

Methanol tolerant mesoporous platinum-carbon nanocomposite cathode for direct-methanol fuel cells

최원춘, 전민구, 전희중, 우성일*

한국과학기술원 초미세화학공정시스템연구센터 (CUPS), 생명화학공학과

서론

직접메탄올 연료전지의 전극-전해질 접합체(MEA)에서, 연료인 메탄올이 전해질을 통과하여 환원극에 이르는 crossover 현상은 DMFC의 상업화 과정을 어렵게 만드는 기술적 장애요인 중에 하나이다[1]. DMFC를 운전하는 과정에서 연료인 메탄올의 농도와 반응온도를 증가시킬수록 산화극의 성능은 증가하지만 메탄올 crossover 현상 때문에 환원극의 성능은 오히려 감소하여 궁극적인 cell 성능의 향상이 어렵게 된다 [2,3]. 이러한 기술적 문제를 해결하기 위한 방법으로는 메탄올의 투과도를 감소시킬 수 있는 전해질막을 개발하는 것과 메탄올의 전기 산화반응에는 활성이 낮고 산소의 환원반응의 선택적 활성이 우수한 methanol-tolerant 환원극 촉매를 개발하는 것이 있다. 본 연구에서는 후자의 연구적 접근법을 사용하여 메조포러스 백금-탄소 나노 복합체를 제조한 후, DMFC 환원극으로 사용하여 고찰하였다. 비록 $\text{Ru}_{1.92}\text{Mo}_{0.08}\text{SeO}_4$ 와 같은 복합산화물의 methanol-tolerant 특성과 산소의 전기환원반응 특성이 보고되었지만[4,5], 아직도 백금 촉매만이 환원극의 산성분위기와 높은 환원극 전압특성 때문에 일반적으로 사용된다.

실험방법

Triblock copolymer ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$)와 tetraethyl orthosilicate ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)를 사용하여 SBA-15을 제조하였다. SBA-15을 카본 전구체와 백금 전구체를 녹인 용액에 넣은 후 진공 증발법을 사용하여 건조하였다. 얻어진 시료는 고온 pyrolysis 과정을 통해 탄화되고, 묶은 불산을 이용하여 실리카 주형틀을 제거하였다. 그리고 마이크로 기공의 백금의 물리화학적 특성을 관찰하기 위해 bromide 용액을 사용하여 메조 기공에 노출된 백금을 제거하였다.

결과 및 고찰

다음의 그림 1(a)은 제조된 촉매들의 반쪽 전지 실험 결과이다. MEA 환원극의 운전전압 범위에서 살펴본 백금 질량당 전류 밀도의 크기는 백금-카본 복합체 > Pt/CMK-3 > Pt/Vulcan XC-72 의 순서이었다. Bromide 용액으로 처리된 백금카본 복합체는 상업용 Vulcan 카본에 담지된 백금촉매보다 수소기준 760mV 에서 3,5 배 이상의 전류밀도를 보였다. 반면 Pt/CMK-3 는 bromide 용액으로 처리한 후 거의 활성을 보이지 않았다. 백금-카본 복합체의 이러한 우수한 활성은 단위 질량 당 넓은 백금 비표면적으로 기인된다고 볼 수 있다. 또한 카본의 우수한 전기전도도, 백금과 산소사이에서 일어나는 H⁺와 산소 종의 확산현상도 주요한 요인이 될 수 있다.

제조된 백금-카본 복합체의 methanol-tolerant 특성을 살펴보기 위해 직접 메탄올 연료전지의 MEA 환원극으로 사용하여 상업용 촉매(EC-20-PTC)와 비교를 하였다 (그림 1(b)와 (c)). MEA 성능 곡선에서 환원극 만의 특성을 정확히 관찰하기 위해 MEA의 전해질 막에 백금 기준전극을 설치하여 실험을 수행하였다. 산화극에 다양한 메탄올 농도의 원료가 도입되고, 반응온도를 변화시키면서 나타나는 환원극의 OCV 를 살펴보면, 상업용 촉매의 경우보다 약 40~60 mV 높은 수치를 나타내었다. 활성화 영역에서의 전류밀도를 살펴보면, 역시 백금-카본 복합체의 전류밀도가 높게 나타났다. 2M 메탄올 원료의 경우 810 mV [RHE]에서 백금-카본 복합체(67 mA/cm²) 가 상업용 촉매(36 mA/cm²)에 비하여 1.8 배 높은 전류밀도를 나타내었다. 그리고 4M 메탄올 원료의 경우 800 mV [RHE]에서 백금-카본 복합체(56 mA/cm²) 가 상업용 촉매(15 mA/cm²)에 비하여 3.7 배 높은 전류밀도를 나타내었다.

결론

본 연구에서는 직접메탄올 연료전지의 메탄올 crossover 문제를 해결하기 위한 methanol-tolerant 촉매의 제조와 특성화 연구 결과를 관찰하였다. 제조된 백금-카본 복합체는 일반적으로 사용되는 상업용 촉매에 비하여 우수한 전기화학 활성과 methanol-tolerant 특성을 가진다. 백금-카본 복합체의 특성에 적합한 MEA 제조법을 개발하여 더욱 향상된 DMFC 성능이 가능할 것이다.

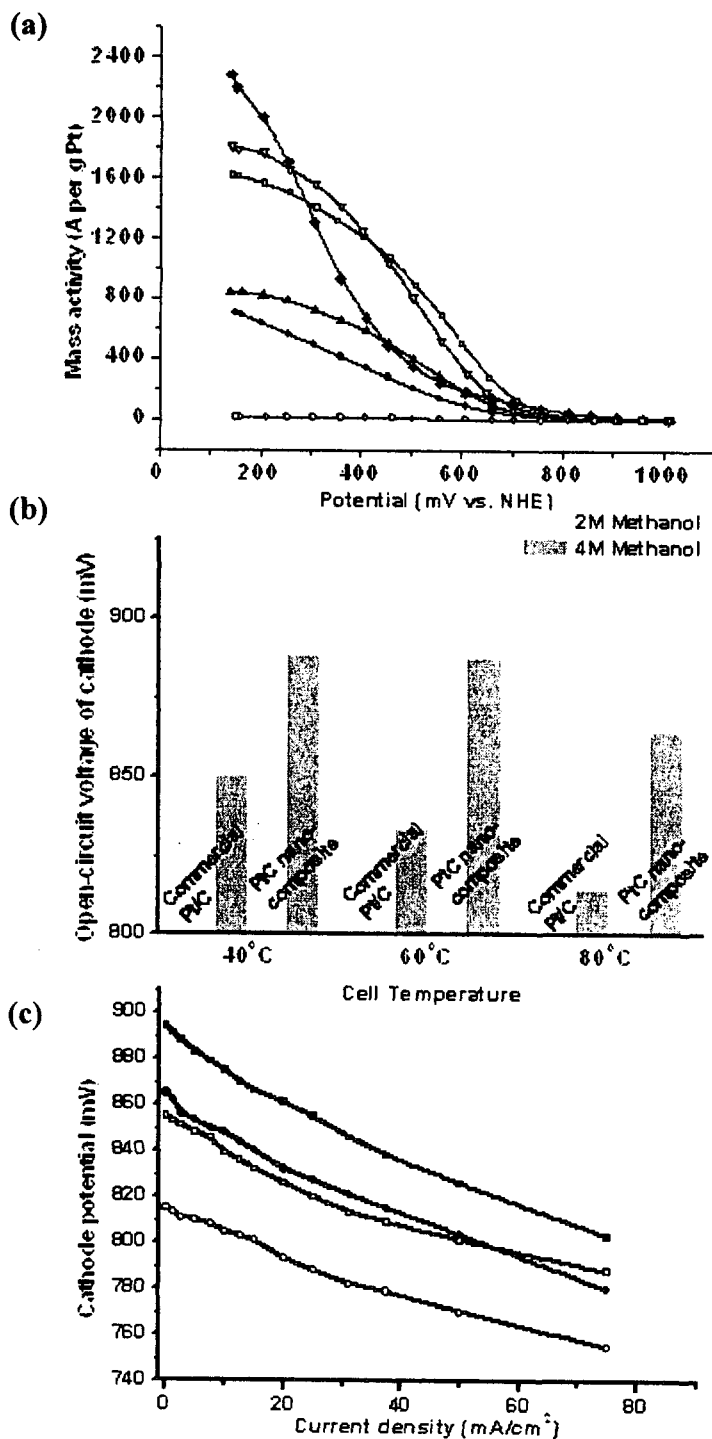


Fig. 1 (a) Electrocatalytic mass activity for oxygen reduction with PtC nanocomposite (12 wt% Pt) (▽), PtC nanocomposite (24 wt% Pt) (□), Pt/CMK-3 (24 wt% Pt) (▲), Pt/Vulcan XC-72 (24 wt% Pt) (●) and PtC nanocomposite arrays (8.5 wt% Pt) (◆) and Pt/CMK-3 (○) after treatment

with bromide solution. Open-circuit voltages of cathode (b) at various cell temperature and methanol concentration at anode and polarization curves of cathode (c) for DMFC at 80°C using commercial 20 wt% Pt/C (empty) and 24% PtC nanocomposite (filled) with 2M (squares) and 4M (circles) methanol solution. Catalyst loading of anode and cathode was 5mg PtRu (Johnson Matthey, Hispec6000) and 0.6mg Pt per cm², respectively. The flow rate of methanol fuel and oxygen was 2 ml/min and 500 ml/min.

Acknowledgements

This research was supported by Center for Ultramicrochemical Process Systems sponsored by KOSEF (2002-2003).

참고문헌

1. Maillard, F., Martin, M., Gloaguen F. & Léger, J.-M. *Electrochim. Acta* **47**, 3431-3440 (2002).
2. Liu, L., Pu, C., Viswanathan, R., Fan, Q., Liu, R. & Smotkin, E. S. *Electrochim. Acta* **43**, 3657-3663 (2002).
3. Gurau, B. Viswanathan, R., Liu, R., Lafrenz, T., Ley, K., Smotkin, E. S., Reddington, E., Sapienza, A., Chan, B. C., Mallouk, T. E. & Sarangapani, S. *J. Phys. Chem. B* **102**, 9997-10003 (1998).
4. Reeve, R. W., Christensen, P. A., Dickinson, A. J., Hamnet, A. & Scott, K. *Electrochim. Acta* **45**, 4237-4250 (2000).
5. Schmidt, T. J., Paulus, U. A., Gasteiger, H. A., Alonso-Vante, N. & Behm R. J. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2620-2624 (2000).