

다공성 활성탄의 비표면적과 촉매의 입자크기에 따른
DMFC의 성능 특성
The Performance Characteristic of DMFC by BET Surface
Area of Activation Carbon and Partical size of Catalyst

정재훈, 백동현, 신동렬, 김의식*, 정두환
한국에너지기술연구원, 충북대학교 화학공학과*

서론

활성탄은 다공성 탄소질 흡착제이며 활성탄의 표면은 소수성이다. 활성탄은 그 출발물질과 제조 조건차이도 있지만 주로 다환방향족 분자가 어지럽게 적층 결합한 부분과 지방족쇄상 구조를 갖는 사면체 탄소로 된 부분과의 결합으로 이루어져 있다.

다공성 활성탄의 세공은 매크로기공(macropore)에서 초미세기공(sub-micropore) 까지의 세공이 광범위하게 걸쳐 분포하고 있다. 매크로기공은 주로 흡착질 분자를 흡착 면으로 운송하는 기공으로 흡착속도를 지배하고, 메조기공(mesopore)·마이크로기공·초미세기공은 흡착 유효면적 및 흡착질분자의 모세관응축에 관여하고 흡착용량을 지배하는 기공이다.

비표면적은 특정 조건하에서 결정한 유효 표면적이라고 할 수 있다. 비표면적의 결정은 고체 표면에 분자 또는 이온을 흡착시켜 그 고체 표면이 단분자-흡착층에 의해 피복될때의 흡착량과 흡착된 분자 1개가 점유하는 면적으로부터 이루어진다.

촉매 제조에 사용하는 방법으로 Watanabe 또는 Bönemann에 의해 제안된 촉매 제조법이 있다. 본 연구에서는 다공성 활성탄을 지지체로 사용하여 borohydride 방법의 환원(reduction)과 세척(washing) 공정을 달리하여 연료극 촉매를 제조하였다. 제조한 촉매들을 Pt의 입자크기와 다공성 활성탄의 비표면적을 측정하였으며, 제조한 촉매 중의 Pt 결정크기, 다공성 활성탄의 비표면적 및 기공크기 등이 DMFC성능에 미치는 영향을 고찰하였다.

실험방법

촉매 제조를 위한 활성금속의 전구체로는 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 와 $RuCl_3 \cdot$

$x\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, Ru=39.41%)를 사용하였으며, 촉매 지지체로는 다공성 활성탄소(BP 1500, BP2000, BP2500, KURARAY CHEMICAL CO.,LTD.)를 사용하였다.

한국에너지기술연구원에서 제안된 Borohydride 방법을 이용하여 환원공정(reduction)과 세척 공정(washing)공정이 상이한 A, B 공정을 이용하여 연료극의 Pt-Ru/C 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매의 특성은 XRD, BET, 단위전지 측정 등을 통하여 분석하였다.

연료극 및 공기극은 탄소종이위에 Nafion용액과 적정한 비율로 혼합된 촉매 슬러리를 탄소종이위에 도포시키고 50°C의 온도에서 감압 건조시켜 전극을 제조하였다. MEA 제조는 전처리된 Nafion 115 전해질막에 연료극 및 공기극을 대칭시키고 120°C온도에서 200kg/cm²의 압력으로 가열압착하여 제조하였다.

전지성능의 시험은 1M 메탄올 용액을 분당 2ml로 연료극에 주입하면서, 연료극의 압력은 1 kgf/cm², 공기극의 압력은 2 kgf/cm²로 고정하여 60°C, 90°C, 110°C, 120°C로 온도 변화를 시키면서 에너지기술연구원서 자체 개발하여 보유하고 있는 단위전지 측정장치를 이용하여 전류-전압 및 전력 특성을 살펴보았다.

결과 및 토론

비표면적이 1500 m²/g(BP15), 2000 m²/g(BP20), 2500m²/g(BP25) 인 활성탄을 촉매지지체로 사용한 Pt-Ru/C 촉매의 특성과 직접메탄올 연료전지의 단위전지 특성이 고찰되었다.

<표 1>은 원료물질의 비표면적이 1500, 2000, 2500 인 활성탄을 공정 A를 이용하여 제조된 Pt-Ru/C 촉매의 XRD 및 BET분석 결과이다. 표에 나타내고 있는바와 같이 원료물질의 표면적이 가장 낮은 BP15은 평균 촉매 입자는 19Å로 가장 작은 크기를 나타내었고 촉매함침후의 표면적도 526 m²/g를 나타내 BP20, BP25에 비하여 촉매 결정자의 입자가 작으나 비표면적은 비교적 높은 값을 나타내었다.

<표 2>는 제조공정 B를 이용하여 제조한 Pt-Ru/C 촉매의 XRD 및 BET 분석 결과이다. <표 2>에 나타낸바와 같이 제조공정 B를 이용하였을 경우에는 촉매의 입자는 크게 차이를 보여주지 않으나 촉매 흡착 후의 비표면적은 공정 A와는 반대로 출발물질의 표면적이 높을수록 높게 나타났다.

<표 1>과 <표 2> 나타난 결과를 비교하여 보면 촉매의 제조 공정이 상이해짐에 따라 제조된 촉매의 물성은 매우 큰 차이를 보여주고 있다. 이와 같이 촉매의 결정크기기가 BET 표면적에 미치는 영향은 주로 미세 기공과 메조 기공으로 발달되어 있는 원료물질의 기공분율에 크게 좌우되어 나타나는 결과로 보아진다.

[그림 1]은 제조된 촉매의 XRD 분석 결과이다. 예서와 같이 Pt 입자가

클수록 XRD상의 peak 는 예리하게 나타남을 알 수 있었으며, 결정자의 크기는 $D_n(nm) = \frac{0.9 \gamma}{B \cos \theta}$ 인. Scherrer 식으로서 구하였다. 여기서 γ 는 X-ray beam wavelength(nm), B는 반가폭(radian)이다.

[그림 2]는 제조된 촉매의 90℃ 운전온도에서 전압-전류 특성을 보여 주고 있다. 전체적으로 실험에 사용된 3종류의 다공성 물질 중 비표면적인 낮은 BP15를 촉매 담지체로 사용하였을 경우가 BP20 및 BP25에 비하여 높은 성능을 보여 주고 있다. [그림 2]에서 특히 입자 크기가 작은 운전온도 90℃인 경우 BP15는 약 200mW/cm² (0.3V, 600mA/cm²의 전력밀도를 나타내, BP20, BP25를 촉매 담지체로 사용하였을 경우보다 각각 55, 90mW/cm²가 높은 전력 밀도를 보이고 있다. [그림 3]은 공정 B를 이용하여 제조된 촉매의 직접메탄올 연료전지의 단위전지 운전 특성이다. 그림에 나타난바와 같이 BP15-B, BP20-B, BP25-B는 공정 A를 이용하여 제조된 촉매 BP15-A, BP20-A 및 BP25-A 비해 20-40%의 성능의 감소를 보였다. 이의 결과로 보아 촉매입자의 크기가 작은 촉매가 전지의 성능 증대에 크게 기여하고 있음을 알 수 있다. 이상의 결과를 토대로 하여 촉매 담지체로서 비표면적, 다공도 및 제조 공정은 촉매의 물성을 좌우하는 주요 인자임을 확인할 수 있었으며, 아울러 메탄올의 산화 활성도에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

결론

다공성이 큰 활성탄을 촉매담지체로 이용하여 촉매의 환원 공정을 상이하게하여 제조된 Pt-Ru/C 촉매의 특성 분석 및 직접메탄올 연료전지의 전압-전류 특성을 비교 고찰하였다. 연구를 통하여 얻은 주요 결과는 다음과 같다.

- 1) 촉매담지체의 물성과 촉매의 제조 공정은 촉매의 특성을 좌우하는 주요 인자로 작용하고 있음을 알 수 있었다.
- 2) 공정A를 이용하여 제조된 촉매는 BET 표면적은 큰변화가 없었으나 촉매 입자는 BET 표면적이 클수록 증가하였으며, 평균 기공은 22- 26Å 영역에 분포되어 있었다.
- 3) 공정 B를 이용하여 제조된 촉매는 BET 표면적은 촉매 담지체의 표면적이 클수록 크게 나타났으며 제조된 촉매의 입자는 공정 A 에 비하여 25-30Å 크게 나타났다. 또한 제조된 촉매의 평균 기공은 공정 B가 공정 A에 비하여 작게 나타나 마이크로 영역의 기공이 금속 촉매에 의하여 덮힘 현상이 크게 나타남을 알 수 있었다.
- 4) 본 연구 범위에서는 촉매의 입자가 20Å 범위, BET 표면적은 약 500 m²/g, 평균 기공 직경은 25Å인 BP-15 촉매가 직접메탄올 단위전지에서 가장 우수한 전압-전류 특성을 나타내었다.

참고문헌

1. M. Watanabe, M. Uchide, and S. Motoo, J. Electroanal. Chem., 229, 393(1987).
2. H. Bonnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Jonssen, B.

Korall, Angew. Chem. Int. Ed. 30, 1312(1991)

3. 眞田雄三외, 新版 活性炭 基礎와 應用(1992)

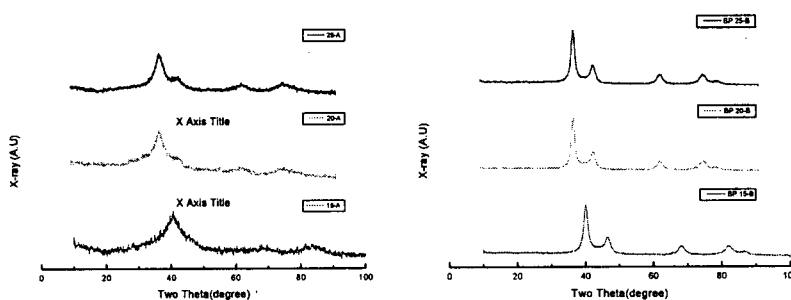
4. G.L. Montet, Proc. 5th Conf. on Carbon, 1961, Pergamon press, I, 116(1962)

<Table 1> BP15-A, BP20-A, BP25-A 촉매의 특성

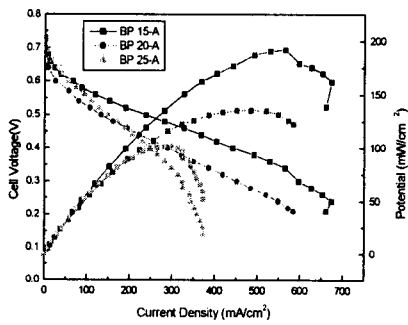
	BP 15-A	BP 20-A	BP 25-A
Particle size of Pt	19Å	22Å	24Å
BET Surface area	526 m ² /g	484 m ² /g	493 m ² /g
Average pore diameter (4V/A by BET)	25 Å	26Å	22 Å

<Table 2> BP15-B, BP20-B, BP25-B 촉매의 특성

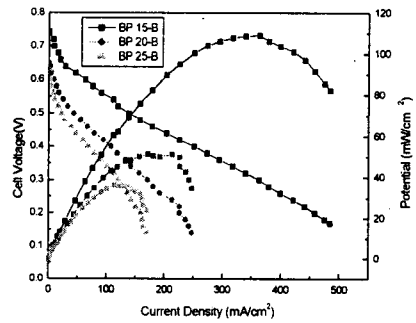
	BP 15-B	BP 20-B	BP 25-B
Particle size of Pt	49 Å	51 Å	51.2 Å
BET Surface area	501 m ² /g	530 m ² /g	778 m ² /g
Average pore diameter (4V/A by BET)	19 Å	18 Å	21 Å



[그림 1] 제조된 BP series 촉매의 XRD 분석 patterns

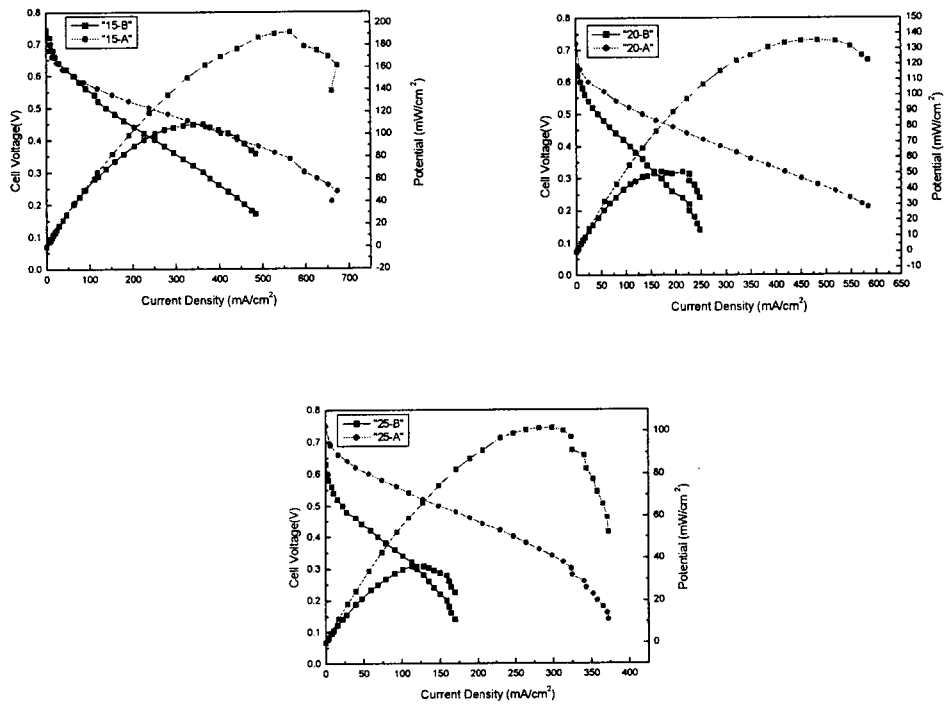


(a) 공정 A



(b) 공정 B

[그림 2] 공정 A,B를 이용하여 제조된 촉매의 전압-전류 특성. 운전온도 90°C, 2M CH₃OH, O₂



[그림 3] 동일 촉매 담지체 상에서 제조 공정별 직접메탄올 연료전지 단위전지 전압-전류 특성. 운전온도 90°C, 2M CH₃OH, O₂