

## 직접메탄올 연료전지용 표면처리된 중형기공 탄소지지체에 담지된 백금-루테늄 촉매의 전기화학적 거동

김병주 · 서민강\* · 최경은\*\* · 박수진<sup>†</sup>

인하대학교 화학과, \*전주기계탄소기술원, \*\*전주교육대학교 실과교육과  
(2010년 12월 1일 접수, 2011년 1월 23일 채택)

## Electrochemical Behaviors of Pt-Ru Catalysts on the Surface Treated Mesoporous Carbon Supports for Direct Methanol Fuel Cells

Byung-Ju Kim, Min-Kang Seo\*, Kyeong-Eun Choi\*\*, and Soo-Jin Park<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

\*Jeonju Institute of Machinery and Carbon Composites, Jeonju 561-841, Korea

\*\*Department of Practical Arts Education, Jeonju National University of Education, Jeonju 560-757, Korea

(Received December 1, 2010; Accepted January 23, 2011)

본 연구에서는 중형기공 탄소(MCs)를 표면처리하여, 표면 관능기를 분석하고, 표면처리 효과를 조사하였다. 직접 메탄올 연료전지의 탄소지지체로 중형기공 실리카(SBA-15)를 이용한 전통적인 주형합성법을 이용하여 중형기공 탄소(MCs)를 합성하였다. 중형기공 탄소는 인산의 농도를 각각 0, 1, 3, 4, 및 5 M로 달리하여, 343 K에서 6 h 동안 처리하였다. 그리고 표면처리된 중형기공 탄소(H-MCs)에 화학적 환원방법을 이용하여 백금과 루테늄을 담지하였다. 표면처리된 탄소지지체에 담지된 백금-루테늄 촉매의 특성을 확인하기 위해 비표면적 측정장치(BET), X-선 회절분석법(XRD), X-선 광전자 분광법(XPS), 투과전자현미경(TEM), 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)를 이용하였다. 또한, 백금-루테늄 촉매의 전기화학적 특성을 순환전류전압 실험으로 분석하였다. 표면분석의 결과로부터, 산소를 포함한 화학관능기가 탄소지지체에 도입된 사실을 알 수 있었다. 결론적으로, 4 M의 인산으로 표면처리한 H4M-MCs가 백금-루테늄의 균일한 분산과 함께 전기적인 촉매의 성능을 향상시키는 것을 확인할 수 있었다.

In this work, the effect of surface treatment on mesoporous carbons (MCs) supports was investigated by analyzing surface functional groups. MCs were prepared by a conventional templating method using mesoporous silica (SBA-15) for using catalyst supports in direct methanol fuel cells (DMFCs). The MCs were treated with different phosphoric acid ( $H_3PO_4$ ) concentrations *i.e.*, 0, 1, 3, 4, and 5 M at 343 K for 6 h. And then Pt-Ru was deposited onto surface treated MCs (H-MCs) by chemical reduction method. The characteristics of Pt-Ru catalysts deposited onto H-MCs were determined by specific surface area and pore size analyzer, X-ray diffraction, X-ray photoelectron, transmission electron microscopy, and inductive coupled plasma-mass spectrometer. The electrochemical properties of Pt-Ru/H-MCs catalysts were also analyzed by cyclic voltammetry experiments. From the results of surface analysis, an oxygen functional group was introduced to the surface of carbon supports. From the results, the H4M-MCs carbon supports surface treated with 4 M  $H_3PO_4$  led to uniform dispersion of Pt-Ru onto H4M-MCs, resulting in enhancing the electro-catalytic activity of Pt-Ru catalysts.

**Keywords:** mesoporous carbons, surface treated, Pt-Ru catalysts, electro-catalytic properties

### 1. 서 론

화석연료에 대한 높은 에너지 의존도와 이로 인한 환경오염은 현대 사회가 풀어야 할 가장 큰 과제이다. 이러한 흐름의 한가운데에 연료 전지(Fuel Cells)는 위 두 가지 문제에 해답을 제시해줄 가능성 높은 기술 중 하나로 주목 받고 있다[1]. 연료전지는 수소와 같은 활성을 갖는 연료물질을 전기화학적 반응에 따라 산화시키며 그 산화과정에

서 방출되는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 전기에너지로 직접 바꾸어주는 효율적인 에너지 변환 장치로서 태양에너지, 지열에너지, 풍력에너지 등과 같은 에너지원이 아닌 새로운 발전기술이라는 점에서 대체 에너지원과는 구별된다[2-4]. 일반전지(battery)가 한정된 에너지를 저장하는 장치라면 연료전지는 연료와 산화제를 공급하는 한 지속적으로 전기를 생산하는 새로운 개념의 발전기이다. 또한, 다양한 형태의 연료를 사용할 수 있다는 융통성이 있으며, 전기화학적 반응에 의하여 전력을 생산하기 때문에 대기오염을 일으킬 수 있는  $SO_x$ ,  $NO_x$ ,  $CO_2$ 의 배출량이 극히 미소한 친환경적 기술이라 할 수 있다[5-8].

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: sjpark@inha.ac.kr)

연료전지 중 직접메탄올 연료전지(DMFCs : Direct methanol fuel cells)는 수소를 연료로 사용하는 고분자 전해질 연료전지(PEMFCs : Polymer electrolyte membrane fuel cells)의 변환된 형태로서 유사한 구조 및 작동원리를 갖고 있다[9,10]. DMFCs는 PEMFCs와 달리 상온 상압에서 메탄올을 직접 연료로 사용할 수 있고, 기습장치와 개질장치가 필요 없으며 시스템 또한 간단하지만, 전극성능이 낮을 뿐 아니라 전극물질로서 귀금속 촉매인 백금의 사용량이 많은 문제점이 있다[11]. 이 문제를 해결하기 위해 화학적으로 안정하며, 표면적이 크고, 전기전도도가 우수한 탄소재료 표면에 백금(Pt) 또는 백금-루테늄(Pt-Ru) 이원 합금촉매를 담지하는 방법이 많이 연구되고 있다[12,13].

DMFCs의 전극은 촉매층과 기체확산층으로 구성되어 있는데 이 촉매층에서는 3상 계면을 형성하여 산화 환원반응이 일어나는 활성 부분이기 때문에 탄소지지체의 표면적이 넓고, 물리 화학적 성질이 우수해야 한다[14,15]. 촉매층의 구성 재료로서는 전도성 지지체와 촉매 등으로 이루어지며 대개 지지체로서는 넓은 비표면적을 갖는 카본블랙이 주로 사용되고 이 지지체 위에 각종 금속촉매를 여러 방법으로 분산하여 형성시킨다. 그러므로 전극성능을 개선하기 위해서는 같은 양의 금속촉매를 사용하더라도 3상 계면에 존재하는 금속촉매의 입자 크기를 균일하게 미립화시키고 또한 잘 분산시켜야만 금속/탄소지지체 촉매의 전기적 성능을 향상시킬 수 있다[16,17].

표면을 변화시켜 재료가 갖는 성능을 향상시키거나 새로운 기능을 부여하는 표면처리는 재료의 기계적 특성을 변화시키지 않으면서 재료 표면의 물리화학적 성질만을 변화시킬 수 있는 효율적인 방법이다[18]. 따라서 이러한 표면처리를 탄소재료 표면에 적용시켜 새로운 표면 관능기를 도입시키고, 계면에서의 결합을 유도하여 실질적인 응용분야에 적용하는 연구가 진행되어 왔다[19].

본 연구에서는 비표면적과 물리적 성질이 우수한 탄소지지체를 주형 합성법을 이용하여 합성하였다. 합성된 중형기공 탄소(MCs)의 물리 화학적 성질을 증대시키기 위해 인산( $H_3PO_4$ ) 처리하여 새로운 표면 관능기를 도입시킨 후, 백금과 루테늄이 담지된 이성분 금속촉매(Pt-Ru/Carbon)를 제조하여 촉매의 특성 및 활성을 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 중형기공 실리카(SBA-15) 합성

혼합물의 조성은 TEOS : P123 : 2 M HCl = 1 : 0.017 : 167.38이다. 우선 2 M HCl 용액에 P123 (PEO<sub>20</sub>PPO<sub>70</sub>PEO<sub>20</sub>, Tri-block copolymer, Aldrich)을 상온에서 교반하면서 용해시킨다. P123이 완전히 용해되면 tetraethyl orthosilicate (TEOS, Aldrich)를 넣고 상온에서 24 h 동안 교반시킨다. 교반이 끝난 후 반응 용기를 373 K 오븐에 넣고 24 h 동안 수열반응 시킨다. 수열반응이 끝난 후 반응물을 증류수와 에탄올을 이용하여 필터링하고 353 K 오븐에서 완전히 건조시킨 후 823 K에서 소성 처리한다[20].

### 2.2. 중형기공 탄소(MCs)의 합성

중형기공 탄소는 SBA-15를 주형으로, sucrose (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, Aldrich)를 탄소 전구체로 이용하여 합성하였다. 12.5 g의 sucrose를 50 g의 증류수와 0.14 g의 황산에 녹인 후 SBA-15 10 g을 넣고 골고루 섞어 주면서 함침한다. 함침 후 373 K 오븐에 12 h, 433 K에서 5 h의 열처리 과정을 거친다. 이 과정을 거친 후, 다시 sucrose 8 g을 20 g의 증류수와 0.1 g의 황산에 녹인 후 위의 함침 과정과 열처리 과정을 반복한다. 위 과정을 거친 후, 질소분위기에서 473 K에서 2 h 1173 K에서 3 h

동안 탄화한다. 탄화된 시편은 5 wt%의 플루오르화수소산(HF, 35%, DUKSAN)을 이용하여 실리카를 제거하고, 아세톤으로 세척 후 353 K 오븐에서 건조한다[21,22].

### 2.3. 중형기공 탄소(MCs)의 표면처리

표면처리된 중형기공 탄소를 제조하기 위하여, MCs를 여러 농도의 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 85%, DUKSAN) 수용액에 넣고 343 K에서 6 h 동안 교반하여 표면처리 하였다. 인산의 농도에 대한 표면처리 정도를 알기 위해 MCs 1 g당 인산의 농도를 0, 1, 3, 4, 및 5 M로 달리 하여 연구를 진행하였다. 표면처리 후 pH가 중성이 될 때까지 증류수로 세척하여 표면처리된 MCs를 제조하였다. 최종적으로 얻어진 탄소지지체는 인산의 농도에 따라 H0M-MCs, H1M-MCs, H3M-MCs, H4M-MCs, 및 H5M-MCs라 명명하였다.

### 2.4. 백금-루테늄(Pt-Ru) 촉매 담지

탄소지지체 0.5 g을 에틸렌글리콜(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH<sub>2</sub> 99 wt%, Aldrich) 400 mL 용액과 혼합하여 초음파 발생기에 20 min 처리한 후 12 h 교반하였다. 탄소 무게에 대해 각각 10 wt% Pt-Ru 함량으로 담지하기 위해서 0.104 g의 백금 전구체인 염화백금산(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Aldrich)과 0.05 g의 루테늄 전구체인 염화루테늄(RuCl<sub>3</sub>, Aldrich)을 첨가하여 5 h 동안 교반하였다. 혼합용액에 pH 조절을 위해서 0.1 M NaOH 용액 100 mL를 첨가한 후, 410 K에서 3 h 가열하였다. 모든 제조공정은 아르곤(Ar) 가스 분위기에서 수행하였으며, 고체 분말을 여과하고, 증류수로 세척한 후, 340 K에서 24 h 건조하여 촉매를 얻었다[23].

### 2.5. 촉매의 특성분석

합성된 탄소지지체와 촉매의 미세 구조적 변화를 관찰하기 위해 X-선 회절분석법(XRD, X-ray diffraction spectroscopy, Rigaku Model D/Max)을 이용하였으며, 합성된 탄소지지체와 촉매의 비표면적과 세공구조 및 등온흡착곡선은 비표면적 측정장치(Surface area and Pore size analyzer, BERSORP, JAPAN, INC)를 이용하여 77 K에서 측정하였다. 합성된 탄소지지체와 촉매의 비표면적(S<sub>BET</sub>, Specific surface area)은 BET식을 이용하였으며, 총 기공부피(V<sub>t</sub>, Total pore volume)는 P/P<sub>0</sub> = 0.990에서 흡착된 질소의 양으로 구하였다. Pt-Ru의 담지량을 측정하기 위해 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS, Plasma-mass spectrometer, ELAN 6100)를 사용하여 정량 분석을 수행하였다.

표면처리 전후의 MCs 표면의 관능기의 변화를 관찰하기 위해 X-선 광전자 분광법(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy, ESCALAB MK-II)을 사용하였고, 합성된 DMFCs용 전극촉매의 입자크기 및 분포를 조사하기 위하여 투과전자현미경(TEM, Transmission electron microscope, JEM 2100F)을 이용하였다.

### 2.6. 순환전류전압곡선 측정

표면처리된 탄소지지체에 Pt-Ru가 담지된 촉매의 전기화학적 특성은 순환전류전압 곡선(CV, Cyclic voltammetry)을 통해 확인하였다. 전기화학 측정 장치로 Autolab with PGSTAT 30 (Eco Chemie B. V.; Netherlands)을 사용하였다. 작업전극에 carbon paste를 이용하여 일정량의 촉매를 부착시켜 사용하였고, 기준전극은 Ag/AgCl을 사용하였으며 상대전극은 Pt wire를 사용하였다. 측정 전해질은 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 1 M MeOH가 혼합된 수용액을 사용하였다. 전위 주사속도(Scan rate)는 20 mV/s로 고정하여 수행하였다.

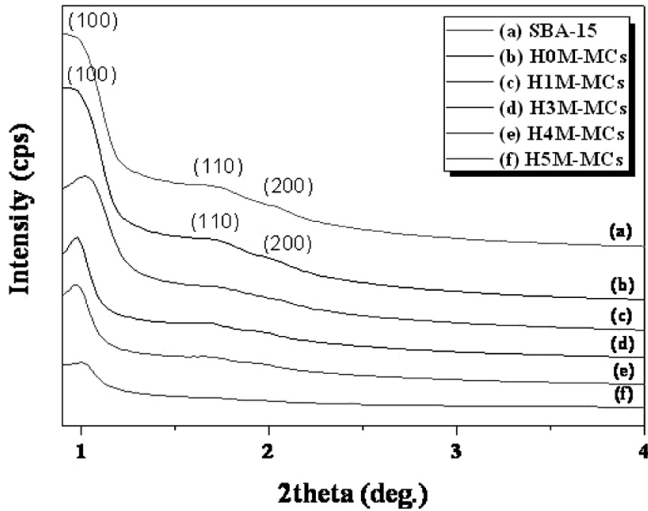


Figure 1. Small angle XRD curves of SBA-15 and carbon supports.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 인산으로 표면처리된 탄소지지체의 특성

Figure 1은 합성된 물질의 기공구조를 파악하기 위한 저각(small angle) XRD 결과이다. XRD 분석을 이용하면 하나 이상의 회절점들의 상관관계로 분자결정구조에 관한 정보를 얻고, 반경방향의 회절점의 분포로 입자 또는 결정의 크기를 계산하여 재료의 미세구조 정보를 해석할 수 있다[24]. SBA-15와 이를 주형으로 제조한 인산 미처리 시편인 H0M-MCs의 경우 (100), (110), 및 (200)의 특성 피크를 확인할 수 있었다. 피크 위치는  $1 : \sqrt{3} : 2$ 의 비율을 유지하였으며, 이는 2차원의 육각형 모양의 기공 배열 구조( $P6mm$ )라 판단된다. 이와 비교하여 인산으로 표면처리된 탄소지지체의 저각 XRD 결과는 인산의 농도가 증가 할수록 (100), (110), 및 (200)의 특성 피크의 세기가 감소하는 것을 확인하였으며, 특히 H5M-MCs의 경우 특정 피크가 완전히 사라지는 것을 확인하였다. 이것은 인산의 농도가 증가 할수록 탄소지지체의  $P6mm$  구조에 영향을 주어 내부 구조가 인산의 농도에 비례하여 변형된 것으로 판단된다[25].

Table 1은 질소 등온 흡-탈착 실험으로부터 BET법을 이용한 인산으로 표면처리된 탄소지지체의 비표면적, 중형기공과 전체기공의 부피, 그리고 기공의 크기를 나타낸 표이다. 평균기공의 크기는 다음 식 (1)을 이용하여 구하였다.

$$D(nm) = \frac{4v_t \times 1000}{S_{BET}} \quad (1)$$

Table 1에서 보는 바와 같이 인산 미처리 시편인 H0M-MCs와 비교하여 인산농도가 증가함에 따라 비표면적이 감소하고, 기공 크기가 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 특히 5 M의 인산으로 표면 처리한 H5M-MCs의 경우 급격하게 비표면적이 감소하였는데, 이는 일정 농도 이상의 인산 사용은 중형기공 탄소 구조에 심한 변형을 유발시키는 것으로 판단된다. 인산의 농도가 증가함에 따라 비표면적이 감소하고 기공의 반경이 감소하는 이유는 인산의 농도 증가에 따른 탄소지지체 표면의 물리화학적 성질이 변하는 정도와 새로운 표면 관능기의 개체수가 인산농도와 비례하여, 탄소지지체의 구조적 변형을 유발시키는 것으로 판단된다[26].

Table 1. Textural Properties of the Prepared Carbon Supports

Sample	$S_{BET}^a$ ( $m^2/g$ )	$V_{Total}^b$ ( $cm^3/g$ )	$V_{Meso}^c$ ( $cm^3/g$ )	$D_p^d$ (nm)
H0M-MCs	908	1.15	1.12	5.06
H1M-MCs	870	1.10	1.08	5.05
H3M-MCs	850	1.07	1.05	5.03
H4M-MCs	842	1.06	1.03	5.03
H5M-MCs	710	0.89	0.84	5.01

<sup>a</sup> $S_{BET}$ : Specific surface area calculated using BET equation at a relative pressure range of 0.2~0.35.

<sup>b</sup> $V_{Total}$ : Total pore volume is estimated at a relative pressure  $P/P_0 = 0.990$ .

<sup>c</sup> $V_{Meso}$ : Mesopore volume determined from the subtraction of micropore volume from total pore volume.

<sup>d</sup> $D_p$ : Average pore diameter.

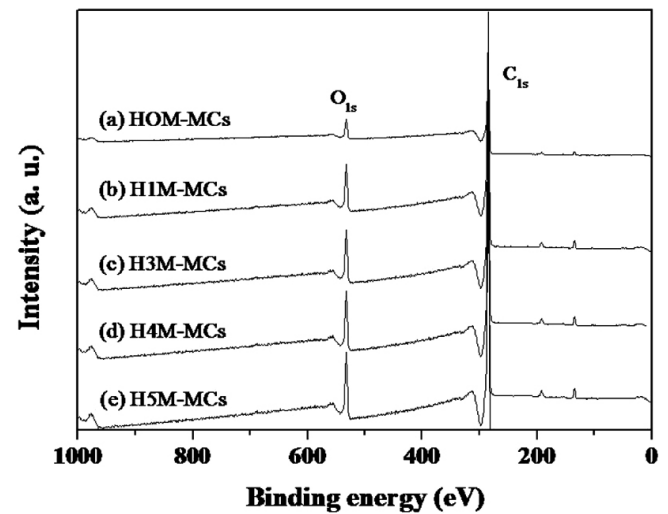


Figure 2. XPS survey scan spectra of the surface treated carbon supports : (a) H0M-MCs, (b) H1M-MCs, (c) H3M-MCs, (d) H4M-MCs, and (e) H5M-MCs.

탄소지지체 표면의 관능기의 변화를 알아보기 위해 XPS를 이용하여 분석한 인산 처리한 탄소지지체의 XPS survey scan spectra 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 확인할 수 있듯이 결합에너지 285 eV 부근에서 탄소( $C_{1s}$ ) 피크가 나타났으며 532 eV에서는 산소( $O_{1s}$ ) 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 인산 처리하지 않은 탄소지지체에 비해 인산으로 표면처리한 결과 산소피크의 세기가 증가하였으며, 이는 탄소지지체의 표면에 발달된 carboxylic, lactonic, carbonyl, hydroxide와 같은 관능기형성에 의한 것으로 판단되며, 표면에 발달된 산소관능기는 탄소지지체 표면의 산도를 변화시켜서 촉매의 친수성이나 이온의 흡착선평도를 변화시키게 되므로 금속촉매 담지 및 분산도나 반응활성에 영향을 미칠 것으로 판단된다[27].

Figure 3은 인산 처리에 따른 탄소지지체의 XPS  $C_{1s}$  core level spectra를 나타낸 것이다. Figure 3에 나타낸 바와 같이 탄소지지체의  $C_{1s}$  스펙트럼은 모두 4개의 특징적인 피크로 구분할 수 있으며, 인산 미처리 시편의 경우 1; C-C 결합에 의한 피크가 284.5 eV에서 주로 나타났고, 탄소지지체 자체가 함유하고 있는 산소관능기는 2; C-O (286 eV), 3; C=O (287.2 eV), 그리고 4; O=C-O-H (288.9 eV)의 형태로 탄소에 포함되어 있음을 알 수 있었다. 인산 처리에 따라 C-O 및 C=O, O=C-OH 등의 산소관능기가 크게 증가하였으며, 5;  $CO_3^{2-}$ 의 음이온 형태의 산소관능기가 새롭게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 또

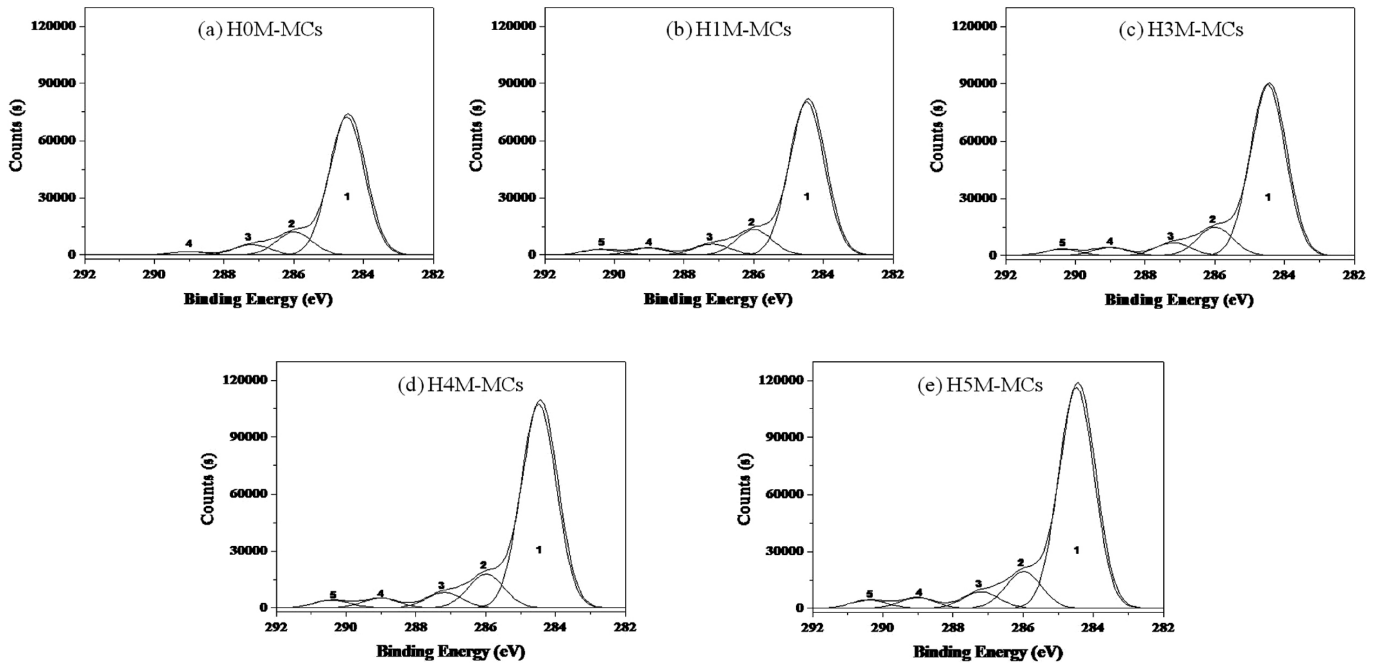


Figure 3. C<sub>1s</sub> XPS spectra of the surface treated carbon supports: (a) H0M-MCs, (b) H1M-MCs, (c) H3M-MCs, (d) H4M-MCs, and (e) H5M-MCs.

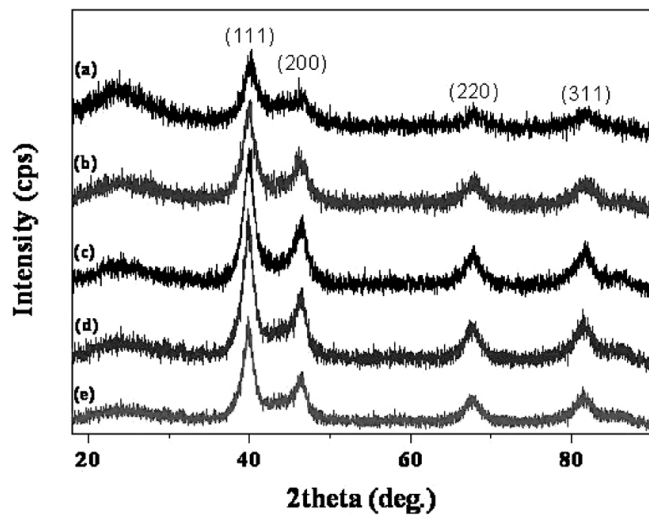


Figure 4. Wide angle XRD curves of Pt-Ru catalysts: (a) Pt-Ru/H0M-MCs, (b) Pt-Ru/H1M-MCs, (c) Pt-Ru/H3M-MCs, (d) Pt-Ru/H4M-MCs, and (e) Pt-Ru/H5M-MCs.

한, 인산의 농도가 증가함에 따라 산소관능기의 비율이 증가되었는데, 이는 산화에 의하여 탄소지지체 표면에 C-O-H와 C-O-O-H 관능기가 생성된 것으로 판단된다[28].

3.2. 백금-루테늄이 담지된 표면처리된 탄소지지체의 구조적 특성

Figure 4는 인산으로 표면처리된 탄소지지체에 Pt와 Ru를 담지시킨 촉매의 고각(wide angle) XRD 분석이다. Figure 4에서 보는 바와 같이 40, 46, 67, 및 82° 부근에서 Pt-Ru의 (111), (200), (220), 및 (311)면의 피크가 관찰되었다. Pt-Ru/H0M-MCs 촉매의 (220)과 (311)의 피크 세기는 Pt-Ru/H1M-MCs, Pt-Ru/H3M-MCs, Pt-Ru/H4M-MCs, 그리고 Pt-Ru/H5M-MCs 촉매 보다는 상대적으로 낮은 것을 확인할 수 있

Table 2. Textural Properties of the Pt-Ru Catalysts

Sample	S <sub>BET</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Total</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>Meso</sub> <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> <sup>d</sup> (nm)	Crystalline size (nm) <sup>e</sup>
Pt-Ru/H0M-MCs	893	1.13	1.11	5.06	3.9 ± 0.2
Pt-Ru/H1M-MCs	858	1.08	1.07	5.04	3.8 ± 0.1
Pt-Ru/H3M-MCs	841	1.06	1.04	5.04	3.7 ± 0.2
Pt-Ru/H4M-MCs	829	1.04	1.03	5.02	3.6 ± 0.1
Pt-Ru/H5M-MCs	695	0.87	0.84	5.01	3.6 ± 0.2

<sup>a</sup>S<sub>BET</sub> : Specific surface area calculated using BET equation at a relative pressure range of 0.2~0.35.

<sup>b</sup>V<sub>Total</sub> : Total pore volume is estimated at a relative pressure P/P<sub>0</sub> = 0.990.

<sup>c</sup>V<sub>Meso</sub> : Mesopore volume determined from the subtraction of micropore volume from total pore volume.

<sup>d</sup>D<sub>p</sub> : Average pore diameter.

<sup>e</sup>Measured from XRD results.

었다. Pt-Ru의 결정 크기는 2θ = 67° 부근에서 나타나는 (220)에 대해 다음과 같은 Scherrer식에 적용하여 평균입자의 크기를 계산할 수 있다 [29].

$$L_c = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \tag{2}$$

여기서, L<sub>c</sub>는 Pt-Ru 입자의 결정성 크기이며, K는 Scherrer constant로 일반적으로 0.89의 값을 사용한다. λ는 X선의 파장(Cu Kα, 0.154 nm)이며, B와 θ는 해당 회절 피크에 대한 반가폭(full width at half maximum)과 Bragg 각을 각각 나타낸다. Scherrer 식 (2)을 사용한 계산한 결과는 Table 2에 나타내었다.

Table 2는 각각 다른 농도의 인산으로 표면처리된 탄소지지체에 Pt과 Ru를 담지시킨 촉매의 질소 흡-탈착 실험을 통해 얻은 결과를 나타낸 것이다. Pt-Ru가 담지되지 않은 탄소지지체에 비해 비표면적과 기공 부피는 줄었지만 단위기공 부피로 계산하였을 경우 여전히 높은

**Table 3. Loading Contents and Mean Size of Pt-Ru Catalysts**

Sample	Pt (wt%) <sup>a</sup>	Ru (wt%) <sup>a</sup>	Loading contents (%) <sup>a</sup>	Crystalline size (nm) <sup>b</sup>
Pt-Ru/H0M-MCs	6.5	5.8	61.5	3.8 ± 0.1
Pt-Ru/H1M-MCs	7.1	5.9	65.0	3.8 ± 0.2
Pt-Ru/H3M-MCs	8.0	6.3	71.5	3.7 ± 0.2
Pt-Ru/H4M-MCs	8.3	6.5	74.0	3.6 ± 0.1
Pt-Ru/H5M-MCs	7.8	6.1	68.1	3.7 ± 0.2

<sup>a</sup>Measured from ICP-MS results.<sup>b</sup>Measured from TEM results.

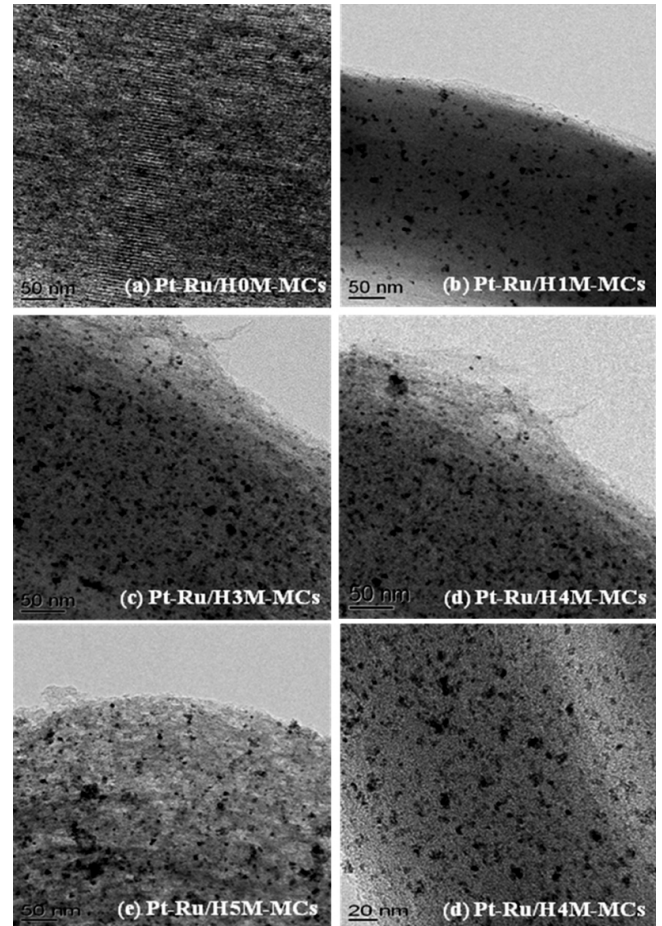
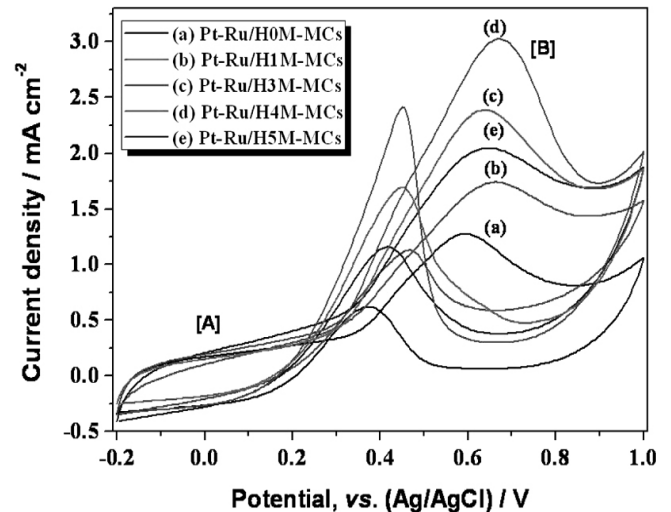
비표면적과 넓은 기공부피를 유지하고 있었다. 또한, 금속 담지 후 기공 크기가 담지 전과 비슷한 크기로 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 금속입자가 탄소지지체에 담지되었을 때 일정한 크기로 고분산되었으며, 금속입자에 의해 기공 입구가 막히는 현상이 적기 때문으로 판단된다. 특히, 인산을 미처리한 H0M-MCs를 탄소지지체로 사용한 Pt-Ru/H0M-MCs 촉매의 경우 금속이 담지된 촉매 중 가장 높은 비표면적을 나타내었으며, 기공 크기는 다소 감소하였지만, 금속이 담지되지 않은 지지체인 H0M-MCs와 비슷한 크기의 기공이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

표면처리된 탄소지지체를 이용한 DMFCs 촉매의 Pt과 Ru의 담지량을 확인하기 위해 ICP-MS를 이용하여 정량 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다. 또한, ICP-MS를 이용해 표면처리된 탄소지지체에 담지된 실제 금속의 수율을 loading level로 나타내었다. Loading level은 실제 탄소지지체에 담지된 금속의 양의 이론적으로 탄소지지체에 담지된 금속의 양에 대한 비율을 의미한다. 금속 담지량을 비교해 보면, Pt-Ru/H4M-MCs 촉매가 가장 높은 담지율 및 loading level을 보였다. 이것은 Figures 2와 3에 나타난 것과 같이 탄소지지체인 H4M-MCs의 표면에 인산 표면처리로 인한 새로운 산소관능기가 도입되어, Pt-Ru 담지율에 영향을 미친 것으로 판단되고, 4 M의 인산으로 표면처리한 H4M-MCs 탄소지지체가 인산 표면처리에 있어서, 최대의 표면처리 효과를 얻을 수 있다는 것을 확인할 수 있었다[30].

Pt-Ru가 담지된 촉매의 금속입자가 분산된 정도를 확인하기 위하여 TEM을 이용하여 관찰하였다. Figure 5는 Pt와 Ru이 담지된 촉매의 TEM 사진이다. Pt-Ru/H0M-MCs 촉매의 경우 금속입자의 크기가 매우 불균일했으며, 금속입자의 낮은 분산성을 확인할 수 있었다. 반면 Pt-Ru/H4M-MCs 촉매의 경우 다른 표면처리된 탄소지지체를 이용한 촉매보다 균일한 크기로 고분산된 것을 확인할 수 있었다. 이는 탄소지지체인 H4M-MCs의 표면에 인산처리로 인한 새로운 산소관능기가 도입되어 Pt-Ru 담지율에 영향이 미친 것으로 판단된다. 또한, TEM 사진을 이용하여 평균금속입자의 크기를 측정하여 Table 3에 나타내었다.

### 3.3. 촉매 전극의 전기화학적 특성

연료전지에서는 금속입자의 분산도와 실제 반응에 참여하는 금속입자의 표면적을 전해질 수용액 상에서 전기화학적 방법으로 측정할 수 있다고 알려져 있고, 촉매의 활성점(active site)의 수에 의해 결정되는 금속입자의 분산도는 담지 촉매의 성능을 평가하는데 직접적인 관계가 있다. Figure 6은 인산 처리를 0, 1, 3, 4, 및 5 M 처리한 MCs 촉매의 1 M CH<sub>3</sub>OH와 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>이 혼합된 수용액 상에서 Pt-Ru 촉매의 활성을 순환전류전압 곡선으로 나타낸 것이다. Figure 6에서 보는 바와 같이, 약 0.40 V 근처에서 메탄올 산화반응이 일어나

**Figure 5. TEM images of Pt-Ru catalysts.****Figure 6. Cyclic voltammety of Pt-Ru catalysts in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M CH<sub>3</sub>OH with 20 mV/s scan rate.**

며, 0, 1, 3, 및 4 M로 인산의 농도가 증가함에 따라 메탄올 산화 피크가 크고 명확하게 나타났다. 또한, CO의 피독성에 의해 발생한 피크 A의 크기와 메탄올 산화가 일어난 피크 B의 크기는 인산의 농도가 0에서 1, 3, 및 4 M로 증가할수록 A의 면적이 줄어들고 B의 면적이

증가한 것을 알 수 있는데, 이것은 인산의 농도가 4 M까지 증가할수록 CO의 피독성이 감소하는 것으로 판단된다. 그러나 인산의 농도가 5 M이 되면 전기화학적 활성이 4 M의 인산으로 처리한 Pt-Ru/H4M-MCs 보다 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 5 M의 인산 농도로 처리된 탄소지지체가 3과 4 M의 인산으로 표면처리된 탄소지지체와 비교하여, Figure 1과 Table 1의 결과에 나타난 것과 같이 중형기공 탄소의 구조에 심한 변형 및 급격한 비표면적의 감소로 인한 구조적 결함이 나타나기 때문으로 판단된다.

또한, 최대 전류밀도 값들의 차이를 확인할 수 있었는데, Pt-Ru/H4M-MCs 촉매의 다른 탄소지지체를 담체로 사용한 촉매 보다 높은 전류밀도 값을 보였으며, 이는 인산처리에 의해 탄소지지체에 새로운 산소관능기가 도입되어, Pt-Ru 담지량 및 분산에 영향을 미쳐 촉매의 전기화학적 활성을 크게 변화시키는 것으로 판단된다[31].

#### 4. 결 론

본 연구에서는 인산의 농도를 변화시키면서, 표면처리를 수행한 중형기공 탄소(MCs)의 표면 특성이 Pt-Ru 나노입자 결정성크기 및 담지량에 미치는 영향을 살펴보았으며, 궁극적으로는 메탄올 연료전지의 촉매로서의 응용가능성을 조사하기 위해 전기화학적 특성을 조사하였다. 그 결과, 인산 처리를 통해서 중형기공 탄소에 새로운 산소관능기를 도입하고, 표면 특성을 변화시킬 수 있었으며, 수용액상에서 촉매를 제조하므로 새로운 산소관능기로 인하여, 친수성이 증가된 탄소지지체 표면에 Pt-Ru의 담지량 및 분산도가 높아졌다. 또한, 4 M의 인산으로 표면처리한 H4M-MCs를 탄소지지체로 사용하는 Pt-Ru/H4M-MCs 촉매의 전기화학적 특성이 가장 우수한 것을 확인할 수 있었으며, Figure 6의 순환전류전압곡선 결과에서 알 수 있듯이 인산으로 미처리된 Pt-Ru/H0M-MCs 촉매보다 Pt-Ru/H4M-MCs 촉매가 2배 이상의 우수한 전기 화학적 특성이 나타났다. 그러나 Pt-Ru/H5M-MCs 촉매는 Pt-Ru/H3M-MCs와 Pt-Ru/H4M-MCs 촉매보다 낮은 전기화학적 특성이 나타났으며, 이는 H5M-MCs 탄소지지체의 과도한 표면처리가 중형기공 탄소 내부의 심각한 구조 변화를 초래하여, 촉매의 성능에 부정적인 영향을 미치기 때문으로 판단된다.

결과적으로, 중형기공 탄소에 인산을 이용하여 표면처리한 탄소지지체에 Pt와 Ru가 담지된 촉매의 전기화학적 활성이 가장 크게 나타난 최적의 인산 농도는 4 M이며, 그 이상의 인산의 농도로 표면처리시킬 경우, Figure 1과 Table 1의 결과에 나타난 것과 같이 중형기공 탄소의 기공 구조의 심한 변형 및 구조적 결함으로 인하여 Pt-Ru 촉매의 전기화학적 특성이 오히려 감소하는 것으로 판단된다.

#### 감 사

본 연구는 교육과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. L. Carrette, K. A. Friedrich, and U. Stimming, *Fuel Cells*, **1**, 5 (2001).
2. R. F. Horng, *Energy Convers. Manag.*, **46**, 1193 (2005).
3. R. Sellin, C. Grolleau, S. A. Clacens, S. Pronier, J. Clacens, C. Coutanceau, and J. Léger, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 21735 (2009).
4. M. Boaro, V. Modafferi, A. Pappacena, J. Llorca, V. Baglio, F. Frusteri, P. Frontera, A. Trovarelli, and P. L. Antonucci, *J. Power Sources*, **195**, 649 (2010).
5. D. S. Kim, I. C. Park, H. I. Cho, D. H. Kim, G. Y. Moon, and J. W. Rh, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2**, 265 (2009).
6. S. Kim, M. H. Cho, J. R. Lee, H. J. Ryu, and S. J. Park, *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**, 756 (2005).
7. C. H. Lee, C. H. Park, and Y. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, **313**, 199 (2008).
8. J. K. Shin, S. M. Jung, S. H. Baeck, and Y. S. Tak, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 435 (2010).
9. S. Kim and S. J. Park, *Electrochim. Acta*, **52**, 3013 (2007).
10. T. Kawaguchi, W. Sugiimoto, Y. Murakami, and Y. Takasu, *J. Catalysis*, **229**, 176 (2005).
11. S. M. Jung, J. K. Shin, K. S. Kim, S. H. Baeck, and Y. S. Tak, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 537 (2010).
12. K. D. Nam, T. J. Kim, S. K. Kim, B. R. Lee, D. H. Peck, S. K. Ryu, and D. H. Jung, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**, 223 (2006).
13. J. B. Xu, T. S. Zhao, and Z. X. Liang, *J. Power Sources*, **185**, 857 (2008).
14. S. J. Park, H. J. Jung, and C. H. Na, *Polymer (Korea)*, **27**, 46 (2003).
15. C. W. Lin, R. Thangamuthu, and C. J. Yang, *J. Membr. Sci.*, **253**, 23 (2005).
16. R. K. Rao and D. C. Trivedi, *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 613 (2005).
17. H. Qiao, M. Kunimatsu, and T. Okada, *J. Power Sources*, **139**, 30 (2005).
18. C. A. Fryszy and D. D. L. Chung, *Carbon*, **35**, 1111 (1997).
19. S. J. Park and J. B. Donnet, *J. Colloid Interface Sci.*, **206**, 29 (1998).
20. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chemlka, and G. D. Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998).
21. R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, and M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, **13**, 677 (2001).
22. S. J. Park and M. H. Kim, *J. Mater. Sci.*, **35**, 1 (2002).
23. W. Li, C. Liang, J. Qiu, J. Zhou, W. Han, Z. Wei, G. Sun, and Q. Xin, *Carbon*, **40**, 791 (2002).
24. K. Chan, J. Ding, J. Ren, S. Cheng, and K. Y. Tsang, *J. Mater. Chem.*, **14**, 505 (2004).
25. A. Taguchi and F. Schüth, *Microp. and Mesop. Mater.*, **77**, 1 (2005).
26. S. Kim, J. R. Lee, and S. J. Park, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 118 (2008).
27. S. J. Park, J. S. Oh, and D. H. Suh, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 586 (2003).
28. Y. H. Kim and S. J. Park, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 183 (2010).
29. C. K. Dyer, *J. Power Sources*, **106**, 31 (2002).
30. M. Ciureanu, D. Mikhailenko, and S. Kaliaguine, *Catal. Today*, **82**, 195 (2003).
31. M. Sereych, D. Hulicova-Jurcakova, G. Q. Lu, and T. J. Bandosz, *Carbon*, **46**, 1475 (2008).