

직접 메탄올 연료전지를 위한 4원계 촉매의 제조 및 특성 조사

Characterization and Preparation of CO Tolerant Quaternary Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell

박찬호, 이설아, 장혁
삼성종합기술원 MD Lab

1. 서론

최근 직접 메탄올 연료전지 (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)는 상온에서 작동, 액체 연료의 간편함과 교체 용이성 그리고 높은 출력 밀도 때문에 휴대기기용 전원으로 많은 연구와 개발이 이루어지고 있다 [1,2]. 그렇지만 현재의 성능으로는 앞으로의 차세대 휴대기기에서 요구하는 전압 그리고 수명 등을 만족시키기는 쉽지 않다. 따라서 성능 향상을 위하여 많은 개발이 이루어지고 있는 가운데에서도 메탄올을 산화시키면서도 CO의 피독 현상을 감소시킬 수 있는 음극 촉매의 개발이 시급한 문제로 대두되고 있다 [3-5].

현재 상용화된 음극촉매는 CO에 잘 피독이 되는 Pt 촉매의 단점을 해결한 PtRu이 사용되고 있는데 수년전부터 이 촉매보다 활성이 우수한 삼원계 또는 그 이상의 구성 성분을 가진 다원계 음극 촉매의 개발이 여러 연구 기관에서 이루어지고 있다. 이러한 연구에서 성능측정도 중요하지만 이러한 성능이 어떻게 나타나는지에 대한 특성조사도 상당히 중요하다고 하겠다. 따라서 촉매 입자의 구조적인 성질과 전자 상태에 대한 연구는 Pt 이외의 첨가된 다른 원소들의 효과를 이해하고 더 나아가 성능 향상에 중요하다고 말할 수 있다.

촉매의 구조적인 성질과 전자상태를 동시에 조사할 수 있는 방법으로 X-선 흡광법 (X-ray absorption spectroscopy)이 있다. 이것은 에너지를 변화시킬 수 있는 X-ray를 정보를 얻고자 하는 원소의 흡수 에너지의 앞 뒤로 변화시켜 X-선의 흡수정도의 변화를 가지고 흡수단 근처에서는 원자의 전자구조에 대한 정보를 얻고 흡수단 이후에서는 중심원자 주변의 배위수와 배위거리에 대한 정보를 얻을 수 있는 방법이다. 전자의 경우를 보통 XANES (X-ray absorption near edge spectroscopy)라고 하고 후자의 경우를 EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) 라고 한다. 최근에 이 방법은 전기화학적 촉매의 연구에 많이 이용되고 있다 [6-9].

이번 연구에서는 상용 PtRu 보다 더 높은 활성을 가진 메탄올 산화 촉매를 개발하기 위한 것으로 이 두원소를 기반으로 한 4원계 촉매, 즉 PtRuRhNi을 합성하고 두 촉매의 활성을 비교하고 XANES를 이용하여 이 두촉매의 차이점에 대해서 알아보겠다.

2. 실험방법

4원계 금속 촉매는 백금의 염화합물 ($H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$), 루테늄의 염화합물 ($RuCl_3 \cdot xH_2O$), 로듐의 염화합물 ($RhCl_3$) 및 니켈의 염화합물 ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$)을 각각 원하는 몰비율이 되도록 적정량을 취하여 증류수에 녹여 각 금속염의 수용액을 따로 제조한 후 교반하고 다시 혼합하여 일정시간동안 추가로 교반한다. 금속을 환원시키기 위한 환원제로 수소화 붕소나트륨 ($NaBH_4$) 2M 수용액을 위의 혼합 수용액에 일시에 첨가하여 금속 이온들을 환원시켜 침전물을 얻는다.

이것들을 세척 후 동결 건조하여 powder 형태의 촉매를 얻는다. 상용 PtRu 촉매는 Johnson-Matthey 사로부터 구입하였다.

같은 양의 PtRu과 PtRuRhNi 촉매를 음극 촉매로 사용하고 양극 촉매는 Johnson-Matthey 사로부터 구입한 Pt 촉매를 사용하여 Toray사로부터 구입한 탄소종이위에 전극을 형성하였다. 이 두 전극사이에 Du Pont으로 구입한 Nafion 115을 넣고 Lab Press로 125 °C 에서 3톤의 압력을 주어서 면적이 10.5 cm²인 MEA (Membrane electrode assembly)을 제조하였다. 이것을 이용하여 단위 전지를 연결하고 2M의 메탄올을 음극에 흘리고 건조된 공기를 양극에 흘리면서 2개 MEA의 전체 분극 특성을 측정하였다.

시료들의 Powder X-ray Diffraction 은 Philips 사의 X'pert Pro을 이용하여 Cu target을 사용하여 10°에서 90°까지의 2θ의 범위를 측정하였다. 촉매 입자의 평균 크기는 Pt의 (111)면에서 나타나는 봉우리를 분석하여 Scherrer 식으로부터 구하였다. Pt L_{III} 와 Ru K 흡수단에서의 X-선 흡수 스펙트럼은 Si(311)을 이중결정 모노크로메타를 사용하는 포항 가속기 연구소의 7C 빔라인에서 ex-situ로 측정하였다. 이 스펙트럼의 분석은 WinXAS를 이용하여 잘 알려진 표준 방법대로 분석하였고 XANES의 경우에는 모든 시료들의 첫 번째 변곡점을 Pt foil과 Ru powder의 에너지에 맞추어서 조정하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1 에서 보는 것처럼 환원된 촉매 입자의 상과 크기를 알아보기 위하여 XRD 를 측정하였다. 상용 Pt 와 PtRu 촉매와 실험실에서 제조된 4원계 촉매와 비교하기 위하여 같이 나타내었다. 여기 에서 보면 2원계 PtRu 상용촉매와 제조된 PtRuRhNi 의 XRD 봉우리들은 Pt 촉매보다 상당히 넓게 나타나는 것을 알 수 있고 각 봉우리의 위치들이 조금씩 높은 2θ로 이동되었다는 것을 볼 수 있다.

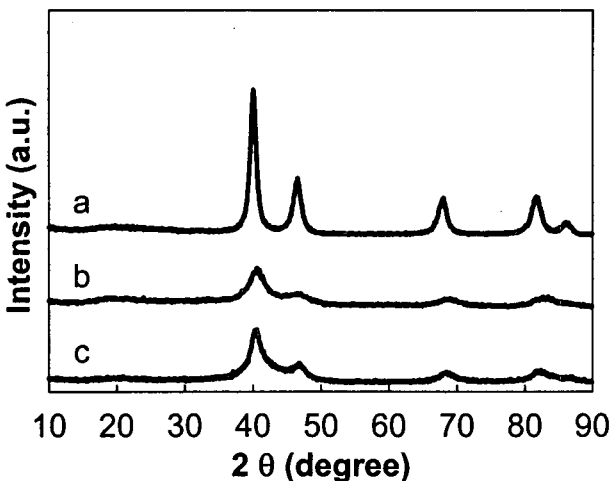


Figure 1. XRD patterns of (a) Pt black, (b) PtRu black from Johnson-Matthey and (c) PtRuRhNi

이것은 Pt 보다 작은 격자상수를 가진 Ru 이 Pt 와 합금을 이루어서 격자 내에 들어가 게 되어서 합금의 격자상수가 Pt 자체보다 작아지는 것으로 이해할 수 있다. 4원계 촉 매에서도 마찬가지로 현상이 나타나는 것으로 보아 실험실에서 제조된 4원계 촉매도 합금이 되었다는 것을 의미한다. Pt 금속의 (111)면에서 나타나는 봉우리들의 위치와 절반 높이에서의 폭을 구한 다음에 Scherrer 식으로부터 입자 평균 크기를 구하였다. Pt 의 경우는 8 nm 이었고 PtRu 과 PtRuRhNi 의 크기는 약 3 nm 이었다. 즉 새롭게 첨가 된 Ru 과 다른 원소들은 촉매 입자의 크기 도 감소시키면서 입자 내에서 합금을 형성 하고 있다는 것을 알 수 있었다.

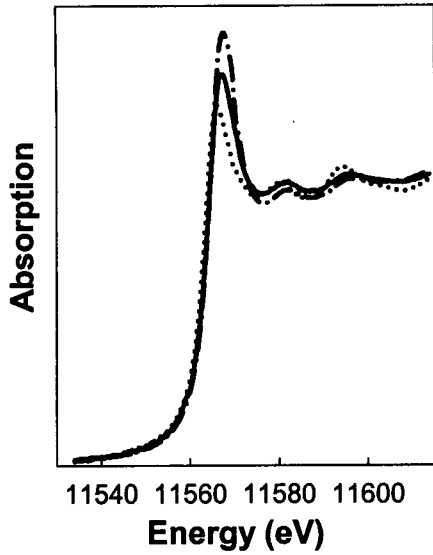


Figure 2. XANES spectra at Pt L_{III} edge of Pt foil (●●●), PtRu from JM (—●—) and PtRuRhNi (—)

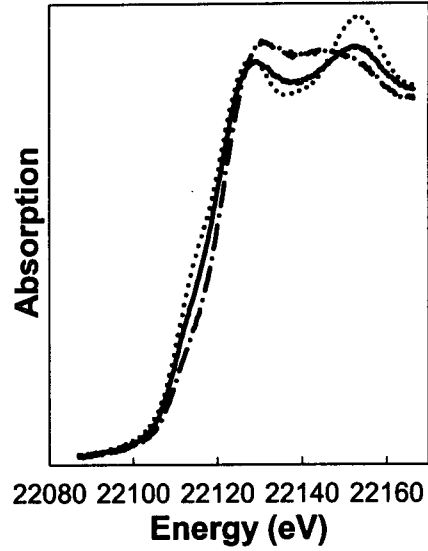


Figure 3. XANES spectra at Ru K edge of Pt powder (●●●), PtRu from JM (—●—) and PtRuRhNi (—)

그림 2는 Pt foil, PtRu 그리고 4 원계 촉매의 Pt L_{III} 흡수단 전후에서의 XANES 스펙트럼을 나타내고 있다. 흡수단 바로 뒤에 나타나는 큰 봉우리는 white line 이라고 한다. 이것은 2p 에 존재하는 전자들이 채워지지 않은 5d 상태로 전이될 때 나타난다. 따라서 이 white line 의 면적은 Pt 원자의 밸런스 상태에 존재하는 전자밀도에 비례하게 된다. 그림 2 에서 보면 PtRu 의 white line 의 면적은 Pt foil 의 것보다 크다는 것을 볼 수 있다. 이것은 Ru 원자가 Pt 와 합금을 형성하면서 d 오비탈에 존재하는 전자의 vacancy 가 증가되었다는 의미한다. 이 결과는 최근의 논문들과 잘 일치한다. [6,7]. 4 원계 촉매의 경우에는 Pt 보다 많이 증가되었던 white line 의 면적이 약간 감소되었다는 것을 볼 수 있다. 이것은 4 원계의 경우에는 2 원계인 경우보다 Pt 가 금속에 더 가까운 상태에 있다는 것을 제시하고 있다.

그림 3 에서는 2 원계, 4 원계 촉매와 Ru powder 의 Ru K 흡수단 전후에서의 XANES 스펙트럼을 나타내고 있다. 이 그림에서 보면 PtRu 와 PtRuRhNi 의 차이가 명확하게 드러난다. 4 원계 촉매의 경우에는 Ru powder 와 비슷하게 나타나지만 PtRu 의 경우에는 상당히 다른 모양을 나타내고 있다. 논문에 발표된 Ru 의 XANES 스펙트럼을 살펴보면 PtRu 의 경우는 상당히 많은 양의 Ru 의 산화물을 포함하고 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과를 확인하기 위해서는 RuO_2 나 RuO 을 표준 물질로 사용하여 Ru K 흡수단에서 XANES 을 추가로 측정해보아야 할 것으로 생각한다. Ru 의 산화물이 PtRu 에 존재하는 것은 최근에 발표한 Viswanathan 등 [6]의 결과와도 일치하는데 그들은 전기화학적 반응에 사용되기 전 후의 PtRu 촉매는 RuO_2 부분을 포함하고 있다고 보고 하였다. 또한 이들은 in-situ XANES 연구를 통해서 메탄을 산화에 활성을 나타내는 촉매조성은 금속성을 가진 PtRu alloy 라고 제시하였다. 이것으로부터 유추를 해볼 때 XANES 에서 많은 금속성의 Pt 나 Ru 을 포함하고 있는 4 원계 합금 촉매가 2 원계 PtRu 보다 좋은 메탄을 산화력을 나타낼 수 있을 것이라고 기대할 수 있다.

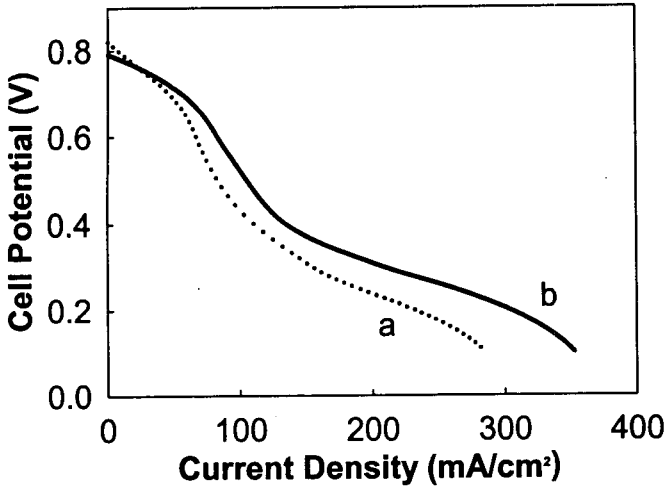


Figure 4. Overall polarization curve of unit DMFC cell using (a) PtRu and (b) PtRuRhNi anode catalyst, respectively

각 촉매들의 산화력과 단위전지에
서의 활성을 측정하기 위해서 PtRu와
PtRuRhNi 촉매를 음극에 사용하고 양
극에는 Pt 촉매를 사용하여 MEA를
형성하여 전체 분극현상을 측정하여
그림 4에 나타내었다. 2개 단위전지
의 OCV(Open Circuit Voltage)는 PtRu
의 경우에는 0.82 V, PtRuRhNi인 경
우에는 0.8V로 유사한 값을 나타내고
있다.

이 전체 분극에서 나타나는 현상
을 보면 이 두 단위전지의 큰 차이는
초기의 전류밀도 구간에서 나타나는
전기화학적 촉매작용에 의한 전압 감
소부분에서 나타나고 있다. 즉 두 촉

매의 전기화학적 활성 차이에 의해서 초기 전류밀도 구간에서 단위전지의 분극커브가 달라지고
있다는 것이다. Ohmic drop에 의한 전압감소는 두개 단위전지에서 비슷하게 일어나고 있다는 것
으로 볼 수 있다. 0.3V에서의 전류 밀도를 비교해보면 PtRu의 경우는 155 mA/cm²이고 4원계 촉
매의 경우는 209mA/cm²이다. 이러한 전류 밀도의 차이는 위에서 언급한 대로 두 촉매의 활성 차이
에 의한 것이다. XRD나 XANES 결과에 의하면 4원계 합금 촉매가 2원계 합금 촉매보다 높은 금
속성을 가지고 있다는 것에 두 촉매의 활성 차이가 나타난다고 제시할 수 있다.

참고 문헌

1. G. Cacciola, V. Antonucci and S. Freni, *J. Power Sources*, **100**, 67 (2001).
2. X. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey and S. Gottesfeld, *J. Power Sources*, **86**, 111 (2001).
3. K.-W. Park, J.-H. Choi, B.-K. Kwon, S.-A. Lee, Y.-E. Sung, H.-Y. Ha, S.-A. Hong, H. Kim and A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1896 (2002).
4. E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin and T. E. Mallouk, *Science*, **280**, 1735 (1998).
5. B. Gurau, R. Viswanathan, R. Liu, T. J. Lafrenz, K. L. Ley, E. S. Smotkin, E. Reddington, A. Sapienza, B. C. Chan, T. E. Mallouk and S. Sarangapani, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9997 (1998).
6. R. Viswanathan, G. Hou, R. Liu, S. R. Bare, F. Modica, G. Mickelson, C. U. Segre, N. Leyarovska and E. S. Smotkin, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3458 (2002).
7. W. E. O'Grady, P. L. Hagans, K. I. Pandya and D. L. Maricle, *Langmuir*, **17**, 3047 (2001).
8. A. E. Russell, S. Maniquet, R. J. Mathew, J. Yao, M. A. Roberts and D. Thompsett, *J. Power Sources*, **96**, 226 (2001).
9. T. Page, R. Johnson, J. Hormes, S. Noding and B. Rambabu, *J. Electroanal. Chem.*, **485**, 34 (2001).