본 연구는 한국과학기술정보연구원이 미래창조과학부 과학기술 진흥기금으로 수행하는 2014 ReSEAT프로그램지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

2015년 연료전지 자동차 판매를 눈앞에 둔 기술동향과 과제

Review of commercial Fuel Cell Vehicle for 2015years

김유상*
*한국과학기술정보연구원 전문연구위원(ReSEAT) (E-mail:kiysjnsc@reseat.re.kr)

초 록: 연료전지의 성능향상을 가속하기 위해서는 연료전지 작동조건에서의 화학 상태를 직접 해석한 연후에 반응 기구를 결정하고, 활성지배 인자, 열화지배 인자를 명확히 하는 것이 중요하다. X-선 흡수 미세구조(XAFS; X-ray Absorption Fine Structure) 해석은 연료전지 작동조건에서 촉매의 전자상태, 국소구조를 직접 관측 가능한 유효한 도구이다. 2015년 일본에서는 연로전지 자동차 판매를 눈앞에 두고 있다. 이에 연료전지 성능평가도 중요하다. 본고에서는 X-선 흡수 미세구조 해석의 원리에 관하여 해설한 후, X-선 흡수기법을 코어 셀 촉매의 영역 해석에 적용한 사례에 관하여 기술하였다.

1. 서론

X-선은 파장이 0.01~10nm이며 원자 • 분자의 크기와 동일한 파장을 갖고, 물질과 상호작용한다. 물질에 X선을 조사하면 내곽의 전자가 높은 에너지 순위로 여기 한다. 이때, 입사된 X선은 원자내부의 다양한 전자여기과정에 에너지를 사용할 수 있다. 소위 비탄성 산란을 일으켜서 에너지를 소실한다. 내곽전자 기저상태의 속박에너지를 E라고 하면 1개의 전자에는 $E = hv - E_0$식이 성립한다. X-선 흡수분광법(XAS; X-ray Absorption Spectroscopy)은 상기의 에너지를 내곽전자 여기에 이용한 분광법이며 E_0를 흡수단이라 한다. 투과법으로써 측정한 흡수 스펙토르에 있어서, X선 에너지를 연속적으로 변화시켜서 흡수 스펙토르를 측정하면 E_0에서 급격히 치솟는다. 이것을 흡수단(edge)이라 하고, 흡수단 에너지는 각 원소, 각 궤도에 따르는 고유의 값이다. XAFS해석의 원리, 기법의 상세에 관한 수많은 일본 논문의 총설이 있다. 5,000eV를 넘는 X선은 높은 투과능에 의해 측정조건의 자유도가 많아진다. 때문에 연료전지를 작동시키면서 XAFS측정이 가능하다. 실제로 연료전지 촉매의 경우 XAFS측정을 수많이 실시한 사례가 있다. 지금까지 구축한 구조모델을 실제의 Pd코어 표면 Pt셀 촉매의 EXAFS해석에 적용하였다. 특히 다른 직경, 거칠기를 갖는 Pd코어를 사용하여 Pt단일층을 석출시킨 코어 셀 촉매를 대상으로 하고, Pt-Pt결합 길이와 산소환원 활성과의 상관성에 대해 논의했다.

2. 본론

ISHIFUKU Metal Industry사제의 입경 3.5, 3.9, 5.7nm인 3종류의 Pd담지 카본을 사용하여 순서대로 No.1, No.2, No.3으로 하였다. 이를 카본 페이퍼에 분사하고, Cu-UPD(Under Potential Deposition)법으로써 Pt셀을 제조했다. 대극으로서는 Pt망, 참조극에는 3.33M KCl의 염화은(Ag/AgCl) 전극, 전해액에는 0.5M 황산을 사용했다. 이 전해액에 $CuSO_4$ 농도가 10mM로 되게 첨가하여 Cu-UPD전위에서 10분간 정전위를 유지하고, Pd표면에 단일층의 Cu를 석출시켰다. 이후, 전극을 10mM K_2PtCl_4용액에 10분간 침지하고, Cu를 Pt와 치환함으로써 코어 셀 촉매를 얻었다. 단일층 Pt의 국소구조는 Pd나노입자의 입자직경이나 표면조도에 의존하였다. 단일층에 있어서 가로방향의 압축변형은 셀과 코어 원자와의 불일치, 코어 표면의 변형, 원주방향에서의 코어 표면의 수축에 의해 발생한다. Pd코어 입자에 있어서 입자직경이 작을 경우, 큰 표면곡률을 유발하고, 낮은 배위수를 갖는 표면원자를 함유한 높은 표면조도는 엄청난 방사성의 수축을 발생시킨다. 따라서 작은 입자직경과 높은 표면조도는 압축된 Pt단일층 형성을 촉진할 것으로 추정된다.

EXAFS해석에서 얻은 Pt-Pt결합거리와 산소환원 활성과의 상관성에 관하여 검토한다. 각각의 Pd코어 표면 Pt단일 촉매의 산소환원 활성은 회전원판 전극에 의해 측정된 데이터를 Koutecky-Levich식으로써 산출한 비활성을 사용하고 있다. Pt-Pt의 결합거리를 가로축으로, 비활성을 세로축으로 플롯한 결과, Pt-Pt결합거리의 감소에 의해 비활성이 대폭적으로 향상하였다. 일반적인 0.20~0.25$mAcm^{-2}$의 Pt나노입자와 비교하면 가장 높은 입자에서는 비활성이 3배 향상되었다.

3. 결론

본고에서는 X-선 흡수 미세구조(XAFS) 해석 원리를 설명함으로써 Pd코어-Pt셀 촉매의 해석방법론을 확립하고 실제 촉매에의 적용하였다. XAFS는 결정구조를 갖지 않는 단일층 구조에서도 국소구조 해석이 가능하고, 연료전지 촉매의 강력한 해석도구이다. X-선 흡수 미세구조(XAFS) 측정으로써 Pt-Pt결합과 산소환원 활성의 상관성을 해석할 수 있다. XAFS해석은 향후 열화인자의 해명이나 제조한 촉매의 특성, 반응과정의 해석과 다방면에 걸친 연구개발에 기여할 수 있기 때문에 연료전지의 열화해석에 널리 사용될 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 折笠 有基, 燃料電池-2015年のFCV一般販売開始を前にした技術動向と課題, 工業材料, 62(2014), pp.55~61