

탄소나노튜브를 이용한 직접메탄올 연료전지의 촉매의  
합성에 대한 연구  
Studies on the synthesis of the Direct Methanol Fuel Cell Catalysts  
Using Carbon Nano Tube

한국일, 김하석  
서울대학교 대학원 화학부

### 1. 서론

직접메탄올 연료전지의 촉매로써 지금까지 개발되어왔던 것은 활성탄소를 담지체로 사용한 것이다. 활성탄소의 종류를 바꿔가며 담지를 시도한 연구들과 활성탄소 이외에 다공성 탄소를 이용하거나, 탄소 나노튜브를 이용한 연구들도 현재 활발히 진행중이다. 탄소 나노튜브는 독특한 기계적 성질과 전기적 성질을 가지고 있는 물질이다. 이러한 성질 때문에 탄소 나노튜브는 수소나 다른 기체들의 저장이나 전자담침으로의 응용이 연구되어 왔다. 이것 이외에도 리튬이온 배터리의 음극이나, 축전지, 화학적 필터로의 응용도 연구 되고 있다. 이같은 연구를 수행하기 위해서는 잘 정돈된 탄소 나노튜브를 얻어내야 한다. 탄소 나노튜브를 얻어내기 위해서 일반적으로 membrane-based 합성<sup>1)</sup>을 많이 사용하는데, 첫째로 track-etch polymeric membrane을 이용한 방법이 있는데, 이 방법은 상업적으로 널리 판매되고 있는 장점이 있으나 porosity가 낮고, 표면의 pore가 random하다는 단점을 지니고 있다. 둘째로 porous alumina<sup>2)</sup>를 이용한 방법이 있다. 이 방법은 porosity가 높고, pore의 구조가 육각형의 정돈된 모양을 가지고 있는 장점이 있는 반면에 pore의 지름이 제한적이라는 단점을 지니고 있다. 이같은 membrane 위에 탄소를 제공할 수 있는 기체를 고온으로 일정 시간 흘려주면 탄소 나노 튜브가 얻어진다. 이렇게 얻어진 튜브는 탄소뿐만 아니라, membrane을 포함하고 있기 때문에 이것의 제거가 필요하다. membrane을 제거하기 위해서 NaOH 수용액에 담귀놓거나 HF를 사용한다. 탄소 나노튜브를 담지체로 사용해서 직접메탄올 연료전지의 촉매로서 사용하기 위해서는 금속 입자들을 담지시켜야 하는데, 기존의 활성탄소를 이용해서 촉매를 만드는 방법과는 차별이 되어야 한다. 합성한 탄소 나노튜브 자체는 결정성이 좋은 경우 표면에 금속 입자들을 담지시키기가 어렵다. 보통 탄소 나노튜브의 합성 온도가 높을 수록 결정성이 좋아진다. 그렇기 때문에 튜브의 표면에 작용기를 붙여야 한다. 이같은 전처리 과정을 거친 탄소 나노튜브를 담지체로 사용해서 직접 메탄올 연료전지의 촉매인 백금, 루테튬, 백금/루테튬 합금을 만들고 기본적인 물성 연구를 수행하였다.

### 2. 실험방법

상업적으로 판매되는 탄소 나노튜브를 구입해서 사용하였다. 비결정성 탄소를 제거하기 위해서 질산에 넣고 reflux를 시킨다. 그 후 ethylene glycol을 사용해서 K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>를 환원시킨다. 합금을 얻기 위해서는 RuCl<sub>3</sub>를 함께 넣어서 잘 교반을 시킨 후에 환원제를 이용해서 환원을 한다. 이밖에도 질산처리를 해서 표면의 탄소원자를 carboxylation 시킨 탄소 나노튜브

를 수용액에서 교반시키면서  $\text{NaBH}_4$ 를 이용해서 백금 이온이나, 루테튬 이온을 환원시키는 방법도 사용하였다. cyclic voltammogram (CV)는 BAS 100A를 사용하여 실험하였다. CV 실험을 수행하기 위해서 앞에서 합성한 촉매와 PTFE를 iso-propyl alcohol에 분산 시켜서 paste를 만든 후 이것을 흑연전극에 doping시킨다. 바탕용액은 1 M 혹은 0.5 M의 황산 용액을 사용하였고, 메탄을 산화 실험 수행 시 2 M의 메탄올을 1 M의 황산에 섞어서 사용하였다. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM)을 이용해서 촉매를 관찰하기 위해서 시료를 준비한다. 시료 준비 순서는 다음과 같다. 합성한 촉매를 에탄올에 충분히 분산을 시키고, 탄소로 코팅된 grid 위에 적하시킨다. 이렇게 만든 grid를 vacuum oven에 하루 건조시킨 후 실험을 수행한다. 포항공대 가속기 연구소에서 각각 4B1, 7C1 beam line을 이용해서 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 와 x-ray absorption near-edge structure (XANES) 실험을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

CV실험을 수행한 결과 촉매가 담지 되지 않는 탄소 나노튜브 자체에서도 고유한 peak<sup>3)</sup>을 얻을 수 있었고, 촉매가 담지된 경우, 그렇지 않은 것보다 메탄을 산화 능력이 월등히 높다는 것을 확인하였다. 하지만, 황산 용액에서 실험을 수행할 경우, 촉매 입자의 존재에 상관 없이 동일한 CV 곡선을 얻을 수 있었다.

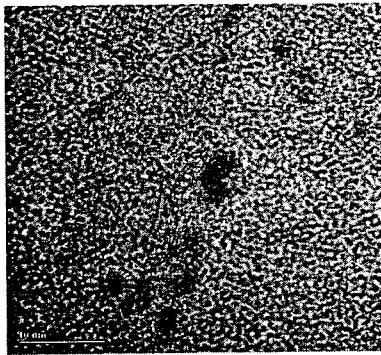


fig. 1



fig. 2

HRTEM을 이용해서 얻은 image는 다음과 같다. fig. 1은 확대한 사진이고, fig. 2는 백금이 담지되어 있는 전체적인 모습이다. fig. 1에서 보는 것과 같이 전체적인 입자의 크기는 3-5 nm 정도이다. 비교적 분산이 고르게 되어 있는 것을 알 수 있고, 원소분석법을 이용해서 금속의 함량을 계산해보니, 약 23 wt %를 보인다. XPS 와 XANES의 결과는 20 wt % E-TEK Pt/C와 비교를 하였다. XANES의 경우, d-band의 차이를 비교할 수 있다.

1 Charles R. Martin et al, Science 1994, 266, 1961

2 L. Zhang et al, J. mater. Sci. 1998, 17, 291

3 Guangli Cheet al, Langmuir 1999, 15, 750