크기를 가지는 고분산의 담지 촉매 개발, 촉매 자체 내의 ORR(oxygen reduction reaction) 반응을 향상시키기 위해 Pt와 전이금속 간의 합금을 형성하는 2원계, 3원계 촉매의 개발, 그리고 메탄올-tolerant한 촉매의 개발이 진행되고 있다[4-6].

Pt를 기본으로 하는 Pt와 전이금속과의 합금 형성은 Pt의 활성을 저해하는 oxygen이 전이금속에 흡착되어 실제 ORR 반응에 참여하는 Pt 금속 원자를 촉매 내에 형성시켜 전기적 활성을 높일 수 있고, 전이금속 자체가 소수성을 가지고 있어 ORR 반응시 형성되는 물을 원활하게 배출시켜 성능을 높일 수 있다고 알려져 있다[7]. 하지만, 전이금속(Cr, Co, Ni)등은 고온에서 금속으로 환원시켜야 하기 때문에 이때 형성되는 합금 촉매 입자의 크기가 커져서 전극내에서 활성이 감소되는 문제점을 가지고 있다[7-10].

따라서 본 연구에서는 비표면적이 큰 탄소를 이용하여 ORR 반응이 우수하다고 알려져 있는 Pt-Cr-Co 3원계 합금 촉매를 60wt%의 고농도로 탄소에 액상환원법을 통하여 담지하고 이 촉매를 고온에서 열처리 하였을 때 나타나는 촉매 입자의 물성 변화에 대한 특성 연구를 진행한 결과에 대하여 토론하고자 한다.

2. 실험방법

삼구 플라스크에 탄소를 물과 에탄올의 혼합 용매에 넣어서 sonicate에서 20분간 담체를 분산한 후 $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich)을 Pt:Cr:Co =2:1:1(by atomic ratio)가 되도록 물에 녹인 후 탄소가 분산된 용액에 넣고, 반응 온도를 70°C로 승온하여 Hydrazine ($N_2H_4 \cdot H_2O$, 85wt%, Aldrich)을 액체 펌프를 이용하여 서서히 첨가한 후 발생 수소를 제거하기 위해 1시간 동안 반응 온도에서 유지한다. 3-4회 수세/세척을 하고, 동결 건조를 통해 60wt% Pt-Cr-Co/C 촉매를 제조한다. 제조된 촉매를 수소 분위기가

유지되는 전기로에서 각각 600 °C와 900°C로 열처리 하였다. 각각의 제조된 촉매는 XRD를 통해 결정성과 결정크기, TEM으로 입자크기 및 분산상태를 분석하였다.

DMFC용 단위전지 성능을 측정하기 위해 anode 촉매로는 Johnson Matthey사의 Pt-Ru black 촉매를, cathode 촉매로는 수소분위기에 열처리한 두 개의 촉매와 열처리 전의 촉매를 사용하여 탄소종이 위에 전극을 형성하였다 (loading : anode 4mg/cm², cathode 3mg/cm²). 이 두 전극 사이에 Du Pont에서 구입한 Nafion 115를 넣고 Lab Press로 압력을 주어서 면적이 10.5 cm²인 MEA (Membrane electrode assembly)을 제조하였다. 이것을 이용하여 단위 전지를 연결하고 2M의 메탄올을 anode에 흘리고 공기를 cathode에 흘리면서 각 MEA의 전체 성능을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 수소 분위기에서 열처리 온도에 따른 XRD 결과를 보여주고 있다. 전체적으로 FCC(face centered cubic) 구조가 관찰되었고 다른 산화물이나 다른 구조의 상에서 얻어지는 peak는 관찰되지 않았다. 그림 1의 (a)를 보면 상당히 넓은 Pt (111) peak가 관찰되었고 이것으로부터 Scherrer 식을 이용하여 계산된 결정 크기는 2.6nm로 나타났다. 이것은 열처리 후의 시료들에 비하여 작은 크기임을 알 수 있었다. 수소분위기에서 600°C로 상승시키면 Cr보다는 환원되기 쉬운 Co의 입자가 환원되면서 결정 성장을 하여 결정성이 좋아짐을 (111) peak이 좁아지는 것으로 유추할 수 있다. 계산된 입자의 결정 크기가 5.2nm로 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 뒤에서 보인 TEM 결과와 일치한다. 하지만, 900°C로 상승시키면, 마지막으로 남은 산화상태의 Cr이 환원되는 것으로 생각된다. 이때의 (111) peak를 보면 다시 넓어지는 것을 알 수 있다. 쉽게 생각하면 촉매 입자의 크기가 작아지는 것으로 생각될 수 있지만 이것은

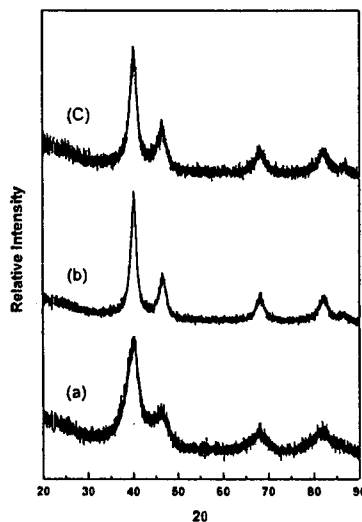


Figure 1. XRD patterns of 60wt% Pt-Co-Cr/C according to the treatment temperature in H₂ flow. (a) as-made sample, (b) 600°C, and (c) 900°C.

TEM의 결과와 일치하지 않아서 다른 설명이 필요하다. 즉, 환원된 Cr이 이미 존재하고 있는 Pt-Co의 격자 속으로 들어가면서 격자의 구조가 약간 disordered 형태로 변화되어 peak가 넓어진다는 것으로 판단된다.

그림 2는 열처리 전후의 TEM 사진이다. (a)에서 보면 열처리 전에는 촉매 금속 입자가 탄소 위에 고르게 분산되어 있는 것을 확인 할 수 있다. TEM으로 확인한 입자의 크기는 3nm로 XRD 결과와 거의 동일하고 입자의 결정 구조가 뚜렷한 것을 확인 할 수 있다. 600°C에서 수소 분위기에서 열처리 하면(그림 2. (b)) 금속 입자가 성장하여 뭉쳐진 것을 볼 수 있지만, 입자의 탄소에 대한 분포상태는 그대로 유지되는 것을 확인 할 수 있었다. 입자의 크기는 3.6nm로 다소 XRD 결과와는 차이가 있는데, 이것은 촉매입자의 성장이 균일하지 않아서 일부 성장한 입자가 국부적으로 존재하기 때문인 것으로 생각된다. 수소분위기에서 900°C로 열처리 하면(그림 2. (c)) 촉매 입자가 4.3nm로 크게 성장하여 낮은 온도에서 환원되지 못했던 금속원자(Cr이 주로 존재)가 환원되면서 촉매입자의 성장에 기여한다고 생각할 수 있다. 또한 60wt%나 되는 높은 금속의 담지량 때문에 촉매 입자들이 응집되기 때문인 것으로 생각된다. 그렇지만 TEM 사진에서 탄소 입자의 결정성이 좋아지는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 촉매 입자의 크기는 다소 증가하여 촉매 이용률은 감소할 것으로 예상되지만, 촉매 입자내 금속성의 증가와 탄소 담체의 결정성이 증가되어 담체의 전기 전도성이 높아져서 전극내 전체 저항은 감소할 것으로 기대된다.

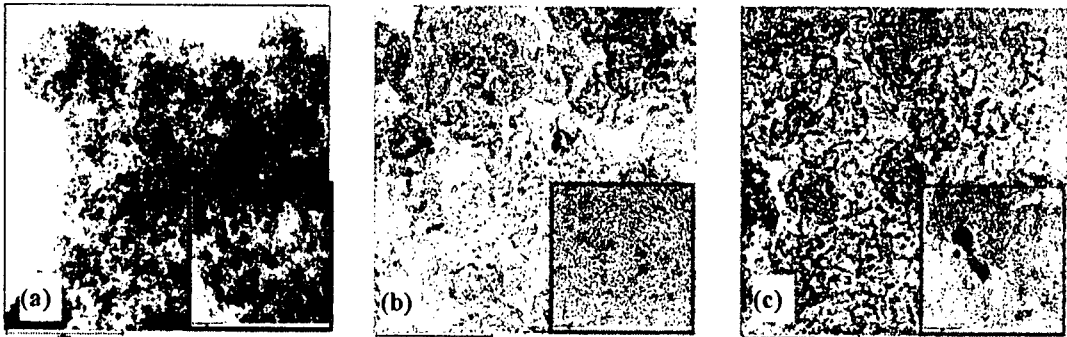


Figure 2. TEM pictures of (a) As-made sample and sample treated at (b) 600°C and (c) 900°C with H₂ flow.

각 촉매의 성능을 비교하기 위하여 단위 전지의 성능 측정 결과를 그림 3에 나타내었다. 촉매의 입자크기는 수소 분위기에서 열처리 온도가 증가할수록 커져서 촉매 이용률 면에서는 열처리 전 시료가 가장 우수한 성능을 보일 것으로 예상되었지만 그림 3에서 보는 것처럼 단위전지의 성능은 수소 분위기에서 900°C에서 열처리한 시료가 가장 우수한 성능을 나타내었다. 이것은 위에서 언급한 것처럼 탄소 담체의 결정화에 의하여 줄어든 저항 때문일 수 있다. 또한 열처리 전에는 Co, Cr이 불규칙적으로 존재하는 상태에서 산소의 일부가 Cr에 많이 존재하여 Pt의 ORR 반응을 방해하지만, 900°C의 높은 온도에서 Cr의 산화물형태가

완전하게 Cr로 환원되면서 촉매 입자 표면에 존재하는 산소의 농도가 줄어들면서 Pt 자체의 표면 노출이 증가하고, 촉매내의 저항도 감소하여 ORR 반응 활성이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 그렇지만 600°C에서 열처리된 것은 아직 산화물 형태의 Cr이 존재하고 탄소의 결정화도 이루어지지 않으면서 촉매 입자의 크기가 증가되어 촉매 이용률이 감소되어 전체 성능이 감소되는 것으로 판단된다. 위에서 제시한 Co나 Cr의 산화 상태에 대한 추가적인 XPS나 X-ray absorption 방법을 통한 연구가 필요할 것으로 생각되면 촉매 자체만의 ORR 활성을 측정하기 위해서는 반쪽 전지의 성능 측정이 추가적으로 진행되어야 할 것으로 판단된다.

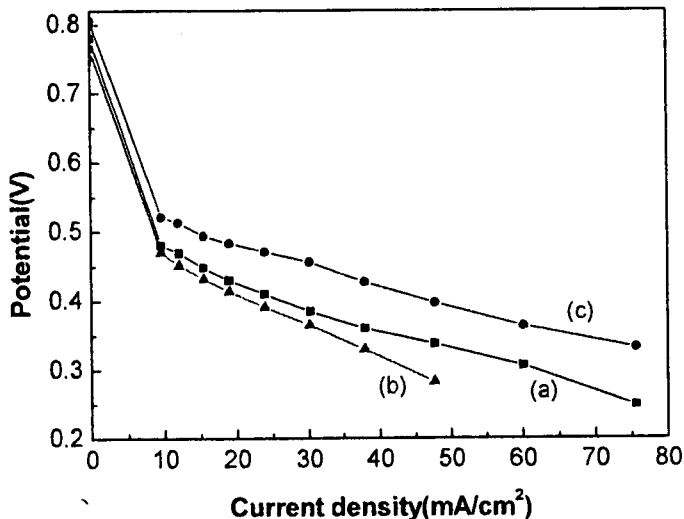


Figure 3. Single cell Performance of 60wt% Pt-Co-Cr/C catalysts. (a) as-made samples, (b) sample treated at 600°C and (c) sample treated at 900°C with H₂ flow

참고 문헌

1. A.S. Arico, S. Srinivasan, *Fuel Cells*, 1(2001) 2.
2. X. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey, S. Gottesfeld, *J. Power Sources*, 86, (2000) 111.
3. G. Cacciola, V. Antonucci, S. Fredi, *J. Power Sources*, 100 (2001)67.
4. V. Trapp, P.A. Christein, A. Hamnett, *J. Chem. SOC.*, 21 (1996) 4311.
5. H. Tributsch, M. Bron, M. Hilgendorff, H. Schulenburg, I. Dorbant, V. Eyert, P. Bogdanoff., S. fiechter., *J. Appl. Electrochem*, 31 (2001)739.
6. A.S. Arico, A.K. Shukla, H. Kim, S. Park, M. Min, V. Antonucci, *Applied Surf. Sci.*, 172 (2001)33.
7. T.R. Ralph, M.P. Hogarth, *Platinum Metal Review*, 46 (2002) 3.
8. W. Li, W. Zhou, H. Li, Z. Zhou, B. Zhou, G. Sun, Q. Xin *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 1045.
9. M.-K. Min, J. Cho, K. Cho, H. Kim, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 4211.
10. A.K. Shukla, M. Neergat, P. Bera, V. Jayaran, M.S. Hegde, *J. Electroanalytical Chem.*, 504 (2001) 111.