

## 메탄올 연료전지를 위한 TiO<sub>2</sub> 지지체의 전도성 향상에 관한 연구

\*이 종민<sup>1)</sup>, 한 상범<sup>2)</sup>, \*\*박 경원<sup>3)</sup>

### Studies in conductivity improvement of TiO<sub>2</sub> supports for Direct Methanol Fuel Cells

\*Jongmin Lee, Sangbeom Han, Kyungwon Pa가

**Key words** : DMFC(메탄올 연료전지), TiO<sub>2</sub>(티타늄 산화물), TiN(티타늄 질화물), Conductivity(전도성)

**Abstract** : 메탄올 연료전지에서 기존의 탄소 지지체의 전기화학적 특성과 유사한 새로운 지지체 물질을 개발하기 위해서 TiO<sub>2</sub> 산화물을 선정하였고 이것의 전도성을 향상에 관한 연구를 하였다. 새로운 지지체인 Degussa TiO<sub>2</sub>를 이용하여 고온에서 열처리하는 방법으로 얻을 수 있었다. 이러한 지지체위에 백금 촉매를 담지하는 합성 실험은 간단한 방법인 sodium borohydride 방법으로 수행하였고 구조적인 결과를 확인하기 위하여 XRD 분석으로 확인하였다. 결과로부터 TiO<sub>2</sub>에서 TiN으로 구조적인 변화를 알 수 있었고 상변화 과정이 높은 에너지와 소스로 인해 바뀐다는 것을 알 수 있었다. 이러한 지지체 촉매 전극의 전기적인 활성을 알아보기 위하여 CVs와 안전성을 확인하기 위하여 CA에서 분석하였다. 기존 탄소 지지체 촉매 전극과 황산과 메탄올 용액하에서 CVs와 CA를 비교하였을 때, 티타늄 질화물 지지체가 CVs에서 유사한 산화, 환원 활성을 나타내었고 CA에서 높은 전류에서 안정성을 보여주었다. 이러한 결과로부터 TiN 지지체는 탄소 지지체와 비교하였을 때 연료전지의 지지체로서의 가능성을 확인 할 수 있었다.

#### subscrip

DMFC : direct methanol fuel cell  
XRD : x-ray diffractometer  
TEM : transmission electron microscopy  
CVs : cyclic voltammograms

#### 1. 서론

DMFC는 메탄올의 화학적 에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 전기 화학적 장치이다. 현재 많은 연구자들이 관심을 갖고 있으며, 그 성능을 향상시키기 위하여 많은 노력을 기울이고 있다. 하지만 DMFC의 장점에도 불구하고 상용화를 위해서 반드시 풀어야할 과제가 있다<sup>1)</sup>. 첫째, anode에서 메탄올의 전기 화학적 산화반응속도를 증가

시키는 것이다. anode에서의 성능저하는 주로 CO에 의한 백금촉매의 피독 때문에 발생함으로, CO에 내성이 있는 촉매를 개발하거나 표면적이 넓은 지지체를 사용해서 촉매의 반응면적을 넓힐 필요성이 있다. 둘째, 메탄올 크로스오버를 감소시키는 것이다. 메탄올 크로스오버를 감소시키기 위해서 프로톤만 선택적으로 운반할 수 있는 새로운 전해질의 개발이 필요하다. 촉매의 반응면적을 넓

- 1) 숭실대학교 환경화학공학과  
E-mail : backboys1004@naver.com  
Tel : (02)813-0613 Fax : (02)812-5378
- 2) 숭실대학교 환경화학공학과  
E-mail : sciresb@hanmail.net  
Tel : (02)813-0613 Fax : (02)812-5378
- 3) 숭실대학교 환경화학공학과  
E-mail : kwpark@ssu.ac.kr  
Tel : (02)813-0613 Fax : (02)812-5378

하기 위해 주로 사용되는 방법이 탄소 지지체를 이용한 백금 담지 촉매(Pt/C)이다. 이는 각종 화학 촉매 분야에서 널리 사용되고 있는 한편 그 성능 향상에 대한 필요성이 높아지고 있다<sup>2)</sup>. 연료 전지의 성능은 MEA의 제조와 백금 담지촉매에 따라 크게 변하는 것으로 알려져 있다. 현재 사용되는 백금촉매는 전기화학반응의 효율을 높이기 위하여 수십nm크기의 탄소입자 위에 담지시켜 사용하고 있다. 담지체로 TiO<sub>2</sub>를 사용할 때 담지된 귀금속 촉매의 상온 화학흡착실험에 있어서 200°C에서 환원시킨 촉매는 H<sub>2</sub>, CO의 정상적인 화학 흡착량을 가지는데 반해서 500°C에서 환원시킨 촉매는 화학흡착이 거의 일어나지 않고 있다<sup>3)</sup>. 위와 같은 단점을 해결하기 위해 TiN 담지체를 사용하게 된다. Titanium nitride TiN은 독특한 특성을 지니고 있어 기술적 활용으로 매우 중요하다 2160KG/mm<sup>2</sup>의 강도를 지니고 있고, 3000°C의 주변에서 녹는점을 형성한다. 또한 화학적 부식에 대한 저항성을 지니고 있다. 다른 중요한 특성으로는 티타늄 금속보다 뛰어난 전기 전도성을 지니고 있고, 저온에서는 초전도성을 띄게 된다<sup>4)</sup>.

다른 문서에 인용된 TiN 준비에 대한 문서를 보게되면 질소 소스를 지는 다양한 물질로부터 티타늄금속을 질소화 하는 방법을 보여준다. 대표적으로 TiCl<sub>4</sub>, Ti(NR<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, 그리고 암모니아를 이용한 합성이 있다<sup>5)</sup>. 이 논문에서는 TiO<sub>2</sub> 담지체를 TiN으로 대체할 경우 촉매의 구조적인 변화와 전기화학적 실험에 대한 내용을 담고 있다.

## 2. 본 론

### 2.1 실험 방법

#### 2.2.1 TiO<sub>2</sub> 나노지지체 질화

상업적으로 쓰이는 Degussa TiO<sub>2</sub>를 가지고 열처리 방법으로 질화하고자 한다. 석영 보트에 0.1 g의 TiO<sub>2</sub>를 올리고 가열로의 석영 튜브에 넣고 1분에 1°C씩 올리면서 900°C까지 온도를 올린다. 온도를 올리기 전에 질소가스를 흘려주어 최대한의 산소가 튜브안에 남지 않도록 분위기를 만들어 준다. 그리고 나서 온도를 올리는 시작점과 함께 암모니아 가스를 100 ml/min으로

흘려준다. 열처리 900°C온도에서의 과정이 끝나면 파우더의 색깔의 변화를 볼 수 있는데 처음 TiO<sub>2</sub>의 백색에서 고온에서 열처리 후 검은 색으로 변환것을 볼 수 있다.

#### 2.2.2 Pt/티타늄 질화물 촉매 합성

고온에서 열처리된 TiO<sub>2</sub>의 파우더를 지지체로 사용함으로써 백금 촉매를 담지하는 합성실험을 간단한 sodium borohydride 방법을 이용하여 수행하였다. 증류수 500 ml에 각각의 조건에서 열처리된 지지체를 넣고 강한 교반을 가해주어 잘 분산 시킨다. 1시간정도 분산 시킨 후 Pt(40wt%)의 계산된 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> salt를 넣고 또 다시 2시간 정도 잘 교반시켜준다. 여기에 NaBH<sub>4</sub>를 급히 넣고 2시간동안 교반을 가해준다. 2시간이 지나면 검정색의 침전물이 볼 수 있는데 필터링을 통해 세척을 여러번 가해주고 50°C 오븐에서 건조시킨다.

## 3. 실험 결과 및 토의

### 3.1 구조적 분석

그림 1에서는 Degussa TiO<sub>2</sub>를 고온에서 열처리함으로써 구조적인 분석을 XRD를 통해 보여준다. 기존의 Degussa TiO<sub>2</sub>는 Anatase와 Rutile 2가지의 구조가 혼합되어 있다. 700°C에서 반응 온도 시간을 점차 늘릴수록 Anatase의 주 peak이 감소하는것을 볼 수 있고 Rutile의 peak도 점차 감소하는 것을 볼 수 있다. 700°C에서 8시간동안 반응한 결과를 보면 Anatase와 Rutile의 peak을 완전히 사라진 것을 볼 수 있다. 이 결과는 이론적으로 Anatase상에서 고온에서 열처리를 가해주었을 때 열역학적 에너지로 인해 Rutile상으로 변화한다고 알려져 있다. 하지만 그림 1에서 보여주는 결과는 Rutile상으로 변하는 온도에서 구조적으로 또 다른 상으로 변화를 줄 수 있는 소스로 인해서 전혀 다른 상을 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 하지만 700°C에서 8시간 반응한 XRD결과는 완전한 TiN상이 아닌 TiO상이라는 것을 알 수 있었다. 즉, 산소와 티타늄의 강한 결합을 완전히 해체하는데 에너지가 부족하다고 생각되어진다. 그래서 더 높은 온도인 800°C와 900°C에서 같은 반응시간으로

열처리를 가해주었다. 결과를 보면 TiO peak에서 왼쪽으로 살짝 이동된 결과를 볼 수 있는데 900°C에서 8시간동안 열처리 과정을 견친 결과가 완벽한 TiN이라는 결과를 확인 할 수 있었다.

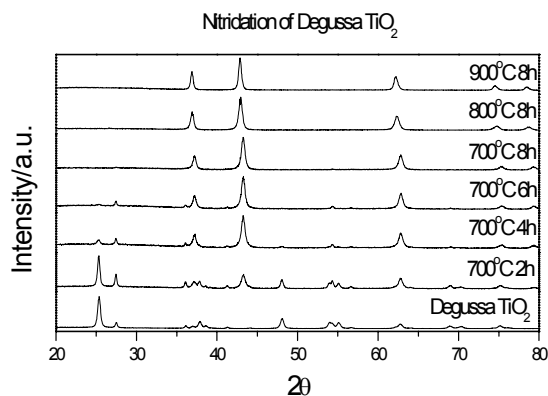


Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) pattern of nitridation by temperature

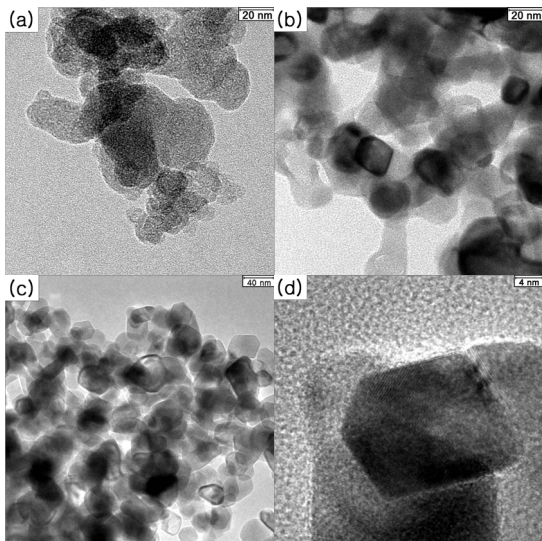


Fig. 2 Transmission electron microscopy (TEM) images of nanostructured supports ((a) TiO<sub>2</sub>-700, (b) TiO<sub>2</sub>-800, and (c) TiO<sub>2</sub>-900) heated at different temperatures of 700, 800, and 900 °C in ammonium atmosphere for 8 h and high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) image ((d)) of the TiO<sub>2</sub>-900.

그림 2에서는 각각의 온도에서 열처리된 TiO<sub>2</sub>의 구조적인 분석을 위한 TEM 이미지를 보여준

다. 700°C에서 900°C로 갈 수록 결정성이 증가함을 볼 수 있었고 특히 900°C에서 가장자리가 확연해짐을 볼 수 있었다. 그리고 격자 사이에서 TiN 나노입자임을 확인 하였다. 평균 질화 티타늄 입자 크기는 ~20 nm임을 확인 하였다. 이 결과는 XRD에서 보여주는 결정성 증가와 구조적인 상의 변화를 잘 뒷받침 해준다.

### 3.2 전기화학적 분석

그림 3에서는 0.5 M의 황산의 조건 하에서 산화, 환원의 전기화학적 특성을 알아보기 위해 CV 측정된 결과를 Curve로 나타낸다. 먼저 그림으로부터 산화, 환원 peaks을 확인 함으로써 백금 촉매의 존재를 확인 할 수 있었다. 또한 탄소 지지체보다 TiN-900에 지지된 백금 촉매의 활성이 수소 산화, 환원 부분에서 더 높은 활성 면적을 나타내기 때문에 활성이 더 높다고 말할 수 있다.

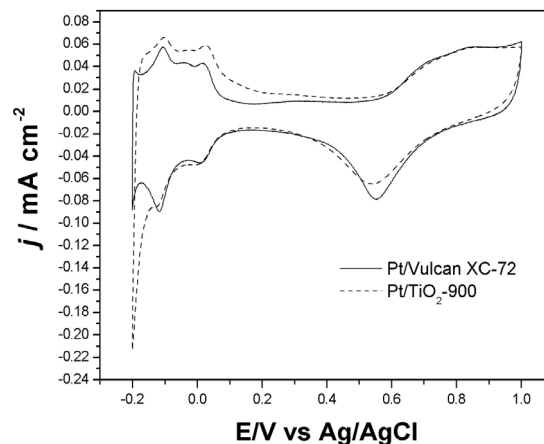


Fig. 3 Typical cyclic voltammograms (CVs) in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> obtained for TiO<sub>2</sub>-900 supported Pt catalysts compared to Vulcan XC-72 supported Pt catalyst.

그림 4에서는 CVs를 통해서 저온용 연료전지 (ex : DMFC etc)의 연료로 쓰이는 메탄올에서의 산화 활성으로부터 각각의 온도에서 열처리된 티타늄 산화물의 지지체로서의 가능성을 확인하였다. 그림에서 이 결과 역시 TiN-900에서 지지된 촉매전극이 0.4 V에서 가장 먼저 onset peak이 나타나는 것을 볼 수 있다.

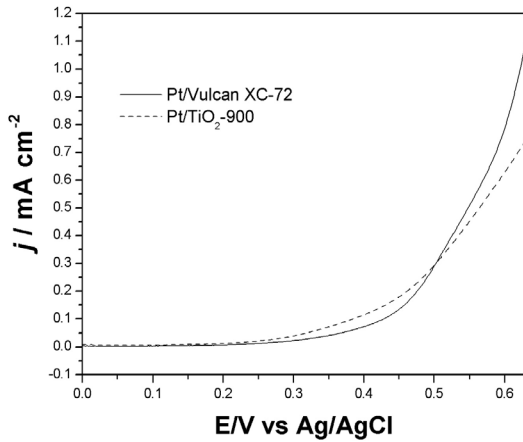


Fig. 4 Cyclic voltammograms (CVs) of supported Pt catalysts measured in 2 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

이 결과로부터 TiN-900에서 지지된 촉매전극이 메탄올 산화반응에서 가장 효과적인 촉매전극이라는 결과의 그래프를 얻었다.

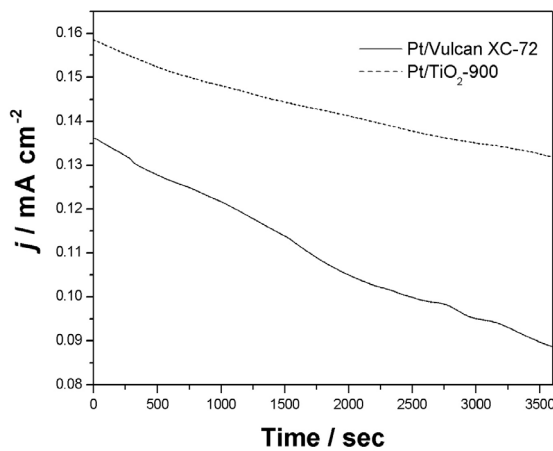


Fig. 5 Plot of oxidation current versus time of TiO<sub>2</sub>-900 and Vulcan XC-72 supported Pt catalysts measured at 0.4 V in 2 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

그림 9에서는 지지체의 안정성을 나타내어 주는 chrono amperometry (CA)로써 전기적인 분석 결과를 보여준다. 메탄올의 산화활성에서 TiN-900는 비교적 전류의 흐름에 있어서 시간에 따른 변화량이 낮게 나타남으로써 안정성 평가에서 기존 탄소에 담지된 촉매와 비교하였을 때 큰 변화가 없다는 것을 알게 되었다.

#### 4. 결론

Degussa TiO<sub>2</sub>를 이용하여 질화물로 합성하는 간단한 열처리 방법으로써 질화티타늄을 준비하였다. 그리고 각각의 온도에서 구조적인 변화를 확인하였다. 900°C의 고온에서 열처리 하였을 때 완벽한 TiN 구조를 얻을 수 있었다. 구조적인 분석을 위해 XRD, TEM 분석을 확인 한 결과 기존의 TiO<sub>2</sub>의 2가지 구조인 Anatase와 Rutile에서 높은 에너지와 소스로 인해 질화물로 구조가 변화하는 것을 확인 할 수 있었고 높은 온도에서 열처리함으로써 구조적인 변화와 함께 결정성이 증가하는 결과를 확인 하였다. 이러한 질화티타늄 촉매전극을 이용하여 전기적인 특성을 확인한 결과 황산에서 탄소 촉매전극보다 TiN-900이 높은 산화, 환원 활성을 확인하였고 메탄올 산화반응도 마찬가지로 탄소 촉매전극보다 산화반응이 탁월하다는 것을 알 수 있었다. 그리고 안정성 분석에서는 TiN-900 촉매전극이 탄소와 비슷한 안정성을 나타내었다. 이러한 결과로부터 TiN-900이 다른 온도 조건에서 열처리된 질화물보다 높은 전기적인 특성을 나타내었고 기존의 탄소 촉매전극과 비교했을 때 더욱 높은 활성으로써 지지체로서의 가능성을 확인 할 수 있었다.

#### 후기

본 연구는 지식경제부와 한국산업기술재단의 전략기술인력양성사업의 일환으로 수행되었습니다.

#### References

- [1] M. Prasanna, H.Y.Ha, E.A.Cho, S.-A.Hong, I.-H. Oh, 2004. "Investigation of oxygen gain of polymer electrolyte membrane fuel cells", J. Power Sources 137, No.1,2
- [2] Truong, C. M.; Chen, P. J.; Corneille, J. S.; Oh, W. S.; Goodman, D. W. J. Phys. Chem. 1995, 99, 8831.
- [3] Yang, X.; Li, C.; Yang, B.; Wang, W.; Qian, Y. Chem. Phys. Lett. 2004, 383, 502.
- [4] Wood, G. L.; Pruss, E. A.; Paine, R. T. Chem. Mater. 2001, 13, 12.
- [5] Drygas, M.; Czosnek, C.; Paine, R. T.; Janik, J. F. Mater. Res. Bull. 2005, 40, 1136.