

## Grafting 방법을 이용한 직접메탄올연료전지 애노드 촉매의 성능향상에 관한 연구

박정배<sup>1)</sup>, 한국일<sup>2)</sup>, 김하석<sup>3)</sup>

### An investigation on anode electrocatalysts using grafting method for improvement of DMFC performances

Jungbae Park, Kookil Han, Hasuck Kim

**Key words** : Direct Methanol Fuel Cell(DMFC, 직접메탄올연료전지); anode catalyst(애노드 촉매); grafting(그래프팅); triple phase boundary(삼상계면); proton conducting agent(양성자 운반소자)

**Abstract** : PtRu catalyst is most widely used as anode catalyst for a direct methanol fuel cells (DMFC). To promote the efficiency of the catalysts, it is important to increase the triple phase boundary.

In this study, we have tried to increase the triple phase boundaries in preparing electrocatalysts of the fuel cells, based on the process of grafting a proton-conducting agent onto the catalyst. This grafted proton-conducting agent can act as an ionomer like Nafion, currently widely used ionomer.

First, we have prepared the 80 wt% PtRu/Ketjen Black electrocatalyst by an improved colloidal method. And, we have grafted methylsulfonate groups ( $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) into the catalyst as proton-conducting agents.

As results of cyclic voltammetry and single cell test of the membrane electrode assembly (MEA), we can conclude that the activity of the grafted electrocatalysts is superior to that of conventional ones, in performance of DMFCs.

For our further study, we will investigate the optimum ratio of catalyst/grafted proton conducting agent with maximum performance of a DMFC.

### 1. 서 론

직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC)는 메탄올을 직접 연료로 사용할 수 있는 비교적 단순한 시스템이기 때문에 사용이 용이하다. 또한 상온에서 작동이 가능하며 높은 출력력을 보일 뿐만 아니라 실험실에서 소형으로 제작하여 연구하기가 용이하기 때문에 휴대용 기기의 전원으로 많은 연구가 진행되고 있다. 비록 메탄올 투과현상(crossover), CO에 의한 애노드 촉매의 피독 등의 문제가 나타나고 있기 때문에 메탄올 불투과성 막의 개발이나, Pt-Ru 기반의

합금촉매를 통한 bifunctional mechanism에 의해 활성을 높이기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>(1)</sup>

직접 메탄올 연료전지가 높은 성능을 얻기 위해서는 전극에서의 산화-환원반응이 원활하게 일

---

1) 서울대학교 화학부

E-mail : jbpark81@snu.ac.kr

Tel : (02)880-6666 Fax : (02)889-1568

2) 서울대학교 화학부

E-mail : dodge2@snu.ac.kr

Tel : (02)880-6666 Fax : (02)889-1568

3) 서울대학교 화학부

E-mail : Hasuckim@snu.ac.kr

Tel : (02)880-6666 Fax : (02)889-1568

어나야 한다. 그러기 위해서는 촉매와 연료인 메탄올, 이오노머의 세 물질이 만날 수 있는 경계면에서 반응이 쉽게 일어나게 된다. 이 세 물질이 이루는 경계면을 삼상계면(triple phase boundary)이라고 한다. 이 삼상계면을 증가시키는 것은 촉매와의 반응이 일어나는 반응 자리를 증가시키는 것이므로 촉매가 높은 성능을 발휘하기 위한 필요조건이 될 것이다.

본 연구에서는 grafting 방법을 사용하여 촉매와 이오노머인 나피온을 연결시켜 메탄올이 산화되는 반응 자리를 증가시키려고 시도하였다. Fig. 1은 grafting을 하지 않은 촉매(a)와 grafting을 한 촉매(b)를 비교한 모식도이다. 보통의 DMFC 촉매는 탄소 위에 백금 기반의 금속 나노입자를 담지시켜 사용하는데, 고담지 촉매를 만들기 위해 표면적이 넓은 탄소를 사용하였다. 표면적이 넓은 Ketjen Black을 사용하였는데 금속 입자의 분포는 고른 반면에 Ketjen Black의 작은 기공 속에 담지된 금속 입자는 반응에 참여할 수 없다. 이는 나피온의 크기가 수  $\mu\text{m}$ 의 크기를 갖기 때문에 Ketjen Black의 기공 속까지 침투할 수 없다. 반면 grafting 방법을 사용하게 되면 메틸술폰산기( $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ )가 촉매 표면 탄소에 성장하게 된다. 이 메틸술폰산기는 나피온과 백금 기반의 촉매를 연결해주는 작은 이오노머 역할을 하기 때문에, 밖으로 드러나지 않는 촉매들도 삼상계면을 형성에 참여하게 하여 메탄올 산화과정에 참여할 수 있게 하는 효과를 기대할 수 있다.<sup>(2)</sup>

본 연구에서는 탄소의 한 종류인 Ketjen을 기반으로 하여 80 wt% 백금/루테늄 합금 촉매를 합성하였다. 그리고 이 촉매에 grafting 처리를 하여 전기화학적 방법으로 grafting 전과 후의 성능비교를 통해 직접메탄올연료전지의 성능 향상 효과를 측정하고 그에 대한 분석을 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 PtRu/Ketjenblack 이원합금 촉매와 grafting 처리한 촉매의 합성

먼저 Colloidal 방법<sup>(3)</sup>을 이용하여 80 wt%

PtRu/Ketjen black 이원합금 촉매를 합성하였다. 이렇게 만들어진 촉매에 다음과 같은 방법을 통해 grafting을 하였다.

플라스크에 합성한 촉매 0.3 g을 넣고 순수한 물 5 mL를 가한다음, 37% HCHO 수용액 45  $\mu\text{L}$  (= 7.3 mmol)과  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0.275 g을 차례로 넣고 잘 섞어주었다. 혼합된 물질들을 계속 stirring 하면서 110  $^\circ\text{C}$ 로 가열하고 리플릭스 상태에서 24시간 동안 반응을 시켰다.

24시간 후에 반응이 끝난 촉매를 걸러내고, 이것을 바로 1 N 염산 수용액으로 protonation 시켰다. 마지막으로 protonation 된 촉매를 과량의 순수한 물로 씻어내고 오븐으로 건조시켜 준비하였다.

### 2.2 Cell 성능 테스트

촉매 합성 방법을 통해 준비된 촉매의 성능을 다음의 여러 가지 전기화학적 방법을 통해 비교 측정하였다.

#### 1) 원소 분석

원소분석기[Elemental (C,N,S) Analyzer Flash EA 1112 (Thermo Electron corporation, USA)]를 이용하여 grafting을 하기 전 촉매와 grafting을 한 후의 촉매의 원소 조성 비율을 측정하였다.

#### 2) HR-TEM

고성능투과현미경[HR-TEM, JEM-3010(JEOL)]을 이용하여 준비된 두 촉매에서의 금속 분산도를 확인해보았다.

#### 3) CV 실험

준비된 두 촉매를 나피온, 에탄올과 함께 섞어 슬러리를 만들고 이것을 Glassy carbon 전극 위에 떨어뜨린 후에 CV 실험을 수행하였다. Scan rate은 20 mV/sec로 하였으며, 상온에서 1 M 황산 용액과 1 M 황산 + 1 M 메탄올 혼합용액의 두 가지 전해액에서 CV 실험을 수행하였다.

#### 4) Unit cell test

애노드 전극을 만드는 방법은 다음과 같다. 준비된 두 촉매(grafting 전·후)를 나피온, 이소프로판올과 함께 섞어 슬러리를 만들었다. carbon cloth 위에 spray gun을 이용하여 준비된 슬러리를 뿌려 애노드를 제조하였다.

캐소드로는 60 wt% E-TEK Pt/C HP grade를 사용하였으며, 애노드와 같은 방식으로 전극을 제조하였다. MEA 제조를 위해서 hot press 기계를 이용하여 135  $^\circ\text{C}$ 로 3분 동안 100  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력을 주었으며, unit cell의 geometric area는 1 $\text{cm}^2$ 였다.

전체 cell 구성으로는 Nafion 117 멤브레인을 사용하였으며 애노드에는 2 M 메탄올을 2 cm<sup>3</sup>/min 로 주입하였고, 캐소드에는 공기를 1000cm<sup>3</sup>/min의 속도로 가해주었다. Back pressure는 걸어주지 않았다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 원소분석 결과

원소분석 결과를 통해 80wt% PtRu/Ketjen black 촉매가 합성되었음을 확인할 수 있다. 또한 grafting 결과 메틸술폰산기가 들어갔으므로 원래 grafting 처리를 하지 않은 촉매에서는 검출되지 않은 황 (Sulfur)이 소량 검출되었다.

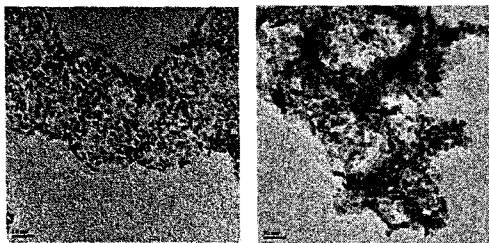
Table 1 준비된 촉매의 원소분석 결과

	grafted catalyst	Non-grafted catalyst
C	18.8	19.2
H	0.292	0.224
S	0.152	-

#### 3.2 HR-TEM images

HR-TEM 이미지를 통해, supporting material 인 Ketjen black 위에 촉매로 사용되는 금속이 균일하게 잘 담지되어 있는 것을 확인할 수 있다. 입자 크기는 2-3nm 정도로 나타났다. Grafting을 한 촉매의 경우에는 부분적으로 입자들이 뭉치는 경향이 나타났으나 전반적으로 균일하게 금속 입자들이 분포하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig 1. 준비된 촉매들의 HR-TEM images



(a) Non-grafted catalyst

(b) Grafted catalyst

#### 3.3 CV 실험

CV 실험의 결과 grafting을 하지 않은 촉매가 grafting을 한 촉매에 비해 이중층 캐패시턴스가 더 크게 나타나고 메탄올 산화 활성이 더 크게 나

타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 grafting을 한 촉매가 하지 않은 촉매보다 많은 금속 입자들이 뭉쳐있는 HR-TEM image와 일치한다.

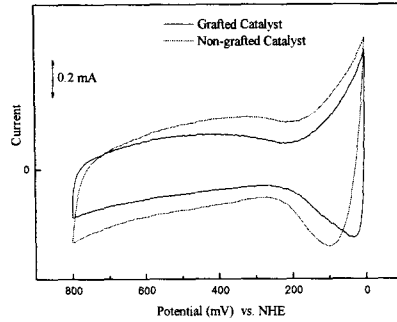


Fig 2. Cyclic Voltammogram with 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

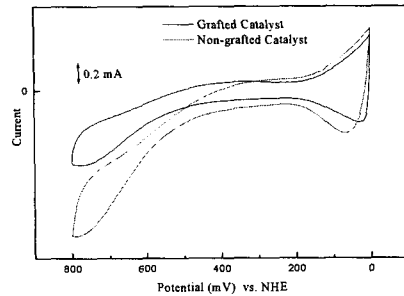


Fig 3. Cyclic Voltammogram with 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1M CH<sub>3</sub>OH

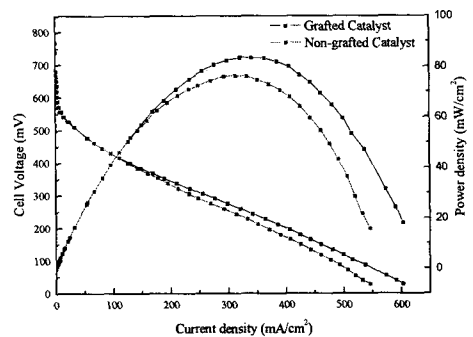


Fig 4. Unit Cell performances

### 3.4 Unit Cell test

grafting을 한 촉매의 경우가 grafting을 하지 않은 촉매에 비해 더 높은 성능을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 모든 전류밀도의 영역에서 grafting을 한 촉매가 더 높은 기전력을 나타내는 것을 관찰할 수 있었으며, 최대전력밀도 기준으로 약 15%의 성능 향상을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이는 삼상계면이 발달해서 얻어지는 효과이다.

## 4. 결론

본 연구에서는 80 wt% Pt/Ru 이원합금 촉매에 메틸술폰산기를 grafting 시켜 애노드 촉매의 성능 향상을 관찰하였다. Grafting을 한 촉매가 그렇지 않은 촉매에 비해 금속의 분산도와 CV 실험 결과로는 오히려 더 나쁜 성능을 보였으나, unit cell test의 결과로는 거 최고 전력밀도 기준으로 약 15% 높은 성능을 보이는 것을 확인하였다.

이는 grafting의 결과 들어가는 메틸술폰산기가 촉매 표면을 덮기 때문에 CV 실험에서는 산화환원 반응이 일어나는 반응 자리를 가리기 때문에 활성이 떨어진다. 그러나 unit cell test에서는 메틸술폰산기가 grafting 되어 삼상계면을 늘리는 효과가 일부 금속 촉매를 가리는 효과보다 더 크게 나타나기 때문에 더 높은 기전력과 전력 밀도를 나타낸다.

## 후기

본 연구는 진우엔지니어링, 자동차부품연구원 (KATEC), 연료전지 핵심원천기술사업, BK 21의 재정적 지원을 통해 이루어졌습니다.

## References

- [1] Watanabe, M., Masami S., J. Electroanal. Chem., 1985. 187: p.161
- [2] Kuroki, H., Yamaguchi, T., J. Electrochem. Soc., 2006. 153(7): pp. 1417-23
- [3] Bonnemann, H. et al, Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1991. 30(10): pp. 1312-4