

## 탄소나노튜브를 이용한 백금-루테늄의 직접메탄올 연료전지의 산화극용 고담지 촉매에 대한 연구

### High metal-contained Pt-Ru alloy on carbon nanotubes as anode catalysts for direct methanol fuel cells

한국일, 이재승, 김인, 서애리, 봉성율, 김하석  
서울대학교 화학부

#### 1. Introduction

직접메탄올 연료전지는 높은 효율성과, 공해물질의 배출이 적고, 용이한 화학 전환으로 인한 직접 전기발생으로 인해, 휴대용 전원이나, 소형 발전 시스템으로 응용이 가능하다. 이와같은 직접메탄올 연료전지는 촉매의 메탄올 산화활성을 높이기 위해 많은 연구가 수행되었다. 비표면적이 비교적 넓은 활성탄 위에 이원, 삼원, 혹은 그 이상의 합금을 이용하여 나노사이즈의 촉매를 담지시키는 일이 수행되어 왔다. 직접 메탄올 연료전지의 경우, 산화극으로 널리 사용되는 이원합금은 백금-루테늄 이다. 이는 bifunctional mechanism으로 알려진 것처럼, 루테늄은 산소종의 흡착을 용이하게 일으켜 주위의 백금표면에 피독된 일산화탄소의 산화를 도와준다고 알려져 있다. 이와같은 연구 이외에도 최근 활성탄 대신 전기전도도가 우수하거나, 개방된 구조를 가지고 있는 탄소 물질을 이용한 촉매제조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 탄소나노코일 등 graphite구조를 갖는 물질에 대한 연구가 수행되었고[1-7], 나노포러스 물질에 대한 연구도 수행되었다[8].

콜로이드 방법 [9]을 이용하여 탄소나노튜브 위에 나노 입자를 담지하였고, 그 특성을 조사하였다.

#### 2. Experimental

95 vol.% 의 순소를 갖는 다중벽 나노튜브 (Iljin, Inc)를 구매하여 실험을 수행하였다. 나노튜브의 직경은 10-20 nm이고, 비표면적은 200 m<sup>2</sup>/g이다. 비교실험을 위해서 Vulcan XC-72 (Cabot)를 이용하여 같은 방식으로 촉매를 준비하였다. Pt-Ru 나노합금입자를 콜로이드 방법을 이용하여 합성하였고, Pt-Ru/MWNT는 60 wt.%, 80 wt.%를 준비하였고, Pt-Ru/Vulcan XC-72는 60 wt.%를 준비하였다. 전자현미경 관찰을 위해 합성한 촉매를 에탄올에 초음파기를 이용하여 분산

시켰고, 구리 그리드 위에 한방울을 적하시키고, 상온에서 하루 건조하였다. XRD (X-ray diffraction) 실험은 50 kV, 200 mA의 조건에서 분당 5°로 측정을 하였다. 전기화학 거동은 컴퓨터로 제어되는 potentiostat을 사용하였다. 3전극 시스템을 사용하였다. 작업전극은 6mm의 원형 그래파이트이고, 보조전극으로는 백금 포일을 사용하였다. reference 전극으로는 Ag/AgCl을 사용하였다. 작업전극의 경우, PTFE와 촉매를 교반하여 슬러리를 만들고, 일정 질량을 취해서 원형 전극 위에 압착시킨다. 메탄올 활성의 측정을 위해 사용되는 전해질은 1 M의 황산 용액과 1 M의 메탄올 수용액을 혼합한 용액을 사용했다. 활성 측정은 재연성을 위해 2회 이상 수행하였고, 주사 속도는 20mV/s로 하였고, 실험은 상온에서 수행하였다. 단위전지 실험을 수행하기 위해 제작된 전극은 모든 촉매에 대해서 같은 양의 메탈이 사용되게 통제하였다. 즉, 산화극은 로딩량을 5 mg/cm<sup>2</sup>로 하였고, 환원극은 로딩량을 3 mg/cm<sup>2</sup>으로 하였다. 산화극은 실험실에서 합성한 촉매들을 사용하였고, 환원극은 상업촉매 (E-TEK, 60 wt.% Pt/C)을 사용하였다. MEA는 전해질막으로 Nafion 117을 사용하였다. 산화극에는 2 M 메탄올 수용액을 2 cm<sup>3</sup>/min으로 주입하였고, 환원극에는 공기 1000 cm<sup>3</sup>/min으로 주입하였다. 전지의 온도는 80°C로 유지하였다.

### 3. Data and Results

XRD 패턴에서 보는 것처럼, Pt (111) peak의 위치가 40도 이상으로 높은 각으로 이동하였다. 즉 이것은 백금과 루테튬 입자 간에 합금이 잘 이루어 졌다는 것을 의미한다. 그림 1은 합성한 촉매들에 대한 스펙트럼과 순수한 백금의 peak을 비교하였다.

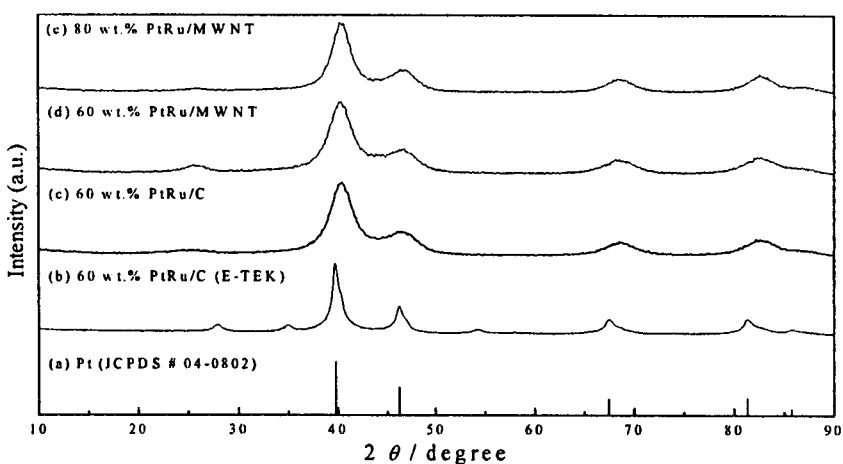


그림 1 : XRD 스펙트럼

그림 2는 단위전지 실험의 결과를 보여준다. 그림에서 보는 것처럼, 80 wt.% Pt-Ru/MWNT 촉매를 산화극으로 사용한 경우, 가장 좋은 성능을 보였다. 이는 담지체로 사용된 탄소나노튜브의 전기 전도도가 우수하기 때문이라고 생각된다. 60 wt.% Pt-Ru/MWNT의 경우, 성능은 60 wt.% Pt-Ru/Vulcan XC-72보다 좋다. 하지만, 전류가 증가할 수록 성능저하는 현저하다. 즉 오히려 Vulcan XC-72를 사용했을 때보다 낮은 최대전류밀도를 보이는데, 이는 전극의 두께가 두꺼워지면서 메탄올의 공급이 어려워진다. 산화극과 환원극 모두 역기압을 주지 않은 상태이기 때문에 두꺼워진 전극층은 오히려 높은 전류밀도영역에서 성능의 감소를 불러일으킨다. 하지만, 80 wt.% Pt-Ru/MWNT의 경우, 담지체의 양을 절반으로 줄임으로써 60 wt.% Pt-Ru/MWNT의 경우보다 전극층의 두께를 절반정도 줄였다. 그렇기 때문에 메탄올의 공급이 용이해져서 높은 전류밀도에서도 가장 좋은 성능을 보였다.

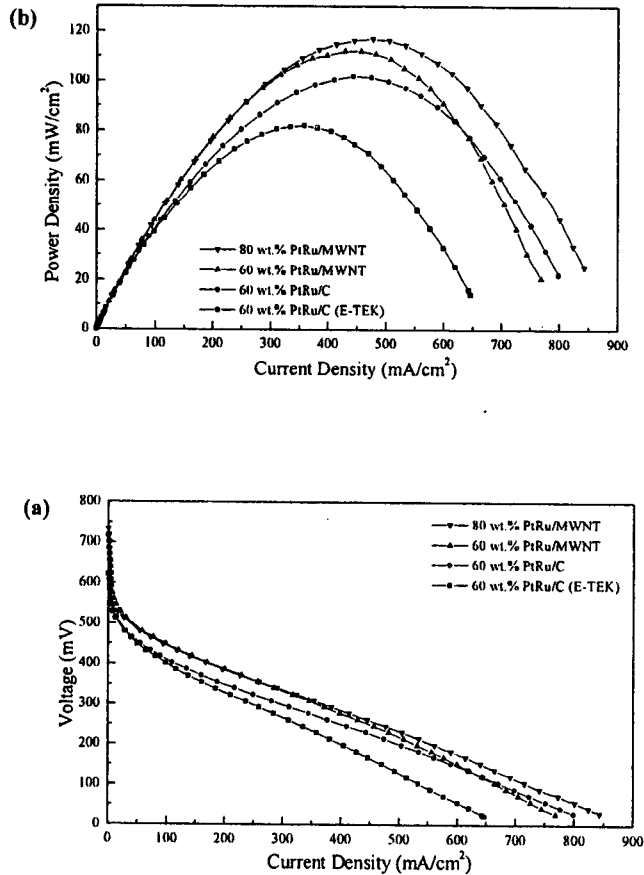


그림 2: 단위전지의 성능

#### 4. Conclusions

탄소나노튜브에 고담지 촉매를 합성하여 (80 wt.%) 실험을 수행하였고, 그결과 나노튜브의 높은 전기적 전도도 때문에 성능의 증가를 관찰할 수 있었다. 탄소 나노튜브는 같은 질량의 Vulcan XC-72보다 부피가 크기 때문에 60 wt.% Pt-Ru/MWNT와 Pt-Ru/Vulcan XC-72를 비교하면 전극층의 두께가 약 2배가 된다. 그렇기 때문에 전체적으로 성능증가는 있지만, 높은 전류밀도에서는 메탄올의 공급이 원활하지 못해서 성능의 감소가 생긴다. 그러나 고담지 촉매의 경우는 높은 전기적 전도도로 인한 성능 증가도 얻을 수 있고, 전극층의 두께가 두꺼워지는 것으로 인한 손해가 발생하지 않기 때문에 좋은 성능을 보였다.

#### References

- [1] Carol A. Bessel, Kate Laubernds, Nelly M. Rodriguez, R. Terry K. Baker, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1115.
- [2] Nelly M. Rodriguez, Myung-Soo Kim, R. Terry K. Baker, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13108.
- [3] BC Satishkumar, Erasmus M Vogl, A Govindaraj, CNR Rao, *J. Phys. D* 29 (1996) 3173.
- [4] Satishkumar BC, Govindaraj A, Mofokeng J, Subbanna GN, CNR Rao, *J. Phys. B* 29 (1996) 4925.
- [5] Wenzhem Li, Changhai Liang, Jieshan Qiu, Weijiang Zhou, Hongmei Han, Zhaobin Wei, Gongquan Sun, Qin Xin, *Carbon* 40 (2002) 791.
- [6] Guangli Che, Brinda B. Lakshmi, Charles R. Martin, Ellen R. Fisher, *Langmuir* 15 (1999) 750.
- [7] Vincenzo Lordi, Nan Yao, James Wei, *Chem. Mater.* 13 (2001) 73
- [8] Sang Hoon Joo, Seong Jae Choi, Ilwhan Oh, Juhyoun Kwak, Zheng Liu, Osamu Terasaki, Ryong Ryoo, *Nature* 412 (2001) 169.
- [9] H. Bnnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T.Joussen, B. Korall, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30(1991) 131