

DMFC 촉매 담체용 다공성 탄소 제조를 위한 콜로이드 실리카의 합성 및 특성

Synthesis and characteristic of colloidal silica to fabricate porous carbon for DMFC catalyst support

김태진, 남기돈*, 김상경, 백동현, 이병록, 정은미, 정민경, 정두환, 유승곤*
한국에너지기술연구원, *충남대학교 화학공학과

1. 서론

최근 과학이 발달하면서 많은 제품들은 정밀하고 미세한 입자의 고기능성을 가지는 재료가 필요하게 되었다. 이에 따라 화학적, 물리적 방법 등 여러 가지 원리들을 이용해 재료의 특성을 향상시키려는 연구에 많은 관심이 집중되고 있다. 대표적인 방법으로 졸-겔법(sol-gel method)을 이용하는데 졸-겔법은 지난 수십년간 유리와 세라믹 분야에서 상당한 평가를 얻게 된 방법이다. 이러한 졸-겔법으로 겔 상태에서 다양한 모양을 성형하여 단일 압체(monolith)나 박막, 섬유, 단일 크기의 분말 등을 얻을 수 있다. 또한 이를 응용하여 광학재료, 크로마토그래피, 센서, 전지재료, 폐수 정화 등에 다양하게 쓰일 수 있다.

본 연구에서는 직접 메탄을 연료전지용 촉매담체를 위한 다공성 탄소제조를 위해 주형체로 콜로이드 실리카를 사용하였고 실리카는 졸-겔법을 이용하여 메탄올의 유량을 조절하여 크기별로 합성하였다. 연료전지용 촉매 담체로서의 성능을 조사하기 위해 기공크기가 다른 다공성 탄소를 제조하고 여기에 백금-루테튬 촉매를 담지하여 순환전압전류법을 이용해 메탄올 산화 특성을 알아보았다.

2. 실험방법

2.1. 다공성 탄소 제조를 위한 구형 실리카의 제조

구형 실리카의 합성 공정은 Fig. 1과 같다. 메탄올, 증류수와 암모니아수를 섞어 혼합물 A를 만들고, 메탄올에 TEOS을 섞어 혼합물 B를 준비하였다. 이때 메탄올의 양을 조절하여 구형 실리카의 입자크기를 조절하였다. 혼합물 A와 B를 상온에서 10분 교반 후 혼합물 A를 빠르게 교반하면서 혼합물 B를 소량씩 첨가하여 적정하였다. 적정 후 20시간이 지나면 80℃에서 건조시키고 수분을 완벽히 제거하기 위해 120℃에서 다시 한번 건조시켰다. 합성된 구형실리카의 입자 크기 및 형태를 알기 위해 SEM을 통해 관찰하였다.

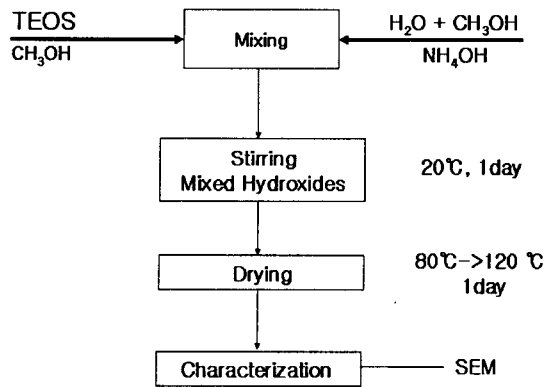


Fig. 1 Schematic Presentation for synthesis of Silica spheres

2.2. 다공성 탄소의 제조

다공성 탄소를 만들기 위해 AR 피치와 주형체로 구형 실리카를 사용하였다. 주형체로 사용된 구형실리카는 자체 제작한 50nm, 100nm, 250nm, 550nm 크기의 구형실리카를 사용하였다. 다공성 탄소를 제조하는 공정은 Fig. 4와 같다. AR pitch를 THF에 녹여 분산시키고 이 용액에 구형실리카를 혼합하여 24시간 교반한 후 건조시켰다. 이 혼합물을 공기 분위기 하에서 1°C/min로 승온하여 320°C에서 6시간 안정화시킨 후 질소 분위기 하에서 0.5°C/min로 승온하여 1000°C에서 4시간 탄화를 시켰다. 이 탄화시킨 물질을 5M NaOH 수용액에 섞어 실리카를 하루 동안 식각(etching)하고 증류수로 반복 세척하여 건조한 후 다공성 탄소를 얻었다. 제조된 다공성 탄소의 입자 크기 및 형태를 알기 위해 SEM을 통해 분석하였다.

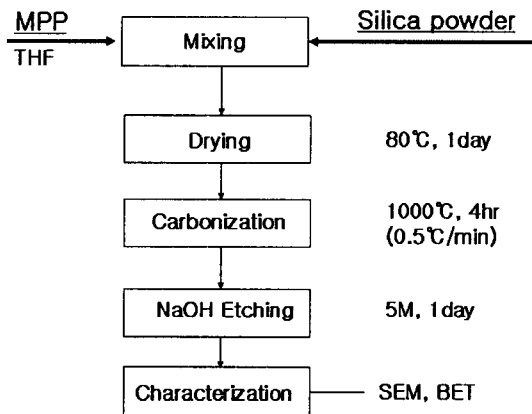


Fig. 2. Schematic Presentation for preparation of Porous carbon

3. 결과 및 고찰

3.1. 메탄올 양에 따른 구형 실리카의 입자 크기

구형 실리카의 입자크기 및 형태는 각각의 실험 조건에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 합성시 메탄올의 양을 달리하여 크기가 다른 구형 실리카를 합성하고 구형 실리카의 형태와 크기를 SEM으로 관찰하였다. Fig.3에서 보듯이 메탄올의 양에 따라 실리카 입자의 크기가 조절됨을 알 수 있다. Fig. 4에 메탄올의 양을 달리하여 합성된 실리카의 SEM 사진을 나타내었다. 메탄올의 양이 적으면 구형 실리카 입자의 크기가 500nm이상까지도 커지고 매우 균일한 크기의 둥근 구형이 만들어졌다. 반대로 메탄올의 양이 많아지면 실리카 입자가 정교하고 균일하지는 않지만 40nm이하의 크기도 만들 수 있었다.

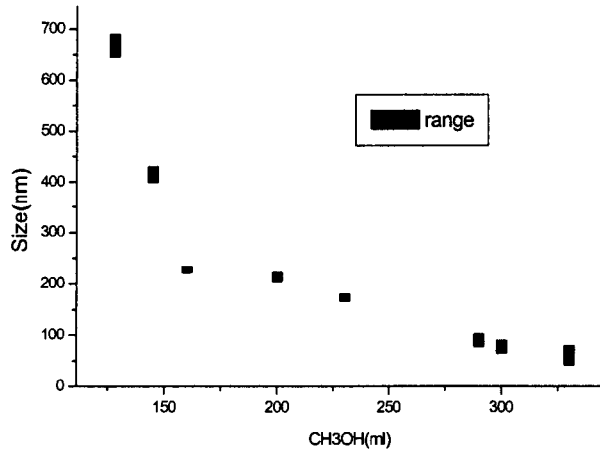


Fig. 3. Silica spheres size by CH₃OH Condition.

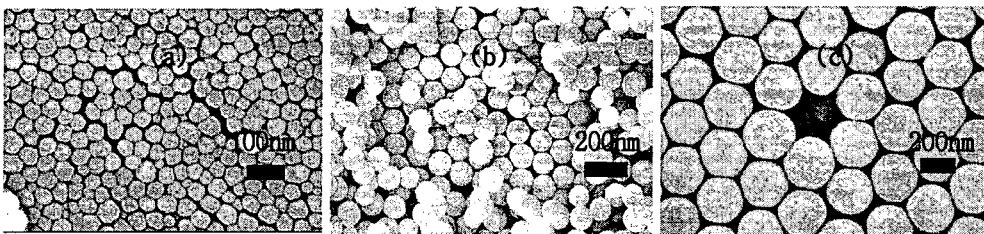


Fig. 4. SEM images of silica spheres (a)40~50nm (b)90~100nm (c)220~250nm.

3.2. 다공성 탄소의 제조

Fig. 5는 졸겔법으로 제조된 크기가 다른 실리카와 피치를 섞어 안정화, 탄화시킨 후 실리카를 식각한 모습을 SEM을 통해 관찰한 사진이다. 주형체인 실리카의 형태와 크기에 따라 다공성 탄소의 형태와 크기는 다양한 모습을 보였다.

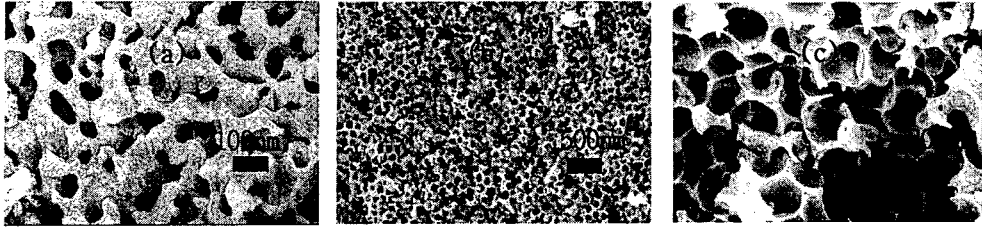


Fig. 5. SEM images of (a) K50, (b) K100, (c) K250 Porous carbon.

3.3. 다공성 탄소의 촉매 담지 및 CV test

연료전지용 촉매 담지체로서의 성능을 알기 위해 다공성탄소에 액상환원법을 이용하여 백금-루테튬을 담지하여 1몰 메탄올-0.5몰 황산 용액에서 CV(Pine AFCBP1 Bipotentiostat)로 촉매의 전압 대 전류 값을 구하였다. Fig. 6에서 크기가 다른 실리카를 이용하여 제조한 다공성 탄소의 경우 0.4V에서의 전류 밀도를 보면 기공의 크기가 40~50nm(K50)일때 가장 좋은 메탄올 산화 활성을 나타내었다.

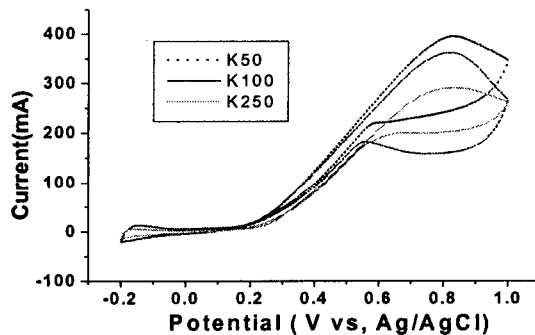


Fig. 6. Cyclic Voltammogram of K50, K100, K250 measured in the electrolyte of 1M H₂SO₄+0.5M CH₃OH.

4. 결론

메탄올의 양을 조절하여 졸-겔법으로 실리카의 입자 크기를 40~700nm까지 조절할 수 있었고 이를 주형체로 이용해 AR 피치와 섞어 기공 크기가 다른 다공성 탄소를 제조할 수 있었다. 이 제조된 다공성 탄소에 백금-루테튬을 담지한 결과 상용화된 E-TEK 촉매에 비해 우수한 메탄올 산화 특성을 보였다.

참고문헌

1. K. O. Asare, F. J. Arriagada. *Colloids Surf.* 1990, 50, 321-339.
2. T.Nishizawa. *Journal of the Japan Institute of Energy.* 1992, 71, 801.
3. D. P. Kim. "*Jurnal of the Korean Ceramic Society*" Vol.41, 2004, 528-533.