

## MgO를 이용한 다공성 탄소 섬유 제조 및 이를 이용한 연료전지용 촉매 특성

남기돈\*\*\* · 김상경\* · 임성엽\* · 백동현\* · 이병록\* · 정두환\*\*\*\*†

\*한국에너지기술연구원 신연료전지센터  
305-343 대전시 유성구 장동 71-2  
\*\*과학기술연합대학원대학교 신에너지기술  
305-333 대전시 유성구 과학로 113  
(2008년 9월 5일 접수, 2008년 10월 24일 채택)

### Preparation of Porous Carbon Fiber by Using MgO Powder and Its Characteristics of Catalysts for Fuel Cell

Kidon Nam\*\*\*, Sang-Kyung Kim\*, Seongyop Lim\*, Donghyun Peck\*, Byoungrok Lee\* and Doohwan Jung\*\*\*\*†

\*Advanced Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

\*\*Advanced Energy Technology, University of Science & Technology, 113, Gwahangno, Yuseong-gu, Daejeon 305-333, Korea

(Received 5 September 2008; accepted 24 October 2008)

#### 요 약

Nano-MgO와 메조페이스 피치로부터 복합 탄소섬유를 만들고 MgO를 제거함으로써 직접 메탄올 연료전지용 촉매 담지체로서의 다공성 탄소섬유를 제조하였다. 이 다공성 탄소섬유의 비표면적은 8~58 cm<sup>2</sup>/g이고, 표면기공구조는 마이크로기공이 거의 없이 MgO 입자크기 유래의 메조기공(10~15 nm)으로 구성된 것이 특징이며, MgO 혼입량(1~10 wt%)에 따라 조절할 수 있었다. 본 다공성 탄소섬유를 담지체로 이용하여 함침법으로 60 wt% Pt-Ru 촉매를 담지하였으며, 제조된 Pt-Ru 촉매의 메탄올 산화 특성 및 단위전지 성능 측정 결과 상용촉매에 비하여 5~10% 이상 향상된 값을 나타내었다.

**Abstract** – Nano-structured porous carbon fiber(PCF) for the catalyst supports of the direct methanol fuel cell (DMFC) were prepared from the mesophase pitch by using the nano-MgO powders. Specific surface area of the PCFs was 8~58 m<sup>2</sup>/g and surface pore structures had almost meso pore diameter of 10~20 nm which were depending on the amount of MgO spheres. Aqueous reduction method was used to load 60 wt% PtRu on the prepared PCF supports. The electro-oxidation activity and single cell performance of the 60 wt% Pt-Ru catalysts were measured by cyclic voltammetry and unit cell test. The performances of these catalysts increased by 5~10% compared with one of commercial catalyst.

Key words: Porous Carbon Fiber, Melt-spinning, Catalyst Support, Direct Methanol Fuel Cell, Single Cell Test

#### 1. 서 론

메조기공탄소의 제조에는, 고분자 혹은 단량체를 메조기공을 지닌 세라믹 주형(템플레이트, Template)에 주입하여 탄화 열처리한 후, 산 및 알칼리 처리에 의해 세라믹 주형을 제거함으로써 제조하는 템플레이트법(주형법, Template method)[1]과 나노사이즈의 세라믹 입자를 유기계 전구체에 혼련시킨 후, 적절한 온도에서 탄화 열처리한 후, 산 및 알칼리를 사용하여 세라믹 나노 입자를 제거함으로써 제조하는 동적 주형법(Movable template method)[2]이 일반적으로 이용되어 왔다.

하지만, 미세구조가 정교하게 제어된 템플레이트 또는 나노입자의 제조 및 메조기공탄소의 제조 후 템플레이트의 제거 등의 값 비

싸고 번거로운 공정이 메조기공탄소를 양산하거나 범용재료로서 활용함에 있어서 걸림돌이 되어 왔다. 최근에는 이러한 단점을 해소하고자, 입자크기가 다소 불균일하지만 제조 및 제거 처리가 비교적 간단한 MgO, CaCO<sub>3</sub> 등의 나노입자를 이용하여 가격적으로 유리하고 대량으로 활용하기 쉬운 방법이 시도되고 있다. 한편, 탄소 재료의 표면에 미량 분산된 금속 입자의 탄소 가스화 촉매 작용을 이용하여 마이크로기공을 확장시키거나 신규의 나노미터 크기의 기공을 형성시키는 방법[3-5]과 용융 피치에 금속을 첨가하여 방사하고, 탄소화하여 재료 합성과 더불어 자연적으로 기공이 형성되게 하는 방법 등도 제안되었다[6-8]. 그러나 금속 입자를 이용하는 경우에는, 탄소화가 진행되는 고온에서 금속 소결 및 금속 주변의 가스화 반응 등으로 인하여 기공의 균일한 제어가 어렵다는 등의 문제점이 있다.

메조기공을 가지는 촉매 담지체는, 반응물 및 생성물, 특히 액상

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: doohwan@kier.re.kr

물질의 원활한 출입의 측면에서 연료전지 전극 촉매 등에 적합할 것으로 기대되며 연료전지의 성능을 향상시킨 사례도 다수 보고되어 왔다[1, 9]. 연료전지용 촉매 담지체에서는 촉매와의 물리적, 화학적 흡착을 위한 비표면적, 기공크기, 기공분포, 기공형상 및 표면의 관능기 등이 촉매의 고분산과 촉매의 활성에 영향을 미치는 것으로 알려져있고, 더불어 전기 전도도, 화학적 내구성, 기계적 강도 등도 요구된다[10-13]. 현재까지 카본블랙 및 여러 형태의 나노구조를 가진 탄소재료가 연료전지용 촉매 담지체로 활용되어 왔지만, 고활성의 저가 촉매 개발을 위해서 개선의 여지는 여전히 많이 남아 있다.

본 연구에서는 공정이 비교적 간단하고 대량생산에서도 균일한 세공 구조를 기대할 수 있는 방법으로서, MgO와 혼합된 피치의 용융 방사에 의한 다공성 탄소섬유 제조를 시도하였다. 탄소섬유를 제조하기 위한 하나의 방법으로 용융 방사법을 이용하는데 이는 피치 또는 고분자 화합물을 연화점(용점)보다 높은 온도로 가열하여 용융시키고, 방사 노즐로부터 공기 중에 압출하여 냉각함으로써 섬유상으로 만들어 내는 방법이다. 균일한 크기의 섬유를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 응용 범위가 매우 넓고, 설비비가 저렴하고, 장치가 간단하며, 방사 공정이 복잡하지 않은 장점을 가지고 있다[14,15]. 이를 이용하여 섬유상으로 제조된 다공성 탄소를 연료전지용 촉매 담지체로 적용하고 이 촉매의 특성 및 연료전지 성능을 분석하였다.

## 2. 실험

다공성 탄소섬유를 제조하기 위하여 10~15 nm의 입자크기를 가진 상용 MgO 분말(Aldrich)과 전기전도성, 강도 및 화학적 안정성이 우수하다고 알려진 방향족계 메조페이스 핏치(Mitsubishi AR pitch)를 탄소 전구체로 사용하였다[16].

피치내 MgO 분말의 균일한 분산을 위하여 THF 500 mL 용액에 핏치 20 g을 용해시킨 후 MgO 분말을 넣고 24 h 밀봉 교반하고 건조시켰다. MgO는 전체 혼합물 대비 1~10 wt%가 되도록 조절하였다. 원활한 방사를 위하여 방사온도는 연화점보다 30~50 °C 정도 높은 305~325 °C로 맞추었으며, 질소 유량은 10 cc/min로, rotation의 값은 300 rpm으로 고정하였다. 이 조건에서 방사 노즐(Diameter =

0.5 mm, Length = 3.0 mm)을 사용하여 각각의 혼합물을 용융 방사 하였다[6, 15, 17].

방사된 섬유를 공기 분위기에서 1 °C/min로 승온시켜 260 °C에서 48 h 안정화 시킨 후, 질소 분위기로 변환하여 0.5 °C/min로 승온시켜 1000 °C에서 4 h 유지시켜 탄화하였다. 이 탄화된 탄소섬유를 1 M HCl 수용액에서 24 h 교반하여 MgO를 제거하였다. 증류수로 수차례 반복 세척하여 남아있는 HCl 및 불순물을 제거하고 80 °C에서 건조하여 메조 기공을 균일하게 지닌 다공성 탄소섬유를 제조하였다. 제조된 다공성 시료는 편의상 실측치가 아닌 MgO 혼입량에 따라서 표기하였다. 예를 들어, 5 wt%의 MgO를 혼입하여 탄소섬유를 제조한 후 MgO를 제거하기 전의 시료는 5 wt% MgO/CF (CF: carbon fiber), 5 wt% MgO를 산성처리하여 제거한 경우는 PCF(5-MgO) (PCF: porous carbon fiber)로 나타낸다.

제조된 다공성 탄소 섬유는 촉매 담지체로 사용하여 합침법 [13, 16]으로 Pt-Ru 촉매를 담지하여 직접 메탄올 연료전지용 연료극(anode) 촉매를 제조하였다.

제조된 촉매 담지체는 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM), 비표면적 측정기(BET), X선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD), 열분석(thermogravimetric analysis, TGA) 장비를 이용하여 기본 특성을 분석하고, 제조된 촉매의 연료극으로서의 성능을 확인하기 위하여 공기극(cathode)은 상용 촉매(Pt/XC-72R, commercial J)로 고정하고 순환 전압 전류 측정(cyclic voltammetry, CV), 단위 전지 측정(single cell test)을 하였으며, 이에 대한 성능 측정 및 특성 분석을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 다공성 탄소섬유의 제조 및 특성 분석

Fig. 1에는 기공형성에 이용한 MgO 나노입자, 피치만을 방사한 탄소섬유 및 MgO를 혼입하여 제조한 탄소섬유(MgO 제거 전)의 SEM 분석 사진을 나타내었다. 상용 MgO 나노 입자는 단위 입자 크기가 10~15 nm로서 비교적 균일하게 형성되어 있다(Fig. 1a). 메조페이스 피치만을 전구체로 사용하여 방사한 탄소섬유는 10~30 μm의 비교적 균일한 직경에 표면이 상당히 매끄러운 것을 확인할 수

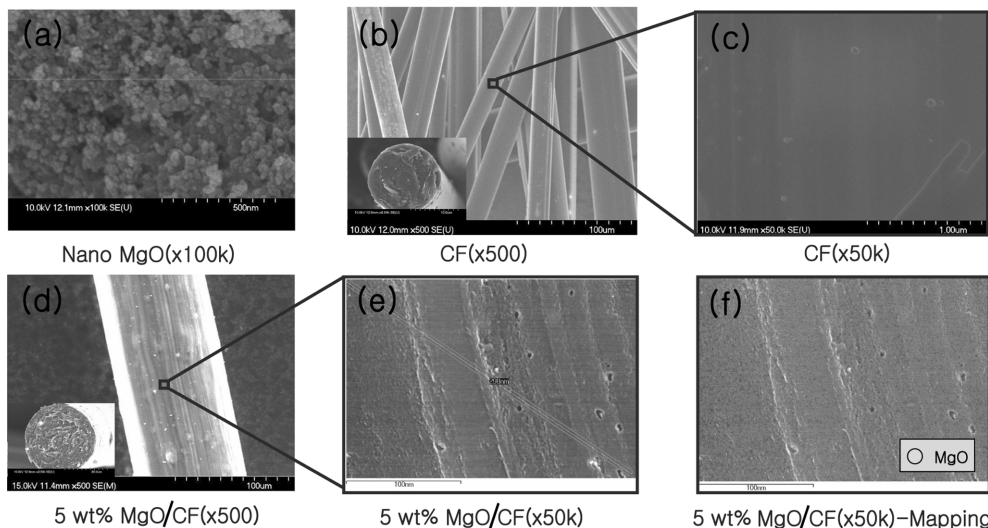


Fig. 1. SEM (Mapping) images of the MgO and carbon fibers.

Table 1. Conditions of spinning and SEM-EDAX

	Spinning temperature	Spinning rate(rpm)	Diameter of pitch fibers( $\mu\text{m}$ )	SEM-EDAX			
				C	O	Mg	Total
Carbon fiber	305	250	10~30	94.62	5.38	-	100
1 wt% MgO/CF	315	250	30~55	98.78	0.71	0.51	100
5 wt% MgO/CF	320	250	30~90	95.09	3.19	1.72	100
10 wt%MgO/CF	325	250	30~120	90.20	5.34	4.46	100

있었다(Fig. 1b, 1c). 반면, MgO를 함유한 피치의 경우 피치 섬유 전체 직경이 커지거나 작아지기도 하는 등 직경이 불균일해지고(Table 1) 표면이 거칠어졌음을 알 수 있었다(Fig. 1d, 1e). 순수피치를 방사할 경우, 피치간의 연신율이 일정하여 균일하고 매끄러운 섬유가 나오지만, MgO와 같은 불순물이 혼입된 피치의 경우, 방사시 MgO로 인하여 연신율과 연화점에 변화가 생겨 섬유의 일부가 커지기도 하고 끊기기도 하는 현상을 보여 나타난 결과라 볼 수 있다[4, 6, 18]. 또한, SEM 사진으로 기공을 정확히 판별할 수 없지만, 순수피치 방사 탄소섬유(Fig. 1c)와 MgO 혼합 방사 탄소섬유(Fig. 1e)의 표면 거칠음은 육안으로 식별할 수 있을 정도로 확연한 차이를 나타냈다. Fig. 1f는 MgO 혼합 방사 탄소섬유의 표면(Fig. 1e)을 EDAX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 이용하여 mapping 한 결과를 나타낸 것으로 MgO가 탄소섬유 표면에 균일하게 분포하고 있음을 보여준다.

Table 1에 순수피치 방사 탄소섬유 및 MgO 혼입 방사 탄소섬유의 방사 조건, 탄소섬유의 직경 분포, 그리고 SEM-EDAX의 정량적 결과를 정리하였다. MgO의 함유량이 증가함에 따라서, 방사온도가 높아지고, 결과물인 탄소섬유의 직경도 굵은 쪽으로 분포가 넓어짐을 확인할 수 있다. EDAX 정량 분석 결과, MgO의 함량이 각각 초기 MgO의 혼입된 량을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 MgO가 함유된 탄소섬유의 공기 분위기에서의 TG 분석 결과를 나타낸다. 최종 잔존량을 통하여 MgO 함유량을 분석한 결과, SEM-EDAX의 정량분석 결과와 상당히 일치함을 알 수 있었다. 이는 MgO 함유 탄소섬유의 표면조성과 전체조성이 일치함으로 볼 수 있고, 탄소섬유 내의 MgO 분포가 상당히 균일하다고 판단할 수 있다. TG 결과에서 한가지 흥미로운 점은 MgO의 함유량이 증가함에 따라서 탄소섬유의 내산화성이 향상됨을 알 수 있었다. Fig. 2의 확대 그림에 나타난 바와 같이, 순수피치 방사 탄소섬유의 경우,

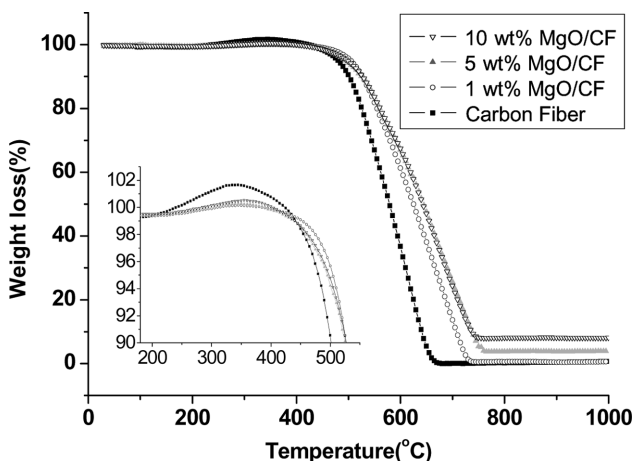


Fig. 2. TG curves of the MgO and carbon fibers.

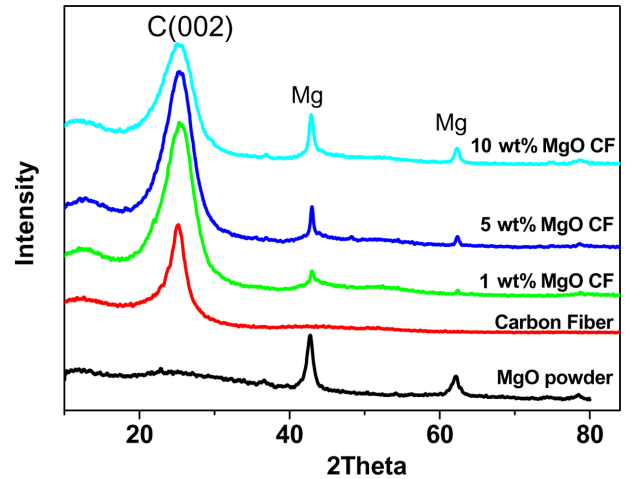


Fig. 3. X-Ray diffraction patterns of the MgO and carbon fibers.

200 °C 부근부터 표면산화반응이 시작되어 330 °C 부근에서 절정에 이르고 400 °C 이후부터 급격한 연소반응이 시작된다. 반면에, MgO 함유 탄소섬유는 표면산화반응이 늦게 시작되고 산소의 화학흡착량도 순수피치 방사 탄소섬유에 비하여 적으며, 연소 반응도 완만한 기울기를 보임을 알 수 있다. MgO 함유에 따른 탄소섬유의 내산화 특성의 향상이 어떤 기작에 의한 것인지 명확히 규명할 수 없지만, 균일하게 분산된 MgO 입자와 탄소간의 상호작용이 영향을 미치고 있음을 추정할 수 있다.

Fig. 3은 MgO 입자, 순수피치 방사 탄소섬유, MgO 함유 탄소섬유의 XRD 패턴을 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 MgO 함량이 많아질수록 MgO의 강도가 커지는 것을 확인할 수 있었다[4,18]. XRD 패턴의 C(002) 피크(26.5°)로부터 Bragg 식 및 Scherrer 식을 적용하여 흑연육각망면 층간거리  $d_{002}$  및 적층크기  $L_c(002)$ 를 계산하였다(Table 2). 층간거리는 0.352~0.356 nm 부근에서 비슷하게 형성되었지만, 순수피치 방사 탄소섬유보다 1~5 wt% MgO 함유 탄소섬유가 층간거리가 다소 작게 형성되었고 MgO 함량 증가에 따라 층간거리가 늘어가는 경향을 보였다. 흥미롭게도, 적층크기  $L_c(002)$ 의 경우, 순수피치 방사 탄소섬유와 비교하여 MgO 함유 탄소섬유가 현저히 작은 것을 알 수 있고, MgO 혼입량 증가에 따라 점차적으로 작아지는 경향을 볼 수 있다. 즉, MgO라는 나노 크기

Table 2. Crystal parameters calculated from corresponding (002) bands

	$d_{002}$ (nm)	$L_c(002)$ (nm)
Carbon fiber	0.3547	3.0
1 wt% MgO/CF	0.3519	1.8
5 wt% MgO/CF	0.3532	1.9
10 wt%MgO/CF	0.3559	1.6

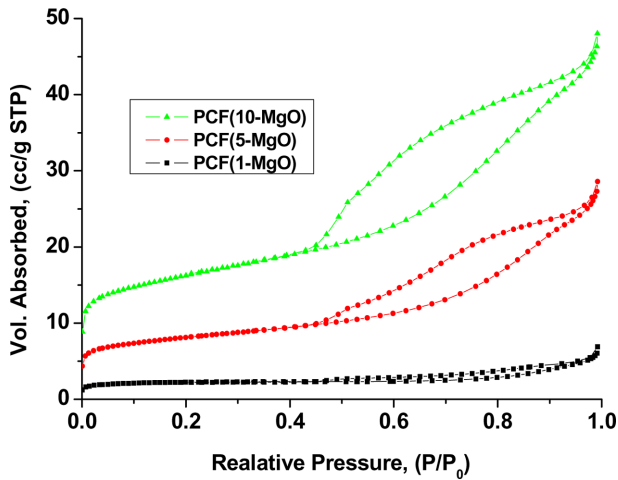


Fig. 4.  $N_2$  adsorption isotherms of the porous carbon fibers.

의 이물질이 혼입됨으로써 피치로부터 탄소가 형성될 때 도메인 간의 응집, 연결이 제한되어 순수피치 방식 탄소섬유에 비하여 탄소체의 기본 결정자가 작게 형성되었다고 볼 수 있다.

Fig. 4에는 염산으로 MgO를 제거한 다공성 탄소섬유에 대하여 77 K에서의 질소 등온흡착곡선을 나타내었다. 활성화 등의 처리를 하지 않은 탄소섬유는 일반적으로 기공이 거의 발달하지 않기 때문에 비표면적이  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 넘지 않으며, 본 연구의 순수피치 방식 탄소섬유 역시 비표면적  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  정도로 측정되었다(Table 3). 다공성 탄소섬유의 비표면적은  $8\sim 58 \text{ m}^2/\text{g}$  수준으로 측정되었고, MgO의 함량이 많아질수록 이력곡선이 더 크게 나타나고 기공과 비표면적이 증가한 것을 알 수 있다(Table 3). 그림에서 보는 바와 같이, 모든 다공성 탄소섬유의 흡탈착곡선에서 상대압력 0.45 이상에서 독특한 히스테리시스(hysteresis)를 발견할 수 있었다. IUPAC에서 정리한 흡탈착곡선의 Type 4 형태로서 전형적인 메조기공물질의 특성을 나타내고 있다[19]. 단, 히스테리시스의 형상과 기공 구조와의 연관성[19, 20]을 적용시켜 볼 때, 기공의 형태는 전적으로 슬릿형 또는 플레이트형이라만 할 수 없고, 기공 형성을 위해 혼입된 입자의 모양과 혼합된 형태로서 MgO 나노입자와 메조페이스 피치 전구체 간의 상호작용이 어느 특정한 결정면에 한정된 것은 아니라는 것을 추정할 수 있다. 본 연구의 다공성 탄소섬유 기공은 전적으로 나노크기의 MgO 입자의 혼입으로 인해 형성되었음을 확인할 수 있다.

### 3-2. 다공성 탄소섬유 담지 Pt-Ru 촉매의 특성 및 연료전지 성능

Fig. 5는 MgO를 제거하고 만들어진 다공성 탄소섬유에 함침법으로 Pt, Ru를 담지한 촉매를 XRD 분석한 그림이다. 본 연구에서 제조된 순수피치 방식 탄소섬유 및 다공성 탄소섬유에 담지된 촉매, 그리고 동일한 60 wt% 함량의 상용촉매는 Pt-Ru 입자가 fcc 결정구조를 가지며 전체적으로 유사한 패턴을 나타냈다. 담지된 Pt-Ru 촉매 입자의 크기를 Pt(220) 밴드( $2\theta=68^\circ$ )로부터 Scherrer 식을 적용하여 계산한 결과, 2.0~2.5 nm 크기의 나노입자가 형성되었음을 알

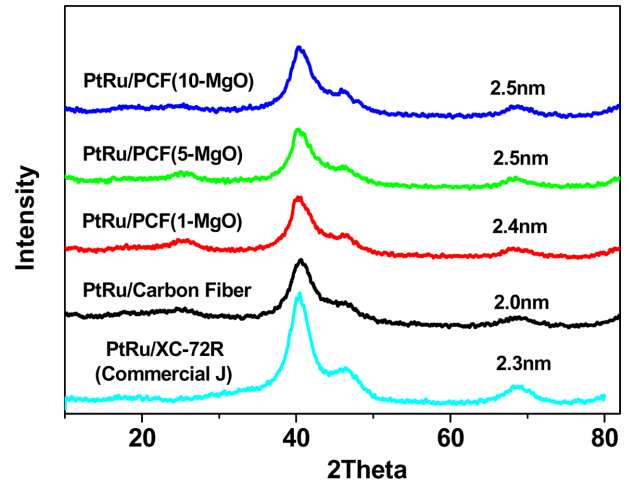


Fig. 5. X-Ray diffraction patterns of the 60 wt% PtRu/PCFs.

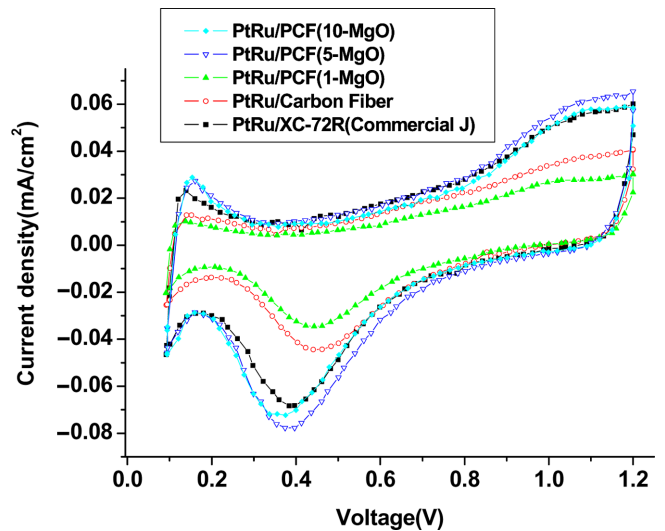


Fig. 6. Cyclic voltammograms of the 60 wt% PtRu/PCFs catalysts (anode : Pt-Ru/PCFs,  $2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ -Pt base,  $H_2O$  2.0 cc/min, cathode : Pt/XC-72R(commercial J),  $2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ -Pt base,  $H_2$ -100 cc/min).

수 있었다. 합금 촉매의 결정크기를 비교한 결과, 순수피치 방식 탄소섬유의 표면에는 2 nm의 촉매입자가 담지가 되고, MgO 혼합 방식 탄소섬유에 담지된 촉매는 2.4~2.5 nm의 입자크기를 보이며, 상용촉매 2.3 nm의 촉매와 비슷한 크기를 나타냈다[10, 21-24].

Fig. 6은 단위전지를 구성한 상태에서[16] 연료극에는 1.5 M 메탄올을 공급하고 공기극에 순수 수소를 흘려 주면서 연료극 촉매의 성능만을 측정한 half cell CV 테스트 결과이다. 수소 탈착 영역(0.1~0.3 V의 (+) 스캔 방향)에서 보면, PtRu/PCF(5-MgO)와 PtRu/PCF(10-MgO) 촉매의 수소흡착면적이 상용촉매보다 크다는 것을 명확히 알 수 있다. PtRu/PCF(1-MgO) 및 PtRu/Carbon Fiber 촉매는 수소탈착영역 피크가 오히려 상용촉매 보다 현저히 낮아진 것을 관찰할 수 있었다. 또한 0.7~0.4 V의 (-) 스캔 방향에서 볼 수 있는

Table 3. Specific surface area and pore diameter of porous carbon fibers

	XC-72R	Carbon Fiber	PCF(1-MgO)	PCF(5-MgO)	PCF(10-MgO)
Specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	250	2	8.44	29.33	58.67
pore diameter range (nm)	13.00	-	5.05~11.05	5.93~14.82	7.18~17.94

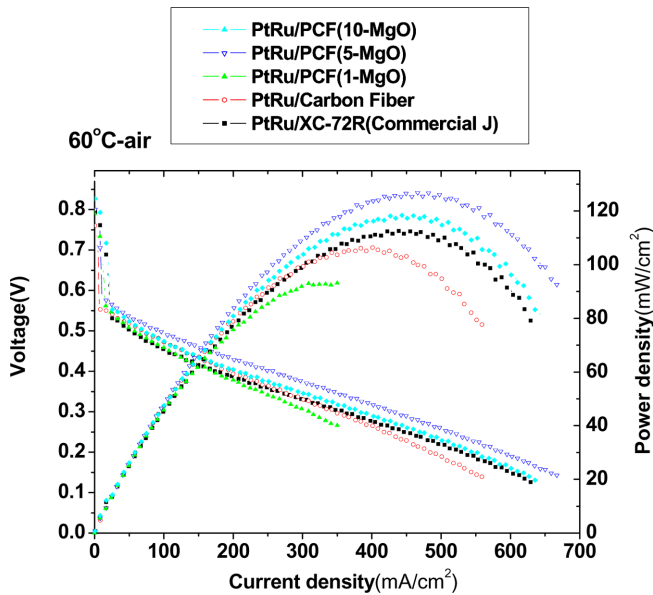


Fig. 7. Single cell performance with 60 wt% PtRu/PCFs catalyst at 60 °C (anode : Pt-Ru/PCFs, 2 mg/cm<sup>2</sup>-Pt base, 1.5 M MeOH 2.0 cc/min, cathode : Pt/XC-72R(commercial J), 2 mg/cm<sup>2</sup>-Pt base, air-300 cc/min).

산소환원반응에서도 수소흡탈착면적 피크와 유사한 경향을 볼 수 있다. 따라서, MgO가 5 wt% 이상 혼입되어 제조된 다공성 탄소섬유를 담지체로 이용한 촉매는 상용 촉매에 비해 전기화학적 촉매 면적이 커진 반면, MgO가 1 wt% 혼입되거나 순수피치 방사 탄소 섬유에 담지된 촉매는 촉매활성면이 효과적으로 발현되지 않았음을 알 수 있다.

Fig. 7은 다공성 탄소섬유를 연료극 촉매 담지체로 사용했을 때 60 °C, 공기 분위기에서 단위 전지의 전압-전류 및 전력 특성을 측정 한 결과이다. 최대 전력 밀도는 각각 116 mW/cm<sup>2</sup>(PtRu/XC-72R(commercial J)), 105 mW/cm<sup>2</sup>(PtRu/Carbon Fiber), 92 mW/cm<sup>2</sup>(PtRu/PCF(1-MgO)), 124 mW/cm<sup>2</sup>(PtRu/PCF(5-MgO)), 118 mW/cm<sup>2</sup>(PtRu/PCF(10-MgO))로 나타났다. 전력 밀도 값은 0.4 V에서도 유사한 경향을 보였으며, 앞서 보인 CV 결과와도 일치하는 결과를 보였다. 5 wt% MgO와 메조페이스 피치를 이용하여 제조한 다공성 탄소섬유를 촉매 담지체로 사용한 경우, 최고의 성능을 나타냈으며 상용촉매 대비 최대 전력 밀도 면에서 5~10% 성능향상을 보였다.

XRD 결과에서는 PtRu/Carbon Fiber가 가장 작은 촉매 입자 크기를 나타내었지만, 비표면적이 매우 작은 담지체가 촉매 분산에 기여하여 입자 크기에 영향을 주었을 것으로 기대하기 어렵다. 촉매 나노입자가 충분히 담지 될 표면을 제공하지 못하기 때문에 촉매 입자간의 상호작용, 응집에 의한 2차 구조 형성과 촉매 담지방법 등에 요인이 있을 것으로 추정하지만, 명확한 판단을 위해서는 추가적인 검토가 필요할 것이다. 순수피치 방사 탄소섬유뿐 만 아니라 PCF(1-MgO)의 경우에도 역시 비표면적이 매우 낮기 때문에 촉매의 균일한 분산을 기대하기 어렵고 촉매의 이용효율도 감소할 것이며, 결과적으로 성능 면에서도 낮게 나타났다고 볼 수 있다. CV 테스트 및 단위전지 테스트 결과로는 MgO 함유량 5 wt% 이상으로 제조된 다공성 탄소섬유를 이용한 촉매가 가장 우수한 특성을 나타냈다. PCF(5-MgO) 및 PCF(10-MgO)의 비표면적, 역시 상용촉매 담지체의 비표면적에 비하면 매우 작은 편이지만, 촉매활성면적 및 단

위전지 성능에서 상용촉매보다 우수하였다. 이는 다공성 탄소섬유의 전구체로 쓰이는 메조페이스 피치의 전도성이 상용 촉매의 XC-72R에 비해 우수하고 또한 탄소섬유로 방사시 메조페이스 피치의 액정들이 재배열 됨으로 인해 전도성이 더욱 향상 되어 담지체의 비표면적이 작을지라도 촉매 담지 후 촉매의 활성을 높인 것으로 보인다[16, 25]. 또한, XRD 분석 결과(Fig. 5)에서는 촉매 입자의 크기에 현저한 차이를 보이지 않은 반면, CV 결과(Fig. 6)는 촉매의 활성표면적이 현격히 차이를 보인다. 이러한 결과로 미루어 볼 때, 본 연구의 다공성 탄소섬유의 경우, 고비표면적에 의한 촉매 분산 보다는 메조 기공탄소에서 흔히 거론 되는 커다란 기공에서의 원활한 물질 이동[9]과 이에 따른 전도성 및 촉매 이용률의 향상이 연료전지 성능의 향상으로 이어졌다고 볼 수 있다.

하지만, 기공성과 비표면적을 향상시키기 위하여 MgO 혼입비를 증가시켜 제조한 PtRu/PCF(10-MgO)의 경우, PtRu/PCF(5-MgO)와 비교하여 단위전지 테스트에서 다소 낮은 성능을 나타내었다. 이는 기공 증가에 따른 촉매 전극 성능의 향상이란 해석에는 어긋나는 결과이지만, 피치의 방사에 있어서 MgO와 같은 첨가물이 초래하는 문제점이 크게 작용한 결과일 것으로 판단된다. 일반적으로 MgO와 같이, 피치와 표면 특성이 상이한 첨가물을 용융 피치에 혼합할 때, 첨가물의 양이 늘어날수록 첨가물 입자끼리의 뭉침 현상이 심각해져서 피치 내에 균일하게 분산시키기가 어려워지며, 이에 따라 피치가 경화되는 특성으로 인해 균일한 방사가 어려워진다[7]. 본 연구에서는 10% MgO 함유 피치의 경우에 순수 피치나 1 wt% 또는 5 wt% MgO 함유 피치 보다 방사 온도도 10~15 °C 가량 높게 설정(약 325 °C)해야 했고, 정량적 표현은 어려우나 방사성이 나쁘고 연속 방사가 다소 곤란하였다. 즉, 10 wt% 정도의 MgO 혼입에서는 MgO 입자의 뭉침 현상이 중대한 영향을 끼치고 있다고 볼 수 있다. MgO 혼입량을 늘림에 따라서 기공이 늘었지만, 표면에 기공이 균일하게 형성되지 못하고 뭉친 입자에서 유래한 다중 기공 구조의 커다란 기공이 다량 형성되었을 것으로 보이며, 이에 따라 담지체 표면에 균일한 촉매 분포에 실패한 것으로 추정된다. 하지만, 명확한 원인 규명을 위해서는 추가적인 검토가 필요할 것으로 보인다.

본 연구의 다공성 탄소섬유 제조는 MgO 혼입 피치를 방사하여 다공성 탄소 물질을 합성하는 방법으로 혹독한 조건의 기존 활성화 공정에 비하여 비교적 간단한 방법이며, 대량 생산에도 적합할 것으로 보인다. 이와 같은 방법으로 동일한 체적의 탄소 구조체 내에 더 많은 기공을 형성시키면서 기공간의 연결(channeling)을 향상시키기 위해서는, 기공 유도를 위한 첨가물의 혼입량을 더욱 늘릴 필요가 있다. 하지만, 본 연구에서와 같이 MgO 혼입량이 10 wt%를 넘어가면 피치 방사성의 저하 및 MgO의 혼입시 뭉침 현상이 중대한 해결과제로 남아 있다. 따라서, 적절한 계면활성제를 첨가하거나 MgO 표면 개질로 피치와의 친화성을 부여함으로써 MgO 입자의 피치 내 분산성을 향상시키면 더욱 효과적으로 다공성 탄소섬유를 제조할 수 있을 것으로 기대한다.

#### 4. 결 론

방향족계 메조페이스 피치로부터 용융방사된 다공성 탄소섬유 촉매 담지체의 기공 및 입자 크기 조절과 60 wt% Pt-Ru/다공성 탄소 섬유 전기 화학적 성능 평가를 위하여 실시된 실험 결과, 다음과 같은 결론을 도출하였다. 촉매 담지체의 균일한 기공 및 입자 크기

를 위해 메조 크기의 상용 MgO를 사용하여 다공성 탄소섬유를 제조할 수 있었고, 본 실험 범위에서는 MgO의 양을 1~10 wt%로 다양하게 이용하여 8~58 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 가지는 다공성 탄소섬유를 제조할 수 있었다. 다공성 탄소섬유를 직접 메탄올 연료전지용 촉매 담지체로서의 성능 평가 결과, 단위 전지 시험에서 5 wt% MgO를 이용한 다공성 탄소섬유를 연료극 전극으로 60 wt% Pt-Ru를 담지한 촉매가 단위전지 시험에서 60 °C, 공기 분위기에서 최대 전력 밀도 124 mW/cm<sup>2</sup>를 나타내었으며, 상용 촉매에 비해 우수한 성능을 나타내었다.

## 감 사

본 연구는 지식경제부 연료전지핵심원천기술개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Joo, S. H., Choi, S. J., Oh, I. W., Kwak, J. H., Liu, Z., Terasaki, O. and Ryoo, R., "Ordered Nanoporous Arrays of Carbon Supporting High Dispersions of Platinum Nanoparticles," *Nature*, **412**(6843), 169-172(2001).
- Han, S. J., Sohn, K. N. and Hyeon, T. H., "Fabrication of New Nanoporous Carbons through Silica Templates and Their Application to the Adsorption of Bulky Dyes," *Chem. Mater.*, **12**(11), 3337-3341(2000).
- Hong, E. H., Jung, Y. H. and Lee, K. H., "Preparation of Mesoporous Activated Carbon Fibers by Catalytic Gasification," *Korean J. Chem. Eng.*, **17**(2), 237-240(2000).
- Yim, K. S., Eom, S. Y., Ryu, S. K. and Edie, D. D., "Microporosity and Behaviors of Metal Particles in Metal (Ag, Cu, Co)-Containing Activated Carbon Fibers," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(4), 503-508(2003).
- Lim, S. Y., Hong, S. H., Qiao, W., Duayne Whitehurst, D., Yoon, S. H., Mochida, I., An, B. and Yokogawa, K., "Carbon Nanofibers with Radially Oriented Channels," *Carbon*, **45**(1), 173-179(2007).
- Cho, T. H., Kim, S. Y., Cho, K. H. and Ryu, S. K., "Melt-spinning of Silver-containing Precursor Pitches," *HWAHAK KONGHAK*, **38**(3), 338-342(2000).
- Ryu, S. K., Eom, S. Y., Yim, K. S. and Edie, D. D., "Pore Characteristics of TiO<sub>2</sub>-Containing Activated Carbon Fibers," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(3), 288-295(2004).
- Basova, Y. V., Edie, D. D., Badheka, P. Y. and Bellam, H. C., "The Effect of Precursor Chemistry and Preparation Conditions on the Formation of Pore Structure in Metal-containing Carbon Fibers," *Carbon*, **43**(7), 1533-1545(2005).
- Hyeon, T. H., Han, S. J., Sung, Y. E., Park, K. W. and Kim, Y. W., "High-Performance Direct Methanol Fuel Cell Electrodes using Solid-Phase-Synthesized Carbon Nanocoils," *Angewandte Chemie-International Edition*, **42**(36), 4352-4356(2003).
- Jung, D. H., Jung, J. H., Hong, S. H., Peck, D. H., Shin, D. R. and Kim, E. S., "Characteristics of Pt-Ru Catalyst Supported on Activated Carbon for Direct Methanol Fuel Cell," *Carbon Science*, **4**(3), 121-125(2003).
- Park, G. G., Yang, T. H., Yoon, Y. G., Lee, W. Y. and Kim, C. S., "Pore Size Effect of the DMFC Catalyst Supported on Porous Materials," *International Journal of Hydrogen Energy*, **28**, 645-650(2003).
- Lee, J. B., Park, Y. K., Yang, O. B., Kang, Y. K., Jun, K. W., Lee, Y. J., Kim, H. Y., Lee, K. H. and Choi, W. C., "Synthesis of Porous Carbons having Surface Functional Groups and Their Application to Direct-Methanol Fuel Cells," *J. Power Sources*, **158**(2), 1251-1255(2006).
- Liu, H., Song, C., Zhang, L., Zhang, J., Wang, H. and Wilkinson, D. P., "A Review of Anode Catalysis in the Direct Methanol Fuel Cell," *J. Power Sources*, **155**(2), 95-110(2006).
- Mora, E., Blanco, C., Prada, V., Santamaria, R., Granda, M. and Menendez, R., "A Study of Pitch-Precursors for General Purpose Carbon Fibres," *Carbon*, **40**(14), 2719-2725(2002).
- Edie, D. D. and Dunham, M. G., "Melt Spinning Pitch-based Carbon Fibers," *Carbon*, **27**(5), 647-655(1989).
- Nam, K. D., Kim, T. J., Kim, S. K., Lee, B. R., Peck, D. H., Ryu, S. K. and Jung, D. H., "Preparation of Uniform Porous Carbon from Mesophase Pitch and Its Characteristics of Catalyst Support for the Direct Methanol Fuel Cell," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**(2), 223-228(2006).
- Korai, Y., Ishida, S., Watanabe, F., Yoon, S. H., Wang, Y. G., Mochida, I., Kato, I., Nakamura, T., Sakai, Y. and Komatsu, M., "Preparation of Carbon Fiber from Isotropic Pitch Containing Mesophase Spheres," *Carbon*, **35**(12), 1733-1737(1997).
- Ryu, S. K., Eom, S. Y., Cho, T. H. and Edie, D. D., "Distribution of Silver Particles in Silver-containing Activated Carbon Fibers," *Carbon Science*, **4**(4), 168-174(2003).
- Gergg, S. J. and Sing, K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., Academic Press Inc., New York, NY(1982).
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J. and Siemieniewska, T., "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," *Pure & Appl. Chem.*, **57**(4), 603-619(1985).
- Lee, C. H., Lee, C. W., Kim, D. I., Jung, D. H., Kim, C. S. and Shin, D. R., "Electrooxidation of Methanol on Pt-Ru Catalysts Supported by Basal Plane Graphite in Phosphoric Acid Solution," *J. Power Sources*, **86**(1-2), 478-481(2000).
- Hyun, M. S., Kim, S. K., Lee, B. R., Peck, D. H., Shul, Y. G. and Jung, D. H., "Effect of NaBH<sub>4</sub> Concentration on the Characteristics of PtRu/C Catalyst for the Anode of DMFC Prepared by the Impregnation Method," *Catalysis Today*, **132**(1-4), 138-145(2008).
- Antolini, E. and Cardellini, F., "Formation of Carbon Supported PtRu Alloys: an XRD Analysis," *J. Alloys and Compounds*, **315**(1-2), 118-122(2001).
- Cattaneo, C., Sanchez, M. I. de Pinto, Mishima, H. Lopez, B. A. de Mishima, Lescano, D. and Cornaglia, L., "Characterization of Platinum-ruthenium Electrodeposits using XRD, AES and XPS Analysis," *J. Electroanalytical Chem.*, **461**(1-2), 32-39(1999).
- Edie, D. D., "The Effect of Processing on the Structure and Properties of Carbon Fibers," *Carbon*, **36**(4), 345-362(1998).