

고분자 연료전지를 위한 내피독성 및 저가 촉매의 원천기술개발 Development of cheap and durable catalysts for PEMFC

문상흡, 서상준, 조한익, 김현태, 김하석*, 이재승*, 한국일*, 김인*
서울대학교 화학생물공학부, *서울대학교 화학부

1. 서론

연료전지는 내연기관을 이용하는 자동차로 인하여 생길 수 있는 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. 하지만 공급된 수소연료 속에 포함된 일산화탄소로 인해서 연료극에서의 백금 전극이 피독되는 문제점이 있다. 이와같이 일산화탄소에 의해 백금이 피독되는 것을 방지하거나 제거하기 위해 조촉매를 첨가하여 일산화탄소를 추가 산화시키려는 연구들이 진행되었다.[1]

또한 합금 촉매의 경우에 전지 운전에 의한 촉매 손실이 장시간 운전에 큰 영향을 미치는 요소이기 때문에 촉매의 안정성에 대한 연구가 동시에 진행되고 있다.[2-4] 조촉매 중 현재 가장 높은 성능을 보이는 것이 루테튬인데, 루테튬은 가격이 비싸다는 문제가 있다. 본 연구에서는 루테튬 조촉매를 카본이 아닌 백금 표면상에 선택적으로 증착시켜, 사용되는 루테튬의 양을 줄이고, 더 효과적인 합금 형성온도조건을 찾기 위해서 열처리 조건을 변화함으로써 여러 가지 형태의 백금-루테튬 합금촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는 단위 전지 실험 및 CO stripping 기법을 사용하여 활성이 높은 촉매를 조사하였으며 촉매의 안정성에 대한 연구를 XRD 및 XFAS를 통해 수행하였다.

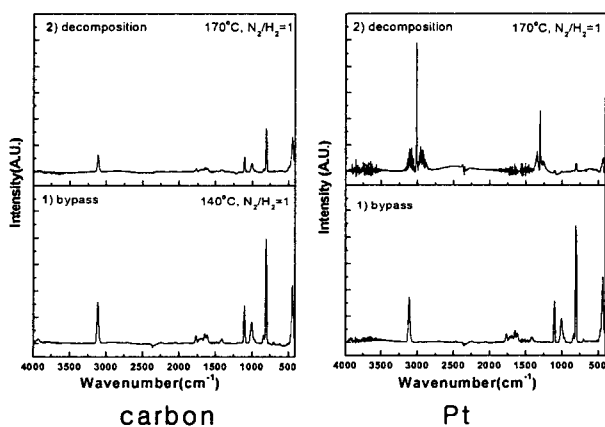
2. 실험방법

백금-루테튬 합금 촉매는 합침법과 화학기상증착법 두가지 방법으로 각각 제조하였고, 상용화된 백금-루테튬 합금촉매 (E-TEK, Inc., 20 wt.%)를 사용하였다. 화학기상증착법으로 만드는 백금-루테튬 합금촉매를 제조하기 위하여 145°C에서 ruthenocene을 기화시켜 이를 백금촉매에 170°C에서 증착시키고 250°C에서 분해시킴으로써 백금표면 위에서 루테튬의 선택적인 증착을 유도하였다. 이 과정을 반복해서 수행함으로써 루테튬 대 백금의 비율을 높였다. 또한 모든 촉매에 대하

여 열처리 온도를 달리하여 합금정도와 입자크기를 변화시켰다. 열처리를 위하여 질소 (90%)와 수소 (10%)의 혼합가스를 350 mL/min으로 공급하였다. 열처리 온도는 350, 500, 700, 900, 1100도로 하였고, 모든 촉매에 대해서 2시간 반동안 열처리를 하였다. XRD를 통하여 열처리에 따른 입자크기 변화와 합금의 정도를 확인하였으며, 열처리에 따른 전자 구조의 변화를 XANES 실험을 통하여 조사하였다. 각 촉매에 대하여 공기 중에서 XANES 실험을 수행한 후에 CO 기체를 흘려주면서 촉매의 표면에 흡착시킨 뒤 같은 실험을 반복하여 열처리 온도에 따른 CO 흡착 정도를 비교하였다. 산화극 촉매로 제조된 백금-루테늄 합금촉매의 CO 산화에 대한 성능을 측정하기 위하여 1 M H₂SO₄에서 150 mV의 전압을 주면서 CO를 흡착시키고 20 mV/s의 속력으로 scan하며 CO 산화 peak의 변화를 살펴 보았다. 반전지 실험은 0.5M H₂SO₄용액과 0.5V에서 600초간 수행한 후, 백금질량당 활성(mass activity)을 구하였다. 단위전지 운전은 환원극에는 산소를 주입하고 산화극에는 수소를 주입하거나, 일산화탄소의 피독현상을 조사하기 위하여 수소와 일산화탄소 10 ppm을 혼합한 가스를 주입하여 시행하였다. 이때 전지의 온도는 80 °C로 유지하였으며 산소 쪽의 가습기는 85 °C, 수소 쪽의 가습기는 90 °C를 유지하였다. 역기압은 양쪽 모두 1기압을 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 170°C에서 ruthenocene을 carbon과 Pt/C에 각각 기체 상태로 통과시킨 후 반응기출구에서 측정된 기체의 IR spectra이다.



그림에서 보면 ruthenocene을 bypass시켰을 때의 IR spectrum은 carbon위로 통

그림 1. Carbon과 Pt에서의 ruthenocene의 분해물에 대한 IR 관측

과시켰을 때의 IR spectrum과 같다. 반면에, Pt/C위로 통과시켰을 경우의 IR spectrum은 변화한 것을 볼 수 있다. Ruthenocene의 IR peak 중 450cm^{-1} 의 peak는 루테늄과 두 개의 cyclopentadienyl이 나타나는 peak이다.[5,6] carbon을 통과한 경우는 이 peak가 계속 나타나지만, Pt/C를 통과한 경우는 이 peak가 사라진다. 따라서 170°C 에서 ruthenocene은 carbon표면에서는 분해가 일어나지 않고, 백금 위에서만 선택적으로 분해가 일어남을 알 수 있다. 위 과정을 반복함으로써 Pt/C촉매표면에 누적되는 Ru/Pt양을 조절할 수 있었다. 그림 2의 XRD 결과에서 보면 각각의 촉매에서 열처리온도가 증가함에 따라서 백금의 입자크기는 증가하고 백금(111)의 격자 상수는 감소하는데, 이 결과는 백금과 루테늄의 합금 형성을 의미한다. 이것은 백금보다 작은 루테늄 원자가 백금원자와 함께 결정격자를 이루면서 격자상수를 감소시키기 때문이다.[7]

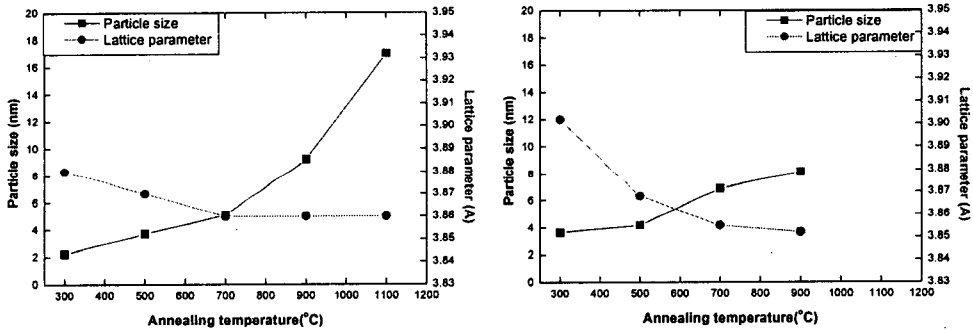


그림 2. 열처리 온도에 따른 PtRu/C의 입자크기 및 격자상수의변화
 [(a) 상용PtRu/C(Ru/Pt=1), (b) 화학기상증착법으로 제조된 PtRu/C(Ru/Pt=0.75)]

그림 3에서는 CO stripping voltammetry를 통하여 상용 PtRu/C촉매의 표면에 CO를 흡착시키고 전압 scan을 하여서 CO를 산화시키는 실험을 하였다.

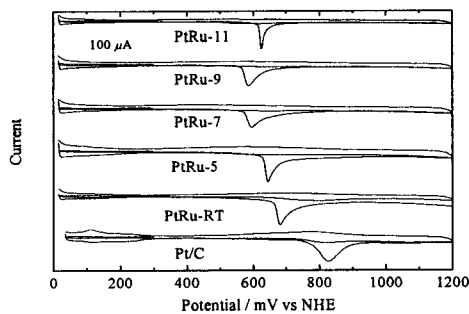
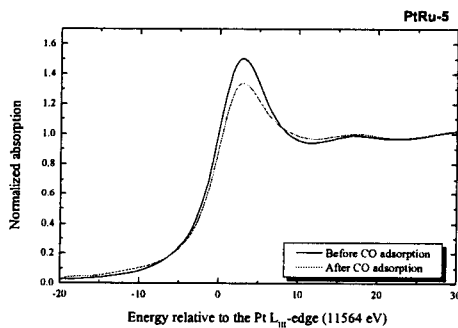


그림 3. 열처리 온도에 따른 상용 PtRu/C의 CO산화실험

열처리 온도가 올라갈수록 CO 산화에 대한 peak potential은 작은 방향으로 이동하였다. 이러한 현상은 0.5 V에서 나타나는 oxide reduction peak이 양의 방향으로 이동하는 것으로 설명할 수 있다. oxide reduction peak는 anode scan시에 백금 표면에 형성되는 산화물에 의한 것인데 백금 표면에 흡착된 CO를 산화시키기 위해서는 이와 같이 흡착된 OH가 필요하다. 열처리 온도가 증가하여 입자 크기가 커지면 산화물의 흡착과 탈착이 더욱 가역적이 되며 CO의 산화 반응이 쉽게 일어날 수 있다. 이 현상은 백금 표면의 active site의 분포가 달라지기 때문에 나타나는 것으로 보고 되고 있다. [8, 9]

그림 4는 XANES 스펙트럼을 나타내고 있다. CO를 흡착시키기 전에 가장 높은 d-band vacancy를 보였던 500°C 열처리한 촉매가 CO흡착의 영향을 많이 받는 것을 알 수 있다. CO가 백금 표면에 흡착이 되면 CO에서 Pt 5d 오비탈로 전자가 이동하기 때문에 Pt의 d-band vacancy가 작아진다. 흡착 전과 후의 d-band 변화량이 가장 큰 500도 열처리 촉매가 CO가 가장 강하게 결합되어 있다. 따라서 CO의 피독이 가장 심하기 때문에 성능감소가 일어난다.



	^a CO 흡착전 (area)	^b CO 흡착후 (area)	difference (a-b)
PtRu-5	18.58	17.95	0.63
PtRu-7	17.81	17.60	0.21
PtRu-9	17.57	17.36	0.21
PtRu-11	17.68	17.53	0.15

그림 4. 열처리 온도에 따른 상용 PtRu/C의 XANES분석

그림 5 (a)에서는 함침촉매 및 화학기상증착법에 의해 제조된 촉매가 Ru/Pt양에 따라 활성의 변화를 나타내었는데, 이결과로부터 최적의 Ru/Pt의 양이 존재한다는 것을 알 수 있다. 또한 그림 5(b)에서는 화학기상증착법에 의해 제조된 백금-루테튬 합금촉매중 Ru/Pt=0.75인 경우, 열처리온도에 따른 활성 및 백금 입자크기의 변화를 살펴보았다. 열처리 온도가 증가함에도 불구하고 500°C까지는 백금의 입자크기가 초기에 비하여 크게 변하지 않으며, 그림 2(b) 결과에서 나타났듯이 합금이 형성되는 온도구간에서 반전지 활성은 최대값을 보인다. 또한 열처리하지 않은 촉매에 비해서 높은 활성을 보인다. 그림 6은 상용 백금-루테튬 촉매의 단위전지 실험을 수행한 결과인데, 반응물로 순수한 수소를 사용한 경우에는 열처리가 전지의 성능에 크게 영향을 미치지 않는 것을 볼 수 있다. 그러나 1100 °C로 열처리한 경우에는 성능이 조금 감소하는 것을 알 수 있는데 이것은 지나

치게 높은 온도에서 열처리하여 입자가 커지고 표면에 백금이 물리는 현상이 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 수소에 소량의 일산화탄소를 혼합 (10 ppm)하여 실험을 수행해보면 열처리를 하지 않은 촉매는 성능이 낮은 반면에, 열처리 온도가 700, 900 °C로 증가할수록 단위 전지의 성능도 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 열처리 온도가 증가하여 Pt-Ru간의 합금이 커질수록 CO 산화가 잘 일어나는 현상을 보이는 그림 6과 같은 결과이다.

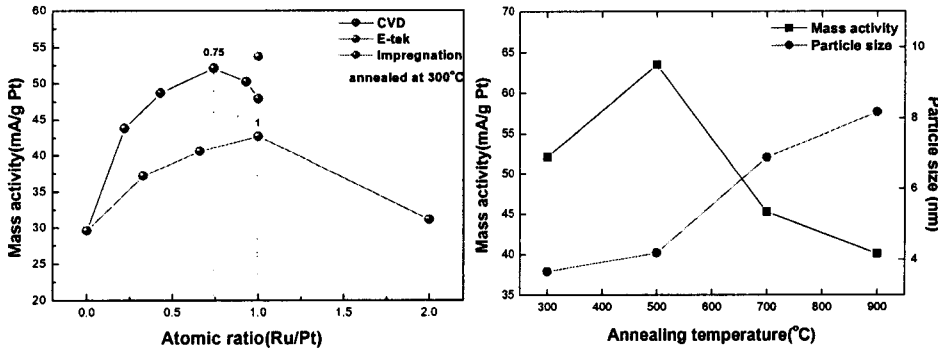


그림 5. 반전지 활성 [(a) Ru/Pt양에 따른 함침촉매와 화학기상증착법으로 제조된 촉매의 활성비교, (b) 화학기상증착법에 의해 제조된 Ru/Pt=0.75 촉매의 열처리 온도에 따른 활성비교]

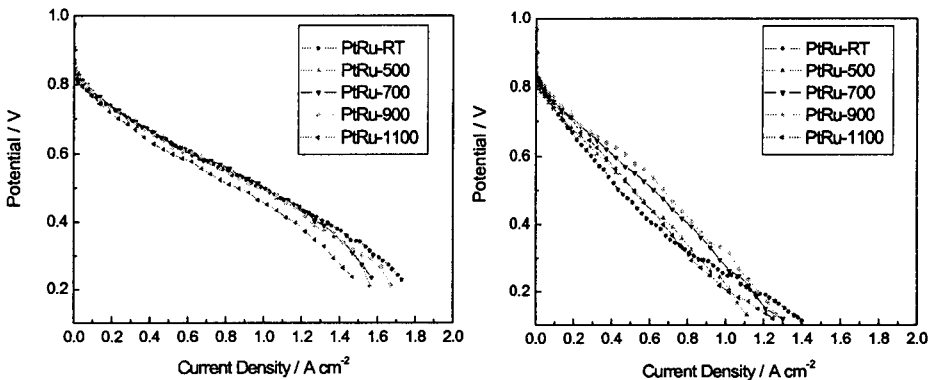


그림 6. 상용PtRu/C의 열처리 온도에 따른 단위전지활성 [(a) Pure H₂ , (b) H₂ + CO 10 ppm]

4. 결론

1. Ru를 CVD로 첨가한 후 500°C에서 열처리한 촉매의 경우에 활성이 상용 PtRu/C 및 합침촉매에 비해 증가
 - 500°C에서, 백금소결 감소 및 백금의 격자상수 감소(합금화도 증가)
2. 상용 백금-루테튬 촉매는 열처리 온도 900°C에서 CO 산화반응에 높은 활성을 나타내었다.
 - H₂ gas에 CO가 10ppm 포함된 연료 gas를 사용하였을 경우 연료전지 성능이 약 20~50%정도 성능감소가 일어났고, 900°C에서 열처리한 촉매의 경우만 약 20% 성능감소를 나타내었다.
 - 입자크기 효과 : 열처리 온도에 따라 d-band vacancy가 감소하며, CO tolerance를 증가시킴.

5. 감사

본 연구는 연료전지 핵심연구 개발사업의 일환으로 연료전지 핵심원천기술개발사업을 추진하는 에너지기술연구원(총괄책임자: 김창수)으로부터 지원받고 있으며 이에 감사드립니다.

6. 참고문헌

- [1] A. Hamnett, *Catalyst Today*, **38**, 445 (1997)
- [2] T. Maok, T. Kitai, N. Segawa, M. Ueno, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 26, pp. 1267-1272, 1996.
- [3] M. Watanabe, K. Tsurumi, T. Mizukami, T. Nakamura, P. Stonehart, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, pp. 2659-2668, 1994.
- [4] C. Roth, N. Martz, H. Fuess, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 34, pp. 345-348, 2004.
- [5] J. S. Bodenheimer, W. Low, *Spectrochim. Acta*, **29A**, 1733 (1973)
- [6] D. M. Adams, W. S. Fernando, *J. C. S. Dalton*, received, 2nd June, 1972
- [7] E. Antolini, F. Cardellini, *J. Alloys and Compounds*, **315**, 118 (2001)
- [8] Alexander, H. Klug, *X-ray Diffraction Procedures.*, New York: Wiley & Sons, 1954
- [9] T.J. Schimidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, "Methanol Electrooxidation on a Colloidal PtRu-Alloy Fuel-Cell Catalyst", *Electrochem. Com.*, vol. 1, pp. 1-4, 1999