

## 직접 메탄올 연료전지에서 카본 담지체의 특성에 따른 활성 비교

박인수, 박경원, 최종호, 김영민, 성영은  
광주과학기술원 신소재공학과

**Comparison of catalyst activity with property of carbon-supporting material  
for Direct Methanol Fuel Cell**

In-Su Park, Kyung-Won Park, Jong-Ho Choi, Young-Min Kim, Yung-Eun Sung  
Department of Materials Science and Engineering, K-JIST, Gwangju, 500-712

**서론**

직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC)는 anode에 메탄올을 직접 흘려 산화시킴으로 전기를 발생시키는 간단하면서도 이상적인 연료전지 시스템이다. 그러나 저온에서 작동되므로 메탄올 산화반응 속도가 느리기때문에 전극 재료는 고가의 백금계가 주를 이루고 있다. 따라서 촉매 사용량을 최소화하기 위해 카본을 비롯하여 산화물등 다양한 담지체 물질을 이용하여 넓은 표면적의 담지체 표면위에 촉매입자를 분산시킴으로서 반응 면적을 증가시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 담지체 물질로는 열적, 화학적 안정성등의 면에서 우수한 카본 물질이 널리 이용되어지고 있고 상업화된 촉매는 비정질의 비표면적이  $250\text{m}^2/\text{g}$ 정도이고 비정질인 Vulcan XC-72가 많이 사용되어지고 있다. 이러한 비정질 카본은 기계적 강도가 낮아서 고정층 반응기에서 담체의 구조가 부서지게 되면 막힘현상이 발생하는 등 Vulcan XC-72보다는 기계적, 전기적 특성이 우수한 카본물질을 이용할 경우에 더 높은 촉매 활성이 기대되어진다.

본 연구에서는 Vulcan XC-72보다 넓은 표면적을 가지는 다공성의 활성 카본과 결정성의 흑연 섬유를 화학적 방법을 이용하여 나노크기의 전극촉매가 카본에 담지된 촉매를 합성하여 Vulcan XC-72를 이용한 촉매와 활성을 비교하고 카본의 특성이 촉매활성에 미치는 영향을 평가하는 연구를 수행하였다.

**본론**

## 1. 다공성의 활성 카본을 이용한 촉매 합성 및 활성평가

담지체로 이용되어지는 활성 카본이 넓은 비표면적을 가질수록 분산된 촉매의 크기가 작아질 수 있기 때문에 더 높은 활성을 가질 것으로 기대된다. 본 연구에서 이용되어진 다공성의 활성 카본은 비정질의 구조를 가지고 비표면적이  $1068\text{m}^2/\text{g}$ 정도이며 기공의 크기 분포가 좁으며 평균적인 기공의 직경 크기는  $12\text{nm}$ 이다. 따라서 이 활성카본은 Vulcan 카본보다 큰 비표면적을 가지며 균일한 기공 크기의 분포는 메탄올이 확산하는데 유로 역할을 할 것으로 기대되어진다. 합성전에 순수한 카본을  $900^\circ\text{C}$  아르곤가스 분위기에서 4시간정도 열처리를 했다. 이것은 활성 카본 합성과정에서 발생할 수 있는 불순물 및 기타 카본이외에 촉매에 영향을 미칠 수 있는 요소를 제거하는 과정이다. 적당량의 금속염( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )을 카본 분말과 함께 DI water에 분산시킨후  $\text{NaBH}_4$ 로 환원시키고 여러 번 증류수로 씻은 후 동결 건조법으로 PtRu 합금촉매가 60wt%인 분말로 된 분말 촉매를 얻었다. XRD 분석 결과 PtRu 합금 촉매 입자의 평균 크기는 Vulcan 카본을 이용한 경우에  $3.7\text{nm}$  정도이고 다공성의 활성 카본을 이용한 경우에  $3.2\text{nm}$ 이었다. Figure 1은 투과전자현미경 결과로 (a)는 Vulcan 카본 (b)는 활성 카본을 이용해서 제조된 촉매이다.  $3\sim 5\text{nm}$ 정도의 PtRu 합금입자가 카본위에 균일하게 분산되어 있음을 보여줄 뿐만 아니라 카본의 구조적인 특징까지 알수 있다. Vulcan 카본 입자는 수십 나노 크기의 구형 모양이고 활성 카본은 다공성구조를 가짐을 볼 수 있다.

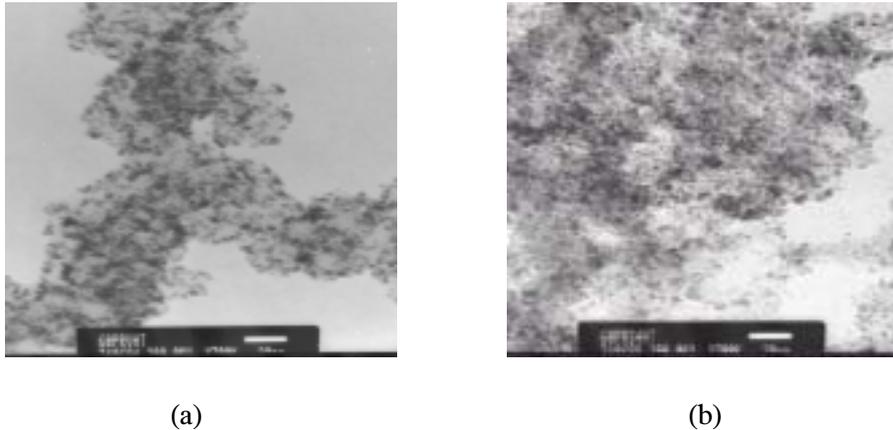


Figure 1 TEM image of carbon supported PtRu alloy nanoparticles

(a) 60wt%PtRu/ Vulcan 카본 (b) 60wt%PtRu/ 활성 카본

Figure 2는 제조된 촉매의 전기화학적 분석으로 0.5 mol의 황산과 2 mol의 메탄올에서 반쪽전지 실험을 수행하였다. 기준전극(RE)은 Ag/AgCl, 상대전극(CE)은 백금, 작업전극(WE)은 탄소전극을 이용하였다. (a) 순환전류전압곡선에서 보여지듯이 촉매의 단위무게당 메탄올 산화반응에 의한 전류값을 비교하면 활성카본을 이용한 촉매가 더 넓은 반응면적을 가짐으로써 높은 촉매 활성을 나타냄을 알 수 있다. (b) Chronoamperometry 분석 결과로 일정한 전위값 0.3V에서 시간에 따른 전류의 변화를 나타내어 촉매의 메탄올 산화반응에 대한 안정성을 알 수 있다. 촉매의 안정성에 있어서도 활성 카본을 이용한 촉매가 더 우수함을 알 수 있었다.

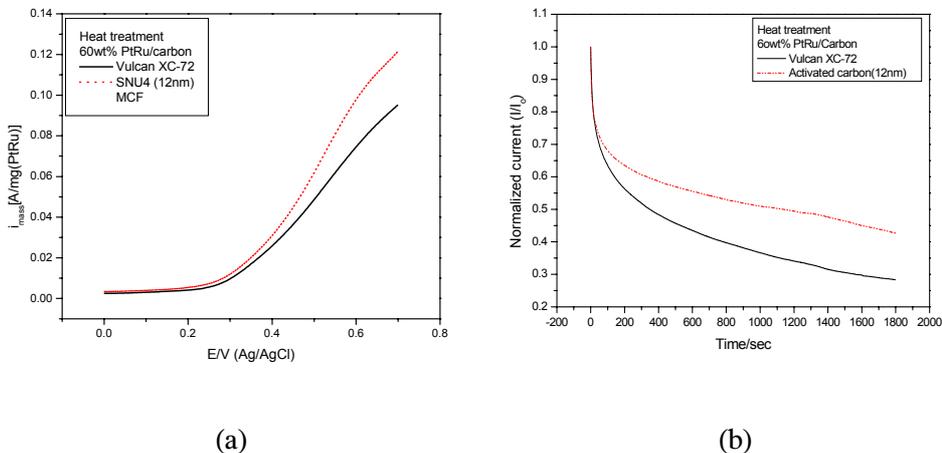


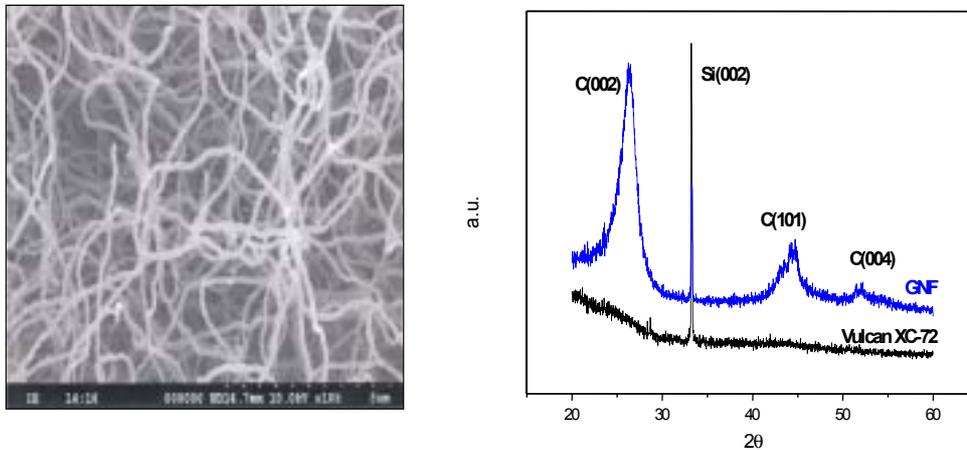
Figure 2 Electrochemical test

(a) Cyclic voltammety for methanol oxidation in 0.5 M  $H_2SO_4$  + 2 M  $CH_3OH$  with a scan rate of 50 mV/s at room temperature (b) Chronoamperometry in 0.3 V

## 2. 결정성의 흑연 카본을 이용한 촉매 합성 및 활성 평가

메탄올 산화반응의 결과 발생한 전자가 외부 회로를 통해서 흘러야하기 때문에 담지체의 전기적인 특성과 구조적인 안정성이 요구되어진다. 본 연구에서 사용되어진 흑연 섬유는 길이가 10~25 $\mu m$ , 직경이 80nm이다. Figure 3 (a)는 순수 흑연 카본의 주사전자현미경 사진이고 (b)는 XRD 결과로 순수 카본의 결정성을 알 수 있다. Vulcan 카본과 비교해서

전기적 구조적 특성이 우수하기 때문에 흑연 섬유에 촉매가 분산되어질 경우에 촉매의 활성에 영향을 미칠것으로 기대되어진다.



(a) SEM image of pure Graphite Nano Fiber (b) XRD of pure carbon

촉매는 다공성의 활성 카본을 이용한 경우와 같은 방법으로 제조되었다. 흑연 섬유를 이용한 경우에 담지된 촉매입자의 크기는 XRD 결과 3.5nm 정도임을 알 수 있었다. Figure 4는 흑연 카본에 담지된 촉매의 투과전자현미경 사진이다. 전자 현미경 분석결과 흑연 섬유의 표면에 나노크기의 촉매가 잘 분산되어짐을 알 수 있다. Figure 5는 Vulcan 카본을 이용한 촉매와 비교한 전기화학적 분석 결과이다. 전기화학적 분석으로 Vulcan 카본을 이용한 촉매보다도 흑연 섬유를 이용한 촉매가 안정성뿐만 아니라 일정 전위에서 더 높은 전류값을 가짐을 알 수 있고 메탄올 산화반응이 시작되는 on-set potential에서도 흑연 섬유를 이용한 경우에 더 낮은 전위에서 메탄올 산화반응이 시작된다. 따라서 담지체의 구조적인 독특한 특성이 담지된 촉매의 활성에 영향을 미침을 알 수 있다.

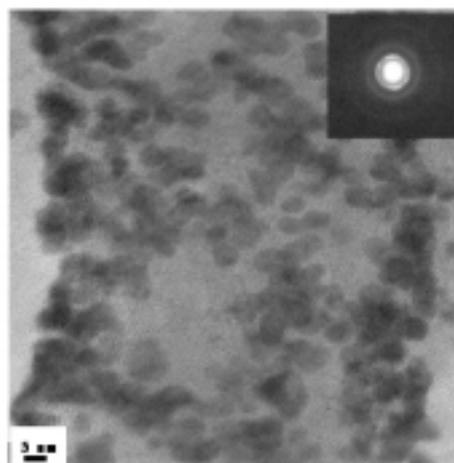


Figure 4 TEM image of 60wt%PtRu/Graphite Nano Fiber

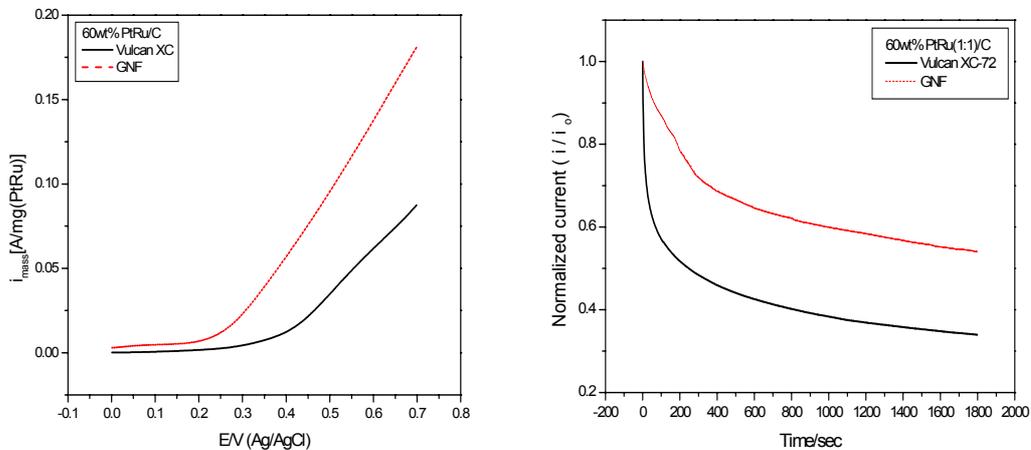


Figure 5 Electrochemical test

(a) Cyclic voltammetry for methanol oxidation in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 2 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  with a scan rate of 50 mV/s at room temperature (b) Chronoamperometry in 0.3 V

### 결론

지금까지 기공의 양이 적고 적당한 비표면적을 가지는 Vulcan XC-72가 최고의 조건을 가진 카본 담지체로 이용되어져 오고 있지만 본 연구 결과 Vulcan 카본 보다 더 큰 비표면적을 가지는 다공성의 활성 카본이나 결정성이 우수한 흑연 섬유를 담지체로 이용할 경우에 더 큰 촉매 활성을 가짐을 기본적인 구조적 전기화학적 분석을 통해서 알 수 있었다. 따라서 본 연구는 촉매의 활성에 미치는 담지체의 영향 평가와 최적의 담지체 개발의 필요성을 제시하였다. 최적의 담지체를 이용하면 촉매의 활성이 향상되어 고가의 백금 사용량을 감소시킬 수 있기 때문에 직접 메탄올 연료전지의 상용화가 가능해질 것이다.

### References

- [1] P. N. Ross, In *Electrocatalysis*; J. Lipkowski, P. N. Ross, Eds, Wiley-VCH: New York, Chapter 2 (1998)
- [2] A. Wieckowski, Ed. In *Interfacial Electrochemistry*, Marcel-Dekker, New York, Ch, 44-51 (1999)
- [3] A. S. Arico, S. Srinivasan, V. Antonucci; *DMFCs: From Fundamental Aspects to Technoloy Development*, FUEL CELLS 2001, 1, No 2
- [4] Y. Takasu, T. Fujiwara, Y. Murakami, K. Sasaki, M. Oguri, T. Asaki, and W. Sugimoto; *Journal of Electrochemical Society*, 147(12) 4421-4427(2000)
- [5] Eve S. Steigerwalt, Gregg A. Deluga, David E. Cliffel, and C. M. Lukehart; *J. Physics. Chem. B* 2001, 105. 8097-8101