

## 다공성 탄소전극의 메탄올 산화 반응 특성

정 두환, 신 동열, 이 창형\*

한국에너지 기술연구소, 고려대학교 화학과\*

## Characteristics of Methanol Oxidation on the Porous Carbon Electrode

D.H.Jung, D.R.Shin, C.H. Lee\*

Korea Institute of Energy Research, Dept. of Chemistry, Korea University\*

## 1. 서론

최근 이동용 전원으로서 연료전지는 새로운 관심사로 부각되고 있으며, 이 중 직접메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, 이하 DMFC)는 액체연료로부터 직접 에너지로 변환시킬 수 있다는 점에서 이동용 연료전지의 형태로서는 최적의 형태로 판명되고 있다. 직접메탄올 연료전지는 연료인 메탄올과 산화되어 생성되는 수소이온과 산소이온이 반응하는 전기 화학적 반응에 근거를 두고 있으며, 이 때 메탄올의 직접적인 산화는 알데히드, 카르복실산 등의 다른 중간 물질을 경과하여 최종적으로 수소와 이산화탄소로 변화하는데 이는 매우 복잡한 반응경로를 가지고 있으며 이의 반응에는 백금계열의 촉매를 주로 사용하고 있다. 메탄올 연료전지에 사용되는 메탄올 산화 전극은 탄소종이(Carbon paper) 등의 다공성 지지체 위에 촉매가 함침된 카본블랙 등의 탄소체를 결합시켜 제조한다.

본 연구는 메탄올 연료전지에 응용 될 수 있는 전극의 제조 조건을 도출하기 위하여 수행 하였다. 전극의 특성 및 성능 해석을 위하여 열적, 광학적 및 전기화학적 특성 분석이 이루어 졌다.

## 2. 실험

본 연구에 사용한 전극은 전극지지체인 탄소종이(Toray Co., TGP-H-090)위에 10wt%의 백금을 포함하는 탄소 분말(Jonson-Matthey Co. FC-9), 20wt%의 백금 탄소 분말, 20wt% Pt-10wt% Ru의 탄소 분말을 테프론 유상액(Dupont Co., Teflon 30J) 및 용매(Mic Sol.)를 균일하게 섞어 약 0.2mm 두께의 판상으로 만든 후 100 °C의 공기 중에서 2 시간 동안 건조 시켰다. 건조된 촉매층은 2.2°C/min의 상승 속도로 225°C 까지 가열한 후 40분 동안 동일 온도에서 유지 시키고 2°C/min의 속도로 350°C 까지 가열하여 촉매층을 제조하였다.

전극 및 지지체의 광학적 관찰은 SEM(Philips XL 30) 및 TEM(Jeol, 200FX)을 이용하였다. 또한 테프론 첨가 후 소결시의 열중량분석기(Setaram, TG-DTA92)를 이용하여 질소 분위기에서 5°C/min의 승온 속도에서 실험하였다.

메탄올의 산화환원 특성 및 반응메커니즘을 규명하기 위하여 정전압전류계(EG&G 273A)를 이용하여 순환전압전류법과 정전위법을 이용하여 100mV/s의 주사 속도에서 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

## 3.1 전극의 광학적 특성

[Fig. 1]은 전극지지체인 탄소종의 SEM 관찰 결과이다. 그림의(a)는 테프론에 함침시키지 않았을 경우이고 (b)는 테프론에 함침시켰을 경우이다. (a)에서는 관찰 되지 않는 테프론의 막이 (b)에서는 관찰 되고 있음 볼 수 있다. (c),(d)는 이 때의 단면 사진이다. 사진에서와 같이 테프론 함침 후에는 단심유를 중심으로 하여 테프론이 섬유 또는 일부에 피막을 형성함을 알 수 있다. [Fig. 2]는 전극

촉매층의 재료로 사용되는 20wt% Pt/C에 45wt%의 테프론이 혼합된 물질을 320°C 와 370°C에서 20 분간 열처리 후의 SEM 관찰 결과 이다. 사진에 나타난 결과를 보면 구상의 카본 블랙은 테프론과 결합하여 촉매층을 형성하고 있음이 관찰된다. 사진 상에서 나타나는 카본 블랙의 입자는 수십에서 수천Å의 다양한 크기 형태를 보여 주고 있는데 이는 Vulcan XC-72 카본 블랙의 입자 크기와 일치하고 있음을 알 수 있었다(1). 사진의 (a) 에서는 테프론의 브릿지가 관찰되고 있는데 이는 테프론 유상액이 카본 블랙과 표면 결합을 하고 있음을 의미한다. 그러나 370°C에서 20분간 처리한(b) 경우는 브릿지의 형성이 관찰되고 있지 않는데 이는 테프론이 용융하여 카본 블랙의 입자 표면 및 기공 속으로 재배열함을 의미한다.

[Fig. 3]은 20wt%-Pt/C에 30wt%의 테프론이 혼합된 전극 촉매의 TEM 사진 결과 이다. Pt 촉매의 크기는 약 20 ~ 30Å로 카본 블랙 입자상에 골고루 분포되어 있음을 알 수 있었다.

### 3.2 Pt/C 전극에서 메탄올의 전기화학적 특성

백금 촉매상에서 메탄올의 산화는 매우 복잡한 과정을 거쳐 이산화탄소와 물로 전환된다. [Fig. 4]는 1M의 메탄올에 1M의 황산이 함유된 연료의 운전 온도 50°C에서 20w%-Pt/C에 30w%의 PTFE가 혼합된 전극의 순환전압전류곡선이다. 그림에서 나타난 특성을 보면 산화시에는 0.7 ~ 0.95V vs. SCE에서 산화전류 피크가 발생하고 환원시에는 약 0.6V vs. SCE에서 산화 피크가 나타나고 있다. 이는 산화시 나타나는 피크는 메탄올이 분해 되어 백금 산화물이 형성 되면서 일어나는 산화반응이며 환원시 나타나는 피크는 백금 산화물이 비가역 물질로 변하여 또 다른 산화물을 형성하는데서 오는 피크이다. 1.6V 이상은 산소 기체가 발생하는 영역이다.

[Fig. 5]은 테프론의 함량 변화에 따른 연료전극의 메탄올 산화전류 특성이 다 테프론의 함량이 30wt%일 경우가 최고의 성능을 보여 주고있다. 이는 전극계면에서의 메탄올의 소수성과 촉매의 이용률 측면에서 백금 촉매의 이용률이 테프론의 함량이 30wt%인 경우가 우수함을 의미한다.

[Fig. 6]은 Pt/C 전극 및 Pt-Ru/C 전극의 온도 의존성을 일정 전위에서(0.7V vs. SCE)의 Arrhenius값을 나타내고 있다. 그림에서와 같이 백금만을 촉매로 사용하였을 경우는 활성화에너지가 118.64(kJ/mol)인 반면 Pt-Ru/C의 촉매인 경우는 76.24(kJ/mol)로 약 42(kJ/mol)의 활성화에너지 값이 Pt/C촉매에 대하여 높다. 이는 Ru의 첨가에 의하여 메탄올의 산화반응성이 증가하여 활성화에너지의 값이 감소하였음을 의미하며, 메탄올의 산화반응이 Pt-Ru/C의 촉매상에서 더욱 쉽게 일어남을 의미한다.

## 4. 결론

메탄올 연료상에서 백금계 촉매가 담지된 다공성 탄소 전극의 산화 환원 특성은 다음과 같았다.

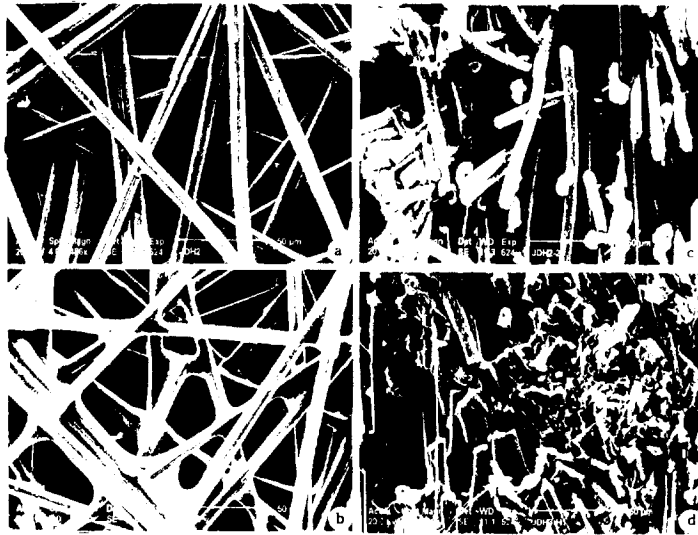
1. 메탄올 연료상에서 CV의 특성은 산화 전류에서는 0.7V ~ 0.95V에서 메탄올 산화 피크를 관찰할 수 있었고 환원 전류에서는 가역반응이 일어나는 경우보다는 메탄올 산화물질의 재 피크를 0.6V 근처에서 관찰 할 수 있었다.
2. 활성화에너지는 Pt/C인 경우가 118.64kJ/mol, Pt-Ru/C은 76.24kJ/mol로 약 42 kJ/mol이 Pt-Ru/C의 활성화 에너지가 더 낮았다.

### 참고문헌

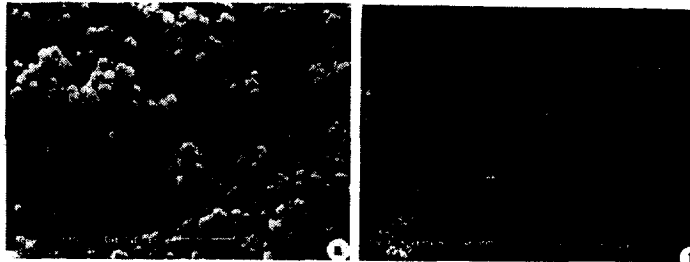
1. M. Watanabe, M. Tomikawa and S. Moto, "Experimental analysis of the reaction

layer structure in a gas diffusion electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, 195, 81(1985).

2. 신동열 외, 이동전원용 직접매탄을 연료전지개발(I), 과학기술처 보고서, 1995.



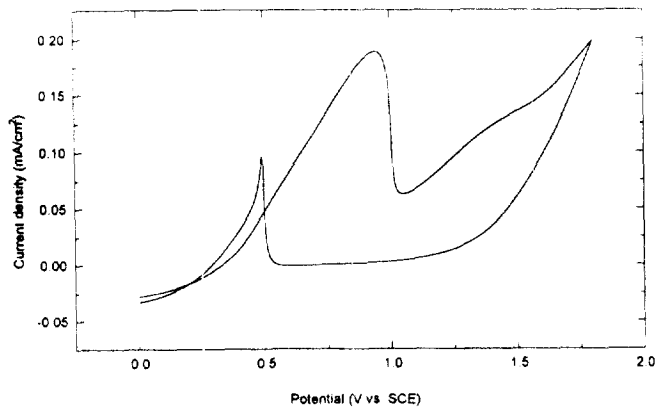
[Fig. 1] 전극 지지체 탄소 중의 페르론 합침 전후의 SEM 관찰 비교  
(a), (c) 페르론 합침전의 섬유 중 단면. (b), (d) 페르론 합침후의 섬유 중 단면



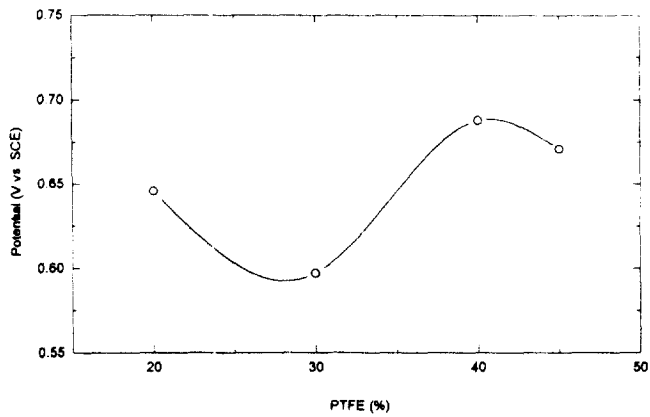
[Fig. 2] 전극 촉매층의 SEM 관찰. 20wt%PVC, 45%PTFE  
(a) 320°C에서 20분간 열처리. (b) 370°C에서 20분간 열처리



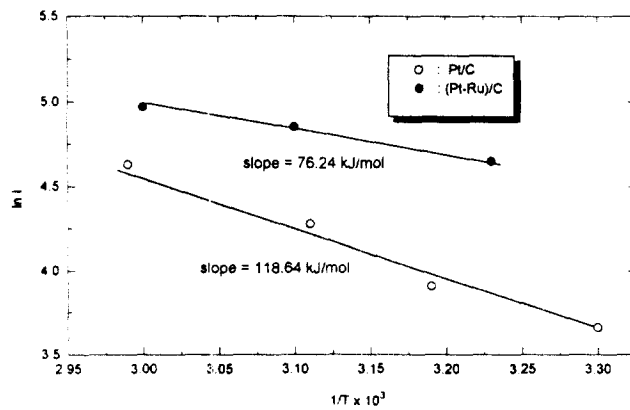
[Fig. 3] 전극 촉매층의 TEM 관찰. 20wt%PVC촉매, 45wt%PTFE



[Fig. 4] 20wt%Pt/C, 30wt%PTFE전극에서 1M CH<sub>3</sub>OH + 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액의 Cyclic Voltammogram의 특성. 반응온도 : 50°C, scan rate : 50mV/s



[Fig. 5] 일정전류밀도 100mA/cm²에서 PTFE함량에 따른 전압전위 특성. 반응온도 : 60°C



[Fig. 6] 0.7V vs SCE에서 Pt/C전극의 Arrhenius plot.