다공성 탄소나노섬유 지지체에 담지된 백금촉매의 메탄올 산화 특성 연구

신동요·안건형·안효진[†] 서울과학기술대학교 신소재공학과

Methanol Electro-Oxidation Properties of Pt Electro-Catalysts Embedded by Porous Carbon Nanofiber Supports

Dong-Yo Sin, Geon-Hyoung An and Hyo-Jin Ahn[†]

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 139-743, Korea

(Received January 8, 2015 : Received in revised form January 21, 2015 : Accepted January 23, 2015)

Abstract To improve the methanol electro-oxidation in direct methanol fuel cells(DMFCs), Pt electrocatalysts embedded on porous carbon nanofibers(CNFs) were synthesized by electrospinning followed by a reduction method. To fabricate the porous CNFs, we prepared three types of porous CNFs using three different amount of a styrene-co-acrylonitrile(SAN) polymer: 0.2 wt%, 0.5 wt%, and 1 wt%, respectively. A SAN polymer, which provides vacant spaces in porous CNFs, was decomposed and burn out during the carbonization. The structure and morphology of the samples were examined using field emission scanning electron microscopy and transmission electron microscopy and their surface area were measured using the Brunauer-Emmett-Teller(BET). The crystallinities and chemical compositions of the samples were examined using X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. The electrochemical properties on the methanol electro-oxidation were characterized using cyclic voltammetry and chronoamperometry. Pt electrocatalysts embedded on porous CNFs containing 0.5 wt% SAN polymer exhibited the improved methanol oxidation and electrocatalytic stability compared to Pt/conventional CNFs and commercial Pt/ C(40 wt% Pt on Vulcan carbon, E-TEK).

Key words methanol electro-oxidation, porous carbon nanofibers, supports, platinum electrocatalysts, electrospinning.

1. 서 론

최근 지하 자원 고갈로 이를 대체할 수 있는 신재생 에너지에 대한 관심이 점점 더 증가되고 있다. 신재생 에너지 분야에는 풍력, 원자력, 지열 및 전기화학 기반 의 에너지 저장소자들이 포함되어 있다. 특히 전기화학 기반의 에너지 소자들 중 연료전지는 휴대폰 및 노트북 과 같은 휴대용 전자기기에서부터 전기자동차 및 가정 용 소형 발전기 등에 이르는 중대형 분야에 활용이 가 능하다. 더욱이 높은 에너지 밀도와 높은 전환 효율을 나타내는 연료전지는 환경 친화적이기 때문에 최근에 많 은 관심을 받고 있다.¹⁾ 연료전지는 전해질, 연료의 종류 및 작동온도에 따라 인산형(Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFCs), 알카리형(Alkaline Fuel Cells, AFCs), 용융탄산 염형(Molten Carbonate Fuel Cells, MCFCs), 고체산화 물형(Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs), 고분자전해질형 (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFCs) 및 직접메탄올형(Direct Methanol Fuel Cells, DMFCs)등으 로 구분된다.²⁾ 이 중 직접 메탄을 연료전지는 환경 친 화적이며, 높은 에너지 밀도, 낮은 작동 온도(25-90 °C) 및 손쉬운 구동 등 여러 가지 장점을 가진다.^{1,3)} 하지만 이러한 장점에도 불구하고 직접 메탄올 연료전지는 백 금 촉매를 사용함에 따라 가격이 비싸고 백금 촉매의 일 산화탄소 피독 등 치명적인 문제점을 가지고 있다.⁴⁾ 지

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

[†]Corresponding author

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

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.

금까지 많은 연구자들은 백금 촉매의 사용량을 줄이기 위 하여 촉매 지지체를 도입하였으며, 촉매 지지체로써 주로 탄소계 재료(Graphite, Carbon Nanotubes(CNTs), Carbon Nanofibers(CNFs)), 금속 산화물 재료(TiO2, SnO2, Sndoped In₂O₃(ITO), WO_x) 및 전도성 polymer 재료(poly (3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT), polydiallyldimethylammonium(PDDA), poly(N-acteylaniline)) 등이 연구되었 다.5,0) 이들 중 탄소계 물질은 낮은 가격과 높은 비표면 적을 가지고 있으며, 물리적/화학적 안정성등의 장점을 가 지고 있어 연료전지 촉매 지지체로써 상당한 관심을 받 고 있다.⁷⁾ 특히 탄소계 재료 중 탄소나노섬유(CNFs)는 높은 비표면적(448 m²/g), 우수한 전기 전도도(10⁵ S/cm) 및 열적/화학적 안정성등의 특성을 가지고 있어 백금 촉 매 지지체로써 최근 활발하게 연구가 진행되고 있다.⁸⁾ 예 를 들어, Kang등은 백금과 루테늄 합금이 담지된 탄소 나노섬유(PtRu/CNFs)를 상업 전극 대비 백금 함량을 40 %로 감소시켜 합성하였고, 이를 1 M CH₃OH과 0.5 M H₂SO₄을 혼합한 전해질에서 -0.25 V - 1.0 V 전압 범위에 서 메탄올 산화특성을 측정하여 상업 전극 촉매(Johnson Matthey, 전류밀도: 185 mA/mg_{Pt}) 대비 제조된 PtRu/ CNFs(전류밀도: 270 mA/mg_{Pt})가 더 우수한 메탄올 산화 특성을 나타내는 것을 보고하였다.⁹⁾ Sebastian 등은 탄 소나노섬유 지지체를 공침법을 이용하여 제조한 뒤 백 금 촉매를 환원법을 이용하여 백금이 담지된 탄소나노 섬유(Pt/CNFs) 전극촉매를 합성하였고, 2 M CH₃OH과 0.5 M H₂SO₄을 혼합한 전해질에서 0.05 V - 1.1 V 전압 범위와 20 mV/s의 scan rate로 메탄올 산화특성을 측정 하여 상업 전극 촉매(E-TEK, 전류밀도: 0.66 mA/cm²) 대비 Pt/CNFs(전류밀도: 1.71 mA/cm²)가 더 우수한 메탄 올 산화특성을 나타내는 것을 보여주었다.¹⁰⁾ 이러한 보 고에도 불구하고, 지금까지 CNFs를 지지체로 사용된 많 은 연구들은 있었지만, 탄소나노섬유 지지체의 비표면적 을 증가시킴으로써 백금 촉매의 분산성을 향상시키는 연 구는 아직까지 보고되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 비 표면적을 향상시키기 위하여 styrene-co-acrylonitrile(SAN) polymer를 이용하여 다공성 탄소나노섬유를 합성하였으 며, 최적의 다공성 탄소나노섬유를 합성하기 위하여 전 기방사 용액 제조 시 SAN polymer의 함량을 0.2 wt%, 0.5 wt% 및 1 wt%로 체계적으로 조절하였다. 직접메탄올 연료전지 촉매로써 사용하기 위하여 합성된 최적의 다공 성 탄소나노섬유 지지체에 환원법을 이용하여 백금 촉매 를 담지 시켰으며 그들의 메탄올 산화 특성을 규명하였다.

2. 실험 방법

백금 촉매의 지지체로 사용되는 다공성 탄소나노섬유

를 전기방사법을 이용하여 다음과 같이 제조하였다. 10 wt% polyacrylonitrile(PAN, M_w=150,000 g/mol, Aldrich) 에 poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN, $M_w = 165,000 \text{ g/}$ mol, Aldrich)을 각각 0.2 wt%, 0.5 wt% 및 1 wt%씩 첨 가하여 N,N-Dimethylformamide(DMF, 99.8%, Aldrich) 안에 5 시간 동안 교반시켰다. 그리고 나서 용액을 10 mL syringe에 옮긴 후 23 gauge needle를 장착했다. 용 액이 담긴 syringe를 syringe pump에 장착하고 챔버 내 에 위치한 needle과 포집판 사이의 거리를 15 cm로 유 지하였다. Syringe pump의 feeding rate는 0.03 mL/h로 고정 하였고, DC power supply를 이용하여 13 kV 전압 을 인가하여 방사를 실시하였다. 전기방사 후 얻어지는 샘플들은 230 °C에서 2시간 동안 안정화를 시켰다. 그 후 고순도(99.999%) 질소 분위기로 800 °C에서 2시간 동안 탄화시켜 다공성 탄소나노섬유를 제조하였다. 이때, 800 ℃에서 탄화되는 동안 SAN polymer가 분해 되면서 그 위치에 pore를 형성하게 된다.¹¹⁾ 제조된 다공성 탄소나노 섬유를 질산(66 % Nitric acid, Junsei)과 불산(52 % Hydrofluoric acid, Duck-san)의 1:1 부피비로 혼합된 etching 용액 안에 6시간 동안 교반기를 이용해 분산하여 탄소 나노섬유 표면에 -OH, -C=O 및 -COOH 산소 작용기를 형성시켰다. 이러한 산소 작용기들은 다공성 탄소나노섬 유의 표면에 금속 및 금속산화물의 담지를 도와준다.¹²⁾ 또한 40 wt% 백금 촉매를 다공성 탄소나노섬유에 담지 시키기 위해서 다음과 같이 환원법을 이용하였다. 제조 된 다공성 탄소나노섬유를 300 mL의 증류수에 1시간동 안 충분히 분산시킨다. 그 후 1.12 mM 백금 전구체(≥ 99.9 % H₂PtC₁₆·xH₂O, Aldrich)를 용해시키고 강환원제인 NaBH₄(Aldrich)를 첨가한 후 1시간 동안 교반 시켰다. 환원 반응이 완료된 백금 촉매가 담지된 다공성 탄소나 노섬유를 증류수로 여러 번 세척하였다. 담지된 백금 촉 매의 산화를 방지하고 순수한 금속성의 백금 촉매를 얻 기 위해 -50 ℃에서 동결건조 시켰다. 이로써 백금 촉 매가 담지된 다공성 탄소나노섬유를 성공적으로 제조하 였다. 백금 촉매가 담지된 다공성 탄소나노섬유는 주사 전자 현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM, Hitachi S-4800)과 투과 전자 현미경 (Transmission Electron Microscopy, TEM, JEOL 2100F, KBSI Suncheon Center)을 이용하여 구조 및 형태 분석 을 수행하였다. 그리고 제조한 다공성 탄소나노섬유의 비 표면적을 관찰하기 위하여 Brunauer-Emmet-Teller(BET, Micromeritics ASAP2010) 분석을 350 ℃에서 N₂ gas를 이용하여 수행하였다. 결정 구조 분석은 X-선 회절분석 (X-ray diffraction, XRD, Rigaku Rint 2500)을 이용하였 고 20 = 10 ~ 90° 회절 범위내에서 1°/min의 속도로 측정 하였으며, 화학적 결합 상태 및 조성을 알아보기 위해

Al Kα X-ray source가 장착한 X-선 광전자 분광법(Xray Photoelectron Spectroscopy, XPS, ESCALAB 250) 을 이용하였다. 전기화학적 분석은 삼전극 시스템과 함 께 potentiostat/galvanostat(PGST302N, Eco Chemie, the Netherlands)를 이용하여 측정하였다. 삼전극 시스템은 작 업전극(0.07 cm², a glassy carbon electrode), 기준전극(Ag/ AgCl, saturated KCl) 및 상대전극(Pt guaze)으로 이루어 져 있다. 전해질은 0.5 M의 H₂SO₄와 2 M CH₃OH의 혼 합 용액을 사용하였다. 백금 촉매가 담지된 다공성 탄 소나노섬유를 Nafion(Aldrich)이 포함된 촉매 잉크를 만 들어 2일간 분산시켜 잉크를 제조하였으며 작업 전극 위 에 촉매 잉크를 코팅 한 후 drying oven 안에서 70 ℃ 로 건조하였다. 직접 메탄올 연료전지를 위한 메탄올의 전기 촉매 산화 반응은 -0.2 V - 1.0 V 전압 범위에서 50 mV/s의 scan rate로 순환전압-전류측정법(Cyclic Voltammetry, CV)을 이용하여 측정하였다. 정전압-전류측정법 (Chronoamperometry, CA)은 0.5 M H₂SO₄과 2 M CH₃OH 혼합한 수용액에서 0.5 V 전압에서 2,000초 동안 수행하 였다. 또한, 제조된 샘플들과 비교를 위하여 상용 백금 촉매(40 wt% Pt on Vulcan carbon, Pt/C, E-TEK)와 백 금이 담지된 범용 탄소나노섬유(Pt/CNFs)를 위와 같은 방 법으로 잉크를 제조한 후 전기화학 특성을 비교 평가하 였다. 또한 0.2 wt% SAN polymer 을 이용하여 제조한 백금이 담지된 다공성 탄소나노섬유(Sample A), 0.5 wt% SAN polymer 을 이용하여 제조한 백금이 담지된 다공 성 탄소나노섬유(Sample B) 및 1 wt% SAN polymer 을 이용하여 제조한 백금이 담지된 다공성 탄소나노 섬유 (Sample C)를 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)-(e) 는 범용 탄소나노섬유, 백금이 담지된 탄소 나노섬유, Sample A, Sample B 및 Sample C의 FESEM 이미지를 나타낸다. Fig. 1(f)은 Sample B의 이론적인 모 식도를 나타낸다. Fig. 1에서 보여지는 것처럼, 모든 샘 플의 탄소나노섬유의 형상은 균일하게 제조되었으며, 각 각의 샘플들의 탄소나노섬유 직경은 Fig. 1(a)의 경우 약 192.03 nm - 199.80 nm, Fig. 1(b)의 경우 약 200.54 nm - 212.31 nm, Fig. 1(c)의 경우 약 199.65 nm-210.47 nm, Fig. 1(d)의 경우 약 198.09 nm - 211.88 nm 및 Fig. 1(e) 의 경우 약 214.76 nm - 222.40 nm로 관찰되었다. 더욱이 백금이 담지된 탄소나노섬유, Sample A 및 Sample C 의 경우, 탄소나노섬유 표면에 응집체들이 다수 관찰되 는데, 이것은 백금 입자들 간에 응집 현상이 일어나기 때문이다. Sample B의 경우 탄소나노섬유 표면에 백금 촉매 응집체들이 관찰되지 않는데, 이것은 Fig. 1(f)에 나



Fig. 1. FESEM images obtained from (a) conventional CNFs, (b) Pt/conventional CNFs, (c) Sample A, (d) Sample B, and (e) Sample C. (f) A schematic illustration of Pt electrocatalysts embedded on porous CNFs prepared using electrospinning followed by a reduction method.

타낸 모식도처럼 Sample B가 Sample A 및 Sample C 보다 높은 비표면적을 가지기 때문에 백금 촉매의 분산 성이 향상되어 응집 현상이 나타나지 않기 때문이다. 이 러한 원인은 Sample A의 경우 첨가된 SAN polymer 함 량이 적기 때문에 SAN polymer에 의해 형성된 기공의 양이 Sample B의 경우보다 적고 반대로 Sample C의 경 우 첨가된 SAN polymer 함량이 많아 SAN polymer가 응집되어 큰 기공을 형성하면서 비표면적의 감소를 보 이게 된다. 따라서 Sample B의 경우 최적화된 SAN polymer 함량을 나타낸다.

Fig. 2(a)-(c)은 범용 탄소나노섬유, 백금이 담지된 범 용 탄소나노섬유, Sample B의 TEM 이미지를 나타낸 다. Fig. 2(a)에서 보여지는 것처럼 탄소나노섬유는 균일 한 contrast를 보인다. 이것은 탄소나노섬유가 하나의 상 으로 존재하는 단일상임을 의미한다. 백금이 담지된 범 용 탄소나노섬유의 경우(Fig. 2(b)), 샘플은 어두운 contrast를 갖는 백금 촉매 부분과 상대적으로 밝은 contrast



Fig. 2. TEM images obtained from (a) conventional CNFs, (b) Pt/ conventional CNFs, and (c) Sample B.

를 갖는 탄소나노섬유 지지체로 구분된다. 특히 백금 촉 매의 경우 탄소나노섬유 지지체 위에 고르게 분산되지 못하고 응집되어 있는 형상을 관찰 할 수 있다. 이것은 탄소나노섬유 표면에 강하게 결합되어있는 C-C bonding 이 백금 촉매가 고르게 담지 되는 것을 방해하기 때문 이다. 따라서 고분산성 백금 촉매를 얻기 위하여 SAN polymer를 이용한 다공성 탄소나노섬유를 합성하였다. 다 공성 탄소나노섬유는 일반 탄소나노섬유에 비해 더 높 은 비표면적을 가지기 때문에 백금 촉매가 담지 될 수 있는 표면이 증가하여 백금 촉매간의 응집현상을 완화 시킨다. 탄소나노섬유 안에 기공 형성의 원인은 탄소나 노섬유를 제조할 때 첨가된 SAN polymer가 탄화 단 계에서 분해되면서 그 위치에 기공이 형성되기 때문이 다. Fig. 2(c)는 Sample B로 상대적으로 어두운 contrast 를 갖는 부분인 백금 촉매가 3-5 nm 크기로 고르게 분 산되어 있는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 앞서 말 한 바와 같이 다공성 탄소나노섬유가 넓은 비표면적을

가지기 때문에 고분산성 백금 촉매의 담지가 가능하기 때문이다. 이러한 백금 촉매의 고른 분산은 메탄올 산 화반응의 성능향상에 영향을 끼칠 수 있다. 다시 말해 서 Sample B는 SAN polymer에 의해 형성된 기공으로 인하여 비표면적이 증가되었고, 이것은 백금 촉매의 분 산성을 향상 시킨다. 게다가 범용 탄소나노섬유와 Sample A, Sample B 및 Sample C의 지지체로 사용한 다공성 탄소나노섬유의 비표면적을 비교하기 위해서 BET 분석 을 수행하였다. 각각의 지지체들의 비표면적은 463 m²/ g, 953 m²/g, 1136 m²/g 및 923 m²/g로 관찰되었고 Table 1에 간략하게 나타내었다. 이것으로 Sample B의 지지체 경우 범용 탄소나노섬유 보다 2.45배 정도 비표면적이 향 상되었음을 보여준다. Sample C의 지지체 경우 범용 탄 소나노섬유보다 1.99배 정도 비표면적이 증가하였지만 SAN polymer의 함량이 증가함에 따라 SAN polymer간 의 응집이 일어나 큰 기공을 형성하게 되어 첨가된 SAN polymer 함량이 증가하였음에도 Sample B 보다 비표면 적이 작다.

Fig. 3(a) 은 범용 탄소나노섬유, 백금이 담지된 범용 탄소나노섬유, Sample A, Sample B 및 Sample C의 XRD 회절 분석 결과를 나타낸다. 탄소나노섬유의 경우 넓고 완만한 peak를 나타내는 것으로 보아 일박전인 비 정질구조의 특징을 가지고 있다. 그리고 약 25°에서 특 성 회절 peak들이 나타나는데, 이것은 graphite CNFs의 (002)면을 나타낸다. 탄소나노섬유를 제외한 모든 샘플에 서 39.7°, 46.2°, 67.4° 및 81.3°의 20 값에서 백금 상에 대응하는 (111), (200), (220) 및 (311)면의 XRD 회절 패턴이 관찰되고, 이는 Face-Centered Cubic 구조(FCC, space group Fm3m[225]) (JCPDS card No. 04-080)를 나타낸다. 또한 Scherrer equation을 이용하여 백금 촉매 입자의 크기를 다음과 같이 계산할 수 있다.¹³⁾

$D = 0.9\lambda/(\beta \cos\theta)$

이 식에서 θ는 Bragg angle, λ는 X-선 파장, β는 반 치폭을 의미한다. 위 공식에 의해 백금이 담지된 범용 탄

Table 1. Summary of specific surface area(S_{BET}), total pore volume, average pore diameter, and pore-size distribution data for conventional CNFs, porous CNFs containing 0.2 wt% SAN polymer(Sample A), porous CNFs containing 0.5 wt% SAN polymer(Sample B), and porous CNFs containing 1 wt% SAN polymer(Sample C).

Samples	$S_{BET} \left[m^2/g\right]$	Total pore volume $(p/p_0=0.990)$ [cm ³ /g]	Average pore diameter [nm]	Pore size distribution (%)	
				V _{micro}	V _{meso}
conventional CNFs	463	0.219	2.16	82.4	17.6
Sample A	953	0.494	2.04	82.0	18.0
Sample B	1136	0.549	1.93	83.2	16.8
Sample C	923	0.477	2.07	78.5	21.5



Fig. 3. (a) XRD data obtained from conventional CNFs, Pt/conventional CNFs, Sample A, Sample B, and Sample C. (b) XPS spectra of the Pt 4f core level obtained from Sample B.

소나노섬유, Sample A, Sample B 및 Sample C에 담지 된 Pt 나노 입자 크기를 각각의 회절 peak들의 (111), (200) 및 (220)면을 이용하여 반치폭을 계산하였다. 백금 이 담지된 범용 탄소나노섬유의 백금 촉매 입자의 평균 크기는 약 4.93 nm, Sample A, Sample B 및 Sample C 의 경우 각각 4.71 nm, 4.37 nm 및 4.63 nm임을 확인 하였다. 이러한 XRD 분석은 TEM 분석과 일치함을 알 수 있다. Fig. 3(b)는 Sample B의 화학적 결합상태를 규 명하기 위하여 Pt 4f core level의 XPS 스펙트럼을 관 찰한 것이다. 스펙트럼 peak들은 C 1s line(284.5 eV)을 이용하여 보정하였다. 제작한 Sample B의 Pt 4f5/2와 Pt 4f_{7/2} photoelectrons에 대한 XPS peak는 ~74.5 eV와 ~71.2 eV에서 관찰되었다. 이것은 Pt가 금속상으로 존재 하는 Pt (0) states를 의미한다.¹⁴⁾ 그리고 Pt 4f core level 의 경우 두 쌍의 doublet으로 구성되어 있고 doublet의 두 번째 쌍은 ~75.7 eV와 ~72.3 eV에서 관찰되었다. 이 것은 금속상인 Pt (0) states 보다 더 높은 에너지에서 관찰되는 것으로 PtO와 Pt(OH), 같은 Pt(II) states와 관



Fig. 4 (a) Cyclic voltammetry (CV) data obtained from commercial Pt/C, Pt/conventional CNFs, Sample A, Sample B, and Sample C, which characterized using three-electrode systems at a scan rate of 50 mV/s in the range -0.2 V - 1.0 V (vs. Ag/AgCl). (b) Chronoamperometry(CA) of the samples performed at a fixed potential of 0.5 V for 2,000 sec.

계된다. 이러한 PtO와 Pt(OH)₂ 같은 Pt oxide states는 XPS 측정 동안 시료가 공기 중에 노출되면서 형성되었 거나 Pt precursor에 존재하는 산소 source에 의해 반응 하면서 형성된 것으로 판단된다.

Fig. 4(a)는 상용 백금 촉매, 백금이 담지된 범용 탄소 나노섬유, Sample A, Sample B 및 Sample C에 대한 메탄올 산화특성을 나타낸 것이다. 제작된 모든 촉매들 은 순환전압-전류 측정법을 이용하여 50 mV/s의 scan rate으로 -0.2 V - 1.0 V 범위에서 측정하였고 전해질은 2.0 M CH₃OH와 0.5 M H₂SO₄를 혼합한 수용액을 이용 하였다. 메탄올은 전기화학 반응이 일어날 때 아래의 화 학식에서 보여지는 것처럼 6개의 수소 이온, 6개의 전 자와 CO₂를 생성한다.

 $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$

연료전지에서의 순환전압-전류 분석 시 peaks는 forward

peak와 backward peak로 나뉘어 나타난다. Forward peak 는 anodic current density를 의미하며, backward peak는 CH₂OH, CHO, HCOOH 그리고 CO와 같은 intermediate species와 관계된다. Forward peak는 ~0.68 V에서 나타나 며 backward peak는 ~0.45 V에서 나타난다.¹³⁾ 메탄올 산 화특성의 경우 anodic current density와 관련된 forward peak가 증가할수록 우수한 촉매 성능 특성을 나타낸다. 따라서 Sample A, Sample B 및 Sample C 의 경우 각 각 current density값은 373.12 mA/mgpt, 524.09 mA/mgpt 및 418.60 mA/mgpt 의 값을 나타내는데 Sample A의 경 우 백금이 담지된 범용 탄소나노섬유의 current density값 314.86 mA/mgpt에 비해 효율이 증가 하였으나, 상용 백 금 촉매(40 wt% Pt on Vulcan carbon, Pt/C, E-TEK)의 current density값 405.10 mA/mgpt에 비해 낮은 것을 알 수 있다. 하지만 Sample B의 경우 524.09 mA/mg의 가 장 높은 current density값을 가지므로 상용 백금 촉매 보다 더 높은 current density값을 가진다. 즉 다시 말해 서, Sample B의 경우 current density값은 상용 백금 촉 매와 비교하여 1.3배, 백금이 담지된 범용 탄소나노섬유 와 비교하여 1.7배 증가하였다. 이러한 성능 향상은 백 금 촉매가 더 고르게 분산되었기 때문에 전해질과의 접 촉면적을 향상시켜 촉매 효율 증가를 견인하였음을 의 미한다. 제조된 샘플들의 메탄올 산화반응이 일어나는 동 안 촉매 안정성을 평가하기 위해 Fig. 4(b)에서 보여지 는 것처럼 정전압-전류 측정법을 이용하여 관찰하였다. 정 전압-전류의 측정은 0.5 M H₂SO₄과 2 M CH₃OH을 혼 합한 수용액을 전해질로 이용하여 전위을 0.5 V로 고정 한 후 2,000초 동안 진행하였다. 산화 전류는 CH₃OH_{ads} 나 CHO_{ads}같은 중간상의 축적으로 인해 초기단계에 급 속하게 감소한다. 이러한 중간상들은 백금 촉매에 흡착 되어 메탄올 산화반응을 방해하게 된다. 또한, 시간이 지 날수록 전류가 감소하는 이유는 백금 촉매 표면에 SO₄²⁻ 음이온의 흡착으로 인해 메탄올 산화반응을 방해하기 때 문이다. 하지만 이러한 음이온의 흡착됨에도 불구하고 Sample B는 백금 촉매의 우수한 분산으로 인하여 전해 질과 백금 촉매의 접촉 면적이 증가되었기 때문에 메탄 올 산화반응 동안 높은 current density를 유지한다. 따 라서 본 연구는 최적의 SAN polymer를 이용한 다공성 탄소나노섬유 지지체를 합성하였고, 이를 이용한 백금 촉 매의 분산성을 향상 시킨 Sample B의 경우 직접 메탄 올 연료전지를 위한 우수한 촉매 효율 및 안정성을 확 인 할 수 있었다.

4. 결 론

산화특성을 연구하기 위해 SAN polymer를 활용하여 다 공성 탄소나노섬유 지지체를 합성하였고, 환원법을 이용 하여 백금 촉매를 다공성 탄소나노섬유 지지체 위에 성 공적으로 담지 시켰다. 특히 최적의 다공성 탄소나노섬유 를 얻기 위하여 SAN polymer의 함량은 0.2 wt%(Sample A), 0.5 wt%(Sample B) 및 1 wt%(Sample C)로 체계적 으로 제어하였고 각각의 샘플들의 구조적 및 화학적 특 성을 규명하였다. 전기화학 특성의 경우 Sample B의 경 우 우수한 current density 값(524.09 mA/mg_{Pt})을 나타냈 으며 동시에 우수한 촉매 안정성이 관찰되었다. 이것은 다른 샘플들과 비교하였을 때 Sample B의 경우 백금 촉 매의 분산성이 가장 우수하였으며, 이러한 분산성 향상 은 백금 촉매와 전해질과의 접촉면적을 증가시키므로 메 탄올의 산화반응을 향상시키고 더 나아가 우수한 전기 화학적 특성을 이르게 했기 때문이다.

References

- Y-S Kim, S-H Nam, H-S Shim, H-J Ahn, M-An and W-B Kim, Electrochem. Commun., 10, 1016 (2008).
- 2. M-Winter and R-J Brodd, Chem. Rev., 104, 4245 (2004).
- 3. H-J Ahn, W- J Moon, T-Y Seong and D-Wang, Electrochem. Comm., 11, 635 (2009).
- G-H An and H-J Ahn, J. Electroanal. Chem., 707, 74 (2013).
- 5. S-Sharma and B-G Pollet, J. Power. Sources, **208**, 96 (2012).
- 6. G-H An and H-J Ahn, Kor. J. Mater. Res., 23, 2 (2013).
- B-Y Koo, G-H An and H-J Ahn, J. Kor. Powd. Met. Inst., 21, 2 (2014).
- 8. G-H An and H-J Ahn, Carbon, 65, 87 (2013).
- S-Kang, S-Lim, D-H Peck, S-K Kim, D-H Jung, S-H Hong, H-G Jung and Y-Shul., Int. J. Hydrogen Energy, 37, 4685 (2012).
- D-Sebastian, J-C Calderon, J-A Gonzalez-Exposito, E-Pastor, M-V Martinez-Huerta, I-Suelves, R- Moliner and M-J Lazaro, Int. J. Hydrogen Energy, 35, 9934 (2010).
- B-S Lee, S-B Son, K-M Park, G-S Lee, K-H Oh, S-H Lee and W-R Yu, ACS Appl. Mater. Interfaces, 4, 6702 (2012).
- Tijmen G-Ros, Adrianus J-van Dillen, John W-Geus and Diederik C-Koningsberger, Chem. Eur. J., 8, 5 (2002).
- X-Ye, J-Sha, Z-Jiao and L- Zhang, Nanostruct. Mater., 8, 919 (1997).
- J-F Moulder, W-F Stickle, P-E Sobol and K-D Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics, Eden Pairie, MN, U.S.A, p.180-181 (1995).

본 연구에서는 직접 메탄올 연료전지용 촉매의 메탄올