

직접 메탄올 연료전지 성능에 미치는 담지체의 영향 The Effect of supporting Materials on the Performance of Direct Methanol Fuel Cells

최종호, 박경원, 권부길, 성영은
광주과학기술원 신소재공학과

1. Introduction

직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)는 개질장치 없이 연료전극에 메탄올을 직접 흘려 산화시킴으로 전기를 발생시키는 간단하면서도 이 상적인 연료전지 시스템이다. DMFC 단위전지는 연료전극, 공기전극, 전해질 층으로 구성된다. 연료전극에서는 연료인 메탄올이 산화되어 수소이온과 이산화탄소를, 공기전극에서는 공기중의 산소가 환원되어 물을 생성하며, 전체 6개의 전자 발생을 통해 전기를 생산한다. DMFC는 상온 또는 비교적 낮은 온도에서 동작되어지므로 상대적으로 전기화학적 활성을 위한 전극 촉매의 영향이 전체 성능에 큰 비중을 차지하고 있다.[1-2] 일반적으로 촉매의 loading양을 줄이기 위해 공기전극과 연료전극에 사용되는 촉매를 카본에 담지하여 사용하고 있다.[3] 본 연구에서는 연료전극에서 메탄올 산화반응이 우수한 백금과 루테튬 합금촉매를 각기 다른 비표면적을 갖는 카본에 담지하였다. 합성된 촉매는 XRD와 TEM을 이용하여 합금의 형성과 입자의 크기 및 분포를 확인하였으며, Cyclic Voltammetry와 Chronoamperometry로 전기화학적 분석을 수행하였고, MEA를 제조하여 단위전지 성능평가를 수행하였다.

2. Experimental

촉매 제조를 위해 H_2PtCl_6 , $RuCl_3$ 의 금속 염을 1:1(atomic ratio)로 측정하여 Millipore water($18 M\Omega \cdot cm$)에 충분히 녹인 후 담지체를 첨가했다. 충분히 교반시킨 후 농축된 $NaBH_4$ 로 환원시키면 침전물이 형성되는데 이 침전물을 증류수로 여러번 세척한 뒤 동결건조법을 통해 각기 다른 물질에 담지된 전극촉매를 제조하였다. 제조된 촉매의 합금 구조 및 입자 크기를 XRD로 분석하였고, 촉매의 분산 정도를 TEM으로 확인하였다. 또한 사용된 담지체들의 비표면적을 Porosimeter를 측정하였다. 촉매의 전기화학적 특성 분석을 위해 이소프로필알콜(IPA)과 Nafion을 일정비로 혼합한

후, 직접 제작한 탄소 전극 위에 brushing법에 의해 증착하였고 70°C에서 건조시켰다. 각 촉매의 전극 특성은 0.5M H₂SO₄와 2M CH₃OH 혼합용액 중에서 Cyclic voltammetry와 Chronoamperometry로 half-cell test를 실시하였다. 기준전극(RE)은 Ag/AgCl, 상대전극(CE)은 Pt, 작업전극(WE)은 전기촉매 물질이 입혀진 탄소전극을 사용하였다. Ag/AgCl (sat. KCl) reference값은 수소기준(RHE) 전위값으로 환산하였다. 모든 전기화학 실험은 순수 질소 기체로 용액 중의 산소를 잘 제거한 후 Eco Chemie의 Autolab을 이용하여 측정하였다. 또한 이들 촉매를 연료극 전극재료로 한 MEA를 직접 제작하여 단위전지 실험을 수행하였다. 이 때 연료 극에는 2M 메탄올을, 공기 극에는 dry O₂를 각각 일정한 유량으로 흘려주었고, DC loader를 이용하여 단위전지의 분극곡선을 얻었다.

3. Results and Discussion

표 1은 Porosimeter로부터 얻은 담지체의 비표면적과 합성된 촉매의 입자 크기를 비교한 것이며, 촉매의 크기는 XRD 결과를 Debye-Scherrer equation을 이용하여 계산한 것이다. 표면적이 가장 넓은 Vulcan XC-72R에 담지된 촉매들의 크기가 가장 작게 나타났는데, 이를 통해 담지체의 비표면적이 넓을수록 합성된 촉매의 입자가 작음을 알 수 있었다. 이는 넓은 비표면적으로 인해 촉매들의 뭉침을 방지하여 효율적인 분산이 이루어진 것을 의미한다. 촉매 입자의 크기가 작을수록 반응에 참여할 수 있는 촉매의 표면적이 넓어지기 때문에 메탄올의 산화 반응 특성 또한 우수하게 나타날 것이다.

합성된 합금 촉매의 전기화학적 활성을 비교하기 위해서, 메탄올 산화 반응에 대한 onset potential을 비교한 것이 표 2에 나타나 있다. Vulcan XC-72R과 Acetylene black에 담지된 촉매의 onset potential은 큰 차이를 보이지 않았지만, 그림 1의 chronoamperometry 결과로부터 Vulcan XC-72R에 담지된 촉매의 우수성이 입증되었다. 이것은 시간에 따른 전류의 변화값을 도시한 것인데, 다른 담지체를 사용했을 때 보다 Vulcan XC-72R를 사용했을 때 시간에 대한 안정한 전류값을 보여준다.

이러한 half-cell test 결과를 바탕으로 하여 단위전지 성능을 측정한 결과를 그림 2에 나타내었다. 작동 온도는 30°C이며 연료극에는 2M의 메탄올과 공기극에서는 Dry O₂를 각각 일정 유량 흘려 주었다. 작동전압이 0.3V 일 때, Vulcan XC-72R, Acetylene black, Graphite의 순으로 각각 225, 140,

60 mA/cm²의 전류밀도를 얻을 수 있었으며, 최대 출력밀도는 각각 68, 43, 18 mW/cm²로 나타났다. 단위 전지 성능 역시 half-cell test 결과로부터 예상했던 것처럼 Vulcan XC-72R에 담지된 촉매의 성능이 가장 우수한 것으로 입증되었으며, Acetylene black, Graphite의 순으로 성능이 저하되었다.

4. Conclusions

DMFC의 연료극 촉매로 사용되는 PtRu는 사용되는 담지체의 종류에 따라 상온(30°C)에서의 전지성능은 큰 변화를 보였다. 즉, 담지체의 표면적이 넓을수록 합성된 촉매입자의 크기는 작으며 촉매의 활성 또한 증가하였다. 표면적이 가장 넓은 Vulcan-XC72R을 담지체로 사용하였을 때, 전지의 성능은 가장 우수하게 나타났으며, 표면적이 상대적으로 작은 Acetylene black과 Graphite의 경우 성능은 크게 감소하였다.

5. References

- [1] P. N. Ross, In *Electrocatalysis*; J. Lipkowski, P. N. Ross, Eds. Wiley-VCH: New York, Chapter 2 (1998).
- [2] A. Wieckowski, Ed. In *Interfacial Electrochemistry*, Marcel-Dekker, New York, Ch. 44-51 (1999).
- [3] M. Watanabe, M. Uchida and A. Motoo, *J. Electroanal. Chem*, 229 (1987), 395.

표 1. 담지체의 비표면적과 합성된 촉매의 입자크기

| 담지체 | Surface area [mg/cm ²] | Particle size [nm] |
|-----------------|------------------------------------|--------------------|
| Vulcan XC-72R | 229.3 | 2.77 |
| Acetylene black | 127.9 | 3.19 |
| Graphite | 15.4 | 3.40 |

표 2. 메탄올 산화반응에 대한 on-set potential 비교

| 담지체 | On-set potential |
|-----------------|------------------|
| Vulcan XC-72R | 0.272 |
| Acetylene black | 0.263 |
| Graphite | 0.326 |

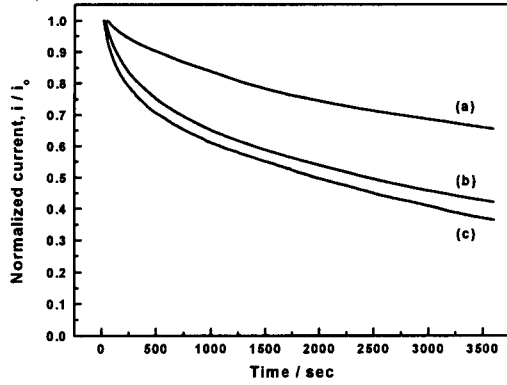


그림 1. 일정한 메탄올 산화 전위 하에서의 시간에 따른 전류의 변화
 (a) Vulcan XC-72R, (b) Graphite, (c) Acetylene Black

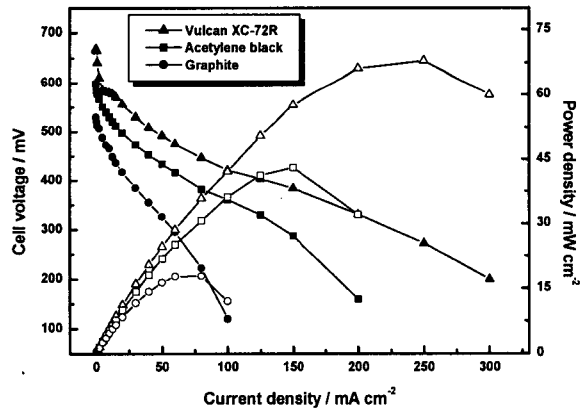


그림 2. 다양한 담지체에 따른 직접 메탄올 단위전지 성능 비교
 Anode : PtRu/C, 5mg/cm², 2M 메탄올-1cc/min
 Cathode : Pt 5mg/cm², Dry O₂-500cc/min
 작동온도 : 30°C