

## 고분자 전해질 연료전지 백금-루테늄 나노입자 촉매의 전기화학적 거동에 대한 중형기공 탄소 지지체의 활성화 효과

김병주 · 박수진<sup>†</sup>

인하대학교 화학과

(2010년 8월 4일 접수, 2010년 9월 14일 수정, 2010년 9월 20 채택)

### Influence of Activation of Mesoporous Carbon on Electrochemical Behaviors of Pt-Ru Nanoparticle Catalysts for PEMFCs

Byung-Ju Kim and Soo-Jin Park<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Inha University,

253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

(Received August 4, 2010; Revised September 14, 2010; Accepted September 20, 2010)

**초록:** 본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지의 탄소 지지체로 중형기공 실리카(SBA-15)를 이용한 전통적인 주형합성법을 이용하여 중형기공 탄소(CMK-3)를 합성하였다. 합성된 CMK-3는 추가적으로 비표면적과 물리적 성질을 증가시키기 위하여 활성화제로 수산화 칼륨(KOH) 양을 0, 1, 3, 및 4 g으로 달리하여 활성화하였다. 그리고 활성화된 CMK-3(K-CMK-3)에 화학적 환원 방법을 이용하여 백금과 루테늄을 담지하였다. CMK-3에 담지된 백금-루테늄 촉매의 특성을 확인하기 위해 비표면적 장치(BET), X-선 회절분석법(XRD), 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM), 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)를 이용하였다. 또한, 백금-루테늄 촉매의 전기화학적 특성을 순환전류전압 실험으로 분석하였다. 결론적으로, 3 g의 KOH로 활성화된 CMK-3(K3g-CMK-3)가 가장 넓은 비표면적을 나타냈다. 또한, K3g-CMK-3의 높은 비표면적은 백금-루테늄의 균일한 분산과 함께 전기적인 촉매의 성능을 향상시키는 것을 확인할 수 있었다.

**Abstract:** In this work, mesoporous carbons (CMK-3) were prepared by a conventional templating method using mesoporous silica (SBA-15) for using catalyst supports in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs). The CMK-3 were chemically activated to obtain high surface area and small pore diameter with different potassium hydroxide (KOH) amounts, i.e., 0, 1, 3, and 4 g as an activating agent. And then Pt-Ru was deposited onto activated CMK-3 (K-CMK-3) by a chemical reduction method. The characteristics of Pt-Ru catalysts deposited onto K-CMK-3 were determined by surface area and pore size analysis, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and inductive coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). The electrochemical properties of Pt-Ru/K-CMK-3 catalysts were also analyzed by cyclic voltammetry (CV). From the results, the K3g-CMK-3 carbon supports activated with 3 g KOH showed the highest specific surface areas. In addition, the K3g-CMK-3 led to uniform dispersion of Pt-Ru onto K-CMK-3, resulted in the enhancement of electro-catalytic activity of Pt-Ru catalysts.

**Keywords:** mesoporous carbons, chemical activation, CMK-3, Pt-Ru catalysts, electro-catalytic properties.

## 서 론

연료전지는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 전기적으로 직접 바꾸어주는 효율적인 에너지 변환 장치이다.<sup>1</sup> 연료전지는 태양 에너지, 지열 에너지, 풍력 에너지 등과 같은 에너지원이 아닌 새로운 발전 기술이라는 점에서 대체 에너지원과는 구별된다. 연료전지는 전기화학 반응에 의해 연료로부터 직접적으로 전기 에너지를 얻어내므로 전통적인 발

전 방식보다 10~15% 높은 효율을 가지며 온실 가스를 거의 방출하지 않고 소음도 적은 편이다. 또한 에너지 밀도가 리튬 이차전지의 10 배에 달해 미래의 휴대기기 전원용, 수송용 전원, 발전용 전원 등으로 응용이 가능하며, 미국, 일본 및 유럽 등에서 치열하게 연구개발이 진행되고 있다.<sup>2-5</sup>

고분자 전해질 연료전지(PEMFCs)는 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환하여 기존 에너지 변환장치에 비해 1.5배 이상의 에너지 효율을 갖고 에너지 변환시에 물과, 전기, 그리고 열 이외의 물질을 배출하지 않는 장점을 갖는다.<sup>6</sup> 또한 다른 형태의 연료전지에 비해 효율이 높

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sjpark@inha.ac.kr

고 전류밀도 및 출력밀도가 크며 시동시간이 짧은 동시에 부하변화에 대한 응답특성이 빠른 특성이 있어 상용화를 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>7</sup>

PEMFCs의 구조는 중앙에 고분자 전해질막을 중심으로 양 옆에 탄소 지지체가 있고 탄소 지지체와 고분자 전해질막 사이에 금속이 위치한다. 고분자 전해질 연료전지의 기본원리는 산화전극으로 수소가 유입되어 전이금속 촉매로 인해 수소가 산화되어 수소양이온은 고분자 전해질을 통하여 환원전극으로 이동하고, 전자는 외부 회로를 통하여 환원전극으로 이동하여 산소환원반응에 참여하며 그 결과로 물이 생성된다.<sup>8-12</sup>

PEMFCs의 전극은 촉매층과 기체 확산층으로 구성되어 있는데 이 촉매층에서는 3상 계면을 형성하여 산화·환원반응이 일어나는 활성부분이기 때문에 가능한 표면적이 넓어야 한다.<sup>13</sup> 촉매층의 구성 재료로서는 탄소 지지체와 금속 촉매 등으로 이루어지며 대개 지지체로서는 넓은 표면적을 갖는 상용담체인 카본블랙이 주로 사용되고 이 지지체 위에 각종 촉매를 여러 방법으로 분산하여 형성시킨다.<sup>14</sup>

PEMFCs의 전극 촉매는 백금(Pt)이 주로 사용된다. 다른 금속에 대한 연구결과가 거의 없는 것은, Pt를 제외한 어떠한 성분도 특출한 활성을 보이지 않기 때문이다. 하지만 Pt의 사용에도 여러 가지 문제점이 있다. 첫째, 가격이 비싸고 둘째, 일산화탄소(CO)에 쉽게 피독된다는 것이다.<sup>15</sup> 따라서 현재 연구 방향은 CO에 대한 내피독성을 증대시키기 위해 조촉매를 사용하는 방법과 상용담체에 비해 비표면적과 물리적 성질이 좋은 담체를 사용하여 Pt의 분산도를 증대시키는 방법으로 나눌 수 있다.

본 연구에서는 상용담체보다 비표면적과 물리적 성질이 우수한 탄소 지지체를 주형합성법<sup>16</sup> 이용하여 합성한 후,<sup>17</sup> 합성된 중형기공 탄소의 비표면적과 물리적 성질을 증대시키기 위해 KOH를 이용하여 활성화된 중형기공 탄소를 제조하였다.<sup>18</sup> 활성화된 탄소 지지체를 이용하여 백금(Pt)과 루테튬(Ru)이 담지된 이성분 금속 촉매(Pt-Ru/C)를 제조한 후 촉매의 활성 및 특성을 분석하였다.

## 실 험

**중형기공 실리카(SBA-15) 합성.** 2 M HCl 용액에 P123(PEO<sub>20</sub> PPO<sub>70</sub>PEO<sub>20</sub>, Tri-block copolymer, Aldrich)을 상온에서 교반하면서 용해시킨다. P123이 완전히 용해되면 tetraethyl orthosilicate (TEOS, Aldrich)를 넣고 10분 동안 교반한다. 10분간 교반 후 313 K 항온조에 반응 용기를 넣고 24시간 동안 교반시킨다. 24시간 교반이 끝나고 반응 용기를 373 K 오븐에 넣고 24시간 동안 수열반응시킨다. 수열반응이 끝난 후 반응물을 필터하고 353 K 오븐에서 완전히 건조하면 흰색 분말의 시료를 얻을 수 있다. 시료 1 g당 염산 2.5 g과 에탄올 100 g을 사용하여 반응 용기에 담아 교반해 주면서 약 2시간 동안 세척한다. 이것을 다시 증류수와 에탄올을 사용하여 필터한 후 353 K 오븐에서 건조시킨 후 823 K 산소 분위기에서 소성 처리한다.<sup>16</sup>

**중형기공 탄소(CMK-3)의 합성.** 중형기공 탄소는 중형기공 실리카를 주형으로 이용하여 합성하였다. 중형기공 실리카에 탄소 전구체를 채워 넣은 후 열처리 과정과 실리카 제거를 통하여 중형기공 탄소를 얻을 수 있다. 탄소 전구체로 sucrose(C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, Aldrich) 12.5 g을 50 g의 증류수와 0.14 g의 황산에 녹인다. 이 탄소 전구체 용액을

SBA-15 10 g에다 넣고 골고루 섞어 주면서 함침한다. 함침 후 353 K 오븐에 30분 동안 열처리를 거치고, 373 K에서 12시간, 433 K에서 5시간의 열처리 과정을 거친다. 이 과정을 거친 후 다시 sucrose 9 g을 20 g의 증류수와 0.1 g의 황산에 녹인 후 위의 함침 과정과 열처리 과정을 반복한다. 위 과정을 거친 후 질소분위기에서 473 K에서 2시간, 1173 K에서 3시간 열처리를 한다. 이 때 승온 시간은 473 K까지 2시간, 473 K에서 1173 K까지는 5시간으로 한다. 열처리가 끝난 샘플은 5 wt%의 플루오르화수소산(HF, 35%, DUKSAN)을 이용하여 실리카를 제거한다. 실리카 제거를 3회 반복한 후 아세톤으로 한번 씻어주고 353 K 오븐에서 건조를 통하여 용매를 완전히 제거한다.<sup>17</sup>

**CMK-3의 활성화.** 활성화된 CMK-3을 제조하기 위하여 CMK-3를 KOH 용액에 넣고 373 K에서 12시간 동안 교반하여 KOH가 CMK-3의 표면에 충분히 침착되도록 하였고, KOH의 양에 대한 활성화 정도를 알기 위해 CMK-3 1 g당 KOH의 양을 0, 1, 3 및 4 g으로 달리 하여 연구를 진행하였다. 위 혼합물을 383 K에서 12시간 건조하여 용매가 모두 증발하도록 한 후, 건조된 시편을 튜브형 퍼니스를 사용하여 질소 가스를 200 mL/min의 양으로 공급하면서 승온 속도 10 K/min로 973 K에서 2시간 동안 활성화하였다. 활성화 처리 후 남아있는 칼륨 이온과 불순물을 제거하기 위하여 0.5 M HCl 용액으로 353 K에서 3시간 동안 처리한 다음 pH가 중성이 될 때까지 증류수로 세척하여 활성화된 CMK-3을 제조하였다.<sup>18,19</sup> 최종적으로 얻어진 활성화된 탄소는 KOH의 양에 따라 K0g-CMK-3, K1g-CMK-3, K3g-CMK-3 및 K4g-CMK-3라 명명하였다.

**백금-루테튬 촉매담지.** 촉매담지는 환원제를 사용한 담지법을 문헌대로 사용하였다.<sup>20,21</sup> 탄소 지지체 0.5 g을 에틸렌글리콜(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH<sub>2</sub> 99 wt%, Aldrich) 400 mL 용액과 혼합하여 30분 동안 초음파 처리를 통하여 분산시켰다. 탄소 무게에 대해 각각 10 wt% 백금-루테튬 함량으로 담지하기 위해서 0.104 g의 백금 전구체인 염화백금산(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Aldrich)과 0.05 g의 루테튬 전구체인 염화루테튬(RuCl<sub>3</sub>, Aldrich)을 녹인 에틸렌글리콜 용액을 상기 탄소 분산 용액에서 서서히 도입하여 5시간 교반시켰다. 혼합 용액에 pH 조절을 위해서 0.1 M NaOH 용액 100 mL를 첨가한 후 410 K에서 3시간 가열하였다. 모든 제조공정은 아르곤(Ar) 가스 분위기에서 수행하였으며, 고체 분말을 여과하고 증류수로 세척한 후 340 K에서 24시간 건조하여 촉매를 얻었다.

**촉매의 특성분석.** 합성된 탄소 지지체와 촉매의 미세 구조적 변화를 관찰하기 위해 X-선 회절분석법(XRD, X-ray diffraction spectroscopy, Rigaku Model D/Max)을 이용하였으며, 합성된 탄소 지지체와 촉매의 비표면적과 세공구조 및 등온흡착 곡선은 비표면적장치(surface area and pore size analyzer, BERSORP, JAPAN, INC)를 이용하여 77 K에서 측정하였다. 합성된 탄소 지지체와 촉매의 비표면적( $S_{BET}$ , specific surface area)은 BET식을 이용하였으며, 총 기공 부피( $V_{Total}$ , total pore volume)는  $P/P_0=0.990$ 에서 흡착된 질소의 양으로 구하였다. Pt-Ru의 담지량을 측정하기 위해 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS, Plasma-mass spectrometer, ELAN 6100)를 사용하여 정량 분석을 수행하였다.

합성된 탄소 지지체의 표면 형태를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope, JEOL, JMS-6335F)을 이용하였으며 합성된 PEMFCs용 전극촉매의 입자크기 및 분포를 조사하기 위하여 투과전자현미경(TEM, transmission electron microscope,

JEM 2100F)을 이용하였다.

**순환전류전압곡선 측정.** 활성화된 탄소 지지체에 Pt-Ru가 담지된 촉매의 순환전류전압 곡선(current-voltage curves)을 측정하기 위해 전기화학 측정 장치로 Autolab with PGSTAT 30(Eco Chemie B. V.; Netherlands)를 사용하였다. 작업전극에 carbon paste를 이용하여 일정량의 촉매를 부착시켜 사용하였고, 기준전극은 Ag/AgCl을 사용하였으며 상대전극은 Pt wire를 사용하였다. 측정 전해질은 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액을 사용하였다. 전위 주사속도(scan rate)는 20 mV/s로 고정하여 수행하였다.

**결과 및 토론**

**KOH로 활성화된 탄소 지지체의 특성.** X-선 회절분석은 물질 내부의 미세 구조를 밝히는 수단이며 하나 이상의 회절점들의 상관관계로 분자 결정 구조에 관한 정보를 얻을 수 있으며 반경방향의 회절점의 분포로 입자 또는 결정의 크기를 계산하여 재료의 미세구조 정보를 해석할 수 있다.<sup>22,23</sup>

Figure 1은 합성된 물질의 기공 구조를 파악하기 위한 소각 X-선 회절분석 결과이다. SBA-15와 이를 주형으로 제조한 K0g-CMK-3의 경우 (100), (110), 및 (200)의 특성 피크를 확인할 수 있었으며, 이들의 피크 위치는 1:√3 :2의 비율을 유지하였으며, 이는 2차원의 육각형 모양의 기공 배열 구조(P6mm)라 판단된다. 이와 비교하여 KOH로 활성화된 지지체의 저각 X-선 회절분석은 KOH의 양이 증가할수록 (100), (110), 및 (200)의 특성 피크의 세기가 감소하는 것을 확인하였으며, 특히 K4g-CMK-3의 경우 특정 피크가 사라지는 것을 확인하였다. 이것은 KOH 양이 증가할수록 P6mm 구조에 영향을 주어 내부 구조가 KOH양에 비례하여 변형된 것으로 판단된다.<sup>24,25</sup>

Table 1은 질소 등은 흡-탈착 실험으로부터 BET법을 이용한 KOH로 활성화된 탄소 지지체의 비표면적, 중형기공과 전체기공의 부피, 그리고 기공의 크기를 나타낸 표이다. 평균기공의 크기는 다음 식 (1)을 이용하여 구하였다.

$$D(\text{nm}) = \frac{4V_{\text{Total}} \times 1000}{S_{\text{BET}}} \tag{1}$$

Table 1에서 보는 바와 같이 KOH 미처리 샘플과 비교하여 KOH

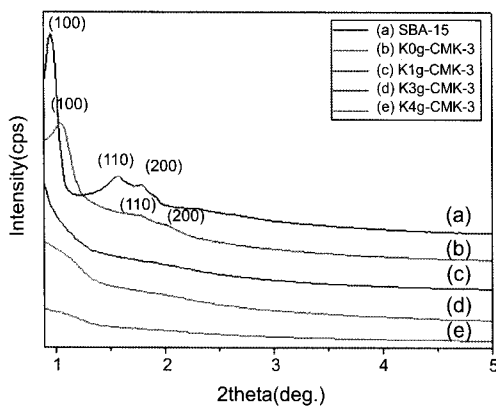


Figure 1. Small angle XRD curves of SBA-15 and carbon supports.

양이 증가함에 따라 비표면적이 증가하고, 기공의 크기가 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. KOH 양이 증가함에 따라 비표면적이 증가하고 기공의 반경이 감소하는 이유는 중형기공 탄소에 침착된 KOH는 저온의 활성화 온도에서 열처리되는 동안 K<sub>2</sub>O를 형성하고 고온에서 활성화시 생성된 K<sub>2</sub>O는 탈수화 반응을 통해 다시 K로 환원되며, K<sub>2</sub>O가 환원된 만큼 탄소 감량으로 인해 탄소 내부에 기공이 형성되고 환원된 K가 탄소 내부로 침투하여 탄소와 중간 화합물을 쉽게 형성함과 동시에 탄소 내부 공간을 넓혀 주기 때문으로 판단된다.<sup>26</sup> K4g-CMK-3 경우 K3g-CMK-3보다 비표면적이 감소하였는데, 이는 일정량 이상 KOH의 사용은 중형기공 탄소의 구조에 심한 변형을 유발시키는 것으로 판단된다.

KOH가 중형기공 탄소 지지체의 표면에 미치는 영향을 알아보기 위해 SEM을 이용하여 관찰하였다. Figure 2는 중형기공 탄소의 표면을 촬영한 SEM 사진이다. 본 사진에서 알 수 있듯이 KOH 미처리 중형기공 탄소인 K0g-CMK-3에 비하여 KOH가 침착된 중형기공 탄소의 경우 표면에 불규칙한 기공이 형성되었으며, 사용된 KOH의 양이 증가할수록 기공의 수가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

**백금-루테늄이 담지된 활성화된 탄소 지지체의 구조적 특성.** Figure 3은 KOH로 활성화된 탄소 지지체에 Pt와 Ru를 담지시킨 촉매의 X선 회절 분석이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 40°, 46°, 67°, 및 80° 부근에서 Pt-Ru(111), Pt-Ru(200), Pt-Ru(220), 및 Pt-Ru(311)

Table 1. Textural Properties of the Prepared Activated Carbon Supports

Sample	S <sub>BET</sub> <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Total</sub> <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>Meso</sub> <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>F</sub> <sup>d</sup> (nm)
SBA-15	781	1.12	1.05	5.73
K0g-CMK-3	891	1.13	1.04	5.07
K1g-CMK-3	1188	0.91	0.67	2.98
K3g-CMK-3	1573	1.10	0.76	2.79
K4g-CMK-3	795	0.56	0.33	2.81

<sup>a</sup>S<sub>BET</sub>: Specific surface area calculated by using BET equation at a relative pressure range of 0.2~0.35. <sup>b</sup>V<sub>Total</sub>: Total pore volume is estimated at a relative pressure P/P<sub>0</sub>=0.990. <sup>c</sup>V<sub>Meso</sub>: Mesopore volume determined from the subtraction of micropore volume from total pore volume. <sup>d</sup>D<sub>F</sub>: Average pore diameter.

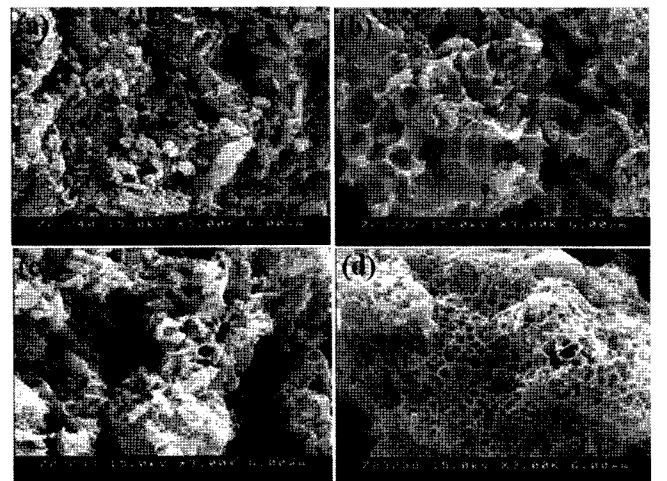


Figure 2. SEM images of (a) K0g-CMK-3; (b) K1g-CMK-3; (c) K3g-CMK-3; (d) K4g-CMK-3.

의 피크가 관찰되었다. Pt-Ru/K0g-CMK-3 촉매의 (220)과 (311)의 피크 세기는 Pt-Ru/K1g-CMK-3와 Pt-Ru/K3g-CMK-3 촉매보다는 상대적으로 낮고, Pt-Ru/K4g-CMK-3 촉매보다는 높은 것을 확인할 수 있었다. 이는 (220)과 (311) 피크가 가장 낮은 Pt-Ru/K4g-CMK-3 촉매가 다른 촉매들에 비해 Pt와 Ru가 잘 담지되지 않았으며, 가장 높은 피크를 보인 Pt-Ru/K3g-CMK-3가 다른 촉매들에 비하여 Pt와 Ru가 가장 잘 담지되었다고 판단된다. 또한, Pt-Ru의 결정 크기는  $2\theta = 67^\circ$  부근에서 나타나는 (220)에 대해 다음과 같은 Sherrer식에 적용하여 평균 입자의 크기를 계산할 수 있다.<sup>27</sup>

$$d = \frac{(K \cdot \lambda)}{\text{FWHM} \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

여기서,  $d$ 는 Pt-Ru 입자의 직경이며,  $K$ 는 상수로 일반적으로 0.9의 값을 사용한다.  $\lambda$ 는 X선의 파장(Cu  $K\alpha$ , 0.1542 nm)이며, FWHM과  $\theta$ 는 해당 회절 피크에 대한 반가폭(full width at half maximum)과 Bragg 각을 각각 나타낸다. Sherrer 식 (2)를 사용하여 구하였고, 계산한 결과는 Table 3에 나타내었다.

Table 2는 각각 다른 양의 KOH로 활성화된 탄소 지지체에 Pt와 Ru를 담지시킨 촉매의 질소 흡-탈착 실험을 통해 얻은 결과를 나타낸 표이다. Pt-Ru가 담지되지 않은 탄소 지지체에 비해 비표면적과 기공 부피는 줄었지만 단위 기공 부피로 계산하였을 경우 여전히 높은 비표면적과 넓은 기공 부피를 유지하고 있었다. 또한, 금속 담지 후 기공 크기가 담지 전과 비슷한 크기로 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 이것

은 금속 입자가 탄소 지지체에 담지되었을 때 일정한 크기로 고분산되었으며, 금속 입자에 의해 기공 입구가 막히는 현상이 적기 때문으로 판단된다. 특히, K3g-CMK-3을 탄소 지지체로 사용한 Pt-Ru/K3g-CMK-3 촉매의 경우 금속이 담지된 촉매 중 가장 높은 비표면적을 나타내었으며, 기공 크기는 다소 감소하였지만, 금속이 담지되지 않은 지지체인 K3g-CMK-3와 비슷한 크기의 기공이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

활성화된 탄소 지지체를 이용한 고분자 전해질 연료전지 촉매의 Pt와 Ru의 담지량을 확인하기 위해 ICP-MS를 이용하여 정량 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다. 금속 담지량을 비교해 보면, Pt-Ru/K3g-CMK-3 촉매가 가장 높은 담지율을 보였다. 이것은 탄소 지지체인 K3g-CMK-3의 비표면적이 Table 1에 나타난 것과 같이 가장 크기 때문에 탄소 지지체의 물리적 성질이 다른 활성화된 탄소 지지체와 비교하여 우수한 것으로 판단된다.<sup>28</sup>

Pt-Ru가 담지된 촉매의 금속 입자가 분산된 정도를 확인하기 위하여 TEM을 이용하여 관찰하였다. Figure 4는 Pt와 Ru이 담지된 촉매를 촬영한 TEM 사진이다. Pt-Ru/K4g-CMK-3 촉매의 경우 금속 입자의 크기가 매우 불균일했으며, 금속 입자의 낮은 분산성을 확인할 수 있었다. 반면 Pt-Ru/K3g-CMK-3 촉매의 경우 다른 활성화된 탄소 지지체를 이용한 촉매보다 균일한 크기로 고분산된 것을 확인할 수 있었다. 이는 탄소 지지체인 K3g-CMK-3의 비표면적이 가장 넓고, 물리적 성질이 가장 우수하기 때문으로 판단된다. 또한, TEM 사진을 이용하여 평균 금속 입자의 크기를 측정하여 Table 3에 나타내었다.

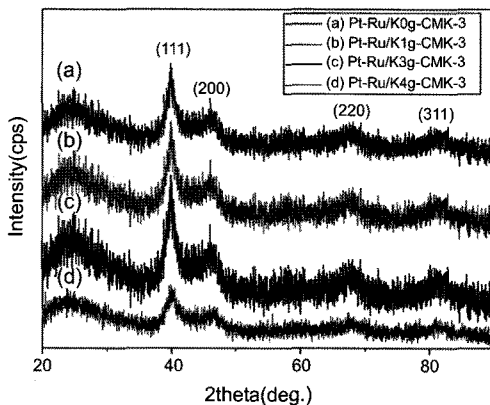


Figure 3. Wide angle XRD curves of Pt-Ru catalysts.

Table 2. Textural Properties of the Pt-Ru Catalysts

Sample	$S_{\text{BET}}^a$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{Total}}^b$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{Meso}}^c$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p^d$ (nm)
Pt-Ru/K0g-CMK-3	712	0.90	0.83	5.05
Pt-Ru/K1g-CMK-3	918	0.68	0.50	2.96
Pt-Ru/K3g-CMK-3	1112	0.77	0.53	2.77
Pt-Ru/K4g-CMK-3	642	0.45	0.26	2.80

<sup>a</sup> $S_{\text{BET}}$ : Specific surface area calculated by using BET equation at a relative pressure range of 0.2–0.35. <sup>b</sup> $V_{\text{Total}}$ : Total pore volume is estimated at a relative pressure  $P/P_0=0.990$ . <sup>c</sup> $V_{\text{Meso}}$ : Mesopore volume determined from the subtraction of micropore volume from total pore volume. <sup>d</sup> $D_p$ : Average pore diameter.

Table 3. Loading Contents and Mean Size of Pt-Ru Catalysts

Sample	Pt (wt%) <sup>a</sup>	Ru (wt%) <sup>a</sup>	Loading level(%) <sup>a</sup>	Crystalline size (nm) <sup>b</sup>	Crystalline size (nm) <sup>c</sup>
Pt-Ru/K0g-CMK-3	7.1	6.0	62.2	3.9±0.2	4.0±0.1
Pt-Ru/K1g-CMK-3	7.4	6.3	68.5	3.5±0.1	3.6±0.1
Pt-Ru/K3g-CMK-3	7.8	6.5	75.5	3.2±0.1	3.3±0.1
Pt-Ru/K4g-CMK-3	6.2	5.4	55.2	3.0±0.2	3.1±0.2

<sup>a</sup>Measured from ICP-MS results. <sup>b</sup>Measured from XRD results. <sup>c</sup>Measured from TEM results.

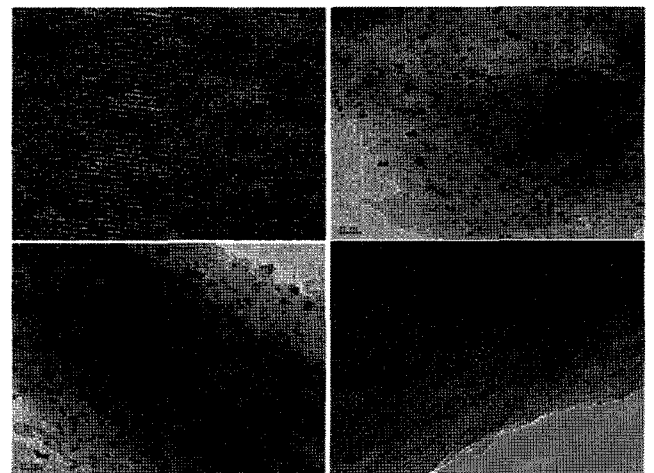
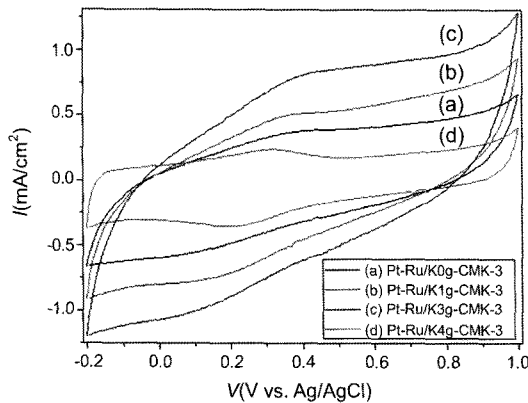


Figure 4. TEM images of (a) Pt-Ru/K0g-CMK-3; (b) Pt-Ru/K1g-CMK-3; (c) Pt-Ru/K3g-CMK-3; (d) Pt-Ru/K4g-CMK-3.



**Figure 5.** Cyclic voltammogram of Pt-Ru catalysts in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with 20 mV/s scan rate.

**촉매 전극의 전기화학적 특성.** Figure 5는 KOH를 이용하여 활성화된 탄소 지지체를 사용하는 Pt-Ru 촉매의 순환전류전압 곡선을 나타낸 것이다. PEMFCs에서는 금속 입자의 분산도와 실제 반응에 참여하는 금속 입자의 표면적을 전해질 수용액 상에서 전기 화학적인 방법으로 측정할 수 있다고 알려져 있다.

Figure 5의 촉매들이 나타내는 순환전류전압 곡선의 면적을 상대적으로 비교해 보면 Pt-Ru/K3g-CMK-3 촉매가 다른 활성화된 탄소 지지체를 사용한 촉매보다 높은 전류 밀도를 나타내는데, 이는 금속 분산도가 상대적으로 높기 때문인 것으로 판단된다. 순환전류전압 곡선 결과에서 촉매의 성능은 Table 2의 비표면적 크기와 관련이 있는 것으로 판단되며, 기공 크기가 작은 탄소 지지체가 Pt-Ru의 균일한 분산에 유리한 것으로 판단된다.<sup>29,30</sup>

## 결론

본 연구에서는 KOH 양에 따른 활성화된 중형기공 탄소 지지체를 합성하고 Pt와 Ru를 담지시켰을 때 전기 화학적인 특성에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 알아보았다. 그 결과, 3 g의 KOH로 활성화시킨 K3g-CMK-3을 탄소 지지체로 사용하는 Pt-Ru/K3g-CMK-3 촉매의 전기화학적 특성이 가장 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한 순환전류전압 곡선 결과에서 알 수 있듯이 KOH 미처리된 Pt-Ru/K0g-CMK-3 촉매보다 3 g의 KOH로 활성화시킨 Pt-Ru/K3g-CMK-3 촉매가 1.5배 정도의 우수한 전기 화학적 특성이 나타났으며, 오히려 4 g의 KOH로 활성화시킨 Pt-Ru/K4g-CMK-4 촉매는 KOH 미처리 촉매보다 낮은 전기화학적 특성이 나타났다. 이는 탄소 지지체의 비표면적 크기와 기공 크기가 촉매의 성능에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 결과적으로, 중형기공 탄소를 KOH를 이용하여 활성화시켰을 때 Pt와 Ru가 활성화된 탄소 지지체에 담지된 촉매의 전기화학적 활성이 가장 크게 나타난 최적의 CMK-3과 KOH의 비율은 1 : 3이며, 그 이상의 KOH 양으로 활성화시킬 경우, 탄소 지지체의 구조적 결합으로 인하여 Pt-Ru 촉매의 전기화학적 특성이 오히려 감소하는 것으로 판단된다.

**감사의 글:** 본 연구는 교육과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

## 참고 문헌

1. A. Mcdougall, *Fuel Cells*, John Wiley & Sons, New York, 1976.
2. R. Sellin, C. Grolleau, S. A. Clacens, S. Pronier, J. Clacens, C. Coutanceau, and J. Léger, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 21735 (2009).
3. M. Boaro, V. Modafferi, A. Pappacena, J. Llorca, V. Baglio, F. Frusteri, P. Frontera, A. Trovarelli, and P. L. Antonucci, *J. Power Sources*, **195**, 649 (2010).
4. G. Y. Moon and J. W. Rhim, *Macromol. Res.*, **15**, 379 (2007).
5. C. H. Lee, C. H. Park, and Y. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, **313**, 199 (2008).
6. Z. Zhou, S. Wang, W. Zhou, G. Wang, L. Jiang, W. Li, S. Song, J. Liu, G. Sun, and Q. Xin, *Chem. Commun.*, **2003**, 394 (2003).
7. S. W. Yoon, D. H. Kim, B. S. Lee, B. S. Lee, G. Y. Moon, H. S. Byun, and J. W. Rhim, *Polymer(Korea)*, **34**, 45 (2010).
8. D. S. Kim, I. C. Park, H. I. Cho, D. H. Kim, G. Y. Moon, and J. W. Rhim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2**, 265 (2009).
9. H. Liu, M. H. Lee, and J. Lee, *Macromol. Res.*, **17**, 725 (2009).
10. M. Ciureanu, D. Mikhailenko, and S. Kaliaguine, *Catal. Today*, **82**, 195 (2003).
11. S. J. Park, H. J. Jung, and C. H. Na, *Polymer(Korea)*, **27**, 46 (2003).
12. S. Kim and S. J. Park, *Electrochim. Acta*, **53**, 3013 (2007).
13. S. J. Park and J. S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **244**, 336 (2001).
14. D. H. Kim, B. S. Lee, S. W. Yoon, J. W. Rhim, and H. S. Byun, *Membr. J.*, **18**, 336 (2008).
15. S. B. Ha, H. S. Kim, J. S. Choi, W. S. Chung, and H. I. Lee, *Appl. Chem.*, **7**, 731 (2003).
16. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chemlka, and G. D. Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998).
17. Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. Stucky, H. J. Shin, and R. Ryoo, *Nature*, **408**, 449 (2000).
18. A. J. Appleby, *J. Power Sources*, **63**, 280 (1996).
19. D. I. Jang, K. S. Cho, and S. J. Park, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 658 (2009).
20. D. S. Kim, M. D. Guiver, T. I. Yun, M. Y. S, and J. W. Rhim, *J. Membr. Sci.*, **281**, 156 (2006).
21. S. Kim, J. R. Lee, and S. J. Park, *Kor. Chem. Eng. Res.*, **46**, 118 (2008).
22. W. Li, C. Liang, J. Qiu, W. Zhou, H. Han, Z. Wei, G. Sun, and Q. Xin, *Carbon*, **40**, 791 (2002).
23. K. Chan, J. Ding, J. Ren, S. Cheng, and K. Y. Tsang, *J. Mater. Chem.*, **14**, 505 (2004).
24. T. J. Kim and C. K. Park, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 40 (2000).
25. Y. Lee, C. W. Lee, H. S. Kang, Y. H. Jang, and Y. M. Hahm, *Appl. Chem.*, **1**, 398 (1997).
26. Y. H. Kim and S. J. Park, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 183 (2010).
27. S. Kim and S. J. Park, *J. Solid State Electro.*, **11**, 821 (2007).
28. C. Y. Chen, P. Yang, Y. S. Lee, and K. F. Lin, *J. Power Sources*, **141**, 24 (2005).
29. M. Neergat and A. K. Shukla, *J. Power Sources*, **102**, 317 (2001).
30. M. Gotz and H. Wendt, *Electrochim. Acta*, **43**, 3637 (1998).