

다공성 나노 탄소 구형 지지체에 담지된 직접메탄올 연료전지용 Pt/Ru 합금 전극촉매의 제조

Synthesis and Characterization of Carbon Nanoball Supported Pt/Ru Alloy Electrode Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell

백진욱, 전기원, 이철위, 강영구, 홍영택, 한상윤
한국화학연구원

1. 서론

최근에 들어 각광을 받고 있는 연료전지 연구분야 중 하나는 나노기술을 연료전지 전극촉매 개발에 접목시키는 연구이다. 즉, 표면적이 큰 금속입자를 고르게 분산시키므로써, 연료전지 전극제조에 필요한 백금의 양을 최소화하는 동시에 촉매의 활성 또한 상승시킬 수 있는 새로운 탄소 지지체의 개발연구이다. 그 예로 탄소 나노튜브, 탄소 나노혼, 탄소 나노섬유 및 나노세공성 탄소 구형 지지체등인데, 특히 일본의 NEC사에서 개발된 나노혼(nanohorn)은 일반 탄소 나노튜브보다 접촉면적이 넓어 출력이 20% 정도 향상된 것으로 보고 되었다.^{1,2} 새로운 탄소 지지체의 개발연구의 또 다른 예로는 나노세공성 탄소 구형 지지체인데, 이 방법은 손쉽게 고 표면적을 가진 나노세공성 탄소 지지체를 손쉽게 얻을 수 있다는 장점이 있다. 그러나 여기서 얻어진 탄소 지지체는 고 표면적을 가진 반면 연료전지 촉매지지체에 있어서 가장 중요한 필요사항중 하나인 전기전도도가 낮아서 발생한 전류의 많은 부분이 열로 전환되어 손실되므로 연료전지 촉매의 지지체로는 적합하지 않다.

따라서, 본 연구에서는 고온 열처리하여 전도도가 향상된 고 표면적의 다공성 나노 탄소 구형 지지체에 입자크기가 최소화된 Pt/Ru합금 나노입자를 고분산 시켜 성능이 월등히 향상된 신규 직접메탄올 연료전지용 전극촉매를 대량으로 손쉽게 제조하는 새로운 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

2. 실험방법

a. 다공성 나노 탄소 구형 지지체에 담지된 Pt/Ru합금 직접메탄올 연료전지용 전극촉매의 제조

알콘 기류하에서 증류수 340mL에 H_2PtCl_6 (451mg, 1.1mmol)과 $RuCl_3$ (294mg, 1.1mmol)를 녹인 후 20% NaOH 용액으로 pH를 8로 맞춘 후 30분간 교반한 다음, 다공성 나노 탄소 구형 입자(0.4g) 증류수 60mL에 넣어 초음파처리 하여 분산 시킨 현탁액을 첨가한 후 2시간 교반하였다. 이 용액에 수소화붕소나트륨($NaBH_4$) 1.03g(27.2mmol)을 증류수 30mL에 녹인 용액을 천천히 첨가한 후 12시간 교반한 다음, 이 현탁액을 여과 후 물과 에탄올로 씻은 후 80°C에서 진공건조 하여 최종 다공성 나노 탄소 구형 지지체에 담지된 Pt/Ru합금 직접메탄올 연료전지용 전극촉매(Pt/Ru 금속 담지량: 80wt%)를 얻는다.

b. 촉매의 전극 성능 평가

상기의 방법(a)에 따라 제조된 다공성 나노 탄소 구 지지체에 담지된 Pt/Ru합금 직접메탄올 연료전지용 전극촉매 2mg을 물 1mL에 넣고 초음파처리로 잘 분산 시킨 후 직경 3mm의 탄소전극(glassy carbon disk electrode)에 마이크로피펫을 사용하여 5 μ L 투입 후 상온건조한 후 3% Nafion용액 10 μ L을 그 위에 투입하고 상온건조한 후 다시 150 $^{\circ}$ C의 온도에서 1시간 건조시켜 전극을 제조하였다. 이 제조된 전극을 작업 전극으로하고, Ag/AgCl전극을 기준전극으로, 상대전극은 백금망을 사용하였다. 작업용액은 1M 메탄올을 포함하는 0.5M 황산 용액으로 제조하였으며, 전극실험전에 알콘으로 bubbling하여 용존산소를 제거하고 25 $^{\circ}$ C에서 Cyclic Voltammetry(CV)로 메탄올 산화 특성에 대하여 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

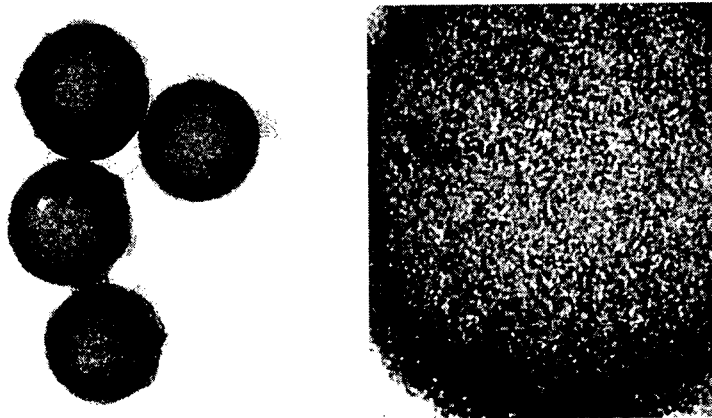


Fig. 1. Transmission electron micrographs of carbon and catalyst; (a) Carbon nanoball, (b) Carbon nanoball supported Pt/Ru alloy electrode catalyst.

그림 1은 본 연구에서 제조된 다공성 나노 탄소 구형 지지체(a) 및 이 다공성 나노 탄소 구형 지지체에 담지된 Pt/Ru합금 전극촉매(b)의 TEM(Transmission Electron Micrography) 사진인데, 다공성 나노 탄소 구형 지지체는 직경이 460nm 이고, 구형의 겹질을 형성하는 탄소 섬유층의 두께가 55nm 이며, 표면적이 1180m²/g이고, 기공의 부피가 1.27cm³/g이다. 그리고 사진(b)에서 보는 것 처럼 Pt/Ru합금 촉매들이 고르게 분산되어 있는 것을 볼수 있으며, 촉매의 평균 크기는 < 3nm이다.

그림 2는 다공성 나노 탄소 구형 지지체에 담지된 Pt/Ru합금 전극촉매(a) 및 vulcan carbon에 담지된 E-Tek사의 상용화 Pt/Ru합금 전극촉매(b)의 XRD pattern을 나타내었다. 본 연구에서 제조된 촉매의 XRD분석 결과가 상용화 전극촉매의 XRD pattern 과 유사하였으며, Pt 금속보다 peak의 위치가 고각으로 이동한 Pt/Ru합금 peak가 관측되어 합금화가 잘 이루어졌음을 알수있고, Scherrer equation을 사용한 금속 촉매의 평균입자크기가 1.75nm 였다⁴

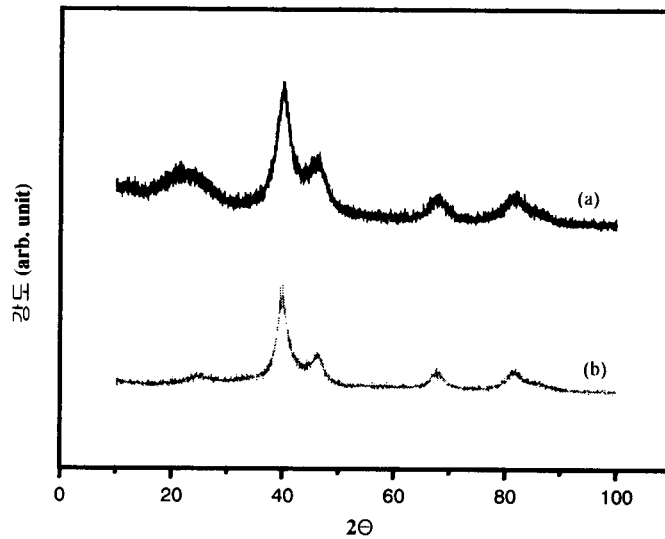


Fig. 2. XRD patterns of carbon supported Pt/Ru alloy electrode catalysts; (a) Carbon nanoball supported Pt/Ru catalyst(60 wt.%), (b) E-Tek Pt/Ru catalyst(60 wt.%).

상기 제조방법에 따라 제조된 다공성 나노 탄소 구형 지지체에 담지된 Pt/Ru합금 직접메탄올 연료전지용 전극촉매를 1M 메탄올을 포함하는 0.5M 황산 용액에서 메탄올 산화 특성에 대하여 시험하였다. 그 결과를 다음 그림 3에 나타내었다. 그림 3의 결과에서 보듯이 본 발명에서 개발된 고온 열처리된 다공성 나노 탄소 구 지지체에 고분산된 Pt/Ru합금 나노입자 직접메탄올 연료전지용 전극촉매(High temperature treated carbon nanoball supported Pt/Ru catalyst: HTCNB Pt/Ru catalyst)는 기존의 상용화 탄소 담체를 사용한 촉매보다 성능이 월등히 향상되었다는 것을 알 수 있다.

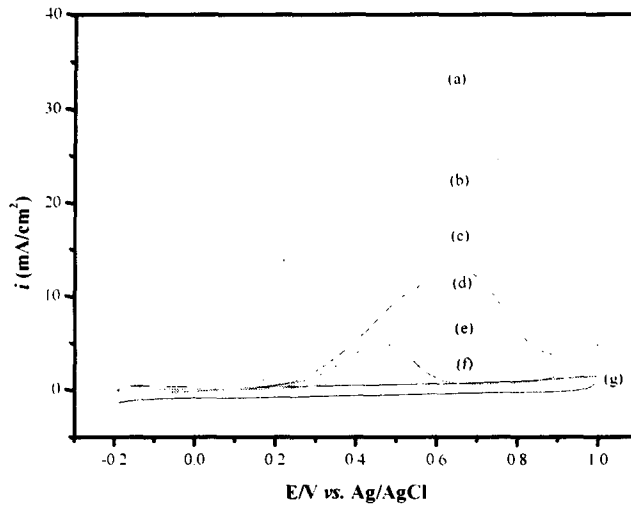


Fig. 3. Cyclic voltammograms of carbon supported Pt/Ru alloy electrode catalysts for the electrooxidation of methanol in 0.5M H₂SO₄ and 1M CH₃OH; (a) HTCNB Pt/Ru catalyst(80 wt.%), (b) HTCNB Pt/Ru catalyst(60 wt.%), (c) E-Tek Pt/Ru catalyst(60 wt.%), (d) HTCNB Pt/Ru catalyst(40 wt.%), (e) HTCNB Pt/Ru catalyst(20 wt.%), (f) Untreated carbon nanoball supported Pt/Ru catalyst(40 wt.%), (g) Base line.

4. 결론

본 연구에서는 고온 열처리하여 전도도가 향상된 고 표면적의 다공성 나노 탄소 구형 지지체에 입자크기가 최소화된 Pt/Ru합금 나노입자를 고분산시켜 성능이 월등히 향상된 신규 직접메탄올 연료전지용 전극촉매를 손쉽게 제조하는 새로운 방법을 개발 하였다.

참고문헌

1. B. D. McNicol, D.A.J. Rand, K. R. Williams, *J. Power Sources*, 83 (1999) 15.
2. J. Lee, K. Sohn, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 5146.
3. S. B. Yoon, K. Sohn, J. Y. Kim, C. H. Shin, J. S. Yu, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, 14 (2002) 19.
4. M. T. Reetz, S. A. Quaiser, *Angew. Chem.*, 107 (1995) 2461.