

## PdPt/C 촉매의 고분자전해질 연료전지의 산화극 촉매 적용

조 응훈, 최 백범, 조 윤환, 박 현서, 성 영은<sup>1)</sup>

### Application of carbon-supported PdPt as anode catalysts in PEM fuel cell

Yong-Hun Cho, Baek Choi, Yoon-Hwan Cho, Hyun-Seo Park, Yung-Eun Sung

**Key words** : 고분자전해질 연료전지, 산화극, PdPt/C, Pt/C, 단위전지

**Abstract** : PdPt/C (Pd:Pt atomic ratio of around 19:1, 60 wt.%) 촉매를 고분자전해질 연료전지용 전극 촉매소재로 적용하였다. PdPt/C 촉매를 산화극 촉매로, 환원극 촉매로는 Pt/C 촉매를 사용하고, 반대로 산화극 촉매는 Pt/C 촉매, 환원극 촉매로는 PdPt/C 촉매를 사용했을 때, PdPt/C 촉매를 산화극과 환원극 촉매로 동시에 사용했을 때의 고분자전해질 연료전지의 단위전지 성능을 각각 비교하였다. PdPt/C 촉매를 산화극에만 적용했을 때에 Pt/C 상용촉매를 산화극과 환원극에 모두 적용했을 때의 성능만큼 좋은 성능을 확인할 수 있었다. 환원극 촉매는 Pt/C를 사용하고 산화극 촉매를 PdPt/C, Pt/C, Pd/C를 사용하였을 때의 성능을 비교하였다. Pd/C를 산화극 촉매로 사용한 단위전지가 나머지 두 경우의 성능에 비하여 현저히 떨어짐을 확인할 수 있었다. 이는 극소량의 Pt 량을 포함한 PdPt/C 촉매가 고분자전해질 연료전지의 산화극 Pt/C 촉매의 대체촉매로 사용가능함을 보여준다.

## 1. 서론

값비싼 귀금속 촉매의 사용은 고분자전해질 연료전지 상용화를 가로막는 가장 큰 요소 중 하나이다. 현재 고분자전해질 연료전지에는 주로 고가의 백금을 담지체 위에 올린 담지촉매가 이용되고 있다. 고분자전해질 연료전지에 사용되는 촉매의 가격을 줄이는 방법으로는 새로운 MEA 제조방법의 기술개발을 통해 백금 사용을 줄이는 방법이 연구되고 있고, 새로운 담지체 소재 개발을 통하여 백금의 활성을 극대화 하는 연구가 진행되고 있으며, 백금 이외의 새로운 촉매를 개발하여 값싼 촉매를 연료전지에 사용하려는 연구를 진행하고 있다. 그 밖의 연구로는 백금과 비백금계 또는 백금계의 촉매를 함유하여 사용하는 연구가 활발히 진행 중에 있다<sup>1-4)</sup>.

본 연구는 백금과 백금계 금속인 팔라듐을 1:19의 비율로 함유한 PdPt/C 촉매를 고분자전해질 연료전지의 촉매로 적용하는 것을 목적으로 한다. 이는 현재 고분자전해질 연료전지에 사용되고 있는 백금양의 5 at.%만을 필요로 하기 때문

에 고분자전해질 연료전지에 사용되는 촉매가격의 절감에 크게 기여 할 것이다.

PdPt/C 촉매를 산화극 촉매로, 환원극 촉매로는 Pt/C 촉매를 사용하고, 반대로 산화극 촉매는 Pt/C 촉매, 환원극 촉매로는 PdPt/C 촉매를 사용했을 때와, PdPt/C 촉매를 산화극, 환원극 촉매로 동시에 사용했을 경우, 그리고 Pd/C 촉매를 산화극 촉매로 사용했을 때의 단위전지 성능을 각각 비교하였다.

## 2. 실험

### 2.1 PdPt/C와 Pd/C제조

탄소분말 (Vulcan XC-72R ™, Cobot Co.), Pt

1) School of Chemical and Biological Engineering and Research Center for Energy Conversion and Storage, Seoul National University, San 56-1, Sillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Republic of Korea  
E-mail : ysung@snu.ac.kr  
Tel : (02)880-1889 Fax : (02)888-1604

전구체인  $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$  (Aldrich Co.) 그리고  $PdCl_2$  (Aldrich Co.)를 일반적인 sodium borohydride reduction method 를 이용하여 PdPt/C와 Pd/C를 제조하였다.

## 2.2 MEA제조 및 단위전지 성능평가

촉매 슬러리는 Pt/C (60 wt.%, Johnson matthey), PdPt/C (60 wt.%, synthesized), Pd/C (60 wt.%, synthesized)분말 상태의 촉매를 IPA (isopropyl alcohol) 용 첨가하여 ultra sonicator 를 이용하여 분산시킨다. 다음으로 분산된 슬러리에 nafion solution (5 wt.%, Dupont)을 첨가하고 ultra sonicator를 이용하여 분산 시켜준다.

MEA는 고분자전해질막위에 직접 촉매를 도포하는 CCM법을 사용하여 제조하였다. 전처리 되어 있는 Nafion 112 막을 고정틀에 고정시킨 후 스프레이어를 이용하여 0.2 mg/cm<sup>2</sup>의 촉매량을 면적이 5 cm<sup>2</sup>의 넓이만큼 고분자전해질막 양쪽에 각각 도포한다.

## 2.2 단위전지 성능평가

제조된 MEA양쪽에 GDL을 접하게 하고 유효면적이 5 cm<sup>2</sup>인 단위전지에 동일한 압력으로 각각 체결한다. MEA의 성능을 평가하기 위하여 전류 부하기를 이용하여 단위전지의 전압과 전류를 측정하였다. 전지의 운전조건은 수소와 산소를 양론비 1.5/2.0 으로 공급하였으며, 단위전지는 70 °C로 유지하였고, 산화극과 환원극은 각각 70 °C와 75 °C의 온도로 가습하였다. 단위전지는 상압에서 운전하였다<sup>5)</sup>.

## 3. 결과

PtPd/C 촉매를 산화극과 환원극에 각각 적용하고, 산화극 환원극에 동시에 적용하여 제작한 MEA를 단위전지에 장착하여 평가한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. PtPd/C촉매를 산화극과 환원극에 모두 적용한 MEA는 maximum 0.44 W/cm<sup>2</sup>의 성능을 보였고 0.6 V에서 250 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 나타내었으며, PtPd/C촉매를 환원극에만 적용하고 산화극에 Pt/C촉매를 적용한 MEA는 maximum 0.42 W/cm<sup>2</sup>의 성능을 보였고 0.6 V에서 150 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 나타내었다. 하지만 PtPd/C촉매를 산화극에만 적용하고 환원극에 Pt/C촉매를 적용한 MEA는 maximum 0.75 W/cm<sup>2</sup>으로 위의 두 가지 경우의 대략 170%성능을 보였으며, 0.6 V에

서 850 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도를 나타내어 0.6V 에서의 성능은 대략 340~560 % 성능을 보였다. 이는 PtPd/C의 촉매가 고분자전해질 연료전지의 산화극 촉매로 적합함을 보여준다. 또한 산화극과 환원극에 동시에 적용했을 때에 산화극에 Pt/C를 적용한 MEA의 성과 유사함을 보여준다. 이는 산화극 환원극 모두 PtPd/C촉매를 사용해도 산화극에 Pt/C촉매를 사용한것 만큼의 성능을 나타낼 수 있다는 것을 말해준다. 또한 Fig. 2에서 나타낸 것과 같이 Pt와 Pd의 합금촉매를 이용하면 기존의 고분자전해질 연료전지의 Pt사용량의 5% 정도만 가지고도 기존 고분자전해질 연료전지의 성능의 50 % 이상을 구현 할 수 있음을 나타내준다.

Fig. 2는 환원극 촉매는 모두 Pt/C를 사용하고 산화극 촉매로 PtPd/C, Pd/C, Pt/C를 각각 사용하여 제작한 MEA를 단위전지에 장착하여 평가한 결과이다. 산화극 촉매로 Pt/C 촉매를 적용한 MEA는 maximum 0.80 W/cm<sup>2</sup>의 성능을 보였고 0.6 V에서 900 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로PtPd/C를 적용한 것과 조금 높게 나왔다. 반면에 순수한 Pd/c를 산화극 촉매로 사용한MEA는 maximum 0.22 W/cm<sup>2</sup> 성능을 보였고, 0.6 V에서 190 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 나타내어 위의 두 가지 경우와 대조되는 매우 낮은 성능을 보였다. 이는 순수한 Pd/C는 고분자전해질 연료전지의 촉매로 그리 적합하지 않다는 보여주며, PtPd/C 촉매는 고분자전해질 연료전지의 산화극 촉매인Pt/C의 대체 촉매로서 손색이 없음을 보여준다.

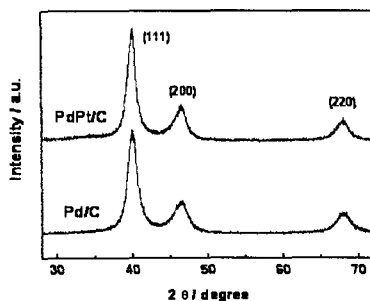


Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns of PdPt/C and Pd/C electrocatalysts.

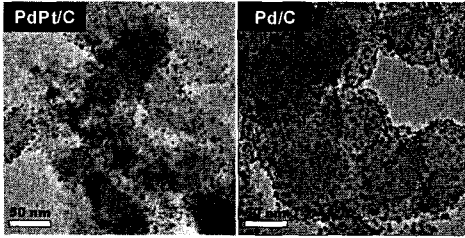


Fig. 2 High resolution-transmission electron spectroscopy (HR-TEM) images of PdPt/C and Pd/C electrocatalysts.

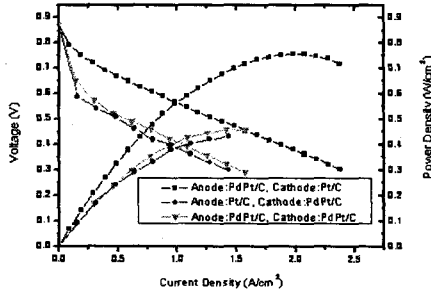


Fig. 3 Comparison of single cell performance fabricated with electrodes of (PdPt/C : Pt/C), (Pt/C : PdPt/C) and (PdPt/C : PdPt/C) as their anode and cathode electrocatalysts.

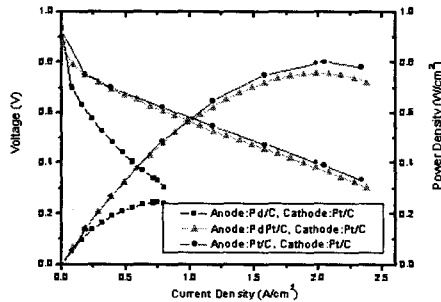


Fig. 4 Comparison of single cell performance fabricated with electrodes of (Pt/C : Pt/C), (Pd/C : Pt/C) and (PdPt/C : Pt/C) as their anode and cathode electrocatalysts.

#### 4. 결론

PtPd/C 촉매를 산화극 촉매로, 환원극 촉매로는 Pt/C 촉매를 사용하고, 반대로 산화극 촉매는 Pt/C 촉매, 환원극 촉매로는 PtPd/C 촉매를 사용했을 때, PtPd/C 촉매를 산화극 환원극 촉매로

동시에 사용했을 때의 단위전지 성능테스트를 각각 비교하였다. 결과로 PtPd/C 촉매를 산화극에 적용하고 Pt/C 촉매를 환원극 촉매로 사용한 MEA의 성능이 나머지 경우와 비교하여 대략 170% 이상의 성능을 보임을 확인할 수 있었다. 이는 기존 고분자 전해질 연료전지 전극에 사용되는 Pt량의 약 5% 이하의 Pt량만을 포함한 PtPd/C (Pt: Pd atomic ration of around 1:19, 60 wt.%) 촉매가 고분자 전해질 연료전지의 산화극 대체 촉매로써 손색이 없음을 보여준다. 또한 환원극 촉매는 모두 Pt/C를 사용하고 산화극 촉매로 PtPd/C, Pd/C, Pt/C를 각각 사용하여 제작한 MEA의 단위전지 성능을 비교하였다. 결과로 순수한 Pd/C 촉매를 산화극 촉매로 사용한 MEA 성능은 산화극 촉매로 PtPd/C, 순수한 Pt/C를 사용한 MEA 성능보다 현저히 낮은 성능을 보였다. 반면에 PtPd/C를 산화극 촉매로 사용한 MEA의 경우는 순수한 Pt/C 촉매를 사용한 MEA의 경우와 비슷한 성능을 보였다. 이를 통하여 Pd에 극소량의 Pt를 첨가하여 합금하면 첨가된 극소량의 Pt가 순수한 Pd/C 촉매의 수소산화반응을 극대화 시켜주는 역할을 하게 된다고 예측할 수 있다.

#### References

- [1] E.A. Ticianelli, C.R. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan, 1988. "Method to Advance Technology of Proton Exchange Membrane Fuel Cells", J. Electrochem. Soc. 135, No.9, 2209.
- [2] R. Benitez, J. Soler, L. Daza, 2005. "Novel method for preparation of PEMFC electrodes by the electrospray technique", J. Power Sources. 151, 108.
- [3] H. Meng, P.K. Shen, 2006. "Novel Pt-free catalyst for oxygen electroreduction", Electrochem. Commun. 8, No.4, 588.
- [4] J. Luo, P.N. Njoki, Y. Lin, L. Wang, C.J. Zhong, 2006. "Activity-composition correlation of AuPt alloy nanoparticle catalysts in electrocatalytic reduction of oxygen", Electrochem. commun. 5, No.4, 581.
- [5] K.-W. Park, B.-K. Kwon, J.-H. Choi, I.-S. Park, Y.-M. Kim, Y.-E. Sung, 2002. "New RuO<sub>2</sub> and carbon-RuO<sub>2</sub> composite diffusion layer for use in direct methanol fuel cells" J. Power Sources 109, No.2, 440.