

## 탄소나노튜브의 열처리에 따른 고분자 전해질 연료 전지용 촉매의 표면처리 및 담지 특성 향상

권민기 · 정주해 · 김준범\*

울산대학교 생명화학공학과

(2011년 11월 17일 접수 : 2011년 11월 28일 채택)

## Improvement of Catalyst Supporting Characteristic on MWCNTs with Different Thermal Treatment for PEMFC

Minkii Kwon, Juhae Jung, and Junbom Kim\*

School of Chemical Engineering & Bioengineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received November 17, 2011 : Accepted November 28, 2011)

### 초 록

본 연구에서는 탄소나노튜브를 담지체로 사용하여 연료전지용 백금(Pt) 촉매의 고분산, 고담지를 목적으로 하였다. 탄소나노튜브의 표면처리는 열적산화방식으로 전처리하였다. 25, 50, 90 및 110°C에서 열처리를 하였을 경우, 온도변화에 따른 작용기의 영향을 FT-IR, XPS를 통해 분석하였다. XPS를 통해 전처리의 온도가 증가할수록 작용기의 농도가 증가하는 것을 확인 하였으며, TGA와 TEM을 통해 Pt의 담지량과 분산도 또한 증가한 것을 확인하였다. 산화과정에서 열적 거동은 고담지 Pt 촉매의 제조와 밀접한 관련이 있으며, 본 연구에서 제조된 촉매의 고분산, 고담지에 적절한 합성 온도는 90°C로 관찰되었으며 단위전지에서 가장 좋은 성능을 나타내었다.

**Abstract :** In this study, carbon nanotubes were used as supporter to get high dispersion and high loading of Pt for PEMFC. Thermal oxidation method was applied to carbon nanotubes surface treatment. FT-IR and XPS were used to measure the effect of temperature on functional group. The increased concentration of functional groups was confirmed by XPS analysis, and increased Pt loading and dispersion was also observed by TGA and TEM analysis with increased temperature. Thermal behavior of oxidation is closely related to the manufacture of highly dispersed Pt/MWCNTs. Pt/MWCNTs treatment temperature at 90°C, showed high dispersion and high loading of Pt, and also showed good cell performance.

**Keywords :** Pt/MWCNTs, Catalysts, Functionalization, Multi-walled Carbon nanotubes (MWCNTs), Thermal treatment

### 1. 서 론

고분자 전해질 연료 전지 (polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 높은 효율과 저온 시동성, 자연 친화적인 방법으로 화학 에너지를 직접 전기 에너지로 변환

할 수 있다는 점에서 차세대 동력원으로 폭 넓은 분야에 응용 가능성이 제시되고 있다.<sup>1)</sup> PEMFC의 상용화를 위해서는 고성능, 고내구성의 막전극체(membrane electrode assembly, MEA)<sup>2,3)</sup> 개발이 필요하며 상용화에 가장 큰 걸림돌이 되고 있는 부분 중 하나가 연료전지의 촉매부분이다.<sup>4,5)</sup>

MEA는 프로톤 전도성 막의 양쪽에 다공성 전극이 있

\*E-mail: jbkim@ulsan.ac.kr

으며 전극 내부의 촉매 층에서 발생하는 전기화학 반응에 의해서 전기를 발생시킨다. 촉매로 사용되고 있는 대표적인 물질은 Pt이며 담지체로는 일반적으로 카본이 사용된다. 또한 전극의 애노드에서는 수소 산화 반응(hydrogen oxidation reaction, HOR)이 일어나고 캐소드에서는 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)이 일어난다.

PEMFC용 산소 환원극 촉매의 연구 동향은 첫째, Pt 촉매의 합금화 또는 대체 촉매의 개발 등의 촉매 자체에 관한 연구와 둘째, 담지체의 내구성 개선에 관한 연구 등으로 나누어진다. Pt의 경우 전기적 활성이 최대화 되는 입자의 크기는 2-5 nm 알려져 있으며, 이는 카본 표면에 담지된 Pt 입자의 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)이 최대값을 보이는 상태이기도하다.<sup>6)</sup> 촉매 담지체의 개선과 관련하여서는 Pt 촉매의 열화를 감소시키는 목적으로 탄소나노재료의 적용 연구가 활발히 이루어지고 있다. 나노재료 중 다중벽 탄소나노튜브(Multi-Wall Nanotubes, MWCNTs)담지체와 관련하여 W. Li<sup>7)</sup> 등은 탄소나노튜브와 VulcanXC-72 카본블랙 담지체를 사용해 연료전지 단전지(single cell)의 산소 환원극에 적용하여 평가를 실시한 결과, 전지 전압 0.7 V의 고전압조건에서 촉매활성이 탄소나노튜브를 적용한 경우가 약 6배 높게 나타났다. 이러한 차이의 원인은 탄소나노튜브 고유 높은 전기전도도 및 순도에 의한 것으로 알려졌다. 또한, 촉매 제조 방법에 따라 동일한 탄소나노튜브 담지체를 사용한 Pt 촉매라고 하더라도 촉매의 제조 방법에 따라 산소 환원특성 차이가 나며, 상대적으로 떨어지는 촉매 활성의 경우에도 탄소나노튜브가 우수한 결과를 나타내는 것으로 보고된 바 있다.<sup>8)</sup> 그러나 탄소나노튜브의 발수성은 극성 용액에서 뭉치는 현상을 초래하고 이것은 촉매 제조 시 고분산, 고비율의 Pt 담지를 어렵게 한다. 이런 문제점을 개선을 위해 탄소나노

튜브의 표면을 산화하는 방법이 사용되고 있으며 생성된 작용기는 친수성을 증가시켜 일정부분 발수성인 특성을 해소할 수 있다.<sup>9)</sup>

산처리 과정에서 생성된 작용기는 담지체의 안정화 뿐만 아니라, 비결정성 카본의 감소와 Pt 담지량에 영향을 미친다. 산처리는 탄소나노튜브의 탄소들을 높은 순도로 분리시키고, 분리된 외벽에 높은 밀도의 산소가 함유된 작용기를 생성하며, 생성된 작용기에는 Pt의 담지가 이루어진다.<sup>10,11)</sup> 그러나, 가혹 조건의 산처리는 hexagonal 형태의 탄소나노튜브 고유의 형태를 잃어버리게 하고 단순 밀집구조의 카본 형태를 초래한다.<sup>12,13)</sup>

본 실험에서는 산처리시 온도 변화에 따른 작용기의 영향을 알아보았다. 온도 변화로 인한 작용기의 생성 비율을 정량평가 하였으며, 작용기 생성량에 따른 Pt의 담지량의 영향을 관찰하였다. 작용기를 생성하는 방법으로 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)과 질산(HNO<sub>3</sub>)을 산화제로 사용하였고 탄소나노튜브의 표면에 수산기(-OH), 카르복시기(-COOH), 카르보닐기(-C=O)등과 같은 작용기들이 생성되었음을 확인하고 담지체의 양과 무게 대비 동일한 Pt 전구체를 넣어 Pt의 합성 수율과 함께 단위전지 성능을 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. Pt 촉매 제조

다중벽 탄소나노튜브(CM-95, Hanwha nanotech inc.; MWCNTs)를 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>과 4 M HNO<sub>3</sub>을 이용한 혼합산(Vol% 3:1)에 넣은 후 25, 50, 90, 및 110°C로 가열하였고, 4시간 동안 교반하여 작용기를 형성 하였다. 전처리된 MWCNTs 혼탁액은 필터 후 증류수로 수 차례 세척한 다음 60°C에서 4시간 동안 진공건조 하였다.

Fig. 1은 촉매 제조의 개략도이다. Pt 전구체는

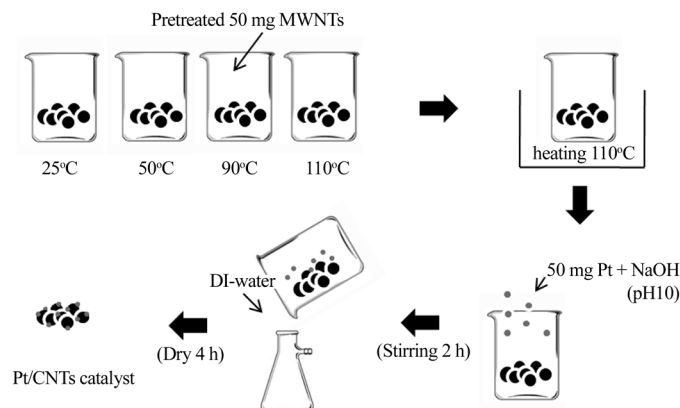


Fig. 1. Step for synthesized Pt/MWCNTs catalyst.

$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (Sigma Aldrich Inc.)를 사용하였다. 먼저 각각의 전구체를 증류수 10 ml와 에틸렌글리콜(ethylene glycol, EG) 20 ml에 용해시켜 전구체 용액을 제조하였다. EG 400 ml에 전처리된 MWCNTs 일정 양을 넣은 다음 초음파 분산처리를 실시하였고, EG 중에 MWCNTs가 완전히 분산되도록 하였다. EG + MWCNTs 혼합액을 교반하면서 1 M NaOH 용액을 첨가하여 약 pH 11 상태로 만들었다. 교반되고 있는 EG 혼합액에 각 온도에 따라 전처리된 MWCNTs의 중량비를 기준으로 Pt의 중량비가 같아지도록 전구체 용액을 소량씩 첨가하였다. 온도와 교반은 2시간 동안 유지하였고, MWCNTs 표면에 50 wt%의 목표값을 기준으로 각각의 Pt가 담지된 촉매를 제조하였다. 제조된 Pt 촉매는 필터 후 증류수로 수차례 세척하여 진공건조로를 사용하여 60°C에서 4시간 동안 건조하였다.

## 2.2. MEA 제조

Pt/C 촉매를 바이알에 넣은 후 5% 나피온 용액(Dupont Co.)과 이소프로필알콜을 넣고 3분 동안 초음파 분산처리를 하여 촉매 슬러리를 제조하였다. MEA는 고분자 전해질 막(NRE-212, Dupont Co.)에 직접 촉매 슬러리를 스프레이 코팅하여 애노드에 상용촉매를, 캐소드에 제조된 촉매를 각각 Pt가 0.4 mg/cm<sup>2</sup>이 되도록 하였다. 그리고 케톤 필름에 넣고 130°C, 0.5 metric-ton에서 150초 동안 압착하였다. 전극의 활성면적은 5 cm<sup>2</sup>이고 기체확산층(Gas Diffusion Layer, GDL)은 탄소천(Carbel CL, W. L. Gore & Associates, Inc.)을 사용하였다.

## 2.3. 담지체 전처리 시 온도 변화를 통한 특성 평가

전처리를 통해서 MWCNTs의 결정성 변화, 작용기의 도입 및 분포에 따른 Pt 담지량을 확인하기 위해서 아래와 같은 분석을 실시하였다.

탄소나노튜브의 전처리 조건을 통해서 작용기의 도입을 보기 위해 우선적으로 FT-IR 분광법을 이용하여 흡수띠의 위치로부터 작용기가 분자 내에 존재하는지 분자 구조의 결정을 정성분석 하였다. 열 중량 분석기(Thermogravimetric analysis, TGA)를 사용하여 합성되는 Pt/MWCNTs의 중량비를 비교하였다. 온도 범위는 상온에서 분당 20°C씩 상승시켰으며 800°C까지 공기 분위기에서 산화반응을 측정하였다. X선 회절 분석기(X-ray diffractograms, XRD)를 이용하여 Pt/MWCNTs 나노촉매입자의 Pt 여부 확인 및 결정의 크기를 분석하였다. 사용된 XRD 장비는 실온에서 측정되었으며 Cu-K $\alpha$  radiation( $\lambda = 30$  mÅ)를 적용하였다. 2 $\theta$ 는 20~100°로서 0.02°의 분해능으로 측정 하였다. XRD 분석 결과의 반가폭(FWHM)을 측정하였고, Scherrer 방정

식을 통해 Pt 입자의 크기를 확인하였다. 또한 투과전자현미경(Transmission electron microscope, TEM) 상에서 분석된 크기 결과와 비교하여 그 일치성 여부를 확인하였다. X선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)는 source type Al-K $\alpha$ (CAE: Pass energy 50.0 eV)를 적용한 Thermo Fisher사의 K-alpha를 사용하였고, XPSpeak 4.1 상용 프로그램을 사용하여 보정하여 값을 얻었다.<sup>14,15</sup> 카본의 결합에너지는 284.6 eV로 가정하여 계산하였다.<sup>16</sup> Raman 분석기는 514.5 nm 아르곤 레이저를 사용하여 상온에서 측정하였다. Raman 측정을 위해 사용된 샘플은 동일조건에서 D-band와 G-band의 비를 확인하였고, 높이에 변화에 따른 MWCNTs의 카본 결정성을 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Pt/MWCNTs 제조시 나노촉매입자의 작용기의 영향을 확인하기 위해서 동일양의 Pt를 주입하여 촉매를 제조하였다. MWCNTs의 산처리 온도는 25, 50, 90, 및 110°C로 달리하였으며 Fig. 2는 전처리 과정에서 온도에 따른 MWCNTs의 작용기의 생성을 확인하기 위해 촉매 합성에 앞서 FT-IR 분석 결과이다. 그 결과 전처리 전에는 보이지 않았던 1250 cm<sup>-1</sup>와 1380 cm<sup>-1</sup> 부근에서 카르보닐기(C=O)가 1620 cm<sup>-1</sup> 부근에서 카르복시기(-COOH)와 3400 cm<sup>-1</sup> 부근에서 수산기(-OH)가 확인되었다. 생성된 카르복시 그룹의 경우 1720-1580 cm<sup>-1</sup>에 걸쳐서 하나의 broad peak로 형성되어 관찰 되었고, 이것을 통해 산처리 과정에서 담지체에 작용기가 부여 되는 것을 확인하였다.

반응온도에 따른 카본층의 Raman peak 변화를 Fig. 3

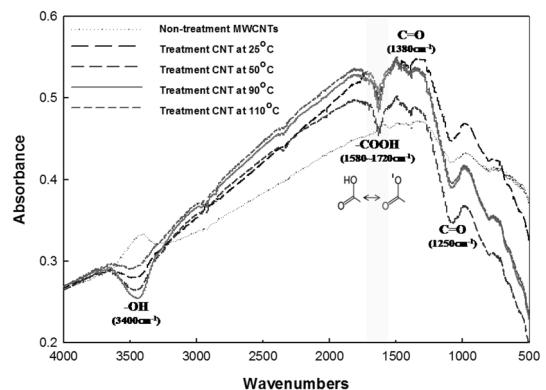


Fig. 2. FT-IR spectrographs for functional group on strong acid-oxidized MWCNTs surfaces with treatment temperatures from Non-treatment MWCNTs and treatment temperature at 25, 50, 90, and 110°C.

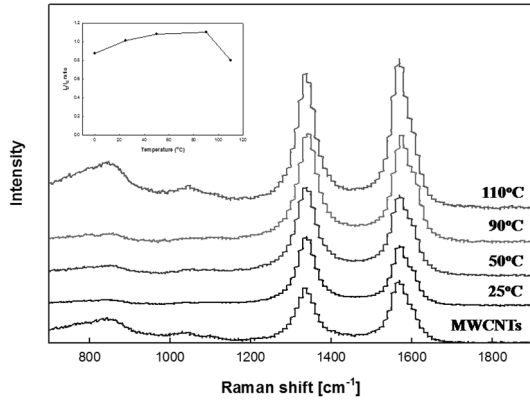


Fig. 3. Raman spectra of MWCNTs according to treatment temperature and  $I_D/I_G$  ratio from Non-treatment MWCNTs and treatment temperature at 25, 50, 90, and 110°C.

에 나타났다.  $1350\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 peak는 손상이 된 불균일 흑연구조(disordered graphite)를 나타내며  $1590\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 peak는 C-C구조(ordered graphite)를 가진 흑연 구조를 나타낸다. D-band와 G-band의 경우  $sp^3$ (disordered graphite)와  $sp^2$ (ordered graphite) 구조의 카본과 일치하며  $I_D/I_G$  비는 MWCNTs를 25, 50, 90 및  $110^\circ\text{C}$ 에서 비교하였을 때 D-band가 증가를 확인 할 수 있었다. 일반적으로  $I_D/I_G$  비의 증가는 카본의 결정화도의 감소를 의미한다.<sup>17,18)</sup>  $I_D/I_G$  비는 온도 변화에 따라 25, 50,  $90^\circ\text{C}$ 에서 0.87, 1.01, 1.08, 1.10 증가하는 경향을 보이다가 이후  $110^\circ\text{C}$ 에서 다시 1.02로 소폭 감소하는 경향을 보였다. 이는 산처리 과정에서 온도가 증가할수록 발열반응인 산화반응을 촉진시켜 탄소나노튜브의 결정화도가 감소한다는 것을 보여준다. 그러나 필요 이상의 온도는 반응에 제한적인 요인으로 작용한다고 알려졌다.<sup>19)</sup> 따라서  $110^\circ\text{C}$ 에서는 결과적으로 필요 이상의 온도가 증가함에 따라 산화반응도 일부 방해되어 결정화도가 증가한 것으로 해석된다.

산처리된 MWCNTs를 담지체로 사용하여 modified polyol method를 통해 50 wt%의 목표값을 기준으로 Pt를 담지 하였다. 제조된 Pt/MWCNTs 촉매의 Pt 담지율을 측정 하기 위해 TGA 분석을 실시하였고, Fig. 4에 그 결과를 나타내었다. 제조된 Pt/MWCNTs의 담지체 MWCNTs는  $500^\circ\text{C}$  부근에서 산화 반응들을 시작하였으며 각 온도 25, 50, 90, 및  $110^\circ\text{C}$ 에서 산처리된 담지체들은 12, 33, 47, 37 wt.%의 Pt 촉매로 제조되었다. 이는 산처리 온도에 따라 백금비율이 증가하였으며 목표값을  $90^\circ\text{C}$ 에서 94%로 수율이 가장 좋은 것을 관찰하였다.

제조된 Pt/MWCNTs의 백금 입자 크기 및 카본의 결정화도 확인하기 위해 XRD 분석을 실시 하였으며 Fig. 5은

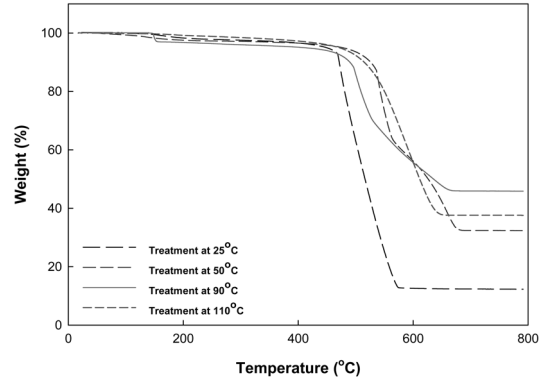


Fig. 4. Thermogravimetric curve of synthesized Pt/MWCNTs by treated MWCNTs from temperature at 25, 50, 90, and  $110^\circ\text{C}$ .

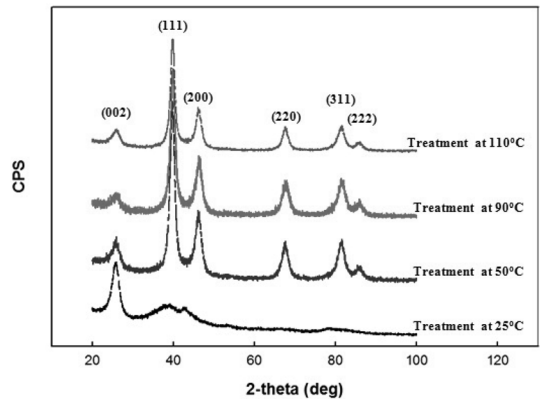


Fig. 5. X-ray diffraction of synthesized Pt/MWCNTs by treated MWCNTs from temperature at 25, 50, 90, and  $110^\circ\text{C}$ .

XRD 측정 결과를 보여준다.  $2\theta = 26.3^\circ$ 에서 관측 된 peak의 경우, 카본의 결정화도를 나타낸다.  $25^\circ\text{C}$ 에서 전처리된 MWCNTs보다 다른 온도에서 전처리 된 peak의 형상이 날카롭지 못한 이유는 불균일성 카본( $sp^3$ )이 늘어나면서 카본의 불안정한 구조로 인한 것이다. 이는 Raman의 경향성과도 일치하였다. Pt 특성 그래프는 (111), (200), (220), (311)면을 나타내고 있으며 Pt의 평균 입자의 크기는 각 그래프에서 반가폭을 구하여 Scherrer 방정식을 이용하여 값을 얻었다.  $25^\circ\text{C}$ 에서 평균 2.0 nm를  $50^\circ\text{C}$ 에서 평균 4.3 nm를  $90^\circ\text{C}$ 에서 평균 4.3 nm를  $110^\circ\text{C}$ 에서 평균 4.5 nm의 입자 크기를 보였다. Pt입자의 크기와 분산도를 알아보기 위해서 TEM 이미지를 촬영하였으며 Fig. 6에 나타내었다. TEM을 통해 확인된 Pt 입자 크기는 XRD 결과와 비슷한 크기를 관찰하였다. Pt가 담지체에 고르게 담지 되어 있는 정도를 나타내는 분산도의 경우 산처리 온도가 증가 할수록 증가 하는 것을 확인 할 수

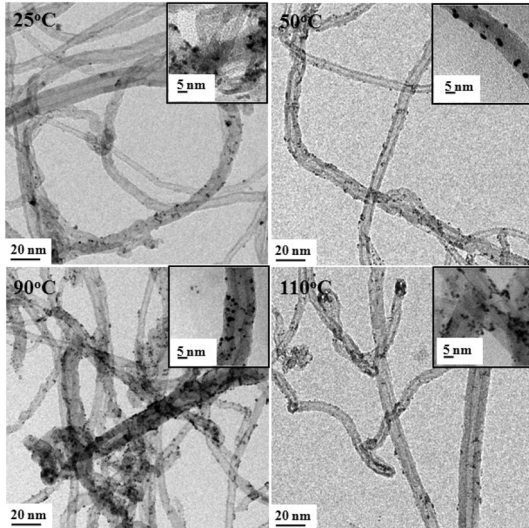


Fig. 6. Images of synthesized Pt/MWCNTs by transmission electron microscope by treated MWCNTs from temperature at 25, 50, 90, and 110°C.

있었다. 또한 90°C에서 산처리된 MWCNTs를 이용하여 제조된 촉매에서 Pt 입자의 고담지를 추가적으로 관찰하였다. 이는 생성된 작용기의 양이 많을수록 표면 산화물의 양이 증가하고 이런 산화물들이 담지체의 보다 넓은 표면에서 Pt의 교차지점으로 역할을 했기 때문으로 판단된다.

제조된 촉매의 카본과 합성된 Pt 입자의 화학적 결합 구조를 분석하기 위해 XPS 측정을 실시하였으며 Fig. 7은 카본의 화학적 결합 구조 및 작용기의 농도 분포를 정량비를 분석하기 위해 XPS 분석을 실시한 결과이다. Fig. 7에서 보이는 것처럼 (a), (b), (c)와 (d)의 그래프는 25, 50, 90, 및 110°C에서의 C1s의 측정 결과이며, 284.5와 285.1 eV에서의 peak는 카본의  $sp^2$ 와  $sp^3$ 의 구조를 나타내고 286.4 eV에서 C-O, 288.9 eV에서 C=O 결합을 의미한다. 제조된 촉매의 XPS 분석 결과 Fig. 7(a)는 25°C의 산처리 과정에서 작용기의 형성과 불균일 흑연 구조( $sp^3$ )가 존재하는 것을 확인하였고 Fig. 7(b)를 통해 불균일 흑연구조( $sp^3$ )가 (a) 25°C에 비해서 소량 증가하였음을 관찰할 수 있었으며 Fig. 7(c)에서는 불

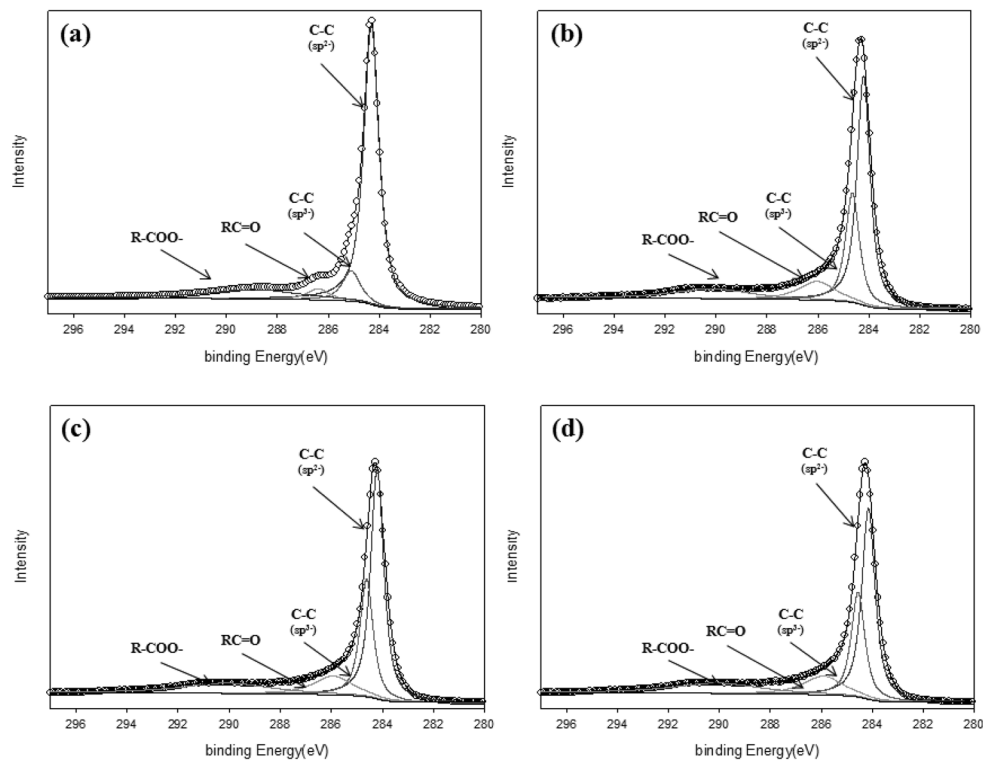


Fig. 7. X-ray photoelectron C1s spectra of synthesized Pt/MWCNTs by treated MWCNTs from (a) temperature at 25°C, (b) temperature at 50°C, (c) temperature at 90°C, (d) temperature at 110°C.

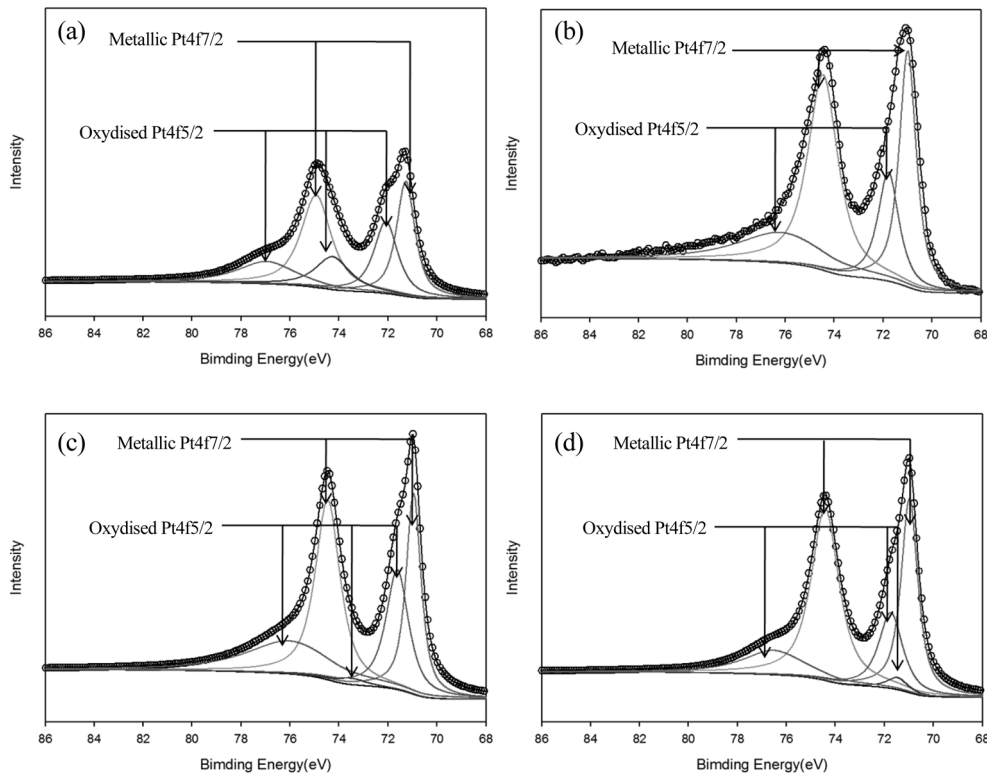
균일 흑연구조( $sp^3$ )가 (b) 50°C에 비해서 증가하였음을 관찰할 수 있었다. 그러나, Fig. 7(d)는 110°C 처리에서 불균일 흑연구조( $sp^3$ )가 다시 감소하는 것이 관찰되었다. 이는 90°C 이상으로 증가함에 따라 산화반응도 일부 방해되어 결정화도가 증가한 것이라 판단되며 Raman 분석결과와도 일치했다. MWCNTs에 도입된 작용기의 농도 분포는 Table 1과 같다. 작용기 도입의 농도는 90°C까지는 온도가 증가할수록 카르보닐기(C=O), 카르복시기(-COOH), 수산기(-OH) 모두 증가하였다. 일반적으로 탄소나노튜브 표면에 산소를 함유한 기능기를 도입할 경우에는 유기화합물이나 무기물질을 표면에 부착하

는 것이 가능하며 이 사실은 매우 중요하다. 산기능기가 부착된 site는 반응성이 뛰어나 Pt등의 금속물질을 나노크기의 규모에서 추가적인 반응을 통해 부착시킬 수 있다. 이는 Pt가 작용기가 형성된 곳에 합성이 이루어지면서 산처리 과정에서 생성된 작용기는 더 많을 것으로 사료된다.

Fig 8은 Pt의 화학적 결합구조와 농도 분포로 정량비를 분석하기 위해 XPS 측정을 실시한 결과이다. Fig. 8를 보면 (a), (b), (c)와 (d)의 그래프는 25, 50, 90, 및 110°C에서의 Pt4f의 측정 결과이며 전체적인 intensity의 구간은 같으나 담지된 Pt의 양에 따라 intensity의 강도가 90°C

**Table 1. Concentration ratio of functional group of X-ray photoelectron C1s spectra about synthesized Pt/MWCNTs**

Element	Component	Chemical bonding	Binding energy (eV)( $\pm 0.1$ eV)	Surface composition (%)			
				25°C	50°C	90°C	110°C
C	Pt/MWCNTs	C-C( $sp^2$ )	284.5	39.56	32.38	30.35	31.44
		C-C( $sp^3$ )	285.1	20.24	25.01	25.19	24.39
		RC = O (include-OH)	286.5	18.6	21.02	22.02	21.83
		R-COO-	289.3	20.5	21.57	22.42	22.32



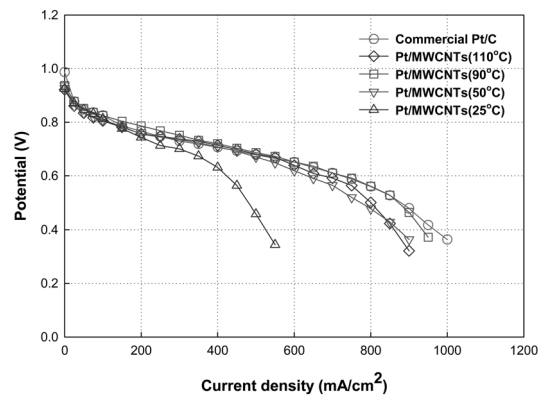
**Fig. 8. X-ray photoelectron Pt4f spectra of synthesized Pt/MWCNTs by treated MWCNTs from (a) temperature at 25°C, (b) temperature at 50°C, (c) temperature at 90°C, (d) temperature at 110°C.**

**Table 2. Concentration ratio of platinum of X-ray photoelectron Pt4f spectra to include non-substitution Pt about synthesized Pt/MWCNTs**

Element	Component	Chemical bonding	Binding energy (eV)( $\pm 0.1$ eV)	Surface composition (%)			
				25°C	50°C	90°C	110°C
Pt	Pt/MWCNTs	Pt-Pt (Pt4f7/2)	71.3/74.8	6.34	18.18	25.03	20.35
		Pt-O (Pt4f5/2)	72.1/74.8/76.3	5.66	14.82	21.97	16.65
	Non-substitution	-	-	38.00	17.00	3.00	13.00
TGA Analysis (Target Pt loading : 50 wt%)				12.00	33.00	47.00	37.00

까지는 증가하다가 110°C 소폭 감소한 것을 관찰하였다. Pt의 경우 70~80 eV 사이에서 확인된다. 최외각 전자층 71.3와 다음 전자층인 74.8 eV 에서 순수한 Pt 금속이 Pt4f7/2로 나타나며 상대적으로 낮은 결합에너지를 가진 전자층 72.1, 74.8와 76.3 eV에서 Pt4f5/2로 Pt<sup>2+</sup>가 상태인 Pt(OH)<sub>2</sub>의 Pt 산화물 형태를 취하고 있음을 나타낸다.<sup>20</sup> Pt의 화학적 결합 구조 및 사용되어진 Pt의 농도 분포는 Table 2에 나타내었다. Table 2는 촉매제조시 일정한 양의 Pt를 주입하였고, TGA로 확인된 담지량 대비 치환되지 않은 Pt를 계산하여 담지된 Pt를 기준으로 XPS 분석의 농도편차를 나타내었다. Fig. 8(a) 25°C의 경우 TGA 결과 Pt가 12.0 wt% 담지되었고, TGA로 확인한 비담지 Pt가 38.0%이다. 담지된 Pt는 금속의 형태로 6.3%, 산화물 형태로 5.7%로 담지 되어 있다는 것으로 사료된다. Fig. 8(b) 50°C의 경우에는 TGA 결과, Pt가 34 wt%로 담지 되었으며 담지된 Pt는 금속형태가 18.2%, 산화물 형태가 14.8% 그리고 비담지 Pt가 17.0% 유추된다. Fig. 8(c) 90°C의 경우에 합성된 Pt는 47.0 wt%이고 Pt의 금속형태가 25.0%, 산화물 형태가 22.0% 그리고 비담지 Pt가 3.0%로 나타났다. 90°C까지는 금속 형태와 산화물 형태의 Pt가 모두 증가하는 현상을 관찰하였으며 90°C에서는 주입한 Pt가 대부분 담지된 것으로 사료된다.

제조된 촉매의 성능을 확인하기 위해 성능평가를 실시하였고 Fig. 9에 나타냈다. 제작된 MEA는 고분자 전해질 막에 직접 촉매 슬러리를 스프레이 코팅하여 애노드에 상용촉매를, 캐소드에 제조된 촉매를 각각 Pt가 0.4 mg/cm<sup>2</sup> 이 되도록 하였다. 25, 50, 90, 및 110°C에서 산처리된 담지체로 제조된 촉매의 성능은 0.6 V에서 각각 420, 600, 700, 그리고 650 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도를 나타내었다. 90°C에서 산처리된 담지체로 제조된 촉매의 성능은 상용 촉매와 같은 성능을 보였다. 산처리 온도가 증가할수록 25, 50, 90, 및 110°C에서 12, 34, 47, 37 wt%로 30 wt% 이상 고담지된 Pt/MWCNTs 촉매의 성능이 향상되는 현상을 보였다. 이는 작용기 농도의 증가로 인한 Pt/MWCNTs의 고담지, 고분산 특성에 의한 것으로 사료된다.

**Fig. 9. Polarization curves of MEAs manufactured by synthesized Pt/MWCNTs each treated temperature MWCNTs from 25, 50, 90, 110°C.**

#### 4. 결 론

본 연구에서는 산화환원법을 이용한 Pt/MWCNTs 촉매 제조 시 MWCNTs의 전처리과정에서 열적산화의 영향을 확인하였다. FT-IR, XPS, Raman 분석을 통해 다른 온도에서 전처리된 담지체에 형성되는 작용기를 확인 하였으며 제조된 Pt/MWCNTs 촉매 C1s의 농도비를 통해 작용기의 형성은 90°C까지 작용기의 농도가 증가하는 것을 확인 하였다. 하지만, 110°C에서 증가하던 불균일 혹은 연구조(sp<sup>3</sup>)가 다시 감소하는 현상을 보이며 작용기의 농도도 감소하는 것을 관찰하였다. 이것은 110°C에서 강산에 의한 담지체의 산화가 온도가 필요 이상의 에너지를 생성하여 산화반응을 방해하는 것으로 사료된다. 작용기 농도의 증가와 비례하여 Pt의 담지량도 증가하는 것을 TGA로 확인하였다. 이는 작용기가 증가할수록 Pt가 담지되기에 더 용이한 환경을 조성하며 생성된 작용기는 Pt의 교차지점으로 작용하여 고분산 및 고담지 촉매가 제조되었다. 연료전지 단위셀 평가를 통해 90°C에서 산처리된 담지체로 제조된 촉매의 성능이 0.6 V에서 700 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도로 가장 높은 결과를 나타내었다.

MWCNTs의 전처리과정에서 90°C가 본 연구에서는 연료전지의 촉매 제조 시 적절한 온도로 판단된다.

### 참고문헌

1. K. Kordesch and G. Simader, "Fuel Cells and their Applications", VCH, Wiley, New York (1996).
2. C. M. Lai, J. C. Lin, F. P. Ting, S. D. Chyou, and K. L. Hsueh, 'Contribution of Nafion loading to the activity of catalysts and the performance of PEMFC' *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 4132 (2008).
3. R. R. Passos, V. A. Paganin, and E. A. Ticianelli, 'Studies of the performance of PEM fuel cell cathodes with the catalyst layer directly applied on Nafion membranes' *Electrochim. Acta*, **51**, 5239 (2006).
4. S. Gottesfeld and M. S. Wilson, *New Trends Electrochem. Technol.*, **1**, 487 (2000).
5. R. Hockaday and C. Navas, 'Micro-Fuel Cells™ for portable electronics' *Fuel Cells Bull.*, **10**, 9 (1999).
6. W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, H. Li, G. Sun, and Q. Xin 'Homogeneous and controllable Pt particles deposited on multi-wall carbon nanotubes as cathode catalyst for direct methanol fuel Cells' *Carbon*, **42**, 436 (2004).
7. W. Li, C. Liang, J. Qiu, W. Zhou, H. Han, Z. Wei, G. Sun, and Q. Xin, 'Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell' *Carbon*, **40**, 787 (2002).
8. W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, Z. Zhou, G. Sun, and Q. Xin, 'Preparation and characterization of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Platinum for Cathode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells' *J. Phys. Chem. Bulletin*, **107**, 6292 (2003).
9. K. I. Han, J. S. Lee, S. O. Park, S. W. Lee, Y. W. Park, and H. S. Kim, 'Studies on the anode catalysts of carbon nanotube for DMFC' *Electrochim. Acta*, **50**, 791 (2004).
10. R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K. Tan, and S. Ng et al., 'Platinum Deposition on Carbon Nanotubes via Chemical Modication' *Chem. Mater.*, **10**, 718 (1998).
11. V. Parry, G. Berthome, J. C. Joud, O. Lemaire, and A. A. Franco, 'XPS investigations of the proton exchange membrane fuel cell active layers aging: Characterization of the mitigating role of an anodic CO contamination on cathode degradation' *J. Power sources*, **196**, 2530 (2011).
12. R. V. Hull, L. Li, Y. Xing, and C. C. Chusuei, 'Pt Nanoparticle Binding on Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes' *Chem. Mater.*, **18**, 1780 (2006).
13. R. Yudianti, L. Indrarti, and H. Onggo, 'Thermal Behavior of Purified Multi Walled Carbon Nanotube' *J. Applied Sciences*, **10**, 1978 (2010).
14. C. C. Chien and K. T. Jeng, 'Effective preparation of carbon nanotube-supported Pt-Ru electrocatalysts' *Materials Chemistry and Physics*, **99**, 80 (2006).
15. D. Q. Yang, B. Hennequin, and E. Sacher, 'XPS Demonstration of  $\pi$ - $\pi$  Interaction between Benzyl Mercaptan and Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Use in the Adhesion of Pt Nanoparticles' *Chem. Mater.*, **18**, 5033 (2006).
16. H. S. Oh, K. H. Kim, Y. J. Ko, and H. S. Kim, 'Effect of chemical oxidation of CNFs on the electrochemical carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells' *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 701 (2010).
17. M. S. A. Rahaman, A. F. Ismail, and A. Mustafa, 'A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber' *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 1421 (2007).
18. S. Dalton, F. Heatley, and P. M. Budd, 'Thermal stabilization of polyacrylonitrile bres' *Polymer*, **40**, 5531 (1999).
19. H. J. Choi, H. T. Bae, J. K. Lee, B. C. Na, M. J. McNallan, and D.-S. Lim, 'Sliding wear of silicon carbide modified by etching with chlorine at various temperatures' *Wear*, **266**, 214 (2009).
20. N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura, M. Sigematsu, T. Tazawa, S. Matsumoto, K. Kojima, and Y. Nagasawa, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", JEOL, Tokyo (1991).