

솔-젤 합성에 의한 직접 메탄올 연료전지용
고분산 Pt-Ru/C 음극 촉매의 제조

The sol-gel synthesis of highly dispersed Pt-Ru/C anode catalysts
for direct methanol fuel cells

김일곤, 이강희, 서동진, 박태진
한국과학기술연구원 청정기술연구센터

1. 서론

연료전지는 전기화학 반응에 의해 연료의 화학에너지를 전기에너지로 바꿈으로써 전기를 얻는 장치이며, 타 발전장치와 비교할 때 고효율, 저공해의 장점을 가지고 있다. 특히, 환경문제가 민감한 화두로 대두되는 요즘 상황에서 매우 유망한 분야라 아니 할 수 없다. 저온형 연료전지 중에서도 직접 메탄올 연료전지(DMFC)는 고분자 전해질 연료전지의 구성과 같으나, 다른 모든 연료전지들이 수소를 연료로 쓰는 것과 달리 메탄올을 직접 연료로 사용하기 때문에, 수소의 생산, 저장 및 이동이라는 현실적인 가장 큰 문제점에서 벗어날 수 있다. 따라서 그 장점으로는 소형화가 가능하여 기존의 리튬이온 배터리를 대체할 수 있으며, 연료공급이 용이하게 되며, 재생이나 폐기에 따른 문제점이 줄어든다는 점등을 들 수 있다. 그러나 DMFC는 수소를 연료로 쓸 때보다 전지 수명과 에너지 밀도가 낮은 문제뿐만 아니라, 음극 촉매의 활성이 낮아 많은 양의 귀금속 촉매가 요구되고, 반응 도중 생성되는 일산화탄소에 의한 촉매의 피독 문제 등 해결하여야 할 점이 산적해 있어 여러 연료전지 중에서도 촉매 개발이 가장 시급한 분야라고 할 수 있다. 백금 촉매 상에서의 메탄올 산화 반응에 대한 많은 연구[1-3]가 행해졌음에도 불구하고 백금 자체로서는 유용한 anode 촉매라 할 수 없다. 왜냐하면 메탄올의 미산화 생성물인 CO가 백금 표면에 강하게 흡착하여 촉매를 피독시켜 활성을 급격하게 떨어뜨리기 때문이다. 이 문제의 해결을 위해 Pt₃Cr, Pt₃Fe을 사용하거나 Bi를 첨가하여 CO 피독을 줄인 연구 사례가 있으나 촉매의 안정성에 문제가 있었다. 다른 방법으로는, 백금과 다른 금속의 합금을 사용하는 것이 있다. Pt-Sn, Pt-Re, Pt-Mo, Pt-Ru 합금이 그 예인데 백금 단독으로 쓸 때보다 양호한 전극 성능을 얻었다[4]. 이러한 합금화는 CO 피독의 문제를 최소화하고 Pt 사용량을 줄이는 두 가지 효과가 있다. 그 중에서도 Pt-Ru 촉매는 메탄화, 알칸의 수소화 분해, 알켄의 수소화 등에 널리 사용되는 촉매이기도 하며 Pt 합금 중 메탄올 산화반응에 가장 우수한 성능을 나타내는 것으로 알려져 있다. Pt-Ru 합금 촉매가 현재까지는 anode 촉매로서 가장 우수한 성능을 보이고 있기는 하지만, Pt-Ru black이 실제 시스템에 사용되어야 할 정도로 활성금속의 활용도면에서는 아직도 많은 문제점을 지니고 있다. 즉 탄소 담체에 Pt-Ru 합금을 최대로 고분산시킬 수 있다면 Pt나 Ru의 사용량을 줄일 수 있어 경제성 확보에 큰 도움이 될 수 있을 것이다. 기존 촉매 제조 방법의 한계를 극복하기 위하여 본 연구에서 새롭게 시도한 솔-젤 법은 금속 염 함유 유기 솔-젤 합성과 제조된 젤의 탄화 및 환원 공정을 포함하는데 이러한 크라이오젤형 및 에어로젤형 Pt-Ru/C 촉매를 제조하여 전극 성능을 평가하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 새로운 촉매 제조 방법으로서, Pt 및 Ru의 염을 함유하는 resorcinol(phloroglucinol, catechol)-formaldehyde 유기 젤을 형성시킨 후 그것을 탄화, 환원시켜 Pt-Ru/C 촉매 제조를 시도하였다. 일정량의 레조시놀을 포름알데히드와 함께 물에 용해시키고, 여기에 염화백금산, 염화루테늄을 물에 녹인 후 첨가하고 솔-젤 촉매로서 탄산나트륨을 첨가한다. 이 용액을 밀폐된 상태로 보관하면 젤이 형성, 숙성된다. 이를 동결건조하여 크라이오젤(cryogel)을 제조하거나, 숙성된 젤을 메탄올로 용매 교환시켜 함유된 물이 충분히 메탄올로 치환되면 초임계 건조하여 금속이 함유된 유기 에어로젤을 제조하였다. 얻어진 크라이오젤이나 에어로젤을 탄화, 환원시켜 크라이오젤이나 에어로젤형 Pt-Ru/C 촉매를 제조하였다. 또한 레조시놀 대신 플로로글루시놀 및 카테콜을 유기 젤 원료로 사용한 촉매도 제조하였다. 이 때 백금과 루테늄의 몰비는 1:1이다. 촉매 성능을 비교하기 위하여 잘 알려진 콜로이드법[5]을 이용하여 동일한 금속담지량의 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매의 활성 즉, 전극성능을 알아보기 위하여 3전극 half cell을 구성하였다. 기준 전극으로는 SCE(saturated calomel electrode)를 사용하였고, 작업전극은 graphite, 상대전극은 백금망을 채택하였다. 전극실험은 EG & G의 potentiostat을 사용하여 Cyclo Voltammetry(CV)를 측정 한 후 메탄을 산화반응에 해당되는 peak의 maximum current density 값을 읽어 촉매성능을 비교하였다. 본 연구에서 구한 CV곡선은 관련문헌에서 소개된 바와 같은 전형적인 메탄을 산화반응에서 비롯된 형태임도 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

크라이오젤형 촉매는 이미 잘 알려진 RF (resorcinol-formaldehyde) 유기 솔-젤 공정을 다소 변형하여 금속 염을 포함한 젤을 합성한 다음, 이를 동결건조, 탄화, 환원 공정을 통하여 탄소 상에 Pt 및 Ru가 담지된 상태가 된다. 현재 합성 방법으로는 금속 담지량을 최고 45 wt.%까지 높일 수 있었고 제조된 촉매는 600 m²/g 이상의 넓은 표면적을 가지며 양호한 메탄을 산화 반응 활성을 지니고 있다. 이는 전자현미경 관찰 결과 3~4 nm의 미세한 금속 입자가 매우 균일한 상태로 탄소 표면에 존재하기 때문인 것으로 보인다. XRD 분석 결과에서도 이 촉매들의 peak 위치 및 형태가 상용촉매 및 콜로이드법으로 제조한 촉매와 유사하여 Pt-Ru 합금이 탄소 담체 위에 고분산되어 있는 상태임을 다시 한번 확인할 수 있다. 따라서 이러한 솔-젤 법으로 제조한 촉매는 제조 조건을 좀 더 최적화한다면 분산도 및 half cell 성능 면에서 상용촉매의 수준을 능가할 가능성을 보여준다. 크라이오젤은 동결건조를 통하여 비교적 수축을 줄이면서 용매를 제거하였으나 초임계 건조를 이용하면 수축을 최소화하여 매우 높은 표면적의 에어로젤을 만들 수 있다. 즉, 초임계 유체를 이용하여 습윤젤 내부의 용매를 추출해 내는 경우에는 기-액 계면이 생기지 않으므로 표면장력에 의한 심한 수축과 균열을 방지할 수 있어서 습윤젤 구조 그대로를 유지하며 건조시킬 수 있다. 본 연구에서도 금속이 함유된 유기 습윤젤을 이산화탄소를 이용한 초임계 건조 공정을 통하여 젤 원래 구조의 변형없이 용매를 제거함으로써 나노 기공 구조의 공기처럼 가벼운 에어로젤 형태의 촉매를 제조할 수 있었다. 유기물 원료로서 RF (resorcinol -formaldehyde), PF(phloroglucinol-formaldehyde), CF(catechol-formaldehyde)를 사용하여 에어로젤형 20wt% Pt-Ru/C 의 합성에 성공하였다. 이 에어로젤형 촉매들의 half cell test 결과를 그림 1에 나타내었다. 같은 담지량의 상용촉매와 비교하였을 때 PF type 및 RF

type 촉매의 경우 높은 maximum current density를 나타내었다. 특히 촉매의 내구성 실험을 위하여 130회까지 주사 횟수를 연장하였을 때(점선), 상용촉매가 활성 저하를 보인 반면에 에어로젤형 촉매들의 결과는 변함이 없거나 오히려 상승함을 볼 수 있다. 그 중에서 PF type 에어로젤형 촉매의 활성이 가장 우수하였는데 이것은 작은 금속 입자 크기에 기인한다고 보여진다. 이 half cell test 결과로부터, 솔-젤법으로 제조한 에어로젤형 촉매들이 내구성이 뛰어나고 활성이 우수한 DMFC anode용 촉매가 될 수 있는 가능성이 매우 높다고 볼 수 있다. 촉매의 저 활성 및 탄소담체의 영향등의 이유로 담지촉매를 실제로 DMFC에 적용하기 위해서는 금속담지량을 20 wt.%보다 높여야 한다. 유기 솔-젤법의 특성 상 금속함량을 높여 젤을 형성시키는 것은 용이하지 않지만 본 연구에서는 RF type의 에어로젤형 촉매를 52 wt.%의 금속담지량으로 제조하였다. 이 촉매의 half cell 결과를 그림 2 에 나타내어 크라이오젤형 촉매 및 Johnson-Matthey사의 Pt-Ru black 촉매와 비교하였다. 이 결과에서 보면 에어로젤형 촉매가 크라이오젤형 촉매보다 전극 활성이 우수하였으며 특히 금속 함량 100%인 상용촉매와 유사한 활성임을 알 수 있다. 이 결과는 비록 half cell test에서 얻어졌으나 귀금속 활용도가 2배로 되는 우수한 결과라고 할 수 있을 것이다.

4. 결론

기존 촉매 제조 방법의 한계를 극복하기 위하여 시도한 솔-젤 법은 금속 염 함유 유기 솔-젤 합성과 제조된 젤의 탄화 및 환원 공정을 포함하는데 이러한 방법을 이용하여 금속 분산도가 매우 높은 에어로젤형 촉매를 제조할 수 있었다. 이러한 솔-젤 방법으로 다양한 제조 변수를 적절히 제어하여 52 wt.%의 금속담지량까지 제조하였으며 이 에어로젤 촉매는 현재 가장 우수한 촉매로 알려진 상용 Pt-Ru black에 버금가는 half cell 성능을 보였다. 에어로젤형 촉매의 활성은 높은 높은 금속 분산도뿐만 아니라 에어로젤 구조 내에서의 반응물의 빠른 확산속도와도 관계가 있을 것으로 추측된다.

참고 문헌

1. B. J. Kennedy, A Hamnett, *J. Electroanal Chem.* 283 (1990) 271.
2. B. D. McNicol, P. A. Attwood, R. T. Short, J. A. van Amstel, *J. Chem, Soc Farad. Trans. I* 76 (1980) 2310.
3. M. Watanabe, S. Saegusa, P. Stonehart, *J. Elctroanal Chem.* 271 (1989) 213.
4. J. O'M Bockris, H. Wroblowa, *J. Electroanal. Chem.* 7 (1964) 428.
5. M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo., *J. Electroanal .Chem.* 229 (1987) 395.

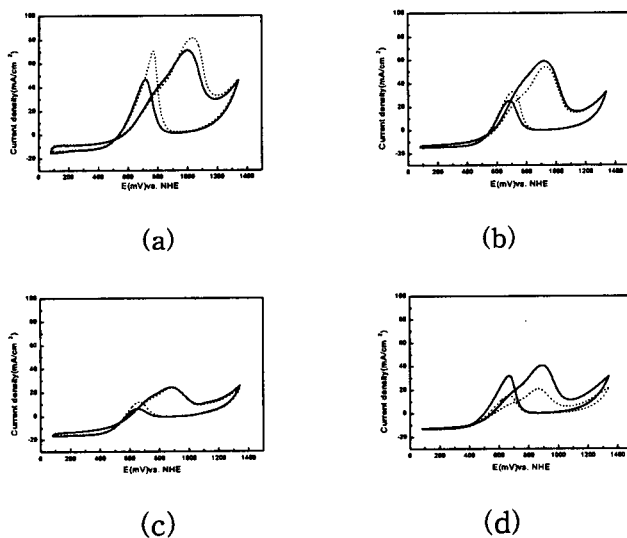


Fig. 1. Cyclic voltammograms of prepared catalysts for the electrooxidation of methanol in 0.5M H₂SO₄ + 1M CH₃OH with a scan rate of 25 mV s⁻¹ ; full line - scan 30 ; dotted line - scan 130 ; (a), PF type; (b), RF type; (c), CF type; (d), Colloid type (20wt.%).

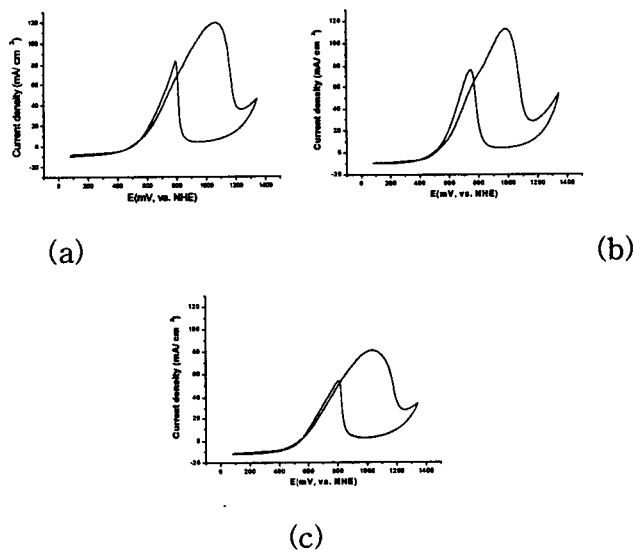


Fig. 2. Cyclo voltammograms of prepared catalysts for the electrooxidation of methanol in 0.5 M H₂SO₄ + 1.0M CH₃OH with a scan rate of 25 mVs⁻¹ : (a) 52 wt.% Pt-Ru/C (aerogel type); (b) Pt-Ru black (Johnson-Matthey); (c) 45 wt.% Pt-Ru/C (cryogel type).