

고분자 전해질 연료전지용 삼원합금 촉매의 성능과 안정성 조사

Investigation of the Catalytic Activity and Stability of Pt-based ternary Alloy Catalysts for PEMFC

김하석, 서애리, 이재승, 설용건*, 유승을**

서울대학교 화학부, *연세대학교 화학공학과, **자동차부품연구원

1. 서론

연료전지는 내연기관을 이용하는 자동차로 인하여 생길 수 있는 심각한 환경문제를 해결할 수 있고 효율적인 에너지 이용으로 에너지 절감의 효과도 낼 수 있는 방안이다. 특히 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 작동 온도가 높지 않으며 에너지 밀도가 높고 부식성이 적으며 취급이 용이하다는 점 때문에 교통수단으로 이용하기에 가장 적합한 것으로 인식되고 있다. 순수한 수소를 연료로 사용하는 경우 전지 반응에서 성능을 크게 좌우하는 것은 환원극이며, 산소 환원을 위한 촉매로써 일반적으로 백금을 기반으로 하는 합금촉매에 대한 연구가 진행되어 왔다.[1-4] 또한 합금 촉매의 경우 전지 운전에 의한 촉매 손실은 장시간 운전에 큰 영향을 미치는 요소이기 때문에 촉매의 안정성에 대한 연구가 동시에 진행되고 있다.[5-7]

이번 연구를 통하여 산소 환원극용 삼원합금 촉매를 제조하고 단위 전지 실험을 수행하여 활성이 높은 촉매를 조사하였으며 촉매의 안정성에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

합금촉매는 incipient wetness 방법으로 3:1(백금:금속, 원자비)이 되도록 Pt-M (M = CoCu, CoCr, CoNi, CrNi) 삼원 합금 촉매를 제조하였다. 20wt.% Pt/C에 Co, Cu, Cr, Ni 이온을 포함한 용액 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 천천히 가한다. 초음파를 이용하여 용매가 모두 증발할 때 까지 잘 섞은후, 1.5시간동안 900°C(10% 수소, 90% 질소 분위기)에서 열처리하고 상온으로 식혀서 합금촉매의 제조를 마친다.

나피온막에 직접 촉매를 뿌리는 방법으로 MEA를 제조하여 단위전지 실험을 수행하였다. 제조한 삼원합금촉매를 환원극 촉매로 사용하고 산화극 촉매로는 상용화된 백금 촉매(Pt/C 20wt.%, E-TEK)를 사용했다. 멤브레인은 Nafion 115를

사용하고 작동조건은 셀 온도를 80℃, 산소극은 85℃, 환원극은 90℃를 유지하고 역기압은 산소극 2기압, 환원극 3기압을 주었다. 장시간 단위전지 작동후 MEA의 환원극 촉매를 수거해 촉매의 안정성 조사를 하였다. 사용된 촉매의 양은 환원극에 0.3 mg cm⁻², 산화극에 0.15 mg cm⁻²이고 수거한 환원극 촉매의 성질 변화를 비교했다.

3. 결과 및 고찰

백금을 기반으로 하는 여러 가지 삼원합금 촉매를 제조하여 XRD로부터 합금의 정도, 입자 크기등을 조사하였다(그림 1, 표 1). 제조된 촉매는 입자의 크기가 약 4~5 nm의 분포를 나타내었으며 격자 상수로부터 합금이 형성되었음을 확인하였다. 순환 전위법을 이용하여 촉매의 활성 표면적을 측정해보면 표 1에서와 같이 합금의 영향과 입자 크기의 증가 때문에 E-TEK 백금 촉매 보다 현격하게 작은 것으로 나타났다. 그러나 그림 2에서 나타나듯이 제조한 삼원합금 촉매 모두 Pt/C 보다 성능이 높았고 특히 PtCoCr/C는 가장 좋은 성능을 나타냈다. 이것으로부터 촉매의 합금의 영향이 활성 표면적보다 크게 나타남을 알 수 있다. 일주일간의 단위전지 실험후 촉매의 성질을 비교하고 안정성을 조사하였다. stability 정도는 alloy가 잘 형성 되었는지와 관계가 있으며 이런 현상은 Pt와 금속 이온이 녹아남에 대해서 설명할 수 있다. 우선 EPMA와 ICP를 이용해 녹아나온 백금과 금속의 양을 측정하고 조성을 비교했다.

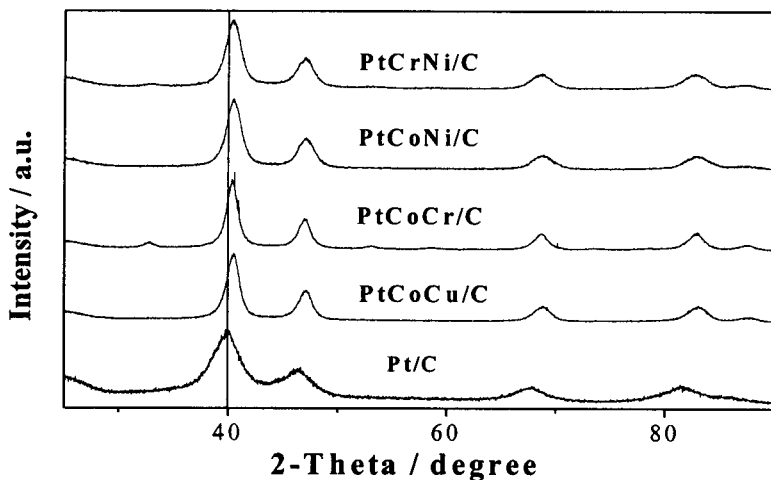


그림 1. 합성한 삼원 합금 촉매에 대한 XRD 스펙트럼.

안정성 조사후의 합금 촉매는 대체적으로 입자의 크기가 증가하였으며 격자 상수는 PtCoCu/C의 경우 큰 증가를 보였으나 나머지는 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 격자 상수의 증가는 금속이 녹아나오면서 백금입자가 다시 재결합하는 현상이며[8], 합금형태의 백금이 순수한 백금으로 구조 변화하는 것을 확인하였다.

	Lattice parameter (Å)	Particle size (nm)	Surface area (m ² /gPt)
Pt/C	3.908	3.3	102.2
PtCoCu/C	3.855	5.0	65.7
PtCoCr/C	3.860	5.2	64.4
PtCoNi/C	3.860	4.5	67.7
PtCrNi/C	3.866	4.6	66.8

표 1. 제조한 합금 촉매의 XRD 분석결과와 CV를 통해 계산한 촉매의 표면적

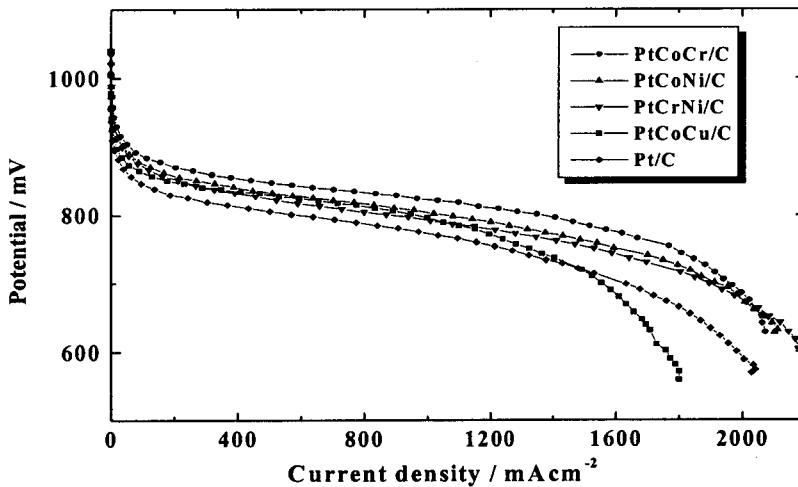


그림 2. 합금의 종류에 따른 단위 전지 성능. 산화극에는 수소를 환원극에는 산소를 주입하였다. 전지는 80 ℃, 환원극 가습은 85 ℃, 산화극 가습은 90 ℃를 유지하였다.

4. 결론

환원극 촉매로는 산소 환원에 효과적이라고 알려진 전이금속(Co, Cr, Ni, Cu)을 조합하여 백금을 기반으로 하는 삼원합금 촉매를 제조하여 성능을 조사하였다. 합금의 영향으로 격자 상수가 작아지는 것을 확인하였으며, 제조한 촉매의 입자 크기가 커지고 전이 금속의 영향으로 백금 촉매의 활성 표면적은 감소하는 것으로 나타났다. 단위 전지 실험을 통하여 산소 환원에 대한 활성을 조사해 보면 PtCoCr/C 삼원 합금 촉매가 가장 활성이 우수하게 나타났으며 PtCoCu/C 합금 촉매의 경우 가장 낮은 성능을 나타내었다. 촉매의 안정성을 확인하기 위하여 단위 전지 실험을 수행하고 난 후 MEA를 분해하여 촉매를 수거한 후 촉매의 물성을 분석하였다.

Acknowledgement

본 연구는 핵심기반기술개발사업의 일환으로 자동차기반기술개발사업을 추진하는 자동차부품연구원으로부터 지원받고 있으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] J. Shim, D.Y. Yoo, J.S. Lee, *Electrochim. Acta*, vol. 45, pp. 1943-1951, 2000
- [2] S. Mukerjee, S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 357, pp. 201-224, 1993
- [3] U.A. Paulus, A. Wokaun, G.G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Electrochim. Acta*, vol. 47, pp. 3787-3798, 2002
- [4] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M.P. Soriaga, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, pp. 1409-1421, 1995
- [5] T. Maok, T. Kitai, N. Segawa, M. Ueno, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 26, pp. 1267-1272, 1996
- [6] M. Watanabe, K. Tsurumi, T. Mizukami, T. Nakamura, P. Stonehart, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, pp. 2659-2668, 1994
- [7] C. Roth, N. Martz, H. Fuess, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 34, pp. 345-348, 2004
- [8] B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, J. Mofokeng, G.N. Subbanna, C.N.R. Rao, *J. Phys. B*, vol. 29, pp. 4925-4934, 1996