

Pt/C 및 Pt-Ru/C 촉매를 사용한 직접 메탄올 연료전지 연료극의 메탄올 산화 반응 특성

정두환 · 이창형* · 신동열

한국에너지 기술연구소, *고려대학교 화학과

Oxidation Characteristics of Methanol on Pt/C and Pt-Ru/C Catalyst for the Anode of Direct Methanol Fuel Cell

Doo Hwan Jung, Chang Hyeong Lee* and Dong Ryul Shin

Korea Institute of Energy Research, *Korea University, Department of Chemistry

요 약

본 연구에서는 Pt/C와 Pt-Ru/C 촉매를 이용하여 직접메탄올 연료전지용 연료극 전극을 제조하고 전극 및 메탄올 산화 특성에 대하여 고찰하였다. 전극은 SEM, TEM 및 열중량 분석을 통하여 특성을 조사하였다. 메탄올의 산화 특성은 1M CH₃OH+1M H₂SO₄ 용액에서 정전위/정전류계를 이용하여 반전지 시험 및 순환 전압-전류법으로 조사하였다. 연구결과를 통하여 메탄올 산화전극은 촉매층 내에 PTFE가 20w% 포함되었을 경우가 백금촉매의 이용률이 높고 우수한 성능을 보여 주었다. Pt-Ru/C 이원촉매는 Pt/C 촉매에 비하여 메탄올 산화특성이 우수하고 성능이 우수한 촉매임을 알 수 있었다. Pt/Ru/C와 Pt/C 촉매를 이용하여 제조한 전극의 메탄올 산화반응에 대한 활성화 에너지는 11.60 kJ/mol과 26.85 kJ/mol이었다.

Abstract— Electrodes using for the anode electrode of direct methanol fuel cell with Pt/C and Pt-Ru/C catalyst were prepared and characterized by SEM, TEM, thermal analysis and electrochemical analysis. The half cell tests were carried out with 1 M H₂SO₄ electrolyte and 1 M CH₃OH in order to evaluate the electrode performance. The employed electrochemical methods were cyclic voltammetry and potentiodynamic polarization experiments. It was found that 20 w% polytetrafluoroethylene (PTFE) content in catalyst showed the best performance due to the best platinum utilization on PTFE-containing catalyst layer. It was found that Pt-Ru/C binary catalyst inhibited the poisoning of anode electrode showing improved performance compared to the Pt/C catalyst by the adsorption of oxygen containing species on the electrode surface at same time. The apparent activation energy for methanol oxidation on the Pt-Ru/C and Pt/C catalyst layer was 11.60 kJ/mol and 26.85 kJ/mol, respectively.

1. 서 론

수소를 연료로 사용하는 기체형 연료전지는 에너지 밀도가 큰 특성이 있으나 수소 가스의 취급에 주의할 요하는 문제점이 있고, 연료인 수소 가스를 생산하기 위하여 메탄, 메탄올 등을 이용한 연료개질 장치 등의 부대 설비를 요하기 때문에 장치를 소형화시키는 데는 상당한 어려움이 있다. 이에 반해 액체를 연료로 사용하는

연료전지는 에너지 밀도가 기체형에 비해 낮으나 연료의 취급이 용이하고 운전 온도가 낮으며 특히 연료개질 장치가 필요하지 않기 때문에 소형, 범용 이동용 전원으로서 적합한 시스템으로 판단되고 있다¹⁾.

특히 직접메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, 이하 DMFC)는 액체인 메탄올을 발전용 연료로 사용하여 연료극에서 메탄올이 산화되어 생성되는 수소이온이 전해질을 통과하여 공기극에서 공급되는 산소와 반응하

는 전기 화학 반응에 의하여 액체 연료로부터 직접 전기 에너지를 생산하기 때문에 소음 및 환경 공해가 없고 또한 이동이 용이하기 때문에 차세대 이동용 및 수송용 연료전지의 형태로서는 그 장래가 촉망되고 있다²⁾.

DMFC 연료극에서의 메탄올의 산화반응은 알데히드, 카르복실산 등의 다른 중간 물질을 경유하여 최종적으로 수소와 이산화탄소를 생성하는데 이는 매우 복잡한 반응 경로이며, 이의 반응 완결을 위해서는 주로 백금계열의 촉매를 필요로 한다.

DMFC에 사용되는 메탄올 산화 전극은 탄소종이(carbon paper) 등의 지지체위에 백금, 카본블랙, 테프론 등을 혼합하여 제조한다. 또, 이들의 제조 조건은 전극의 성능에 큰 영향을 미친다. 왜냐하면 연료전지 전극에서는 기체, 고체 및 액체가 공존하는 3상 계면에서 반응이 일어나므로 전극재료를 구성하는 재료의 적절한 구성비 및 재료가 가지고 있는 고유의 물성은 메탄올의 산화반응 전체를 지배할 만큼 중요한 요소로 작용하기 때문이다. DMFC에서는 전해질로 주로 산이 사용되므로 액상의 전해질을 이용하여 제조전극의 메탄올 산화반응 특성을 이해하는 것은 매우 중요하다.

DMFC용 전극 제작 방법은 여러 사람에 의해 제안되고 검증된 바 있다. 예를 들면 Goodenough³⁾는 백금과 혼합되는 카본블랙의 전기 전도성을 향상시키기 위해서 이산화탄소를 이용하여 930°C에서 전 처리하는 방법을 사용하였고, Swathirajan⁴⁾은 Pt-Ru/C의 전극을 제조하여 황산 전해질에서 메탄올의 산화반응 특성을 조사하였다. 특히 동 저자는 Pt-Ru 이원 촉매에서 Pt은 환원형, Ru은 산화형으로 존재하는 것이 전극의 성능향상에 좋은 영향을 미친다고 보고하고 있다. 이외에도 Landsman⁵⁾은 알칼리 전해질 상에서의 Pt/C, Pt-Ni/C, Pt-Ru/C 등의 촉매의 특성 관찰을 하였고, Nakamura⁶⁾는 Pt-Sn/C의 촉매 특성에 대하여 조사하였다. Watanabe⁷⁾는 BFE (Backward Feed and Exhaust) 형태의 전극을 제작하여 DMFC용 전극으로 사용 가능성에 대한 연구를 하였다.

본 연구에서는 상업용 Pt/C, Pt-Ru/C 촉매를 사용하여 DMFC 연료극의 메탄올 산화 촉매 전극을 제조하고 이 전극의 광학 및 열 특성 분석, 촉매의 질량활성도 (Mass activity, mA/mg), 테프론 함량, 운전온도에 따른 전극의 특성 분석 등을 행하여 DMFC에서 최적의 메탄올의 산화반응이 일어나는 연료극의 제조 조건을 찾았다.

2. 실험

2-1. 전극제조

연료 전지용 전극은 전극지지체와 전극촉매층으로 구

성된다. Fig. 1은 본 연구에 사용된 전극의 제조 공정이다. 전극지지체는 탄소종이(Carbon paper, Toray Co.)를 사용하였으며, 전해질 용액이나 물이 흘러 들어가 기공이 막히는 것을 방지하기 위하여 방수처리(wetproofing)를 하였다. 방수처리는 탄소종이에 약 20 w% FEP (Dupont Co.)에 20~30초간 담근 후 대기 중에 하루동안 건조하고 350°C에서 18분간 소성하여 전극지지체로 사용하였다.

전극 촉매층은 10 w%Pt/C(Johnson-Matthey Co.), 20 w%Pt/C 및 20 w%Pt-10 w%Ru/C의 촉매를 20~45 w%의 테프론 유상액(Dupont Co., Teflon 30 J) 및 용매(Micsol)를 균일하게 섞어 약 0.2 mm 두께의 판상으로 만든 후 100°C의 공기 중에서 2시간 동안 건조시켰다. 건조된 촉매층은 2.2°C/min의 상승 속도로 225°C까지 가열한 후 40분간 이 온도에서 유지시키고 2°C/min의 속도로 350°C까지 가열하여 촉매층을 제조하였다. 이때 전극 속에 함유된 백금의 양은 0.4 mgPt/cm²가 되게 하였다.

촉매 전극은 전극지지체 위에 전극촉매층을 가압, 밀착시킨 후 소성하여 제조하였다. 가압할 때의 압력은 전극촉매층이 전극지지체위에 동일한 두께를 가질 수 있도록 균일하게 하고 완전 밀착이 되도록 적당한 압력을 가해 주었다. 또 소성 과정에서는 전극이 산화되는 것을 방지하기 위하여 오븐 내를 질소 분위기로 하였다. 제조된 전극에 대하여 SEM(Scanning Electron Micrography, Philips XL 30), TEM(Transmission Electron Microscope, JEOL, 200 FX) 및 열중량분석기(Setram TG-DTA 92)를 통해 광학 및 열 분석을 수행하였다.

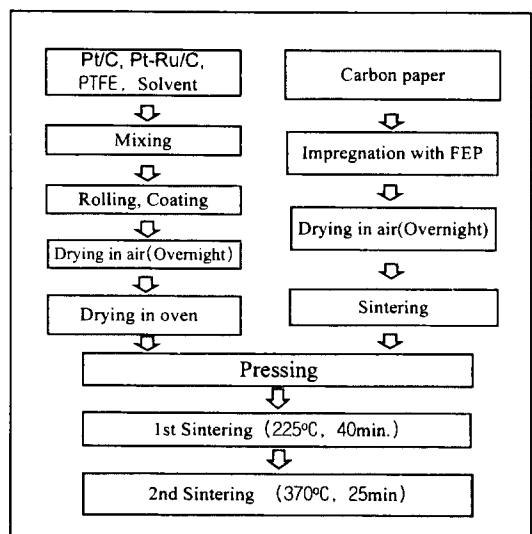


Fig. 1. Process of the fabrication of anode and cathode electrodes for DMFC.

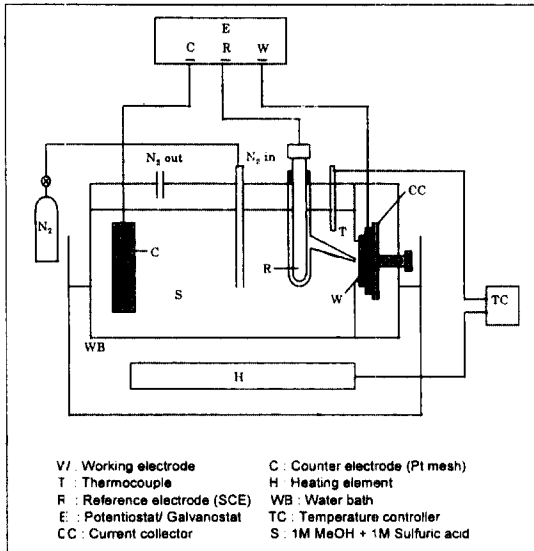


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for half cell test.

2. 전극의 특성 분석

제조된 전극의 연료극 특성 실험은 반전지 시험 장치를 구성하여 수행하였다. Fig. 2는 본 연구에 사용된 반전지 시험 장치이다. 반응셀은 EG&G 사의 Flat Cell Kit(KO 235)를 사용하였다. 기준 전극은 포화 카로멜전극(Saturated Calomel Electrode)을 사용하였으며, Luggin capillary를 통해 작업전극에 매우 가깝게 위치시켰다. 상대전극은 작업전극보다 넓은 면적의 백금망을 사용하였다. 전해질로는 1 M의 황산과 1 M의 메탄올이 혼합된 수용액을 사용하였고 용액 속에 용존하는 산소를 제거하기 위하여 실험 전 충분히 질소를 용액 내에 공급한 후 실험을 행하였다. 작업전극은 0.95 cm² 크기의 원형으로 절단하여 용액과 접하게 하였다. 전극의 성능 측정은 정전위/정전류계(EG&G Princeton Applied Research M273A)를 사용하였다. 반응 온도는 Flat cell kit를 항온조 속에 넣어 항온조의 물의 온도로서 조절하였으며, 실험 온도는 상온부터 60°C의 범위 내에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전극 지지체 및 촉매층의 광학 및 열 특성

전극은 전극지지체층과 촉매층으로 구성된다. Fig. 3은 전극지지체의 SEM(Scanning Electron Micrography, Philips XL 30) 관찰 결과를 보여 주고 있다. Fig. 3(a)는 테프론에 함침을 시키지 않았을 경우이고, Fig. 3(b)는 테프론에 함침 시켰을 경우이다. 사진에 나타난 것을

보면 Fig. 3(a)에서는 관찰되지 않는 테프론의 막이 Fig. 3(b)에서는 관찰되고 있음을 볼 수 있다. 이는 탄소종이를 테프론에 함침시킴으로써 테프론이 탄소섬유 주위에 피막 되었음을 의미하고 있다. 탄소종이 단면의 테프론의 함침 전과 함침 후의 관찰결과를 Fig. 3(c), (d)에 보여주고 있다. 사진에서와 같이 테프론 함침 후에는 단 섬유 하나를 중심으로 하여 테프론이 섬유의 전체 또는 일부를 피막시켜 전극지지체의 발수 효과를 증대시키는 것을 알 수 있다. 이와 같이 전극촉매층의 지지체인 탄소종이는 테프론 함침 후 방수효과를 가지게 되며 전극촉매층에서 형성되는 연료인 메탄올과 전해질인 황산용액이 적절하게 유리되도록 하는 역할을 담당하게 된다.

Fig. 4는 전극 촉매물질인 20 w%Pt/C에 45 w%PTFE를 첨가하여 제조한 전극층을 최종적으로 320°C Fig. 4(a)와 370°C Fig. 4(b)에서 20분간 열처리한 후의 SEM 사진이다. Fig. 4에 나타난 결과를 보면 Pt는 사진 상에서는 잘 관찰되지는 않지만 둥근 형태를 띠고 있는 카본블랙 입자와 결합되어 있는 것으로 추정되며 이 카본블랙은 테프론과 결합하여 촉매층을 형성하고 있음이 관찰된다. 사진 상에서 관찰되는 카본블랙의 입자는 수십에서 수천 Å의 다양한 크기를 보여 주고 있음을 알 수 있는데 이는 Vulcan XC-72 카본블랙의 고유 크기와 일치되고 있음을 알 수 있다*. Fig. 4(a)에서는 테프론의 브릿지(bridge)가 관찰되고 있는데 이는 테프론 용액이 카본블랙의 입자 사이로 흘러 들어가 카본블랙입자와 결합함을 의미한다. 그러나 370°C에서 20분간 열처리한 경우 Fig. 4(b)는 테프론의 브릿지가 형성되지 않고 있는데 이는 테프론이 용융되어 카본입자와의 표면장력에 의하여 구형으로 재배열하여 충분한 2차 기공이 형성되는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 20 w%Pt/C에 30 w%의 테프론이 혼합된 전극 촉매의 TEM 관찰 결과이다. 관측결과 나타나는 Pt 촉매의 크기는 약 20~30Å으로 카본블랙입자 상에 골고루 분포되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 6는 테프론이 첨가된 촉매 층을 100°C에서 24시간 건조한 후 질소 분위기에서 5°C/min의 승온 속도로 열 중량 분석을 행한 결과를 보여 주고 있다. 그림에서와 같이 중량 변화에 의한 발열반응과 중량변화 없이 나타나는 흡열 반응 피크가 관찰된다. 약 3.8%의 무게 감소와 함께 153°C에서부터 214°C까지 일어나는 중량 변화는 첨가된 분산제인 Micsol의 분해에 의한 발열에 의한 것으로 여겨진다. 또한 327°C에서부터 334°C에서의 흡열반응 피크는 전극 촉매 층에 혼합되어 있는 테프론의 용융에 의한 것으로 생각된다. 순수한 테프론 입자의 용융점이 327°C인 것을 감안한다면 테프론의 용융

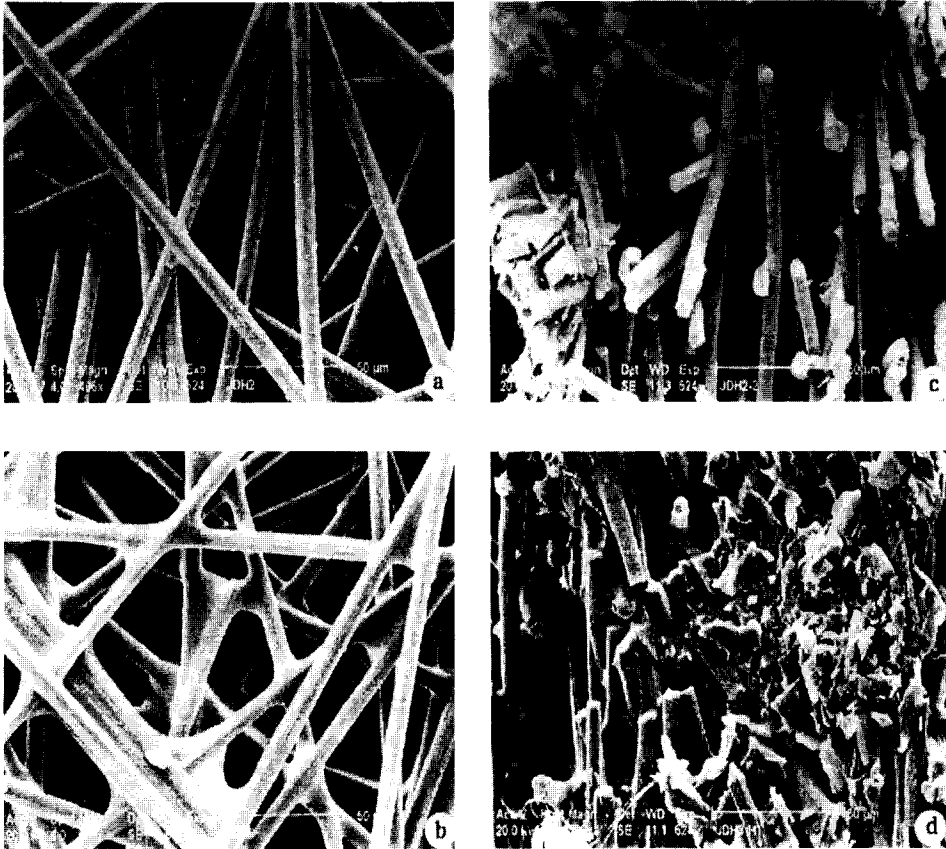


Fig. 3. SEM photography of carbon paper. (a), (b) longitudinal-section of carbon paper, before impregnation (a) and after impregnation (b) with teflon solution. (c), (d) cross-section of carbon paper, before impregnation (c) and after impregnation (d).

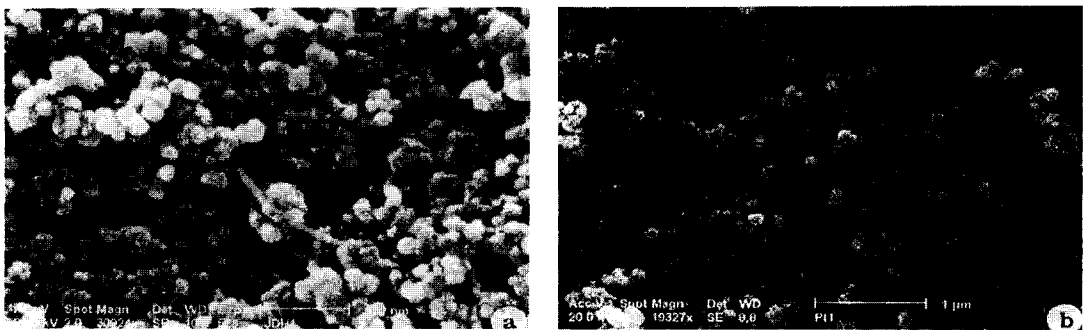


Fig. 4. SEM photography of electrode layer prepared by 20%Pt/C with 45 w/oPTFE. (a) heat treated at 320°C for 20 minutes, (b) heat treated at 370°C for 20 minutes.

은 첨가제 등의 영향을 받지 않고 용융됨을 알 수 있었다. 선극제조시의 테프론과 분산제의 첨가 효과에 대하여 Mori 등²⁰⁾은 선극촉매층에 분산제를 첨가시켰을 경우

분산제의 분해는 테프론이 용융하는 온도까지 지속적으로 일어난다고 보고하고 있으며 미분해된 분산제는 선극 내에서 인산 전해질의 담지 효과를 가져와 상대적으

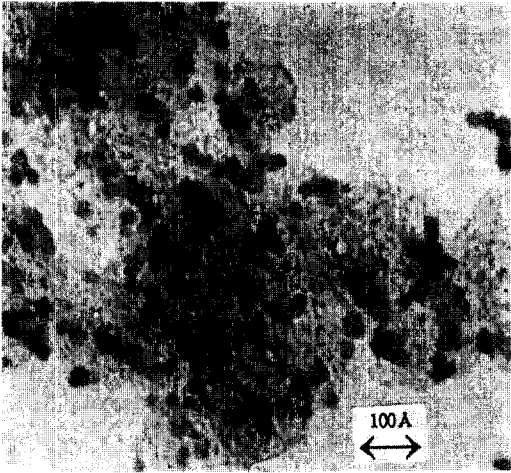


Fig. 5. TEM micrography for the catalyst layer of 20 wt% Pt/C, with 45 wt% PTFE.

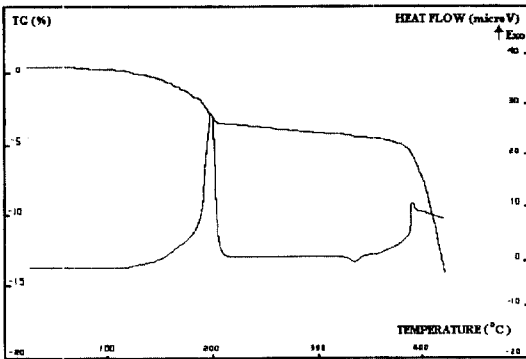


Fig. 6. Thermogravimetric analysis for catalyst layer of 20 wt% Pt/C, 45 wt% PTFE.

로 전극의 성능을 향상시킨다고 하였다. 본 연구에서는 이와 같은 현상은 발견되지 않았고 분산제의 분해와 테프론의 용융점이 확실히 구분되어 나타나는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 이유는 첨가된 분산제의 물성 차이에서 오는 결과 때문인 것으로 생각된다. 본 연구에 사용된 전극은 350°C 이상에서 열처리하였기 때문에 미 분해된 친수성의 분산제가 촉매층에 공존하여 전극성능에 미치는 영향을 고려하지 않아도 무방할 것으로 생각된다.

3-2. 전극의 전기 화학적 특성

3-2-1. Pt/C, Pt-Ru/C 전극의 순환 전압-전류(CV) 특성

백금 촉매 상에서 메탄올이 산화되면 매우 복잡한 과정을 거쳐 이산화탄소와 물로 전환된다. Fig. 7은 1 M의

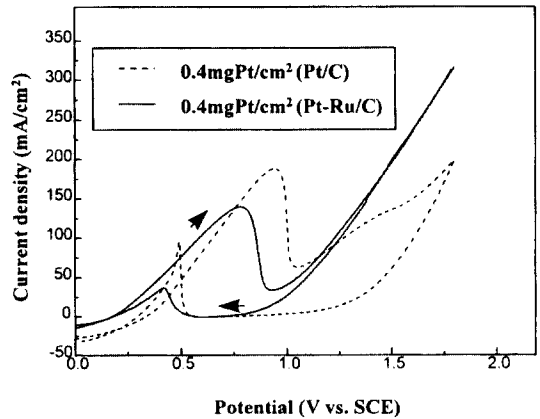
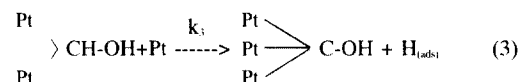
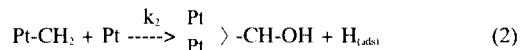
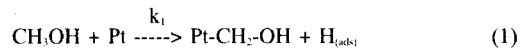


Fig. 7. Cyclic voltammogram of Pt/C and Pt-Ru/C electrodes obtained at scan rate of 20 mV/s in 1 M H₂SO₄+1 M CH₃OH at 50°C.

메탄올과 1 M의 황산이 함유된 연료의 반응 온도 50°C에서 Pt/C 전극 및 Pt-Ru/C 전극의 CV(Cyclic Voltammogram) 특성이다. 그림에서 나타난 특성을 보면 Pt/C 전극은 산화방향으로 주사 시는 0.3~0.95 V(vs. SCE)에서 산화전류 피크가 발생하고 있다. 또한 환원방향으로 주사할 경우는 약 0.6 V(vs. SCE)에서 산화 피크가 나타나고 있다. 반면에 Pt-Ru/C 전극은 0.2~0.7 V(vs. SCE)에서 산화 피크가 나타나고 환원방향으로는 0.4~0.35 V(vs. SCE)에서 피크가 나타나고 있다. 메탄올의 산화 반응에 대하여 Hamson 등은 산화 시에 나타나는 피크는 메탄올이 분해되어 백금산화물이 형성되면서 일어나는 산화반응이며 환원 방향의 경우 나타나는 피크는 백금산화물질이 비가역물로 변하여 또 다른 산화물을 형성하는 데서 오는 피크로 설명하고 있다. 이 때 1.6 V 이상에서 나타나는 산화 피크는 산소기체가 발생하는 영역이다¹⁰⁾. Goodenough 등은 백금 촉매 상에서 메탄올의 산화는 매우 복잡한 반응 경로를 통하여 일어나며 주로 아래 반응식과 같은 3단계를 통하여 일어난다고 주장하고 있다¹¹⁾.



위의 반응은 주로 반응(3)이 지배하여 주 표면기는 Pt₂C-OH 이며 식 (3)의 생성물인 H(ads)는 H⁺, e⁻로 변하여 소실되며, H₂O → OH_(ads) + H⁺ + e⁻에 의하여 생성된

OH_(ads)은 위 반응 식 (1), (2), (3)에서 생성된 반응물과 재 반응하여 아래식 (4), (5), (6)에서와 같이 백금촉매상에 CH₂O, HCOOH, CO₂의 산화물질이 피독되어 전극의 성능을 떨어뜨린다고 설명하고 있다.

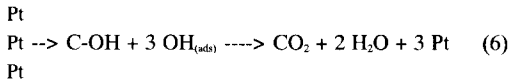
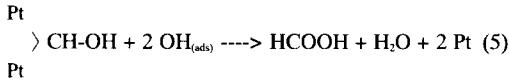


Fig. 7에서 메탄올의 산화 반응은 Pt/C 촉매에 비하여 Pt-Ru/C 촉매의 경우 약 200 mV 낮은 전위 영역에서 산화 피크를 형성함을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 전극 표면에 존재하는 루테늄이 메탄올의 잔류기를 산화시키는 조촉매로서의 역할을 수행하고, 다양한 중간 생성체와 상호 작용에 의하여 표면의 전기적 성질 변화 및 백금 촉매의 표면에 오염 잔류기의 생성을 사전에 막아 백금 촉매에 의한 메탄올의 산화 반응성을 증대시킨 결과로 설명된다.

3-2-2. 백금 함량의 영향

연료전지 전극제조에 대한 많은 연구는 고가인 백금의 함량을 줄이고 성능이 우수한 전극을 제조하는 방법에 대한 것이다. Fig. 8은 운전온도 60°C에서 테프론의 함량이 20 w%인 전극을 이용 백금의 함량변화에 따른

전압-전류 특성을 보인다. 백금의 함량이 10 w%인 Pt/C 촉매를 사용하였을 경우에는 약 0.43 V(vs. SCE)에서 메탄올의 산화반응이 진행되었으나 0.6 V(vs. SCE) 이상에서도 큰 전류밀도의 상승이 없었다. 이는 10 w%Pt 촉매는 메탄올의 산화반응에는 부적합한 촉매함량임을 의미한다. 이에 반해 20 w%Pt/C 촉매인 경우에는 0.3 V(vs. SCE)에서 메탄올의 산화반응이 진행되어 0.6 V(vs. SCE)에서는 약 70 mA/cm² 전류밀도를 보이고 전위의 상승과 함께 지속적으로 산화전류가 증가하여 1.1 V(vs. SCE)에서는 약 230 mA/cm²의 전류밀도 값을 보여 주고 있다. 이와 같은 현상은 백금의 함량이 20 w% Pt/C 촉매인 경우에는 탄소, 테프론 및 백금 촉매가 혼합된 전극 내에서 메탄올과 반응할 수 있는 백금 촉매의 반응 면적이 10 w%Pt/C에 비하여 상대적으로 증가되어 메탄올의 산화반응성이 증가했음을 의미한다. 그러나 백금은 고가의 귀금속이기 때문에 이의 사용량을 줄이는 것이 경제적으로 매우 큰 이득이 있기 때문에 일반적으로 3.6 mg/cm² 이하로 제한하고 있다³⁾. 그림에서는 20 w%Pt-10 w%Ru/C 촉매의 특성도 비교하여 나타내고 있는데 20 w%Pt/C만을 전극 촉매로 사용한 경우에 비하여 20 w%Pt-10 w%Ru/C를 촉매로 사용한 경우에는 메탄올의 산화도 약 0.1 V(vs. SCE)낮은 전위에서 일어나고 있다. 또한 동일전위 0.6 V(vs. SCE)를 기준으로 하여 비교하여 보면 20 w%Pt-10 w%Ru/C 촉매인 경우는 약 140 mA/cm²의 전류밀도를 나타내 20 w% Pt/C 촉매에 비하여 약 70 mA/cm² 높은 전류밀도를 나타냄을 알 수 있다. 따라서 백금에 루테늄을 첨가한 이

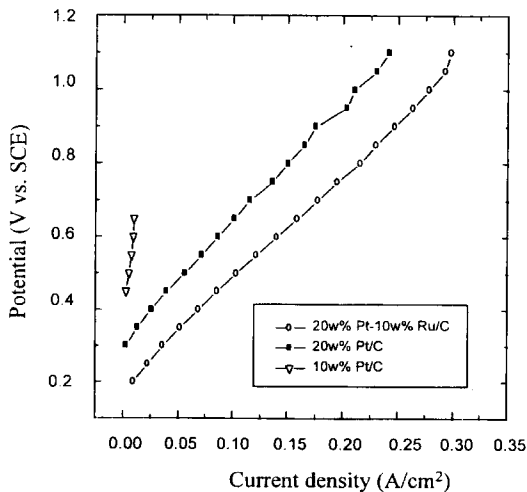


Fig. 8. I-V characteristics of methanol oxidation on the various catalysts obtained at scan rate of 5 mV/s in 1 M H₂SO₄+1 M CH₃OH solution at 60°C.

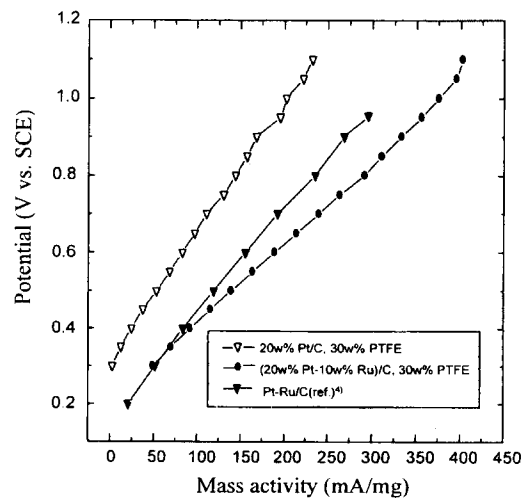


Fig. 9. Mass activity-potential curves for methanol oxidation on 20 w% Pt/C and 20 w% pt-10 w% Ru/C obtained at scan rate of 5 mV/s in 1 M H₂SO₄+1 M CH₃OH solution at 60°C.

원합금 촉매는 백금만을 촉매로 사용하였을 경우보다 낮은 전위에서 메탄올의 산화반응이 일어나고 높은 전류 밀도를 나타내는 것을 알 수 있다. 이와 같은 원인은 앞에서 고찰한 바와 같이 Ru의 첨가에 의하여 Pt를 오염시키는 메탄올의 잔류기를 산화시킴으로 인하여 촉매의 활성이 증가된 결과에서 오는 현상이다.

Fig. 9는 촉매량에 대한 전류밀도 즉 질량활성도(Mass activity, mA/mg Pt, 면적 0.95 cm²)를 나타내고 있다. 백금 촉매 단위 mg당 산화전류밀도는 양의 전위 값이 증가할수록 Pt 전극보다는 Pt-Ru 촉매 전극이 더욱 높은 전류 밀도 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 Ru의 첨가에 의한 Pt 전극의 활성도 증가에서 오는 결과로 촉매의 피독에 의한 전류 손실이 적어짐을 의미하고 있으며 0.8 V(vs. SCE)에서 보면 약 150 mA/mg 높은 값을 보여 주고 있다. 이러한 결과는 Fig. 9에서 비교를 위하여 나타낸 최근의 타연구자⁹⁾ 연구 결과와 비슷한 결과이다. 이의 결과로 보아 Pt-Ru/C 촉매는 메탄올의 산화 반응성 증대에 매우 우수한 촉매임을 알 수 있었다.

3-2-3. 테프론의 영향

일반적으로 테프론의 함량은 전극의 소수성과 밀접한 관계가 있기 때문에 이의 양을 조정하는 것은 전극의 성능에 막대한 영향을 미친다. DMFC의 연료극에서는 액체인 메탄올이 전극 내에서 촉매와 반응하여 메탄올이 산화되어 수소를 생산하므로 전극 내에서는 고상, 액상, 기상의 3상이 공존하게 된다. 테프론의 함량이 적을 경우에는 소수성이 부족하여 전극내의 2상(고상, 액상)을 빨리 형성하여 액체인 메탄올과 전극촉매의 반응 면적이 증가하여 성능이 우수할 것으로 예측되며, 테프론의 함량이 많을 경우에는 소수성이 증가하여 상대적으로 성능이 떨어질 것으로 예측할 수 있다.

Fig. 10은 20 w%Pt/C 촉매를 이용하여 PTFE의 함량을 20, 30, 40 및 45 w%로 변화 시켜 제조한 전극의 메탄올 산화전류를 주사 속도 5 mV/s에서 측정된 전압-전류 특성이다. 여기서 테프론의 함량을 20 w% 미만으로 하지 못한 이유는 테프론의 함량이 20 w% 미만인 경우는 전극의 결합력이 떨어져 판상의 전극 형상에 균열이 발생하여 시험용 전극으로는 적합치가 못하기 때문이다. 그림에서와 같이 일정 전압에서 가장 높은 전류 밀도는 테프론의 함량이 20 w%인 경우였다. 이와 같은 현상은 테프론의 함량이 20 w%인 경우가 백금 이용률이 높고 또한 물과 혼합된 메탄올의 전극 내 침투성이 우수하여 전극의 메탄올 산화 반응성이 우수한 원인에서 온 결과로 보여진다. 이에 반해 테프론의 함량이 많으면 전극 내에서 메탄올과 접촉하게 되는 백금 촉매의 유효 면적이 줄어들기 때문에¹¹⁾ 테프론의 함량이 증가하면 전극의 메탄올 산화반응성이 감소하는 것으로 예측된

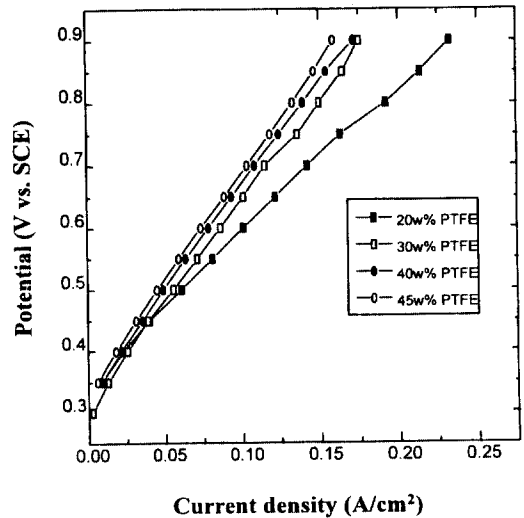


Fig. 10. I-V characteristics of DMFC anode on various PTFE content at operating temperature of 60°C.

다. 따라서 액체연료를 전극연료로 사용할 경우는 전극 층에 테프론의 함량이 낮은 경우가 촉매의 활성을 증대시킬 것으로 예측할 수 있다. 이와 같은 이유로 인하여 최근에는 테프론을 결합제로 사용하지 않는 새로운 전극 개발 방법이 DMFC용으로 개발되고 있다¹⁴⁾.

3-2-4. 운전온도의 영향

Fig. 11은 20 w%Pt-10 w%Ru/C에 20 w/o 테프론을 담

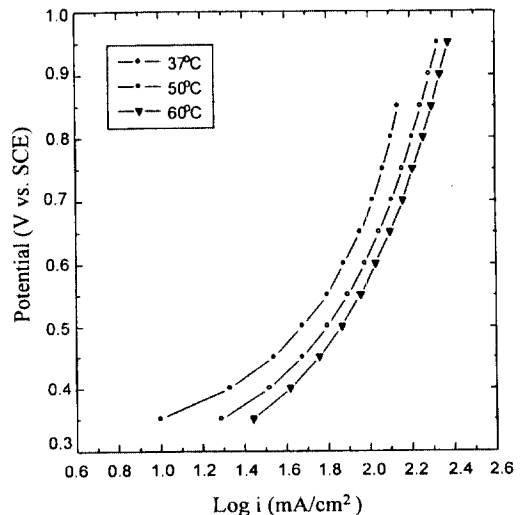


Fig. 11. I-V characteristics of methanol oxidation on the various operating temperature using 20 w%Pt-10 w%Ru/C electrode in 1 M H₂SO₄+1 M CH₃OH solution.

지 시켜 제조한 전극을 전해질(1 M H₂SO₄ + 1 M CH₃OH)에서 반응시켰을 경우 온전온도의 변화에 따른 메탄올 연료극의 전압-전류 특성이다. 측정은 37°C, 50°C 및 60°C 등의 온도에서 행하였다. 연료극의 성능은 반응 온도가 증가함에 따라 증가하고 있다.

Fig. 12는 위의 그림에서 언급한 온도의 특성을 알아보기 위하여 일정한 전위에서의 Arrhenius plots를 나타내었다. 그림에 나타나는 바와 같이 아주 좋은 직선관계를 얻을 수 있었다. 일정한 전위 0.7 V(vs. SCE)에서 Pt/C 전극과 Pt-Ru/C 전극의 활성화 비교는 그림에서와 같이 백금만을 촉매로 사용하였을 경우는 겉보기 활성화 에너지가 26.85 kJ/mol인데 비하여 Pt-Ru/C 촉매인 경우는 11.60 kJ/mol로 약 15.25 kJ/mol의 활성화에너지 값이 Pt/C 촉매가 높다. 이는 Pt/C 촉매는 Pt-Ru/C 촉매에 비하여 온도 의존성이 높음을 의미한다. Pt-Ru 합금 촉매의 활성화에너지 값은 전해질의 농도 및 메탄올의 농도와의 관계가 있다. Binder¹⁹⁾ 등의 연구 결과에 의하면 0.4 V(vs. SHE)에서 1 M CH₃OH + 3 M H₂SO₄인 경우는 50 kJ/mol의 활성화에너지 값을 보여 주나 2 M CH₃OH + 1 M H₂SO₄에서는 95 kJ/mol의 활성화에너지 값을 나타낸다고 하였다. 그들은 또한 Pt-Ru 합금 촉매는 Pt 촉매에 비하여 약 16.5 kJ/mol 정도 낮은 활성화에너지 값을 나타낸다고 하였다. Gasteiger¹⁸⁾ 등은 0.4 V(vs. SHE)에서(0.5 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄) 활성화에너지 값은 60 kJ/mol이며 Pt 촉매는 Pt-Ru 촉매에 비하여 초기 메탄

올 산화시 발생되어 촉매표면에 흡착되는 CO 등의 촉매 독의 양이 많으므로 높은 활성화 에너지를 갖는다고 발표하였다. Chu 등은 0.4 V(vs. RHE)에서 (1 M CH₃OH + 0.5 M H₂SO₄) Pt-Ru(48:52) 전극의 활성화에너지 값은 29 kJ/mol이라고 보고하였다¹⁵⁾. 따라서 백금 표면에 흡착되는 메탄올 산화반응의 잔류물인 CO 등이 메탄올 산화반응 속도를 결정하는 인자로 해석되며 Pt-Ru는 Ru에 의하여 촉매 표면에 흡착되어 있는 CO 물질을 효율적으로 탈착시켜서 Pt 촉매 보다 우수한 메탄올 산화 반응성을 갖는 촉매로 여겨진다.

5. 결 론

Pt/C 및 Pt-Ru/C 촉매를 이용하여 제조한 직접메탄올 연료전지 연료극의 메탄올 산화 특성 및 광학적 분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 전극 구조 관찰에서 전극 지지체는 테프론 유상액의 합침공정을 통하여 탄소섬유의 단 섬유 주위에 피막됨을 알 수 있었다. Pt 입자는 20~30Å의 크기로 카본 블랙상에 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다. 전극 제조 시 첨가된 분산제는 153~214°C에서 완전히 분해됨을 알 수 있었으며 327°C에서 테프론이 용융 하였다.
- 2) Pt-Ru/C 전극은 Pt/C 전극에 비하여 저 전위에서 메탄올이 산화됨을 알 수 있었다.
- 3) 전극 내 테프론 함량은 20%일 경우가 가장 우수한 전압-전류 특성 값을 보여 주었다.
- 4) 반응온도는 전극성능에 큰 영향을 미쳤으며 0.7 V(vs. SCE)에서 활성화에너지는 Pt/C인 경우가 26.85 kJ/mol 이었으며, Pt-Ru/C는 11.60 kJ/mol로 약 15.25 kJ/mol 활성화 에너지가 낮았다.

참고문헌

1. 최수현 외: 연료전지발전기술 (2), 과학기술처 보고서, (1991).
2. 律久井勤, 加茂友一: 省エネルギー, **37**, 15 (1985).
3. J.B. Goodenough, et al.: *J. Electroanal. Chem.* **240**, 133 (1988).
4. S. Swathirajjan and Y.M. Mikchail: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 321 (1991).
5. D.A. Landsman and F.J. Luczok: U.T.C. final report, (1980).
6. 中村正志, 第 47회 電氣化學 協議會 研究 發展會, A304, (1984).
7. M. Watanabe, M. Mchida and S. Moto: *J. Electroanal. Chem.*, **199**, 311 (1986).
8. K. Kinoshita, Carbon, John wiely & Son, (1988).

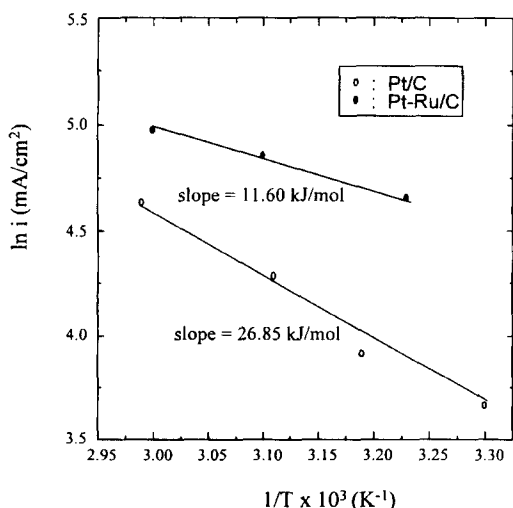


Fig. 12. Arrhenius plots at constant potential of 0.7 V vs. SCE for methanol oxidation on the 20 w% and 20 w%Pt-10 w%Ru catalysts obtained potential-current density performed at scan rate of 5 mV/s in 1 M H₂SO₄+1 M CH₃OH in the range of temperature from 30 to 60°C.

9. T. Mori. *et al.*: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 896 (1988).
10. N.A. Hamson and M. Willars: *J. Power Source*, 191 (1988).
11. M. Watanabe, M. Tomikawa and S. Moto: *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 81 (1985).
12. H. Binder, A. Kohling and G. Sandstede: in *From Electrocatalysis to Fuel Cells*, G. Sandstede, Editor, PP.43-58, University of Washington Press, Seattle, WA (1972).
13. H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, Jr., and E. J. Cairns: *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1975 (1994).
14. X. Ren, M.S. Wilson and S. Gottesfeld: *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L12 (1996).
15. D. Chu and S. Gilman: *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1685 (1996).