

저온형 연료전지용 산소의 고효성 환원 촉매 제조

Preparation of catalyst having high activity on oxygen reduction for low temperature fuel cell

김 영우⁰, 김 형진, 이 주성

한양대학교 공업화학과

abstract

This paper dealt with the manufacturing of binary alloy catalyst and showed simple electrochemical method for determining catalytic activity of oxygen reduction in acid or alkaline electrolyte.

The catalyst was prepared by impregnating transition metal salts on platinum or silver particles adsorbed before on carbon paper substrate. The electrochemical characteristics of the catalysts was investigated with carbon paper electrode or PTFE-boned porous electrode and then cathodic current densities and tafel slopes were compared .

As a result , of all binary catalysts utilized in this this work , Pt-Fe, Pt-Mo showed better oxygen reduction activity than pure platinum catalyst in acid electrolyte and Ag-Fe, Ag-Pt, and Ag-Ni-Bi-Ti catalyst did than pure silver catalyst in alkaline electrolyte.

The current density of Pt-Fe electrode in acid electrolyte was one and half times higher than that of Pt electrode (~500mA/cm² at 0.7V_{vs}NHE).

1. 서론

PTFE결합 탄소 다공성 전극은 저온형 연료전지의 전극 및 전해용 가스확산 전극으로서 광범위하게 사용되고 있다.

저온형 연료전지로서는 산, 알칼리 연료전지를 일컬으며 고성능 전극의 제조를 위해 carbon black, 흑연 등의 소재의 특성 개질, PTFE입자와 결합하는 탄소입자의 미립화, 전극의 구성, 제작법 즉 전극의 세공구조에 대한 연구와 더불어 반응에 가장 큰영향을 주는 촉매의 연구가 매우 중요하다.

본 연구는 인산 전해질에서 산소의 환원반응에 가장 많이 사용되고 있는 백금 촉매와 산소의 환원반응성을 더 높이기 위해 백금-전이금속의 촉매를 제조하여 촉매의 성능을 비교 검토하였으며 알칼리 전해질에서는 은촉매와 여러가지 dopant가 첨가된 은의 촉매성능을 여러가지 전기화학적 방법에 의해 그 특성을 고찰 하였다.

2. 실험 방법

2-1 촉매제조

촉매의 담지체로서는 카본 종이(Toray 사) 를 10 x 30 x 2(T)mm크기로 잘라 사용하였다. 담지체 표면의 불순물을 없애고자 아세톤 또는 이소 프로필 용액에서 약 1 분간 초음파로 세척하였다. 다시 증류수에 깨끗하게 수세한 후 100°C 에서 20분간 건조하였다.

담지될 각종 금속염들을 수용액 또는 1M 염산에 녹여 사용하였다. 촉매 담지 방법은 백금촉매를 사용할 경우 백금 촉매를 먼저 담지한후 300°C 수소 분위기에서 처리하였다. 다음 백금이 담지된 소지위에 다른 금속염을 함침하여 수소 분위기 1000°C에서 소결하여 백금-binary촉매를 제조하였다. 은 촉매의 담지는 은 용액과 각금속염 용액을 혼합하여 동시에 함침시킨후 건조, 소결하여 촉매를 제조하였다. 카본 종이에 담지된 촉매는 cyclic voltamogram 또는 potentiodynamic 으로 해석하여 고찰하였다.

2-2 전극제조

PTFE가 함유된 다공성 전극을 제작하여 공기 또는 산소를 주입하면서 산소의 환원능 및 전기화학적 특성을 고찰하였다. 전극의 제작은 전해질에 따라 달리 제조하였다. 인산 전해질을 사용할 경우에는 탄소 담체 재료로서 Vulcan xc-72 카본 블랙을 사용하였으며 900°C 질소 분위기에서 전처리하여 표면의 불순물을 제거하였다. 촉매의 담지 방법은 앞서 서술한 방법으로 제조하였다. PTFE현탁액을 무게비 45%로 하여 촉매 분말과 잘 혼합한후 건조하여 분말상으로 0.15mm의 전극 sheet을 제조하였다. 마지막으로 350°C에서 소결하여 전극을 제작하였다. 알카리 전해질을 사용할 경우 촉매분말을 직접 만든후 PTFE 분말과 혼합하여 two-roll-mill로 0.2mm의 전극을 제작하였다. 소결 온도는 350°C 질소 분위기였다.

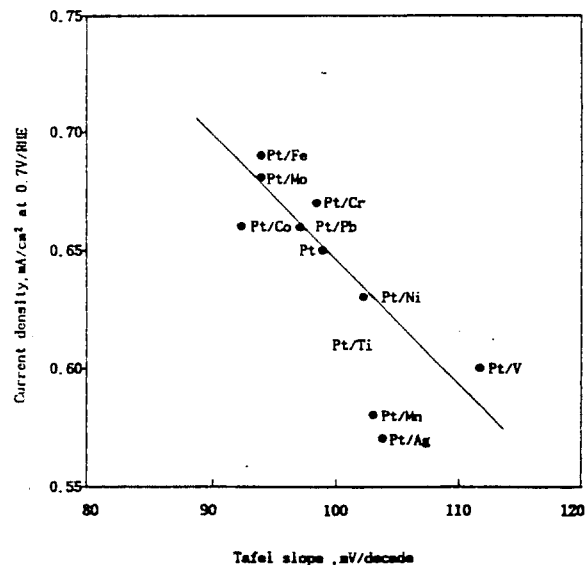


Fig. 1 Comparison of pure Pt, Pt-alloy for cathodic performances under PAFC condition. Tem.: 150°C, 100% H₂PO₄.

3 결과 및 고찰

인산형 연료전지의 전극제조에 있어서 보다 전극성능을 향상시키고 고가인 백금촉매의 함량을 낮추고자 백금-전이금속의 이중 촉매를 제조하여 90°C, 85% 인산에서 전기화학적 촉매특성을 고찰하였다.

산소의 개로전압에서 산소의환원 전위방향 즉 음 분극시켰을 경우 나타나는 산소 환원 peak의 크기비교 및 tafel slope 값을 측정하여 그림-1에 나타내었다. 대부분 전이 금속을 첨가하여 제조한 백금-binary 촉매가 순수 백금 촉매보다 우수함을 알 수 있었다.

알카리 전해질을 사용할 경우에는 촉매능이 우수하면서 백금보다 값이싼 은 촉매를 주로 사용하고 있다. 그림-2는 은 촉매와 dopant가 첨가된 은 촉매를 사용하여 촉매의 산소 환원능을 측정하여 그 결과를 나타내었다. 측정조건은 60 ~ 70°C, 6N KOH 용액이었으며 참조전극은 수소전극이었다. 이와같이 전이금속이 첨가됨으로서 산소의 환원력이 증가함을 나타내었으며 그 요인은 합금 촉매의 생성 여부에 관계없이 전이 금속을 첨가 함으로서 촉매의 표면적을 감소시키지 않는 즉 소결억제제로서의 작용이 크다고 사료되었다. 다공성 전극에서 공기 또는 산소를 주입하면서 나타난 전류 밀도를 측정한 결과 위의 결과와 같은 경향을 보여주었다.

따라서 본 연구에서는 산소의 환원에 우수한 촉매연구에 있어서 직접 전극을 만들어 검토하는 방법뿐만 아니라 카본 종이에 촉매를 담지한 후 전기화학적 방법으로 측정함으로써 촉매의 성능을 쉽게 고찰할 수 있었으며 인산 전해질의 경우 Pt-Fe, Pt-Mo의 이원 촉매가, 알카리 전해질의 경우 Ag-Fe, Ag-Pt 및 Ag-Ni-Bi-Ti이 산소에 대한 우수한 환원촉매임을 알 수 있었다.

References

1. M. Watanabe, M. Tomikawa and S. Motoo, J. Electroanal. Chem., 195, 81 (1985)
2. W. M. Vogel and K. A. Kljnedinst, Electrochimica Acta, 22, 1385 (1977)
3. T. Maoka, *ibid.*, 33, 379 (1988)
4. A. J. Appleby, and F. R. Foulkes, "Fuel Cell handbook" Von Nostrand Reinhold, NY (1989)
5. H. Ewe, E. W. Justi, and H. J. Selbach, Energy convers. Mgmt 24, 97 (1984)

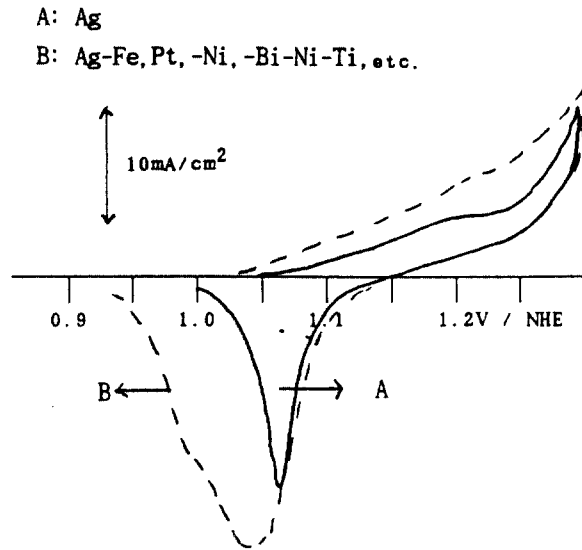


Fig. 2 C.V of silver and doped silver catalyst

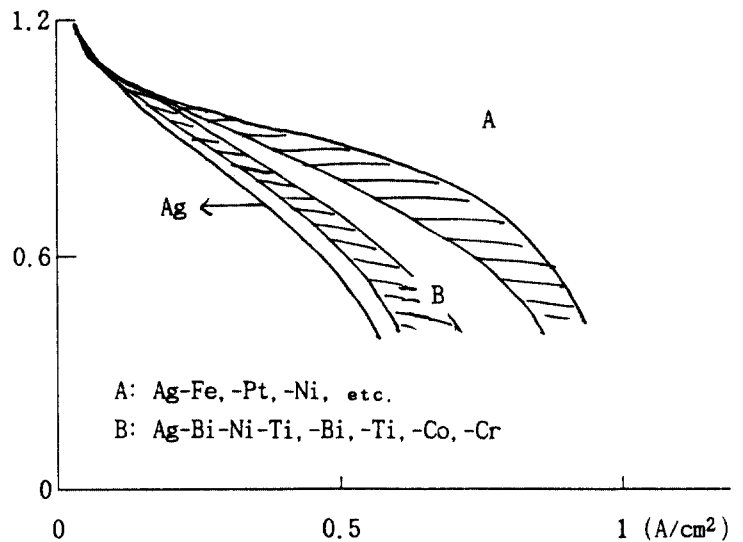


Fig. 3 Cathodic performances on oxygen