

## 백금담지 촉매의 직접메탄올 연료전지 환원전극 적용

조 용훈, 조 윤환, 박 현서, 정 남기, 성 영은<sup>1)</sup>

### Application of Pt/C (60 wt.%) on electrode catalyst layer of direct methanol fuel cell

Yong-Hun Cho, Yoon-Hwan Cho, Hyun-Seo Park, Nam Gee Jung, Yung-Eun Sung\*

**Key words** : MEA(막전극 접합체), Cathode(환원전극), Catalyst(촉매), Carbon support(탄소 담지체)

**Abstract** : The MEA with the catalyst layer containing PtRu black and 60 wt. % Pt/C as their anode and cathode catalysts. For find to effect of carbon support, the MEA with platinum black for cathode catalyst was fabricated. The performance of the MEA with the catalyst layer containing (PtRu black:60 wt.% Pt/C) as their anode and cathode catalyst has shown competitively higher value than the performance of the MEA with the catalyst layer containing (PtRu black:Pt black) as their anode and cathode catalyst.

#### 1. 서 론

직접메탄올 연료전지는 산화전극으로 연료로 사용되는 메탄올이 공급되고 촉매층에서 산화되어 전자와 양이온을 발생시키고 양이온은 고분자 전해질을 통하여 환원전극으로 이동하여 산소의 환원반응에 참여하게 되고 전자 역시 외부회로를 통하여 전원으로 사용되고 환원전극으로 이동하여 산소의 환원반응에 참여하게 된다. Fig. 1은 직접메탄올 연료전지를 모식화한 그림이다.

직접메탄올 연료전지는 액체 상태인 메탄올을 연료로 사용하고 가습 및 온도 조절장치 등의 부가적인 장비를 필요로 하지 않기 때문에 시스템의 이동성이 용이하여 노트북, 휴대폰 PDA등 모바일 전자제품의 에너지원으로서 각광을 받고 있다[1-4]. 하지만 연료로 메탄올을 사용하기 때문에 수소를 연료로 사용하는 고분자전해질 연료전지에 비하여 산화전극에서의 과전압이 매우 크며 [5-7], 산화전극에서 고분자전해질을 통하여 넘어온 메탄올이 환원전극에 사용되는 백금촉매에 의하여 산화되어 환원전극의 전위가 낮아지게 되며, 환원전극으로 공급되는 공기와 환원전극에서 생성된 물의 이동을 방해하게 됨으로 물질전달 저항이 증가하여 출력이 크게 감소하게 된다.

메탄올이 산화전극에서 환원전극으로 넘어가는 문제점을 해결하기 위해 많은 연구들이 진행

되고 있다. 그 중에서는 메탄올이 환원전극으로 넘어가는 현상을 막아주는 고분자전해질을 개발하는 연구가 진행되고 있으며[17-22], 넘어온 메탄올과는 반응하지 않지만 산소의 환원반응은 하는 촉매를 개발하는 연구가 진행되고 있다 [8-16].

본 연구에서는 수소 고분자전해질 연료전지의 환원전극 촉매로 널리 사용되고 있는 백금담지 촉매를 MEA에 적용하여 환원전극에 Pt black촉매를 적용한 MEA와 성능을 비교하였다. 백금담지촉매는 Pt black촉매에 비하여 두 배 이상의 전기화학활성면적을 가지고 있기 때문에 동일한 무게의 백금을 사용 할 때에 두 배 이상의 반응면적을 제공하는 장점이 있는 것은 물론이고 탄소 담지체가 촉매층에 존재하기 때문에 촉매층 내에 존재하는 메탄올이 백금 촉매를 덮는 것을 막아주는 효과도 기대할 수 있다.

1) School of Chemical and Biological Engineering and Research Center for Energy Conversion and Storage, Seoul National University, San 56-1, Sillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Republic of Korea

E-mail : ysung@snu.ac.kr

Tel : (02)880-1889 Fax : (02)888-1604

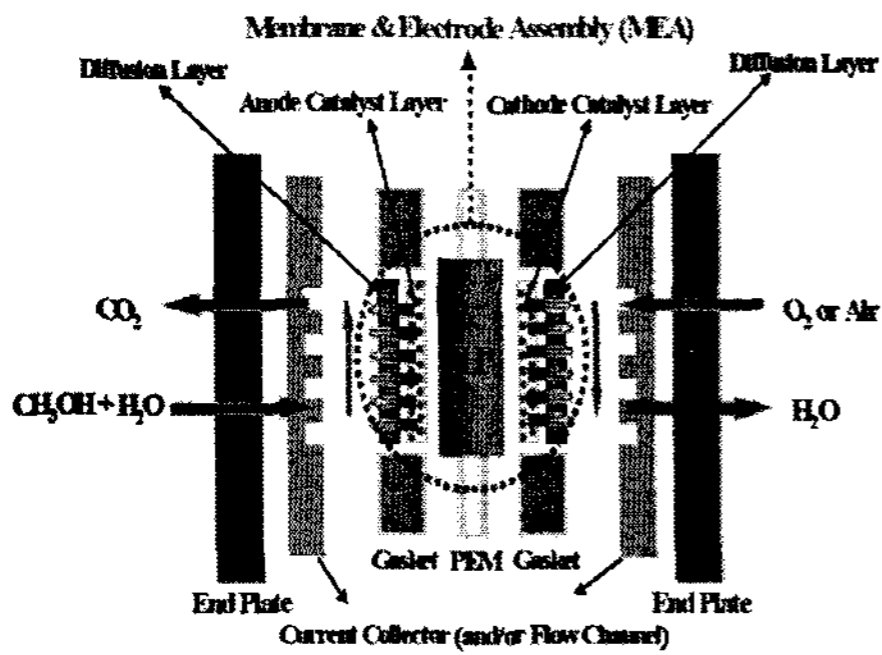


Fig. 1 Schematic diagram of DMFC.

## 2. 실험

### 2.1 MEA 제조

환원전극 촉매에 따른 단위전지 성능을 비교하기 위한 연구이기 때문에 산화전극 촉매는 PtRu black (Johnson Matthey) 촉매를  $3.0 \text{ mg/cm}^2$  도포하였다. 촉매잉크는 분말형태의 PtRu black 촉매를 3차 증류수에 분산시키고 IPA(Isopropyl alcohol)를 분산제로 사용하고 ionomer로 5 wt.% Nafion solution (Aldrich)을 첨가한 후에 ultra sonicator를 이용하여 고분산시켜 제조하였다. 환원전극 촉매는 Pt black과 60 wt.% Pt/C를 각각 사용하였으며 촉매잉크 제조과정은 산화전극과 동일하게 수행하였다[23].

### 2.2 단위전지 성능평가

환원전극에 60 wt.% Pt/C촉매를 사용할 때 메탄올 농도에 따른 단위전지 성능을 알아보기 위해서 0.5 M과 1.5 M의 메탄올을 공급하고 단위전지를 운전하여 각각의 단위전지 성능평가를 수행하였다. 단위전지 운전온도는  $70^\circ\text{C}$ 를 유지했으며, 환원전극으로는 공기를 공급하였다. 환원전극에 사용되는 60 wt.% Pt/C촉매와 Pt black 촉매에 의한 단위전지 성능을 알아보기 위해서 환원전극에는 공기를 공급하고 산화전극에는 1.5 M의 메탄올을 공급하면 단위전지 성능평가를 수행하였다[24].

## 3. 결과

### 3.1 메탄올 농도에 따른 성능변화

환원전극에 60 wt.% Pt/C촉매를 적용한 MEA의 메탄올 농도에 따른 성능변화를 확인하기 위하여 0.5 M과 1.5 M의 메탄올을 각각 산화전극에 공급하면 단위전지 성능평가를 수행하였다. Fig. 2는 단위전지 성능평가 곡선이다. Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 0.4 V 이상의 비교적 높은 전압에서는 메탄올 농도변화에 의한 성능변화를 확인할 수 없었다. 일반적으로 환원전극에 Pt black 촉매를 적용하면 0.5 M의 메탄올을 공급할 경우 1.5 M의 메탄올을 공급할 때보다 OCV (Open

Circuit Voltage)가 높을 뿐만 아니라 아주 낮은 전압영역인 물질전달저항 영역을 제외한 모든 전압영역에서 전류밀도가 높게 나오는 것으로 알려지고 있다. 하지만 Fig. 2에서 알 수 있듯이 백금담지촉매를 사용할 경우 OCV는 0.8 V로 거의 유사하며 0.4 V 근처의 전압영역까지 전류밀도가 거의 유사함을 확인할 수 있다. 0.4 V 이하의 전압에서의 전류밀도는 1.5 M의 메탄올을 사용했을 때에 오히려 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

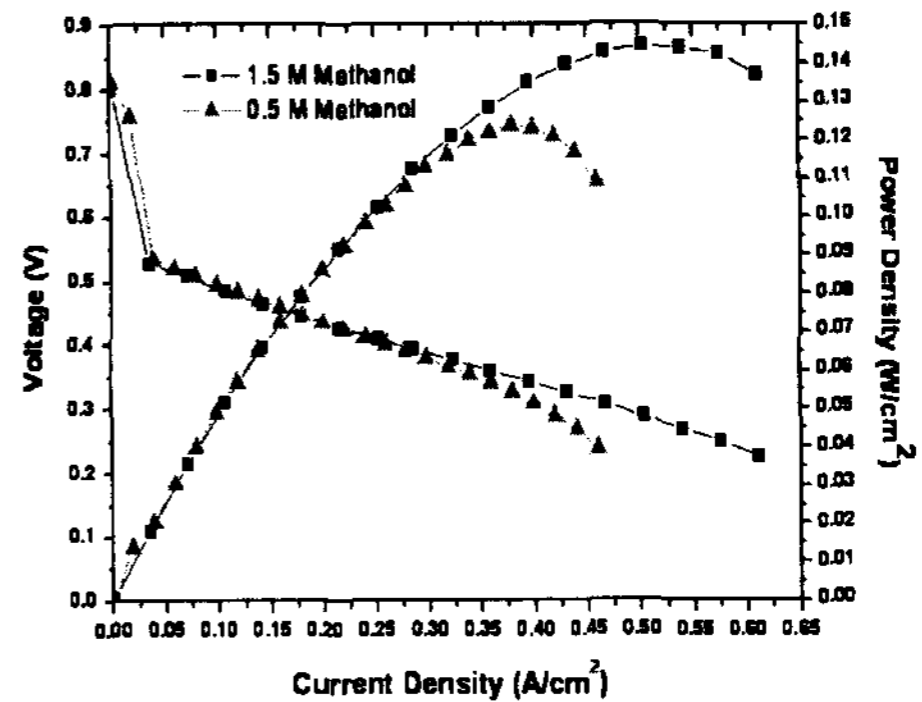


Fig. 2 The single-cell performances according to the methanol concentration.

### 3.2 Pt black 과 Pt/C 의 성능비교

Pt/C와 Pt black촉매의 환원전극 촉매로서의 성능을 비교하기 위하여 각각을 적용한 MEA의 단위전지 성능을 평가했다. 산화전극으로 1.5 M의 메탄올을 공급하고 단위전지의 온도는  $70^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. Fig. 3에서 OCV는 0.8 V로 거의 유사하였지만 부하에 의한 전류밀도는 모든 전압영역에서 60 wt.% Pt/C를 사용한 MEA가 유사하거나 조금 높게 나오는 것을 확인하였으며 특히 0.3 V에서는 약 35% 이상의 성능 증가를 확인할 수 있었다. Pt/C를 환원전극 촉매로 사용하였을 경우 Pt black촉매를 사용한 경우보다 높은 성능을 보이는 원인은 60 wt.% Pt/C는 Pt black에 비하여 두 배 이상의 전기화학활성면적을 갖고 있기 때문으로 판단된다. 따라서 환원전극의 산소환원반응 역시 Pt black에 비하여 증가하기 때문에 높은 성능을 보이는 것이라고 할 수 있다. 또한 Pt/C촉매는 탄소 입자위에 백금이 담지되어 있는 구조적 특성이 있기 때문에 촉매층으로 형성되고 난 후에는 백금입자만으로 구성된 촉매층의 구조와는 다른 형태를 갖게 된다. 그렇기 때문에 기체확산층으로부터 공급되는 공기의 이동과 촉매층에서 생성된 물 및 산화전극으로부터 넘어온 메탄올용액의 외부로의 유출이 용이하게 되어 I-V곡선의 물질전달저항 영역에서의 성능이 증가하였다고 판단할 수 있다.

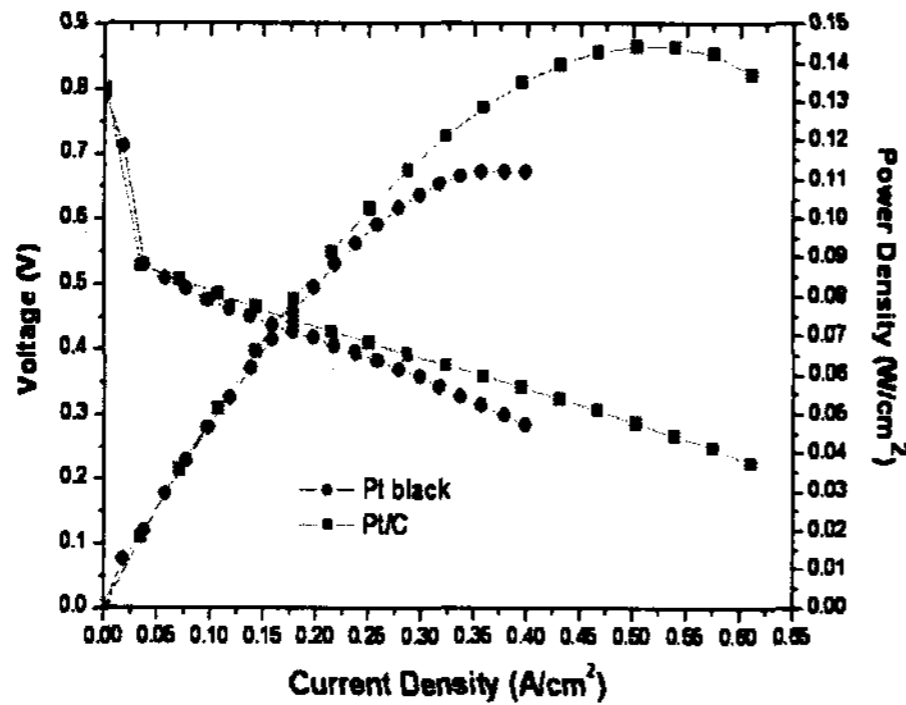


Fig. 3 The single-cell performances according to the cathode catalyst with 60 wt.% Pt/C and Pt black.

#### 4. 결론

직접메탄을 연료전지의 환원전극 촉매로 사용되는 Pt black 촉매를 대신하여 60 wt.% Pt/C 촉매를 MEA 환원전극 촉매층에 적용하고 단위전지 성능평가를 수행하였다. 메탄을 농도에 따른 단위전지 성능특성을 알아보기 위하여 0.5 M 과 1.5 M의 메탄올을 산화전극에 공급한 결과 Pt black 촉매를 환원전극에 적용했을 때와 다르게 1.5 M의 메탄올을 공급했을 때에 단위전지 성능곡선 전 영역에서 0.5 M의 메탄올을 공급했을 경우 보다 높은 성능을 보였다. 이는 고농도의 메탄올을 연료로 사용할 때에 Pt black 촉매 보다 60 wt.% Pt/C 촉매를 사용하는 것이 효과적임을 나타낸다. 또한 같은 농도의 메탄올을 연료로 사용하고 동일한 양의 백금을 촉매로 사용할 경우 60 wt.% Pt/C 촉매를 사용했을 때에 Pt black 촉매를 사용한 경우와 단위전지 성능이 유사하고 낮은 전압 영역에서는 오히려 높은 전류밀도를 보였다. 이로써 직접메탄올 연료전지의 환원전극 촉매로 백금 담지촉매를 사용하는 것이 보다 효과적임을 확인 할 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 산업자원부가 지원하고 있는 차세대 신기술 개발 사업 중 한국기계연구원이 주관하고 있는 고기능 초미세 광열유체 마이크로부품 기술 개발 사업의 세부과제로서 수행중이며 이에 관계자 여러분들께 감사의 말씀을 올립니다.

#### References

[1] X. Ren, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) L12.  
 [2] L. Liu, C. Pu, R. Viswanathan, Q. Fan, R. Liu, E.S. Smotkin, Electrochim. Acta 43 (1998) 3657.

[3] A.S. Arico, V. Baglio, E. Modica, A.D. Blasi, V. Antonucci, Electrochem. Commun. 6 (2004) 164.  
 [4] R. Dillon, S. Srinivasan, A.S. Arico, V. Antonucci, J. Power Sources 127 (2004) 112.  
 [5] K. Furukawa, K. Okajima, M. Sudoh, J. Power Sources 139 (2005) 9.  
 [6] B.R. Padhy, R.G. Reddy, J. Power Sources 153 (2006) 125.  
 [7] Y. Lu, R.G. Reddy, Electrochim. Acta 52 (2007) 2562.  
 [8] J. Salgado, E. Antolini, E. Gonzalez, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 17767.  
 [9] W. Li, W. Zhou, H. Li, Z. Zhou, B. Zhou, G. Sun, Q. Xin, Electrochim. Acta (2004) 1045.  
 [10] H. Gasteiger, S. Kocha, B. Sompalli, F. Wangner, Appl. Catal. B 56 (2005) 9.  
 [11] A. Freund, J. Lang, T. Lehmann, K. Starz, Catal. Today 27 (1996) 297.  
 [12] T. Schmidt, U. Paulus, H. Gasteiger, N. Alonso-Vante, R. Behm, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 2620.  
 [13] M. Savy, P. Andro, C. Bernard, Electrochim. Acta 19 (1974) 403.  
 [14] J.H. Zagal, M. Gulppi, M. Issacs, G. Cardenas-Jiron, M.J. Aguirre, Electrochim. Acta 44 (1998) 1349.  
 [15] K.-W. Park, D.-S. Han, Y.-E. Sung, J. Power Sources 163 (2006) 82.  
 [16] T. Hyeon, S. Han, Y.-E. Sung, K.-W. Park, Y.-W. Kim, Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 4352.  
 [17] K.A. Kreuer, J. Membr. Sci. 185 (2001) 3.  
 [18] K.A. Kreuer, Solid State Ionics 97 (1997) 1.  
 [19] X. Jin, M.T. Bishop, T.S. Ellis, F. Karasz, Br. Polym. J. 17 (1985) 4.  
 [20] S.D. Mikhailenko, S.M.J. Zaidi, S. Kaliaguine, Catal. Today 67 (2001) 225.  
 [21] C. Menea, M. Mulder, J. Membr. Sci. 206 (2002) 443.  
 [22] Y.-M. Kim, K.-W. Park, J.-H. Choi, I.-S. Park, Y.-E. Sung, Electrochim. Commun. 5 (2003) 571.  
 [23] Y.-H. Cho, B. Choi, Y.-H. Cho, H.-S. Park, Y.-E. Sung, Electrochim. Commun. 9 (2007) 378.  
 [24] J.-H. Choi, K.-J. Jeong, Y. Dong, J. Han, T.-H. Lim, J.-S. Lee, Y.-E. Sung, J. Power sources 163 (2006) 71.