

PEMFC 연료전지의 산화전극 재료로써 전도성 고분자로 보호된 전이금속의 전기화학적 반응 및 안정화 연구

서민호, 최승목, 김형주, 임은자, 김원배*
광주과학기술원
(wbkim@gist.ac.kr*)

The study of electrochemical stability of anode catalyst fabricated with conducting polymer for polymer electrolyte fuel cell

Min Ho Seo, Seung Mok Choi, Hyung Ju Kim, Eun Ja Lim and Won Bae Kim*
Gwangju Institute of Science and Technology(GIST)
(wbkim@gist.ac.kr*)

서론

수십년간 수많은 세계 수많은 연구진들이 저온 (100°C 이하) 고분자 전해질 연료전지 (polymer electrolyte fuel cell) 내의 비백금 촉매를 개발하려 노력했음에도 불구하고 아직 까지 백금은 상용화를 위한 유일한 촉매로 남겨져 있다 (1). 백금을 사용해야만 했던 주요한 이유중 하나는 연료전지 작동상에서의 안정성 때문일 것이다(1,2). 고분자 전해질 연료전지는 기본적으로 수소를 연료로 사용하기 때문에 산성상에서 작동이 되며, 불행히도 백금 없이 이러한 강산성상태에서 대부분의 전이금속은 안정하지 않다. 그 중 팔라듐(Pd)은 열역학적으로 백금과 비슷한 거동을 보이지만 가격은 백금 대비 약 1/5 정도로 가격이 싸다. 그러나 연료전지 반응물과의 활성문제과 작동상에서 안정성 문제로 인하여 사용되어지지 못하였다. 최근의 연구결과로는 팔라듐을 철등과 같은 제 2종금속을 합금화함으로 인하여 환원전극으로 사용하기 위한 활성 연구결과가 활발히 보고(3)되고 있으며 그 결과는 백금과 비견된다고 보고되어지고 있다. 그러나 활성의 개선에도 불구하고 이러한 안정성 문제는 이종금속의 용해, 용출과 같은 불안정성 때문에 비백금 촉매의 상용화에 큰 걸림돌이 되고 있다. 따라서 이러한 전이금속 촉매의 안정성에 대한 연구는 연료전지 전극촉매연구에 대해서 필연적이라 할 수 있다. 1977년 MacDiamid와 Shirakawa, Heeger 등에 의해 처음으로 전도성 공액고분자를 발견(4)한 이래로 다양한 분야에 적용하는 연구가 진행되었는데, 최근 코발트에 열분해를 통해 제조되어진 코발트-폴리피롤이 고분자 전해질 연료전지의 환원전극으로서 장기간 테스트에서 안정성을 보여주었다(5). 본 연구는 공액고분자를 팔라듐(Pd)위에 고분자화(polymerization) 시켜 산성상 안정화 시킨 연구를 바탕으로(6) 전기화학적으로 제조되어진 전극을 전기화학적 가속화 시험 및 연료전지 단위전지셀을 제조하여 그에 대한 안정화 성능을 확인하였다.

이론

고분자 전해질 연료전지는 산화제와 환원제를 각각 산화전극 및 환원전극에서 접촉시켜 전기를 생성한다. 이러한 각 연료가 전극과 접촉시에 양단의 산화 환원 포텐셜 차이로 인한 구동력으로 전기화학적으로 반응하여 전자 및 양성자를 생성한다. 전자는 전극사이로 연결되어진 회로를 통해서 흐르게 되고 양성자는 전극과 접촉하고 있는 고체전해질을 따라 환원전극으로 이동한다. 이와 동시에 산소는 환원전극에서 전기화학적으로 환원되어 산화전극에서 발생한 전자와 양성자와 만나 물이 되는 반응이 진행된다. 연료로서 수소를

기반으로 사용하는 이러한 고분자 전해질 연료전지는 산성상 작동되어지며, 촉매로 사용되어지는 전이금속은 가혹한 환경에 노출된다. 전이금속의 pH에 따른 열역학적인 안정성을 M. pourbaix에 의해 제시되어진 포베이 도표 (pourbaix diagram)에서 니켈과 코발트와 같은 대부분의 전이금속은 산성상에서 이온화 되어진 상태가 안정함을 알 수 있다(2). 그 중 팔라듐은 수소반응과 산소반응성을 가지는데, 산성상에서는 낮은 전위에서 안정하지만 높은 전위(>0.897V vs. NHE)에서는 팔라듐이온(Pd^{2+})으로 안정하다(2). 반면 산화환원성을 가지는 폴리아닐린(polyaniline)과 폴리피롤(polypyrrole)과 같은 공액고분자는 오히려 산성상태에서 합성되어지는 것이 전기전도성을 높이는데 유리하다(7). 전도성 고분자의 합성은 화학적 혹은 전기화학적(electropolymerization)으로 제조가 되며, 전기화학적 고분자화를 통한 전도성고분자의 제조는 금속이온을 전위를 가해주어 환원시키는 금속과는 다르게 높은 전위에서 단분자를 산화시킴으로 인하여 얻을 수 있다(7). 폴리피롤(polypyrrole)은 많은 전하를 함유하고 있으며 이 전하를 내보냄으로써 팔라듐 이온을 산성상에서 환원시킨다(8). 또한, 수산화기와의 상호작용을 이용하며 금속의 부동태 형성을 도와 철과 같은 비귀금속류의 부식을 방지한다(9).

실험방법

전극제조 뿐만 아니라 성능 및 특성화 평가를 위해 전기화학적 방법을 이용하였으며 그에 따라 일반적인 3전극 시스템을 구성하여 실험하였다. Glassy carbon 혹은 탄소종이 (Carbon paper)을 작업 전극 (Working Electrode)으로, 백금봉(Pt wire)을 보조 전극 (Counter Electrode, CE)으로, Ag/AgCl (3M KCl)을 기준 전극(Reference Electrode, RE)으로 사용하였다. 팔라듐-폴리피롤(Pd-PPy) 전극은 0.07cm^2 면적을 가지는 glassy carbon과 5cm^2 탄소종이 전극위에 전기 화학적인 방법으로 제조되었다. 팔라듐은 0.5몰 황산에서 Ag/AgCl 기준전극 대비 -0.1V 를 가해주어 환원되었으며, 피롤 단분자(pyrrole)는 Ag/AgCl 기준전극 기준 0.4V 만큼의 전위를 가해주어 산화되어 고분자화되어 졌다. 이러한 과정은 원하는 담지량이 될 때까지 반복 제조되어졌다.

전기화학적 성능 및 특성화 평가는 각 촉매재료는 일정한 면적 위에 비교되었으며, 전기화학적 실험에 앞서 충분한 안정화를 거쳐 시행되었다. 본 실험에서 0.5몰의 황산 용액을 사용하여 저온 수용액상 전기화학적 특성 평가를 위해서 순환 전압전류법 시험을 실시하였다. 제조된 작업 전극을 일정한 주사속도 (Scan rate, 50mV/s)와 전위범위 (Potential Range, V)에서 행하였다. 사이클이 반복되어짐에 따라 전극의 활성면적(Electrochemical surface area, EAS)이 감소함을 도시함으로써 촉매의 전기화학적 가속화 시험을 수행하였다. 장비는 AMETEK사의 Solartron analytical 1400, 1400E를 사용하였다.

연료전지 단위셀의 성능평가를 위해 Fuel Cell Technology사 Fuel Cell Station으로 0.4V 정전위 시험을 통해 안정성을 측정하였으며 제조된 막 전극 접합체(MEA)의 Pd-PPy 산화전극은 전기화학적 방법으로 Carbon paper에 증착함으로써 제조 되었다. 환원전극은 일반적으로 알려진 상업적인 20wt% Pt/C (E-tek) 촉매를 5 wt% 나피온 용액과 함께 3차 증류수와 2-propanol 용액에 균일하게 분산된 잉크를 제조하여 Carbon paper위에 스프레이를 이용하여 분산시킨 후 제조된 산화전극과 나피온 필름과 함께 Hot pressing을 하여 제조하였다. 제조된 MEA의 안정성 평가는 70°C 에서 연료는 산화전극에 고순도 수소와 산소를 산화, 환원전극에 각각 50 sccm 의 속도로 흘려주었면서 2 atm 의 압력을 가해주어 수행되었다.

결과 및 분석

Fig 1.은 수소 산화반응에 대한 Pd과 Pd-PPy의 단위전지의 안정성 성능 평가를 도시하였다. Pd과 Pd-PPy의 활성감소의 차이는 두드러게 나타나는데 Pd의 급격한 활성감소는 산화종에 의해서 용해되어 지거나 산소에 의한 Pd의 산화에 의한 것으로 추측할 수 있다. Pd의 활성의 감소는 산화종 형태(PdO or $Pd-OH$)를 경유해서 용해되어지며 특히 Pd은 산소와 만나

급격히 산화막을 형성한다. Pt과 비교하여 전기화학적 가속화 평가에서는 Pd은 매우 급격하게 용해되는 것을 보여준다(8). 따라서 Pd의 연료전지 전극촉매로써의 사용에 한계를 가지고 있음을 알 수 있다. 하지만 PPy를 Pd 표면에 고분자화함으로 인해 연료전지의 안정성을 비교되어지게 향상이 되는 결과를 보여주었다. 이것은 PPy의 산화환원성 때문일 것이다.

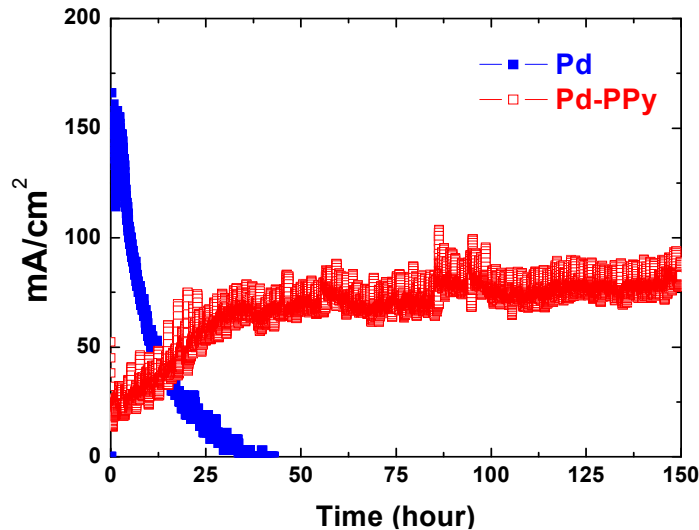


Fig. 1. 연료전지 단위셀의 장기간 안정성 시험

Fig 2. (a)는 Fig 2. (b)의 벌크형태와는 다르게 Pd 입자위에 polypyrrole이 전기화학적으로 고분자화 된 형태를 보여준다. Pd-PPy는 각기 3번의 반복된 전기화학증착과 전기화학 고분자화를 경유해서 제조되었으며 약 200nm이상의 Pd 입자주위에 PPy가 감싸져있는 형태를 보여준다. 하지만 PPy없이 환원되어진 Pd은 벌크에 가까운 형태를 보여주었다.

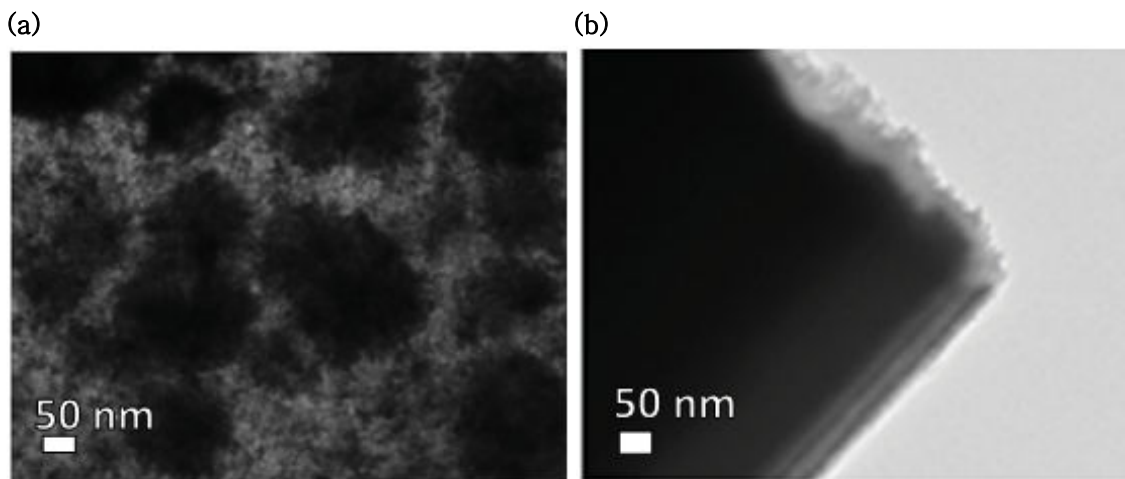


Fig. 2. 전기화학적으로 제조된 (a) Pd-PPy와 (b) Pd 전극 촉매의 TEM 사진

Fig 3.는 한번의 Pd의 전기화학증착과 폴리피롤의 고분자화를 통해 제조된 전극을 50mV/s scan rate로 순환전압전류곡선을 도시한 것이다. Pd-PPy의 전기화학적인 활성면적(EAS)은 $10.1 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{-metal}}$ 로써 일반적으로 잘 알려진 탄소 담지체에 담지된 백금 (Pt/C)과 비교해서 상대적으로 매우 낮은 값을 보여주는데 이것은 Fig 1. (a)에 보이는 것과 같이 매우 큰 입자 혹은 벌크 형태를 가지기 때문이다. 상업적으로 판매되어지고 있는 Pt/C의 경우 약 2~4 nm크기를 가지고 있으며 surface 면적의 차이 때문인 것으로 추측되어진다.

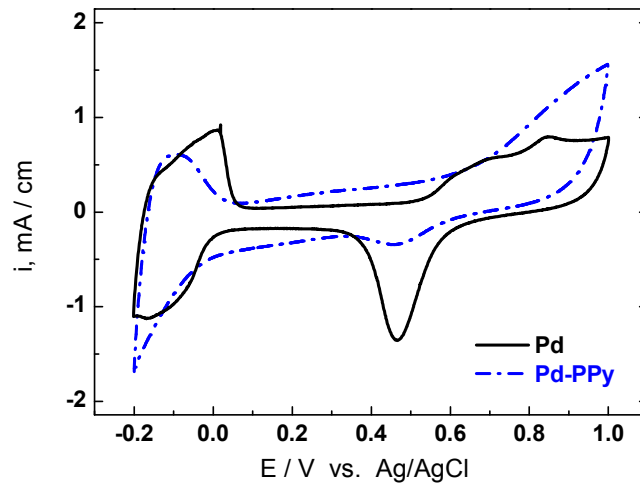


Fig. 3. 0.5M 황산용액에서 측정되어진 Pd과 Pd-PPy 촉매의 순환전압전류 곡선 (scan rate: 50mV/s)

4. 결론

전기화학적으로 제조된 Pd-PPy는 순수한 Pd에 비해서 산성상태에서의 안정성을 향상시켰으며 연료전지 단위셀 장기간 시험에서 또한 우수하였다. 그러나 전기화학적으로 제조된 한계로 인해서 상업적으로 알려진 Pt/C의 Pt의 크기에 비해 매우 큰 부피를 가짐으로 인해 낮은 전기화학적 활성 표면적을 가졌으며 그로 인해 매우 낮은 활성을 보여주었다. 그럼에도 불구하고 상기 결과가 활성면에서 Pt/C과 같이 아직까지 최적화 과정을 거치지 못했기 때문에 Pd-PPy의 안정성의 두드러진 개선의 결과는 비백금 촉매 개발의 새로운 접근 방법이 될 수 있을 것이다.

감사

본 연구는 한국 학술진흥재단의 기초과학연구사업 지원 사업단의 지원을 받아 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다 (KRF-2007-313-D00148).

참고문헌

1. W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells Fundamentals Technology and Applications* (John Wiley & Sons Ltd., London, 2003)
2. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (National Association of Corrosion Engineers, 1974)
3. J. L. Fernandez, D. A. Walsh, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 357 (2005).
4. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **16**, 578 (1977).
5. R. Bashyam, P. Zelenay, *Nature* **443**, 63 (2006).
6. M. H. Seo *et al.*, *Submitted* (2009).
7. S. Sadki, P. Schottland, N. Brodiec, G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.* **29**, 283 (2000).
8. V. W. L. Lim, E. T. Kang, K. G. Neoh, *Synth. Met.* **123**, 107 (2001).
9. N. V. Krstajic, B. N. Grgur, S. M. Jovanovic, M. V. Vojnovic, *Electrochim. Acta* **42**, 1685 (1997).