

## 콜로이드 및 솔-젤 공정을 이용한 직접 메탄올 연료전지용 고분산 Pt-Ru/C 음극촉매의 제조

이강희, 김일곤, 박태진, 서동진  
한국과학기술연구원 청정기술연구센터

### Preparation of highly dispersed Pt-Ru/C anode catalysts using colloidal and sol-gel methods for direct methanol fuel cells

Kang Hee Lee, Il-Gon Kim, Tae-Jin Park, Dong Jin Suh  
Clean Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology

#### 서론

연료전지는 전기화학 반응에 의해 연료의 화학에너지를 전기에너지로 바꿈으로써 전기를 얻는 장치이며, 타 발전장치와 비교할 때 고효율, 저공해의 장점을 가지고 있다. 특히, 저온형 연료전지인 직접 메탄올 연료전지(DMFC)는 고분자 전해질 연료전지의 구성과 같으나, 다른 모든 연료전지들이 수소를 연료로 쓰는 것과 달리 메탄올을 직접 연료로 사용하기 때문에, 수소의 생산, 저장 및 이동이라는 현실적인 가장 큰 문제점에서 벗어날 수 있다. 그러나 DMFC는 수소를 연료로 쓸 때보다 전지 수명과 에너지 밀도가 낮은 문제뿐만 아니라, 음극 촉매의 활성이 낮아 많은 양의 귀금속 촉매가 요구되고, 반응 도중 생성되는 일산화탄소에 의한 촉매의 피독 문제 등 해결하여야 할 점이 산적해 있어 여러 연료전지 중에서도 촉매 개발이 가장 시급한 분야라고 할 수 있다. 백금 촉매 상에서의 메탄올 산화 반응에 대한 많은 연구가 행해졌음에도 불구하고[1] 백금 자체로서는 유용한 anode 촉매라 할 수 없다. 왜냐하면 메탄올의 미산화 생성물인 CO가 백금 표면에 강하게 흡착하여 촉매를 피독시켜 활성을 급격하게 떨어뜨리기 때문이다. 이 문제의 해결을 위한 방법으로 백금과 다른 금속의 합금촉매를 사용할 수 있다. 이러한 합금화는 CO 피독의 문제를 최소화하고 Pt 사용량을 줄이는 두 가지 효과가 있다. 그 중에서도 Pt-Ru 촉매는 Pt 합금 중 가장 양호한 메탄올 산화활성을 보이고 있는데, 그 제조법으로는 고온에서의 arc-melting법[2]이 거의 대부분을 차지한다. 그 외에는 환원제를 이용한 액상환원법이 있으나 양호한 결과를 얻기가 힘든 것으로 알려져 있다. 촉매의 유효 표면적을 높이기 위해서는 더 미세한 합금 입자가 형성이 되어야 하지만, 기존의 방법으로는 한계가 있다. 한편, Pt-Ru 합금을 탄소 담체 위에 담지시키는 연구들도 꾸준히 진행되고 있다[3]. 이것은 전기 전도성이 좋으며 표면적이 큰 탄소 담체 위에 활성금속을 고분산시켜 단위 면적당 백금사용량을 줄임과 동시에 전지 효율을 향상시키는 이상적인 제조법이라 할 수 있으나, 아직까지는 기존의 합침법으로 제조되는 촉매들의 결과치가 Pt-Ru black 촉매에 미치지 못하는 실정이다. 즉 탄소 담체에 Pt-Ru 합금을 최대한 고분산시킬 수 있다면 Pt나 Ru의 사용량을 줄일 수 있어 경제성 확보에 큰 도움이 될 수 있을 것이다. 이러한 이유로 본 연구에서는 콜로이드법 및 솔-젤법을 이용하여 Pt-Ru를 탄소담체에 고분산시켜 개선된 활성을 나타내는 촉매를 개발하고자 하였다.

#### 실험

본 연구에서는 금속을 고분산시켜 단위 금속 당 최대한의 활성을 나타내는 촉매를 개발하고자 콜로이드법 및 솔-젤법을 이용하여 촉매 제조를 하였다. 콜로이드법은 Watanabe[4]에 의해 처음 제안된 것이며 나노 사이즈의 Pt-Ru입자를 탄소 담체 위에 담지시키는 방법 중 하나이다. 염화백금산(hexachloroplatinic acid)을 일정량 증류수에 녹인 후 NaHSO<sub>3</sub>를 첨가하면 황색에서 무색 투명한 용액이 되며 Pt가 환원된다. 이어 증류수로 희

석한 후 탄산나트륨을 첨가하여 pH를 5로 조절했다. Pt 용액에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 일정한 속도로 투입하면 Pt oxide가 얻어진다. 그 후 염화루테늄(ruthenium chloride)을 서서히 투입하면 Pt-Ru colloid가 생성된다. 이어서, 탄소 담체를 투입하고 H<sub>2</sub> bubbling하에서 4시간 환원시킨 후 증류수로 수회 세척, 60°C에서 진공건조를 시켰다. 탄소 담체로는 상용 Vulcan XC-72R 및 표면의 친수성을 높이기 위해[5] Vulcan XC-72R를 70% 질산으로 80°C, 8시간 산화 처리한 것을 사용하였다. 특별히 탄소 담체의 효과를 고찰하는 실험에서는 상용인 Vulcan XC-72R, 활성탄, Vulcan 3, BPL(Black Pearls L)과 RF(resorcinol-formaldehyde) gel을 탄화시켜 자체 제조한 RF carbon을 사용하여 상기의 콜로이드법으로 Pt-Ru를 담지시켜 전극활성을 평가하였다.

솔-젤법을 이용한 새로운 촉매 제조 방법으로서, Pt 및 Ru의 염을 함유하는 resorcinol(phloroglucinol, catechol)-formaldehyde 유기 젤을 형성시킨 후 그것을 탄화, 환원시켜 Pt-Ru/C 촉매 제조를 시도하였다. 일정량의 레조시놀을 포름알데히드와 함께 물에 용해시키고, 여기에 염화백금산, 염화루테늄을 물에 녹인 후 첨가하고 솔-젤 촉매로서 탄산나트륨을 첨가한다. 이 용액을 80°C에서 7일 동안 밀폐된 상태로 보관하면 젤이 형성, 숙성된다. 이를 동결건조하여 크라이오젤(cryogel)을 제조하거나 초임계건조하여 에어로젤(aerogel)을 만들었다. 얻어진 크라이오젤이나 에어로젤을 탄화, 수소 환원시켜 크라이오젤 및 에어로젤 Pt-Ru/C 촉매를 완성하였다. 레조시놀 대신 플로로글루시놀 및 카테콜을 유기 젤 원료로 사용한 촉매도 제조하였다. 특히 플로로글루시놀의 경우에는 물이 아닌 메탄올 용매를 사용하므로 장시간을 요하는 메탄올 치환 공정을 생략할 수 있었고 촉매로는 KOH를 사용하였다. 카테콜의 경우에는 레조시놀의 조건과 동일하다. 이 때 제조된 촉매는 백금-루테늄 10~52 wt.%를 함유하고, 백금과 루테늄의 몰비는 콜로이드 법과 마찬가지로 1:1이다.

제조된 촉매의 전극성능을 알아보기 위하여 3전극 half cell을 구성하였다. 기준 전극으로는 SCE(saturated calomel electrode)를 사용하였고, 작업전극은 graphite, 상대전극은 백금망을 채택하였다. 전극실험은 EG & G의 potentiostat을 사용하여 Cyclo Voltammetry(CV)를 측정 후 메탄올 산화반응에 해당되는 peak의 maximum current density 값을 읽어 촉매성능을 비교하였다. 본 연구에서 구한 CV곡선은 관련문헌에서 소개된 바와 같은 전형적인 메탄올 산화반응에서 비롯된 형태임도 확인하였다.

## 결과 및 고찰

금속의 담지량이 30 wt.%이며 Pt 및 Ru의 몰비가 같도록 하여 콜로이드법으로 제조된 촉매들의 전극활성을 Fig. 1에 나타내었다. 여기서 촉매 2는 E-Tek의 탄소 담체로 알려진 Vulcan XC-72R 카본블랙을 그대로 사용한 반면에 촉매 1은 이를 질산으로 산화 처리하여 표면 산소 관능기의 양을 증가시킴으로써 친수성을 높인 담체를 사용하여 제조한 촉매이다. 전극활성 test 결과 산화 처리 탄소를 사용한 경우 보다 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 이와 같이 탄소 담체의 산화 처리 효과는 수용액상에서 촉매를 제조하는 과정에서 친수성이 증가된 담체 표면에 금속 침적이 보다 용이하게 되게 분산도를 높여 주거나 혹은 표면 산소 관능기가 탄소 표면의 균일성(homogeneity)을 낮추어 줌으로써 금속의 이동을 억제하여 소결에 의한 분산도의 감소를 줄여줄 수 있는 것으로 이해될 수 있다.

탄소 담체의 특성이 촉매의 활성화에 매우 큰 영향을 미칠 수 있으므로 콜로이드 법을 이용하여 각종 탄소 담체를 사용하여 비교적 높은 금속 담지량 수준(56~65wt.%)의 촉매를 제조한 후 전극 성능을 평가하였다. Fig. 2은 각종 탄소를 담체로 사용하여 제조한 촉매와 활성이 가장 우수한 상용 Pt-Ru black 에 대한 CV를 비교하여 나타낸 Half cell test 시험 결과이다. 전극 성능은 활성탄을 사용한 경우 가장 우수했는데, 이것은 넓은 비표면적 및 세공구조를 포함하는 복합적인 원인 때문일 것이다. 그러나 실제 연료전지 시스템에서는 다른 요인도 작용할 수 있으므로 이러한 활성탄보다는 카본블랙이 주로 전극 촉

매의 담체로 사용되는 것으로 알려져 있다. CV상으로는 활성탄 담지 촉매의 전극 성능이 상용촉매 수준보다 더 높은 것으로 나타난다. 이상의 여러 가지 분석결과에서와 같이 콜로이드법으로 제조한 촉매는 금속 입자크기 또는 분산도 면에서 상용촉매와 유사한 수준이거나 오히려 이보다 우수하며 또한 탄소 담체의 종류에 따른 영향이 매우 큰 것으로 나타났다.

크라이오젤형 촉매는 이미 잘 알려진 RF (resorcinol-formaldehyde) 유기 솔-젤 공정을 다소 변형하여 금속 염을 포함한 젤을 합성한 다음, 이를 동결건조, 탄화, 환원 공정을 통하여 탄소에 Pt 및 Ru가 담지된 상태가 되며, 제조된 촉매는 600 m<sup>2</sup>/g 이상의 넓은 표면적을 가지며 양호한 메탄올 산화 반응 활성을 지니고 있다. 이는 전자현미경 관찰 결과 3~4 nm의 미세한 금속 입자가 매우 균일한 상태로 탄소 표면에 존재하기 때문인 것으로 보인다. XRD 분석 결과에서도 이 촉매들의 peak 위치 및 형태가 상용촉매 및 콜로이드법으로 제조한 촉매와 유사하여 Pt-Ru 합금이 탄소 담체 위에 고분산되어 있는 상태임을 다시 한번 확인할 수 있다. 따라서 이러한 솔-젤 법으로 제조한 촉매는 제조 조건을 좀 더 최적화한다면 분산도 및 half cell 성능 면에서 상용촉매의 수준을 능가할 가능성을 보여준다. 본 연구에서는 금속이 함유된 유기 습윤젤을 이산화탄소를 이용한 초임계 건조 공정을 통하여 젤 원래 구조의 변형없이 용매를 제거함으로써 나노 기공 구조의 공기처럼 가벼운 에어로젤 형태의 촉매를 제조할 수 있었다. 유기물 원료로서는 RF (resorcinol-formaldehyde), PF(phloroglucinol-formaldehyde), CF(catechol-formaldehyde)를 사용하여 에어로젤형 20wt% Pt-Ru/C 의 합성에 성공하였다. 이 에어로젤형 촉매들의 half cell test 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 같은 담지량의 콜로이드법 제조촉매(Vulcan XC-72R 담체)와 비교하였을 때 PF type 및 RF type 촉매의 경우 높은 maximum current density를 나타내었다. 한편 촉매의 저활성 및 탄소담체의 영향 등의 이유로 담지촉매를 실제로 DMFC에 적용하기 위해서는 금속담지량을 20 wt.%보다 높여야 한다. 유기 솔-젤법의 특성 상 금속함량을 높여 젤을 형성시키는 것은 용이하지 않지만 본 연구에서는 RF type의 에어로젤형 촉매를 52 wt.%의 금속담지량으로 제조하였다. 이 촉매의 half cell 결과를 Fig. 4에 나타내어 크라이오젤형 촉매 및 Johnson-Matthey사의 Pt-Ru black 촉매와 비교하였다. 이 결과에서 보면 에어로젤형 촉매가 크라이오젤형 촉매보다 전극 활성이 우수하였으며 특히 금속 함량 100%인 상용촉매와 유사한 활성임을 알 수 있다. 이 결과는 비록 half cell test에서 얻어졌으나 귀금속 활용도가 2배로 되는 우수한 결과라고 할 수 있을 것이다.

## 결론

고성능의 anode 촉매를 제조하기 위해 콜로이드법과 솔-젤법의 공정을 사용하였으며, 콜로이드법으로 제조한 촉매는 금속입자 분산도 면에서 양호하였고 또한 탄소 담체의 종류에 따른 영향이 매우 큰 것으로 나타났다. 솔-젤법은 금속 염 함유 유기 솔-젤 합성과 제조된 젤의 탄화 및 환원 공정을 포함하는데 이러한 방법을 이용하여 금속 분산도가 매우 높은 에어로젤형 촉매를 제조할 수 있었다. 이러한 솔-젤 방법으로 다양한 제조 변수를 적절히 제어하여 52 wt.%의 금속담지량까지 제조하였으며 이 에어로젤 촉매는 현재 가장 우수한 촉매로 알려진 상용 Pt-Ru black에 버금가는 half cell 성능을 보였다.

## 참고 문헌

1. B. J. Kennedy and A. Hamnett, J. Electroanal. Chem. 283 (1990) 271.
2. H. A. Gasteiger, N. Markvic, P. N. Ross Jr. and E. J. Cairns, J. Phys. Chem. 97 (1993)12020.
3. V. Radmilovic, H. A. Gasteiger and P. N. Ross Jr., J. Catal. 154 (1995) 98.
4. M. Watanabe, M. Uchida and S. Motoo., J. Electroanal. Chem. 229 (1987) 395.
5. D. J. Suh, T. -J. Park and S. -K. Ihm, Carbon 31 (1993) 427.

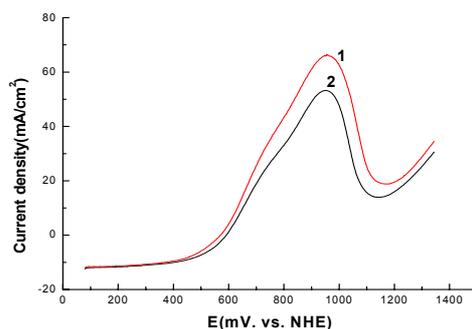


Fig. 1. Voltammograms of catalysts prepared by colloidal method for the electro-oxidation of methanol in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0M CH<sub>3</sub>OH with a scan rate of 25 mVs<sup>-1</sup> : 1, 30 wt.% Pt-Ru/acid treated Vulcan XC-72R ; 2, 30 wt.% Pt-Ru/Vulcan XC-72R

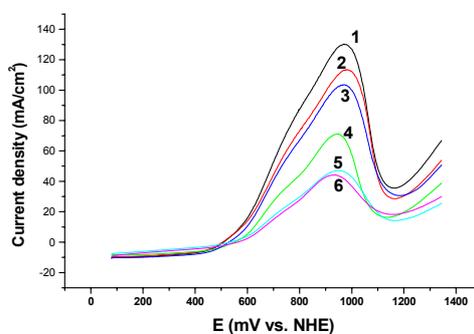


Fig. 2. Voltammograms of commercial and prepared catalysts for the electro-oxidation of methanol in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0M CH<sub>3</sub>OH with a scan rate of 25 mVs<sup>-1</sup> : 1, 65 wt.% Pt-Ru/activated carbon (prepared); 2, Pt-Ru black (Johnson-Matthey); 3, 56 wt.% Pt-Ru/Vulcan XC-72R (prepared); 4, 64 wt.% Pt-Ru/rf carbon (prepared); 5, 65 wt.% Pt-Ru/Vulcan 3 (prepared); 6, 61 wt.% Pt-Ru/BPL (prepared)

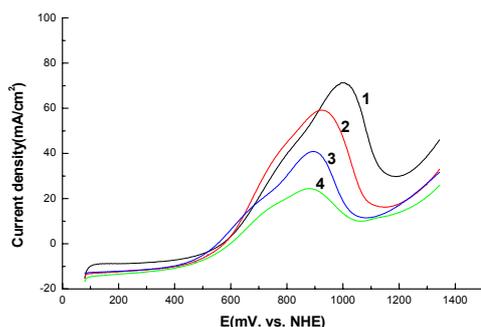


Fig. 3. Voltammograms of prepared catalysts for the electro-oxidation of methanol in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1M CH<sub>3</sub>OH with a scan rate of 25 mVs<sup>-1</sup> ; 1, PF type; 2, RF type; 3, Colloid type (20wt.%); 4, CF type.

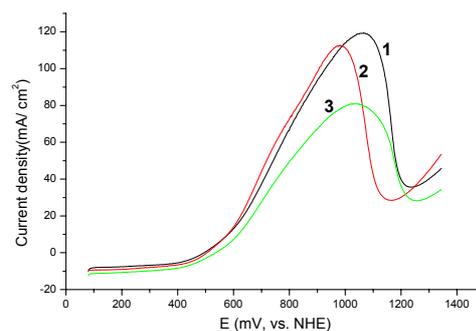


Fig. 4. Voltammograms of commercial and prepared catalysts for the electro-oxidation of methanol in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0M CH<sub>3</sub>OH with a scan rate of 25 mVs<sup>-1</sup> : 1, 52 wt.% Pt-Ru/C (aerogel type); 2, Pt-Ru black (Johnson-Matthey) ; 3, 45 wt.% Pt-Ru/C (cryogel type)