

PdPt/C (Pd:Pt atomic ratio of around 19:1, 60 wt.%) 촉매의 고분자전해질 연료전지 적용

조용훈, 최백범, 조윤환, 박현서, 성영은*
 서울대학교 화학생물공학부
 (ysung@snu.ac.kr*)

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

Yong-Hun Cho, Baeck Choi, Yoon-Hwan Cho, Hyun-Seo Park, Yung-Eun Sung*
 School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University
 (ysung@snu.ac.kr*)

서론

PdPt/C (Pd:Pt atomic ratio of around 19:1, 60 wt.%) 촉매를 PEMFC 용 전극 촉매 소재로 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 PEMFC 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 PEMFC 산화극 Pt/C 촉매의 대체촉매로 사용가능함을 보여준다.

본론**1. 서론**

값비싼 귀금속 촉매의 사용은 고분자전해질 연료전지 상용화를 가로막는 가장 큰 요소 중에 하나이다. 현재 고분자전해질 연료전지에는 주로 고가의 백금을 담지체 위에 올린 담지촉매가 이용되고 있다. 고분자전해질 연료전지에 사용되는 촉매의 가격을 줄이는 방법으로는 새로운 MEA제조방법의 기술개발을 통해 백금 사용을 줄이는 방법이 연구되고 있고[1-3], 새로운 담지체 소재 개발을 통하여 백금의 활성을 극대화 하는 연구가 진행되고 있으며[4-6], 백금 이외의 새로운 촉매를 개발하여 값싼 촉매를 연료전지에 사용하려는 연구를 진행하고 있다[7-9]. 그 밖의 연구로는 백금과 비백금계 또는 백금계의 촉매를 합금하여 사용하는 연구가 활발히 진행 중에 있다[10-12].

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

PdPt/C와 Pd/C제조

탄소분말 (Vulcan XC-72R μ , Cobot Co.), Pt 전구체인 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Aldrich Co.) 그리고 $PdCl_2$ (Aldrich Co.)를 일반적인 sodium borohydride² reduction method 를 이용하여 PdPt/C와 Pd/C를 제조하였다[14-15].

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 sonicator를 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 되어있는 Nafion 112 막을 고정틀에 고정시킨 후 스프레이어를 이용하여 0.2 mg/cm^2 의 촉매량을 면적이 5 cm^2 의 넓이만큼 고분자전해질막 양쪽에 각각 도포한다.

단위전지 성능평가: 제조된 MEA양쪽에 GDL을 접하게 하고 유효면적이 5 cm^2 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 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지하였고, 산화극과 환원극은 각각 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 와 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도로 가습하였다. 단위전지는 상압에서 운전하였다[15-17].

3. 결과 및 고찰

PdPt/C와 Pd/C제조

그림 1은 XRD (Bruker Co.) 분석 데이터이다. PdPt와 Pd의 나노입자의 face centered cubic (FCC)구조가 관찰된다. 그림 2는 HR-TEM (JEOL EM-2000 EXII) image이다. Debye-Scherrer equation 으로부터 PdPt와 Pd 나노입자의 평균크기가 각각 5.9 nm 와 2.4 nm 인 것으로 계산되어지며, 그림 2를 통하여 PdPt와 Pd나노 입자들이 탄소입자위에 비교적 잘 분산 되어진 것을 확인 할 수 있다.

MEA제조 및 단위전지 성능평가

PdPt/C 촉매를 산화극과 환원극에 각각 적용하고, 산화극, 환원극에 동시에 적용하여 제작한 MEA를 단위전지에 장착하여 평가한 결과를 그림 3에 나타내었다. PdPt/C 촉매를 산화극과 환원극에 모두 적용한 MEA는 최대 전력밀도가 0.44 W/cm^2 인 성능을 보였고 0.6 V 에서 250 mA/cm^2 의 전류밀도를 나타내었으며, PdPt/C 촉매를 환원극에만 적용하고 산화극에 Pt/C 촉매를 적용한 MEA는 최대 전력밀도가 0.42 W/cm^2 인 성능을 보였고 0.6 V 에서 150 mA/cm^2 의 전류밀도를 나타내었다. 하지만 PdPt/C 촉매를 산화극에만 적용하고 환원극에 Pt/C 촉매를 적용한 MEA는 최대 전력밀도가 0.75 W/cm^2 로 위의 두 가지 경우의 170 %의 성능을 보였으며, 0.6 V 에서 850 mA/cm^2 의 전류밀도를 나타내어 0.6 V 에서의 성능은 대략 340~560 % 성능을 보였다. 이는 PdPt/C 촉매가 고분자전해질 연료전지의 산화극 촉매로 적합함을 보여준다. 또한 산화극과 환원극에 동시에 적용했을 때에 산화극에 Pt/C를 적용한 MEA의 성능과 유사함을 보여준다. 이는 산화극, 환원극 모두 PdPt/C 촉매를 사용해도 산화극에 Pt/C 촉매를 사용한 것 만큼의 성능을 나타낼 수 있다는 것을 말해준다. 또한, 그림 4에서 나타낸 것과 같이 Pt와 Pd의 합금촉매를 이용하면 기존의 고분자전해질 연료전지의 Pt사용량의 5 at.% 정도만 가지고도 기존 고분자전해질 연료전지 성능의 50 %이상을 구현할 수 있다.

그림 4는 환원극 촉매는 모두 Pt/C를 사용하고 산화극 촉매로 PdPt/C, Pd/C, Pt/C를 각각 사용하여 제작한 MEA를 단위전지에 장착하여 평가한 결과이다. 산화극 촉매로 Pt/C 촉매를 적용한 MEA는 최대 전력밀도가 0.80 W/cm^2 의 성능을 보였고, 0.6 V 에서 900 mA/cm^2

의 전류밀도로 PtPd/C를 적용한 결과와 비교하면 조금 높은 성능이 나타났다. 반면에 순수한 Pd/C를 산화극 촉매로 사용한 MEA는 최대 전력밀도가 0.22 W/cm²의 성능을 보였고, 0.6 V에서 190 mA/cm²의 전류밀도를 나타내어 위의 두 가지 경우와 대조되는 매우 낮은 성능을 보였다. 이는 순수한 Pd/C는 고분자전해질 연료전지의 촉매로 그리 적합하지 않다는 보여주며, PdPt/C 촉매는 고분자전해질 연료전지의 산화극 촉매인 Pt/C의 대체 촉매로써 손색이 없음을 보여준다.

4. 결론

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 단위전지 성능테스트를 각각 비교하였다. 실험 결과 PdPt/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 고분자전해질 연료전지 전극에 사용되는 Pt량의 약 5 at. % 이하의 Pt량만을 포함한 PdPt/C (Pd:Pt atomic ration of around 19:1, 60 wt.%) 촉매가 고분자전해질 연료전지의 산화극 대체촉매로써 손색이 없음을 보여준다. 또한 환원극 촉매는 모두 Pt/C를 사용하고 산화극 촉매로 PdPt/C, Pd/C, Pt/C를 각각 사용하여 제작한 MEA의 단위전지 성능을 비교하였다. 결과로 순수한 Pd/C 촉매를 산화극 촉매로 사용한 MEA 성능은 산화극 촉매로 PdPt/C, 순수한 Pt/C를 사용한 MEA 성능보다 현저히 낮은 성능을 보였다. 반면에 PdPt/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.

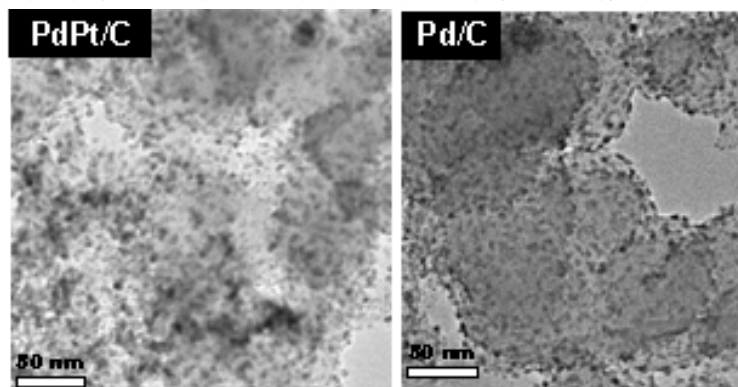


그림 1. PdPt/C와 Pd/C 촉매의 XRD 결과

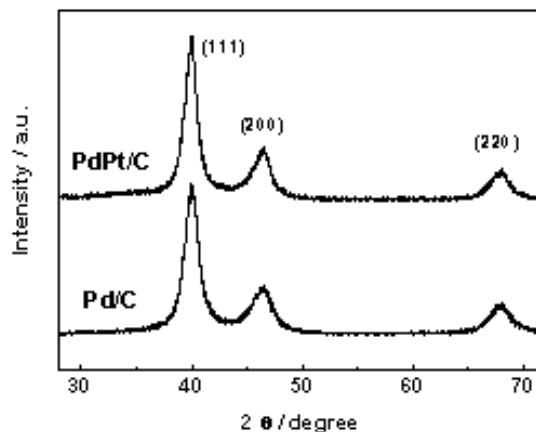


그림 2. PdPt/C와 Pd/C 촉매의 HR-TEM image.

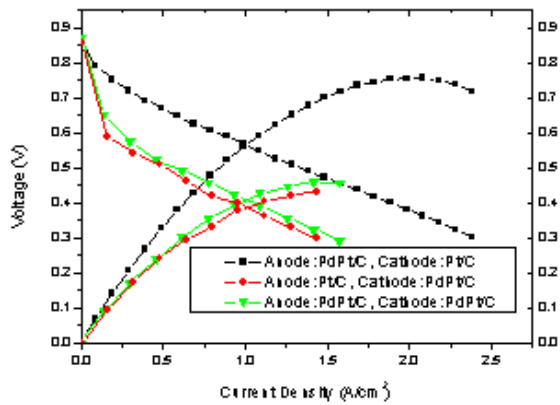


그림 3. PdPt/C 적용 단위전지 평가.

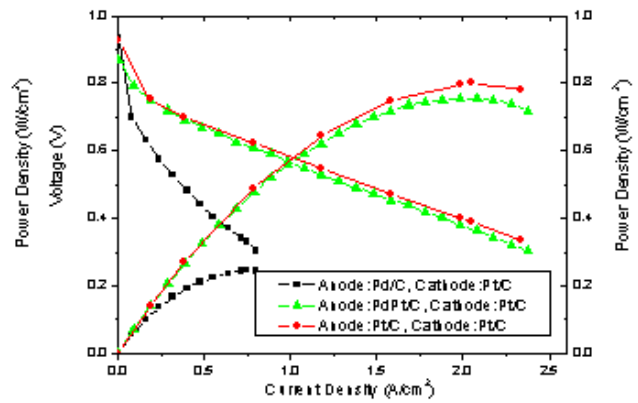


그림 4. 산화극 촉매변화 단위전지 평가.

5. 참고문헌

- [1] A.F. Gulla, M.S. Saha, R.J. Allen, S. Mukerjee, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) 366.
- [2] R. Benitez, J. Soler, L. Daza, J. Power Sources 151 (2005) 108.
- [3] M. Alvisi, G. Galtieri, L. Giorgi, R. Giorgi, E. Serra, M.A. Signore, Surface & Coatings Technology 200 (2005) 1325.
- [4] T. Matsumoto, Y. Nagashima, T. Yamazaki, J. Nakamura, Electrochem. Solid-State Lett. 9 (3) (2006) 160.
- [5] J.B. Joo, P. Kim, W. Kim, J. Kim, J. Yi, Catalysis Today 111 (2006) 171.
- [6] Z. Qi, M. C. Lefebvre, P. G. Pickup, J. Electroana. Chem. 459 (1998) 9.
- [7] H. Meng, P.K. Shen, Electrochemistry Communications 8 (2006) 588.
- [8] H. Zhong, H. Zhang, G. Liu, Y. Liang, J. Hu, B. Yi, Electrochemistry Communications 8 (2006) 707.
- [9] X.G. Yang, C.Y. Wang, Applied Physics Letters 86 (2005) 224104.
- [10] A. Bonakdarpour, J. Wenzel, D.A. Stevens, S. Sheng, T.L. Monchesky, R.Lobel, R.T. Atanasoski, A.K. Schmoeckel, G.D. Vernstorm, M.K. Debe, J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) 61.
- [11] L. Xiong, A. Manthiram, Electrochim. Acta 50 (2005) 2323.
- [12] J. Luo, P.N. Njoki, Y. Lin, L. Wang, C.J. Zhong, Electrochemistry Communications 8 (2006) 581.
- [13] G.N. Glavee, K.J. Klabunde, C.M. Sorensen, G.C. Hadjipanayis, Langmuir 9 (1993) 162.
- [14] J.-H. Choi, K.-W. Park, B.-K. Kwon, Y.-E. Sung, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) 973.
- [15] J.-H. Choi, Y.-M. Kim, J.-S. Lee, K.-Y. Cho, H.-Y. Jung, J.-K. Park, I.-S. Park, Y.-E. Sung, Solid State Ionics (2005) submitted for publication.
- [16] J.-H. Choi, K.-W. Park, I.-S. Park, W.-H. Nam, Y.-E. Sung, Electrochimica Acta 50 (2004) 788.
- [17] K.-W. Park, J.-H. Choi, S.-A. Lee, C. Pak, H. Chang, Y.-E. Sung, Journal of Catalysis 224 (2004) 237.