

탄소나노튜브를 이용한 직접메탄올 연료전지 연료극 지지체의 특성연구

Characteristics carbon nanotube as an anode catalyst support material for Direct Methanol Fuel Cell

전문석, 홍성화, 백동현, 송락현, 신동열, 정진도*, 정두환
한국에너지 기술연구원, *호서대학교 환경공학과

1. 서론

신 에너지 기술 중 연료전지 발전은 탄화수소 계열의 연료에 포함된 수소와 공기중의 산소를 전기 화학적 방법으로 반응시켜서 직접 전기를 생산한다. 특히 직접메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel cell, DMFC)는 액체인 메탄올을 발전용 연료로 사용하여 연료극에서 메탄올이 산화되어 수소이온이 전해질을 통과하여 공기극에서 공급되는 산소와 반응하는 전기 화학반응에 의하여 액체 연료로부터 직접 전기 에너지를 생산하기 때문에 소음 및 환경 공해가 없다는 장점을 가지고 있다.¹⁾

Carbon nanotube는 1991년 일본의 Iijima에 의해 처음 발견이 되었으며²⁾, 현존하는 물질중 결함이 거의 없는 완벽한 신소재로 알려져 있다. 또한, 우수한 기계적 특성과 전기 전도성 등을 보인다. Carbon nanotube의 구조는 여러 합성 방법과 조건에 따라 단층(singlewalled carbon nanotube)과 다층(multiwalled carbon nanotube)의 속이 빈 원통형 구조를 가지며, 탄소원자의 육각링(hexagon)들의 배열상태에 따라 다양한 구조를 가진다. 그중 armchair 와 zigzag 구조를 가지는 nanotube는 특히 높은 대칭성을 보인다. Carbon nanotube는 일반적으로 전이금속 촉매를 이용하여 합성한다. 초기에는 주로 전기방전법(arc discharge)³⁾을 사용하였으나 현재는 여러 가지 성장방법이 활발하게 연구되고 있다. 대표적인 합성방법으로는 전기 방전(arc discharge), 레이저 증착(laser ablation)⁴⁾, 화학기상 증착 성장법(chemical vapor deposition)⁵⁾등이 있다. 본 연구에서는 화학기상 증착 성장법으로 탄소나노튜브를 합성시켰으며, 이를 직접메탄올 연료전지의 연료극 지지체로 사용하여 연료전지의 성능에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

가. Carbon nanotube의 성장

0.2M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 녹인 후 1M NH_4CO_3 의 첨가하여 슬러리를 만들고, 침전시킨 후 3~5회 반복해서 세척하였다. 이렇게 해서 얻어진 침전생성물을 80°C에서 2시간 동안 건조시킨 후 400°C의 공기 분위기에서 10시간 동안 산화시켜서 철산화물을 얻었다. 철산화물은 알루미나 보트 위에 코팅시킨 후 화학기상 증착법에 의해 Carbon nanotube를 성장시킨다. 철산화물을 환원시키기 위하여 350~500°C에서 12시간 동안 수소와 아르곤가스 분위기에서 처리하였다. 마지막으로 600~800°C에서 10~20분 동안 아세틸렌가스를 흘려주며 탄소나노튜브를 성장시켰다.

나. 전극 제조 및 성능시험

연료극의 촉매제조에는 활성금속의 전구체인 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였으며, 촉매의 지지체로는 Carbon nanotube를 사용하였다. 촉매의 제조 방법은 Carbon nanotube를 증류수에 넣고 초음파로 1시간 처리 후에 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 차례대로 Carbon nanotube 수용액에 투입하여 환원공정과 세척공정을 거쳐, 최종적으로 80°C에서 건조처리하여 분말상태의 Pt·Ru/C의 촉매로 만들었다. DMFC용 연료극 전극은, Pt·Ru/C 분말상태의 촉매를 일정량의 Nafion 용액과 혼합하여 슬러리로 만든 후 탄소종이 위에 도포시켜 제조하였다. 또한 Carbon nanotube를 사용한 촉매의 특성을 비교하기 위해서 동일한 공정으로 Carbon black을 촉매 지지체로 사용하여 연료극 전극을 제조하였다. 공기극은 상용 Pt black 촉매를 이용하여 연료극과 동일한 방법으로 제조하였다.

한국에너지 기술 연구원에서 자체 개발한 단위전지 측정장치를 이용하여 전류 - 전압 및 출력 특성을 측정하였다. 이때 연료극 연료는 2M 메탄올 수용액을 정량펌프를 이용하여 2 ml/min으로 주입하였고, 공기극이는 산소를 300cc/min의 유량으로 주입시켜 상압에서 온도를 변화시키면서 단위전지의 성능을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 400°C의 공기 분위기에서 10시간 동안 산화시킨 철산화물의 TGA분석 결과이다. TGA 분석은 수소와 아르곤 혼합가스를 환원가스로

이용하여 Carbon nanotube 합성시의 환원조건과 같은 분위기에서 행하였다. 철촉매의 환원온도에서는 촉매의 segregation 반응과 sintering이 동시에 일어난다고 알려져있다. 철촉매를 TGA로 분석함으로써 가능한 낮은 온도에서 sintering을 피하여 충분한 환원효과를 얻을 수 있는, 즉 철촉매를 충분히 segregation 시킬 수 있는 온도를 얻을 수 있었다. 이것은 segregation이 일어나는 환원온도에서 철산화물에 포함되어 있는 산소와 수소가 결합을 하고 철산화물을 segregation시키는 것으로 판단된다. 철산화물의 segregation된 현상을 그림 2와 그림 3의 SEM 사진에서 알 수 있다.

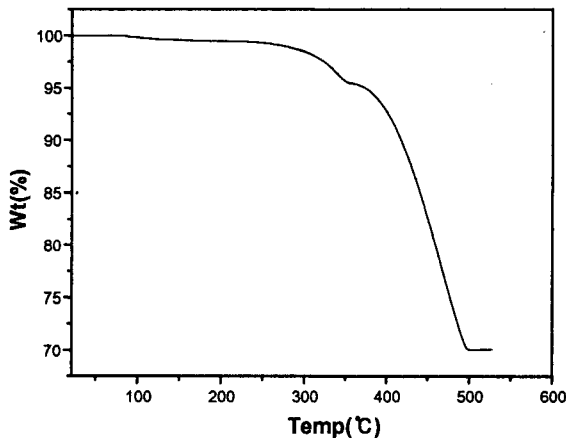


그림 1 . 400°C에서 10시간 동안 산화시킨 철산화물을 수소와 아르곤의 혼합가스 분위기에서 측정된 TGA 결과

그림 2와 그림 3은 철산화물을 350°C ~ 500°C에서 환원시키기 전과 후의 SEM사진이다. 그림 2의 경우 철산화물은 100nm ~ 2 μ m 범위의 다양한 크기의 입자로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 그러나 그림 3의 경우 50nm ~ 200nm의 작은 입자로 구성되어 있는 것을 볼 수가 있다. 그러나 2 μ m 이상의 입자들은 입자 크기의 변화가 관찰되지 않았다. 그림 4와 그림 5는 수소가스와 아르곤 가스의 비율이 각각 5:5와 2:8인 경우에 생성된 Carbon nanotube의 SEM 사진이다. 환원가스중 수소의 비율을 증가시키면 Carbon nanotube의 직경이 감소하고 입도분포를 균일하게 되는 것을 관찰할 수

있었다. 그림 4에 나타난 Carbon nanotube의 직경은 20nm~50nm였지만 그림 5의 경우에는 100nm~200nm 크기의 Carbon nanotube가 주로 관찰된다. 철산화물의 환원가스인 수소가스의 주입 양에 따라서 철산화물의 segregation 정도가 달라짐을 알 수 있었다.

그림 6과 그림 7은 각각 Carbon black과 Carbon nanotube를 지지체로 이용하여 제작한 단위전지의 성능 측정결과이다. 그림 6과 그림 7을 비교하여 보면 Carbon nanotube를 이용한 경우에 $40\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 50\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 출력밀도를 얻을 수 있었다. 이는 Carbon black을 사용한 경우보다 더 높은 출력밀도를 얻을 수 있었다. Carbon nanotube를 지지체로 사용하는 경우에는 Carbon black을 사용할 때 보다 Pt·Ru 촉매가 흡착될수 있는 유효 표면적이 증가하게 되고 촉매의 분산성도 균일하게 되는 것으로 판단된다.



그림 2. 수소가스 처리 전의 철산화물의 SEM 사진

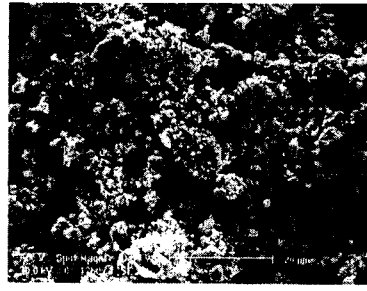


그림 3. 350°C~500°C에서 수소가스의 처리한 철산화물의 SEM 사진

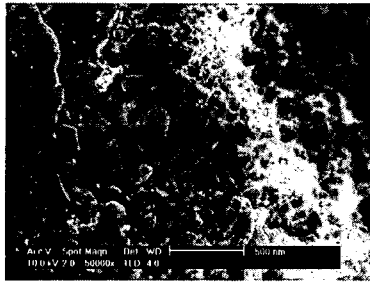


그림 4. 수소가스와 아르곤 가스의 비율이 5:5에서 생성된 Carbon nanotube의 SEM 사진

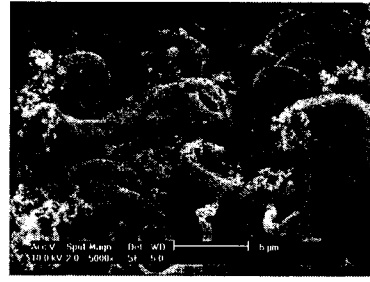


그림 5. 수소가스와 아르곤 가스의 비율이 2:8에서 생성된 Carbon nanotube의 SEM 사진

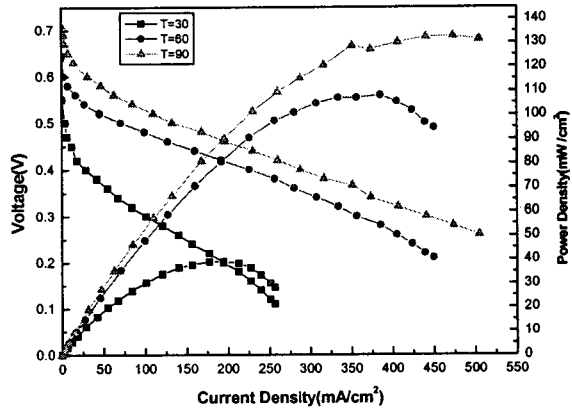


그림 6. Carbon black 지지체로 이용한 전극의 단위전지 측정결과

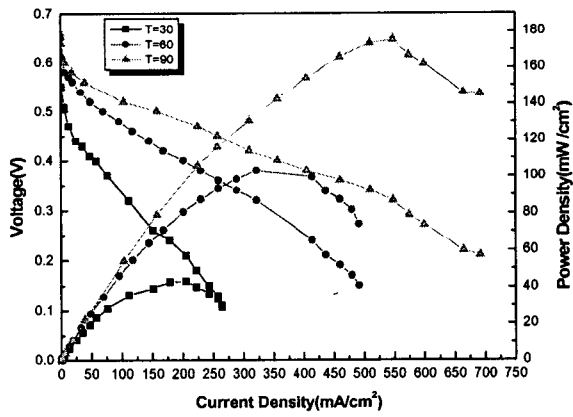


그림 7. Carbon nanotube를 지지체로 이용한 전극의 단위전지 측정결과

4. 결론

화학기상 증착성장법으로 Carbon nanotube를 성장시키고, 이를 DMFC의 연료극 지지체로 사용하여 연료전지의 성능에 미치는 영향을 조사하는 연구를 통하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 가. TGA 분석의 결과 철산화물의 환원온도가 350°C ~ 500°C이며, 수소가스의 주입 온도는 350°C ~ 500°C인 것을 알 수가 있었다.
- 나. 환원 가스인 수소가스의 처리로 철산화물의 입자 크기는 작아 진다는 것이 관찰되었다.
- 다. 수소가스와 아르곤 가스의 비율에서 수소가스의 양이 많아 질 때 Carbon nanotube의 직경은 작아 진다는 것이 관찰되었다.
- 라. Carbon black을 지지체로 사용했을 때 보다 Carbon nanotube를 지지체로 사용했을 때 DMFC의 성능은 증가하였다.

참고문헌

1. 정두환, 이창형, 신동열, 한국에너지공학회지, (1998) 35~43.
2. S. Ilima, Nature, 354, 56 (1991)
3. D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Nature 363 (1993) 605.
4. T. Guo et al, chem. phys. Lett. 243 (1995) 49
5. S. Fan, M.G. chapline, N.R. Franklin, T.W. Tomblor, A.M. cassell, H. Dai, science 282 (1999) 512