

산화보조제 첨가에 의한 DMFC연료전지의 산화전극에서의 전기화학적 반응 연구

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

The Study of electrochemical reaction by adding oxidizing agent for anode catalysts of Direct methanol fuel cells.

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

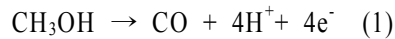
서론

연료전지는 화학반응의 에너지를 전기에너지로 전환시키는 고효율 전기화학 시스템(Electrochemical system)이다. 여타의 전기 에너지 공급원에 비해 연료전지가 갖고 있는 우월한 이점은 효율이 높고 환경 친화적이라는 점이다. 연료전지는 전기적 동력공급원으로서의 수용성이 증가하고 있으나 다수의 용도에서의 연료전지의 폭넓은 사용을 방해하는 기술적인 난점들이 존재한다. 특히 직접 주입하는 액체 연료의 경우 전기화학적 산화과정에서 일산화탄소 및 탄소계의 중간생성물(Carbonaceous Intermediates)들을 생성하기 때문에 연료전지의 내구성 문제에 중요한 기술적인 문제를 가지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 기존의 기술은 내피독 특성이 강한 촉매개발에 그 초점이 맞추어져 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 PtRu/C 촉매의 경우, 좋은 성능을 보여주고 있지만, 일산화탄소를 효과적으로 제거하는데 많은 한계를 가지고 있고 부가의 고가 촉매를 사용해야 하는 문제가 있다. 일반적인 연료전지의 경우 강한 산성상태 (pH 2이하)에서 작동을 하기 때문에 적절한 산화보조제를 찾기가 쉽지가 않다. 특히 저온형 연료전지의 경우 촉매에 강하게 흡착된 일산화탄소를 산화시키는 것은 더욱 어렵다.[1] 본 연구에서 폴리옥소메탈레이트(Polyoxometalate; POM)의 경우는 강한 산성 상태에서도 그 구조를 잃지 않고 안정한 상태로 존재하면서 강력한 산화 환원성을 가지고 있기 때문에 연료전지 내에서 적절한 산화보조제로써의 역할을 할 수 있다.[2][3]

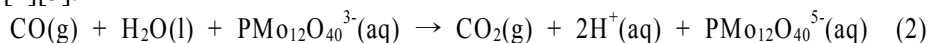
이론

연료전지는 연료 및 산화제를 각각 연료 산화전극 및 산소등 산화제의 환원전극에서 접촉시켜 전기를 생산한다. 연료가 산화전극과 접촉 시 전기화학적으로 산화되어 전자 및 양성자와 일산화탄소, 이산화탄소등의 산화탄소류를 생성한다. 전자는 전극사이에 연결된 전기회로를 통해서 이동하고 양성자는 산화전극과 환원전극과 접촉하고 있는 전해질을 통과한다. 이와 동시에 산소등 산화제는 환원전극에서 전기화학적으로 환원되어 산화전극에서 발생한 전자와 양성자를 소비한다. 연료로서 수소를 사용하는 연료전지는 간편하고 청정하며 효율적이지만, 극도의 인화성 및 수소의 저장 및 수송에 필요한 고압탱크는 수소동력 연료전지를 목적에 맞게 사용하는데 한계를 가지고 있다. 하지만 함 산소 탄화수소(Oxygenate hydrocarbon)류 연료와 같은 액체연료는 수소보다 에너지 밀도가 높고 액체의 저장, 취급 및 수송이 기체보다는 간편

하다. 따라서 알코올과 메탄올 같은 함 산소 탄화수소(Oxygenate hydrocarbon)류를 직접 산화시키는 방법과 개질하여 수소를 얻는 방법 등이 연구자들에 의해 연료전지용으로 제안되어 왔다. 연료가 연료전지에 직접공급 된다는 점에서 직접 공급 연료전지가 일반적으로 간편하다. 하지만 함 산소 탄화수소류 연료는 직접 공급하였을 경우 촉매가 연료를 완전히 산화시키는 것은 힘들기 때문에 연료전지 구동 중에 식 (1)과 같이 일산화탄소 및 탄소계의 중간 생성물들을 생성되게 된다.



이러한 중간생성물(주로 일산화탄소)은 그 양이 소량이라 할지라도 저온형 연료전지에 사용되는 백금촉매에 강하게 흡착하여(피독) 그 활성을 상실하게 하는 역할을 한다. 기존의 기술에서는 일산화탄소가 단순히 제거되어야만 할 피독 (Poisoning) 물질이었지만, 본 연구에서는 산화전극 내에서 함 산소 탄화수소(Oxygenated hydrocarbon)류의 원활한 전기화학적 산화반응을 위해 적절한 산화보조제의 역할을 수행한다. 산화보조제로써 폴리옥소메탈레이트(POM)를 사용하며 기본적으로 POM은 수용액상이나 유기매체 용액상에서 헤테로폴리산(Heteropolyanion)을 포함하는 화합물로 정의할 수 있다. 이러한 음이온들은 몰리브덴(Mo), 바나듐(V), 텅스텐(W) 등과 같은 전이금속과 산소원자를 포함하고 있으며, 각각의 구조에 따라 Keggin, Lindqvist, Dawson anion과 같이 여러 명칭으로 분류가 되며 각기 다른 고유의 특징을 가지고 있다.[2] 이 여러 구조의 음이온들은 pH와 전위에 따라 다양한 전기화학적 거동을 나타낸다.[3] 일산화탄소의 경우는 연료전지에 사용되어지는 촉매에 강력한 결합을 하기 때문에 활성점을 감소시켜 촉매의 활성을 떨어뜨리는 결과는 나타내기 때문에 전체적인 연료전지 효율을 감소시킨다. 따라서 식 (2)과 같은 반응으로 인해 POM이 일산화탄소를 산화시키면서 동시에 귀금속 촉매의 내피독 특성을 향상시킬 뿐만 아니라 결과적으로 수소 기체를 생성하여 연료로써도 활용할 수 있다[4][5].



실험방법

산화보조제 첨가에 따른 전기화학적 성능 및 특성화 평가를 위해 일반적인 3전극 시스템을 구성하여 실험하였다. Glassy carbon을 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. 각 촉매재료는 0.07cm²의 일정한 면적 위에 적용되었으며, 전기화학적 실험에 앞서 충분한 안정화를 거쳐 시행되었다. 본 실험에서 2몰의 메탄올 용액에 H₃PMo₁₂O₄₀ (Phosphomolybdic Acid hydrate)을 첨가하고 저온 수용액상 전기화학적 특성 평가를 위해서 순환 전압전류법 시험을 실시하였다. 제조된 촉매잉크를 일정한 면적의 작업 전극에 담지한 후 일정한 주사속도 (Scan rate, 50mV s⁻¹)와 전위범위 (Potential Range, V)에서 행하였다. E-Tek사의 40 wt.% Pt/C과 PtRu/C촉매에 0.5M H₂SO₄과 2M CH₃OH을 섞은 용액과 여기에 0.001M H₃PMo₁₂O₄₀을 첨가한 용액을 각각 순환 전압전류법으로 실험하였다. 장비는 Eco Chemie사의 AUTOLAB model PGSTAT30과 AMETEK.사의 Solartron analytical 1400, 1400E을 사용하였다.

연료전지 단위셀의 성능평가를 위해 Fuel Cell Technology사이 Fuel Cell Station으로 전압전류 곡선(I-V Curve)을 측정하였으며 MEA는 NANO BEST Cop.에서 판매되는 상용 5cm² DMFC용 MEA를 이용하여 측정하였다. 1몰의 메탄올 용액을 10시간동안 흘려주면서 0.3V 전위에서 단위셀이 작동되도록하여 촉매를 활성화시키고 충분히 안정화된 상태에서 실험을 실시하였다. 연료는 산화전극에 1몰의 메탄올 용액 0.63 (ml/min)의 속도로 흘려주었으며, 환원전극에 Air 100 sccm을 흘려주면서 2 atm의 압력을 가해주었다. 같은 방법으로 5×10⁻⁵몰 POM을 첨가한 용액으로 같은 방법으로 전압전류 곡선을 구했다.

결과 및 분석

Fig 1. (a)는 Pt/C (E-Tek) 촉매를 50mV s⁻¹의 주사속도로, (b)은 PtRu/C (E-Tek) 촉매를 일정한 50 mV s⁻¹의 주사속도로 시험한 결과이다. 각각 30cycles동안 순환전류실험을 하였다. Fig 1. (a)와 (b)의 검은색 점선(1)은 메탄올 용액의 순환전압전류 곡선이며 빨간색의 실선(2)은 POM을 첨가한 순환 전압전류곡선이다.

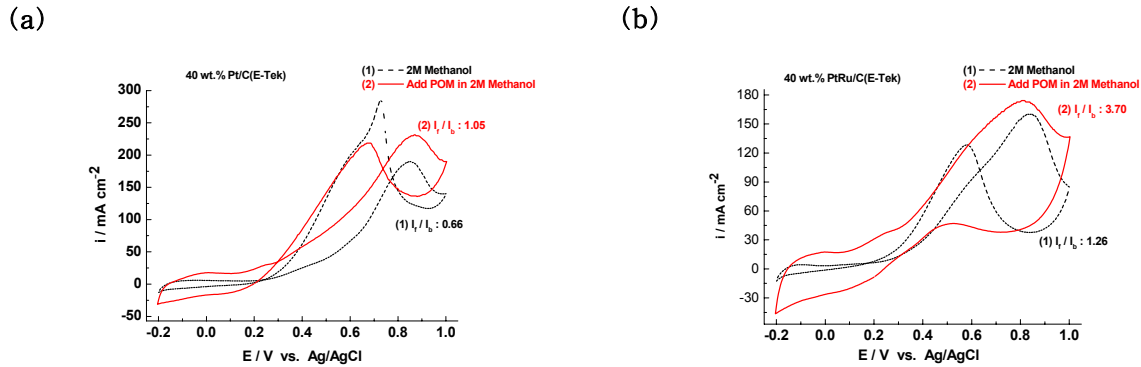


Fig. 1. (a) Pt/C(E-Tek), (b) PtRu/C(E-Tek) 촉매 하에 메탄올용액에서 POM을 첨가전후의 CV곡선이다. (그림내의 값은 각 연료에 해당하는 i_f/i_b 값이다)

Fig 1. (a)와 (b)에서의 메탄올 용액(1)에서 볼 수 있듯이 순환 전압전류 곡선에서 역방향으로 전위가 주사될 때 전류밀도 값이 0보다 큰 특징적인 피크를 나타냄을 확인 할 수 있다. 이는 정방향으로 전위가 주사될 때 메탄올이 전극촉매에 의해 산화반응을 일으키게 되는데 이 때 완전히 산화되지 못하고 남아 있는 탄소계열의 포름알데히드, 개미산과 같은 다양한 중간생성물 및 부산물들이 산화할 때 발생시키는 전류밀도 값이다. 따라서 메탄올 연료에 대해서 활성인 촉매일수록 효과적으로 메탄올을 산화시키므로 더 낮은 과전압에서 더 높은 정방향 전류밀도 값 (I_f)을 나타내게 되고 반대로 역방향에서 낮은 전류밀도 값 (I_b)을 나타내게 된다. 이러한 I_f/I_b 값은 어떠한 연료에 대해서 그 촉매가 얼마만큼 효과적인 촉매반응을 일으켰는지를 나타내는 하나의 기준이 된다. Fig 1. (1), (2) 에서 나타내듯이 I_f/I_b 값이 POM을 첨가하기 전에 비해 값이 커지는 것을 확인할 수 있고 Keggin anion type의 $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ 가 전류밀도는 떨어뜨리지 않으면서 효과적으로 중간생성물 및 부산물들을 산화시키는 것을 확인할 수 있다.

특히 Fig 1. (b)에서 PtRu/C의 경우는 그 자체로 메탄올의 전기화학적 산화반응에 있어 좋은 성능을 보여주고 있는데, 이는 Ruthenium 금속이 낮은 과전압 (ca. 0.2V)에서 물을 해리시켜 수산화물 (OH⁻) 이온을 형성하므로 이 때 생성된 수산화물 이온이 촉매에 피독되어 있는 일산화탄소 (CO)와 반응, 산화시켜 이산화탄소 (CO₂)를 발생시킴에 따라 촉매의 성능을 향상시킨다. (Bifunctional Effect). 이 촉매를 사용하고 Keggin anion type의 $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ (HPAs)를 첨가하였을 경우 상당히 높은 I_f/I_b 값을 보여주는 것을 확인할 수 있다. 이것은 효과적으로 메탄올의 중간 산화물을 효과적으로 산화시키고 있다는 것을 의미한다.

연료전지 단위셀의 성능평가에서는 각 연료에 대해서 산화보조제가 첨부되었음에도 불구하고 성능저하는 없다는 것을 확인할 수 있다.(Fig 2). 내부 그림 Fig 2 (a)는 단위셀의 성능평가에 사용된 연료의 농도인 5×10^{-5} 몰농도 POM과 1M 메탄올의 순환전압전류곡선을 비교하였다. 산화전극의 내구성을 확인하기 위한 방법으로 행하여지는 장시간 순환전류실험(Long-Term Cycles Stability)을 이용하여 촉매의 내구성을 평가하였다. 1000번의 순환전류실험으로 촉매를 가혹한 환경에 노출시키고 0.001M POM 첨가전과 후의 메탄올 산화 전류밀도 값을 각각 도시하였으며(Fig. 3b.), 정방향 순환전류실험으로부터 촉매가 완전히 활성화된 후의 첫 사이클을 기준으로 사이클이 반복되어감에 따라 나타나는 정방향 메탄올 산화전류밀도를 도시하였다.(Fig. 3b.) 여기서 i_1 은 촉매가 완전히 활성화 된 후의 첫 번째 사이클을 의미하며 i_n 은 이후

각 사이클에 해당하는 메탄올 산화전류밀도를 나타낸다. Fig. 3 (b)에서 볼 수 있듯이 메탄올에 POM을 첨가한 용액과 비교해서 그렇지 않은 것에 비해 촉매의 활성 감소가 줄어들었으며 900 사이클에서는 메탄올 용액에 비해 4배 이상의 활성을 보이는 것을 확인 할 수 있다. 즉, 2몰 메탄올 용액에 비해 메탄올에 POM을 첨가했을 경우 촉매에 관한 내구성이 향상되었다는 것을 확인할 수 있다.

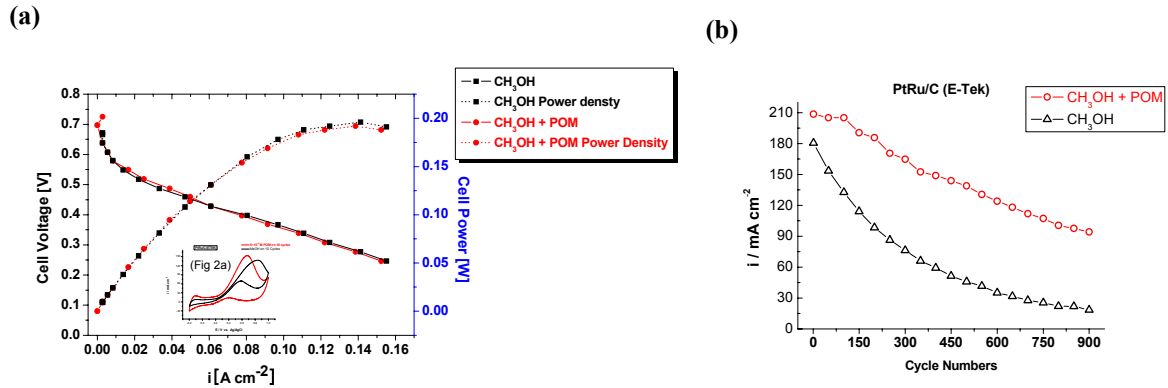


Fig. 2 (a) POM을 첨가해 흘려주었을 때와 그렇지 않을 때의 I-V Curve [내부그림 2a] 1M 메탄올과 5×10^{-5} 몰 POM 첨가한 메탄올의 순환전압전류곡선. (b) 장기간 순환전압전류곡선(Long-Term Cycles Stability)을 이용한 메탄올 산화 전류밀도.

4. 결론

기존의 저온 고체고분자형 연료전지기술에서 사용되어지는 귀금속 촉매에 산화보조제로써 POM를 녹인 메탄올 용액을 연료로 사용하였을 때의 반응을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다. If / Ib 값이 Pt/C의 경우 순환 전압전류곡선에서 0.66에서 1.05로, PtRu/C의 경우 1.26에서 3.70으로 각각 증가하였으며 이것은 함탄화수소류의 분자들의 특성상 산화극반응 중 포름알데하이드, 개미산과 같이 완전히 산화되어지지 못한 다량의 중간생성물을 효과적으로 산화시켰다는 것을 의미한다. 연료전지 단위셀 성능평가에서도 알수 있듯이 IV-curve에서 또한 그 성능의 저하는 거의 없다는 것을 확인하였다. 반면 장시간 순환전류실험을 실시했을 경우, 사이클이 반복됨에 따라 나타나는 전류밀도의 감소량이 산화보조제 첨가했을 때에 비해 줄어들었으며, 결과적으로 900사이클에서 POM을 첨가한 메탄올 용액에서 4배의 높은 산화전류값을 나타내었다. 이것은 Pt촉매에 강하게 흡착하는 중간생성물 중에 하나인 일산화탄소를 효과적으로 산화시켰기 때문인 것으로 사료된다.

감사

본 연구는 한국 학술 진흥 재단의 젊은 과학자 연구 활동 지원 사업단의 지원을 받아 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Wolf Vielstich, Arnold Lamm, Hubert A. Gasteiger. "Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and Applications", vol. 2 102-115(2003)
2. Dimitris E, Kasoulis, Chem. Rev. 1998, 98, 359-387
3. Masahiro Sadakane and Eberhard Steckhan, Chem. Rev. 1998, 98, 219-237
4. Won Bae Kim, T. Voithl, G. J. Rodriguez-Rivera, J. A. Dumesic, Science vol. 305. 1280-1283 27 August 2004
5. Won Bae Kim, Tobias Voithl, Gabriel J. Rodriguez-Rivera, Steven T. Evans, and James. A. Dumesic, Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 778 -782