

저온형 연료전지의 산소 환원반응을 위한 백금이 코팅된
철 나노 입자의 제조
Preparation of Platinum Coated Iron Nano-particles for Oxygen
Reduction Reaction in Low Temperature Fuel Cells

민명기, 김하석
서울대학교 대학원 화학부

1. 서론

저온형 연료전지에서는 (phosphoric acid fuel cell, polymer electrolyte fuel cell) 성능과 안정성을 높이고 비싼 백금의 사용량을 줄이기 위해 지난 30년 동안 많은 연구자들이 합금촉매를 연구해 오고 있다. 특히 저온형 연료전지의 산소 환원반응의 경우, 백금촉매를 사용한다고 하더라도 큰 과전압을 필요로 하기 때문에 합금촉매의 개발은 필수적이다. 산소 환원반응을 위한 합금촉매는 백금과 여러 전이금속 (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)과 의 이원 및 삼원, 사원 합금의 형태로 제조되었다. 많은 논문들에서 이러한 합금촉매들이 백금촉매보다도 더 높은 성능을 유지하는 것을 보여주고 있다.[1-4] 그런데 이러한 합금촉매가 실제 연료전지 작동에 사용되는 것은 그 연구에 비해 미비한 실정이다. 이것은 합금촉매를 사용할 경우 초기의 높은 성능에 비해 그 안정성 유지가 보장되지 않기 때문이다. 즉, 백금과 합금을 완전히 이루어지지 않은 전이금속이 연료전지 작동 초기에 녹아 나오는 현상을 볼 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 철 나노 입자 위에 백금을 코팅시키는 실험을 수행하였다. 백금-철 합금촉매는 여러 그룹에서 백금촉매보다 더 높은 성능을 나타낸다고 보고되었다.[3-4] 백금-철 합금촉매의 성능 향상 원인은 합금효과와 입자크기효과로 설명할 수 있다.[3] 이 백금 필름이 코팅된 철 나노 입자들은 산성 전해질 조건에서 철 이온들이 녹아 나오는 현상을 줄여 줄 수 있고 철과 백금의 전기적, 구조적인 상호작용에 의해 산소 환원 활성을 향상시켜 줄 것이다.

2. 실험방법

백금을 철 나노 입자 위에 코팅시키는 방법으로 무전해 도금 방법을 사용하였다. 즉, 철의 강한 환원성을 이용하여 백금을 코팅하고 철의 surface-enrichment의 성질을 이용하여 합금촉매를 제조하였다.[5] 백금의 source로는 상용화된 백금 화합물 (platinum(II) acetylacetonate, hydrogen hexachloroplatinate(IV), tetraammine platinum(II) chloride hydrate, Aldrich Co.)들을 사용하였다. 철 나노 입자에 백금 코팅을 시키는 조건을 잡기 위해 먼저 철 foil 위에 백금을 입히는 실험을 수행하였다. 철 foil과 나노 입자도 상용화된 Aldrich 제품으로 구입하였다.

철 foil에 백금을 코팅시키는 실험은 백금 화합물 용액을 각각 0.05 M 용액으로 제조하고 반응 시간을 달리하여 (1 min ~ 6 days) 수행하였다. 실험에 사용된 모든 철 foil은 표면을 전기 화학적인 방법으로 polishing 하였다. 백금이 코팅되는 모습을 EPMA (electron probe micro analyzer)와 SEM (scanning electron microscope), XPS (x-ray photoemission spectroscopy) 분석 등을 통해 관찰하였다.

철 나노 입자에 백금을 코팅시키는 실험은 hydrogen hexachloroplatinate(IV) 용액을 용매의 조건과 pH를 달리하여 실험을 수행하였다. 철 나노 입자 위에 백금이 코팅된 모습을 HR-TEM (high resolution-transmission electron microscope)과 EDX (energy dispersive spectrometer), XPS, XAS (x-ray absorption spectroscopy) 분석을 통해 성질 규명 하였다.

백금-철 합금촉매의 활성을 알아보기 위해 PEMFC 조건에서 단위전지 실험을 수행하였다. 실험 조건은 셀 온도를 80 °C로 하고, 수소와 산소를 합습시켜 사용하였고, 각각 1 기압의 back-pressure를 주었다. 사용된 촉매의 양은 산화극 환원극 각각 0.15 mg Pt/cm²으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

백금-철의 합금촉매는 산소 환원반응에서 순수 백금 촉매보다 더 좋은 성능을 나타내었다. 그림 1은 순수 백금 촉매와 백금-철 합금 촉매의 단위전지 실험 결과이다. 여기서 사용된 합금촉매는 백금을 코팅시키지 않고 incipient wetness 방법으로 제조한 합금촉매이다. 전류밀도가 200~1300 mA/cm² 범위에서는 명확히 합금촉매가 더 좋은 성능을 보였다. 이것은 서론에서 언급한 것과 같이 입자크기 효과와 합금의 효과의 결과이다. 그런데 높은 전류밀도 부근에서는 오히려 성능이 역전되는 현상이 보인다. 이것은 합금촉매의 입자크기가 56 Å (XRD 분석결과)으로 백금 촉매보다 (< 30 Å) 더 큰 입자크기를 가짐으로 인한 백금 표면적의 감소 때문으로 설명할 수 있다. 이 실험에서 백금-철 합금촉매의 백금 사용량은 순수 백금 촉매보다 약 20% 적게 사용되었다. 이처럼 합금촉매를 사용함으로써 성능을 높이면서도 백금의 사용량을 줄일 수 있게 된다.

그림 2는 철 foil위에 백금을 코팅시킨 SEM 사진이다. 백금 화합물의 종류와 pH에 따라 백금이 코팅되는 형태와 시간이 각각 다르게 나타난다. 이것은 백금 화합물 주위에 큰 아민기나 염소이온들의 blocking 하는 효과로부터 기인한다. 그림 3은 철 나노 입자 위에 백금을 코팅시킨 HR-TEM 사진과 EDS 결과이다. 백금은 철보다 더 무겁기 때문에 검게 나타나게 된다. EDS line 분석의 결과도 가장자리에 백금이 많이 나타나는 것으로 분석된다. 그림 3의 오른쪽 사진은 코팅된 철의 가장자리를 크게 확대하여 본 사진인데, 백금이 철 표면위로 코팅될 때 작은 입자형태로 코팅이 되는 것을 볼 수 있다. 이것은 pH에 상관없이 동일하게 관찰된다. 이런 현상은 유기물로 둘러싸여져 있는 철 나노 입자에 백금을 코팅시키기 위해 백금 화합물의 극성을 조절하고, 고르게 코팅시키기 위해 stirring 시키는 과정 속에서 나타난다고 보여진다.

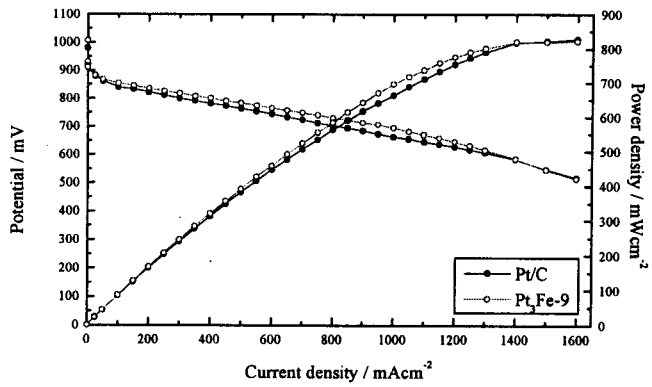
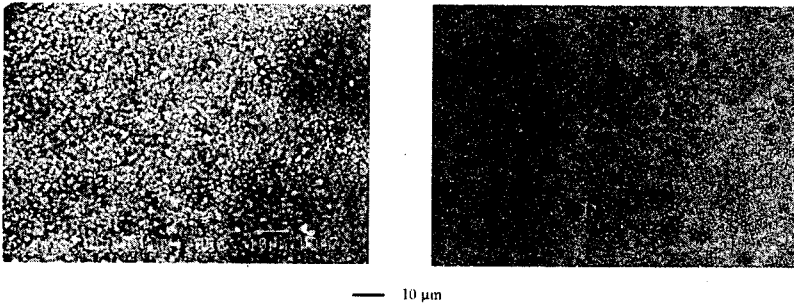


그림 1. 백금-철 합금촉매와 순수 백금촉매의 전류-전압-파워 곡선.



pH = 4.5 hydrogen hexachloroplatinate(IV) solution

pH = 6.7 hydrogen hexachloroplatinate(IV) solution

그림 2. pH에 따른 철 foil 위에 백금의 코팅 형태.

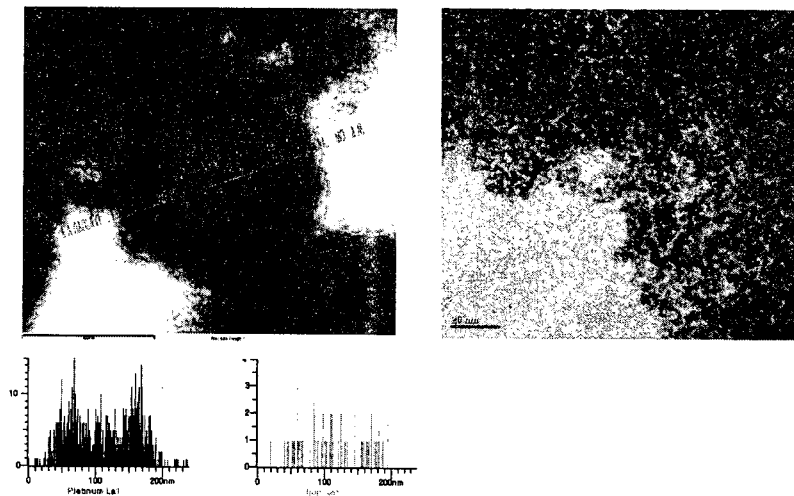


그림 3. 철 나노 입자 위에 백금의 코팅 형태.

4. 결론

산소 환원 촉매에서 백금-철 합금촉매의 성능이 순수 백금촉매보다 더 뛰어난 것을 확인하였다. 백금-철 합금 촉매의 안정성을 높이기 위해 철 나노 입자 위에 백금을 코팅시키는 실험을 수행하였다. 먼저 철 foil 위에 백금을 코팅시키는 실험을 수행하였다. 백금 화합물과 pH에 따라 코팅되는 형태가 다르게 나타나는 것을 확인할 수 있었고 이로부터 철 나노 입자 위에 백금을 코팅시키는 실험의 조건을 찾았다. 철 나노 입자 위에 백금이 코팅되는 형태는 foil 과는 다르게 pH에 따라 큰 변화는 없었고 작은 백금 나노 입자들의 형태로 코팅되는 것을 확인하였다.

5. 참고문헌

1. V. M. Jalan, D. A. Landsman, and J. M. Lee, Electrochemical cell electrodes incorporating noble metal-base metal alloy catalysts, U.S.Patent, 4,192,907 (1980).
2. F. J. Luczak, Ternary alloy fuel cell catalysts and phosphoric acid fuel cell containing the catalysts, U.S.Patent, 5,013,618 (1991).
3. J. T. Hwang and J. S. Chung, *Electrochim. Acta*, 38, 2715 (1993)
4. M. Min, J. Cho, S. Park, K. Cho and H. Kim, Extended abstract for 49th International Society of Electrochemistry, 805 (1998)
5. C. H. Bartholomew and M. Boudart, *J. Catal.*, 29, 278-291 (1973)