

균일한 세공을 갖는 다공성 탄소의 제조 및 직접메탄올 연료전지용
전극촉매 지지체로의 응용

Fabrication of Ordered Uniform Porous Carbons and
Their Application as Catalyst Supporter for
Direct Methanol Fuel Cell

채근석, 강순기, 유종성
한남대학교 화학과

서론

연료전지(Fuel Cell)는 전기화학 반응에 의하여 연료(수소, 메탄올 등)와 공기(산소)가 갖고 있는 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 발전장치로 기존의 발전기술과는 달리 연소과정이나 구동장치가 없으므로 내연기관에 비하여 2~3배 정도의 효율이 높을뿐만 아니라 환경문제(대기오염, 소음, 진동 등)를 유발하지 않는 새로운 개념의 발전기술이다.

소형이동 전원이나 자동차용 동력원 등의 응용에 커다란 관심을 모으고 있는 DMFC는 비교적 낮은 온도에서 작동되어지므로 상대적으로 전극촉매의 영향이 전체 성능에 큰 비중을 차지하고 있다. 산화·환원전극의 전극 촉매로 주로 Pt에 제2 혹은 제3의 금속을 첨가하여 합금시킨 촉매가 주로 사용되고 있다. 전지의 성능을 향상시키기 위해 Pt에 Ru, Mo, W, Sn, Os, Ir, Ni 등 여러 금속들을 첨가한 합금 촉매에 대한 연구는 많이 보고되고 있으나 전극촉매 합성에 사용된 탄소 지지체에 대한 연구는 보고된 바가 거의 없다. 연료전지에 사용되는 산화·환원전극 촉매는 보통 Pt, Ru 등 귀금속 금속들을 carbon black(Vulcan XC72)을 지지체로 사용하여 제조되고 있다.

본 연구에서는 전극촉매 제조시 지지체로 주로 사용되고 있는 carbon black 대신에 균일한 세공과 넓은 표면적을 갖는 새로운 다공성 탄소를 합성하여 새로운 지지체로 사용하여 DMFC용 Pt₅₀Ru₅₀ 전극촉매를 제조하여 메탄올 산화반응에 대한 특성을 조사하였다. 세공이 60nm, 250 nm, 500nm, 750nm, 1000 nm인 다공성 탄소를 지지체로 사용하여 Pt-Ru/C 전극촉매를 합성하여 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)용 전극촉매를 제조하여 메탄올 산화특성에 대해 조사하였다. TEM, XRD, BET로 합성된 전극촉매의 특성을 분석하였고 메탄올 산화반응 촉매특성은 Cyclic Voltammetry(CV)를 통해 상용 E-TEK 촉매(Pt₅₀Ru₅₀)와 비교 조사하였다.

실험방법

1. 다공성 탄소 제조 방법

50 ~ 800nm 크기를 갖는 silica spheres는 reversed micelle 방법과Stober-Bohn-Fink방

법을 이용하여 합성하였다[1,2]. 아래의 그림 1은 합성된 silica spheres를 이용하여 다공성 탄소 물질들을 합성하는 대략적인 합성 절차를 보여주고 있다. 먼저, 균일한 크기로 합성된 silica spheres를 잘 적층시켜 silica template를 만든다. 이렇게 만들어진 silica template는 silica spheres의 사이에 빈 공간이 생기게 되는데, 이 빈 공간에 carbon source인 Monomer를 채운 후 고분자화 반응을 시킨 후 탄소화 반응시키면 다공성 탄소를 얻을 수 있다. 페놀(phenol)과 포름알데하이드를 산 촉매 하에서 125°C에서 축합반응으로 Phenolic resin을 만든 후, tube furnace에서 Ar가스를 흘려보내면서 약 1000°C에서 탄소화 반응을 시킨 다음 48% HF를 이용하여 silica template를 제거함으로써 다공성 탄소 물질을 합성하는 방법이다. 본 합성법에서 중요한 핵심 사항은 사용된 silica template의 크기에 따라서 얻어지는 다공성 탄소 물질들의 세공의 크기가 결정된다는 것이다. 그러므로 원하는 크기의 균일한 세공을 갖는 다공성 탄소 물질을 만들기 위해서는, 균일한 크기의 silica spheres를 합성한 후, 잘 적층시켜 silica template를 균일하게 제조하는 과정이 아주 중요하며, silica spheres는 합성 조건에 의해 약 50nm ~ 800nm의 크기로 쉽게 합성된다.

2. 탄소지지체의 성능평가

탄소지지체의 성능평가는 본 연구에서 합성한 다공성 탄소와 Vulcan carbon을 지지체로 사용하여 borohydride reduction method로[3] Pt₅₀Ru₅₀ alloy catalyst를 제조하여 cyclic voltammetry를 이용하여 메탄올 산화반응에 대한 촉매의 활성특성을 상용 E-TEK 촉매와 비교하여 수행하였다.

모든 cyclic voltammogram들은 EG&G Model 362 Scanning Potentiostat을 사용하여 얻었으며 반응 cell은 테프론으로 실험실에서 제작하여 사용하였다. Reference electrode는 실험실에서 특수 제작한 Silver/Silver Chloride(Ag/AgCl)전극을 luggin capillary를 사용하여 working electrode에 매우 가깝게 위치시켰으며 counter electrode는 working electrode보다 넓은 면적의 platinum electrode(Pt gauze, 100 mesh, Aldrich)를 사용하였다.

전해질은 0.5M H₂SO₄용액과 1M CH₃OH용액이 혼합된 수용액을 사용하여 -0.35V~1.5V 영역의 potential에서 20mV/s의 scan rate로 cyclic voltammetry를 수행하였으며 금속촉매의 loading양은 2.5mg/cm²이었다. 용액내에 녹아있는 산소를 제거하기 위해 수용액에 약 24시간동안 질소가스를 purging한 후 사용하였다. working electrode는 carbon paper(1.5cm×1.5cm)에 촉매를 고르게 바른 후 tube furnace에서 Ar가스를 흘려보내면서 110°C에서 약 1시간동안 건조시킨 후 사용하였으며 전해질에 노출된 working electrode의 단면적은 약0.95 cm²이다.

결과 및 토론

그림2는 Porous carbon과 Vulcan carbon을 지지체로 사용하여 borohydride reduction 방법으로 합성된 Pt-Ru촉매와 E-TEK 촉매의 power XRD 패턴이다.

XRD상의 결정구조는 백금의 face-centered cubic(fcc)구조를 보여준다. Porous carbon과 Vulcan carbon을 지지체로 사용하여 Borohydride 방법으로 합성된 각 촉매의 XRD 패턴은 $2\theta = 40, 68, 83$ 부근에서 E-TEK 촉매와 같은 reflection 패턴을 나타내는 것으로 보아 각 촉매들의 금속들은 백금과 alloy가 잘 이루어진 것으로 판단되며, Sherrer's equation을 사용하여 백금 fcc격자의 (220) reflection의 peak broadening을 통해 계산한 각 촉매들의 particle size는 2~3 nm 정도였다.

그림 3은 전극촉매들과 porous carbon(250 nm)의 TEM image이다. 그림에 나타난 것처럼 탄소 지지체위에 metal particle들이 homogeneous하게 dispersion되어 있음을 보여주고 있으며 particle size는 대략 2~3nm정도 되었다. 그림에 나타난 것처럼 metal particle들은 구형모양을 이루고 있으며, porous carbon을 지지체로 사용하여 합성한 촉매들의 경우 여러 미소결정들의 일부가 응집현상에 의해 cluster처럼 뭉쳐져 불규칙한 모양을 이루고 있었으며 지지체에 균일하게 분산되어 있음을 보여주고 있다.

그림 4는 0.5M H₂SO₄용액과 2M CH₃OH 용액이 혼합된 수용액상의 room temperature에서 porous carbon을 지지체로 사용하여 제조한 Pt₅₀Ru₅₀ 합금촉매와 Vulcan carbon을 지지체로 사용하여 제조한 Pt₅₀Ru₅₀촉매와 E-TEK Pt₅₀Ru₅₀촉매의 메탄을 산화반응에 대한 CV(cyclic voltammogram) 특성 곡선이다. 그림에 나타난 특성을 보면 각 전극 촉매들은 0.25~1V영역(vs. Ag/AgCl)에서 산화전류 peak이 나타나고 0.4~0.6V영역(vs. Ag/AgCl)에서 환원전류 peak이 나타나고 있다. 그림에 나타난 것처럼 Porous carbon을 지지체로 사용하여 제조한 Pt₅₀Ru₅₀촉매가 Vulcan carbon을 지지체로 사용하여 제조한 Pt₅₀Ru₅₀촉매(60%)나 E-TEK 촉매(30%)보다 메탄을 산화반응에 대하여 보다 향상된 촉매 활성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 porous carbon이 가지는 몇가지 특성 때문인 것으로 생각된다. 넓은 표면에 금속촉매가 균일하게 분산되어 메탄을 산화반응에 대하여 넓은 반응면적을 제공함과 동시에 규칙적이고 3차원적으로 잘 발달된 균일한 세공은 전해질 용액의 이동과 확산을 자유롭게 하여 연료인 메탄올이 촉매표면에 쉽게 접근하여 메탄올 산화반응이 빨리 진행 될 수 있으므로 E-TEK 상용 촉매나 Vulcan carbon을 지지체로 사용하여 제조된 전극 촉매보다 우수한 활성을 나타내었으며 porous carbon의 pore size가 감소할수록 메탄올 산화반응에 대한 활성이 증가하는 경향을 나타내었다.

결론

· 50~800 nm의 silica spheres는 Stober-Bohn-Fink방법과 reversed micelle 방법을 이용하여 균일한 크기로 합성하여 silica spheres들을 잘 적층시켜 colloidal crystalline silica template를 만든 다음 phenol과 formaldehyde의 축합반응 후 phenolic resin의 고분자 반응으로 합성된 polymer들을 1000℃에서 탄소화반응 후 48% HF를 이용하여 silica template를 제거하면 세공이 3차원적으로 균일하게 잘 발달된 graphitic porous carbon을 합성하였다.

· Graphitic porous carbon은 Vulcan XC72보다 균일한 세공과 넓은 표면적을 가지기 때문에 전극촉매 지지체, 에너지 저장물질, 정제용 필터 등 여러 분야에 응용성이 기대된다.

본 연구에서는 다양한 크기의 porous carbon을 합성하여 전극촉매의 지지체로의 응용성을 알아보기 위하여 기존에 사용하던 carbon black(Vulcan carbon) 대신에 지지체로 사용하여 직접 메탄을 연료전지용 Pt-Ru 전극촉매를 제조하여 cyclic voltammetry를 이용하여 메탄을 산화반응에 대한 촉매활성 특성을 E-TEK 촉매와 비교하여 조사하였다.

· CV 특성 곡선결과에서 볼 수 있듯이 porous carbon을 지지체로 사용하여 합성한 전극촉매가 E-TEK 촉매보다 약 30%, Vulcan carbon을 지지체로 사용하여 제조한 전극촉매보다 약 60%가 향상된 메탄을 산화반응에 대한 촉매활성을 나타내었으며 porous carbon의 pore size가 감소할수록 메탄을 산화반응에 대한 활성이 증가하였다.

참고문헌

- [1] Stober W, Fink A, Bohn E. *J. Colloid Inter. Sci.* **1968**, 26, 62.
- [2] Osseo-Asare K, Arriagada F. J. *J. Colloids Surf.* **1990**, 50, 321.
- [3] McKee D. W. *J. Catal.* **1969**, 14, 355.

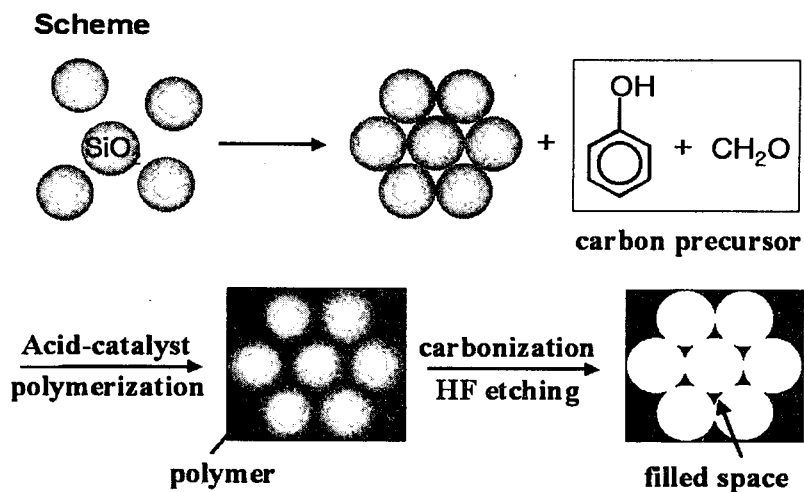


그림 1. 다공성 탄소의 대략적인 합성방법

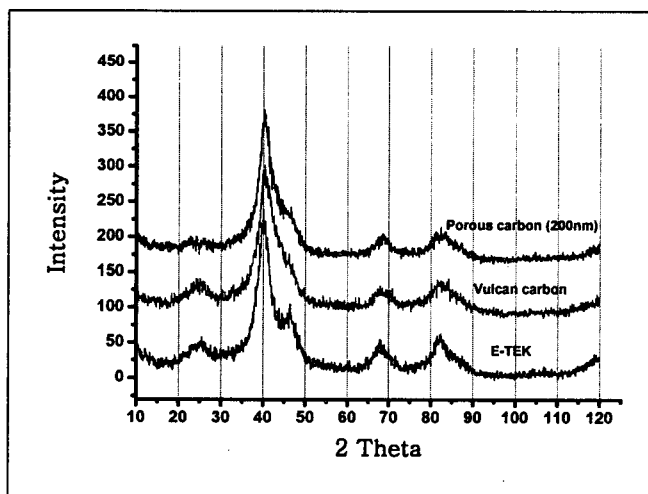


그림 2. Porous carbon과 Vulcan carbon을 지지체로 사용한 촉매와 상용 E-TEK 촉매의 Powder X-ray diffraction patterns

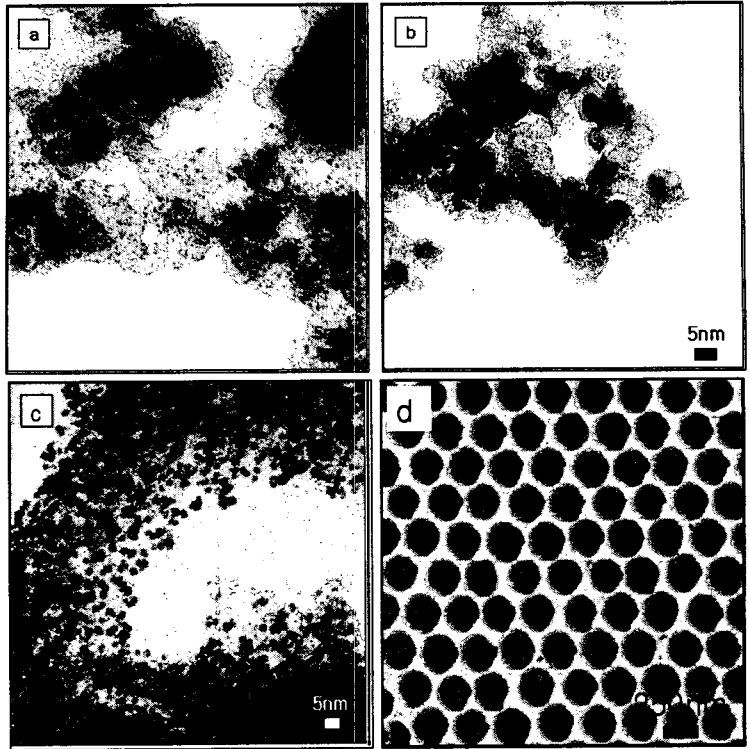


그림 3. Pt₅₀Ru₅₀ 전극촉매[(a)Vulcan carbon(b) E-TEK (c) porous carbon(250 nm)]들과 porous carbon[(d) 250 nm porous carbon]의TEM이미지

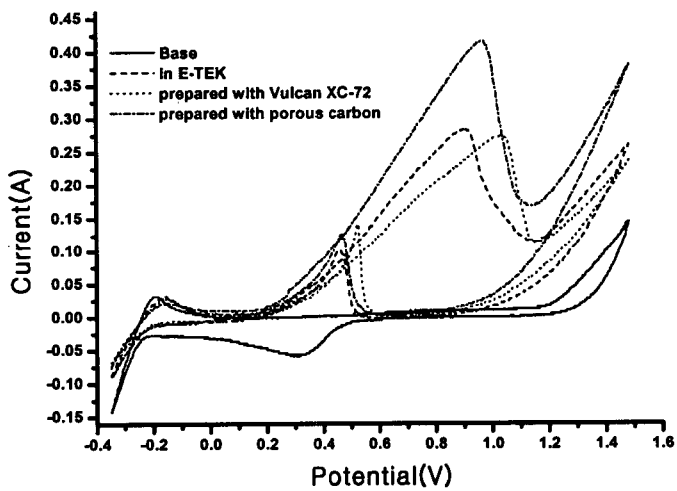


그림 4 Pt₅₀Ru₅₀합금 촉매의 cyclic voltammograms