

고분자 전해질 연료전지용 산소 환원 촉매의 연구개발



정원석

한경대학교 화학공학과
jungw@hknu.ac.kr

2005 성균관대학교 응용화학부, 학사
2008 과학기술연합대학원대학교 에너지변환공학, 석사
2015 University of South Carolina 화학공학과, 박사
2016-2017 King Abdullah University of Science and Technology, Post-Doctoral Fellow
2017-2018 포항공과대학교 화학공학과, Research Fellow
현재 한경대학교 화학공학과 조교수

서론

화석연료의 막대한 사용으로 인한 오존층 파괴, 기온 상승, 이상기후현상 빈도 증가, 미세먼지 등의 환경 변화는 인류의 안전을 위협하고 있다. 그림 1에 보이는 것과 같이 전 세계적으로 한 해에 300억 톤 이상의 이산화탄소가 배출된다. 이를 막기 위해 선진국을 대상으로 1997년 교토의정서를 채택했고, 2015년에는 파리 신기후협약을 채택하며 2020년 이후에 모든 나라에 감축의무를 명시했다. 이로 인해 우리나라의 경우 37% 감축을 목표로 잡고 있다. 이와 같은 화석연료 사용 대체 움직임이 활발히 이루어지며, 화석연료 기반 에너지 시스템을 대체하기 위해 연료전지에 대한 연구가 지난 수십 년간 활발히 이루어졌다.

연료전지는 화학적 에너지를 전기에너지로 변환시켜주는 반응기이다. 일반적으로 연료전지는 전해질의 종류에 따라 구분하는데 그 중에서 고분자 전해질 막을 사용하는 고분자 전해질 연료전지에 대해 수송용 및 분산 발전용으로 연구와 상용화가 가

장 활발히 이루어 지고 있으며 상용화에 가장 근접해 있는 기술이다. 고분자 전해질 연료전지는 효율이 높고 유해물질 및 온실가스 유발 물질 배출이 거의 없으며, 운전 중 발생하는 소음도 기존의 발전 시스템과 비교해서 매우 낮은 수준이다. 또한 부하 변동에 따른 응답속도, 높은 에너지 밀도와 출력 밀도 등의 장점 때문에 고에너지 발전 장치를 구성해도 부피와 무게가 크게 증가하지 않는다. 이러한 장점에도 불구하고, 상용화가 늦어지고 있는 이유는 기

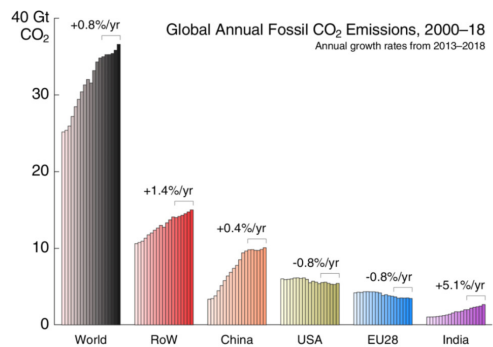


그림 1. 연도별 전 세계 이산화탄소 발생량 추이 [1].

존의 내연기관의 가격 및 내구성과 비교했을 때 고분자 전해질 연료전지에 사용되는 촉매의 비싼 가격과 산소 환원 반응에 대한 낮은 촉매의 활성 및 내구성 때문이다. 수송용과 분산 발전용 연료전지의 경우에, 장기간의 내구성을 요구한다. 운전조건의 특수성 때문에 산성, 고온 환경에서 금속 촉매는 쉽게 본래 성질을 잃고 성능이 크게 하락한다. 이 때문에 내구성에 큰 문제를 가져오며, 상용화의 큰 걸림돌로 작용하고 있다. 가령, 수송용의 경우 8,000 시간 이상의 내구성을 요구하는데, 현재까지 이를 만족시키는 촉매 물질은 보고되지 않았다. 또한, 현존하는 단일 원소 중 Pt가 가장 활성이 높은 산소 환원 촉매로 알려져 있지만 수소의 산화 반응에 비해 매우 낮은 반응속도를 보여 고분자 전해질 연료전지의 전체 성능을 결정짓는 중요한 역할을 한다. 낮은 활성으로 인해 수소 산화 반응에 필요한 촉매의 양보다 더 많은 촉매를 산소 환원 반응에 사용해야 하는 이유도 여기에 있다. 국제 상품 거래소 기준으로 Pt의 가격은 kg당 약 \$30,000 선에서 거래되고 있는 점을 감안할 때, 고분자 전해질 연료전지의 상용화를 위해서는 고가의 Pt를 극미량을 사용하는 것 혹은 Pt를 대체하는 비귀금속 계열의 촉매를 개발하는 전략으로 전개해 나아가야 할 것이다. 현재 연구의 경향도 이와 같이 두 갈래로 나뉘어져 있으며, 본 칼럼에서는 Pt 기반 촉매와 비귀금속 촉매 연구 현황과 과제에 대해 소개하고자 한다.

고분자 전해질 연료전지의 구조와 반응

고분자 전해질 연료전지의 일반적인 기본 구조는 그림 2와 같다. 연료인 수소는 anode로 주입되며, 산소(공기)는 cathode로 주입된다. 이 때 수소는 anode에서 산화되어 (+)전하를 띠는 수소이온과 음전하를 띠는 전자가 생산된다. 수소이온은 고분자 전해질 막을 통해 cathode로 전달된다. 반면에 전자는 외부 도선을 따라 cathode로 이동을 한다. 이와 같은 방식으로 전기적으로 중성 상태를 유지한다. cathode로 유입된 산소는 anode로부터 이동한 전자를 만나 환원되고, 이

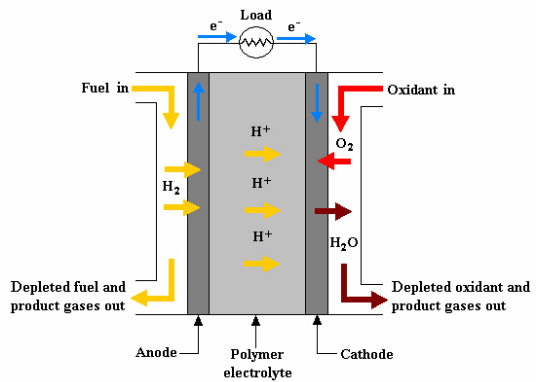
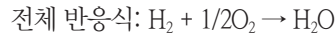
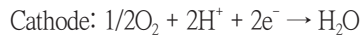
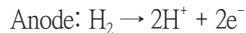
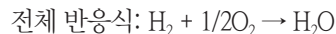


그림 2. 고분자 전해질 연료전지의 구조.

어서 수소이온과 결합하여 순수한 물과 열을 발생시킨다. 이와 같은 반응은 고분자 전해질 연료전지 중앙성자 교환막 연료전지에서 일어나는 반응이다.



양성자 교환막 대신 음이온 교환막을 사용하는 연료전지의 경우, 연료인 수소는 anode로 공급되며 물과 산소가 cathode로 주입된다. 수소와 산소가 anode와 cathode에서 각각 산화, 환원 되는 것은 양성자 교환막 연료전지와 동일하나, 산소의 환원으로 인해 수산화물 이온(OH⁻)이 생성되며 anode로 이동한다. 수산화물 이온이 수소 분자와 반응하여 물을 생성하고 전자를 발생시킨다. 외부 도선을 통해 전자는 cathode로 이동하여 산소가 환원되는 반응에 참여한다.



탄소 담지 Pt 촉매

Pt는 고분자 전해질 연료전지의 산소 환원 반응에 가장 활성이 높은 단일 원소이기 때문에 오래 전부터 촉매로 널리 사용되고 있다. Pt 촉매의 활성을 높

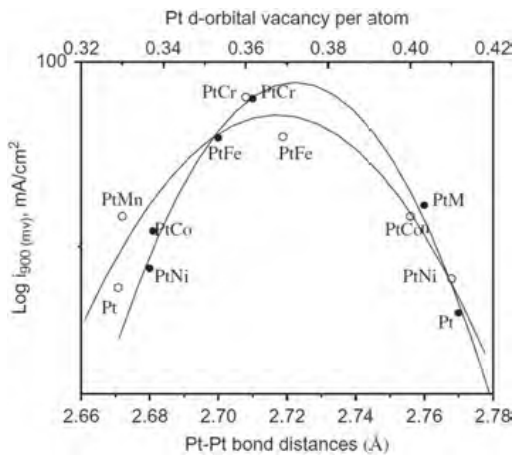


그림 3. (a)Pt-Pt bond 간격과 d-band vacancy이 산소 환원 촉매 활성에 미치는 영향 [4].

이기 위해 Pt 입자의 구조 및 모양에 다양한 변화를 주는 방법에서 담지체를 개질시켜 Pt과의 시너지 효과를 내는 방법까지 다양하게 연구되고 있다.

최근의 경향을 보면 주로 질소를 도핑한 탄소 담지체 연구가 많이 보고되고 있다. 질소가 도핑된 탄소의 경우 금속 나노입자의 증착에 유리한 사이트를 제공함과 동시에 촉매 활성을 증가시킨다. 질소를 탄소나노튜브에 도핑한 시료를 near-edge X-ray absorption fine structure(NEXAFS)과 라만 분광법(Raman spectroscopy)을 사용하여 분석한 결과, 탄소나노튜브에 결함(defect)이 발생됨이 증명됐다 [2]. 결함이 생긴 자리는 불안정하여 외부로부터 유입된 원소와 쉽게 결합을 맺을 수 있다. 이로 인해 Pt 나노입자들과 강한 결합을 이루는 결과를 가져온다. 그리고 탄소 표면의 화학적 성질 역시 영향을 받게 된다. 질소의 비공유 전자쌍 및 π 결합에 전자가 추가됨으로써 루이스(Lewis) 염기성을 띤 탄소가 변한다. 그 결과 일반 탄소의 pH가 중성(7)을 나타내는 데 반해, 질소가 도핑된 탄소의 경우 pH가 약 9를 가리킨다. 피리딘계 질소(pyridinic-N)와 쿼터너리 질소(quaternary-N)를 포함한 탄소의 강한 루이스 염기성은 탄소의 전자 공여 특성을 향상시켜 산소의 환원 반응을 촉진했다. 이는 Pt 나노입자 촉매와 더불어 산소를 환원시키는 활성을 증가시킬 수 있다. Pt과 피리딘계 질소의

시너지 효과도 보고되었다 [3]. 교환전류밀도의 향상은 활성과 밀접한 관계를 맺고 있어 중요한 활성 지표로 쓰이는데, Pt⁰의 교환전류밀도가 Pt 산화물 보다 매우 높다. Pt과 피리딘계 질소가 결합하면, Pt의 산화수가 감소하게 되며, Pt 산화물의 비율이 감소하고 Pt⁰의 비율이 증가함을 보였다. 이로 인해 교환전류밀도가 높은 Pt⁰의 함량이 높아지고 Pt 산화물은 낮아졌다. 이러한 영향들이 복합적으로 산소환원 반응에 영향을 미쳐 질소를 도핑한 탄소를 지지체로 사용한 Pt 촉매의 활성이 상용 Pt 촉매보다 높게 나오는 특성을 보인 것으로 평가된다.

Pt 합금 촉매

Pt 합금 촉매는 백금과 전이금속(예: Ni, Co, Fe, Cr 등)을 이용하여 합성하며 이와 같이 제조된 합금 촉매는 일반 상용 Pt 촉매보다 높은 산소환원 반응 활성을 보인다. 촉매 활성은 전이금속의 종류와 Pt과 전이금속의 합성 비율 등에 의해 주로 결정된다. 백금 합금 촉매의 활성은 대체로 In-situ XAS 분석법을 통해 Pt의 d-band vacancy와 Pt-Pt bond의 간격에 의해 산소 환원 반응을 촉진한다고 알려져 있다. 그림 3에서와 같이 산소 환원 반응의 활성과 Pt-Pt bond의 간격과 d-band vacancy의 상관관계가 뚜렷하게 보인다.

최근에는 코어-셸 구조의 일종인 Pt-skin 구조를 띤 Pt 합금 촉매가 뛰어난 활성과 향상된 내구성 을 보여주고 있다. 이전까지 보고된 합금 구조와 달리 Pt-skin 구조의 Pt 합금 촉매는 표면이 Pt 단일층으로 둘러싸여 있으며 내부는 Pt과 전이금속의 균질한 합금 상태를 유지한다. 촉매의 표면이 Pt 구조를 갖고 있지만, d-band centre의 변화가 관측되어, 촉매 표면의 전자 구조가 일반적인 합금과 마찬가지로 변화되고 이러한 전자구조의 변화는 Pt과 산소 간의 흡착 에너지를 변화시켜 산소 환원 반응의 활성을 향상시킨다. 그림 4와 같이, Pt-skin 구조를 가질 때, d-band centre의 변화와 함께 활성이 변한다. 그에 따라 Pt₃Ni과 Pt₃Fe, Pt₃Co가 가장 높은 활성을 보이며 다

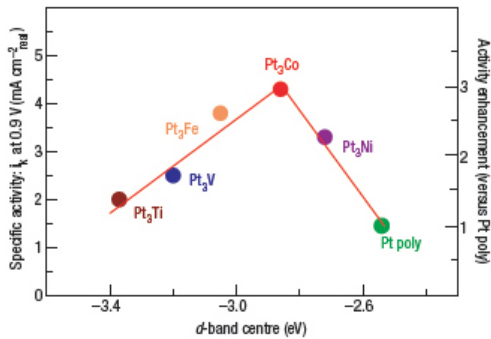


그림 4. Pt-skin 구조 합금 촉매의 활성화와 d-band centre의 상관 관계 [5].

결정 Pt에 비해 약 2-3배 높은 활성을 보인다.

이러한 Pt-skin 구조를 갖는 백금 합금 촉매는 내구성 측면에서도 주목을 받았다. Pt-skin 촉매 내에 합금 된 전이금속의 성질이 내구성에 큰 영향을 미친다. 일반적인 Pt 합금 촉매의 경우 고분자 전해질 연료전지의 운전 환경인 산성, 고전압, 그리고 고온에서 전이금속들이 쉽게 침출된다. 이로 인해 초기 합금 촉매의 구조와 특성을 유지하기 힘들다. 하지만 Pt 단일층이 Pt 합금과 외부와의 접촉을 막는 보호층 역할을 하게 된다. Pt는 전이금속에 비해 고분자 전해질 연료전지의 운전 환경에 매우 안정적이기 때문에 구조와 조성을 장기간 유지할 수 있다. 그 후로 다양한 Pt skin 구조를 갖는 합성법 및 촉매들이 소개되었지만 대부분 반쪽 전지(half cell) 실험에 머물렀다. 새로운 합성법을 적용시킨 PtCo-core Pt-shell 구조를 갖는 촉매가 보고되었다 [6-8]. 열처리 온도를 통해 Pt shell의 두께를 조절할 수 있고 약 3 Pt 단일층의 두께를 갖는 촉매를 0.1 mg_{Pt} cm⁻²의 양으로 cathode 전극을 구성된 단위 전지에 적용하여 미국 에너지부(U. S. DOE)의 권장 내구성 테스트 방법을 적용하였다. 그 결과 목표치를 만족하는 결과인 30,000 전위 사이클 후에 질량활성(mass activity) 손실 40% 이내 및 포텐셜 30 mV 손실 수준을 보였다.

비귀금속 촉매

비귀금속 촉매는 비교적 최근에 각광을 받으며 매

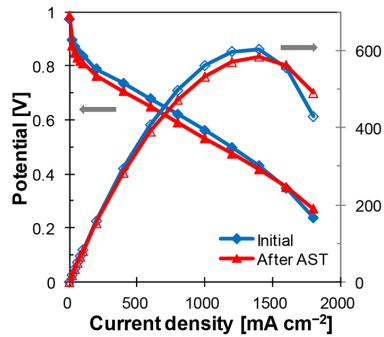


그림 5. 미국 에너지부의 권장 내구성 테스트 방법을 적용한 PtCo-core Pt-shell 촉매로 구성된 단위전지 성능의 안정성 [8].

우 활발히 연구되고 있는 촉매이다. 하지만 산소 환원 반응에 대한 활성이 Pt 촉매에 비해 매우 다양한 영향들이 작용한다. 형태, 기공, 활성점, 크기, 다공성 구조, 전기 전도도, Fe-N_x, 피리디닉계 질소 등 Pt 촉매보다 더 복잡하고 많은 요소들이 촉매의 활성도를 결정한다. 비귀금속 촉매는 높은 pH 환경인 알칼라인 연료전지 또는 음이온 교환막 연료전지에서 크게 주목 받고 있다. cathode에서의 반응 속도가 산성 조건보다 염기성 조건에서 훨씬 빠르기 때문에 귀금속인 Pt를 굳이 사용할 필요가 없고 안정성 면에서도 비귀금속 촉매에 주로 쓰이는 Fe, Co, Ag 등의 전이금속이 침출될 염려가 없기 때문에 매우 안정적으로 사용할 수 있다. 이와 같은 이유로 양이온 교환막 연료전지 보다 음이온 교환막 연료전지에 많이 응용되고 있다. 산성 전해질과 염기성 전해질에서 반쪽 전지 실험 결과를 보면(그림 6), 산성 전해질에서는 Pt 촉매보다 낮은 성능을 보였지만, 염기성 전해질에서는 Pt 촉매와 유사한 성능 혹은 더 뛰어난 성능을 보이는 결과들이 보고되고 있다 [9].

대체로 이러한 촉매들은 중기공 구조들이 상호간에 연결된 중기공성 촉매로서 높은 반파 전위(half-wave potential)과 한계 전류 밀도를 보인다. 미세 기공 구조를 갖는 촉매와 비교하면 촉매에 분포된 중기공들은 촉매 활성점을 보유할 뿐만 아니라 전해질에 더 쉽게 접촉할 수 있기 때문에 물질 전달을 더 용이하게 한다 [10]. 이러한 점이 산소 환원 반응을 촉진하

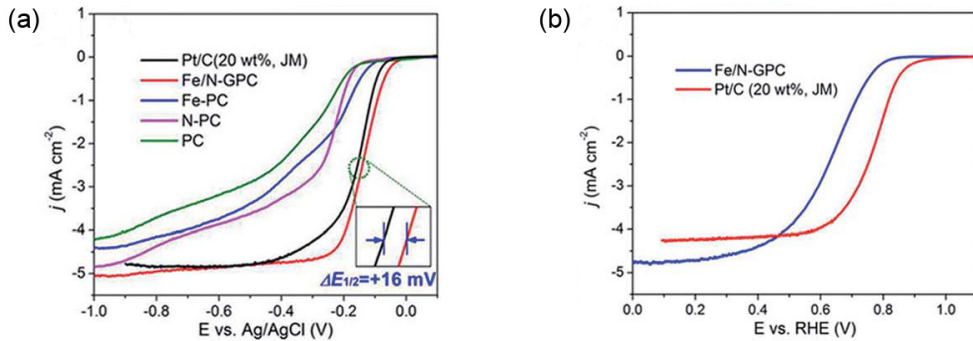


그림 6. (a) 0.1 M KOH와 (b) 0.5 M H₂SO₄ 전해질에서 Fe/N-GPC 촉매의 산소 환원 반응 비교 [9].

고 높은 성능을 보인다. 반면에, 미세 기공은 다량의 촉매 활성점을 포함하고 있어 산소 환원 반응에 큰 영향을 미친다. 이러한 복합적 이유로 인해, 중기공의 최적 크기를 결정하는 일이 필요하다. 하지만 미세 기공 구조가 중기공 구조가 변하면서 함께 변하는 현상이 일반적이다. 이로 인해 중기공의 최적 크기를 결정하는 것이 비귀금속 촉매의 성능 향상을 위한 주요 과제 중 하나이다 [10]. 이와 같은 구조를 최적화하기 위해 실리카와 같은 hard-template, 고분자를 이용한 soft-template 등을 사용하여 조절하는 노력들이 보고되고 있으며 희망적인 결과들이 다수 보고되고 있다. 향후 고내구성, 고효성의 비귀금속 촉매 또는 극미량 Pt 합금 촉매의 개발 등 전극물질에 대한 연구 개발이 더욱 활기를 띠 것으로 예상된다. 전극 소재 개발, 구조설계, 제조공정 수립 등 다양한 형태의 연구 개발이 활발하게 이루어질 것으로 전망 된다.

결론

본 칼럼에서는 고분자 전해질 연료전지의 산소 환원 반응 촉매의 전반적인 동향과 최근 결과들을 소개하였다. 고분자 전해질 연료전지의 상용화를 위한 걸림돌로 제시된 가격 및 내구성을 향상시키는 것이 우선 과제라고 할 수 있다. 대량 생산 시 총 가격의 약 40%의 비용을 차지하는 촉매의 가격을 줄이기 위해, Pt 기반 촉매들의 활성 증진을 통한 Pt 사용량 저감과 비귀금속 촉매의 활성 향상을 목표로 개발하는 전략

으로 나눌 수 있다. Pt 합금의 경우 Pt-skin 구조 이외에 혁신적 촉매 구조가 개발되어 현재의 Pt 사용량을 줄여나가야 할 것으로 보이며, 비귀금속 촉매의 경우에는 고분자 전해질 연료전지에서의 성능이 Pt 촉매보다 낮기 때문에 성능 향상을 위한 노력이 더욱 필요한 것으로 보인다. 더불어 수송용 및 분산형 연료전지의 운전 조건을 모사한 환경에서 내구성 평가 및 향상에 관한 연구도 필요할 것으로 보인다.

참고문헌

- [1] R B Jackson, P Friedlingstein, R M Andrew, J G Canadell, C Le Quéré, G P Peters, Environ. Res. Lett. 14 (2019) 121001
- [2] Y. Chen, J. Wang, H. Liu, M.N. Banis, R. Li, X. Sun, T.-K. Sham, S. Ye, S. Knights, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 3769.
- [3] W.S. Jung, B.N. Popov, Catal. Today 295 (2017) 65.
- [4] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M.P. Soriaga, J. McBreen, J. Electrochem. Soc. 142 (1995), 1409.
- [5] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross, N. M. Markovic, Nat. Mat., 6 (2007) 241.
- [6] W. Jung, T. Xie, T. Kim, P. Ganesan, B.N. Popov, Electrochim. Acta 167 (2015) 1.
- [7] T. Xie, W. Jung, T. Kim, P. Ganesan, B.N. Popov, 161 (14) (2014) F1489.
- [8] W.S. Jung, B.N. Popov, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (28) (2017) 23679.
- [9] Q-L Zhu, W. Xia, L-R. Zheng, R. Zou, Z. Liu, Q. Xu, ACS Energy Lett., 2 (2) (2017) 504.
- [10] H. Tan, J. Tang, J. Kim, Y. V. Kaneti, Y-M Kang, Y. Sugahara, Y. Yamauchi, J. Mater. Chem. A, 7 (2019) 1380.