

내구성 향상을 위한 연료전지 촉매 개발

이미혜[†] · 최진성 · 노범욱
현대자동차 연구개발본부 연료전지기술개발팀

Synthesis and Durability of Carbon-Supported Catalysts for PEMFC

MI HYE YI[†], JIN SUNG CHOI, BUMWOOK RHO

Fuel Cell Technology Development Team, R&D Division, Hyundai Motor Company
17-5, Mabuk-Ro 240, Giheung-gu, Yongin-Si, Gyeonggi-do, 446-716, Korea

Abstract >> For commercialization of fuel cell electric vehicles, one of the key objectives is to improve durability of MEA and electrocatalysts. Regarding electrocatalysts, the major issue is to reduce carbon corrosion and dissolution of Pt caused by harsh conditions, for example, SU/SD (Start-up/Shut-down). In this research, OER (Oxygen Evolution Reaction) catalyst has been developed improvement of durability. A modified polyol process is developed by controlling the pH of the solvent to synthesize the PtIr nanocatalysts on carbon supports. Each performance of the MEAs applying PtIr and Pt are equivalent because PtIrnanocatalysts have both ORR and OER activity. Breadboard test for catalyst durability in harsh conditions and high potentialsis found that the MEA applying PtIrnanocatalysts durability is improved more than the MEA applying Pt nanocatalysts.

Key words : Polymer electrolyte membrane fuel cell(고분자 전해질막 연료전지), Start-up/Shut-down(시동/정지), Oxygen evolution reaction(산소 발생반응), Fuel cell catalyst(연료전지 촉매), Polyol process(폴리올 반응)

Nomenclature

MEA : Membrane Electrode Assembly
SU/SD : Start up/Shut down
ORR : Oxygen Reduction Reaction
OER : Oxygen Evolution Reaction

Subscripts

k : shape factor
 λ : X-ray wavelength
 θ : Bragg angle

1. 서 론

내연기관 차량을 대체하기 위한 차세대 연료전지 차량의 주요한 기술개발 방향은 연료전지 출력성능 향상, 내구성 및 냉·시동성 향상 등이라 할 수 있다. 특히 MEA (Membrane Electrode Assembly)는 연료 전지 자동차의 핵심 부품으로서, 그 성능여하에 따라

[†]Corresponding author : mhyi@hyundai.com

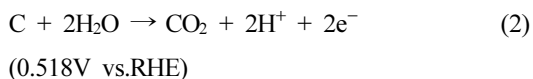
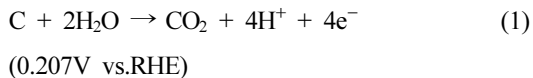
Received : 2015.07.21 in revised form : 2015.08.20 Accepted : 2015.8.30

Copyright © 2015 KHNES

연료전지의 출력과 내구성에 직접적인 영향을 미치는 중요한 핵심 부품이다^{1,2)}.

MEA의 구성은 음극, 전해질 막, 양극의 세 부분으로 구성되며, 전해질 막을 사이에 두고 양쪽에 각각의 전극들이 접합되어 있는 구조이다. 전해질 막 양측에 도포되는 전극에 촉매가 분산되는데, 이는 탄소 담지체에 담지된 형태의 백금으로 수소산화(HOR, Hydrogen Oxidation Reaction)와 산소환원(ORR, Oxygen Reduction Reaction)이 일어나는 반응 장소를 제공하는 역할을 하게 된다. 촉매의 역할은 연료가스(수소/산소)의 산화환원반응에 의해 생성된 화학 에너지를 전기에너지로서 변환시키는 반응을 발생토록 하는 것이다.

일반적으로 자동차 연료전지 스택은 시동과 정지(Strat-up/Shut-down, SU/SD)를 반복적으로 경험하게 된다. 이 때 연료전지 전극은 필연적으로 1.2V 이상의 전위영역에 노출되게 되며, 이러한 전위영역에서 백금 담지촉매의 담지체인 탄소는 지속적으로 산화되는 손상을 받게 된다. MEA 촉매 담체로서 많이 사용되는 탄소는 PEMFC의 운전조건에서 열역학적으로 불안정하여 다음의 식 (1) 및 (2)와 같이 부식될 수 있다^{3,5)}.



여기서 RHE (Reference Hydrogen Electrode)는 표준 수소전극을 의미한다. 위 식의 산화 반응들은 일반적으로는 느리게 진행되나 시동/ 정지와 같은 고전위(High Voltage) 조건에서 더욱 빠르게 진행된다.

또한 연료전지의 통상의 운전영역에서도 연료전지 촉매는 용해-재증착에 의한 Ostwald-ripening과 입자 이동(migration)으로 인하여 촉매 유효표면적이 감소

하고 그 결과 촉매 성능이 저하되는 문제점이 발생한다⁶⁻⁸⁾.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 촉매 및 전극의 내구성 향상연구가 활발히 진행되고 있는데, 그 해결 방법의 하나가 OER (Oxygen Evolution Reaction) 활성 물질의 적용이다⁹⁻¹⁰⁾. OER 촉매는 물을 분해하여 산소를 발생시키는 촉매이며, 연료전지 전극 내에 OER 활성 물질(Ru, RuO₂, IrO₂ 등) 존재 시, 시동/ 정지에서의 고전위 분위기로 인해 촉매가 부식되기 전 물을 먼저 분해함으로써 촉매 부식을 방지 할 수 있다.

가장 널리 알려진 OER 물질인 Ru (루테튬)은 연료전지 조건인 산성 분위기에 취약함으로 용출되는 현상을 나타내고, 고가(高價)임으로 인해 상용 연료전지 차량의 적용이 적절하지 않다. 하여 본 연구에서는 OER 활성을 가지나 비교적 저가(低價)이며 산성 분위기에 용출되지 않는 물질인 Ir (이리듐)을 사용하였다.

이리듐 금속과 같은 OER 물질을 연료전지 전극에 적용할 때의 문제점은, 그 표면의 결정성으로 인해 슬러리 내 고른 분산이 어려운 동시에, 금속 뭉침 부위 발생으로 촉매 활성부위를 막아 전극구조를 열악하게 하여, 물질로 인한 성능저하가 발생한다는 점이다. 본 연구에서는 이러한 문제 해결을 위해 이리듐을 ORR 활성 물질 백금과 함께 합금화(alloying)하여 적용하였다. 이러한 백금이리듐 합금(PtIr/C) 합성은 졸겔(sol-gel) 법, 증기 증착, 전기도금 방법 등 다양한 연구들로 시도되었으나, 그 균일성이 떨어지고 양산 적용에 적합하지 않다는 문제가 있어왔다. 본 연구에서는 백금이리듐 합금을 수나노미터 크기로 미세하게 분산하여 담지시킬 폴리올(polyol) 합성법을 개발하였다. 탄소 담지체 표면에 합성한 백금이리듐 합금촉매를 기존 백금담지 촉매를 적용한 MEA 대비 동등 이상의 초기성능을 구현하였고, 연료전지 차량모사 시스템에서의 내구성 향상 효과를 가질 수 있게 하였다.

2. 본 론

2. 촉매합성

백금이리듐 합금촉매는 백금담지 촉매의 기존 플라티늄 합성법을 응용한 방법으로 one-step 촉매 환원 담지 합성이 가능하다. 그 실험 방법은 다음과 같다. Platinum chloride ($PtCl_4$), Iridium chloride hydrate ($IrCl_3 \cdot H_2O$)를 에틸렌 글리콜(Ethylene Glycol, EG)에 용해 및 교반시킨다. EG에 분산시킨 전처리 탄소를 상기 교반 용액에 첨가한 후, NaOH/EG 용액을 첨가하여 용액의 pH를 ~10으로 맞춘다. 위 혼합용액을 공기 분위기에서 $160^\circ C$ 에서 6시간동안 환류(reflux) 반응시킨 후 상온냉각 한다. 용액의 pH를 ~3 이하로 낮추기 위한 0.5M 황산용액 첨가 후 여과기로 옮겨 미세한 여과지에 거른 후, 세척 및 건조시킨다. 합성 용액의 pH 값은 pH meter를 이용하였다.

합성 촉매의 입자 및 분포도는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM, JEOL社 JEM-2100F)을 통해 확인하였다. 결정성 및 합금형성 유무의 확인은 TEM의 조성분석(Energy-dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)과 X-ray 회절분석(X-ray Diffraction, XRD, CuK_α radiation)을 이용하였다. XRD의 2-theta 측정 범위는 $20^\circ \sim 90^\circ$ 이다. 평균입자 크기는 XRD 분석을 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

EG는 용매 및 환원제 역할을 하는데, 산화 과정에서 생성 되는 유기산(glycolic acid /oxalic acid)이 pH에 따라 환원된 백금이리듐 합금 입자들의 표면에 흡착되어 금속입자를 음의 표면 전위로 만들고, 금속 입자간에 전기적 반발력을 형성하여 서로 뭉치는 것을 막아주는 안정제(stabilizer) 역할을 하게 된다¹¹⁾. 따라서 유기산의 농도를 조절함으로써 금속의 입자 크기를 조절할 수 있다.

한편 금속과 탄소의 표면 전위(zeta potential)에 의하면 담지체인 탄소는 pH를 증가시킴에 따라 표면전위가 양의 값에서 음의 값으로 변하게 된다¹²⁾. 따라서 금속의 크기를 줄이기 위해서 반응을 pH 6 이상에서 실시하고 반응이 종결된 이후 용액의 pH를 감소시켰다.

이렇게 합성된 백금이리듐 합금촉매를 백금담지 촉매와 혼합하여 decal방법에 의해 연료전지 MEA로 제조하였다.

3.1 합성촉매 특성평가

본 연구에서 합성된 백금이리듐 합금촉매의 나노 입자로서의 형태와 크기는 고분해능 TEM 이미지로 확인 할 수 있었다. Fig. 1(a)-(d)에 기존 백금담지 촉매와 본 연구에서 합성한 백금이리듐 합금촉매의 TEM 이미지를 나타내었다.

Fig. 1(a)와 (b)는 기존 백금담지 촉매의 형상을 나타낸다. 금속간의 뭉침 없이 작은 구형의 나노 입자가 탄소 담지체 표면에 균일하게 분포하고 있다. Fig. 1(c)와 (d)의 TEM 이미지는 본 연구에서 합성한 백금이리듐 합금촉매이다. 이 역시 작은 구형의 나노 입자가 탄소 담지체 표면에 뭉침 없이 균일한 입자

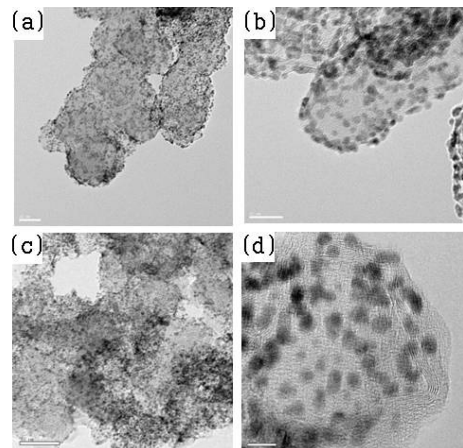


Fig. 1 TEM image of (a,b) Pt/C Catalyst x100k, x300k, (c,d) PtIr/C Catalyst x50k, x300k

들을 형성함을 알 수 있다.

Fig. 2는 X-ray Diffraction (XRD) 분석결과이다. XRD를 통해 평균 입자크기를 확인할 수 있었다. 전체 평균입자 크기는 식 (3)의 Scherrer's equation 을 통해 계산하여, 기존 백금담지 촉매의 평균입자 크기가 3 nm인 것과 비교 시, 합성된 백금이리듐 합금촉매 역시 3.1 nm로 그 크기가 동등함을 확인하였다.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

Fig. 2의 (a)와 (b)는 face-centered cubic (FCC)을 나타내는 (111), (200), (220) 그리고 (222)의 회절 peak을 보인다. 이는 합성된 백금이리듐 합금촉매가 산화물(oxide)이나 수산화물(hydroxide) 없는 순도 높은 물질로 합성됐음을 나타낸다.

본래는 XRD 패턴을 통해 합금형성 유무를 알 수 있다. 원자의 크기가 다른 금속이 합금 형태로 섞였을 때, 금속 비율에 따른 격자 크기가 달라짐으로 기존 단일금속 대비 peak의 shift가 일어난다. 그러나 이리듐은 백금과 동등한 입자 크기를 갖고, XRD에서의 2-theta 값도 크게 차이 나지 않는다. 때문에 백금 대비 백금이리듐 합금 형성 유무를 파악하기에 충분한 peak의 shift가 이루어지지 않으므로 XRD로 합금형성 유무를 파악하기는 어렵다. 하여, 합금형성 유무 파악을 위해 EDS를 측정하였다. EDS는 전류의 인가에 의해 생성된 전자를 가속시켜 시료와 충돌

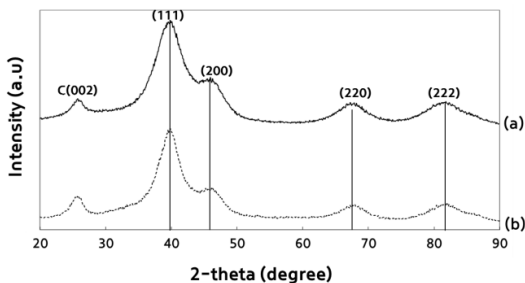


Fig. 2 XRD patterns of (a) Pt/C Catalyst, (b) PtIr/C Catalyst

시켜, 내부 전자가 튀어나간 빈자리를 상위 궤도에 있는 전자가 천이되어 원자를 안정화 시킬 때 발생하는 X-ray를 측정함으로써 시료의 정성 분석을 하는 것이다. 이 때 발생하는 X-ray 에너지는 모든 원자가 각자 다른 값을 가지고 있기 때문에 모든 원자의 구분이 가능하며, 검출된 원소들간의 상대적인 정량법 비교가 가능하다. EDS 분광분석을 이용하여 입자의 성분을 분석하였고, 동일 입자에 백금과 이리듐이 모두 존재하며, 비교적 동등한 분포로 존재하는 것을 확인하였다.

3.2 합성촉매 성능 및 내구평가

상기와 같이 제조된 백금이리듐 합금촉매를 이용하여 공기극 전극을 제조한 후, 연료전지 MEA 성능을 평가하였다. Fig. 3은 두 종류의 MEA를 연료전지 평가한 것으로, 백금이리듐 합금촉매를 적용한 MEA는 백금담지 촉매를 적용한 MEA 대비 동등 이상의 성능을 나타낸다.

Fig. 4는 기존 백금 담지 촉매와 신규 합성 백금이리듐 합금촉매의 ORR 활성, 즉 연료전지 반응에서 속도결정반응인 산소의 물로의 환원반응 되는 활성 정도가 동등함을 보인다. 백금이리듐 합금촉매가 백금담지 촉매와 동등한 성능을 보이는 것은 동일한 백금 로딩 시, 이와 같이 ORR 활성이 동등하기 때문

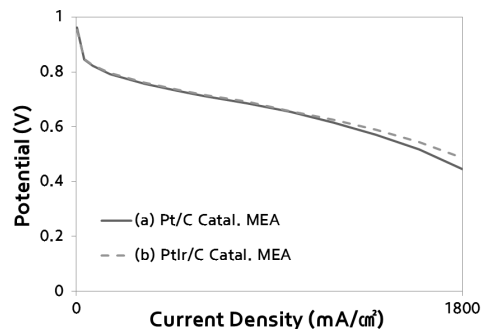


Fig. 3 Comparison of the MEA performances for (a) Pt/C Catalyst MEA (b) PtIr/C Catalyst MEA, Cell temperature 65°C, RH100, 1bar_a

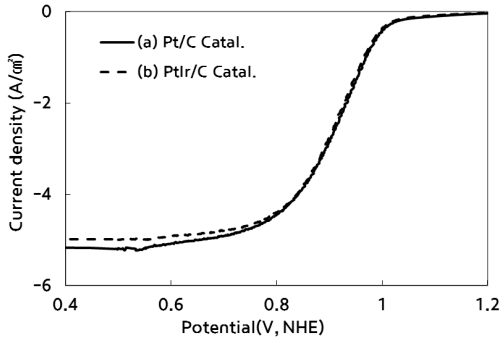


Fig. 4 Oxygen reduction reaction of (a) Pt/C Catalyst and (b) PtIr/C Catalyst, 30°C, O₂-saturated 0.1M HClO₄ at scan rate of 5 mV/s, 1600rpm

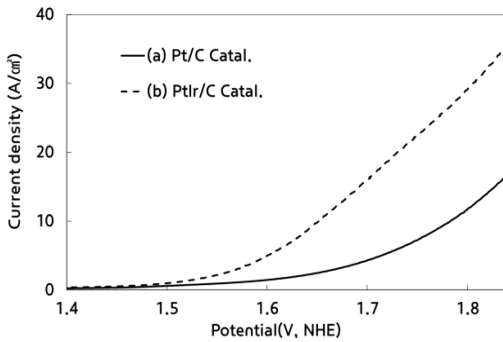


Fig. 5 Oxygen evolution reaction of (a) Pt/C Catalyst and (b) PtIr/C Catalyst, 30°C, O₂-saturated 0.1M HClO₄ at scan rate of 5 mV/s, 1600rpm

인 것으로 사료된다.

Fig. 5는 OER 활성을 나타내는데, 이는 물을 산소(O₂)와 전자(e⁻)로 분해하는 것으로 그 onset 값이 물질마다 상이하다. 연료전지 운전 시 시동/ 정지와 같은 고전위 영역에 노출되었을 때 탄소 담지체를 산화시켜 전자를 발생시키기 전에, 물을 분해시켜 산소와 전자를 만들어내는 반응에 대한 활성을 보여주는 것이다. 이리듐이 적용된 백금이리듐 합금촉매가 기존 백금담지 촉매보다 OER 활성이 뛰어나고, 이는 고전위 노출 시 백금담지 촉매보다 탄소부식을 방지할 능력이 높음을 보인다.

실제 연료전지 운전 하에서의 합성 촉매 적용을 통한 내구성 향상 여부를 확인하기 위해 백금담지 촉매 및 합성된 백금이리듐 합금촉매를 적용한 MEA

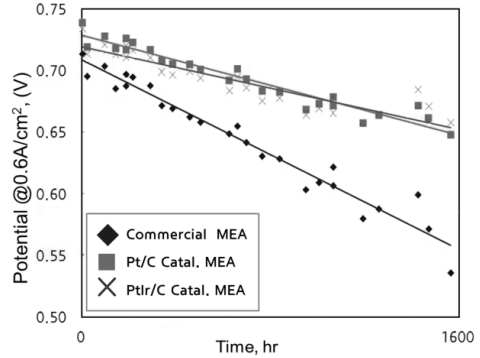


Fig. 6 Comparison of performance degradation rate for the various MEAs at different cycle numbers during accelerated durability test

Table 1 Comparison of performance degradation degree and degradation rate for the various MEAs

MEA	Commercial MEA	Pt/C Catal. MEA	PtIr/C Catal. MEA
Performance degradation degree (at 0.6A/cm ²)	-24.9%	-12.3%	-10.4%
Degradation rate (at 0.6A/cm ²)	-96.2μV/hr	-50.9μV/hr	-41.9μV/hr

와 상용 MEA를 함께 연료전지 차량 모사시스템 (Breadboard)에 적용하여 가속 내구평가를 실시하였다. 본 가속내구는 고속 주행과 도심 주행, 시동/정지 등의 실제 차량에 적용되는 가혹한 조건을 모사한 내구모드이다. 초기부터 매 100cycle에서의 성능 열화율을 평가하였고, 이는 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 볼 수 있듯이 백금담지 촉매 및 백금이리듐 합금촉매를 적용한 MEA의 경우, 상용 MEA 보다 초기성능이 우수하며, cycle 진행에 따른 성능저하가 더딤을 알 수 있다. 구체적인 열화율은 Table 1에 나타내었다. 당사 백금촉매와 백금이리듐 촉매를 적용한 MEA가 상용 MEA 대비 10% 이상 열화율이 적은데, 이는 상용 MEA 대비 내구성이 좋다고 볼 수 있다. 중요한 점은, 백금이리듐 합금촉매 적용 MEA가 백금담지 촉매 적용 MEA 대비 열화율이 낮다는 점인데, 이는 백금담지 촉매 대비 실제 연료전지 차량에서의 내구 증가 효과가 있음을 의미한다.

4. 결 론

MEA는 연료전지자동차의 엔진 역할을 하는 스택에서 실제 전기화학 반응을 하는 작동부이므로 향후 그 중요성이 더욱 부각되는 부품이다. 본 개발에 의하여 연료전지 MEA의 내구성을 향상할 수 있는 방안을 확보하였다.

- 1) 연료전지 운전 시 촉매 내구에 영향을 미치는 SU/SD를 극복할 수 있는 대안으로, OER 활성촉매를 적용한 백금이리듐 이원촉매의 합성법을 고안하였다.
- 2) one-step의 폴리올 환원 합성법으로 합성한 백금이리듐 촉매의 미세구조분석을 통하여 합금 형태가 균일한 나노 입자의 형태로 분포되어 있음을 확인하였다.
- 3) 백금과 이리듐의 합금촉매를 합성함으로써 ORR과 OER 활성을 모두 갖는 MEA를 개발하여 백금담지 촉매 적용 MEA와 동등한 성능을 가지며, 동시에 고전위 가혹조건을 포함한 연료전지 운전 조건에서의 촉매 내구성을 향상시켰다.

References

1. W. Vielstich, and A. Lamm, Hubert, "Handbook of fuel cells", John Willey & Son, Vol. 1, 2003.
2. C. H. Steele, and A. Heinzel, "Materials for fuel cell technologies", Nature, Vol. 414, 2001, p. 345.
3. G. Chen, H. Zhang, H. Ma, and H. Zhong, "Electrochemical durability of gas diffusion layer under simulated proton exchange membrane fuel cell conditions", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 34, 2009, p. 8185.
4. K. S. Eom, G. H. Kim, E. A. Cho, J. H. Jang, H. J. Kim, S. J. Yoo, S. K. Kim, and B. K. Hong, "Effects of Pt loading in the anode on the durability of a membrane-electrode assembly for polymer-electrolyte membrane fuel cells during startup/shutdown cycling", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 37, 2012, p. 18455.
5. T. R. Ralph, S. Hudson, and D. P. Wilkinson, "Electrocatalyst stability in PEMFCs and the role of fuel starvation and cell reversal tolerant anodes", ECS Trans., Vol. 1, 2006, p. 67.
6. P. J. Ferreira, G. J. Lao, Y. S. Horn, D. Morgan, S. Kocha, and H. A. Gasteiger, "Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells", J. Electrochem. Soc., Vol. 152, 2005, p. A2256.
7. X. Wang, R. Kumar, and D. J. Myers, "Effect of voltage on platinum dissolution-relevance to polymer electrolyte fuel cells", Electrochem. Solid-State Lett. Vol. 9, 2006, p. A225.
8. E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, and M. Chatenet, "Membrane and active layer degradation upon PEMFC steady-state operation: I. platinum dissolution and redistribution within the MEA", J. Electrochem. Soc., Vol. 154, 2007, p. B1106.
9. R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, and F. Garzon, "Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation", Chem. Rev., Vol. 107, 2007, p. 3904.
10. H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, and F. T. Wagner, "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs", Appl. Catal. B, Vol. 56, 2005, p. 9.
11. F. Fievet, J. P. Lagier, and B. Blin, Solid State Ionics, "Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles", Vol. 32, 1989, p. 198.
12. H. S. Oh, J. G. Oh, Y. G. Hong, and H. S. Kim, "Investigation of carbon-supported Pt nanocatalyst preparation by the polyol process for fuel cell applications", Electrochimica Acta, Vol. 52, 2007, p. 7278.