

Cr를 이용한 DMFC용 귀금속 산화극 대체촉매의 개발

최재식, 하흥용*, 오인환*, 이호인
 서울대학교, *한국화학기술연구원

Development of Alternative Noble Metal Anode Catalyst for DMFC Using Cr

Jae-Sik Choi, Heung-Young Ha*, In-Whan Oh*, Ho-In Lee
 Seoul National University, *Korea Institute of Science and Technology

서론

직접메탄올 연료전지(DMFC)는 유망한 대체에너지원으로 알려져 있으나[1], 소형화가 가능한 연료로서 액상의 메탄올을 사용한다는 여러가지 장점[2-3]에도 불구하고 높은 제조원가가 상용화의 큰 걸림돌이다. 이는 고가의 고체 전해질막과 귀금속 촉매의 사용에서 연유하는데, 귀금속의 사용량을 줄이면서도 메탄올의 전기적 산화반응에 대한 높은 활성과 CO에 대한 내피독성을 갖는 촉매의 개발은 DMFC 상용화에 필요한 핵심기술이라 하겠다[4]. 촉매의 활성과 CO에 의한 피독 측면에서 보았을 때, 일반적으로 Pt-Ru/C는 가장 뛰어난 촉매로 알려져 있는데[5], 그것은 Ru가 메탄올의 산화과정에서 생성되는 중간체인 CO를 완전산화시키는데 필요한 산소의 제공원으로 작용하는 한편, Pt와 합금을 형성하여 전자밀도를 낮추어줌으로써 CO로의 back-bonding을 줄여주는 역할을 하는 전자적 효과 때문이다[6-7]. 현재 이러한 역할을 대신할 수 있는 다성분계의 합금전극촉매에 대한 연구도 활발하게 이루어지고 있다[8].

본 연구에서는 직접메탄올 연료전지의 성능 향상을 위한 저가의 고성능 담지촉매 개발을 목표로, 백금을 기반으로 하되 귀금속인 Ru 성분은 전이금속인 Cr로 대체한 2원촉매의 활성을 높이기 위한 연구를 수행하였다. 이를 위하여 다양한 방법으로 촉매를 제조하여 메탄올의 전기적 산화반응에 대한 활성을 비교평가하였다. 추가적으로, 담체로 주로 사용되는 카본을 전도성 고분자로 대체하는 연구도 수행하였다.

실험

Vulcan XC-72R(Cabot)를 담체로 사용하여 활성성분 금속의 전구체 수용액을 함침법으로 담지한 뒤, 110 °C에서 건조한 후 파쇄하여 환원분위기에서 열처리하여 제조한 촉매를 활성평가의 비교대상으로 삼았다. Pt는 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Acros), Ru는 $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (Aldrich), 그리고 Cr는 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Hanawa, EP)를 각각 전구체로 사용하였다.

작업전극은 Gamry Instruments사의 Graphite Rod(935-00003, 12")를 사용하여 일정량의 촉매(10 mg/cm^2)를 전극 위에 올린 후 Nafion 용액으로 도포, 건조시켜 제조하였다. 탄소전극 주위는 Teflon tube를 씌워 전해질과 차단하였다. 기준전극으로는 saturated calomel electrode(Princeton Applied Research, K0077)를 이용하여 이를 normal hydrogen electrode(NHE) 전극에 대한 voltage로 전환하였고, 측정된 전류값은 전극의 단위면적당 전류밀도로 환산하였다. 상대전극으로는 백금망(Princeton Applied Research, 219810)을, 전해질용액으로는 0.5 M 황산 수용액을 사용하였다. 반응물인 메탄올의 농도를 1 M로 고정하였으며, 반응기에 전해질과 반응물 혼합용액 500 ml를 넣고 30 분간 질소 bubbling으로 용존산소를 제거하였고, 이러한 조건하에서 potentiostat(Princeton Applied Research, Versastat II)을 이용하여 cyclic voltammogram(CV)을 얻어 각 촉매의 메탄올 산화반응 활성을 측정하였다. Scanning rate는 5 mV/sec로 하였고, 이 때의 메탄올 산화반응 온도는 항온조와

circulating water bath를 이용하여 40 °C를 유지하였으며, 각 촉매의 onset voltage 및 최대 전류밀도를 구하는 방법으로 촉매 성능을 비교하였다.

자체 제조한 전도성 고분자의 단량체로는 aniline(Aldrich, ACS)과 pyrrole(Aldrich, 98%)을 사용하였으며, 0.5 M 농도의 황산수용액과 KI, K₂MnO₄ 및 K₂Cr₂O₇ 등의 개시제를 이용하여 단량체를 중합, 고분자를 합성하였고 이를 세척하여 사용하였다.

결과 및 토론

기존의 Pt-Ru/C 촉매 중 귀금속 성분인 Ru를 대체할 전이금속으로 이미 Cr를 제시하였으며, 이러한 2원촉매가 메탄올의 전기적 산화반응에 대한 충분한 활성을 갖도록 하기 위한 기초연구로써 Pt/C와 Cr/C의 물리적 혼합물을 제조, CV를 측정하였다. 그 결과 70 mA/cm²의 최대 전류밀도를 보였으며 이는 기존의 Pt-Ru/C 촉매의 120 mA/cm²보다는 물론, 새로이 제시한 Pt-Cr/C 촉매보다 활성이 저하된 결과이다. 그리고 메탄올의 중간생성물인 CO에 대한 촉매의 내피독성 평가를 위하여 CV를 20회 반복수행한 후 21번째 CV를 비교하였다. Pt-Cr/C 촉매의 경우 일정한 활성을 유지하였으나 물리적 혼합물의 경우 활성을 전혀 나타내지 않았다. 이러한 결과를 바탕으로, 열처리를 통한 환원과정을 거쳐 Pt-Cr/C 촉매를 제조하였다. 제시한 Pt-Cr/C 촉매의 메탄올 산화반응에 대한 활성을 최적화하기 위하여 Pt:Cr 성분비를 변화시키면서 500 °C 환원분위기에서 촉매를 제조한 뒤 CV결과를 비교하였다. 10:14, 10:10, 10:7, 10:4 등의 성분비를 갖는 촉매중, Pt:Cr의 몰비가 1:1인 경우가 100 mA/cm²의 최대 전류밀도를 보임으로써 가장 우수한 성능을 나타내었다. 이로부터 Pt-Cr/C 촉매의 성분비를 1:1로 결정하였다.

제조한 촉매의 금속성분이 작은 입자로 잘 분산되어야 고가의 Pt 사용량을 절감할 수 있다고 판단하여 금속 입자크기를 줄일 수 있는 촉매제조 방법을 시도하였다. 금속의 전구체와 휘발성 용매를 이용한 초음파법으로 촉매를 제조한 경우에는 메탄올 산화반응에 대한 활성을 보이지 않았다. Scherrer식을 이용하여 XRD 분석 결과에 따른 입자크기를 분석하였을 때, Pt의 입자크기가 60 nm 정도로 기존의 함침법에 의하여 제조한 촉매의 금속 입자크기와 큰 차이를 보이지 않았다. 반면 BET 표면적과 세공 크기분포를 측정한 결과, 50 m²/g의 값을 보였으며 함침과정을 거치기 전 탄소 담체의 표면적과 비교하였을 때에 비하여 크게 감소하였으며 미세세공 또한 줄어든 것을 확인하였고, 이를 Fig. 1에 나타내었다.

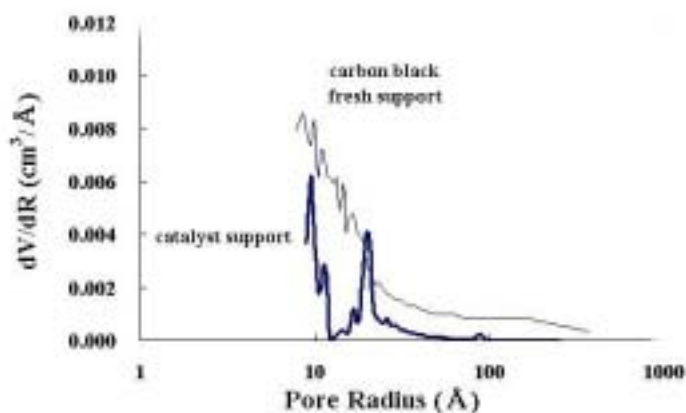


Fig. 1 Pore size distributions of carbon black fresh support and catalyst support.

이에 추가적으로 담지 미세입자 촉매를 제조하기 위하여 Pt와 Cr의 전구체와 함께 Al 전구체를 도입하여 촉매를 제조한 뒤 고온에서 환원시켜 20 wt% NaOH 수용액으로 Al 성분을 leaching out하였다. 이 과정에서 환원처리하는 온도를 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C 등으로 변화하였으며, 이렇게 제조한 촉매의 CV 활성을 비교하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 500 °C에서 환원한 촉매 전구체를 이용하여 제조한 촉매의 경우 가장 우수한 활성을 보였다. XRD 분석을 통한 입자크기를 비교한 결과, 500 °C에서 전처리하여 제조한 촉매의 Pt 입자가 50.7 nm로

Table 1. Effect of Reduction Temperature of Catalyst Precursor on the Activity for Pt-Cr-Al/C Catalyst

Reduction Temp. (°C)	Max. Current Density (mA/cm ²)
450	95
500	105
550	85
600	60

Table 2. Effect of Equivalence of Reducing Agent to the Metals of Catalyst Precursor on the Activity for Pt-Cr-Al/C Catalyst

Equivalence (equi.)	Max. Current Density (mA/cm ²)
2.5	100
5	110
7.5	72
10	25

반면 메탄올의 전기적 산화반응에 대한 활성은 110 mA/cm²의 최대 전류밀도를 보임으로써, 고가의 Pt-Ru/C 촉매의 120 mA/cm²에 비하여 크게 뒤지지 않는 결과를 보였다.

추가적으로 기존의 상용 담체인 카본 담체를 대체할 수 있는 전도성 고분자를 자체 제조하였다. Aniline과 pyrrole 모두 황산 수용액만을 이용하였을 경우에는 전혀 고분자가 합성되지 않았으며, KI 또는 K₂MnO₄를 개시제로 사용하였을 경우에도 중합이 이루어지지 않았다. 그러나 K₂CrO₇을 사용하였을 때에는 쉽게 고분자를 합성할 수 있었다. 자체 합성한 고분자를 담체로 사용하여 제조한 촉매에 대한 금속성분의 무게비는 40 wt%가 되도록 하였다. 제조한 촉매의 CV 활성평가 결과, 20 mA/cm²의 최대 전류밀도를 보여 카본을 담체로 하여 제조한 담지촉매에 비하여 활성이 현저히 떨어졌다. 이와같은 원인을 파악하기 위하여 촉매제조 단계에서 세척을 거친 후 남아 있을 수 있는 K 성분의 잔유물을 AAS(atomic absorption spectrometry)를 통하여 측정하였다. 그 결과 촉매 1g에 대하여 남아 있는 K 성분은 4mg이었으며, 이는 촉매 활성성분인 금속에 대하여 1%에 해당한다. 이러한 잔유물이 촉매의 활성을 저하시키는 원인으로 작용하였을 것으로 판단되며, 이에 대한 추가적인 연구를 계속 수행 중이다.

가장 작았으며, 화학흡착을 통한 분산도 측정 결과, 기존의 함침법으로 제조한 촉매의 분산도인 8%보다 5%p 증가한 13%를 보임으로써 입자크기 분석과 일치하는 경향을 보였다.

이러한 수소분위기에서의 고온 열처리를 통한 환원과정 중에 발생할 수 있는 담체의 변형을 막기 위하여, 제조한 Pt-Cr-Al/C 촉매 전구체에 NaBH₄를 사용한 화학적 환원방법을 적용하여 촉매를 제조하였다. 이 때, 사용한 환원제의 양을 각각 달리하여 촉매를 제조하였으며, 이를 다시 20 wt% NaOH 수용액으로 Al 성분을 제거한 뒤 메탄올의 산화반응 활성을 비교하여 Table 2에 나타내었다. 촉매 전구체에 포함된 금속에 대하여 5당량에 해당하는 NaBH₄를 사용한 경우, 최대 전류밀도가 110 mA/cm²으로써 가장 우수한 성능을 보였다. 또, 촉매의 BET 표면적을 측정된 결과, fresh한 카본 담체와 유사한 230m²/g의 비표면적을 얻었다. 이는 열적 환원과정을 거친 촉매의 BET 표면적인 160m²/g과 비교하여 볼 때에, 담체의 변형이 거의 일어나지 않았음을 시사한다.

이와같은 결과를 놓고 볼 때에, 비교대상으로 삼은 Pt-Ru/C 촉매의 귀금속 조촉매인 Ru를 저가의 전이금속인 Cr로 대체하여 제조원가를 절감한

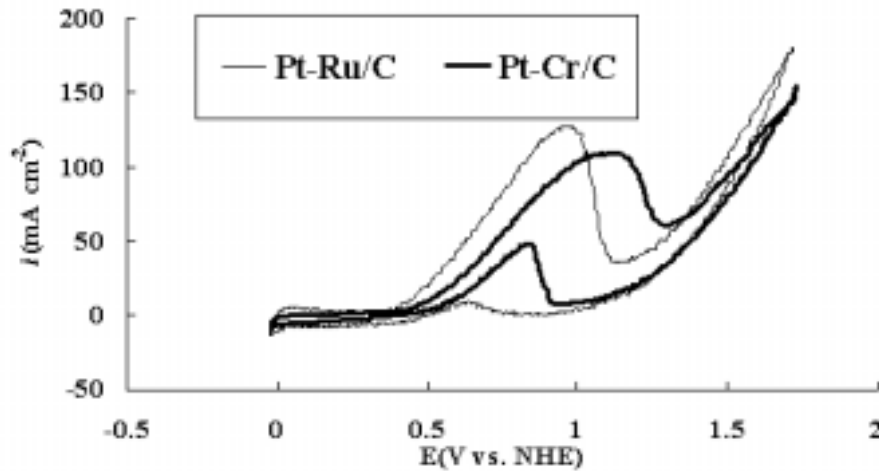


Fig. 2. Cyclic voltammograms of Pt-Ru/C and chemically reduced Pt-Cr/C catalysts.

결론

1. Pt/C와 Cr/C가 물리적으로 혼합된 경우 촉매의 활성과 내피독성이 떨어졌다.
2. Pt-Cr/C 이원촉매에서 Pt와 Cr의 성분비가 1:1인 경우, 메탄올의 전기적 산화반응 활성이 가장 우수하였다.
3. 미세입자 담지촉매는 활성의 증대를 보였다.
4. 금속 담지촉매의 환원과정중 열처리는 촉매의 활성을 감소시켰다.
5. 카본 담체를 대체하기 위하여 제조한 전도성 고분자는 촉매의 활성을 저하시켰으며, 이는 개시제의 잔유물이 원인으로 생각되었다.

감사

본 연구는 한국과학기술연구원을 통하여 기초기술연구회로부터 지원받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. Shin, Y. J., Moon, H.-D., Lim, T.-H. and Lee, H.-I. : Stud. Surf. Sci. Catal., 130A, 431(2000).
2. Srinivasan, S. and Ticianelli, E. A. : J. Power Sources, 22, 359(1988).
3. Lemons, R. A. : J. Power Sources, 29, 251(1990).
4. Ticianelli, E. A., Derouin, C. R. and Srinivasan, S. : J. Electroanal. Chem., 251, 271(1988).
5. Parsons, R. and VanderNoot, T. : J. Electroanal. Chem., 257, 257(1988).
6. Marcovic, N., Gasteiger, H. A., Ross, P. N., Jiang, X., Villegas, I., and Weaver, M. J. : Electrochim. Acta, 141, 91(1995).
7. Watanabe, M. and Motto, S. : J. Electroanal. Chem., 60, 267(1075).
8. Jusys, Z., Schmidt, T. J., Dubau, L., Lasch, K., Jorissen, L., Garche, J., and Behm, R. J. : J. Power Sources, 105, 297(2002).