

고성능 메탄올 산화 반응을 위한 이산화 티타늄 복합화된 질소 도핑 탄소 지지체의 합성

조현기 · 안효진[†]

서울과학기술대학교 신소재공학과

Synthesis of TiO₂ Compositd Nitrogen-doped Carbon Supports for High-Performance Methanol Oxidation Activity

Hyun-Gi Jo and Hyo-Jin Ahn[†]

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

(Received October 29, 2019 : Revised November 19, 2019 : Accepted December 3, 2019)

Abstract Carbon supports for dispersed platinum (Pt) electrocatalysts in direct methanol fuel cells (DMFCs) are being continuously developed to improve electrochemical performance and catalyst stability. However, carbon supports still require solutions to reduce costs and improve catalyst efficiency. In this study, we prepare well-dispersed Pt electrocatalysts by introducing titanium dioxide (TiO₂) into biomass based nitrogen-doped carbon supports. In order to obtain optimized electrochemical performance, different amounts of TiO₂ component are controlled by three types (Pt/TNC-2 wt%, Pt/TNC-4 wt%, and Pt/TNC-6 wt%). Especially, the anodic current density of Pt/TNC-4 wt% is 707.0 mA g⁻¹_{pt}, which is about 1.65 times higher than that of commercial Pt/C (429.1 mA g⁻¹_{pt}); Pt/TNC-4wt% also exhibits excellent catalytic stability, with a retention rate of 91 %. This novel support provides electrochemical performance improvement including several advantages of improved anodic current density and catalyst stability due to the well-dispersed Pt nanoparticles on the support by the introduction of TiO₂ component and nitrogen doping in carbon. Therefore, Pt/TNC-4 wt% may be electrocatalyst a promising catalyst as an anode for high-performance DMFCs.

Key words methanol oxidation reaction, titanium dioxide, carbon supports, platinum, electrocatalysts stability.

1. 서 론

최근에는 환경 오염과 화석 연료의 고갈이 점점 심각한 문제로 대두되면서 새로운 청정 에너지 기술의 개발이 필수적이다. 청정 에너지 기술의 분야에는 태양열, 풍력, 지열, 바이오매스 및 전기화학 기반의 에너지 저장 소자들이 포함되어 있다. 특히 전기화학 기반의 에너지 저장 소자들 중 연료 전지는 연료의 화학 반응을 통해 전기에너지로 변환하며, 용도, 작동온도, 연료 및 전해질의 종류에 따라 알칼리 연료전지(alkaline fuel cells, AFCs), 인산형 연료전지(phosphoric acid fuel cells,

PAFCs), 용융 탄산염형 연료전지(molten carbonate fuel cells, MCFCs), 고체산화물형 연료전지(solid oxide fuel cells, SOFCs), 고분자전해질 연료전지(proton exchange membrane fuel cells, PEMFCs) 및 직접 메탄올 연료 전지(direct methanol fuel cells, DMFCs) 등으로 구분된다.¹⁻⁴⁾ 여러 유형 중에서 직접 메탄올 연료전지는 음극(anode), 양극(cathode), 전해질(electrolyte) 및 분리막(membrane)의 4가지 주요 성분으로 구성되어 있으며, 음극에서 발생하는 메탄올 산화반응(methanol oxidation reaction, MOR)은 전기 화학적 촉매 성능과 비용 효율성을 결정한다. 또한 직접 메탄올 연료전지는 낮은 작

[†]Corresponding author

E-Mail : hjahn@seoultech.ac.kr (H.-J. Ahn, Seoul Nat'l Univ. of Sci. and Tech.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

동온도(100 °C 이하), 높은 에너지밀도, 저장 및 운송의 용이성 및 낮은 오염물질의 배출(물과 이산화탄소) 같은 장점을 보유하고 있다.⁵⁾ 하지만 효율적인 메탄을 산화 반응을 위해서 백금 촉매가 사용됨에 따라 발생하는 높은 제조 단가, 백금 촉매의 응집 및 표면에 CO, COOH, CHO와 같은 탄소성 종의 중간 생성물 흡착 같은 몇 가지 심각한 문제를 가지고 있다.⁶⁾ 이러한 문제들은 직접 메탄을 연료전지의 상용화를 방해할 수 있으며, 이를 극복하기 위해 지금까지 다양한 금속과의 합금화, 나노 크기의 귀금속 촉매 사용 및 촉매 지지체의 도입이 연구되었다. 특히 촉매 재료로써 주로 귀금속(platinum, gold, silver 및 palladium) 촉매가 사용되었으며, 촉매 지지체로써 주로 탄소계 재료[graphite, carbon black, carbon nanotubes(CNTs) 및 carbon nanofibers(CNFs)] 등이 사용되었다.^{7,8)} 예를들어, Chen 등은 팽창된 흑연(expanded graphite, EG) 상에 PtCo 나노입자를 에틸렌 글리콜을 이용한 용액-상 환원법을 이용하여 담지 하였고, 이는 0.5 M H₂SO₄ 및 1.0 M CH₃OH가 혼합된 수용액 전해질에서 50 mV s⁻¹의 속도로 순환전압-전류 측정법 측정시, 525.08 mA mg⁻¹_{pt}의 산화전류밀도 값을 나타냈다.⁹⁾ 또 다른 예로, Cao 등은 상용 carbon black(Vulcan XC72R carbon)상에 상이한 Ag/Pt비를 갖는 탄소 Ag@Pt 코어 쉘 나노입자를 단계적 환원법을 이용하여 담지하였고, 0.5 M CH₃OH 와 0.5 M H₂SO₄이 혼합된 수용액으로 제조된 전해질에서 순환전압-전류 측정법 측정시, 593 mA mg⁻¹_{pt}의 산화전류밀도 값을 나타냈다.¹⁰⁾ 이와 같이 메탄을 산화반응의 높은 산화전류밀도 및 촉매 안정성을 갖기 위해서는 탄소 지지체상에 전기화학적 촉매 특성을 향상시킬 수 있는 물질의 복합화 및 고르게 분산된 백금 촉매의 담지가 요구된다. 또한 더 넓은 영역의 직접 메탄을 연료전지 산업을 확장하려면 기존 상용 탄소 지지체보다 더 나은 성능 및 저렴한 가격의 탄소 지지체 합성이 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 백금 촉매의 효율 및 안정성을 향상시키기 위한 복합화 소재로 이산화 티타늄을 사용하였을 뿐만 아니라, 질소 도핑된 탄소 지지체의 합성을 위해 단백질 및 물로 구성된 바이오매스 기반 탄소 소재인 두부를 사용하였다. 최적화된 중량비율의 이산화 티타늄 나노입자 복합화는 백금 촉매-지지체의 활성면적 증가가 가능하며 백금 촉매의 분산성 향상 및 전해질과의 접촉면적을 증가시킬 수 있다. 또한 단백질을 구성하는 아미노산은 질소를 함유하기 때문에 두부의 탄화공정을 이용하는 동시에 질소 도핑된 탄소가 생성될 수 있으며 이는 화학적 반응에 필요한 자유 p-전자 및 추가적인 전기 촉매 활성 부위를 제공하여 개선된 산화전류밀도 및 안정성을 나타낼 수 있다. 이를 통해 합성된 샘플들은 메탄을 산화반응용 촉매 지지체로 사용되었고, 촉

매의 활성도 및 전기화학적 안정성을 규명하였다.

2. 실험방법

고분산성 백금 촉매 지지체로 사용되기 위한 이산화 티타늄 나노입자가 복합화된 질소 도핑 탄소를 제조하기 위해 두부를 이용하여 탄화를 진행하였다. 먼저, 단백질기반 두부를 준비한 다음 혼합용액을 제조하기 위해 전구체인 이산화티타늄 나노입자(P25)와 분산성 향상을 위해 계면활성제인 cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)을 1:1무게비율로 각각 2 wt%, 4 wt%, 6 wt% 씩 혼합하여 증류수에 12시간 동안 용해시켰다. 그 후 균일하게 혼합된 용액과 두부를 12시간동안 교반 시킨 후 두부의 수분을 제거하기 위해 80 °C에서 건조하였다. 건조된 혼합 두부의 안정화를 위해 공기 중에서 400 °C 열처리를 진행하였으며 다음으로 고순도(99.999 %) 질소 분위기에서 800 °C 탄화를 진행하였다. 탄화된 샘플 표면의 -OH, -C=O 및 -COOH산소 작용기를 형성하기 위해 질산(66 % nitric acid, Junsei)과 불산(52 % hydrofluoric acid, Duck-san)의 1:1부피비로 혼합한 etching용액을 이용하였고, 나노크기의 지지체를 제조하기 위해 불 밀을 수행하였다. 또한 제조된 이산화 티타늄 나노입자가 복합화된 질소 도핑 탄소 지지체에 백금 촉매를 담지하기 위해 다음과 같이 환원법을 이용하였다. 먼저 위와 같은 방법으로 제조한 탄소 지지체 분말을 300 mL의 증류수에 충분히 분산시켜준다. 그리고 나서 0.56 mM 백금 전구체($\geq 99.9\%$ H₂PtCl₆·xH₂O, Aldrich)를 용해시키고 NaBH₄(Aldrich)의 강환원제를 첨가해 1시간동안 교반 시킨 후 침전 및 증류수로 세척하였다. 마지막으로 백금 촉매의 산화 방지를 위해 -50 °C에서 동결건조 하여 순수한 금속성의 백금 촉매를 제조하였다. 따라서 본 실험에서는 탄화 방법과 환원 방법을 통해 백금 촉매 담지 및 이산화 티타늄 나노입자가 복합화된 질소 도핑 탄소 지지체를 성공적으로 제조하였다. 제조된 샘플의 형태학적 및 구조적 특징을 분석하기 위해서 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscopy, FESEM, Hitachi S-4800)과 투과전자 현미경(MULTI/TEM; Tecnai G², KBSI Gwangju Center)을 이용하였다. 샘플의 내용물의 구성요소를 분석은 열중량분석(thermo gravimetric analysis, TGA)을 공기중에서 10 °C min⁻¹의 가열속도로 100 ~ 800 °C의 온도범위에서 수행하였다. 또한, 결정구조 및 화학적 결합상태를 분석하기 위해 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Rint 2500)과 X-선 광전자 주사법(X-ray photo-electron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250 equipped with an Al K_α X-ray source)을 이용하여 규명하였다. 백금 촉매 담지 및 이산화 티

타늄 나노입자가 복합화된 질소 도핑 탄소의 촉매특성 및 전기화학적 분석을 위하여 기준전극(Ag/AgCl saturated KCl), 상대전극(Pt gauze) 및 작업전극(glassy carbon electrode, area = 0.0706 cm²)으로 구성된 삼전극 시스템을 준비하였고, potentiostat/galvanostat(Ecochemie Autolab PGST302N, Netherlands)을 이용하여 전기화학 특성 평가를 진행하였다. 모든 샘플은 nafion(aldrich)이 포함된 촉매 잉크를 만들어 3일간 분산시켜 잉크를 제조하였고 작업 전극 위에 촉매 잉크를 코팅한 후 오븐에서 50 °C로 건조하였다. 직접 메탄올 연료전지의 메탄올 전기 촉매 산화 반응은 0.5 M H₂SO₄와 2.0 M CH₃OH을 혼합한 수용액을 이용하여 -0.2 ~ 1.0 V 전압 범위에서 50 mV s⁻¹의 scan rate으로 순환전압-전류 측정법(cyclic voltammetry, CV)을 이용하여 측정하였다. 또한 정전압-전류 측정법(chronoamperometry, CA)은 0.5 M H₂SO₄와 2.0 M CH₃OH을 혼합한 수용액에서 0.5 V 전압에서 2,000초 동안 수행하였다. 제조된 샘플들과 비교를 위하여 상용 백금 촉매(20 wt% Pt on Vulcan carbon, Pt/C, E-TEK)와 10 wt%의 백금 촉매를 담지한 질소 도핑 탄소 지지체(Pt/NC)를 위와 같은 방법으로 잉크를 제조한 후 전기화학적 특성을 비교하였다. 또한 각각 10 wt%의 백금 촉매를 담지한, 2 wt%의 이산화 티타늄 나노입자가 복합화된 질소 도핑 탄소 지지체(Pt/TNC-2 wt%), 4 wt%의 이산화 티타늄 나노입자가 복합화된 질소 도핑 탄소 지지체(Pt/TNC-4 wt%) 및 6 wt%의 이산화 티타늄 나노입자가 복합화된 질소 도핑 탄소 지지체(Pt/TNC-6 wt%)를 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 10 wt%의 백금 촉매를 담지한 4 wt%의 이산화 티타늄 나노입자가 복합화된 질소 도핑 탄소 지지체(Pt/TNC-4 wt%)를 제조하기 위한 합성 공정을 나타낸다. Fig. 1(a)에서 보여지는 것처럼, 초기 실험 재료로 사용된 단백질이 풍부한 두부는 다각형의 덩어리 형태를 보이며, Fig. 1(b)는 이산화 티타늄 나노입자의 중량 비율

(2, 4 및 6 wt%)로 제조된 용액과 균일하게 혼합된 두부의 형태를 나타낸다. Fig. 1(c)는 이산화 티타늄 나노입자와 복합화된 두부의 질소 도핑 및 탄소화를 위해 고순도의 질소 분위기에서 800 °C 탄화가 진행된 형태를 보인다. 마지막으로 Fig. 1(d)는 백금 전구체를 환원 및 동결건조 방법을 이용하여 이산화 티타늄 나노입자가 복합화된 질소 도핑 탄소 지지체 표면위에 순수한 금속성의 백금 촉매 담지를 나타낸다.

Fig. 2는 Pt/NC, Pt/TNC-2 wt%, Pt/TNC-4 wt% 및 Pt/TNC-6 wt%의 주사전자 현미경 이미지를 나타낸다. Fig. 2(a)-(d)에서 보여지는 것처럼 샘플들의 직경 및 형상은 Pt/NC는 약 282.8 ~ 439 nm [Fig. 2(a)], Pt/TNC-2 wt%는 약 271.1 ~ 393.8 nm [Fig. 2(b)], Pt/TNC-4 wt%는 약 274.0 ~ 412.1 nm [Fig. 2(c)], 및 Pt/TNC-6 wt%는 약 283.1 ~ 384.8 nm [Fig. 2(d)] 크기의 덩어리 형태로 관찰 되었으며, 모두 균일하게 합성되었다. 제조된 샘플

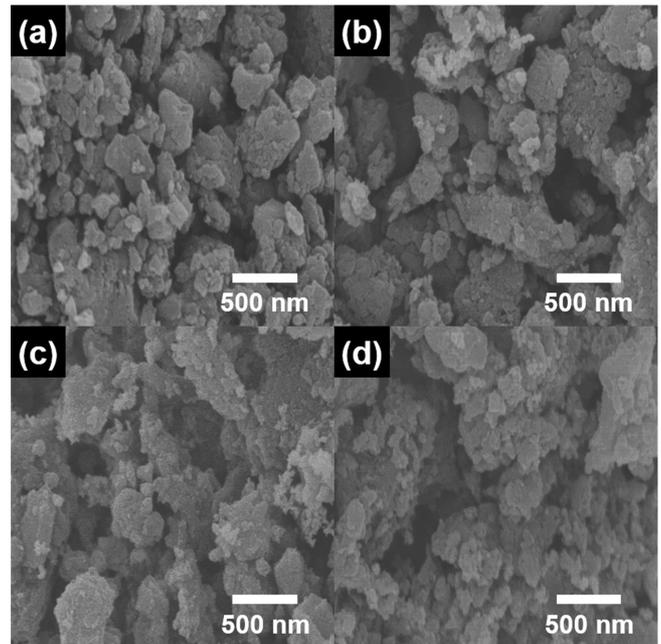


Fig. 2. FESEM images of (a) Pt/NC, (b) Pt/TNC-2 wt%, (c) Pt/TNC-4 wt%, and (d) Pt/TNC-6 wt%.

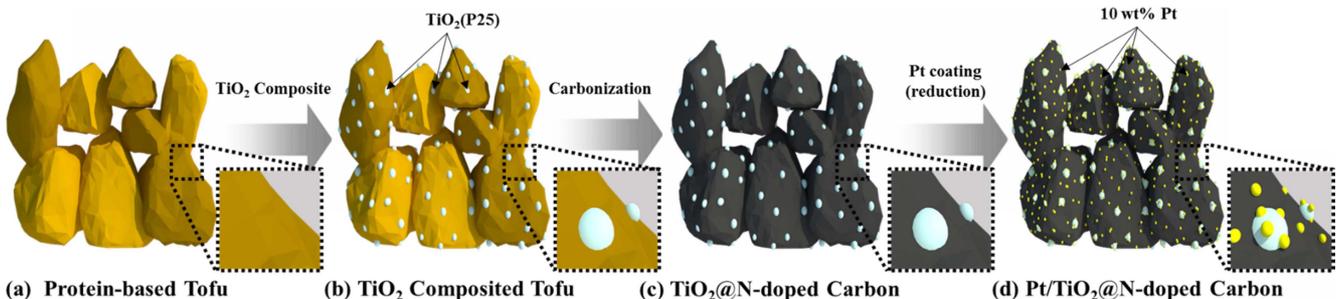


Fig. 1. A schematic illustration of Pt/TiO₂ composited nitrogen-doped carbon supports using carbonization, and a reduction method.

플들의 구조적 특성 및 형태를 추가로 조사하기 위해 투과전자 현미경 측정을 수행하였다.

Fig. 3은 10 wt%의 백금 촉매를 담지한 질소 도핑 탄소 지지체(Pt/NC) 및 10 wt%의 백금 촉매를 담지한 4 wt%의 이산화 티타늄 나노입자가 복합화된 질소 도핑 탄소 지지체(Pt/TNC-4 wt%)의 저배율 투과전자 현미경 이미지(a, b) 및 고배율 투과전자 현미경(c, d)을 나타낸다. Fig. 3(a)의 Pt/NC는 질소 도핑된 탄소 지지체 위에 다수의 응집된 백금 촉매가 관찰된다. 이것은 모든 샘플에 같은 중량비의 백금 촉매가 환원법을 이용하여 담지되었지만 Pt/NC 지지체의 추가적인 활성 면적의 부재에

따라 백금 촉매의 응집이 발생되었다.¹¹⁾ 반면에, Fig. 3(b)의 Pt/TNC-4 wt%는 비교적 밝은 명암을 갖는 이산화 티타늄 나노입자(약 17~21 nm)가 관찰되며, 이를 중심으로 나노 크기의 백금 촉매(약 3~5 nm)가 잘 분산되고 상대적으로 적은 양의 응집현상이 관찰된다. 이는 첨가된 이산화 티타늄 나노입자가 백금 촉매를 담지 할 수 있는 추가적인 활성 면적을 제공하기 때문이다. 또한 질소 도핑 탄소 지지체에 잘 분산된 백금 촉매는 산화/환원 반응 동안 안정적인 전기화학적 촉매 활성도를 향상시킬 수 있다.¹²⁾ Fig. 3(c)에서는 Pt/NC의 0.33 nm의 간격을 갖는 질소 도핑된 탄소 격자 (002) 및 직경 10 nm 이상의 응

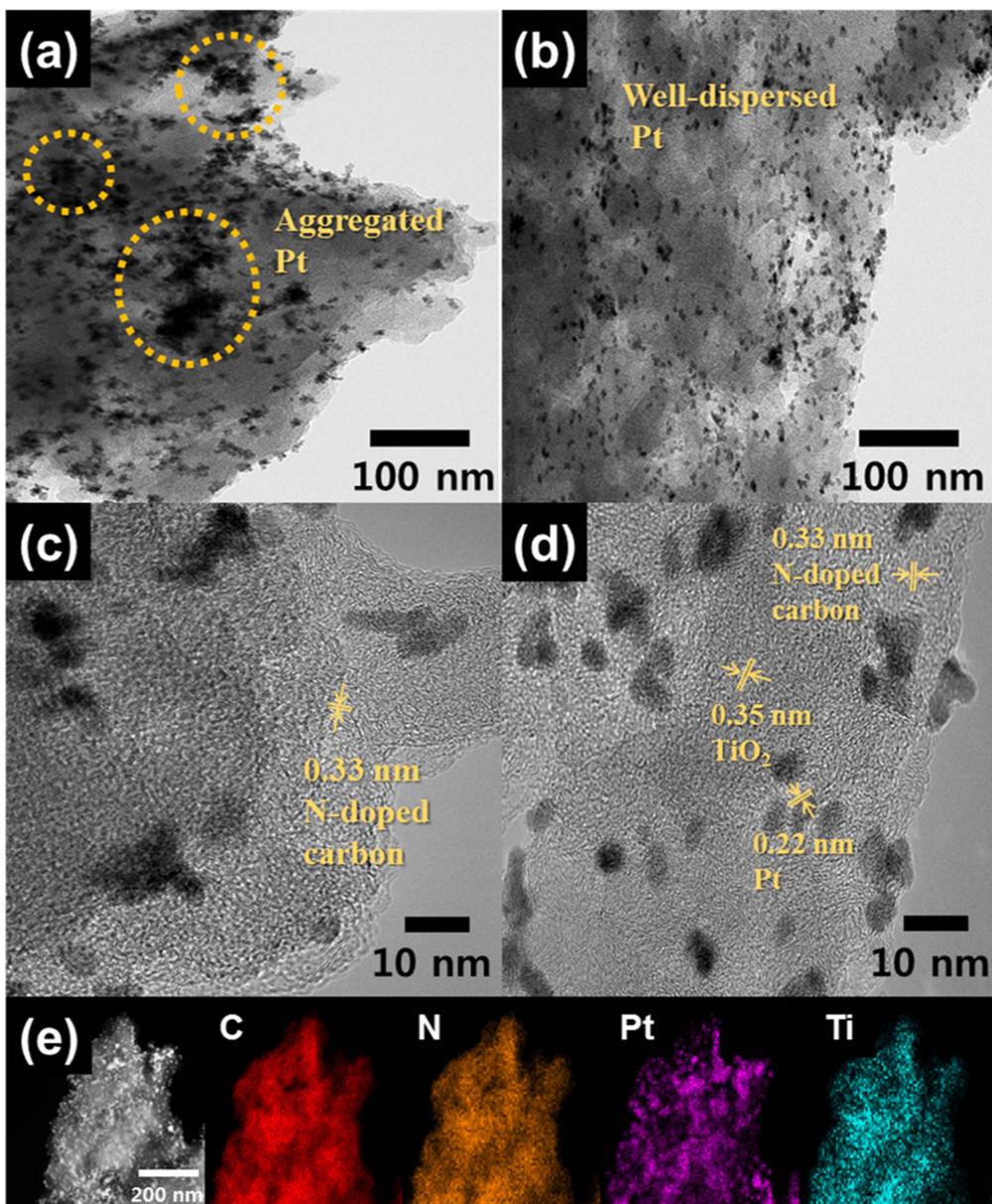


Fig. 3. (a-b) Low-resolution and (c-d) high-resolution TEM images of (a, c) Pt/NC, and (b,d) Pt/TNC-4 wt%. (e) TEM-EDS mapping data of Pt/TNC-4 wt%.

집된 백금 촉매 입자 격자 (111)가 관찰된다. 추가적으로, Fig. 3(d)에서는 질소 도핑 탄소로부터 둘러싸인 0.35 nm의 간격을 갖는 이산화 티타늄 나노입자 격자 (101)가 관찰된다. 또한 이를 중심으로 주변에 위치한 백금 촉매는 약 3~5 nm의 크기로 잘 분산된 상태로 존재한다.¹³⁾ Fig. 3(e)는 10 wt%의 백금 촉매를 담지한 이산화 티타늄 나노입자가 복합화된 질소 도핑 탄소 지지체(Pt/TNC-4 wt%) 성분 분포를 추가적으로 규명하기 위해 투과전자 현미경에 장착된 에너지-분산 X-선 분광법 분석 결과이다. 그 결과, 질소가 함유된 단백질 두부의 탄소화로 인해 질소 원자가 탄소 원자의 분포를 따라 고르게 위치한 질소 도핑된 탄소를 확인하였다. 또한 백금 원자 및 티타늄 원자의 경우, 백금 원자가 티타늄 원자의 분포를 중심으로 그 주변으로 위치하는 현상이 관찰되었다.

Fig. 4(a)는 Pt/NC, Pt/TNC-2 wt%, Pt/TNC-4 wt%, 및 Pt/TNC-6 wt%의 내용물을 분석하기 위한 열중량분석 그래프를 나타낸다. 모든 샘플의 그래프는 순차적인 3개의 중량 감소 단계를 나타내며 이는 각각 수분, 산소 함유기 및 불안정한 탄소의 손실에 상응한다.¹³⁾ 또한 중량감소가 종료된 800 °C에서 샘플들의 잔류물 중량 차이는 각각 Pt/NC, Pt/TNC-2 wt%, Pt/TNC-4 wt%, 및 Pt/TNC-6 wt% 순으로 증가한다. 따라서 모든 샘플에 10 wt%의 백금 촉매가 질소 도핑 탄소 지지체상에 성공적으로 담지 되었음을 의미하며, 샘플들의 최종 중량감소 차이는 제조 과정에서 첨가된 이산화 티타늄 나노입자의 상대적 첨가량 비율(0, 2, 4, 및 6 wt%)에 따라 발생하였다.¹⁴⁾ 또한, 이는 투과전자 현미경 이미지에서 보여지는 Pt/NC의 응집된 형태의 백금 촉매 및 Pt/TNC-4 wt%의 잘 분산된 형태의 백금 촉매의 차이가 백금 촉매의 함량 변화에 따른 원인이 아닌, 복합화된 이산화 티타늄 나노입자에 의한 백금 촉매 분산성 향상 효과를

뒷받침한다.

Fig. 4(b)는 Pt/NC, Pt/TNC-2 wt%, Pt/TNC-4 wt%, 및 Pt/TNC-6 wt%의 결정 구조를 분석하기 위해 수행된 X-선 회절분석 결과를 나타낸다. 순수한 Pt 및 TiO₂의 회절 피크가 표시되어 있으며, 모든 샘플의 25°에서 흑연의 (002)면의 넓은 회절 피크가 관찰된다.¹⁵⁾ 또한 38.7°, 46.2°, 67.5° 및 81.3°에서 백금 상 (111), (200), (220) 및 (311)면에 상응하는 면심 입방 구조(FCC, space group Fm3m[225]) (JCPDS card No. 04-080) 회절 피크가 관찰된다.¹⁶⁾ 이산화 티타늄 나노입자가 복합화된 Pt/TNC-2 wt%, Pt/TNC-4 wt%, 및 Pt/TNC-6 wt%는 25.3°, 37.1° 및 62.7°에서 (101), (004) 및 (204)면에 상응하는 TiO₂-Anatase(JCPDS card No. 71-1166)를 나타내며, 27.4°, 43.3° 및 54.5°에서 (110), (111) 및 (220) 면에 상응하는 TiO₂-Rutile(JCPDS card No. 73-1736)에 기인한 회절 피크를 나타낸다.¹⁷⁾ 따라서 Pt/NC, Pt/TNC-2 wt%, Pt/TNC-4 wt%, 및 Pt/TNC-6 wt%의 질소 도핑 탄소 지지체상에 백금 촉매 담지(10 wt%) 및 이산화 티타늄 나노입자 복합화(2, 4, 6 wt%)가 성공적으로 진행되었음을 의미한다.

Fig. 5(a)-(d)는 10 wt%의 백금 촉매 담지 및 이산화 티타늄 나노입자가 복합화된 질소 도핑 탄소 지지체 (Pt/TNC-4 wt%)의 화학적 결합상태를 규명하기 위하여 X-선 광전자 주사법을 관찰한 그래프이다. Fig. 5(a)의 4가지 유형의 C 1s 피크는 각각 C-C 그룹(~284.5 eV), C-N 그룹(~286.0 eV), C-O 그룹(~287.6 eV) 및 N=C-O 그룹(~288.7 eV)를 나타낸다.¹⁸⁾ Fig. 5(b)의 N 1s XPS 스펙트럼 결과는 ~397.6 eV, ~399.3 eV, ~400.8 eV 및 ~402.6 eV에서 각각 Pyridinic-N, Pyrrolic-N, Graphitic-N 및 Pyridine-N oxide에 해당하는 분리된 피크들이 관찰되었다. 질소 도핑된 부위는 단백질 기반 두부의 아미노산으로부터 발생하였으며, 탄소 표면에 한 쌍의 전

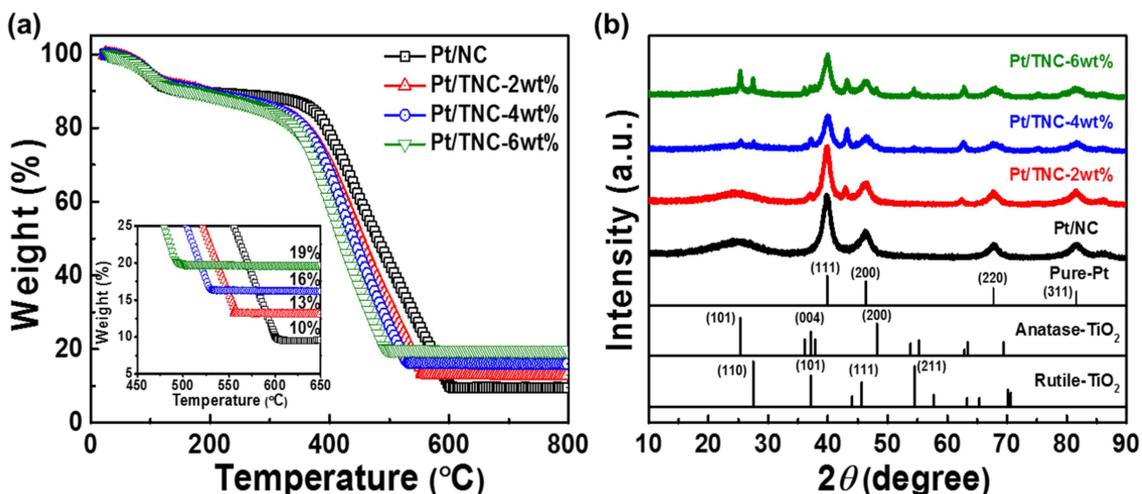


Fig. 4. (a) TGA curves and (b) XRD plots of Pt/NC, Pt/TNC-2 wt%, Pt/TNC-4 wt%, and Pt/TNC-6 wt%.

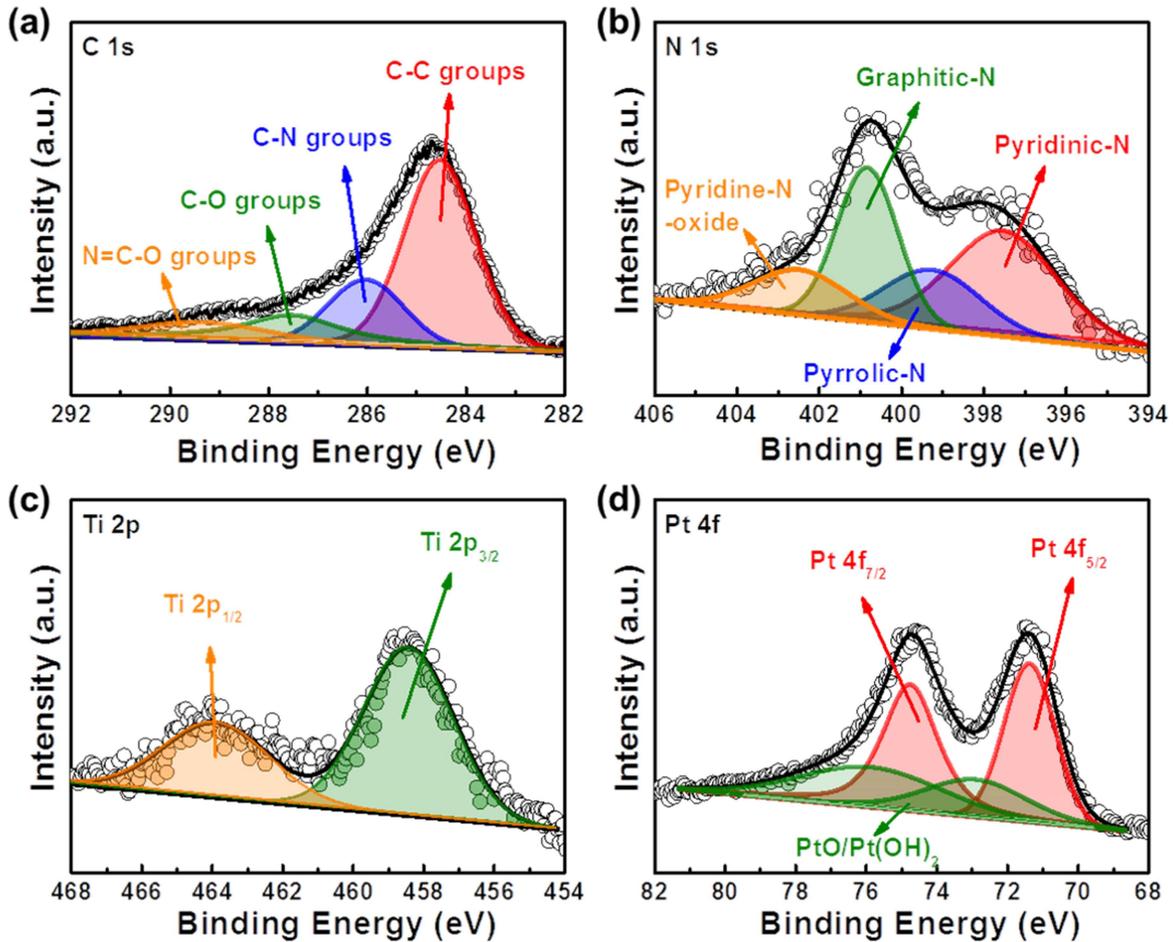


Fig. 5. XPS spectra of Pt/TNC-4 wt% for (a) C 1s, (b) N 1s, (c) Ti 2p, and (d) Pt 4f.

자를 포함하는 Pyridinic-N은 방향족 π -시스템에 하나의 p-전자를 제공하여 촉매 성능에 대한 전자-공여 특성을 증가시킬 수 있다. 이는 촉매의 화학적 반응에 필요한 자유 전자 및 추가적인 전기 촉매 활성 부위를 제공하여 개선된 산화전류밀도 및 안정성을 나타낼 수 있다.¹⁹⁾ Fig. 5(c)는 Ti 2p에서 Ti 2p_{3/2} 및 Ti 2p_{1/2}에 각각 해당하는 458.5 eV 및 464 eV에서 피크가 관찰되었다.²⁰⁾ Fig. 5(d)의 Pt 4f의 X-선 광전자 주사법 결과는 금속상으로 존재하는 백금 촉매가 ~71.4 eV 및 ~74.8 eV에서 각각 Pt 4f_{5/2} 및 Pt 4f_{7/2}에 해당하는 Pt(0) states 피크가 관찰되었다. 또한, 공기중의 산소에 의한 백금의 산화 및 Pt precursor에 존재하는 산소의 반응으로 ~73.0 eV 및 ~76.2 eV에서 각각 PtO와 Pt(OH)₂같은 Pt(II) states 피크가 나타난 것으로 판단된다.²¹⁾ 따라서, 제조된 10 wt% 백금 촉매 담지 및 이산화 티타늄 복합화된 질소 도핑된 탄소 지지체의 구조적 특성 및 화학적 결합상태 결과를 기반으로 전기화학 촉매 특성을 규명하고자 순환 전압-전류 측정법 및 정전압-전류 측정법을 진행하였다. Fig. 6(a)는 상용 백금 촉매(commercial Pt/C), 10 wt%

의 백금 촉매를 담지한 질소 도핑 탄소(Pt/NC), 10 wt%의 백금 촉매를 담지 및 이산화 티타늄 복합화 질소 도핑된 탄소(Pt/TNC-2 wt%, Pt/TNC-4 wt%, 및 Pt/TNC-6 wt%)의 메탄을 산화반응 특성 결과를 나타낸 것이다. 실험은 순환전압-전류 측정법을 이용하여 2.0 M CH₃OH와 0.5 M H₂SO₄를 혼합한 수용액에서 50 mV s⁻¹의 scan rate로 -0.2 ~ 1.0 V의 전압범위에서 측정하였다. 직접 메탄을 연료전지용 메탄을 산화반응의 순환전압-전류 측정값은 ~0.68 V에 나타나는 순방향 산화전류밀도(j_f) 및 ~0.45 V에 나타나는 역방향 산화전류밀도(j_b)로 판별된다. 이 중에서 순방향 산화전류밀도(j_f)가 증가할수록 메탄을 산화 반응의 우수한 촉매 특성을 나타내며, 역방향 산화전류밀도(j_b)는 CHO, CH₂OH, HCOOH 및 CO와 같은 중간생성물에 기인한다.²²⁾ 따라서 제조된 샘플들의 산화반응 촉매 특성의 순방향 산화전류밀도 측정값은 상용 백금 촉매(429.1 mA g⁻¹_{Pt}), Pt/NC(530.4 mA g⁻¹_{Pt}), Pt/TNC-2 wt%(535.8 mA g⁻¹_{Pt}), Pt/TNC-4 wt%(707.0 mA g⁻¹_{Pt}) 및 Pt/TNC-6 wt%(628.3 mA g⁻¹_{Pt})을 나타낸다. 특히, Pt/TNC-4 wt%는 가장 높은 산화전류밀

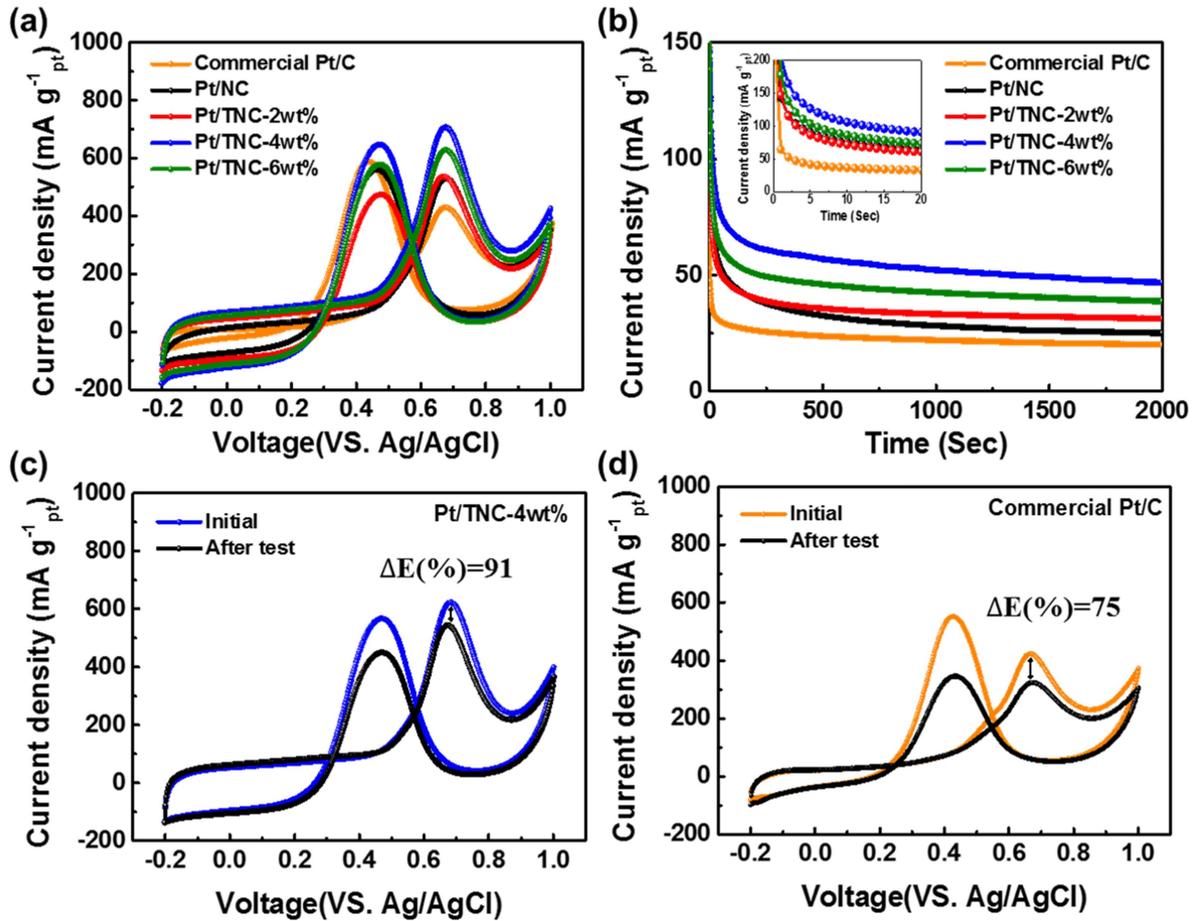


Fig. 6. (a) Cyclic voltammety (CV) measurements of methanol oxidation of Commercial Pt/C, Pt/NC, Pt/TNC-2 wt%, Pt/TNC-4 wt%, and Pt/TNC-6 wt% in 2.0 M CH₃OH and 0.5 M H₂SO₄ electrolyte at the scan rate of 50 mV s⁻¹ and voltage range of -0.2–1.0 V (vs. Ag/AgCl), (b) Chronoamperometry (CA) measurements of Commercial Pt/C, Pt/NC, Pt/TNC-2 wt%, Pt/TNC-4 wt%, and Pt/TNC-6 wt% in 2.0 M CH₃OH and 0.5 M H₂SO₄ electrolyte at the 0.5 V for 2,000 sec. (c-d) CV measurements after 10,000 sec CA test of Pt/TNC-4 wt% and Pt/NC, respectively.

도 값(707.0 mA g⁻¹_{Pt})을 나타내며 이는 상용 백금 촉매 (429.1 mA g⁻¹_{Pt}) 대비 약 1.65배 증가하였다. 또한 메탄올 산화 반응에서 탄소성 종의 피독 현상의 내성을 나타내는 이작용기성(bifunctional) 효과의 확인을 위해 역방향 산화전류밀도 대비 순방향 산화전류밀도 값(j_f/j_b)을 계산한 결과 Pt/TNC-4 wt%(1.12)는 상용 백금 촉매(0.74) 대비 약 1.51 배 증가하였다. 이러한 증가된 산화전류밀도는 최적화된 이산화 티타늄 복합화 중량비에 기인한 백금 촉매의 분산성 향상 때문이며, 두부에 함유된 단백질에 기인한 탄소의 질소 도핑의 상호작용으로 인해 이작용기성 효과를 도출하였다.²³⁾ Fig. 6(b)는 제조된 샘플들의 메탄올 산화반응 촉매 안정성을 평가하기 위해 정전압-전류 측정법을 이용하여 2.0 M CH₃OH와 0.5 M H₂SO₄를 혼합한 수용액에서 전위를 0.5 V로 고정된 후 2,000초 동안 시간 경과 측정을 진행하였다. 촉매 안정성의 개선은 직접 메탄올 연료전지 개발에 가장 중요한 요소 중 하나로서, 초기 단계의 산화 전류는 CHO_{ads} 및

CH₃OH_{ads} 같은 탄소성 종의 중간상들이 백금 촉매에 흡착되면서 메탄올 산화반응을 급격하게 감소시키며, 또한 시간이 지날수록 백금 촉매 표면에 흡착되는 SO₄²⁻ 음이온으로부터 산화 반응의 전류가 감소한다.²⁴⁾ 그럼에도 불구하고, 초기 10초 동안 감소된 메탄올 산화전류밀도 유지율은 상용 백금 촉매(13.25 %), Pt/NC(14.34 %), Pt/TNC-2 wt%(15.64 %), Pt/TNC-4 wt%(17.65 %) 및 Pt/TNC-6 wt%(15.95 %)로 나타났으며, Pt/TNC-4 wt%의 유지율은 상용 백금 촉매 대비 약 1.2배 증가하였다. 또한 촉매 안정성의 추가적인 평가를 위해 10,000초의 정전압-전류 측정 이후 Pt/TNC-4 wt% 및 상용 백금 촉매의 순환전압-전류 재측정을 진행하였다. 그 결과, Fig. 6(c) 및(d)에서 보여지는 ~0.68 V의 전위 값에 해당하는 메탄올 산화전류밀도의 유지율이 Pt/TNC-4 wt%가 91 %로서 상용 백금 촉매인 Pt/C(75%)에 비해 약 16 % 향상되었다. 따라서, 최적화된 중량비의 이산화 티타늄 복합화를 통한 백금 촉매 분산도의 증가는 향상된 백금-

지지체 간의 상호작용 및 전해질과의 접촉면적 증가로 인해 전기화학 촉매 안정성 및 산화전류밀도의 보존효과를 향상시킬 수 있다.^{25,26)}

4. 결 론

본 연구에서는 직접 메탄을 연료전지에 응용하기 위하여 탄화 공정 및 환원 방법을 이용하여 10 wt%의 백금 촉매 담지 및 이산화 티타늄 나노입자가 복합화된 질소 도핑 탄소 지지체(Pt/NC, Pt/TNC-2 wt%, Pt/TNC-4 wt% 및 Pt/TNC-6 wt%)를 성공적으로 합성하고, 이들의 구조적 및 화학적 특성을 규명하였다. 가장 우수한 Pt/TNC-4 wt%의 경우, 50 mV s⁻¹의 scan rate로 -0.2 ~ 1.0 V의 전압범위에서 측정된 순환전압-전류 측정에서 707.0 mA g⁻¹_{pt}의 우수한 산화전류 밀도를 나타냈고, 역방향-산화전류 밀도 대비 순방향-산화전류 밀도 계산(j_f/j_b)에서 1.12의 가장 높은 CO피독 현상 내성을 의미하는 이작용기성(Bifunctional) 효과를 보여주었다. 또한 전위를 0.5 V로 고정된 후 2,000초의 시간 경과 측정인 정전압-전류 측정에서, 초기 10초 동안 17.65 %의 메탄을 산화 전류밀도 유지율 및 10,000초의 정전압-전류 측정 후 순환전압-전류 재측정에서 91 %의 향상된 산화전류밀도 보존 효과를 보여주었다. 이러한 향상된 전기화학적 촉매 효율 및 안정성을 나타내는 이유는, 첫째로 탄소의 표면에 질소 도핑을 통해 촉매 활성을 위한 전자 공여 특성을 향상시켰기 때문이다. 둘째로, 최적화된 중량비의 이산화 티타늄 복합화를 통해 백금 촉매의 분산성을 향상시켰으며, 이는 백금 촉매-지지체의 상호작용 및 전해질과의 접촉면적을 증가시켰다. 따라서, 제조된 백금 담지 및 이산화 티타늄 복합화 질소 도핑된 탄소 지지체는 고성능 직접 메탄을 연료전지의 유망한 촉매재료로 제안될 수 있다.

Acknowledgement

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. 2019R1A2C1005836).

References

1. G. Merle, M. Wessling and K. Nijmeijer, *J. Membr. Sci.*, **377**, 1 (2011).
2. O. Z. Sharaf and M. F. Orhan, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **32**, 810 (2014).
3. Y.-T. An, M.-J. Ji, S.-M. Park, S.-H. Shin, H.-J. Hwang and B.-H. Choi, *Korean J. Mater. Res.*, **23**, 206 (2013).
4. S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir and M. Amjadi, *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**, 9349 (2010).

5. W. Yuan, X. Fan, Z. M. Cui, T. Chen, Z. Dongc and C. M. Li, *J. Mater. Chem. A.*, **4**, 7352 (2016).
6. P. Kolla and A. Smirnova, *Int. J. Hydrog. Energy*, **38**, 15152 (2013).
7. Y.-S. Yeom and H.-J. Ahn, *Korean J. Mater. Res.*, **21**, 419 (2011).
8. D.-Y. Sin, G.-H. An and H.-J. Ahn, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **16**, 10535 (2016).
9. M. Chen, B. Lou, Z. Ni and B. Xu, *Electrochim. Acta*, **165**, 105 (2015).
10. J. Cao, M. Guo, J. Wu, J. Xu, W. Wang and Z. Chen, *J. Power Sources*, **277**, 155 (2015).
11. Y.-G. Lee, G.-H. An and H.-J. Ahn, *J. Alloy. Compd.*, **751**, 62 (2018).
12. Y. Zhou, D. M. King, X. Liang, J. Li and A. W. Weimer, *Appl. Catal. B-Environ.*, **101**, 54 (2010).
13. N. Jain, N. Ravishankar and G. Madras, *Mol. Catal.*, **432**, 88 (2017).
14. N. C. T. Martins, J. Ângelo, A. V. Girão, T. Trindade, L. Andrade and A. Mendes, *Appl. Catal. B-Environ.*, **193**, 67 (2016).
15. Y.-G. Lee, G.-H. An and H.-J. Ahn, *Korean J. Mater. Res.*, **28**, 182 (2018).
16. G.-H. An and H.-J. Ahn, *Korean J. Mater. Res.*, **22**, 421 (2012).
17. J. M. Luque-Centeno, M. V. Martínez-Huertaa, D. Sebastián, G. Lemes, E. Pastor and M. J. Lázaro, *Renew. Energy*, **125**, 182 (2018).
18. G.-H. An, H.-G. Jo and H.-J. Ahn, *J. Alloy. Compd.*, **763**, 250 (2018).
19. T. Sharifi, G. Hu, X. Jia and T. Wågberg, *ACS Nano*, **6**, 8904 (2012).
20. P. A. Pepin, J. D. Lee, C. B. Murray and J. M. Vohs, *ACS Catal.*, **8**, 11834 (2018).
21. D.-Y. Shin, G.-H. An and H.-J. Ahn, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **17**, 8180 (2017).
22. G.-H. An, E.-H. Lee and H.-J. Ahn, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 14859 (2016).
23. Y. Li, C. Liu, Y. Liu, B. Feng, L. Li, H. Pan, W. Kellogg, D. Higgins and G. Wu, *J. Power Sources*, **286**, 354 (2015).
24. D.-Y. Sin, G.-H. An and H.-J. Ahn, *Korean J. Mater. Res.*, **25**, 113 (2015).
25. B. Ruiz-Camacho, H. H. R. Santoyo, J. M. Medina-Flores and O. Álvarez-Martínez, *Electrochim. Acta*, **120**, 344 (2014).
26. J. Zhu, X. Zhao, M. Xiao, L. Liang, C. Liu, J. Liao and W. Xing, *Carbon*, **72**, 114 (2014).

<저자소개>

조현기

서울과학기술대학교 일반대학원 신소재공학과 석사과정

안효진

서울과학기술대학교 신소재공학과 교수