

## 다중벽 탄소 나노 튜브에 담지한 $Pt_xM_{(1-x)}$ ( $M = Co, Cu, Ni$ ) 합금촉매의 제조 및 고분자 전해질 연료전지에서 산소환원 특성

정동원 · 박순<sup>†</sup> · 안치영\* · 최성호\* · 김준범\*

울산대학교 첨단소재공학부, \*울산대학교 생명화학공학부

### Synthesis and Oxygen Reduction Reaction Characteristics of Multi-Walled Carbon Nanotubes Supported $Pt_xM_{(1-x)}$ ( $M = Co, Cu, Ni$ ) Alloy Catalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

Dong-Won Jung, Soon Park<sup>†</sup>, Chi-Yeong Ahn\*, Seong-Ho Choi\* and Junbom Kim\*

School of Materials Science and Engineering, Ulsan University, Ulsan, 680-749, Korea

\*School of Chemical engineering & Bioengineering, Ulsan University, Ulsan, 680-749, Korea

(2009년 10월 30일 접수 : 2009년 11월 23일 최종수정 : 2009년 11월 26일 채택)

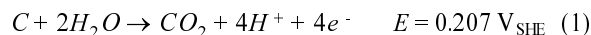
**Abstract** The electrocatalytic characteristics of oxygen reduction reaction of the  $Pt_xM_{(1-x)}$  ( $M = Co, Cu, Ni$ ) supported on multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) have been evaluated in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC). The  $Pt_xM_{(1-x)}$ /MWNTs catalysts with a Pt : M atomic ratio of about 3 : 1 were synthesized and applied to the cathode of PEMFC. The crystalline structure and morphology images of the  $Pt_xM_{(1-x)}$  particles were characterized by X-ray diffraction and transmission electron microscopy, respectively. The results showed that the crystalline structure of the Pt alloy particles in Pt/MWNTs and  $Pt_xM_{(1-x)}$ /MWNTs catalysts are seen as FCC, and synthesized  $Pt_xM_{(1-x)}$  crystals have lattice parameters smaller than the pure Pt crystal. According to the electrochemical surface area (ESA) calculated with cyclic voltammetry analysis,  $Pt_{0.77}Co_{0.23}$ /MWNTs catalyst has higher ESA than the other catalysts. The evaluation of a unit cell test using Pt/MWNTs or  $Pt_xM_{(1-x)}$ /MWNTs as the cathode catalysts demonstrated higher cell performance than did a commercial Pt/C catalyst. Among the MWNTs-supported Pt and  $Pt_xM_{(1-x)}$  ( $M = Co, Cu, Ni$ ) catalysts, the  $Pt_{0.77}Co_{0.23}$ /MWNTs shows the highest performance with the cathode catalyst of PEMFC because they had the largest ESA.

**Key words** Pt alloy catalyst, carbon nanotubes, polymer electrolyte membrane fuel cell, oxygen reduction reaction.

## 1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, PEMFCs)의 상용화를 위해서는 전지의 내구성과 성능 향상이 핵심기술로 부각되고 있다. 특히 탄소 담지체의 전기화학적 부식이 PEMFC의 장시간 내구성 향상을 저해하는 중요 요인으로서 인식되고 있다. 그리고 Pt 합금과 같은 촉매를 사용하여 Pt 사용량을 줄이고 촉매활성을 증가시키는 연구도 역시 필요하다.<sup>1,2)</sup> PEMFC의 촉매 연구에서 가장 큰 관심은 우수한 성능의 산소극 촉매의 개발이다. 이는 산소극에서 발생하는 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)이 수소극의 수소 산화반응(hydrogen oxidation reaction, HOR)에 비해 반응속도가 매우 느려서 PEMFC의 전체 반응을 지배하기

때문이다. 최근 ORR 반응속도를 개선하고 Pt 사용량을 절감하기 위하여 Pt와 전이금속과의 합금에 대한 연구가 다수 보고되고 있다.<sup>3-6)</sup> 촉매의 활성은 합금되는 전이금속의 종류에 따라 달라지지만 아직 정확한 메커니즘은 밝혀지지 않았다. PEMFC의 촉매 담지체로 사용되는 카본블랙(Carbon black, CB)은 비표면적이 크고 전기전도도가 높기 때문에 PEMFC의 촉매 담지체로 현재 가장 많이 사용되고 있는 재료이다.<sup>7)</sup> 하지만 장시간 사용과 PEMFC의 운전환경에서 전기화학적 부식이 발생하는 문제점이 있다.<sup>8-10)</sup> 탄소의 부식은 식 (1)과 같이 0.207 V<sub>SHE</sub>의 낮은 전위에서 발생되며 PEMFC의 운전조건은 이 보다 높기 때문에 열역학적으로 산화 경향이 크다.



그러나 탄소의 부식은 PEMFC의 정상운전조건에서는 그 반응속도가 매우 느리기 때문에 문제가 되지 않지만,

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : parks@uou2.ulsan.ac.kr (S. Park)

ON/OFF상황의 반복 또는 연료부족에 의한 역전위 조건이 형성되면 수소극에서 수소와 공기의 경계가 발생하고, 산소극에서 전위가 1.4 V<sub>SHE</sub> 이상으로 증가하여 탄소의 부식 속도를 증가시킨다.<sup>11)</sup> 이러한 탄소 담지체의 부식에 의해서 Pt 촉매의 입자성장, 담지체에서 Pt 입자의 분리, 그리고 촉매층 내에서 전기적 단락에 의한 저항증가 등의 문제점이 발생하며 최종적으로 PEMFC의 성능이 감소한다.<sup>12-14)</sup> 최근 이러한 CB의 단점을 보완하기 위하여 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)를 PEMFC의 촉매 담지체로 사용하는 연구가 많이 보고되고 있다.<sup>15-20)</sup> CNTs는 이미 다른 연구에서 그 구조와 물리적, 전기적, 그리고 화학적 특성이 연구되었다. 특히 전기전도도와 열전도도의 우수성과 큰 비표면적, 전기화학적 내구성 등의 장점은 촉매 담지체로 사용될 수 있는 대표적인 특성이다.<sup>21-24)</sup> 실제 PEMFC의 장시간 운전에서 CB보다 우수한 내구성을 보인 연구가 보고되고 있다.<sup>25)</sup>

본 연구에서는 Pt와 Co, Cu, Ni를 합금한 Pt, Pt<sub>x</sub>Co<sub>(1-x)</sub>, Pt<sub>x</sub>Cu<sub>(1-x)</sub>, Pt<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub> 나노입자를 다중벽 탄소나노튜브(Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWNTs)에 담지하여 PEMFC 산소극 촉매로서 제조하고 PEMFC 단위전지에 적용하여 그 성능을 평가해서 각각의 촉매특성을 비교하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub>(M = Co, Cu, Ni) 합금촉매의 제조

MWNTs를 Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub> 합금 나노입자의 담지체로 사용하여 촉매를 제조하였다. MWNTs는 CVD 방법으로 합성된 직경 10-15 nm, 길이 10-20 μm이고 BET 표면적이 200 m<sup>2</sup>/g인 것을 Iijin nanotech Co.에서 구입하였다. Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub> 나노입자를 MWNTs에 담지하기 전에 MWNTs를 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 4 M HNO<sub>3</sub>(vol. ratio 3 : 1) 혼합용액에 넣고 1시간 초음파 분산처리를 한 후 4시간 동안 교반하여 전처리(functionalization)를 하였다. 이 전처리는 MWNTs 표면의 불순물을 제거하고 표면에 작용기(functional group)를 생성시켜서 합금 나노 입자가 잘 붙고 고르게 분산될 수 있도록 하기 위함이다. 전처리 후 MWNTs 현탁액을 여과 후 증류수로 수십 차례 세척한 다음 60°C에서 4시간 동안 진공건조 하였다.

촉매 제조를 위해서 사용한 Pt, Co, Cu, 그리고 Ni의 전구체(precursor)로서는 각각 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(Kojima Chem. Co.), CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(Sigma Aldrich Inc.)를 사용하였다. Pt와 합금원소 M의 원자량비가 3 : 1이 되도록 시약을 준비하고 MWNTs에 대한 Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub> 나노입자의 중량비가 40 wt%인 촉매를 제조하였다. 먼저 각각의 시약을 10 ml 증류수와 20 ml의 에틸렌글리콜(Ethylene Glycol, EG)에 녹여서 Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub>(M = Co or Cu or Ni) 용액을 제조하였다. 그리고 400 ml의 EG 용액에 300 mg

의 전처리된 MWNTs를 넣은 다음 초음파 분산처리를 실시하여 EG 중에 MWNTs가 완전히 분산되도록 하였다. EG + MWNTs 현탁액을 교반하면서 ~110°C까지 가열한 다음, 1 M NaOH 용액으로 ~pH 10이 되도록 조절하였다. 그 다음 교반되고 있는 현탁액에 Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub> 용액을 조금씩 첨가한 후 2시간 동안 그 온도와 교반을 유지해서 MWNTs 표면에 각각의 Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub>이 담지된 촉매를 제조하였다. 제조된 Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub> 촉매는 여과 후 에탄올과 증류수로 세척한 후 진공건조로를 사용하여 60°C에서 4시간 동안 건조하였다. 진공건조 후 350°C의 Ar 분위기에서 2시간 동안 열처리를 하여 PEMFC의 산소극 Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub> 촉매를 제조하였다.

### 2.2 물리적 특성 분석

제조한 촉매에서 Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub>의 결정구조와 격자상수 그리고 평균입자크기를 분석하기 위하여 XRD(X-Ray Diffractometer, Rigaku, RAD-3C)를 사용하였다. X-ray는 CuKα(λ = 0.1541 nm)를 사용하였으며 20-100°의 회절범위(scan range)를 1.5°/min.의 주사속도(scan rate)로 측정하였다. 그리고 MWNTs에 담지된 Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub>의 형태와 나노입자의 분산도는 TEM(JEM-2010, JEOL)으로 확인하였으며 제조한 Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub> 촉매에서 Pt와 M의 원자조성은 EDS (Energy Dispersion Spectroscopy, Oxford Ltd.)로 확인하였다.

### 2.3 MEA 제작

제조한 촉매에 대한 PEMFC의 산소극에서 성능을 평가하기 위하여 막전극접합체 (Membrane Electrode Assembly, MEA)를 제조하였다. 그리고 MEA는 NRE-212 맴브레인(Dupont Inc.)에 스프레이건을 사용하여 촉매슬러리를 직접 코팅하는 CCM (Catalyst Coated Membrane) 방법으로 제조하였다.

스프레이용 촉매 슬러리는 다음과 같이 제조하였다. 40 wt% Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub>/MWNTs 촉매를 바이알에 넣은 후 5% Nafion 용액(Dupont Inc.)과 이소프로필알코올(Isopropyl alcohol, IPA)을 넣은 후 초음파와 분산처리를 5분 동안 실시하여 잘 분산된 슬러리를 제조하였다. 이 때 촉매와 Nafion의 중량비가 4 : 1이 되도록 슬러리를 제조하였으며 제조된 촉매 슬러리는 전해질 막의 산소극 측에 Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub>을 0.4 mg/cm<sup>2</sup>으로 로딩하였다. 수소극 측의 촉매슬러리는 46 wt% Pt/C(Tanaka K. K. co.) 상용촉매를 사용하여 촉매와 Nafion의 중량비가 3 : 1이 되도록 해서 위와 동일한 방법으로 제조하였다. 그리고 수소극 측에 스프레이하여 Pt를 0.4 mg/cm<sup>2</sup>으로 로딩하였다. 또한 제조한 촉매와 성능비교를 위하여 동일한 방법으로 46 wt% Pt/C 촉매를 수소극과 산소극에 적용한 MEA를 제조하였다. 제조한 MEA에 열의 직접적인 전달을 방지하기 위하

여 양쪽을 내열성의 케톤필름(ketone film)으로 덮은 후, 이를 스테인레스 판 사이에 넣고 130°C, 0.3 metric-ton 에서 150 sec. 동안 열간 압착하였다. 제조된 MEA의 전극활성면적은 5 cm<sup>2</sup>이고 기체확산층(Gas Diffusion Layer, GDL)은 탄소전(Cabel-Cl, Cabot Co.)을 사용하였다.

### 2.4 단위전지 성능 및 전기화학적 특성 평가

단위전지 성능은 Fuel Cell Technologies 사의 단위전지(전극면적 : 5 cm<sup>2</sup>)를 사용하여 평가하였으며 수소극과 산소극에 각각 수소와 공기를 반응가스로 사용하였다. 상대 습도 100%의 반응가스를 수소극과 산소극에 각각 화학양론비 1.5, 2.0으로 하여 1 atm의 압력으로 MFC (Mass Flow Controller, Kofloc, 3660)를 통해서 공급하였다. 단위전지의 운전온도는 수소극, 단위전지, 그리고 산소극 모두 65°C로 일정하게 유지하면서 활성화한 다음, 정전류(Constant Current) 방법으로 전류-전압 성능곡선을 그려서 단위전지 성능을 평가하였다. 그리고 제조한 MEA의 전기화학적 촉매활성면적과 반응가스의 흡·탈착 특성을 알아보기 위하여 CV (Cyclic Voltammetry, WanAtech GWPG100HP) 분석을 실시하였다. 단위전지작동모드(driven-cell mode)에서 수소극에 수소를 20 sccm, 산소극에 질소를 100 sccm 유량으로 공급하면서 촉매 활성면적을 측정하였다. 이 때 산소극이 작업전극이 되고 수소극이 기준전극 또는 카운터 전극으로 작동한다. 또한 MEA 내부의 음저항(ohmic

resistance, R<sub>ohm</sub>), 이온전달저항(ionic transport resistance), 그리고 물질전달저항(mass transport resistance)을 알아보기 위하여 EIS(electrochemical impedance spectroscopy, Gamry) 분석을 하였다. EIS 측정은 단위전지의 전류밀도가 200 mA/cm<sup>2</sup>과 400 mA/cm<sup>2</sup>일 때 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub>/MWNT 촉매의 물리적 특성

Fig. 1은 제조한 40 wt% Pt 촉매와 Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub> 촉매의 TEM 이미지를 나타내고 있다. MWNTs의 표면에 Pt 또는 Pt 합금 나노입자들이 분포되어 있으며, Pt/MWNTs 촉매의 Pt 입자와 Pt<sub>x</sub>Co<sub>(1-x)</sub>, Pt<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub> 합금촉매의 경우, 입자의 분포나 크기에서 거의 동일하며 3-5 nm 정도의 입자크기를 나타내고 있다. 하지만 Pt<sub>x</sub>Cu<sub>(1-x)</sub> 촉매의 경우, 7-8 nm 크기의 입자가 부분적으로 관찰되었다. 제조한 Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub> 촉매에 대한 EDS 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다. Pt<sub>x</sub>Co<sub>(1-x)</sub>, Pt<sub>x</sub>Cu<sub>(1-x)</sub>, Pt<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub> 촉매의 Pt : M의 at%는 각각 77 : 23, 79 : 21, 76 : 24로 나타났다. 이후 Pt<sub>x</sub>Co<sub>(1-x)</sub>, Pt<sub>x</sub>Cu<sub>(1-x)</sub>, Pt<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub> 촉매는 각각 Pt<sub>0.77</sub>Co<sub>0.23</sub>, Pt<sub>0.79</sub>Cu<sub>0.21</sub>, Pt<sub>0.76</sub>Ni<sub>0.24</sub>로 표기하였다.

합성된 Pt 및 Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub> 촉매의 결정구조 특성을 알아보기 위하여 XRD 분석을 하였으며 Fig. 3에 그 결과를 나타냈다. 이 결과로부터 Pt 합금입자의 결정구조를 판

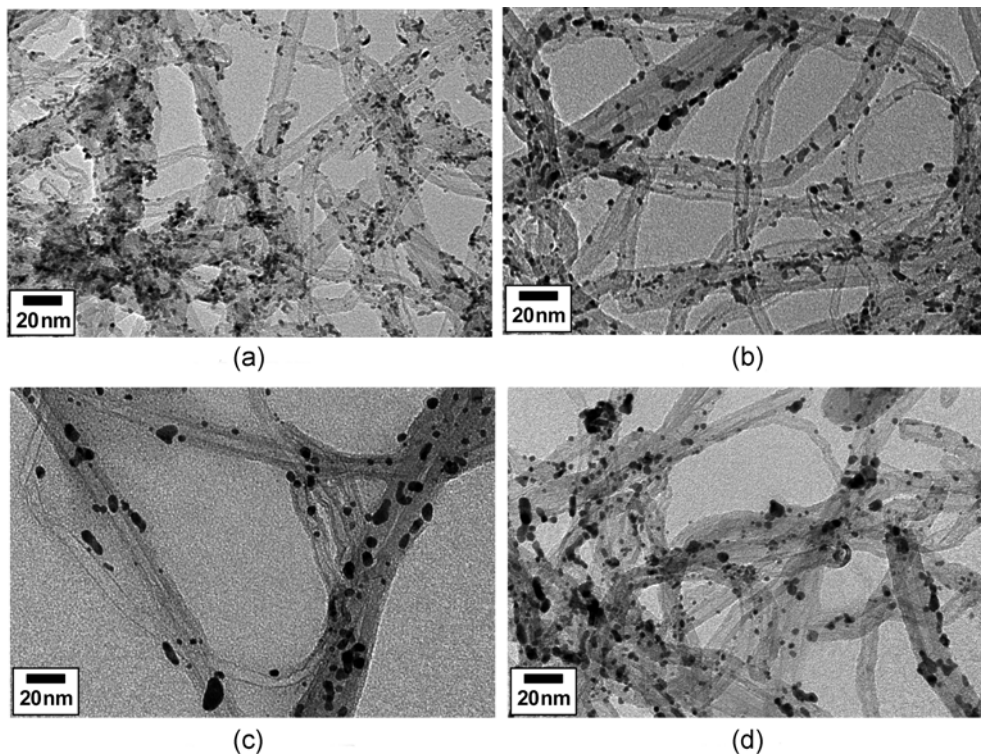


Fig. 1. TEM images of 40 wt% Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub> catalysts supported on MWNTs (a) Pt/MWNTs, (b) Pt<sub>x</sub>Co<sub>(1-x)</sub>/MWNTs, (c) Pt<sub>x</sub>Cu<sub>(1-x)</sub>/MWNTs and (d) Pt<sub>x</sub>Ni<sub>(1-x)</sub>/MWNTs.

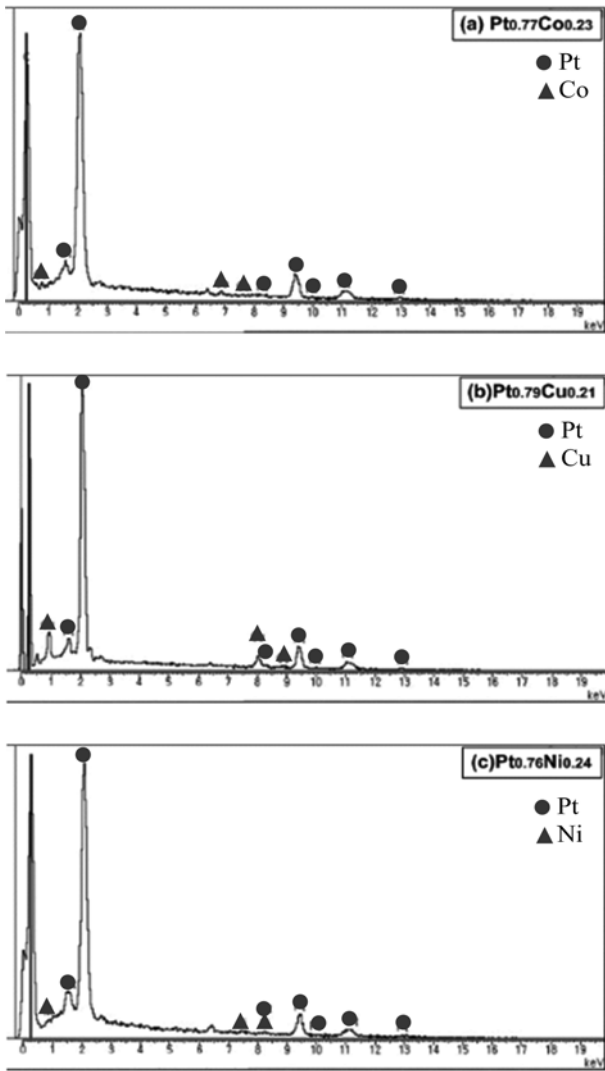


Fig. 2. EDS spectra of Pt<sub>0.77</sub>Co<sub>0.23</sub> (a) Pt<sub>0.79</sub>Cu<sub>0.21</sub> (b) and Pt<sub>0.76</sub>Ni<sub>0.24</sub> (c) catalysts.

단하였으며 격자상수와 평균입자 크기를 계산하였다. 합성된 Pt 및 Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub> 촉매의 XRD 회절패턴에서 2θ = 25°에서 CNT의 (002) 회절피크가 관찰되었으며 합금원소에 관계없이 거의 동일한 2θ에서 회절피크가 나타났다. 이들 회절피크는 Pt의 XRD 특성피크(JCPDS card No. 87-0646)에 나타나는 (111), (200), (220), (311), 그리고 (222) 결정면을 나타내는 특성피크이며 Pt와 같은 면심입방(face-centered cubic, FCC) 결정구조를 나타냈다. 합성된 Pt는 격자상수가 0.3913 nm이었으며 합금원소가 첨가됨에 따라 격자상수가 작아지는 경향을 나타내고 있다. Pt<sub>0.77</sub>Co<sub>0.23</sub>, Pt<sub>0.79</sub>Cu<sub>0.21</sub>, Pt<sub>0.76</sub>Ni<sub>0.24</sub>의 격자상수는 각각 0.3900, 0.3864, 0.3897 nm으로 나타났다. 이는 Pt 원자보다 작은 원자직경의 합금원소가 Pt와 고용체를 형성하기 때문에 결정구조는 Pt와 동일한 FCC로 나타났지만 격자 수축이 발생하여 격자상수가 작아진 것을 나타내고 있다. 그리

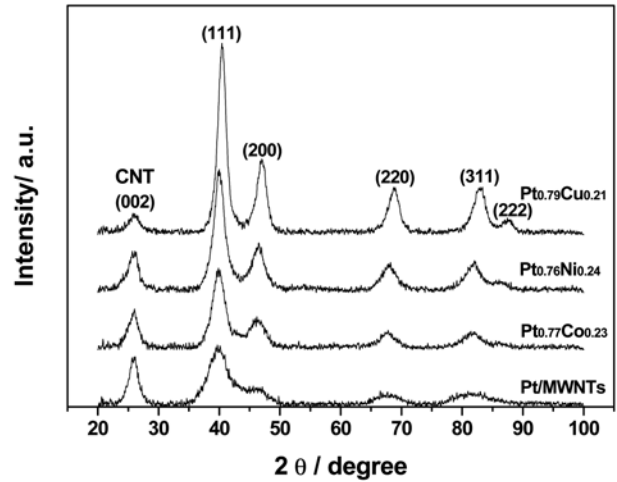


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub>/MWNTs catalysts.

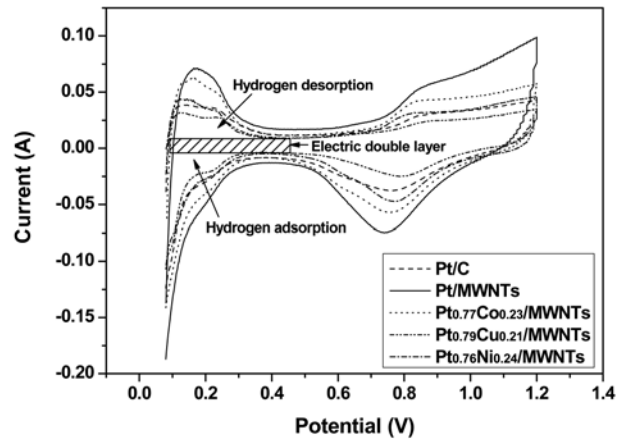


Fig. 4. Cyclic voltammograms of Pt/MWNTs and Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub>/MWNTs catalysts.

고 (220)결정면의 회절피크를 이용하여 다음의 Scherrer 공식으로 평균입자크기를 계산하였다.<sup>26)</sup>

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

여기서 d는 입자의 평균크기를 나타내며, λ는 CuKα X-ray의 파장 (λ = 0.1541 nm), β (220)피크에서 FWHM (full width half maximum)의 radian 값이고 θ는 (220) 결정면의 회절각이다. Pt 입자의 평균입자크기는 3.00 nm이었으며 Pt<sub>0.77</sub>Co<sub>0.23</sub>, Pt<sub>0.79</sub>Cu<sub>0.21</sub>, Pt<sub>0.76</sub>Ni<sub>0.24</sub>는 각각 3.84, 4.37, 3.27 nm으로 나타났다. Pt가 합금이 되면서 격자상수는 작아지지만 입자의 크기는 커지는 경향을 나타냈다.

### 3.2 촉매활성면적 분석

Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub>/MWNTs 촉매의 전기화학적 촉매활성 면적을 평가하기 위하여 CV 평가를 실시하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타냈다. CV 분석은 65°C의 단위전지에서 작업

전극이 되는 산소극에 100% 상대습도로 가습된 질소가스를 100 sccm 공급하고 기준전극이 되는 수소극에 수소가스를 20 sccm 공급하였다. 그리고 1 atm에서 0.1-1.2 V의 전위 구간을 50 mV/sec의 주사속도로 분석하였다. 촉매 활성화면적은 0.4 V 이하 전기이중층 영역 상부에서 나타나는 수소탈착 영역의 면적을 이용하여 계산하였다. Pt, Pt<sub>0.77</sub>Co<sub>0.23</sub>, Pt<sub>0.79</sub>Cu<sub>0.21</sub>, Pt<sub>0.76</sub>Ni<sub>0.24</sub>의 촉매활성면적은 각각 49.3, 49.8, 25.3, 33.8 m<sup>2</sup>/g으로 계산되었으며 Pt/C 상용 촉매는 32.9 m<sup>2</sup>/g이었다. Pt<sub>0.77</sub>Co<sub>0.23</sub> 촉매가 가장 높은 촉매활성 면적을 나타냈으며 Pt<sub>0.79</sub>Cu<sub>0.21</sub>이 촉매활성면적이 가장 낮았다. Pt<sub>0.79</sub>Cu<sub>0.21</sub> 촉매의 활성면적이 낮은 것은 다른 촉매에 비해서 입자 크기가 크기 때문에 상대적으로 기하학적 표면적이 감소한 영향도 있을 것으로 생각된다. 그리고 제조한 촉매 중 Pt<sub>0.79</sub>Cu<sub>0.21</sub>을 제외한 나머지 촉매의 촉매활성면적은 Pt/C 상용촉매 보다 높은 수치를 나타냈다.

### 3.3 단위전지 성능 및 EIS 분석

Pt/MWNTs 및 Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub>/MWNTs 촉매를 산소극 촉매층으로 제조한 MEA의 EIS를 200, 400 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 분석하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. EIS 분석결과, 400 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 R<sub>ohm</sub>은 Pt<sub>0.79</sub>Cu<sub>0.21</sub>이 약 0.018 Ω으로 가장 작았으며 Pt, Pt<sub>0.77</sub>Co<sub>0.23</sub>, Pt<sub>0.76</sub>Ni<sub>0.24</sub>가 각각 약 0.021, 0.027, 0.037 Ω으로 나타났다. R<sub>ohm</sub>은 모든 MEA가 200 mA/cm<sup>2</sup>와 400 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 약 0.018-0.025 Ω 사이의 값으로 비슷하게 나타났다. MEA의 R<sub>ohm</sub>을 나타내는 변수는 전해질내부 프로톤 이동 저항, cell 구성품 내의 전기적 저항에 의한 전자 이동 저항, 그리고 계면사이의 접촉저항 등이 있다. 그리고 이들 변수 중에서 프로톤 전달저항이 가장 크고, 이 실험에서는 모든 MEA가 동일한 전해질 막과 촉매층에 같은 양의 Nafion이 로딩되어있고, 촉매 담지체로는 MWNTs가 이용되었기 때문에 촉매금속의 종류에 따른 R<sub>ohm</sub>의 차이가 적은 것으로 판단된다. 또한 EIS 분석에서 고주파수 영역에서는 반응물질의 전달이 교류변화에 비하여 훨씬 느리기 때문에 저항의 크기가 나타나지 않지만 저주파수 영역에서는 전류변화에 의한 전극표면에서 전자농도 변화가 느리고 물질전달이 전하전이에 방해가 되어 큰 저항값으로 나타난다. 따라서 분극저항(Polarization resistance, R<sub>pol</sub>)은 반응량이 많을수록 작아지기 때문에 수소극에서 HOR과 산소극에서 ORR 촉매활성이 높을수록 전극표면에서 작아진다. Fig. 5에서 전류밀도 200 mA/cm<sup>2</sup>일 때 보다 400 mA/cm<sup>2</sup>에서 저항이 더 낮다. 이러한 결과는 전류밀도가 400 mA/cm<sup>2</sup>일 때 전극표면에서 HOR 및 ORR이 활발하기 때문에 MEA의 전체 저항이 감소한 것으로 판단된다. 전류밀도 200 mA/cm<sup>2</sup>에서 R<sub>pol</sub>은 Pt<sub>0.77</sub>Co<sub>0.23</sub> < Pt < Pt<sub>0.76</sub>Ni<sub>0.24</sub> < Pt<sub>0.79</sub>Cu<sub>0.21</sub>의 순서로 증가하였으며, 400

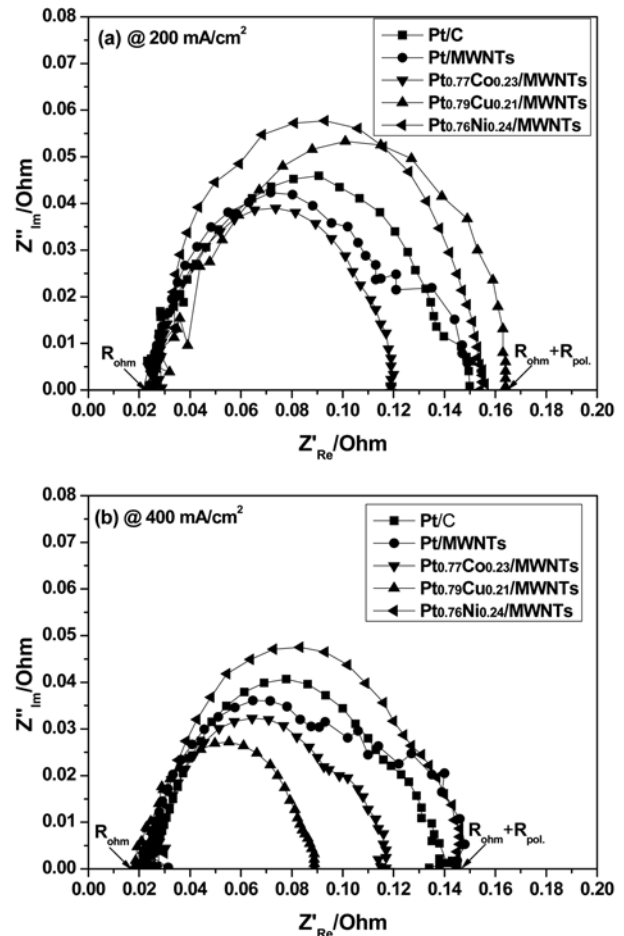


Fig. 5. The Nyquist plots of the MEAs prepared with Pt/MWNTs and Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub>/MWNTs catalysts. Current density was (a) 200 mA/cm<sup>2</sup> and (b) 400 mA/cm<sup>2</sup>.

mA/cm<sup>2</sup>일 때는 Pt<sub>0.79</sub>Cu<sub>0.21</sub> < Pt<sub>0.77</sub>Co<sub>0.23</sub> < Pt < Pt<sub>0.76</sub>Ni<sub>0.24</sub>의 순서로 증가하였다. Pt<sub>0.79</sub>Cu<sub>0.21</sub> 촉매의 경우, 전류밀도 200 mA/cm<sup>2</sup>에서 R<sub>pol</sub>이 가장 크게 나타났지만 400 mA/cm<sup>2</sup>일 때는 가장 작았다. 이러한 결과 때문에 단위전지 성능 곡선에서 400 mA/cm<sup>2</sup>이하의 전류밀도에서는 촉매 중에서 가장 낮은 전지성능을 나타냈지만 그 이상에서는 Pt나 Pt<sub>0.76</sub>Ni<sub>0.24</sub> 촉매 보다 우수한 성능으로 나타났다. 이는 Pt<sub>0.79</sub>Cu<sub>0.21</sub> 촉매가 촉매활성면적이 가장 작았기 때문에 전류밀도 200 mA/cm<sup>2</sup>이하의 저전류 영역에서 R<sub>pol</sub>이 다른 촉매에 비해 크기 때문으로 판단된다. 그리고 400 mA/cm<sup>2</sup> 이상에서는 다른 촉매에 비해 R<sub>ohm</sub>이 낮은 것으로 생각된다.

Fig. 6은 Pt/MWNTs와 Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub> 촉매로 제조한 MEA의 전류-전압 성능곡선과 전력밀도를 나타낸 것이다. 전류밀도가 400 mA/cm<sup>2</sup> 이하일 때 Pt<sub>0.79</sub>Cu<sub>0.21</sub>/MWNTs 촉매의 성능이 가장 낮았으며 다른 촉매의 성능은 비슷하였다. 하지만 그 이상의 전류 밀도에서는 Pt<sub>0.77</sub>Co<sub>0.23</sub> > Pt<sub>0.79</sub>Cu<sub>0.21</sub> > Pt<sub>0.76</sub>Ni<sub>0.24</sub> ≥ Pt의 순서로 전지 성능이 증가하였다. 이와

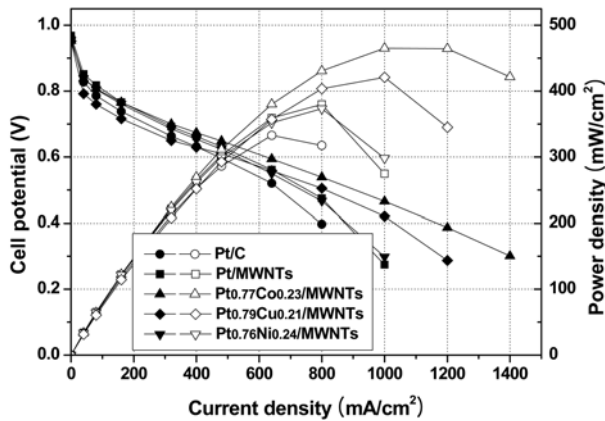


Fig. 6. Polarization curve (solid symbol) and power density (open symbol) of the MEAs fabricated with Pt/MWNTs and  $Pt_xM_{(1-x)}/MWNTs$  catalysts.

같이 200 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도 이하에서  $Pt_{0.79}Cu_{0.21}$ 의 성능이 다른 촉매에 비해 작은 것은 CV 결과에서 나타난 것과 같이 촉매의 활성이 작았기 때문으로 판단된다. 그러나 600 mA/cm<sup>2</sup>이상의 고 전류밀도에서  $Pt_{0.79}Cu_{0.21}$ 의 성능이 향상되었으며, 이와 같은 결과는 Fig. 5(b)의 EIS 결과에 나타난 것과 같이  $R_{pol.}$  값이 감소하였기 때문으로 판단된다. 또한 전류-전압 성능곡선의 전류밀도 400-1000 mA/cm<sup>2</sup>의 범위에서  $R_{ohm}$ 이 Pt나  $Pt_{0.76}Ni_{0.24}$  촉매로 제조한 MEA 보다 작기 때문에 이 범위에서 성능감소가 낮은 것으로 생각된다. Pt/MWNTs와  $Pt_{0.76}Ni_{0.24}/MWNTs$  촉매의 경우, 그 성능이 거의 동일하게 나타났다. 이러한 결과 역시, Fig. 5의 EIS 결과에서 나타난 것과 같이 동일 전류 밀도에서  $R_{ohm}$ 과  $R_{pol.}$ 의 값이 거의 차이가 없었기 때문으로 판단된다.  $Pt_{0.79}Cu_{0.21}/MWNTs$ 와  $Pt_{0.76}Ni_{0.24}/MWNTs$  촉매를 비교해 보면,  $Pt_{0.79}Cu_{0.21}/MWNTs$ 가 전류밀도 200 mA/cm<sup>2</sup>에서 더 큰 산소극 활성화 저항(cathode activation

losses)을 보이고 있다. 그러나 전류밀도 400 mA/cm<sup>2</sup>의 조건에서는 제조한 촉매중 제일 낮은 저항 값을 나타내었다. 이러한 특성의 영향은 polarization curve에서  $Pt_{0.76}Ni_{0.24}/MWNTs$ 의 초기성능이  $Pt_{0.79}Cu_{0.21}/MWNTs$ 보다 더 높지만 600 mA/cm<sup>2</sup>이상의 전류밀도에서는 더 낮은 것으로 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Table 1에 CV 결과로 계산한 촉매활성면적, 단위전지 성능, 그리고 EIS 결과에 나타난  $R_{pol.}$ 을 요약하여 나타냈다. 제조한  $Pt_xM_{(1-x)}$  촉매 모두 Pt/C 상용촉매 보다 높은 단위전지 성능을 나타내고 있다. 따라서 위의 결과에 따르면 MWNTs를 촉매 담지체로 사용했을 때 PEMFC의 성능이 향상될 수 있다고 판단된다. 그리고 이 결과에 따르면 MWNTs에 담지된 Pt,  $Pt_{0.77}Co_{0.23}$ ,  $Pt_{0.79}Cu_{0.21}$ ,  $Pt_{0.76}Ni_{0.24}$  촉매 중에서  $Pt_{0.77}Co_{0.23}/MWNTs$  촉매가 PEMFC의 산소극 촉매로서 가장 우수한 성능을 보여주고 있다. 그리고 Pt/MWNTs 촉매 보다 Pt에 Co, Cu, Ni 등의 원소가 함유된 촉매가 단위전지 성능에서 우수한 성능을 나타냈다. 이러한 결과로 Pt에 전이금속 원소가 함유가 되면서 Pt보다 촉매 활성화도가 증가되는 것을 확인하였다.

이상과 같이 MWNTs에 Pt 또는  $Pt_{0.77}Co_{0.23}$ ,  $Pt_{0.79}Cu_{0.21}$ ,  $Pt_{0.76}Ni_{0.24}$ 를 담지한 PEMFC의 산소극 촉매를 제조하고 MEA를 만든 후 그 성능을 평가한 결과, Pt/C 촉매보다 우수한 성능을 나타냈다.

#### 4. 결 론

다중벽 탄소나노튜브를 촉매담지체로 사용한 40 wt%  $Pt_xM_{(1-x)}/MWNTs$ (M = Co, Cu, Ni) 합금촉매를 제조하였다. TEM, XRD, EDS로 제조한 촉매의 물리적 특성을 분석하고 막전극접합체를 제조하여 단위전지 성능평가와 CV, EIS 분석을 실시하였다. 그 결과 Pt/MWNTs 및  $Pt_xM_{(1-x)}/MWNTs$  촉매에서 Pt 합금입자의 결정구조는 FCC로 나타났다. Co, Cu, Ni의 합금원소가 Pt와 고융체를 형성함으로써 Pt 결정격자가 수축하여 Pt보다 작은 격자상수를 가진 Pt 합금촉매가 제조되었다. CV 분석 결과,  $Pt_{0.77}Co_{0.23}/MWNTs$  촉매가 가장 큰 촉매활성면적을 나타냈으며  $Pt_{0.79}Cu_{0.21}/MWNTs$ 를 제외한 다른 촉매 모두 Pt/C 촉매보다 큰 촉매활성면적을 나타냈다. 그리고 단위전지 성능

Table 1. Physical characteristics of  $Pt_xM_{(1-x)}/MWNTs$  catalysts.

Catalyst	Pt/M at% from EDS	Particle size (nm)	Lattice parameter (nm)
Pt	—	3.00	0.3913
$Pt_{0.77}Co_{0.23}$	77/23	3.84	0.3900
$Pt_{0.79}Cu_{0.21}$	79/21	4.37	0.3864
$Pt_{0.76}Ni_{0.24}$	76/24	3.27	0.3897

Table 2. Characteristics of MEAs prepared with Pt/MWNTs and  $Pt_xM_{(1-x)}/MWNTs$  catalysts.

Catalyst	ESA (m <sup>2</sup> /g)	Cell potential (V)		Max. power density (mW/cm <sup>2</sup> )	polarization resistance (Ω)	
		at 400 mA/cm <sup>2</sup>	at 1000 mA/cm <sup>2</sup>		at 200 mA/cm <sup>2</sup>	at 400 mA/cm <sup>2</sup>
Pt/C	32.9	0.631	—	0.333	~ 0.128	~ 0.113
Pt	49.3	0.662	0.275	0.380	~ 0.125	~ 0.123
$Pt_{0.77}Co_{0.23}$	49.8	0.674	0.465	0.465	~ 0.094	~ 0.089
$Pt_{0.79}Cu_{0.21}$	25.3	0.629	0.421	0.421	~ 0.140	~ 0.071
$Pt_{0.76}Ni_{0.24}$	33.8	0.654	0.298	0.373	~ 0.132	~ 0.121

평가를 한 결과, 제조한 촉매 모두 Pt/C 촉매보다 높은 전지 성능을 나타냈으며, Pt/MWNTs 촉매보다 Pt에 Co, Cu, Ni 등의 원소가 합금된 촉매가 단위전지 성능에서 더 높은 성능을 나타냈다. 이러한 결과는 카본블랙보다 CNT를 촉매 담지체로 사용했을 때 성능이 향상되고 또한 Pt에 전이금속 원소가 합금이 되면서 Pt보다 촉매활성화도가 증가되는 것으로 판단된다. 이 실험의 결과에 따르면 MWNTs에 담지된 Pt 및 Pt<sub>x</sub>M<sub>(1-x)</sub> 촉매 중에서 Pt<sub>0.77</sub>Co<sub>0.23</sub>/MWNTs 촉매가 PEMFC의 산소극 촉매로써 가장 우수한 성능을 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 신재생에너지기술개발사업의 일환(2008-N-FC12-J-01-2-100)으로 수행되었습니다.

### 참고 문헌

1. F. Lufrano, E. Passalacqua, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 445 (1999).
2. S. Koh, C. Yu, P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *J. Power Sources*, **172**, 50 (2008).
3. E. Antolini, J. R. C. Salgado, E. R. Gonzalez, *J. Power Sources*, **160**, 957 (2006).
4. Z. D. Wei, Y. C. Feng, L. Li, M. J. Liao, Y. Fu, C. X. Sun, Z. G. Shao, P. K. Shen, *J. Power Sources*, **180**, 84 (2008).
5. L. Xiong, A. M. Kannan, A. Manthiram, *Electrochem. Commun.*, **4**, 898 (2002).
6. D. W. Jung, S. Park, J. T. Kang and J. B. Kim, *Kor. J. Mater. Res.* **19**(5), 233 (2009).
7. A. L. Dicks, *J. Power Sources*, **156**, 128 (2006).
8. Y. Shao, J. Wang, R. Kou, M. Engelhard, J. Liu, Y. Wang, Y. Lin, *Electrochim Acta*, **54**, 3109 (2009).
9. S. Zhang, X. Yuan, H. Wang, W. Mérida, H. Zhu, J. Shen, S. Wu, J. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 388 (2009).
10. Y. Shao, G. Yin, Y. Gao, *J. Power Sources*, **171**, 558 (2007).
11. Y. Shao, G. Yin, and Y. Gao, *J. Power Sources*, **171**, 558 (2007).
12. P. J. Ferreira, G. L. LaO, Y. S. Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A2256 (2005).
13. A. V. Virkar and Y. Zhou, *J. Electrochem. Soc.* **154**, B540 (2007).
14. X. Yu, S. Ye, *J. Power Sources*, **172**, 145 (2007).
15. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
16. A. L. M. Reddy, N. Rajalakshmi, S. Ramaprabhu, *Carbon*, **46**, 2 (2008).
17. L. Li, Y. Xing, *J. Power Sources*, **178**, 75 (2008).
18. J. J. Niu, J. N. Wang, *Electrochim. Acta*, **53**, 8058 (2008).
19. Y. Shi, R. Yang, P. K. Yuet, *Carbon*, **47**, 1146 (2009).
20. P. Queipo, A. G. Nasibulin, D. Gonzalez, U. Tapper, H. Jiang, T. Tsuneta, K. Grigoras., J.A. Duenas., E.I. Kauppinen, *Carbon*, **44**, 1581 (2006).
21. S. Xie, W. Li, Z. Pan, B. Chang, L. Sun, *J. Phys. Chem. Solids*, **61**, 1153 (2000).
22. T. Belin, F. Epron, *Mater. Sci. Eng. B*, **119**, 105 (2005).
23. C. Yang, X. Hu, D. Wang, C. Dai, L. Zhang, H. Jin, S. Agathopoulos, *J. Power Sources*, **106**, 187 (2006).
24. X. Wang, W. Li, Z. Chen, M. Waje, Y. Yan, *J. Power Sources*, **158**, 154 (2006).
25. T. D. Fornes, J. W. Baur, Y. Sabba, E. L. Thomas, *Polymer*, **47**, 1704 (2006).
26. Z. Liu, L. M. Gan, L. Hong, W. X. Chen, and J. Y. Lee, *J. Power Sources*, **139**, 73 (2005).