

직접 메탄올 연료전지에서 담지체로서의 GNF 응용
 Application of Graphite Nano-fiber as a supporting material in the
 DMFC

박인수, 박경원, 최종호, 김영민, 정두환*, 성영은
 광주과학기술원 신소재공학과, *한국에너지기술연구원 신연료전지팀

Abstract

The electrooxidation of methanol was studied using carbon-supported PtRu(1:1) alloy nanoparticles in sulfuric acid solution for application to a direct methanol fuel cell. The GNF-supported catalyst showed excellent catalytic activities compared to those of Vulcan XC-72. The structure and electrocatalytic activity of carbon-supported electrocatalyst were investigated using X-ray diffraction (XRD), Transmission electron microscopy (TEM), cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The CV and CA confirmed the advantage of GNF as the supporting material. This can be explained by assuming that the enhanced activities of GNF-supported catalyst for methanol electrooxidation were caused by the unique properties of GNF.

1. Introduction

직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC)는 anode에 메탄올을 직접 흘려 산화시킴으로 전기를 발생시키는 간단하면서도 이상적인 연료전지 시스템으로 저온에서 작동되므로 연료극 재료는 백금 계가 주류를 이루고 있다[1-2]. 하지만 저온에서의 촉매의 낮은 활성과 메탄올이 전해질을 통해 이동하는 등 문제점 또한 가지고 있다. 저온에서 촉매의 낮은 활성과 고가의 백금 계 촉매의 사용량 감소를 해결하기 위해서 담지체를 이용한 촉매체 조가 이루어진다. 담지체로서 여러 가지 물질이 거론되고 있지만 열적 화학적 안정성, 촉매와의 상호 작용, 넓은 비표면적, 기계적 강도 등 담지체의 조건 때문에 그 중에서 카본 물질이 널리 이용되어지고 있다.

지금까지 기공의 양이 적고 적당한 비표면적과 비정질 구조를 가지는 Vulcan XC-72가 최고의 조건을 갖춘 카본 담지체로 이용되어지고 있지만 비정질 카본은 기계적 강도가 낮아 고정층 반응기에서 담체의 구조가 부서지게 되면, 막힘 현상(plugging)이 발생하거나 압력 손실이 증가될 수 있다.[3] 전기적 성질과 기계적 성질이 우수한 결정성이 큰 GNF와 같은 활성 카본의 담지체로서의 응용에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 즉 카본의 구조적 성질이 담지된 촉매의 활성에 어떻게 영향을 미치는가에 대한 것이다. 따라서 본 연구에서는 Graphite Nano-Fiber의 독특한 구조적 성질이 나노 입자의 촉매 형성과 활성에 어떠한

영향을 미치는가를 여러 가지 분석을 통하여 이해 할 수 있었다.

2. Experimental

적당량의 금속염($H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$, $RuCl_3 \cdot xH_2O$)과 카본[Vulcan XC-72, GNF(Iljinanotech)]을 함께 Millipore water ($18 M\Omega \cdot cm$)에 분산시킨 후 $NaBH_4$ 에 의한 환원법에 의해 침전시켰다. 생성물은 여러 번 증류수로 씻고 동결 건조법에 의해 PtRu 합금촉매가 60wt%인 분말로 된 전기촉매를 얻었다. 입자 합금 구조는 XRD 및 TEM을 통해 분석하였다. 각 촉매 전극 특성은 0.5M 황산과 2M 메탄올 용액 중에서 cyclic voltammetry와 chronoamperometry로 half cell 실험을 수행하였다. 기준전극(RE)은 Ag/AgCl, 상대전극(CE)은 Pt, 작업전극(WE)은 전기촉매 물질이 입혀진 탄소전극을 사용하였다. 모든 전기화학 실험은 순수 질소 기체로 용액 중의 산소를 잘 제거한 후 진행되었다. 전기화학 측정은 Eco Chemie의 Autolab를 이용하였다.

3. Results and Discussion

표 1은 합성된 합금 촉매의 XRD 피크를 Scherrer 분석을 통하여 구해진 입자 크기를 나타낸다. 3.5nm 정도의 입자 크기는 그림 1의 TEM 분석과 상당히 일치한다. 그림 1에서 (a)는 비정질의 Vulcan XC-72의 이미지이고 (b)는 결정성이 있는 GNF의 이미지를 보여준다. 그림 2는 CV를 통한 촉매의 활성을 비교한 것으로 (a)의 경우 일정한 전위에서 사용된 촉매의 단위 무게당 전류값을 비교해서 촉매의 경제적인 활성을 나타낸다. (b)의 경우 반응 면적당 전류를 비교해서 촉매의 진성 활성을 나타내는데 이 두가지의 경우에서 비정질 카본의 경우보다 결정성의 카본을 이용한 촉매가 같은 전위하에서 높은 전류값을 나타낸다. 그림 3은 CA 분석 결과로 0.3V에서 초기 전류의 감소를 비교하여 촉매 활성의 안정성을 나타낸다. 이러한 촉매의 활성 안정성 분석에서도 GNF를 이용한 촉매가 우수한 성능을 나타낸다.

4. Conclusion

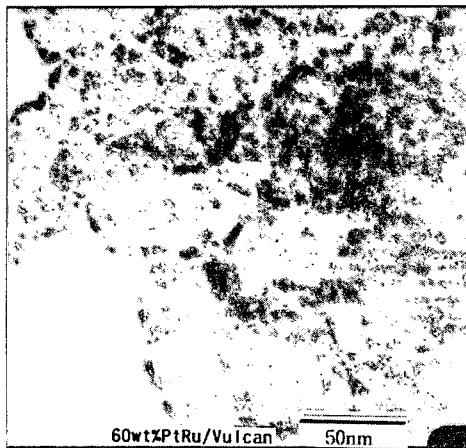
본 연구를 통하여 GNF에 담지된 촉매가 Vulcan에 담지된 촉매에 비하여 메탄올 산화 반응이 향상됨을 다양하게 분석하였다. 또한 이를 실제 전지의 전극 소재로 사용하여 성능을 비교 평가하였으며 그 응용 가능성을 확인하였다.

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] A. S. Arico, S. Srinivasan, V. Antonucci; DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development, *FUEL CELLS 2001, 1, No 2*

표1. XRD에 의한 촉매입자 크기

Sample	60 wt%PtRu/Vulcan	60 wt%PtRu/GNF
Particle size (nm)	3.46	3.50



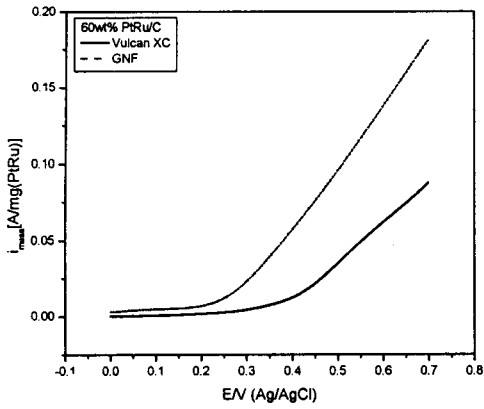
(a)



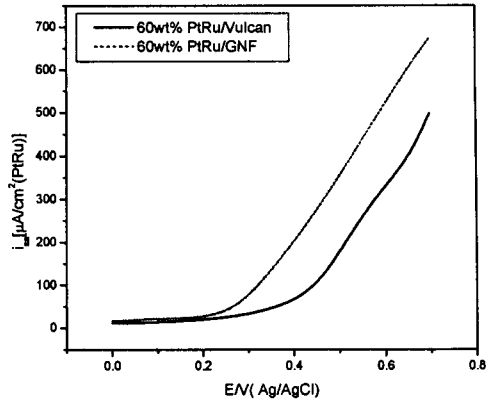
(b)

그림 1. TEM에 의한 구조분석

(a) 60wt% PtRu /Vulcan XC-72 (b) 60wt% PtRu /GNF



(a)



(b)

그림 2. CV에 의한 촉매의 활성 분석

(a) Mass-specific current density (b) surface-specific current density

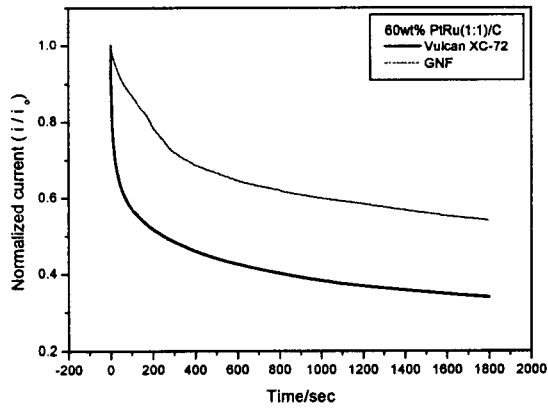


그림 3. CA에 의한 촉매 활성의 stability 분석