

## 직접메탄올 연료전지용 백금/삼산화텅스텐 및 백금-삼산화텅스텐/탄소 전극계의 성능 평가

이 창형, 이 치우\*, 정두현\*\*, 신동열\*\*

고려대학교 대학원 화학과, \*고려대학교 자연과학부, \*\*한국에너지기술연구소 연료전지연구팀

### Performance of Pt/WO<sub>3</sub> and Pt-WO<sub>3</sub>/C electrode systems for direct methanol fuel cell

C.H. Lee, C.W. Lee, D.W. Jung\*, D.R. Shin\*  
Korea Univ., \*Korea Institute Energy of Research

**Abstract** - In this paper, the performance of Pt/WO<sub>3</sub> and Pt-WO<sub>3</sub>/C electrodes was studied for the direct methanol fuel cell. The characteristics of Pt/WO<sub>3</sub> electrode which was prepared by using electrodeposition method was tested with half-cell experiment. The characteristics of Pt-WO<sub>3</sub>/C electrode which was prepared by using freeze-drying method was tested with a single cell experiment. The performance of DMFC single cell which was prepared by Pt-WO<sub>3</sub>/C and Pt/C showed a current density of 32mA/cm<sup>2</sup> at 110°C & 0.3V(0.5mg Pt/cm<sup>2</sup>).

#### 1. 서 론

메탄올을 연료로 하는 직접메탄올 연료전지를 사용하면, 메탄올의 높은 에너지 밀도를 얻어낼 수 있을 뿐만 아니라 메탄올을 완전 연소시키면, 이산화탄소와 물만 발생시키므로 공해물질을 전혀 방출하지 않는 장점이 있다<sup>1)</sup>.

수소/산소 연료전지와는 다르게 직접메탄올 연료전지는 산화전극 및 환원전극 반응이 모두 큰 활성화 에너지를 요구하는 느린 반응이다. 따라서 산화전극 반응과 환원전극 반응을 모두 빠르게 진행시킬 수 있는 전기화학 촉매가 필요하다 하겠다.

Hobbs와 Tseung 등은 테플론이 결합된 Pt/WO<sub>3</sub> 전극을 사용하여 산성용액에서 수소의 산화반응의 속도를 증가시키는 것이 가능하다고 하였다. 메탄올 산화반응은 multihydrogen 과정이므로 메탄올 산화반응에 대한 촉매로서 Pt/WO<sub>3</sub>을 사용하는 것은 가능하다고 보고하였고 실제로 반전지 실험을 통해서 메탄올 산화반응을 조사한 바 있다<sup>2)</sup>.

본 논문에서는 Pt/WO<sub>3</sub> 및 Pt-WO<sub>3</sub>/C 촉매를 제조하여 직접메탄올 연료전지 성능실험을 행하였다.

#### 2. 본 론

##### 2.1 실험

###### 2.1.1 반전지 측정용 전극제조

전해석출법(electrodeposition)을 이용하여 Pt, Pt/WO<sub>3</sub> 및 Pt-Ru/WO<sub>3</sub> 전극을 제조하였다. 작업전극은 Au 전극(면적 : 7.8×10<sup>-3</sup>cm<sup>2</sup>), 기준전극은 포화칼로멜전극(SCE), 보조전극은 백금망을 사용하였다. W를 과산화수소로 용해(0.1M W)시켜서 WO<sub>3</sub>을 만든 후에 용액에 8mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>을 넣어 원하는 용액을 만든 후에 질소로 30분간 purging 후 정전압계(EG &G Potentiostat/Galvanostat, M283)를 이용 일정 퍼텐셜을 30분간 가하여 촉매를 금전극 위에 석출시켰다.

###### 2.1.2 메탄올 산화반응 조사

전해석출법으로 만든 Pt, Pt/WO<sub>3</sub> 및 Pt-Ru/WO<sub>3</sub> 전극으로 메탄올 산화반응을 조사하였다. 그리고 각각의 전극을 동일한 메탄올 용액에서 1시간 동안 주사속도 50mV/s로 -0.2에서 0.8V vs. SCE 까지 순환시킨 후의 메탄올 산화반응 특성도 조사하였다. 그리고 메탄올의 농도를 1M CH<sub>3</sub>OH로 고정시키고 전해질인 황산의 농도를 변화시킨 경우와 전해질 농도를 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 고정시키고 메탄올의 농도를 변화시켜서 메탄올 산화반응성에 대한 농도의 영향도 조사하였다.

###### 2.1.3 단위전지 측정용 전극제조

연료극 촉매의 제조는 freeze-drying 법을 사용하여 Pt-WO<sub>3</sub>/C(1:1.2:7.8) 파우더를 만든 후 촉매(85%)와 5%Nafion 용액(15%)을 혼합하여 촉매 슬러리를 제조한 후 탄소종이에 가는 붓으로 발라서 만들었다. 공기극 촉매는 60%Pt/C(상용촉매)에 테프론 유상액(Dupont Co., Teflon 30), Isopropanol 및 deionized water를 적당한 비율로 혼합하여 촉매 슬러리를 만든 후 탄소종이에

발라서 100°C 공기 중에서 2시간 동안 건조 후에 3°C/min의 상승속도로 350°C의 온도에서 25분간 가열하여 제조하였다.

#### 2.1.4 M&E assembly 제조

단위전지용 전극을 제조한 후 전극의 크기를 11.56cm<sup>2</sup>로 절단하여 그 위에 5%Nafion 용액 (Aldrich Chemical Co.)을 가는 붓으로 바르고 80°C에서 1시간 동안 건조 시켰다. hot pressing 법으로 M&E를 제조하였다. 먼저 M&E를 press 기에 넣은 후 서서히 온도를 올려서 90°C에서 게이지 압으로 1기압에서 수분간 1차압력을 가하고 이를 다시 125°C까지 빠른 속도로 가열시켜 100kgf/cm<sup>2</sup>에서 수분간 압착하여 M&E assembly를 제조하였다.

### 2.2 결과 및 고찰

#### 2.2.1 반전지 실험

(그림 1)에서는 30°C, 주사속도 : 7mV/s, 0.1 M W/8mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 용액에서 30분 동안 -0.15에서 -0.35V 범위의 여러 퍼텐셜을 각각 가하여 만든 Pt/WO<sub>3</sub> 전극을 이용하여 1M CH<sub>3</sub>OH + 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서의 메탄올 산화반응에 대한 편극곡선을 보여주고 있다. -0.25V를 가하여 만든 Pt/WO<sub>3</sub> 전극이 가장 좋은 성능을 보이고 있다. 이렇게 가해진 퍼텐셜에 따라 메탄올 산화반응 성능이 달라짐을 볼 때, 석출시키는 퍼텐셜에 의존함을 알 수 있다.

(그림 2)에서는 (그림 1)의 결과 중 -0.25V에서의 메탄올 산화반응 특성과 함께 Pt 및 Pt-Ru/WO<sub>3</sub> 전극에서의 메탄올 산화반응 특성을 보여주고 있다. 처음 위의 세 개의 그래프는 초기 성능 값이며 아래의 세 개의 그래프는 1시간 동안 1M CH<sub>3</sub>OH + 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 Pt, Pt/WO<sub>3</sub>, Pt-Ru/WO<sub>3</sub> 전극을 주사속도 50mV/s의 속도로 -0.2에서 0.8V vs SCE 까지 순환시킨 후 메탄올 산화반응 특성을 조사한 것이다. 특징적인 것은 Ru를 첨가한 Pt-Ru/WO<sub>3</sub> 전극의 성능이 오히려 떨어진다는 사실이다. 이러한 결과로부터 Ru이 조촉매로서의 역할을 제대로 수행하지 못함을 알 수 있으며 오히려 백금과 삼산화 텅스텐만을 촉매로 사용하는 것이 더욱 좋다는 것을 알 수 있다.

(그림 3)에서는 메탄올의 농도를 0.1M, 0.5M, 1M, 2M 및 4M으로 변화시킨 경우에 성능값을 보여주고 있다. 2M CH<sub>3</sub>OH 농도까지는 벌크 메탄올의 농도가 증가함에 따라 Pt/WO<sub>3</sub> 전극의 산화반응의 성능도 증감함을 알 수 있었다. 그러나, 메탄올의 농도가 4M 이상인 경우가 오히려 성능이 1M, 2M의 메탄올의 농도보다 감소함을 알 수 있

었다. 이러한 사실을 주지하고 단위전지 실험에서는 메탄올의 농도를 2.5M으로 유지하여 특성실험을 행하였다.

#### 2.2.2 운전온도에 따른 단위전지 성능측정

(그림 4)에서는 운전온도에 따른 단위전지의 전압-전류 특성이다. 출력 전위 0.3V를 기준으로 하였을 때, 60°C에서는 4mA/cm<sup>2</sup>이었으나 운전온도를 10°C 간격으로 증가시킨 70°C, 80°C, 90°C, 100°C 및 110°C에서는 각각 7mA/cm<sup>2</sup>, 12mA/cm<sup>2</sup>, 17mA/cm<sup>2</sup>, 26mA/cm<sup>2</sup>, 32mA/cm<sup>2</sup>로 전류밀도가 증가하였다. 즉 직접메탄올 연료전지의 전극특성은 Pt-Ru 전극에서와 같이 운전온도에 크게 의존하고 있음을 알 수 있으며, 이는 운전온도가 증가함에 따라 연료극 메탄올의 산화반응의 활성화에너지가 낮아져서 메탄올 산화반응 속도가 증가함을 알 수 있다.

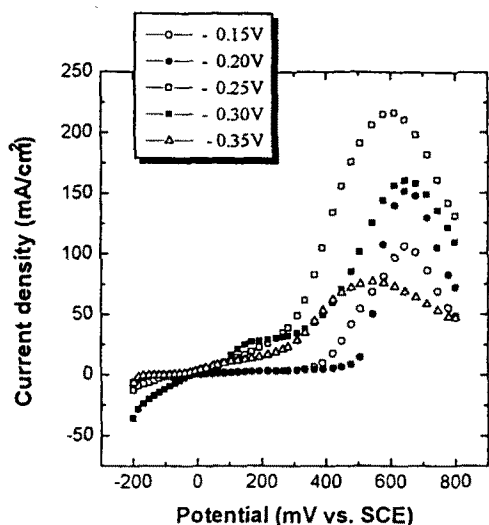
### 3. 결 론

직접메탄올 연료전지용 촉매개발연구를 통하여 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

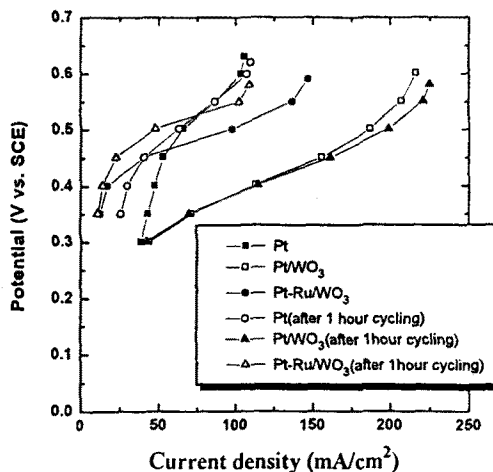
- (1) 반전지 실험에서 Pt/WO<sub>3</sub> 전극을 전해석출법으로 제조시 가해진 퍼텐셜에 따라 메탄올 산화반응의 성능이 매우 달라짐을 알 수 있었고 -0.25V의 퍼텐셜을 가하여 제조한 시료의 경우가 가장 좋은 성능을 보여 주었다.
- (2) 메탄올 농도도 성능에 매우 영향을 주며 메탄올 농도가 증가시 산화반응의 성능도 증가하나 4M 이상에서는 오히려 성능 감소를 가져온다는 사실을 알 수 있었다.
- (3) 반전지 실험결과를 통하여 Pt/WO<sub>3</sub> 촉매가 직접메탄올 연료전지의 연료극 촉매로 사용이 가능함을 예측하였고 freeze-drying 법으로 제조한 연료극 촉매를 이용하여 운전온도에 따른 직접 메탄올 연료전지의 전압-전류 특성을 조사한 결과 Pt-Ru 전극을 연료극 촉매로 사용한 전극과 비교하여 성능은 떨어지나 연료극 촉매로서의 사용가능성이 입증되었다.

#### (참 고 문 헌)

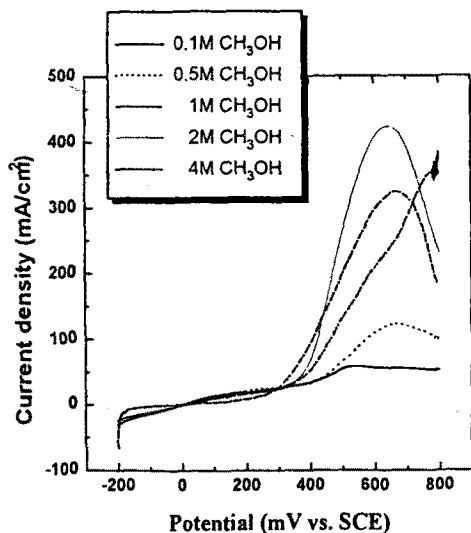
- [1] 신동열 외, "이동전원용 직접메탄올 연료전지 개발", 연차보고서, KIER-966403/3, 1996
- [2] P.K. Shen, and A.C.C. Tseung, "Anodic Oxidation of Methanol on Pt/WO<sub>3</sub> in Acid Media", *J. Electrochem. Soc.*, 141, 3082, 1994



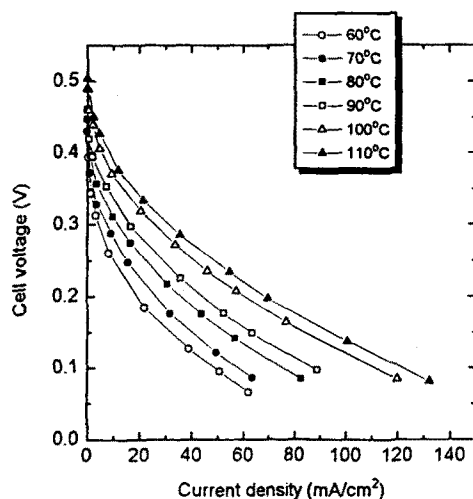
(Fig. 1) Anodic polarization curves of methanol oxidation on Pt-WO<sub>3</sub> electrode in 1M CH<sub>3</sub>OH + 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions at 30°C. Scan rate : 7mV/s. The electrodes were prepared at different potentials for 30min from a solution of 0.1M W/8mM CA



(Fig. 2) Anodic polarization curves of methanol oxidation on Pt, Pt-WO<sub>3</sub> and Pt-Ru/WO<sub>3</sub> electrodes(-0.25V electro-deposition) in 1M CH<sub>3</sub>OH + 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions at 30°C. Scan rate : 7mV/s



(Fig. 3) Anodic polarization curves of methanol oxidation on Pt-WO<sub>3</sub> electrode in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions containing 0.1M, 0.5M, 1M, 2M, and 4M CH<sub>3</sub>OH at 30°C. Scan rate : 7mV/s



(Fig. 4) Temperature effect of a single cell. Anode:Pt-WO<sub>3</sub>/C(0.5mg Pt/cm<sup>2</sup>), 2.5M CH<sub>3</sub>OH at 9ml/min & 0-0.6kgf/cm<sup>2</sup>. Cathode:60%Pt/C(3.0mg Pt/cm<sup>2</sup>), 2-2.6 kgf/cm<sup>2</sup> O<sub>2</sub> at 105SCCM.