

그라파이트 성질을 갖는 나노탄소의 합성과 직접메탄올 연료전지의 전극 촉매  
담체로서의 응용

Preparation of graohitic nanocarbon and their application to catalyst  
supports for direct methanol fuel cell

이윤조, 김신동, 전기원, 김정배, 최원춘, 강영구  
한국화학연구원

## 1. 서론

직접메탄올연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)는 가정용, 소형수송용, 이동용 등의 전원으로 많은 주목을 받아왔지만 Nafion 멤브레인과 전극촉매의 높은 가격과 낮은 촉매성능은 DMFC의 상업화에 걸림돌로 작용하고 있다.

우수한 전극촉매로서 작용하기 위해서는 금속촉매는 고분산도와 높은 표면적을 가져야 하므로 화학적으로 안정하고 전기 전도성이 좋은 탄소를 담체로 사용하여 왔다. 현재 상업적으로는 carbon black (주로 Vulcan XC-72)이 전극촉매의 담체로서 널리 사용되고 있고 이는 30~60nm의 비정질의 나노 입자들이 뭉친 구조를 갖고 있다. 한편 최근에는 다양한 종류의 탄소 담체를 사용하여 전극촉매의 성능을 향상시키고자 하는 노력이 이루어지고 있다. 그 예로 탄소나노튜브, 탄소 나노섬유, 탄소 나노입자, 탄소 nanohorn, mesostructured 탄소 등이 있으며, 특히 결정성이 우수한 탄소 나노입자를 메탄올 산화극 촉매담체로 사용함으로써 높은 출력밀도를 얻는 것이 가능함을 보여 주었다.

본 연구에서는 전이금속이 균일하게 분산된 resorcinol과 formaldehyde 폴리머를 탄화시켜 전극촉매의 담체로 이용하였다. 폴리머에 고분산된 금속의 촉매작용에 의해 보다 낮은 온도에서 graphite로 탄화가 일어나며 또한 비표면적과 기공성이 우수한 탄소를 얻을 수 있었다.

## 2. 실험방법

### (1) Graphitic nanocarbon의 제조

Graphitic nanocarbon담체는 resorcinol-formaldehyde (RF) 폴리머를 탄화시켜 제조하였다. 폴리머 전구체의 몰비는 resorcinol : formaldehyde : metal salt : H<sub>2</sub>O : silica sol (Si 기준) = 1 : 2 : 0.3 : 170 : 3 이다. 탄화과정의 촉매로 사용된 전이금속은 주로 Fe계salt를 사용하였으며 Fe이 다른 금속보다 graphite로의 결정화도와 수율에서 우수하였는데 이는 Fe가resorcinol과 complex를 이루어 폴리머 매트릭스에 균일하게 분산되기 때문으로 보인다. Silica sol (Ludox AS-40, 40wt%)는 탄소에 기공을 형성하게 하여 표면적을 증가시키기 위해 사용하였다.

위의 용액은 80°C에서 2시간 동안 열화 과정을 거친 후 80°C에서 3시간 동안 질소 분위기 하에서 탄화를 시킨 후, HF(10%)를 이용하여 실리카 성분을 제거하고 이를 다시 HNO<sub>3</sub> (3N)에서 reflux 조건하에서 처리하여 금속 성분을 제거하였다.

### (2) Pt-Ru이 담지된 메탄올 산화극 전극 촉매의 제조

탄소 담지 촉매의 제조는 BaBH<sub>4</sub>의 고전적인 환원법으로 제조하였다<sup>1</sup>. 먼저 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>와 RuCl<sub>3</sub>를 증류수에 녹인 후 탄소 담체와 섞어 초음파 처리를 하여 탄소를 분산시켰다. 이 용액은 1N NaOH 수용액을 사용하여 pH=8로 맞추고 과량의 NaBH<sub>4</sub>를 첨가하여 촉매를 환원시켰다. 얻어진 촉매는 증류수로 여러번 세척하고 진공에서 건조하여 graphitic nanocarbon에 담지된 60wt% Pt(50)-Ru(50) 촉매를 제조하였다.

### (3) 촉매의 전극 실험

상기에서 제조한 graphitic nanocarbon에 담지된 Pt-Ru 직접메탄올연료전지(DMFC) 촉매를 수용액에 초음파 처리로 잘 분산시킨 후 이 슬러리를 탄소전극에 마이크로 피펫을 이용하여 코팅한 후 상온 건조한 다음 이 위에 3% Nafion 용액을 투입한 후 상온과 150 °에서 연속적으로 건조하여 전극을 제조하였다. 이를 작업전극으로, Ag/AgCl 를 기준전극으로, 백금망을 상대전극으로 각각 사용하였다. 전극실험은 1M 메탄올을 포함하는 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 수행하여 cyclic voltammogram (CV)을 얻었다

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 본 연구를 통하여 제조한 graphitic nanocarbon의 전자현미경(SEM) 사진으로서 약 60nm 크기의 나노탄소의 입자들이 0.5~1.5µm 크기의 aggregate를 형성하고 있는 모습을 보여주고 있다.

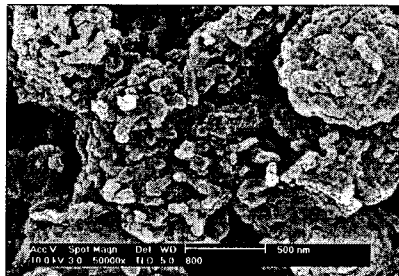


Fig. 1. Scanning electron microscope(SEM) image of graphitic nanocarbon.

그림 2는 graphitic nanocarbon과 상업용 탄소 담체인 Vulcan XC-72의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 제조한 nanocarbon 담체의 XRD 패턴의 피크의 세기가 Vulcan XC-72 보다 크고 피크폭은 더 좁은 것을 볼 수 있다. 이는 제조한 nanocarbon의 graphite로의 결정성이 훨씬 우수하다는 것을 알 수 있으며 이는

높은 결정성으로 인해 전기전도도가 뛰어나 전극촉매 담체로서 보다 우수한 물성을 나타낼 수 있다는 것을 의미한다. 또한 피크의 위치는 nanocarbon이  $2\theta_{002}=25.88$ 이며 Vulcan XC-72 탄소는  $2\theta_{002}=24.64$ 로서 전체적으로 nanocarbon의 피크들이 높은 각으로 이동함을 볼 수 있다. 이는 nanocarbon의 graphite sheet (001면)가 보다 조밀함을 나타내며 일반적으로 graphite의 결정성이 증가할수록 면간 거리가 좁아지는 현상과 일치한다. XRD 패턴으로부터 계산된 nanocarbon의 (002)면간의 거리는  $3.44\text{\AA}$ 이다. 또한 Debye-Scherrer 식에 의해 계산된 nanocarbon의 (001)면의 두께는  $5.9\text{nm}$ 이다. 따라서 이 nanocarbon는 graphite sheet 두께가  $5.9\text{nm}$ 인 껍질에 속이 비어있는 크기가  $60\text{nm}$ 인 입자로 되어있음을 알 수 있다.

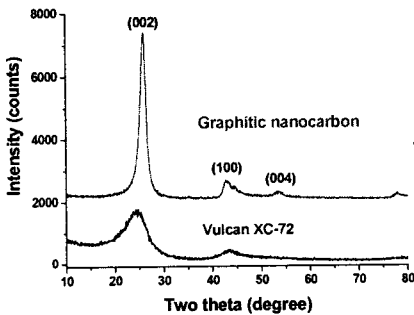


Fig. 2. XRD patterns of graphitic nanocarbon and commercial

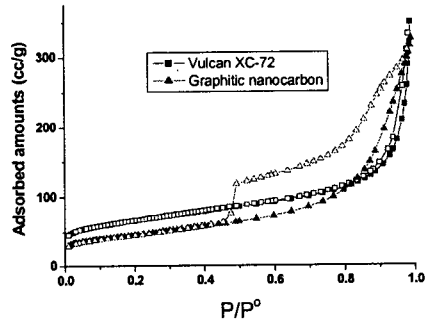


Fig. 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherm on graphitic nanocarbon and commercial

그림 3은 제조한 nanocarbon과 Vulcan XC-72의 질소 흡-탈착 isotherm을 나타내고 있다. nanocarbon과 Vulcan XC-72의 비표면적은  $162.5$ 와  $234.9\text{m}^2/\text{g}$ 이며 micropore surface area는  $21.8$ 과  $67.2\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 또한 기공부피(at  $P/P_o=0.987$ )는  $0.50$ 과  $0.54\text{cc/g}$ 이며 평균 세공크기는  $12.4$ 와  $9.2\text{nm}$ 이다. 위 결과로부터 nanocarbon은 Vulcan XC-72보다 상대적으로 micropore 영역보다 meso-와 macropore 영역이 더 발달되어 있음을 알 수 있다. 연료전지 전극촉매의 담체는 일반촉매의 담체와는 달리 mesopore나 macropore가 발달되어 있어야 Nafion ionomer가 금속촉매에 쉽게 접근하여 전기화학적 반응을 원활히 일어나게 한다. 반면에 micropore에 있는 금속촉매는 Nafion ionomer 접근이 어렵고 반응물질의 전달을 방해하여 전기화학촉매반응에 거의 참여할 수 없게 된다. 따라서 전극촉매의 탄소담체는 기공성에서는 micropore 영역은 약하고 mesopore나 macropore가 발달된 것이 유리하며, graphite로의 결정성이 우수하여 전기전도성이 우수한 탄소재료가 유리하다. 이런 관점에서 볼 때 본 실험으로 제조한 nanocarbon은 전극촉매 담체로서 적합하다고 할 수 있다<sup>2</sup>.

그림 4는 제조한 nanocarbon에 담지한 60% Pt-Ru 촉매와 비교예로서 Vulcan XC-72에 담지한 60% Pt-Ru 촉매의 DMFC의 전압-전류 특성을 보여주고 있다. 1M 메탄올 용액에서 반응 온도를 30, 60 및 80에서 각각 측정된 결과이며 Vulcan XC-72에 담지한 60% Pt-Ru 촉매의 open circuit voltage(OCV)는 0.537, 0.619, 0.633V이며 nanocarbon에 담지한 60% Pt-Ru 촉매는 0.611, 0.643, 0.687 V 를 보여주고 있다. 또한 최대 전력 밀도는 Vulcan XC-72에 담지된 촉매가 32.5, 80.0, 102.5  $\text{mW/cm}^2$  이며 nanocarbon에 담지된 촉매는 40.7, 80.3, 119.0  $\text{mW/cm}^2$  을 보여주고 있으며 nanocarbon에 담지된 촉매가 Vulcan XC-72에 담지된 촉매보다 OCV와 최대 전력 밀도는 최대 20% 까지 증가함을 알 수 있다.

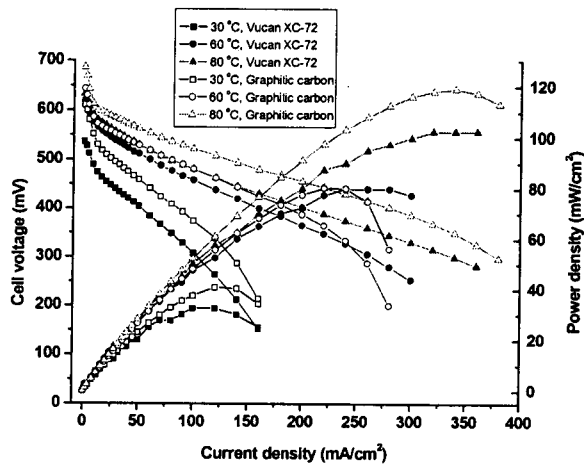


Fig. 3. Voltage and power density of 60% Pt-Ru / graphitic carbon and commercial E-TEK catalyst in DMFC

#### 4. 결론

본 연구에서 전이금속이 균일하게 분산된 resorcinol과 formaldehyde 폴리머를 낮은 온도에서 탄화시켜 제조한 탄소는 나노입자로 되어 있으며 graphite로의 결정성이 우수하며 기공도에서 micropore 영역보다 meso-와 macropore가 발달되어 직접메탄올 연료전지와 같은 전극촉매의 탄소담체로서 우수한 물성을 갖추고 있음을 알 수 있었다.

#### 감사

산업자원부 연료전지 핵심원천기술개발사업의 일환으로 수행하였습니다.

#### 참고문헌

1. Q. Lu, B. Yang, L. Zhuang, J. Lu, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 8873.
2. M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, H. Ohara, A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, 3708.