

고분자 연료전지의 전극 제조 및 성능 평가

박 인수¹⁾, 조 옹훈, 최 백범, 정 대식, 조 윤환, 성 영은²⁾

The fabrication of electrode and characterization of performance in the PEMFC

In-Su Park, Yonghun Cho, Baek Choi, Daesik Jung, Yoonhwan Cho, Yung-Eun Sung

Key words : PEMFC(고분자 전해질 연료전지), DMFC(직접 메탄올 연료전지)

Abstract : There is a worldwide interest in the development and commercialization of PEMFCs for vehicular and stationary applications. The major problem in the practical use of PEMFCs is the deactivation of the Pt anode electrocatalyst by the adsorption of carbon monoxide. Therefore, intensive work has been devoted to finding electrocatalysts that are tolerant to CO in hydrogen at operating temperatures below 100°C. Also, DMFC is considered to be one of the most promising technologies for energy generation. But, the most important problem associated with the DMFC is the slow reaction rate of methanol oxidation and the second major problem is fuel crossover. So, the performance of a state-of-the-art DMFC is considerably lower than that of hydrogen-fuelled PEMFC. In this research, the preparation and characterization of electrode materials will be introduced. Also, some electrochemical techniques for the characterization of PEMFCs will be presented.

1. 서 론

고분자 연료전지의 원리 및 핵심기술

연료전지(Fuel cell)는 화학에너지를 직접 전기에너지로 바꾸는 전기화학 장치로 배터리와는 달리 이론적으로 연료를 제공하는 한 계속해서 전기를 발생할 수 있다. 일반적으로 저온형 연료전지의 형태는 연료의 산화반응이 일어나는 연료극(Anode)과 산소의 환원반응이 일어나는 공기극(Cathode)으로 구성된다. 연료극과 공기극은 나피온막과 같은 고분자 전해질로 나뉘어 연료극에서 발생한 수소이온이 공기극으로 전달되고, 외부의 회로를 통해 전류가 흐르게 된다.¹⁾

연료전지는 작동 조건에 따라 여러 종류로 나뉠 수 있지만 이들 가운데 천연가스, 가솔린, 메탄올 등을 개질기를 통해 수소로 개질시켜 연료로 사용하는 고분자 전해질 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC))와 메탄올을 직접 연료로 사용하는 직접 메탄올 연료전지

(Direct methanol fuel cell (DMFC))는 저온에서 동작이 가능하고 에너지 밀도가 높아 새로운 에너지원으로 각광을 받고 있다.

그러나 이들 저온형 연료전지는 이론적으로 높은 에너지 밀도를 가지고 있음에도 불구하고 많은 문제점이 있는데 특히 고온 연료전지와 달리 전극 촉매의 비중이 크고 이와 직간접적으로 연계되어 있는 문제들이 많다. 그 중에서 CO에 내성을 갖는 촉매 개발, 고효성의 공기극 소재 개발 및 담지체를 이용한 고분자 전극 구조 개발에 대해서 소개하고 단위전지를 이용한 전극 활성화, 계면 특성평가 및 시스템 분석에 대해서 논의 될 것이다.

1) 서울대학교 화학생물공학부
E-mail : ispark74@snu.ac.kr
Tel : (02)880-9123 Fax : (02)880-9123

2) 서울대학교 화학생물공학부
E-mail : ysung@snu.ac.kr
Tel : (02)880-1889 Fax : (02)880-9123

2. 고분자 연료전지의 전극 제조

2.1 고활성 산화극 전극 제조

저온형 연료전지의 경우 핵심소재인 MEA를 구성하는 전극소재가 성능을 크게 좌우하게 된다. 높은 분극현상으로 인한 손실을 해결하기 위해 보다 많은 양의 값비싼 백금소재를 사용하게 된다. 따라서 백금의 사용량을 줄이면서도 고성능을 내는 전극소재를 개발하여야 한다.

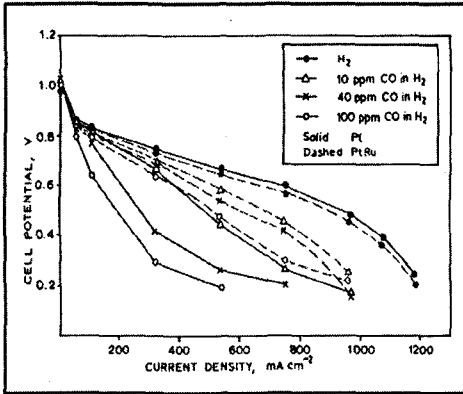


Fig. 1 CO 피독에 의한 성능 감소

산성 전해질에서의 수소전기산화반응 메커니즘은 수소의 백금에 대한 전기적흡착과 전자전달반응에 의해 속도결정인이 이루어지는 것으로 알려져 있다. 80°C의 운전온도에서 일산화탄소는 MEA의 연료극에서 백금촉매의 활성부위에 강하게 흡착하게 된다. 전극에서 메탄올이 산화되어 이산화탄소로 가는 대신, 4개의 전자만을 방출하는 부분 산화에 의해 일산화탄소가 생성되는 것이다. ppm단위의 일산화탄소 농도범위에서조차 흡착범위는 대략 98% 이상이다. 강하게 흡착된 일산화탄소는 다른 수소의 흡착을 방해함으로써 연료전지의 전압 강하를 일으킨다.²⁾ Fig 1은 수소 연료에 CO가 함유된 경우에 성능에 미치는 CO의 영향을 보여준다. 메탄올 분자하나가 백금에 흡착하여 연소반응이 진행되면 연차적으로 수소이온이 발생되며 최종적으로 일산화탄소만이 백금에 강한 결합력을 갖는 형태로 흡착된다. 결국 흡착된 일산화탄소는 다른 메탄올이 결합할 수 있는 활성부위를 감소시켜 전체적으로 촉매를 피독시키는 결과를 낳는다. 그리고 이러한 CO 피독 문제는 합금촉매를 통해 줄일 수 있다는 것은 많이 입증되고 있다. 합금촉매의 성능은 다양한 이론에 의해 뒷받침되고 있는데 bifunctional 메커니즘, 전자효과(electronic effect)나 수소넘침효과(hydrogen spill-over effect) 등이 그것이다.^{3,4)} bifunctional 메커니즘

의 경우 백금에 결합된 일산화탄소가 루테튬에 결합된 수산화기에 의해 산화되어 이산화탄소로 변환되어 백금에서 탈착될 수 있다는 것이다. 전자 효과는 일함수가 다른 합금원소에 의해 전자분포가 변해 상대적으로 일산화탄소의 백금과의 결합력이 줄어들 수 있다는 것이다. 수소넘침효과는 흡착되어 있는 촉매 반응 생성물이 빠르게 흡착 장소를 벗어나기 때문에 촉매는 반응 장소를 제공하게 된다.

현재 사용되어지는 산화극 촉매는 수소 산화반응에는 20wt% 정도의 담지량을 갖는 고분산 촉매가 사용되고 촉매 사용량은 0.2-0.4mg/cm² 정도가 이용되어지고 있다. 메탄올 산화반응에는 PtRu 소재가 가장 큰 성능을 나타내고 있으며 촉매 사용량은 3-5mg/cm² 정도가 사용된다. 저온형 연료전지에는 아직도 많은 양의 값비싼 백금소재가 쓰이고 있으므로 연료전지의 시장형성을 방해하는 큰 요인이 되고 있다. 따라서 보다 적은 양의 백금으로 큰 표면적을 갖는 고성능 전극소재를 개발하기 위해 나노입자의 제조에 대한 기술이 필요하게 된다. 즉, 최소한의 입자크기를 통해 최대한의 전극활성면적을 얻고자 함이다.

2.2 고활성 공기극 전극 제조

DMFC의 공기극 소재의 경우 크로스오버된 메탄올에 내성을 갖는 것과 산소환원반응에 고활성을 갖어야 한다. 현재 산소환원반응에 있어 백금이 가장 뛰어난 전극소재로 알려져 있다. 저온형 연료전지의 경우 환원반응의 속도가 느리고 산소가 아닌 공기를 사용할 경우 산소의 분압이 낮아 활성이 감소되어 귀금속촉매의 사용량이 증가하게 된다. 더욱이 장기간 사용에 따른 agglomeration은 촉매의 활성을 떨어뜨리는 결과를 낳는다. 연료극에서 산화되지 못한 메탄올이 전해질을 통해 공기극으로 넘어가 공기극의 촉매에서 산화반응을 일으키는 메탄올의 crossover 현상은 산소환원반응과 함께 mixed potential을 일으킨다. 또한 공기극에서의 메탄올산화에 따라서 공기극의 백금촉매가 피독되는 현상이 나타난다. 따라서 메탄올의 crossover에 따른 공기극촉매의 성능감소를 줄이고자 선택적인 산소환원반응을 일으키는 촉매를 개발하여야 한다.⁵⁾ 팔라듐은 단일원소 중에서 메탄올산화반응에 대한 활성은 작으면서 산소환원반응에는 큰 활성을 갖는 소재이다. Fig 2에서 알 수 있듯이 팔라듐을 백금과 합금시켰을 경우 메탄올이 포함되지 않은 황산수용액에서는 백금만

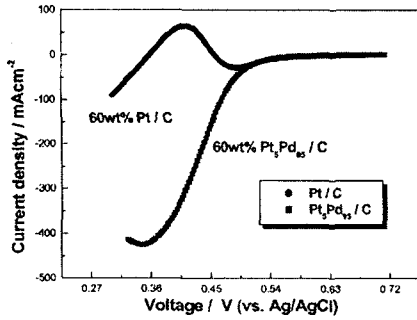


Fig. 2 메탄올이 함유된 황산용액에서의 PtPd 합금 촉매의 활성화

의 촉매보다 활성이 낮지만, 메탄올이 포함된 전해질에서는 보다 높은 활성을 보인다.⁶⁾ 팔라듐 외에도 산성조건에서의 백금의 안정성을 높이기 위해 크롬, 지르코늄, 탈륨같은 소재가 합금에 쓰이기도 하며 다양한 합금촉매가 연구되고 있다.

2.3 담지체를 이용한 고분산 전극 제조

연료극, 공기극에서의 낮은 전극활성은 값비싼 백금소재의 사용을 늘리는 요인이 된다. 따라서 귀금속촉매의 사용을 최소화하여 성능을 극대화시키기 위해서 담지체를 이용하게 된다. 나노차원의 촉매를 담지체위에 고르게 분산시킴으로써 촉매의 사용을 줄이고, 반응면적의 증가에 따른 이용률을 증가시킬 수 있다. 담지체로 이용되어지기 위한 기본적인 조건은 전극소재로서의 전기적 전도성, 화학적 분위기에 대한 안정성, 촉매 입자를 고분산시키기 위한 큰 표면적을 갖추어야한다. 또한 고분산 효과 이외에 촉매와 담지체간의 상호작용에 의한 전자효과나 기하학적효과(geometric effect)에 의해 촉매의 활성이 영향을 받을 수 있다. 전자효과는 촉매표면으로 노출된 활성점 하나의 활성능력을 바꾸는 것이며, 기하학적 효과는 노출되는 활성점의 수를 바꾸는 것이다. 현재 많이 이용되는 담지체로는 여러 가지 산화물과 탄소들이 있다. 그 중 화학적, 물리적인 특성이 우수하며 비정질이며 250m²/g 정도의 비표면적을 갖는 Carbon Corporation의 vulcan XC-72R이 많이 사용되고 있다. 하지만 비정질의 탄소소재는 기계적성질이 낮아 고정층반응기에서 구조가 부서지게 되어 막힘현상이 발생하는 원인이 될 수 있다. 따라서 vulcan XC-72R보다 기계적, 전기적특성이 우수한 담지체에 대한 개발이 필요하다. 그래서 최근에는 carbon nanotube(CNT), graphite

nanofiber(GNF)같은 소재가 담지체로서 많은 연구가 이루어지고 있다.⁷⁾

3. 고분자 연료전지의 성능 평가

3.1 Real electrode를 이용한 평가

일반적으로 전극 소재의 전기화학적 활성 평가는 황산 용액에 전극을 담궈놓는 3전극 셀을 이용한다. 이 경우에는 전해질이 용액이므로 전극 소재의 모든 반응 면적이 이상적으로 활성화에 관여된다. 하지만 실제 MEA내의 전극층에는 고체 형태의 ionomer가 프로톤 채널 역할을 하므로 ionomer와 접촉되는 부분만 활성화에 관여하게 된다. 즉, 삼상계면의 특성 분석을 위해서는 MEA를 이용하여 전극 활성 평가를 하는 것이 소재 분석의 결과가 직접적으로 성능에 미치는 영향을 분석하는데 유리하다. 따라서, MEA내에서 한쪽극에 수소를 넣어주면 DHE역할을 하게 되므로 DHE를 기준전극으로 반대극 특성을 평가하는 2극 시스템을 생각해 볼 수 있다.⁸⁾

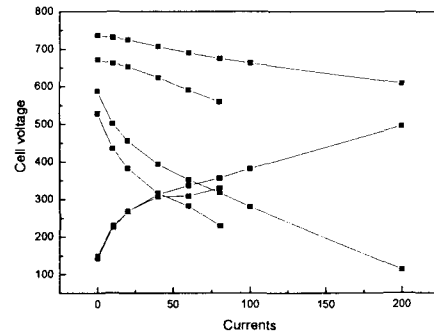


Fig. 3 기준 전극을 이용한 DMFC의 성능 분석

이와 같은 시스템을 이용할 경우에는 한 MEA내에서 수소 산화반응, 산소 환원 반응, 메탄올 산화반응을 평가할 수 있게 된다. real electrode analysis의 결과값은 3극 셀을 이용한 것과 비교할 경우에 작은 활성 면적을 보여주는데 이것은 곧 실제 이용되어지는 활성 면적이 작다는 것을 의미한다.

3.2 기준전극 셀을 이용한 평가

보통 단위전지를 평가하면 전체 I-V 곡선을 가지고 전력 밀도를 구한다. 하지만 이런 전체 곡선에서의 성능은 크게 산화극 부분과 공기극 부분으

로 나누어서 생각해 볼수 있다. 따라서 실험 변수가 성능에 미치는 영향을 분석할 경우에는 전체 전력 밀도값의 비교를 통해서 얻을 수 없다. 이럴 경우 기준전극을 이용하면 성능의 영향이 어떤 부분의 성능 변화에 기인하는지 파악 할 수가 있게 된다. MEA의 Nafion에 독립적인 Pt극을 만들고 Pt극에 수소를 넣어주면 기준 전극이 되고 전체 I-V 곡선을 산화극 부분과 공기극 부분으로 나누어서 분석하면 성능의 영향을 미치는 부분을 판단할 수 있다. 즉, Fig 3과 같이 전체 I-V의 차이가 공기극에서 나타나고 있음을 확인 할 수 있다.⁹⁾

3.3 임피던스를 이용한 평가

임피던스를 통해서 시스템에서 발생하는 현상들에 대한 구체적인 분석 평가가 가능하다. 즉, 연료전지의 거동을 진단하는데 임피던스의 주요한 장점은 연료전지의 성능 감소에 영향을 미치는 각각의 변수들의 주파수 영역에서 성능 감소에 기여하는 정도를 파악할 수 있다는 것이다. 예를 들면 ohmic, kinetic, mass transport의 성능 감소에 대한 기여도를 파악할 수 있으며 CO에 의한 전극의 비활성화 현상 및 전극의 활성 면적 및 전극층과 전해질사이의 계면 특성등을 파악할 수 있다.¹⁰⁾

4. 결론

고분자 연료전지의 발전은 소재 및 시스템 개발로 접근 할 수 있다. 본 논문에서 현재 연료전지가 가지고 있는 문제점을 극복할 수 있는 연료전지용 전극 소재를 개발하고 소재의 전기화학적 분석법을 소개하였다. 연료전지용 전극 소재 개발의 주요 요점은 고분산 고효율성 구조를 통해서 현 기술적 문제점을 해결하는 것이고 이러한 소재의 정확한 전기화학적 성능 평가를 통해서만 전극 성능의 개선이 가능할 것이다.

References

[1] M.P. Hogarth, G.A. Hards. Direct Methanol Fuel Cells. *Platinum Metals Rev.* 1996;40:150-159
 [2] T.R. Ralph, M.P. Hogarth. Catalysis for Low Temperature Fuel Cells. *Platinum Metals Rev.* 2002;46:3-14
 [3] M. Watanabe, S. Motoo. Electrocatalysis by ad-atoms. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry.* 1975;60:259-266
 [4] J.B. Goodenough, R. Manoharan. Intralloy

Electron Transfer and Catalyst Performance: A Spectroscopic and Electrochemical Study. *Chemistry of Materials.* 1989;1:391-398
 [5] N.M. Markovic, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, P.N. Ross. Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review. *FUEL CELLS.* 2001;1:105-116
 [6] D.C. Papageorgopoulos, M. Keijzer, J. B. J. Veldhuis, F.A. de Bruijn. CO Tolerance of Pd-Rich Platinum Palladium Carbon-Supported Electrocatalysts. *Journal of The Electrochemical Society.* 2002;149:A1400-A1404
 [7] C.A. Bessel, K. Laubernds, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker. Graphite Nanofibers as an Electrode for Fuel Cell Applications. *Journal of Physical Chemistry B.* 2001;105:115-118
 [8] H.N. Dinh, X. Ren, F.H. Garzon, P. Zelenay, S. Gottesfeld. Electrocatalysis in direct methanol fuel cells: in-situ probing of PtRu anode catalysts surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2000;491:222-233
 [9] S. Song, W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras. The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2005;55:65-72
 [10] M. Ciureanu, R. Roberge. Electrochemical Impedance Study of PEM Fuel Cells. Experimental Diagnostics and Modeling of Air Cathodes. *Journal of Physical Chemistry B.* 2001;105:3531-3539