탄소 담지체(CNTs)에 따른 직접메탄올연료전지용 Pt/Au/TiO₂ 촉매 제조와 평가

유선경 · 김한주 · 김태일[†] · 강경석[†] · 박수길^{††,*}

(주)퓨리켄, [†](주)시온텍, ^{††}충북대학교 공업화학과

(2009년 7월 27일 접수: 2009년 8월 13일 채택)

Effect of Carbon Support (CNTs) on Pt/Au/TiO₂ Catalyst Preparation and Characterization for Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

Sun-Kyung You, Han-Joo Kim, Tae-Il Kim[†], Kyung-Suk Kang[†], and Soo-Gil Park^{††,*}

PereEChem Co., Ltd., Korea

[†]Siontech Co., Ltd., Korea

^{††}Department of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk University, Korea

(Received July 27, 2009 : Accepted August 13, 2009)

초 록

MWNT(CNTs)를 지지체로 촉매를 합성하고 특성평가를 진행하였다. Pt/Au/TiO₂는 CNTs (carbon 나노 튜브) 탄소 지지체에 첨가되어 직접 메탄올 연료 전지의 성능을 개선하였다. XRD와 SEM을 통해 아나타제 TiO₂와 Pt/Au를 확인하였고 각각의 입자 사이즈는 200 nm와 20~25 nm 이다. 혼성 촉매의 활성은 CV를 통해 측정되었으며 제조된 촉매는 연료전지 이용에 유망하다.

Abstract : The synthesis and characterization of catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes (CNTs). Pt/Au/TiO₂ is added to a CNTs(carbon nano tube) carbon support to improve the performance of a direct methanol fuel cell. XRD and SEM showed that uniform anatase TiO₂ and Pt/Au particles were about 200 nm and 20~25 nm in diameter. The composite catalyst activities were measured by cyclic voltammetry (CV), demonstrating that it is more promising for use in fuel cells.

Keywords : Catalyst, CNTs, Au, TiO₂, DMFC

1. 서 론

21세기 에너지 문제의 해결책으로 연료전지는 친환경적이며 높은 효율로 주목 받고 있다. 저온형 연료전지인 직접메탄올 연료전지(DMFC)는 수송과 저장의 이점으로 소형 및 이동형으로 적용이 가능하다. 그러나 DMFC는 연료극에서의 느린 반응과 메탄올 크로스오버에 의한 장기 운전 시 성능감소에 따라 상용화에 문제가 있다.¹⁻²⁾

연료전지의 상용화를 위해서는 고성능, 장시간의 life-time을 필요로 한다. DMFC의 고성능, 장시간 life-time을 위해 촉매 및 멤브레인과 같은 MEA (Membrane Electrode Assembly)의 성능이 중요하다. MEA의 성능 저하 요소는 작동 중 촉매의 sintering 현상, 촉매의 활성 저하, 부산물에 의한 피독, 막의 퇴화, 기체 확산층의 성능 저하 등이 있다.³⁻⁵⁾ 이러한 성능 저하 개선을 위해 본 연구에서는 탄소 담지체의 변화와 촉매 물질의 개선을 통해 연료극 촉매를 제조하고자 한다.

기존의 보고된 연구에서는 탄소 담지체로 carbon black

*E-mail: sgpark@cbnu.ac.kr

을 이용하거나 담지체를 대체하지 않는 경우는 Pt만을 첨가하는 연구가 많이 진행되었다. 그러나 본 논문에서는 탄소 담지체로는 기존의 carbon black 대신 카본나노튜브(CNTs)를 이용하고 Pt alloy로 gold, TiO_2 를 첨가하였다. 카본나노튜브(CNTs)는 산업 필드뿐만 아니라 여러 가지 연구 분야에서 물리 화학적 특성과 잠재적인 응용으로 많은 연구가 진행되었다.⁶⁻⁸⁾ CNTs는 우수한 기계, 전기 및 표면 특성으로 인해 전기적 촉매 반응으로 높은 전도도를 가지고 불순물 중독 억제와 반응물간의 교류에 도움을 주어 화학적·열적으로 안정되어 전기적 촉매 support로 유용한 물질이다. 이때 사용되어진 CNTs는 MWNT(Multi Wall Nano Tube)를 사용하였다. CNTs를 지지체로 높은 촉매 활성의 TiO_2 와 저온에서 금속산화물이 전이될 때 CO 산화에 높은 활성을 나타내는 gold를 첨가하여 촉매 성능을 향상 시키고자 한다.

2. 실험

2.1. CNTs 전처리

구매한 CNTs(MWNT)는 2M의 질산을 이용해 불순물을 제거하는 전처리를 통해 촉매 담지체로 이용한다. 2 M의 질산에 CNTs를 첨가하여 1day 교반한다. 이때 온도는 20°C 내외를 유지한다. 교반 후에 pH를 중성으로 맞추어 감압 여과하고 60~70°C에서 1day 건조한다.

2.2. 촉매 합성

전처리를 통해 불순물을 제거한 CNTs를 지지체로 1M의 Citric acid를 섞어 교반한다. 교반되는 용액 안에 sodium dodecyl sulfate(SDS)를 분산제로 HAuCl_4 와 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, TiCl_4 를 첨가하여 촉매를 제조한다. 이때 HAuCl_4 와 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, TiCl_4 는 CNTs의 10%를 첨가하며 SDS는 1% 첨가하여 제조한다. 초음파를 이용하여 4~5시간 교반하며 온도는 30°C 내외를 유지하고 교반 후에 감압여과를 통해 얻어진 촉매를 60°C에서 1day 건조한다. 건조된 촉매를 분쇄하여 450°C에서 소성하여 최종 물질로 Pt-Au- TiO_2 /CNTs를 얻는다. 이때 사용되어진 CNTs는 MWNT를 사용하였다.

Fig. 1. CNTs 전처리과정 (a), 촉매 제조과정 (b).

Fig. 2. 촉매 잉크 제조 과정.

2.3. 촉매 잉크 제조

연료극 촉매는 제조한 Pt-Au- TiO_2 /CNTs를 공기극 촉매는 Pt black(Johnson Matthey Co.)을 사용하였으며 ionomer로는 5% Nafion solution을 사용하였다. 각 전극은 EDGE (ethylene glycol demethyl ether)을 일정한 비율로 촉매와 ionomer를 섞어 촉매 잉크를 제조하였다. 제조된 촉매 잉크를 기체 확산층(Toray, carbon paper)에 도포하여 연료극과 공기극 촉매층을 각각 제조하였다. 촉매량은 연료극은 3.05 mg/cm², 공기극의 경우 2.98 mg/cm²이 되도록 하였다. 제조한 두 전극은 멤브레인을 사이에 두고 맞대어 140°C에서 3분간 3 MPa의 조건에서 가열 압착하여 제조하였다.

촉매의 평가는 XRD(X-Ray Diffraction)와 SEMz (Scanning Electron Microscope), BET 및 Cyclic Voltammetry를 통한 전기화학 분석을 진행하였다.

2.4. 단위전지 성능 평가

제조된 MEA를 단위전지에 성능 평가를 위해 제조된 셀에 장착하여 성능 측정을 하였다. 단위전지는 MEA와 개스킷으로 구성되며 집전체로 gold mesh를 이용하였으며 단위전지는 원형으로 지름 0.5 cm로 유효 면적은 0.785cm²이다. 연료전지 평가는 2 M의 MeOH을 연료로 이용하며 공기극의 공기는 대기 중의 공기를 이용한다. 평가는 연료전지 평가 시스템을 통하여 일정 전류에서 시간에 따른 전압과 전류밀도의 변화를 관찰하였다.

3. 결 과

3.1. 촉매 분석

Fig. 3은 촉매의 XRD 분석 결과를 보여준다. CNTs의 종류 중 하나인 MWNTs의 피크는 18.21°, 41.65°, 77.22°에서 나타나며 이는 제조된 촉매와 비교하였을 경우 carbon의 주 피크인 18.21° 위치를 유지되며 39.76°, 46.24°, 67.45°, 81.28°에서 Pt가 38.18°, 44.39°, 64.57°, 77.54°에서 gold의 피크를 확인하였으며 Pt와 gold는

같은 축의 금속물질로 비슷한 XRD 결과를 나타내었다. 또한 37.80° 의 위치에서는 anatase TiO_2 의 피크를 확인 할 수 있었다.⁹⁻¹⁰⁾

제조된 촉매의 표면관찰을 통해 촉매의 분산을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 CNTs의 표면 Fig. 4(b)~(c)는 Pt/Au/ TiO_2 -CNTs 촉매를 나타낸다. 표면관찰은 SEM과 SEM-BSE를 이용하여 관찰하였다. BSE는 각 물질이 가지고 있는 특성을 이용하여 빛의 정도에 따라 구분된다. Fig. 4(b)~(d)에서 (c)가 SEM-BSE

Fig. 3. CNTs(MWNTs)와 Pt-Au- TiO_2 /CNTs 촉매의 XRD 분석.

를 이용한 결과로 CNTs는 어둡게 TiO_2 는 밝게 나타내어진다. Fig. (c)를 통해 제조된 물질들이 고르게 분산됨을 알 수 있다. 또한 TiO_2 안에 Pt와 Au의 입자가 들어 있음을 Fig. 4(b)를 통해 확인 할 수 있다. Fig. 4(e)를 통해서 TiO_2 의 입자 사이즈는 약 200 nm 정도 되고 Pt와 Au의 사이즈는 약 20~25 nm임을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 BET분석을 통해 기공 사이즈 및 분산도를 확인하였다. Fig. 5(a)는 기공 사이즈로 100 nm정도이며 Fig. 5(b)는 질소 흡/탈착을 이용한 등온선이다. Table 1은 질소 흡/탈착을 이용한 BET 기공 부피와 표면적이다. 단독 CNTs보다 CNTs를 이용한 촉매의 표면적과 기공 부피가 증가함을 알 수 있다.¹¹⁾

Fig. 6은 CNTs와 제조된 촉매를 전기화학적 분석을 진행한 결과이다.¹²⁻¹³⁾ 본 결과를 통해 일반적으로 촉매가 갖는 수소의 산화피크가 뚜렷하게 나타나지는 않는다. 이는 첨가된 촉매의 구성 중 Pt의 양이 적게 들어가 있음이 확인되는 부분이다. Au와 Pt의 제조를 위해 HAuCl_4 와 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 양을 동일하게 넣었고 TiCl_4 를 이용하여 TiO_2 를 제조하였지만 TiO_2 의 합성이 더욱 활발히 이루어져 기존에 상용화 되던 촉매의 활성 피크가 다르게 나타났다라고 사료된다.

단위전지 성능 평가의 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 제조된 MEA는 본 연구를 위해 제작된 이크릴 셀에 장착하고, 성능 평가는 $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에 따른 전압과 전력밀도를 확인하였다.¹⁴⁾ CNTs를 탄소 지지체로 이용

Fig. 4. SEM과 SEM-BSE를 통한 표면 관찰. (a) 2 M의 질산을 이용한 전처리 후의 CNTs (b)~(e) 연료극 촉매로 제조된 Pt/Au/ TiO_2 -CNTs 촉매.

Fig. 5. 질소 흡 / 탈착 등온선. (a)CNTs(MWNT), (b) Pt/Au/TiO₂-CNTs.

Table 1. 질소 흡 / 탈착 등온선 Fig. 5를 통한 BET 기공 부피와 표면적

샘플	BET 표면적	기공 부피
CNTs(MWNTs)	208.63 m ² /g	0.0025 cm ³ /g
Pt/Au/TiO ₂ -CNTs	245.85 m ² /g	0.0095 cm ³ /g

Fig. 6. CNTs(MWNTs)와 Pt/Au/TiO₂-CNTs 촉매의 전기 화학적 분석, 전해질 : 0.5 M H₂SO₄, 기준전극 : Ag/AgCl, 상대전극 : Pt.

Fig. 7. 단위전지 평가, 2 M 의 MeOH 이용 지름 0.5 cm 원형 전극 이용 유효 면적 0.785 cm². (a) I-V 커브, (b) I-P 커브.

하였을 경우 OCV(Open-Circuit Voltage)는 0.72 V 정도이며 전력밀도는 최대 240mW/cm²에 도달하였다.

4. 결 론

CNTs(MWNT)를 탄소 지지체로 Pt/Au/TiO₂를 첨가하여 제조된 촉매는 Pt 고유의 특성보다는 Au, TiO₂의 특성이 우수하게 나타나지만 단위전지 성능 평가에서는 우수한 성능을 나타내었다. 이는 직접메탄올 연료전지용 촉매로의 이용이 가능하다고 사료된다. 그러나 장시간 운전 테스트를 통한 성능 평가를 진행하여 가능성보다는 가능을 목표로 하는 연구와 Pt의 양을 증가하여, Pt 고유의 특성을 증가 시키는 연구를 병행하여 연구를 진행할 예정이다.

감사의 글

본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2008년도 기업부설연구소 업그레이드 사업(S7080031110)에 의하여 지원되었음.

참고문헌

1. H. Chang, J. R. Kim, J. H. Cho, H. K. Kim, and K. H. Choi - *Solid state Ionics*, **148**, 601 (2000).
2. K. Scott, W. M. Taama, and P. Argyropoulos - *J. Power Sources*, **79**, 43 (1999).
3. H. Dohle, H. Schmitz, T. Bewer, J. Mergel, and D. Stolten - *J. Power Sources*, **106**, 313 (2002).
4. X. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey, and S. Gottesfeld - *J. Power Sources*, **86**, 111 (2000).
5. R. Dillon, S. Srinivasan, A.S. Arico, and V. Antonucci - *J. Power Sources*, **127**, 112 (2004).
6. P. J. Britto, K. S. V. Santhanam, and P. M. Ajayan - *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **41**, 121 (1996).
7. E. Pennisi - *Sci. News*, **142**, 36 (1992).
8. A. V. Ellis, K. Vijayamohanan, R. Goswami, N. Chakrapani, L. S. Ramanathan, P. M. Ajayan, and G. Ramanath - *Nano Lett.*, **3**, 279 (2003).
9. Huanqiao Song, Xiping Qiu, Fushen Li - *Electrochemical Acta*, **53**, 3708 (2008).
10. Dao-Jun Guo, Xin-Ping Qiu, Li-Quan Chen, and Wen-Tao Zhu - *Journal of Carbon*, **47**, 1680 (2009).
11. Sakae Takenaka, Toshiyuki Iguchi, Eishi Tanabe, Hideki Matsune, Masajiro Kishida - *Journal of Carbon*, **47**, 1251 (2009).
12. Hyun-Jong Kim, Do-Young Kim, Haksoo Han, and Yong-Gun Shul - *Journal of Power Source*, **159**, 484 (2006).
13. Vaithilingam Selvaraj, Mari Vinoba, Muthukaruppan Alagar - *Journal of Colloid and Interface Science*, **322**, 537 (2008).
14. S. Wang, G. Sun, G.Wang, Z. Zhou, X. Zhao, H. Sun, X. Fan, B.Yi, and Q. Xin, - *Electrochemical and Solid State Letters*, **8**, 1007 (2005).