

## 반응 중간 생성물을 이용한 메탄올 산화반응 연구 Methanol Electro-oxidation using Reaction Intermediates

최종호, 박경원, 박인수, 남우현, 성영은  
광주과학기술원 신소재공학과

### 1. Introduction

직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)는 고에너지 밀도, 연료의 취급용이, 저온 작동 등과 같은 여러 가지 장점으로 인해 휴대용 통신기기의 동력원으로 각광을 받고 있다. 그러기 위해 개선되어야 할 문제점 중의 하나가 고활성 메탄올 산화촉매의 개발이다. 백금은 적소에서 단일물질로서 메탄올 산화반응에 대한 활성이 가장 크다. 하지만 반응 중간물로 생성되는 일산화탄소에 의해 백금 표면은 피독되는데 이러한 촉매 표면은 더 이상 메탄올 산화반응에 대한 활성점을 제공하지 못한다. 이런 백금의 피독현상을 최소화하기 위해 루테튬, 몰리브데튬, 텅스텐, 오스뮴과 같은 제 2 금속과의 합금을 통한 촉매 개발에 많은 연구가 진행되었다. 그럼에도 불구하고 백금-루테튬의 합금 촉매가 이원계 촉매에서는 가장 높은 활성을 보이고 있다[1-3].

활성이 큰 촉매를 개발하기 위해선 메탄올 산화반응의 메커니즘 개발이 필수적이다. 메탄올 산화반응에 대한 메커니즘이 아직까지 명확히 밝혀진 것은 아니지만 현재까지 가장 널리 받아들여지고 있는 것은 dehydrogenation과 oxygenation으로 이루어진 "ladder-scheme" 메커니즘이다[4]. 이 메커니즘에 따르면 세 가지 반응물, 즉 메탄올, 포름알데히드, 포름산의 반응으로 요약될 수 있는데 포름산의 산화반응이 메탄올과 포름알데히드의 산화 반응들과 구분되어 질 수 있는 가장 큰 특징은 oxygen-species 첨가 반응이 필요 없다는 것이다. 이에 근거를 두고 본 연구에서는 Pt와 Au로 이루어진 이원계 촉매를 합성하여 메탄올과 그 반응 중간 생성물인 포름산, 포름알데히드를 이용하여 산화반응 메커니즘에 대한 연구를 수행하였다.

### 2. Experimental

백금 합금 촉매는 동결건조법이 결합된  $\text{NaBH}_4$ 를 이용한 환원법에 의해 제조되었다.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{HAuCl}_4$ 의 금속염을 각각 원하는 비율대로 측정하여 Millipore water(18  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ )에 완전히 녹을 때까지 교반하였다. 그리고 농축된  $\text{NaBH}_4$  첨가로 인해 촉매를 환원시켰다. 사용된 환원제의 양은 금속염의 전자가보다 1.5배를 첨가하였고 이는 금속염을 금속으로 환원시키기엔 충분한 양이다. 환원된 용액을 증류수로 여러 번 세척한 후 어떠한 열처리 없이 동결건조법을 통해 건조되었다.

합성된 촉매는 X-ray diffraction(XRD), Transmission electron microscopy(TEM), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 통해 촉매의 합금 정도와 입자 사이즈 및 분포, 촉매의 표면 산화상태 등이 분석되었다. 전기화학적 특성 평가는 삼극 셀을 사용하여 이루어졌다. 기준전극(RE)은  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , 상대전극(CE)은 Pt mesh, 작업전극(WE)은 전기촉매 물질이 입혀진

탄소전극을 사용하였다. 전위값은 수소기준전극(Reversible hydrogen electrode, RHE)으로 환산하였다. 모든 전기화학 실험은 순수 질소 기체로 용액 중의 산소를 잘 제거한 후 Eco Chemie의 Autolab을 이용하여 측정하였다.

### 3. Results and Discussion

Pt, Ru, 그리고 Au를 포함하는 이원계 및 삼원계 촉매를 합성하여 구조분석을 실시하였다. 합성된 촉매들은 모두 기본적으로 Pt의 FCC 구조를 따르며 합금되는 물질과 조성에 따라 XRD 특성 피크들이 high angle shift 됨을 확인할 수 있었다. 이를 통해 촉매들의 (111) 결정면의 d-spacing을 계산할 수 있었고 Debye-Scherrer equation과 TEM을 통해 확인된 평균 입자 크기는 3-4 nm 이었다.

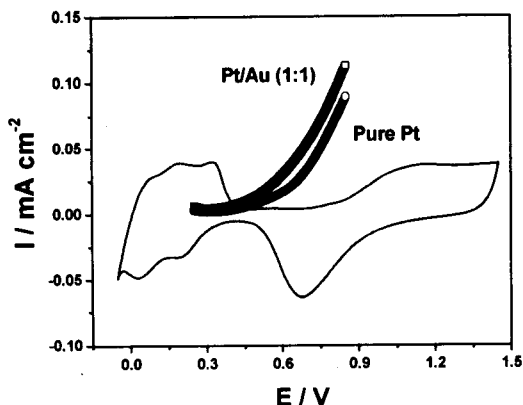


Figure 1. Voltammograms of Pt and Pt/Au in 2 M CH<sub>3</sub>OH / 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

메탄올 산화 반응의 촉매적 활성을 확인하기 위해 Pt와 Pt/Au(1:1)의 순환전류전압법을 실시하였다. Figure 1에서 알 수 있듯이 순수한 Pt보다 Pt/Au(1:1)를 사용했을 때 메탄올 산화 반응에 대해 낮은 onset potential을 보였으며 산화 전류밀도 역시 큰 값을 보였다. 성능 향상에 대한 원인을 확인해 보기 위해 메탄올 산화 반응의 중간체로 알려진 포름산(HCOOH)과 포름알데히드(HCHO)를 이용하여 촉매들의 활성을 평가하였다.

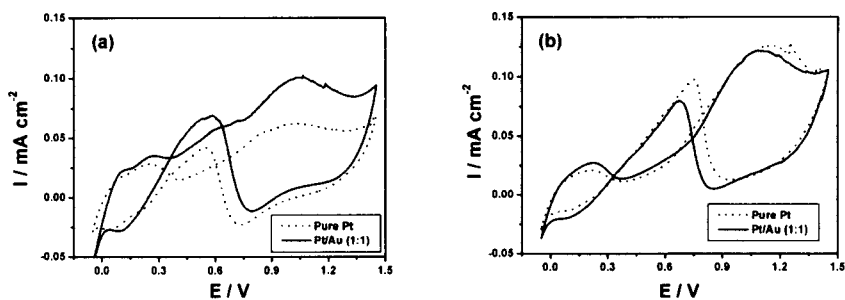


Figure 2. Voltammograms of Pt and Pt/Au in (a) 0.1 M HCOOH / 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and (b) 0.1 M HCHO / 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

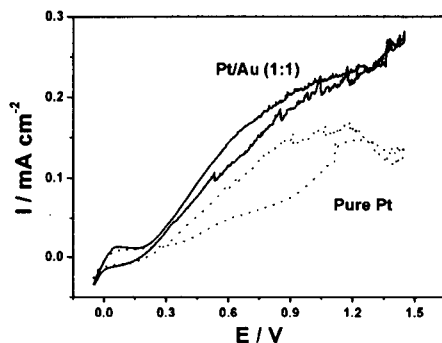


Figure 3. Voltammograms of Pt and Pt/Au in 0.5 M HCOOH / 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Figure 2는 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 하에서 0.1 M HCOOH와 0.1 M HCHO를 첨가했을 때의 순환전류 전압법의 결과를 나타낸다. HCOOH의 경우 Pt보다 Pt/Au(1:1) 촉매를 사용했을 때 더 큰 산화 전류밀도를 나타내지만 HCHO의 경우는 두 촉매 활성이 거의 유사하게 나타났다. HCHO의 산화반응에는 oxygen-species의 첨가가 필수적이지만 HCOOH의 경우에는 이 과정 없이 바로 CO<sub>2</sub>로의 반응이 가능하다고 알려져 있다. 결국 Pt/Au(1:1)은 HCHO 산화반응 보다 HCOOH 산화반응에 더 큰 촉매적 활성을 가짐을 확인하였고 이러한 촉매적 활성 차이는 Figure 3에서 나타나듯이 HCOOH의 농도가 증가했을 때 더욱 두드러짐을 확인하였다. 이로부터 메탄올 산화 반응 성능향상의 이유를 찾아본다면 Au의 첨가로 인해 메탄올 산화반응 경로가 CO 피독을 일으키는 과정보다는 직접 CO<sub>2</sub>로 발생시키는 경로로 유도되었기 때문이라 생각된다. 이는 oxygen-species의 쉬운 흡착으로 인해 피독된 CO를 쉽게 제거할 수 있다는 Ru의 역할과는 분명하게 구분된다. 이러한 사실은 XPS 결과로 뒷받침 될 수 있다. Ru의 경우 표면의 여러 가지 산화형태를 가지고 있지만 Au의 경우는 Pt과 같이 metallic 상태만 존재함을 확인할 수 있었다. 이러한 촉매적 활성 증가는 이원계 뿐만 아니라 Pt, Ru, 그리고 Au로 이루어진 삼원계 촉매에서도 확인할 수 있었고 이에 대한 Au의 역할 규명에 연구가 계속 수행 중이다.

#### 4. Conclusions

Pt와 Au로 이루어진 이원계 촉매를 디자인하여 순수한 Pt 촉매와 메탄올 산화반응에 대한 연구를 수행하였다. 메탄올 뿐만 아니라 메탄올 산화반응의 중간체로 알려진 포름산과 포름알데히드를 이용하여 산화반응을 평가해 본 결과 메탄올 산화반응 경로에서 Au의 첨가로 인해 CO 피독이 발생하는 경로로의 반응이 억제되어 궁극적으로 메탄올 산화반응이 향상되었음을 확인하였다.

#### 5. References

- [1] P. N. Ross, In *Electrocatalysis*; J. Lipkowski, P. N. Ross, Eds. Wiley-VCH: New York, Chapter 2 (1998).
- [2] K.-W. Park, J. -H. Choi, B.-K. Kwon, S.-A. Lee, Y.-E. Sung, H.-Y. Ha, S.-A. Hong, H. Kim, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1869 (2002)
- [3] J. -H. Choi, K.-W. Park, B.-K. Kwon, Y.-E. Sung, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A973 (2003)
- [4] V. S. Bagotzky, Y. B. Vassiliev, O. A. Khazora, *J. Electroanal. Chem.* **81**, 229 (1977)