

Special  
Thema

# 고분자 전해질 연료전지와 직접메탄올 연료전지를 위한 촉매 소재

## 1. 서론

**심종표** 교수  
(군산대 신소재나노화학공학부)

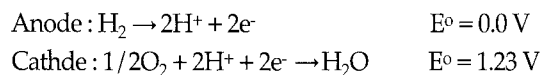
**이흥기** 교수  
(우석대 신소재공학과)

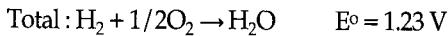
원료 물질이 가진 화학에너지를 기계적인 에너지로 변환하지 않고 직접 전기에너지로 변환시키는 연료전지는 장시간의 충전과정을 거치는 2차 전지와는 달리 연료가 외부에서 지속적으로 공급되는 한 계속해서 전기를 발생시킬 수 있는 일종의 발전장치이다. 최근에는 화석연료의 과도한 사용에 따른 환경오염과 석유가격 급등의 영향으로 환경오염원의 배출이 적고, 에너지 효율이 높은 연료전지에 대한 관심이 높아지고 있다. 연료전지는 작동온도에 따라 여러 가지로 구분할 수 있으나, 이들 중에서 상온부터 100 °C이하에서 작동하며 전해질로 고분자 물질을 사용하는 고분자 전해질 연료전지 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)와 직접 메탄올 연료전지 (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)는 에너지 밀도가 높고 휴대가 가능하거나 소규모 발전이 가능하여 새로운 에너지원으로 각광받고 있다. 이들 연료전지는 연료로 순수 수소나 천연가스 또는 석유를 개질하여 생산된 수소 혹은 메탄올을 사용하며, 100 °C이하에서 반응이 진행되므로 인해 고온에서 작동되는 연료전지와 달리 반응의 속도를 높이기 위해 촉매의 사용 비중이 증가하게 된다. 또한 산화제로 공기 중의 산소를 사용하고, 전해질로 산성 분위기의 고분자 전해질을 사용함으로 인해 촉매의 활성 및 안정성이 고려되어야 한다.

## 2. 전기화학촉매 (Electrocatalysts) : 디자인, 선택, 특성

PEMFC와 DMFC에서, 연료극(anode)과 산소극(cathode)에서 일어나는 전기화학 반응을 아래에 각각 나타내었다.

PEMFC





DMFC

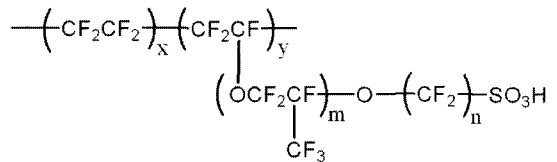
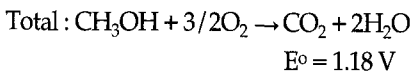
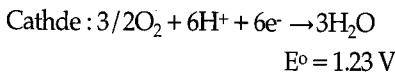
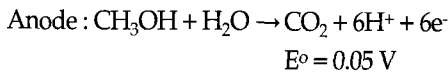


그림 1. 고분자 전해질 막의 일반적인 화학구조[1,2].

PEMFC의 경우 연료로 수소를 사용하며 Anode로 공급된 수소가 산화하여 (수소산화반응) 수소이온(Proton)과 전자를 생산하고 반대극인 Cathode에서 산소와 수소이온, 전자가 반응하여 물을 생성하며 (산소환원반응) 전체 평형전압은 1.23 V를 나타낸다. DMFC에서 일어나는 전기화학반응은 PEMFC와 유사하나 Anode에 공급되는 연료는 메탄올(CH<sub>3</sub>OH)로서 Anode에서 메탄올이 물과 반응하여 6개의 수소이온과 이산화탄소, 전자를 생산하고 (메탄올 산화반응) Cathode에서 산소와 수소이온, 전자가 반응하여 3개의 물을 생산하며 (산소환원반응) 전체 반응은 메탄올과 산소가 반응하여 이산화탄소와 물을 생산하여 전체 평형전압은 PEMFC보다 약간 낮은 1.18 V를 나타낸다. 위의 전체 반응에서 볼 수 있듯이 수소이온이 반응에 관여하고 있으며, 이 수소이온은 고분자 전해질 막의 내부를 통해 Anode에서 Cathode로 이동하게 된다. 수소이온의 이동속도 (이온전도도)가 전지의 성능에 크게 영향을 미치기 때문에 높은 이온전도도를 유지하기 위해 고분자 전해질 막은 높은 산성농도를 유지하게 된다. 아래에는 일반적인 고분자 전해질 막의 화학구조를 나타내었다.

그림 1에서 볼 수 있듯이, 사슬의 끝단에 -SO<sub>3</sub>H 작용기를 가지고 있으며, 이로부터 수소이온이 해리되어 이온전도성을 가지게 된다. 이와 유사한 구조를 가지는 고분자 전해질 막은 대부분 높은 산성농도를 유지하고 있어 이와 접촉하는 전극재료는 산성에 부식될 가능성이 있다.

이와 같이 연료전지의 전기화학반응은 높은 산성 혹은 알칼리성 용액에서 반응이 진행되어 전극재료의 부식이 중요한 문제이다. 또한, 앞 서에서 언급한

바와 같이 100 °C이하의 온도에서 반응이 진행되어 반응속도를 증가시키기 위해 높은 활성을 가진 촉매를 사용하게 된다. 전기화학반응은 언제나 전자의 발생과 소비가 일어나고 이 전자는 전기도선을 따라 Anode와 Cathode 사이를 이동하게 된다. 따라서 전기화학반응에 사용되는 촉매는 일반적인 촉매재료와 달리 다음과 같은 특성을 가져야 한다.

- (1) 화학적 안정성 : 높은 산성이나 알칼리성 용액에서 부식반응 일으키지 않아야 한다.
- (2) 촉매 활성 : 수반되는 전기화학반응에 높은 촉매 활성을 가져야 한다.
- (3) 전기전도성 : 전자의 빠른 전달을 위해 높은 전기전도성을 가져야 한다.

PEMFC와 DMFC에서 위의 세 가지 조건을 만족시키는 촉매재료로 알려진 물질로서 현재 가장 많이 사용되고 있는 것은 백금이 유일하다. 위의 전기화학반응에 대한 활성을 높이기 위해 고가의 백금을 다량 사용하게 되고 이는 연료전지의 상업화의 가장 큰 걸림돌 중의 하나가 되고 있다.

연료전지 내에서 한정된 백금 담지량으로 최고의 성능을 얻기 위해 백금입자의 크기는 작아져야 하고 이로 인해 백금표면의 면적은 증가하게 된다. 백금의 입자를 구형으로 가정한다면 크기에 따른 표면적은 다음의 간단한 식에 의해 쉽게 구할 수 있다.

$$S = 6 / (\rho_{Pt} \times d)$$

S는 백금의 표면적, ρ<sub>Pt</sub>는 백금의 밀도, d는 백금입자의 크기이다. 그림 2는 백금의 입자크기와 표면적

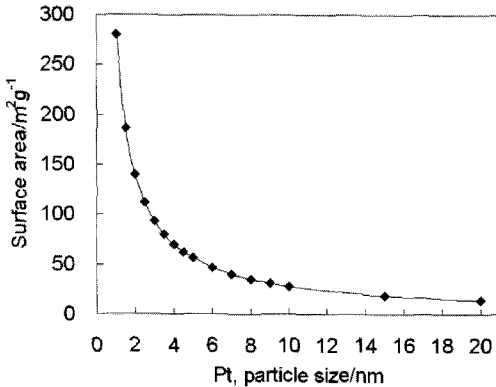


그림 2. 백금의 입자크기와 표면적과의 관계.

과의 관계를 보여주고 있다. 백금의 입자크기가 2 nm에서 4 nm로 증가함에 따라 표면적이 절반 이하로 감소하는 것을 볼 수 있다.

백금의 사용량을 최소화하기 위해 나노 입자크기의 백금 합성 및 담지체 연구, 백금과 다른 금속과의 합금화 연구, 비백금 촉매의 개발 등이 현재 PEMFC와 DMFC 분야에서 가장 큰 이슈 중의 하나이다. 계속해서 각 연료전지의 전기화학반응 및 촉매에 관하여 자세하게 논의하도록 하겠다.

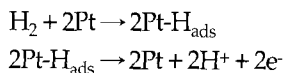
### 3. 수소산화반응 (Hydrogen Oxidation Reaction, HOR)

• 메커니즘

산성용액에서 전기화학적 수소산화반응에 대한 메커니즘은 아래와 같이 간단한 과정을 거치게 된다.



백금표면에서 수소의 전기화학적 산화반응은 속도결정단계인 수소분자의 흡착과 분리과정을 거쳐 흡착된 수소원자의 탈착으로 이루어진다.[3]



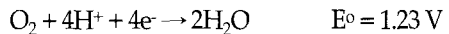
수소산화반응에 대한 백금의 높은 촉매활성으로 인해, 순수한 수소를 연료로 사용할 경우 극히 작은 양의 백금으로 충분한 성능을 보여줄 수 있다. 그러나 천연가스 혹은 가솔린과 같은 연료를 개질하여 수소를 생산할 경우, 개질수소는 미량(1% 이하)의 일산화탄소를 함유하고 있어 백금이 일산화탄소에 의해 피독되어 성능감소가 일어난다. 일산화탄소에 의한 백금의 피독현상은 다음 장에서 자세하게 언급하도록 하겠다.

### 4. 산소환원반응 (Oxygen Reduction Reaction, ORR)

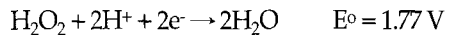
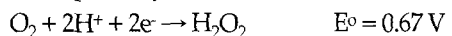
#### 4.1 메커니즘

산성용액에서 산소환원반응 메커니즘은 2종류의 과정인 직접 4-전자과정 (Direct 4-electron Pathway) 과 과산화 과정 (Peroxide Pathway) 중 하나를 거치게 된다. 자세한 반응식은 아래와 같다.[4]

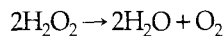
#### Direct 4+electron pathway



#### Peroxide pathway



or



위의 두 가지 다른 산소환원반응과정은 사용되는 촉매에 따라 변하게 된다. 직접 4-전자과정은 귀금속 (예를 들면 Pt, Pd, Ag), 금속산화물 (Perovskites, Pyrochlores)에서 주로 일어나며, 과산화과정은 사용되는 전극이 흑연, 대부분의 카본, 금 (Gold), 수은, 표면이 산화층으로 덮힌 금속 (Ni, Co), 대부분의 전이금속 산화물 (NiO, Spinels)일 경우 지배적이다.

산소환원과정에서 중요한 것은 산소와 그 유사종과 전극표면의 흡착면과의 상호작용이다. 소위 활성점 (Active Site)이라 불리는 면은 전극의 다른 표면

과 달리 높은 활성을 가진다. Yeager는 산소와 전극 촉매의 표면과의 흡착에 관련된 세 가지 다른 상호작용모델을 제안하였다[5, 6]. 그림 3에 따르면, 전극 촉매의 종류에 따라 산소의 흡착모델은 달라진다고 제안하였다.

Pathway I: Thiospinels, Li-doped NiO

Pathway II: 대부분의 전이금속, 카본, 흑연

Pathway III: 전이금속, 백금

### 4.2 백금촉매 (Pt Catalyst)

지난 40여 년 동안 인산형 연료전지 (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)의 개발을 통해 산성용액에서 백금, 팔라듐, 로듐과 같은 귀금속이 산소환원반응에 높은 활성을 가지고 있다는 것이 밝혀졌다[7]. PEMFC의 경우, cathode 촉매로 백금이 널리 이용되

고 있으며, 현재 사용되고 있는 백금촉매는 카본 담지체에 나노크기의 백금입자가 분산된 형태로 제조되어지고 있다. 그림 4에는 입자크기 2-3 nm의 백금이 카본 담지체에 분산된 촉매의 전자현미경 (TEM) 사진을 나타내었다.

### 4.3 백금합금촉매 (Pt Alloy Catalysts)

UTC에서는 카본에 담지된 백금합금촉매의 활성이 백금촉매보다 우수하며, 인산형 연료전지의 운전 환경에서도 수천시간 동안 안정하다는 것을 발견하였다[8]. Srinivasan은 PEMFC에 백금합금촉매를 도입하여 백금 단일 촉매보다 합금화할 경우 1.2-3.8배의 성능향상이 있음을 보고하였다(그림 5, 표 1)[9].

백금합금촉매에서 가장 중요한 문제는 연료전지 운전환경에서 합금된 촉매재료의 부식에 따른 안정성이다. 백금과 합금을 이룬 대부분의 전이금속 (예,

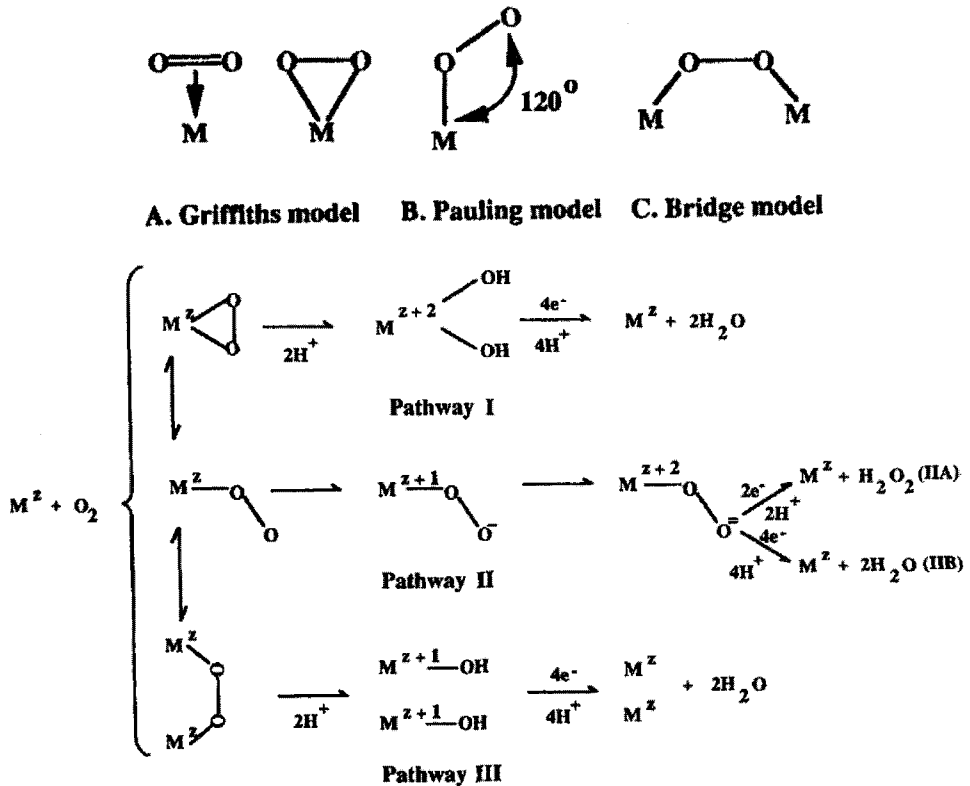


그림 3. 산소환원반응에 대한 흡착된 산소와 전극촉매와의 반응 모델.

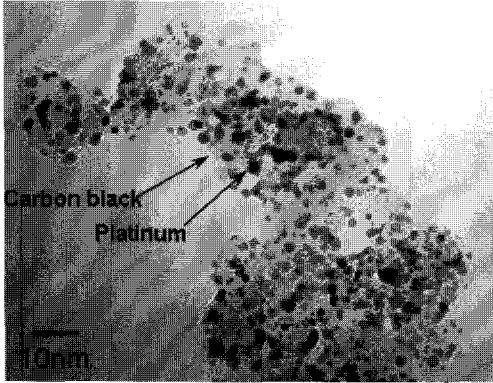


그림 4. 카본 담지체에 담지된 백금 촉매의 전자현미경 사진.

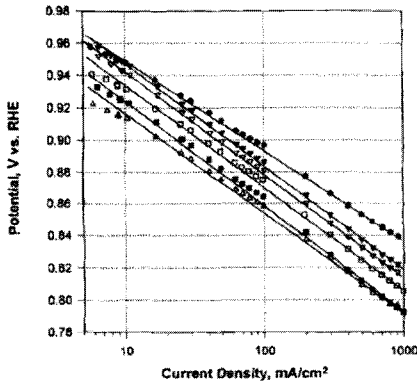


그림 5. PEMFC에서 산소환원반응에 대한  $iR$ 이 보정된 Tafel plot. 95 °C, 5 atm, Pt Loading 0.3 mg/cm<sup>2</sup>. PtCr/C (●), PtMn/C (▽), PtFe/C (▼), PtCo/C (□), PtNi/C (■), Pt/C (△).

Co, Cr, Ni, Mn, Fe 등)은 일반적으로 산소분위기하의 산성용액에서 부식반응을 일으킨다. 그러나 보고에 의하면, Cr과 Ti의 경우는 그림 6에 나타낸 바와 같이 백금과 합금을 이룬 후에도 촉매의 부식 현상이 일어나지 않았으며 성능의 저하 또한 관찰되지 않았다. 하지만 Fe, Mn, Ni의 경우는 200시간의 운전 동안 부식반응에 의해 전이금속이 석출되는 것이 관찰되었다[10].

#### 4.4 비백금촉매 (Pt-free Catalysts)

Cathode 촉매로서 백금의 높은 가격과 산소환원 반응에 대한 상대적으로 높은 과전압으로 인해 비백금촉매에 대한 연구가 상당히 진행되었다. 2003년 미국 에너지성 (Dept. of Energy)의 보고에 의하면,

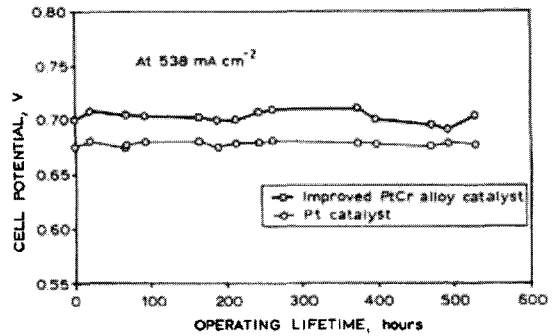


그림 6. PtCr/C 촉매의 안정성 결과. Pt Loading < 1 mg/cm<sup>2</sup>, Nafion 115, 80 °C, H<sub>2</sub>/air = 308/308 kPa = 1.5/2.0.

표 1. PEMFC에서 산소환원반응에 대한 전극반응. 95 °C, 5atm, Pt loading 0.3 mg/cm<sup>2</sup>.

Catalyst	E <sub>0</sub> (mV)	b (mV/dec)	R (Ωcm <sup>2</sup> )	i <sub>0</sub> (10 <sup>-4</sup> mA/cm <sup>2</sup> )	i <sub>900mV</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>100mA</sub> /cm <sup>2</sup> (mV)	Roughness factor (cm <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup> )	i <sub>0</sub> <sup>a</sup> (10 <sup>-5</sup> mA/cm <sup>2</sup> )
Pt/C	982	63	0.14	3.46	22.1	915	61	0.56
PtMn/C	995	64	0.10	6.26	40.1	945	48	1.3
PtCr/C	1005	62	0.09	7.15	83.8	951	50	1.43
PtFe/C	1001	63	0.10	6.94	50.4	948	56	1.36
PtCo/C	990	65	0.11	5.87	37.2	935	49	1.19
PtNi/C	988	64	0.11	4.86	26.4	924	48	1.01

<sup>a</sup> : Normalized with respect to the electrochemically active surface area

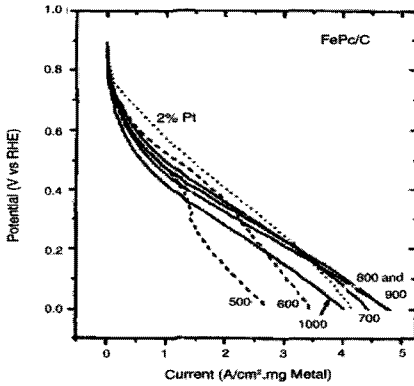
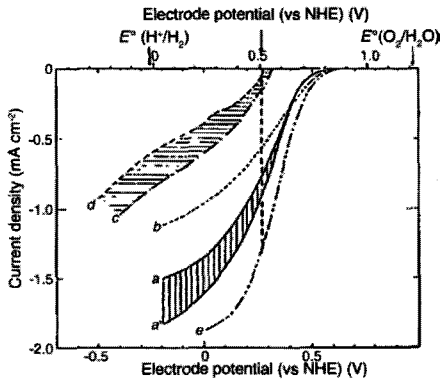
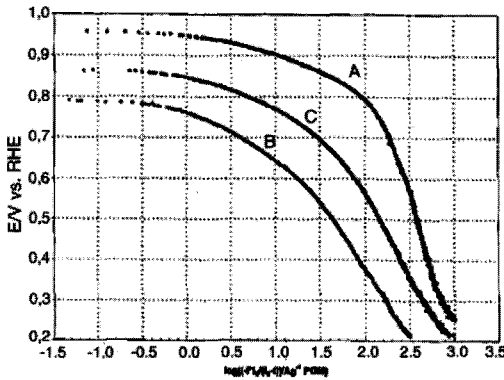


그림 7. 다양한 온도에서 열처리된 카본에 담지된 Fe Phthalocyanine의 산소환원반응 곡선.



(a)



(b)

그림 8. (a)  $Mo_xRu_ySe_z$  촉매의 산소환원반응 곡선. (a)  $Mo_{4.2}Ru_{1.8}Se_8$ , (b)  $Mo_{3.7}Ru_{2.3}Se_8$  (c & d)  $Ni_{0.85}Mo_6Te_8$ , (e) Pt ; (b)  $Ru_xSe$  촉매의 산소환원반응에 대한 Tafel Plot. (A) 40 % Pt/C, (B) 40 % Ru/C (C) 40 %  $Ru_xSe/C$ .

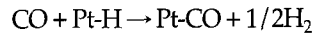
50 kW PEMFC System에서 백금사용량은 100 g 이하였으나 2010년 상용화를 목표로 가정할 때 백금의 사용량은 10 g 이하로 감소하여야 한다[11].

전이금속(예, Fe, Co)을 함유하는 Macrocyclic 화합물 (예, Porphyrins, Phthalocyanines, Tetraazannulenes)은 산소를 전기화학적으로 환원시킬 수 있는 물질로 오래전부터 알려져 있다[12]. 그러나 산성용액에서 Fe와 Co 화합물은 상대적으로 극히 낮은 성능과 안정성에 문제가 있었으나 그림 7과 같이 최근 성능이 상당히 향상된 Fe 화합물에 대한 보고가 있었다 [13]. 또한 전이금속을 함유한 Chalcogenides로서  $RuMo_ySe_z$ 와  $RuSe_y$ 이 높은 촉매 활성을 보여주었다. 백금촉매와 산소환원반응에 대한 활성비교결과를 그림 8에 나타내었다[14].

## 5. 일산화탄소 내피독성 연료극 촉매 (CO-tolerant Anode Catalysts)

### 5.1 메커니즘

앞 서에서 언급하였던 바와 같이, PEMFC 시스템에서는 순수 수소를 연료로 하기보다는 천연가스 혹은 가솔린, 메탄올과 같은 탄화수소를 개질하여 수소를 생산하여 연료로 사용하게 된다. 화학적인 정제과정을 거친 후에도 개질 수소는 소량의 일산화탄소 (수백 ppm 이하)를 함유하게 되고, PEMFC 운전 온도에서 일산화탄소는 촉매인 백금 표면에 강한 흡착을 일으켜 촉매활성을 감소시킨다[15]. 일산화탄소는 아래의 반응과정을 거쳐 백금의 표면에 강한 흡착을 일으킨다.



### 5.2 백금루테늄 촉매

Hubert는 백금-루테늄 (PtRu) 촉매가 개질 수소에 대해 내피독성을 가진다는 것을 보고하였다[16]. PtRu 촉매에서 일산화탄소의 산화메커니즘은 Pt-CO와 Ru-OH와의 반응에 의한 것으로 추정하고 있다(그림 9). 낮은 전위에서, 일산화탄소는 수소화된 (-OH) 또는 산소를 함유한 루테늄과 반응하여 이산

표 2. 다양한 촉매에서 일산화탄소의 내피독성 결과.

촉매	제조방법	성능
PtSn/C	Organometallic chemistry	Pt/C보다 낮은 onset 전위와 높은 활성
PdAu/C	Colloidal method	PtRu/C보다 내피독성 향상
PtRuM/C (M=Mo, Nb, Ta)	Precipitation	PtRuMo/C는 PtRu/C보다 높은 활성을 보임
PtMo/C	-	Pt/C보다 낮은 과전압
PtRu-HxMeO3/C (Me=Mo, W)	Colloidal method	PtRu/C보다 높은 전지 성능
PtRu/CNT	Precipitation	PtRu/C와 유사한 성능

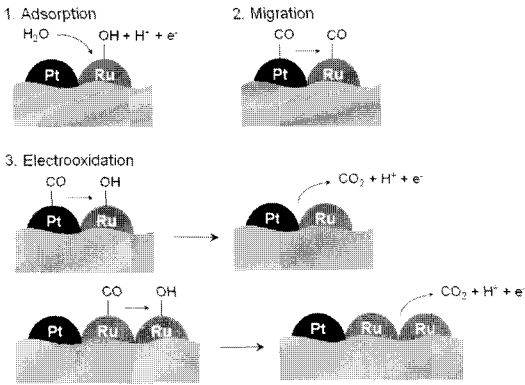


그림 9. PtRu 촉매에서 CO의 전기화학적 산화반응 메커니즘.

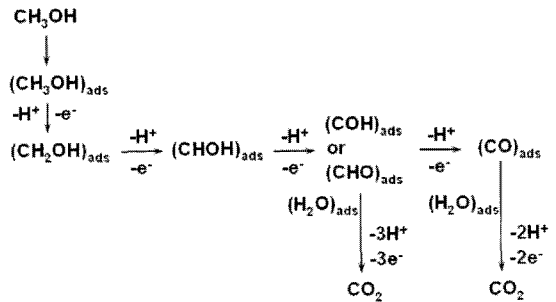


그림 10. 전기화학적 메탄을 산화반응의 메커니즘.

화탄소를 생성한다[17].

최근에는 백금루테늄 촉매보다 내피독성이 향상된 촉매에 대한 연구결과가 상당히 발표되고 있다. 표 2에 여러 종류의 일산화탄소 내피독성을 가진 촉매에 대한 결과를 나타내었다[18].

## 6. 메탄을 산화반응에 대한 촉매

### 6.1 메커니즘

메탄을 산화반응에 대한 메커니즘은 그림 10에 나타낸 바와 같은 과정을 거치는 것으로 추정되고 있다. 메탄을 산화반응은 수소의 산화반응에 비해 높은 열역학적 효율과 6개의 전자가 발생하여 전류밀도에서 유리할 것으로 여겨지나 반응 메커니즘이 복잡하고 각 단계에서의 활성화 에너지 과전압들에 의해 이론값보다 더 큰 과전압을 나타내고 있다[19]. 그림 10에서 알 수 있듯이, 메탄올의 부분산화에 의해

일산화탄소가 생성되고 백금 표면에 흡착하여 촉매를 피독시키는 원인이 된다. 이러한 중간체인 일산화탄소의 피독현상을 감소시키기 위해 앞서서 언급한 개질 수소에 대한 촉매인 백금루테늄 촉매를 메탄올 산화반응에도 동일하게 사용하고 있다.

### 6.2 촉매소재

많은 연구를 통해 메탄을 산화반응에 대해 백금루테늄 촉매가 가장 적합한 소재로 밝혀졌고, 두 금속의 비율이 1:1이고 나노크기의 입자일 때 가장 높은 활성을 나타내었다. 그러나 현재의 기술로 DMFC 시스템을 구성할 경우, 백금루테늄의 담지량이 2-8 mg/cm<sup>2</sup>에서 적절한 성능을 유지하기 때문에 촉매의 담지량이 1 mg/cm<sup>2</sup>이하로 감소하여야 상업화가 가능해진다[20]. Reddington은 조합화학방법을 이용하여 백금루테늄 촉매보다 월등히 우수한 촉매성능을 가진 소재를 개발하였다. Pt<sub>44</sub>Ru<sub>41</sub>Os<sub>10</sub>Ir<sub>5</sub> 촉매가 PtRu 촉매보다 0.3V에서 50% 이상 높은 성능을 보여준다고 보고하였다(그림 11)[21]. 또한 한

국과학기술원의 우성일 교수 연구팀에 의하면, Mo 과 W가 PtRu 촉매의 활성을 증가시키는 역할을 한다고 보고하였다(그림 12)[22].

## 7. 촉매 제조 방법

### 7.1 Impregnation Method

일명 담지법이라 불리는 방법으로 가장 간단한 화학적 촉매제조법이다. 이 방법은 두단계로 나누어 이루어지는데, 첫 번째는 담지과정이고 두 번째는

환원과정이다. 백금(또는 루테튬과 함께)을 함유한 전구체를 높은 표면적을 가진 담지체인 카본블랙과 액상에서 균일하게 혼합하고 건조하여 카본블랙의 기공 속으로 백금 전구체가 담지되도록 한다. 이어 200 °C 이상으로 가열된 상태에서 수소기체를 흘려 주어 전구체가 환원되거나 분해되도록 하여 금속입자가 담지체에 흡착하도록 한다. 이 때 금속입자의 크기를 결정하는 요인은 담지체인 카본블랙의 표면적 또는 기공도, 전구체의 종류, 환원제의 종류와 양, 온도 등이다[8, 23].

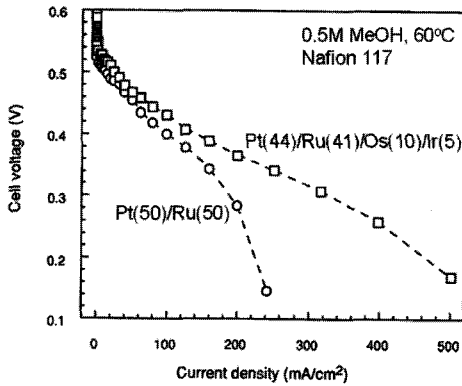


그림 11. DMFC 성능곡선. Anode 4.0 mg/cm<sup>2</sup>. Cathode 4.0 mg/cm<sup>2</sup>.

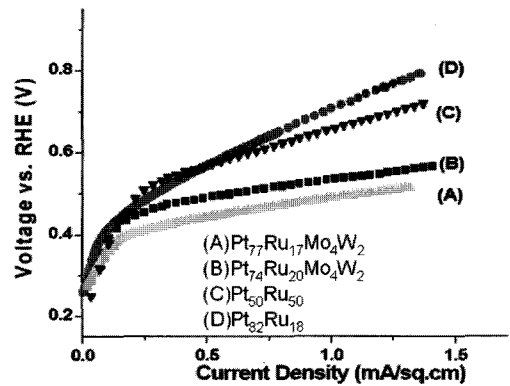


그림 12. 메탄올 산화반응에 대한 전류-전압 곡선. 2 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25 °C.

표 3. Colloidal Method로 제조된 PtRu 촉매의 특성 요약.

Catalyst	Precursor	Reducing agent/ Stabilizer	Particle size (nm)	Activity
30 % Pt <sub>50</sub> Ru <sub>50</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , RuCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> /none	3-4	200 mA/cm <sup>2</sup> at 400 mV 2 mg/cm <sup>2</sup>
20 % Pt <sub>50</sub> Ru <sub>50</sub>	PtCl <sub>2</sub> , RuCl <sub>3</sub>	NOct <sub>4</sub> [BEt <sub>3</sub> H]/itself	1.5±0.4	20 mA/mg at 400 mV 0.014 mg/cm <sup>2</sup>
20 % Pt <sub>50</sub> Ru <sub>50</sub>	Pt(acac) <sub>2</sub> , Ru(acac) <sub>3</sub>	Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /itself	1.5±0.5	27 mA/mg at 400 mV 0.014 mg/cm <sup>2</sup>
30 % Pt <sub>50</sub> Ru <sub>50</sub>	Pt(dba) <sub>2</sub> , Ru(COD)(COT)	(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>4</sub> NDCTA/itself	< 2	18 mA/mg at 400 mV 0.007 mg/cm <sup>2</sup>
27 % Pt <sub>67</sub> Ru <sub>33</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , RuCl <sub>3</sub>	1-Propanol/PVP	2-3.2	220 mA/mg at 400 mV 0.27 mg/cm <sup>2</sup>
20 % Pt <sub>50</sub> Ru <sub>50</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , RuCl <sub>3</sub>	Ethylene glycol/itself	3-6	1.1 mA/mg at 400 mV 46 % decay after 1 h
30 % Pt <sub>67</sub> Ru <sub>33</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , RuCl <sub>3</sub>	Ethylene glycol/itself	2.0V0.3	300 mA/cm <sup>2</sup> at 400 mV 2 mg/cm <sup>2</sup>



### 7.2 Precipitation Method

이 방법은 위의 Impregnation법과 유사하나 환원제로 액상의  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{S}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , Formic Acid 등을 사용하여 금속 입자가 용액 중에서 담지체인 카본블랙에 흡착하도록 한다. 이 때, 용액의 pH, 환원제의 종류와 양 등에 따라 금속입자의 크기가 달라진다.[24]

### 7.3 Colloidal Method

이 방법은 환원제와 안정제를 사용하여 환원과정을 통해 석출된 금속입자가 콜로이드 형태로 액상에서 존재할 수 있도록 하는 방법이다. 환원제로는 과산화수소수 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), Ethylene Glycol, Methanol 등을 사용하며 안정제로 계면활성제를 사용하기도 한다. Pt-Ru 촉매 제조방법과 특성을 표 3에 나타내었다[20].

### 7.4 Microemulsion Method

최근에 개발된 방법으로 계면활성제를 사용하여 금속전구체를 함유한 마이크로 에멀전 (Water in Oil)을 제조하고 환원제 (예,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , HCHO,  $\text{NaBH}_4$  등)를 첨가하여 나노크기의 금속입자를 제조한다. 이 때 마이크로 에멀전 내부에서 환원반응이 일어나서 금속입자의 크기 및 균일도의 조절이 용이하다. 사용된 계면활성제는 금속입자의 응집을 억제하는 역할을 하며, 열처리를 통해 쉽게 제거할 수 있다[25].

### 7.5 Vacuum Deposition Method

최근 박막공정을 이용하여 백금촉매 또는 백금촉매를 가진 전극층을 지지체 (기체확산층 혹은 고분

자전해질막) 위에 증착하는 방법이 개발되고 있다. 주로 스퍼터링 (Sputtering)과 e-beam 증착법이 이용되고 있다(그림 13).

### 7.6 담지체 (Support)

촉매입자의 지지체로 사용되는 담지체는 금속입자의 응집을 억제하기 위해 다공성이며 높은 표면적을 가져야 하고, 연료전지 환경 (산성 혹은 알칼리성)에서 부식에 강하고, 높은 전기전도성을 가지며 가격이 저렴하여야 한다. 위의 조건을 충족시키는 재료로는 유일하게 카본이며, 현재도 널리 사용되고 있다. 가장 많이 사용하고 있는 담지체로는 카본블랙이며, 이는 크게 두 종류, Acetylene Black과 Furnace Black으로 나뉜다. 이는 석유화학공정에서 나온 천연가스 혹은 유분과 같은 탄화수소를 열처리하여 제조하며, Acetylene Black, Vulcan XC-72, Ketjen Black 등으로 판매되고 있다. 상대적으로 높은 표면적과 전기전도도를 가진 Vulcan XC-72가 연료전지 촉매용 담지체로 가장 많이 사용되고 있다.

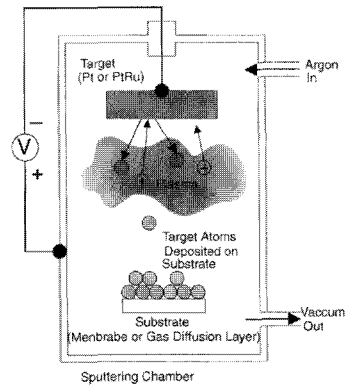


그림 13. 스퍼터링 방법을 이용한 촉매 증착법[26].

표 4. 연료전지의 촉매 담지체로 사용되는 카본블랙.

Carbon	Supplier	Type of carbon	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)
Vulcan XC-72	Cabot Co.	Furnace black	250
Black Pearls 2000	Cabot Co.	Furnace black	1500
Ketjen EC300J	Ketjen black Int.	Furnace black	800
Shawinigan	Chevron	Acetylene black	80
Denka black	Denka	Acetylene black	65

연료전지용 촉매의 담지체로 사용되는 카본블랙의 종류를 표 4에 나타내었다.[27]

최근 탄소나노튜브를 촉매의 담지체로 사용할 경우 카본블랙을 사용한 경우보다 훨씬 우수한 연료전지 성능을 보여준다고 보고되었다[28]. 탄소나노튜브는 일반적인 무정형의 카본블랙보다 높은 전기전도성과 표면적을 가지고 있으나, 대량 생산의 한계와 가격 면에서 아직은 경쟁력이 부족하다고 볼 수 있다.

## 8. 결론

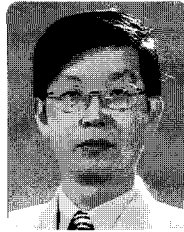
연료전지는 연료의 화학적 반응을 통해 전기를 생산하는 장치로서 화학반응을 일으키는 촉매는 연료전지의 핵심요소라 할 수 있다. 고분자전해질 연료전지 (PEMFC)와 직접 메탄올 연료전지 (DMFC)의 촉매 소재에 대한 전반적인 개념과 기술에 대해 개괄적으로 서술하였으나 체계적이고 다양한 방법의 실험적 결과를 축적해 나가는 것이 연료전지의 근본적 문제를 해결함과 동시에 핵심 원천 기술 축적을 가능하게 할 것이다. 이를 통해 연료전지의 상용화, 국산화 및 새로운 촉매 또는 새로운 개념의 연료전지의 개발이 앞당겨질 수 있을 것으로 기대된다.

## 참고 문헌

- [1] 이진화, 원종욱, "연료전지용 전해질 막과 고분자의 역할" 고분자과학과 기술, 14권, p418, 2003.
- [2] 이창현, 홍영택, 이재홍, 박호범, 한동원, 이영무, "연료전지용 고분자전해질막의 최근 개발동향", 15권, p578, 2004.
- [3] L. Bai, P. A. Harrington, B. E. Conway, *Electrochim. Acta*, v32, p1713, 1987.
- [4] K. Kinoshita, 'Electrochemical Oxygen Technology', p19, 1992, John Wiley & Sons.
- [5] E. Yeager, *J. Mol. Catal.* v38, p5, 1986.
- [6] E. Yeager, *Electrochim. Acta*, v29, p1527, 1984.
- [7] G. Hoogers, "Fuel Cell Technology Handbook", p6-12, 2003, CRC Press.
- [8] V. M. Jalan, US Patent 4,202,934, 13 May, 1980; V. M. Jalan, D. A. Landsman, US Patent 4,186,110, 29 Jan. 1980.
- [9] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* v142, p1409, 1995.
- [10] T. R. Ralph, M.P. Hogarth, "Catalysis for low temperature fuel cells", *Platinum Metals Rev*, v46, p3, 2002.
- [11] US DOE Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program, 2003 Annual Progress Reports, "Cost Analyses of Fuel Cell Stack/Systems".
- [12] H. Jahnke, M. Shconborn, G. Zimmermann, *Top. Curr. Chem.* v61, p133, 1979.
- [13] G. lalande, R. Cote, G. Tamizhmani, D. Guay, J. P. Dodelet, L. Dignard-Bailey, L. T. Weng, P. Bertrnad, *Electrochim. Acta*, v40, p2635, 1995.
- [14] L. Zhang, J. Zhang, D. P. Wilkinson, H. Wang, *J. Power Sources*, v156, p171, 2006.
- [15] W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, "Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and Application", volume 3, p489, 2003, John Wiley & Sons Ltd.
- [16] H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, E. J. Cairns, *J. Phys. Chem.* v98, p617, 1994.
- [17] K. A. Friedrich, K.-P. Geyzers, U. Linke, U. Stiming, J. Stumper, "CO adsorption and oxidation on a Pt(111) electrode modified by ruthenium deposition: an IR spectroscopic study", *J. Electroanal. Chem.* v402, p123, 1996.
- [18] J.-H. Lee, K.-Y. Lee, "Overview of the development of CO-tolerant anode electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells", *J. Power Sources*, v157, p128, 2006
- [19] 최중호, 박경원, 성영은, "저온형 연료전지를 위한 나노 소재 및 구조", *NICE*, v21, p466, 2003.
- [20] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson, "A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell", *J. Power Sources*, v155, p95, 2006.
- [21] E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, "Combinatorial chemistry: A highly parallel, optical screening method for discovery of better electrocatalysts", *Science*, v280, p1735, (1998)
- [22] W. C. Choi, J. D. Kim, S. I. Woo, "Quaternary Pt-

based electrocatalyst for methanol oxidation by combinatorial electrochemistry", Catal. Today, v74, p235, 2002.

- [23] J. Shim, D.-Y. Yoo, J.-S. Lee, Electrochim. Acta v45, p1943, 2000.
- [24] Y.-W. Kim, J.-S. Lee, J. Kor. Ind. Eng. Chem. v4, p692, 1993.
- [25] Z. Liu, J. Y. Lee, M. Han, W. Chen, L. M. Gan, "Synthesis and characterization of PtRu/C catalysts from microemulsions and emulsions", J. Mater. Chem. v12, p2453, 2002.
- [26] S. Litster, G. McLean, "PEM fuel cell electrodes", J. Power Sources, v130, p61, 2004.
- [27] K. Kinoshita, "Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties", p76, 1988, John Wiley & Sons.
- [28] Z. Liu, X. Lin, J. Y. Lee, W. S. Zhang, M. Han, L. M. Gan, "Preparation and characterization of platinum-based electrocatalysts on multiwalled carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells", Langmuir, v18, p4054, 2002.



성 명 : 이홍기

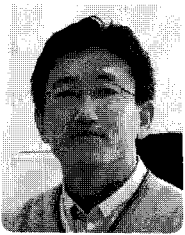
◆ 학 력

- 1982년  
한양대 공업화학과 공학사
- 1988년  
한양대 대학원 공업화학과 공학 석사
- 1993년  
한양대 대학원 공업화학과 공학 박사

◆ 경 력

- 1997년 - 1998년  
한국공업화학회 학술이사, 기획이사
- 2000년 - 2001년  
Univ. of California, Irvine, visiting professor
- 1994년 - 현 재  
우석대 신소재공학과 교수

저|자|약|력



성 명 : 심중표

◆ 학 력

- 1993년  
한양대 공업화학과 공학사
- 1995년  
한양대 대학원 공업화학과 공학 석사
- 1999년  
한양대 대학원 공업화학과 공학 박사

◆ 경 력

- 2000년 - 2003년  
미국 Lawrence Berkeley National Lab.  
Postdoc Scientist
- 2004년 - 2005년  
한국생산기술연구원 선임연구원
- 2005년 - 현 재  
군산대 신소재나노화학공학부 교수

