

## 백금-루테늄 합금촉매 표면 특성과 메탄올 산화 활성과의 관계에 대한 연구

### Studies on the relationship between the surface state of Pt-Ru alloy catalyst and methanol oxidation activity

방진호, 박상욱, 한국일, 민명기, 이재승, 김하석  
서울대학교 대학원 화학부

#### 1. 서론

직접 메탄올 연료전지(DMFC)의 산화전극용 촉매로 널리 사용되고 있는 백금-루테늄 합금촉매의 메탄올 산화에 대한 활성은 촉매의 표면 상태와 밀접한 연관이 있다. 본 연구에서는 백금-루테늄 합금 촉매의 표면 상태와 메탄올 산화 활성과의 관계를 조사함으로써 메탄올 산화의 촉매활성 메커니즘에 대한 이해를 높이고자 한다.

#### 2. 실험방법

Pt-Ru 합금 촉매는  $H_2PtCl_6$  와  $RuCl_3$  금속염을 증류수에 녹인 후  $NaBH_4$ 에 의한 화학적 환원법에 의하여 제조하였다. 침전된 Pt-Ru 나노 입자들은 여러 번 증류수로 씻은 후 표면처리를 위해  $300\text{ }^\circ\text{C}$  수소분위기(10%  $H_2$ , 90%  $N_2$ )하에서 열처리를 하였다. 합금의 정도와 입자의 크기는 XRD를 통하여 분석하였고, 표면산화상태를 조사하기 위해 XPS 실험을 수행하였다.

합금 촉매의 전기 화학적 특성을 살펴보기 위하여 1 M  $H_2SO_4$  용액에서 cyclic voltammetry를 수행하였고, 메탄올 산화 활성을 조사하기 위해 1 M MeOH/1 M  $H_2SO_4$  용액에서 cyclic voltammetry와 chronoamperometry를 수행하였다. 기준전극으로 Ag/AgCl을 사용하였으며, 모든 전위는 표준수소전위(SHE)로 환산하여 표기하였다. 또한, 합금 촉매로 MEA를 제조하여 단위전지 실험을 수행하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

메탄올 산화 촉매 활성을 조사하기 위해 1M MeOH/1 M  $H_2SO_4$  용액에서 cyclic voltammetry를 수행하였다. (그림1) 열처리를 한 경우 열처리를 하지 않는 촉매보다 수배 높은 촉매 활성을 보이고 있다. 이것은 촉매의 표면상태와 메탄올 산화 활성이 매우 밀접한 관련이 있음을 의미한다. 시간에 따른 메탄올 산화 활성을 살펴보기 위해 0.5 V vs. SHE의 전압을 걸어 chronoamperometry를 수행하였다. (그림 2) 역시 열처리를 한 경우 보다 높은 산화 전류를 관찰할 수 있었으며, 이로부터 장시간 test에도 보다 좋은 안정성을 보임을 확인할 수 있었다.

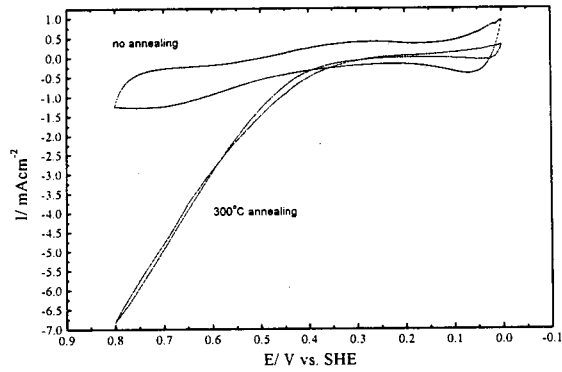


그림 1. Cyclic Voltammogram of Pt-Ru catalysts in 1 M MeOH/1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

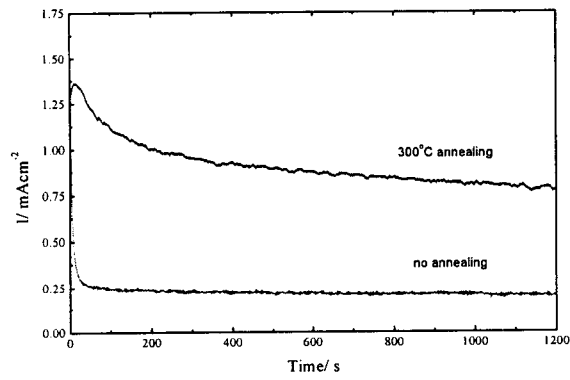


그림 2. Chronoamperometry of Pt-Ru catalysts in 1 M MeOH/1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

열처리 전후 Pt-Ru 합금 촉매의 표면상태를 조사하기 위하여 XPS 실험을 수행하였다. (그림 3)

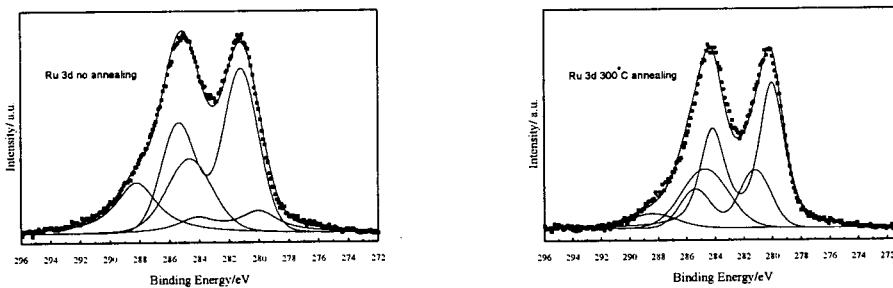


그림 3. XPS spectra of Pt-Ru catalysts.

Pt의 산화상태는 열처리와는 관련 없이 대부분 metallic Pt 산화상태를 보였다. 그러나, Ru의 경우에는 열처리를 하지 않은 경우 Ru(0)은 16.9%, Ru oxide 상태의 Ru(+4)는 83.1%의 Ru의 산화 상태를 보인 반면, 열처리를 한 경우에는 Ru(0)은 71.7%, Ru oxide 상태의 Ru(+4)는 28.3%의 산화 상태를 보였다. 이것은 수소 분위기에서 열처리하였을 경우 다량으로 남아있던 Ru oxide가 zero valent의 metallic Ru 상태로 환원되었음을 의미한다. Ru oxide species의 존재는 Pt와 합금될 수 있는 Ru의 양을 줄일 뿐만 아니라 Ru-O의 강한 결합력으로 인하여 메탄을 산화활성에 크게 도움이 되지 않는다고 알려져 있다. 열처리를 하면 대부분의 Ru은 metallic 상태로 존재하게 되고, zero valent Ru은 labile-oxygen species의 형성을 용이하게 하여 메탄을 산화 활성을 높이게 된다고 생각된다.

열처리 전후의 Pt-Ru 합금 촉매의 전기화학적 거동을 살펴보기 위해 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 cyclic voltammetry를 수행하였다. (그림 4) 열처리를 하지 않은 경우 매우 두터운 double layer current를 관찰할 수 있었으며, 이것은 촉매 표면에 많은 Ru atom이 존재함을 의미한다. 그러나 수소 분위기 하에서 열처리를 하게 되면 Pt enrichment 현상이 일어나 촉매 표면에는 Pt atom이 다량 존재하게 된다. Bifunctional mechanism에 의하면 메탄을 산화하는 처음에 3개의 proton을 제거하는 dehydrogenation 반응을 시작으로 진행되며, 이것은 Pt ensemble이 형성될 때 보다 쉽게 진행된다고 알려져 있다. 열처리를 할 경우 촉매 표면에는 다량의 Pt atom이 존재하게 되며, 따라서 열처리를 하지 않았을 경우보다 Pt ensemble을 형성할 가능성이 높아지게 된다. 이것이 열처리를 한 합금 촉매가 보다 좋은 메탄을 산화 활성을 보이는 한 가지 이유가 될 수 있을 것이라고 생각된다.

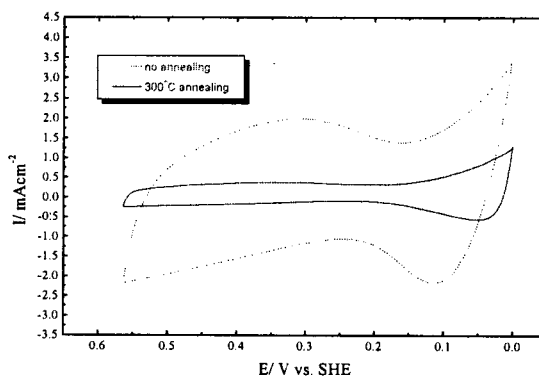


그림 4. Cyclic Voltammogram of Pt-Ru catalysts in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

열처리를 한 Pt-Ru 합금촉매를 가지고 MEA를 제조하여 단위전지 실험을 수행하였다. (그림 5) 산소환원전극은 40 wt% Pt/C(E-TEK) catalyst를 사용하였고, Nafion 115 membrane을 사용하였다. 작동온도는 90 °C이고, cathode back pressure를 바꾸어 가면서 실험을 수행하였다.

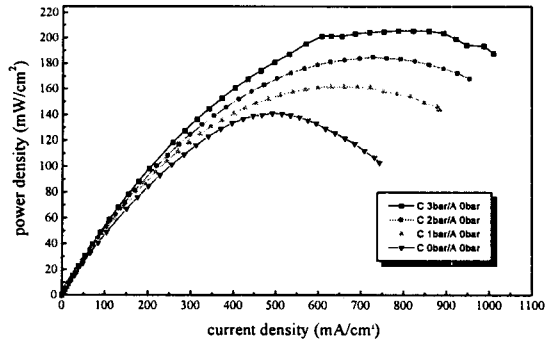


그림 5. Power density vs. current density curve

Cathode back pressure (0, 1, 2, 3 bar)를 증가시킴에 따라 maximum power density가 증가하는 경향을 관찰할 수 있었고, 각각 141, 162, 185, 206  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 가 얻어졌다.

#### 4. 결론

Pt-Ru 합금촉매의 메탄을 산화에 대한 활성은 촉매의 표면 상태와 밀접한 연관이 있음을 확인하였다. 열처리를 하였을 경우 합금 촉매의 metallic Ru 산화상태가 많아져 메탄을 산화 활성이 높아지는데, 이는 zero valent Ru에서 oxygen species의 흡착을 약하게 하기 때문이다. 또한 열처리를 하였을 경우 촉매 표면의 Pt ensemble을 형성할 수 있는 가능성이 높아져 dehydrogenation을 용이하게 함으로써 촉매 활성을 높일 수 있게 된다고 생각된다.

#### 참고문헌

- [1] A. S. Arico, G. Monforte, E. Modica, P. L. Antonucci, V. Antonucci, *Electrochem. Comm.*, **2000**, 2, 466.
- [2] H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, P. N. Ross, E. J. Cairns, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 12020.
- [3] H. N. Dinh, X. Ren, F. H. Garzon, P. Zelenay, S. Gottesfeld, *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, 491, 222.