

## Methanol에 저항성을 가진 DMFC용 cathode catalyst의 개발

오 종길<sup>1)</sup>, 김 한성<sup>2)</sup>

### Development of methanol resistance catalysts for DMFC cathodes

Jonggil Oh, Hansung Kim

**Key words** : DMFC(직접메탄올 연료전지), methanol resistance(메탄올 저항성), oxygen reduction reaction(산소환원반응)

**Abstract** : DMFC (direct methanol fuel cell)는 액체연료의 이동과 저장의 용이성 때문에 이동용 장치를 위한 전원공급 장치로서 오랫동안 관심을 받아왔다. 하지만 methanol crossover는 DMFC의 상용화 이전에 해결해야 할 문제이다. 이를 위해 많은 분야에서 연구가 진행되고 있고, 그중에서 methanol에 저항성을 가진 촉매의 개발에 활발히 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는, 표면개질 된 PtCo/C 촉매를 사용하여 메탄올에 저항성을 가진 촉매를 합성하였다. 합성된 촉매의 size와 morphology를 알아보기 위해 transmission electron microscopy (TEM)를 사용하였다. 또한 methanol 존재 하에 산소환원반응의 activity를 알아보기 위해 Rotating ring disk electrode (RRDE) test를 하였고, MEA를 제작하여 full cell test도 병행하였다.

#### subscrip

ORR : oxygen reduction reaction

MOR : methanol oxidation reaction

reduction reaction(ORR)의 선택적 촉매로 transition metal sulfides[3,4], macrocyclic complexes[5] 그리고 alloy[6]등이 연구되어지고 있다.

이에 본 연구에서는 표면개질 된 PtCo/C 촉매를 사용하여 메탄올에 저항성을 가진 촉매를 합성하였다. 합성된 촉매의 size와 morphology를 알아보기 위해 transmission electron microscopy (TEM)를 사용하였다. 또한 methanol 존재 하에 산소환원반응의 activity를 알아보기 위해 Rotating ring disk electrode (RRDE) test를 하였고, MEA를 제작하여 full cell test도 병행하였다.

## 1. 서론

다른 형태의 연료전지와 비교하여 Direct methanol fuel cell(DMFC)는 연료의 저장 또는 운반이 쉽고 안전하여 이동용 전원공급장치 적용에 대해 많은 관심을 받고 있다. 그러나 DMFC는 고분자 전해질막을 통한 메탄올의 crossover로 인하여 공급되는 연료의 손실, mixed-potential에 의한 cathode성능 저하 그리고 CO-poisoning에 의한 lifetime의 감소는 해결해야 할 문제로 지적된다[1].

이 문제를 해결하기 위해 메탄올의 crossover를 막아주는 membrane의 개발에 많은 연구가 진행되고 있다[2]. DMFC에서 사용하는 막은 methanol을 막아줄 뿐 아니라 좋은 proton conductor이어야 하지만 이제까지 나온 membrane은 이를 충분히 만족시켜주지 못하고 있다.

또 다른 연구로 메탄올에 저항성을 가진 cathode용 촉매의 개발이 있다. 그동안 Oxygen

## 2. 실험

### 2.1 촉매의 제조

Metal salt로 PtCl<sub>4</sub>(J.M.)와 CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(Aldrich), Carbon supporter로서 Ketjen Black 300j를 혼합하여 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는 Ar분위기에서 700 °C로 열처리를 하였다.

## 2.2 Single cell test

상온의 삼전극 cell에서 Rotating Ring disk electrode(RRDE)를 사용하여 측정하였다. Working 전극은 a glassy carbon disk (4.57 mm o.d.)와 Pt ring (4.93 mm i.d. and 5.38 mm o.d.), counter 전극으로 Pt wire, reference 전극으로 Hg/HgSO<sub>4</sub>를 사용하였다. 그러나 이 논문에 사용한 전압은 수소전극기준으로 환산하였다.

## 2.3 MEA test

전극은 5cm<sup>2</sup> 크기의 GDL에 촉매슬러리를 spray 하여 제조 하였다. Anode전극에는 PtRuBlack(J.M.) 4mg/cm<sup>2</sup>, cathode전극에는 제조한 촉매 1mg metal/cm<sup>2</sup> 을 spray하였다. 이렇게 만들어진 MEA는 70 °C, 상압에서 운전하였다.

## 3. 결과

Fig.1은 제조된 PtCoNx/C와 Pt/C의 TEM 결과이다. PtCoNx/C는 3-4nm로 Pt/C에 비해 다소 큰 particle size를 가진다. 이는 합금(Fig.2)과 700°C에서의 열처리 결과에 의한 것으로 보인다.

Fig.3는 위의 두 촉매에 대한 메탄올이 있을 때와 없을 때의 polarization curves다. Pt/C의 경우 메탄올에 대한 저항성이 없음을 확인할 수 있다. 하지만 PtCoNx/C의 경우 1 M의 메탄올이 존재함에도 불구하고 큰 변화를 보이지 않는다. 하지만 Pt/C에 비해 산소 환원 능력의 저하는 앞으로 개선해야 할 부분이다.

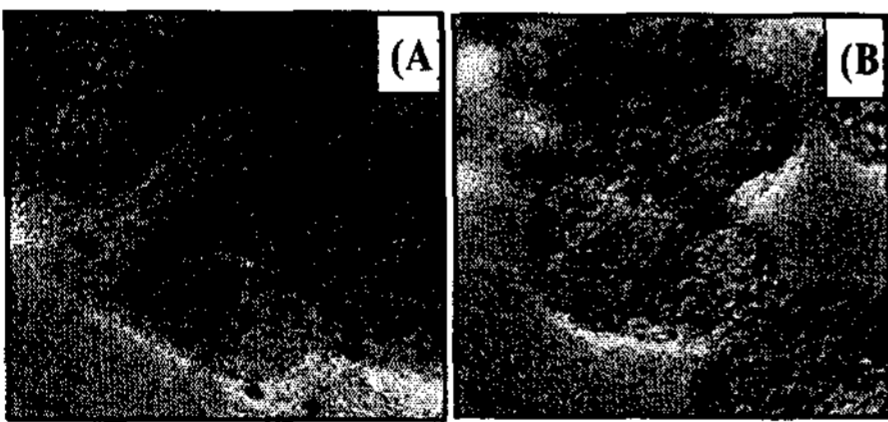


Fig.1 TEM images of (A) PtCoNx/C and (B) Pt/C electrocatalysts at a magnification of 400,000.

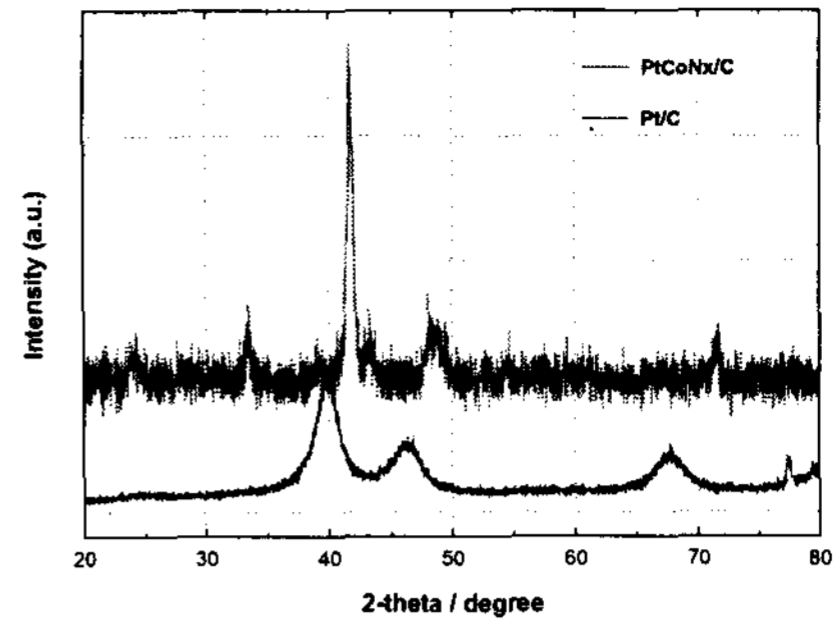


Fig.2 X-ray diffractograms of PtCoNx/C and Pt/C electrocatalysts.

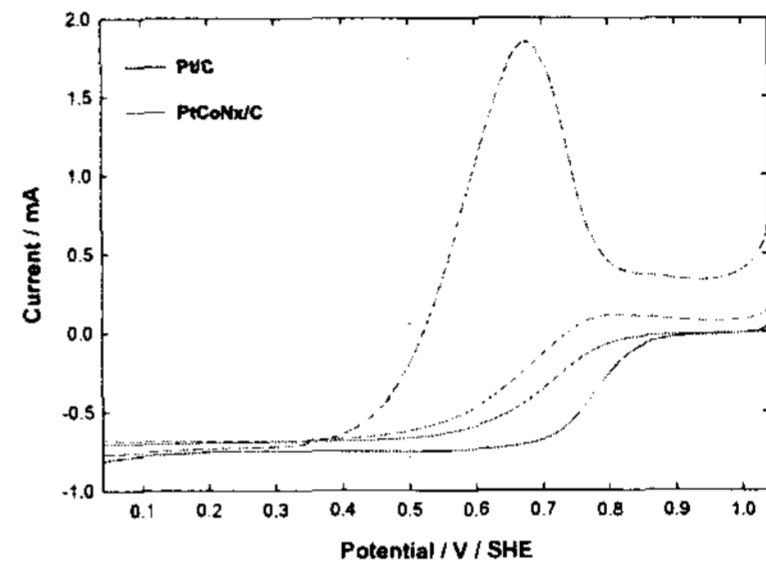


Fig.3 Polarization curves on a rotating ( $\omega=1200$  rpm) disk electrode in O<sub>2</sub>-saturated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> without (solid line) and with (dashed line) 1 M methanol. Sweep rate: 5 mV/s.

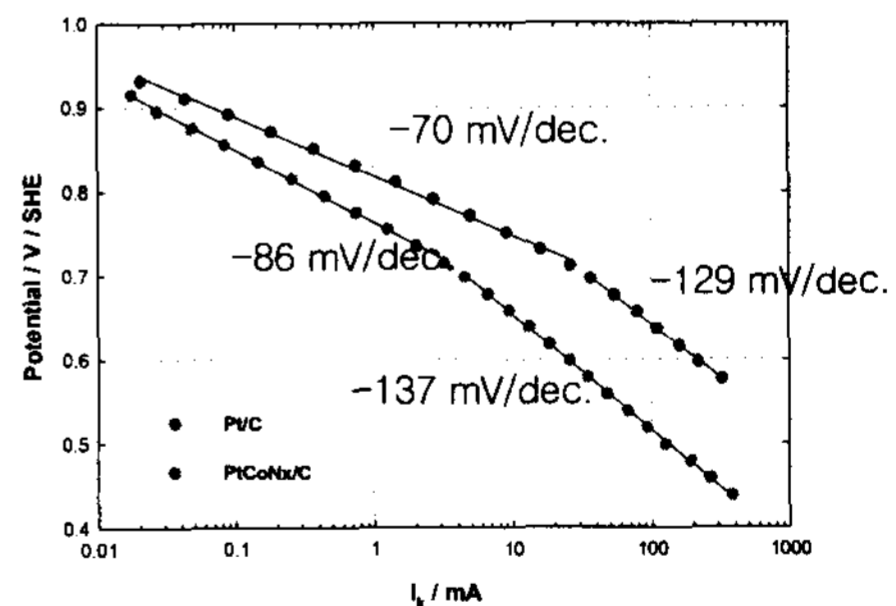


Fig.4 Tafel plots for the ORR on Pt/C, PtCoNx/C obtained by cathodic potential sweeps ( $\omega=1200$  rpm) in O<sub>2</sub> purged 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte

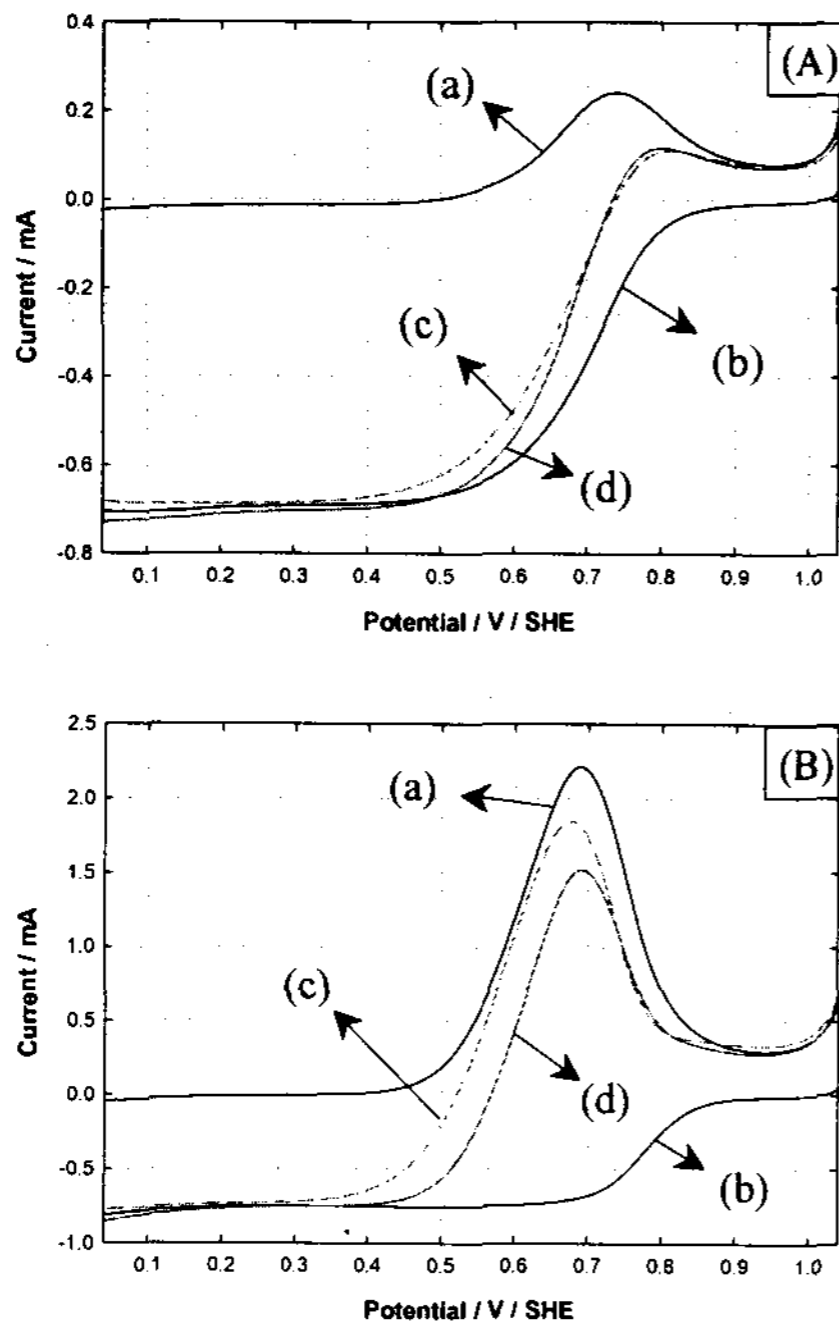


Fig.5 Polarization curves on PtCoNx/C in (a) N<sub>2</sub>-saturated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with 1 M CH<sub>3</sub>OH, (b) O<sub>2</sub>-saturated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (c) O<sub>2</sub>-saturated 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with 1 M CH<sub>3</sub>OH and (d) graphic sum of Ia + Ib. Sweep rate: 5 mV/s. Rotating speed: 1200 rpm. (A): PtCoNx/C. (B): Pt/C

두 촉매는 Fig.4와 같은 Tafel behavior를 보인다. Tafel slope이 작은 PtCoNx/C가 kinetic에 있어서 Pt/C에 비해 약간 뒤떨어짐을 알 수 있다. 이는 앞선 Fig.3에서도 보인 바 있다.

Fig.5에서 curve(b)는 메탄올이 없을 때 ORR, curve(a)는 산소가 없을 때 MOR에 대한 그래프이다. Curve(c)는 메탄올과 산소가 동시에 존재할 때의 그래프이고 curve(d)는 Ia와 Ib의 수식적 합이다. ORR과 MOR이 각각 독립적으로 진행된다 고 하면 Ic와 Id는 같은 값을 가져야 할 것이다. 하지만 Fig. 5에서 보듯 Ic < Id의 경향을 보인다. 이는 메탄올이 Pt의 active surface에 피독되어 산소와의 반응을 방해하는 것으로 해석될 수 있다. 0.6 V(SHE)기준으로 보았을 때, 메탄올 피독에 의한 current의 감소는 PtCoNx/C의 경우가 Pt/C에 비해 1/10수준으로 감소한 것을 볼 수 있다. 이는 앞선 결과와 마찬가지로 PtCoNx/C의 선택적 촉매로서의 가능성을 보여준다.

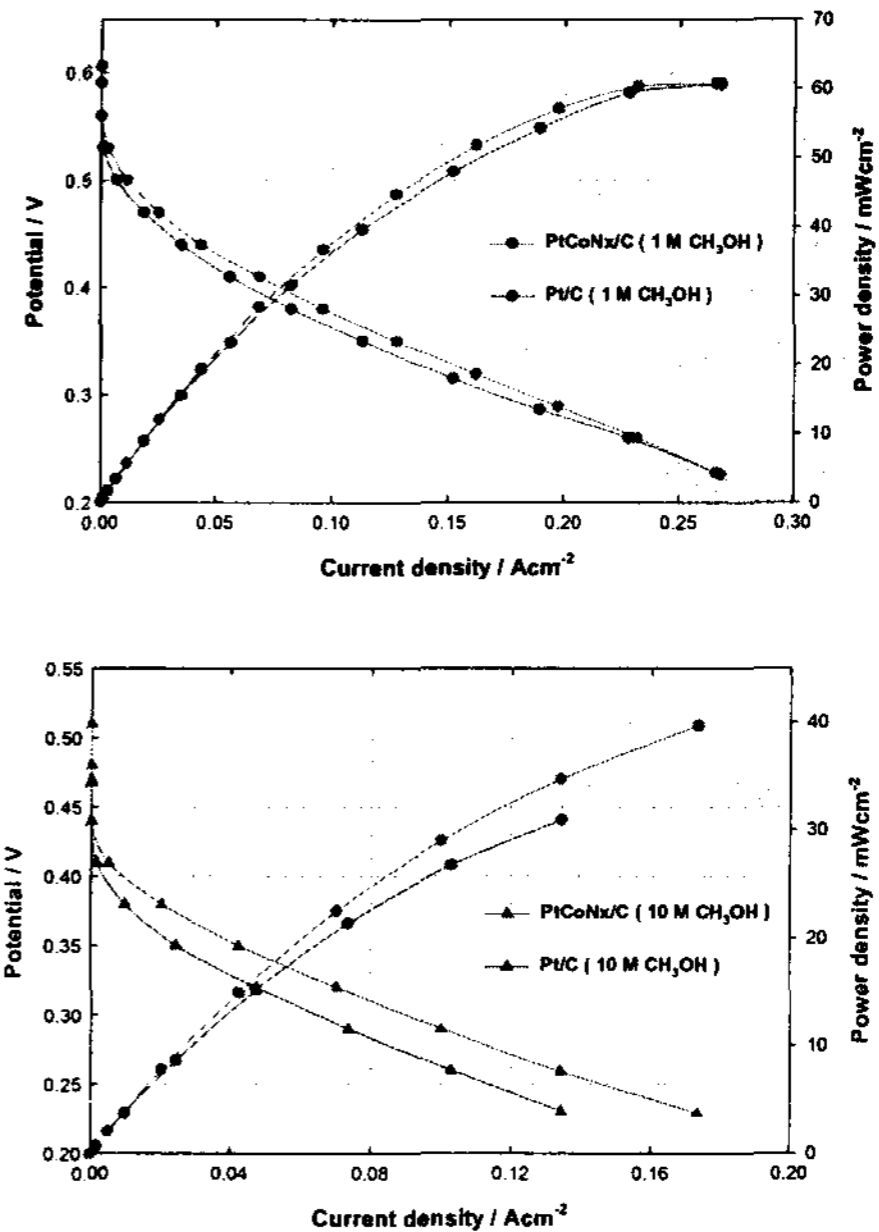


Fig.10 Effect of anode methanol feed concentration on the performance of a liquid-fed DMFC operating at 70°C with ambient pressure oxygen. Anode: PtRu black 4 mgcm<sup>-2</sup>. Cathode: 1 mgcm<sup>-2</sup>. The MEAs were prepared by using a pretreated Nafion®15 membrane.

Fig.10에 서로 다른 농도의 메탄올을 연료로 사용했을 때의 단위전지의 성능을 나타내었다. 1 M의 메탄올에서 두 촉매는 비슷한 성능을 나타내었다. 하지만 10 M의 메탄올을 연료로 사용하였을 때에는 PtCoNx/C가 약 30% 나은 성능을 보여준다. 이는 메탄올에 저항성을 가진 촉매로 DMFC에 적용 가능함을 보여주는 직접적인 증거이다.

#### 4. 결론

메탄올에 저항성을 가진 cathode 촉매의 관점에서 PtCoNx/C를 Pt/C와 비교실험 하였다. RRDE를 이용한 실험 결과 PtCoNx/C는 메탄올이 있을 때와 없을 때의 성능 차이가 크지 않았다. 또한 poisoning에 의한 성능감소가 크게 줄었으며, 그 결과 고농도의 메탄올을 사용하는 DMFC에서 Pt/C에 비해 나은 결과를 얻어냈다.

하지만 Pt/C에 비해 낮은 ORR은 문제로 남았으며 이를 극복하기 위해 계속 연구가 진행되어야 할 필요가 있다. 또한 장기간 작동했을 때의 stability 연구 또한 병행하고자 한다.

## 후 기

본 연구는 서울시 산학연 협력사업 중 ‘신기술 연구개발 지원사업’의 일환으로 수행되었습니다.

## References

- [1] Xiaoming Ren, Piotr Zelenay, Sharon Thomas, John Davey and Shimshon Gottesfeld, *J. Power Sources*, vol. 86, 111-116, 2000.
- [2] T. Yamaguchi, F. Miyata, and S. I. Nakao, *J. Membr. Sci.*, 214, 283, 2003.
- [3] R. W. Reeve, P. A. Christensen, A. Hamnett, S. A. haydock, and S. C. Roy, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145(10), 3463-3471, 1998.
- [4] R. W. Reeve, P. A. Christensen, A. J. Dickinson, A. Hamnett, K. Scott, *Electrochimica Acta*, vol. 45, 4237-4250, 2000.
- [5] Yuhao Lu, Ramana G. Reddy, *Electrochimica Acta*, vol. 52(7), 2562-2569, 2007.
- [6] Takako Toda, Hiroshi Igarashi, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146(10), 3750-3756, 1999.