

고분자전해질 연료전지용 촉매 연구 동향

고분자전해질 연료전지의 주요 구성요소는 고분자전해질 막과 전극 (anode, cathode), 그리고 스택을 구성하기 위한 분리판 (separator) 으로 이루어져 있다. 특히 anode 와 cathode의 두 전극을 고분자전해질 막에 hot-pressing 방법으로 부착시킨 것을 고분자전해질 막-전극 접합체 (membrane-electrode assembly, MEA) 라고 하는데, 이러한 MEA의 구성과 성능이 고분자전해질 연료전지의 핵심이라고 할 수 있다. 연료전지 스택 (stack)은 전기화학반응이 일어나는 단위전지 (single cell) 를 수십, 수백개씩 적층함으로써 구성되는데, 단위전지나 스택은 구성요소간의 접촉저항을 줄이기 위하여 양쪽 끝판 (end plate)을 tie rod나 공기압으로 압착하게 되어 있다. 양쪽 끝판에는 반응기체의 출구 및 입구, 냉각수 순환구, electric power output을 위한 connection이 설치되어 있다. Fig. 1 는 이러한 Ballard의 고분자전해질 연료전지 스택 개념도를 나타낸 것이다. 실제 시스템은 이러한 스택 외에도 연료개질기, 공기압축기, 열 및 물 처리기, 전력변환기 등으로 이루어진다. 본 고에서는 전극 촉매의 개발 동향에 대해 소개한다.

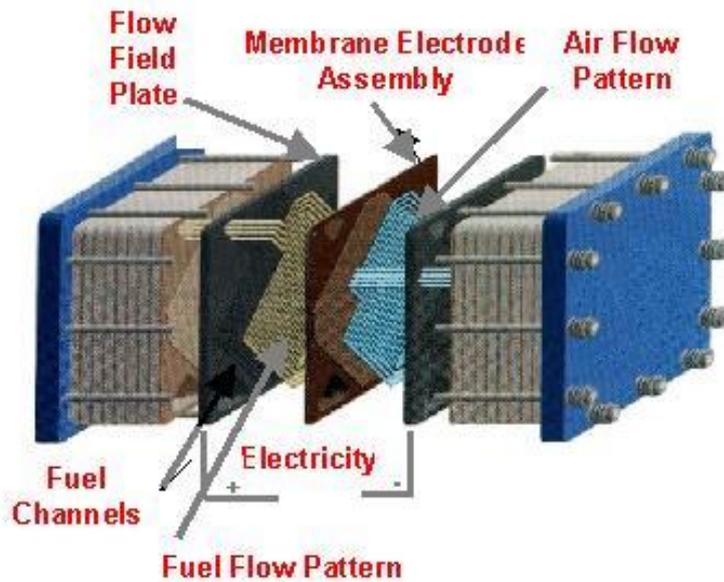


Fig. 1 A Schematic diagram of the Ballard PEMFC stack.

연료전지의 MEA 는 Figure 2 와 같이 얇은 전해질을 사이에 두고 전극이 넓게 퍼져 있는 구조로 제조된다. 특히, 전극은 Figure 3 과 같이 미세한 입자를 이용해 다공성 구조로 제조함으로써 전해질과 기체가 양쪽에서 침투해 들어와 넓은 면적에서 삼상 계면이 형성되도록 한다.

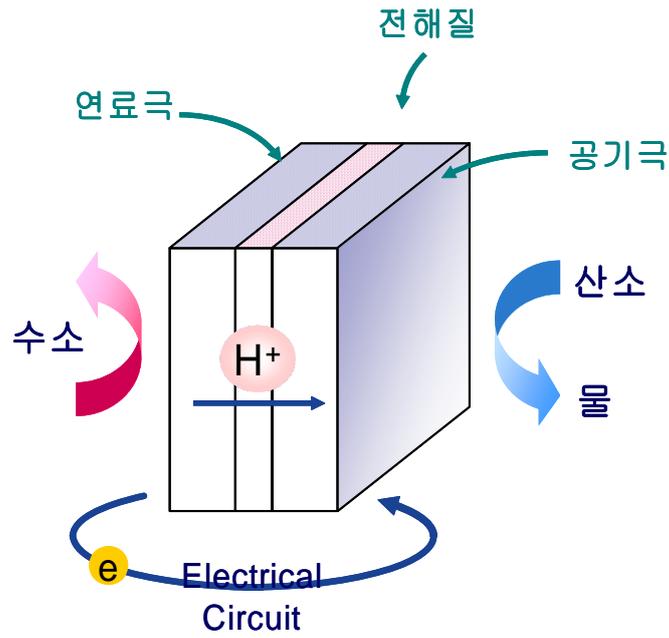


Figure 2. 연료전지의 기본 구조와 전극 반응

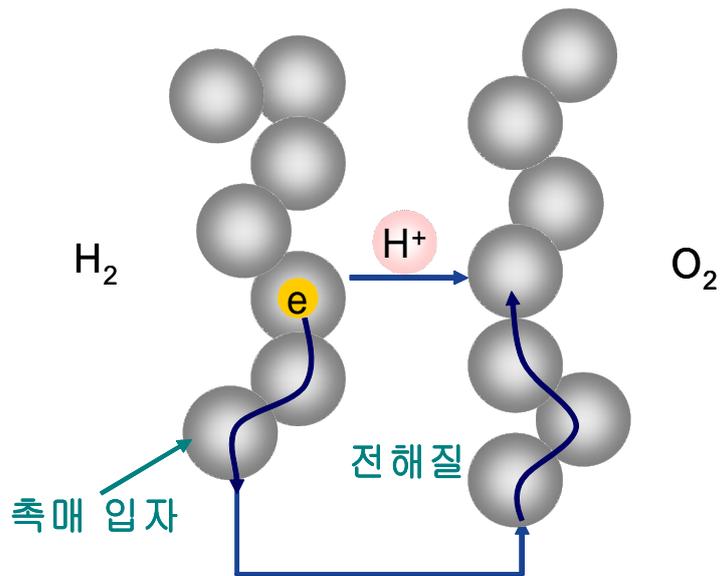


Figure 3. 다공성 전극 구조

고분자전해질 연료전지용 전극은 촉매층과 촉매층을 지지해 주는 지지체로 구성되어 있다. Fig. 4 은 전극의 구조를 나타낸 것이다. 지지체로는 다공성 탄소지 (carbon paper) 나 탄소천 (carbon cloth)이 널리 쓰인다. 지지체는 촉매층을 지지해 주는 역할 외에도 반응기체를 촉매층으로 확산시켜주는 기체확산층 (gas diffusion layer) 역할, 촉매층에서 발

생한 전류를 분리판으로 이동시켜 주는 집전체 (current collector) 역할, 생성된 물이 촉매층 밖으로 유출되게 하는 통로역할도 수행한다. 따라서 지지체는 수분에 의한 flooding 이 일어나지 않도록 polytetrafluoroethylene (PTFE; Teflon) 등으로 발수처리 (hydrophobic coating) 해야 하고 반응기체가 잘 통과하도록 50-90 %의 기공율을 가져야 한다. 또한 그위에 입혀진 촉매층이 전해질 막과 잘 접촉되어 접촉저항이 최소화되도록 평탄하여야 하며 발생한 전류를 잘 집전하도록 전기전도도가 높아야 한다. 탄소지나 탄소 천을 공급하는 대표적인 회사로는 Toray가 있는데 예를 들면 Toray TGP-H-60 탄소지의 물성은 두께가 0.17 mm, 밀도가 0.49 g/cm³, 기공율이 73 %, 비저항이 0.07 Ωcm 이다.

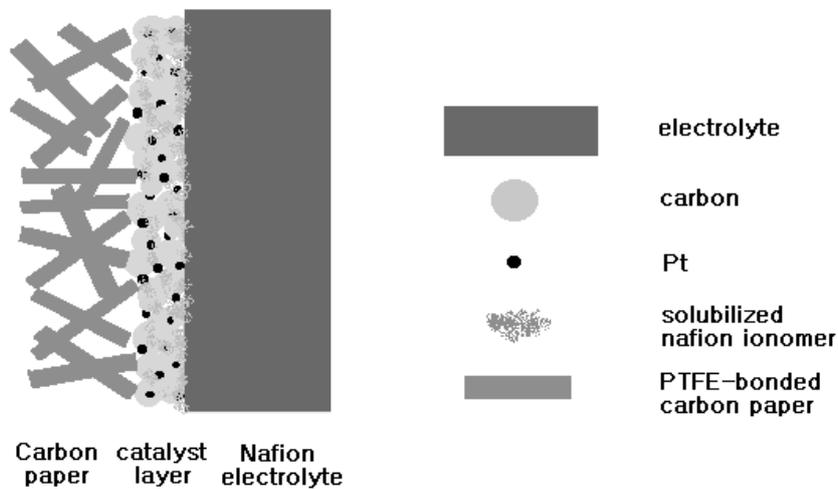


Fig. 4 A schematic structure of PEMFC electrodes.

고분자전해질 연료전지용 촉매물질로는 수소의 산화 및 산소의 환원반응에 적합한 Pt 를 주로 사용한다. Pt 는 촉매의 유효표면적을 크게 늘리기 위하여 2-5 nm 크기의 Pt 입자를 Vulcan XC-72R 과 같은 미세한 탄소입자 표면에 입힌 supported Pt/C 촉매의 형태로 사용된다 [1]. 높은 전기화학적 반응활성을 갖는 전극을 얻기 위해서는 Pt/C의 전기적 연속성, 얇은 수막(thin layer of water)이 형성된 전극기공 내로의 산소의 원활한 이동, 그리고 H⁺이온의 Pt 촉매로의 원활한 이동 등을 만족시키는 제조법을 선택하여야 한다. 이때 촉매층의 두께는 되도록 얇고 균일해야 접촉저항 및 물질전달 저항을 최소화할 수 있다.

특히, 기체인 산소, 이온인 H⁺, 금속촉매의 전자 등의 세 물질이 만나는 반응지점이 존재하여야 하기 때문에 기체, 액체, 금속촉매 간의 삼상계면이 폭넓게 형성되어야 한다.

한편 수소의 산화반응이 산소의 환원반응보다 훨씬 빠르기 때문에 anode에서의 촉매양을 cathode보다 적게 사용한다. 또한 cathode에는 Pt를 단독으로 사용하지만 수소 외에 CO가 함유되어 있는 개질기 가스를 연료로 사용하는 anode 쪽에는 CO에 의한 Pt의 피독현상을 방지하기 위하여 Pt-Ru [2-4], Pt-Sn [5], Pt-Pd [6] 와 같은 합금촉매를 사용하거나, Pb, Ru, Bi, Sn, Mo와 같은 금속물질을 Pt 상에 전기증착시켜 사용하기도 한다 [7]. 이와 같은 Pt/C 또는 Pt-Ru/C와 같은 촉매는 실험실에서 제조도 가능하지만 Johnson Matthey, E-Tek 등에서 상업적으로 판매하고 있다.

Table 1. Characteristics of the various proton exchange membranes.

Membranes	Equivalent Weight (g/mol SO ₃)	Thickness, dry (μm)	Water Content (%)	Conductivity (S/cm)
XUS	800	125	54	0.114
Aciplex-S	1000	120	43	0.108
Nafion-115	1100	100	34	0.059
Gore-Select	1100	20	32	0.53

상술한 바와 같이 고분자 전해질 연료전지의 촉매로는 탄소에 담지한 백금이나 백금-루테늄 합금이 주로 사용되고 있다. 현재 판매되고 있는 촉매의 입자 크기는 2~4 nm, 탄소입자의 크기는 20~100 nm 정도이다. 촉매 입자의 크기가 작을수록 표면적이 넓어져 활성이 높아지나, agglomeration 때문에 촉매 입자 크기를 줄이는 데 한계가 있다. 탄소 입자의 경우, 크기가 작아지면 분산도가 높아져 촉매 활성이 높아지나 너무 작으면 미세 기공에 촉매가 파묻혀 반응에 참여하지 못하므로 적절한 크기로 조절하는 기술이 필요하다.

연료극의 경우 CO에 대한 내피독성이 우수한 촉매 개발을 위한 연구가 활발히 진행되어 PtSn, PtRh, PtRu, PtBi, PtCu 등에 대한 결과가 보고되고 있으나, PtRu가 가장 우수한 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.

현재 Vulcan XC 72, Shawinigan Acetylene Black, Black Pearl 2000 등의 탄소 담지체가 상용화되어 있으며 E-Tek, Johnson-Matthey, Tanaka 등에서 10~60 wt%Pt/C 또는 PtRu/C를 판매하고 있으며, 비담지 촉매도 시판되고 있다. 국내에서의 연구는 주로 촉매 입자의 분산화 증가에 집중하여 직접메탄올 연료전지용 촉매의 입자크기를 2 nm 이하로 제조하는 기술을 개발한 바 있으며, 에어로졸 기법을 활용한 resorcinol-formaldehyde를 이용해 백금-루테늄-탄소 복합 고분산 에어로젤 촉매를 개발하였다.

참고문헌

1. I. D. Raistrick, in "Proceedings of the Symposium on Diaphragms, Separators, and Ion Exchange Membranes", The Electrochemical Society, 1986.
2. S. Swathirajan and Y. M. Mikhail, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1321 (1991).
3. A. Hamnett and B. J. Kennedy, *Electrochim. Acta*, **33**, 1613 (1988).
4. J. B. Goodenough, A. Hamnett, B. J. Kennedy, R. Manoharahn, and S. A. Weeks, *J. Electroanal. Chem.*, **240**, 133 (1988).
5. A. Aramata, I. Toyoshima, M. Enyo, *Electrochim. Acta*, **37**, 1317 (1992).
6. F. Kadirgan, B. Beden, J.-M. Leger, and C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, **142**, 171 (1982).
7. M. Shibata and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **229**, 385 (1987).