

전기 도금법을 이용한 백금촉매에서의 촉매활성평가

송 유정¹⁾, 한 상범²⁾, 이 종민³⁾, 박 경원⁴⁾

Size-controlled Pt Nanophases via Pulse Electrodeposition in Polyvinylpyrrolidone

Youjung Song, Sangbeom Han, Jongmin Lee, kyungwon Park

Key words : 전기도금, Pulse current, Pt, 크기제어, 촉매활성

Abstract : Pulse current 전기 도금법을 사용해 균일하고 넓은 표면적을 갖는 Pt 나노구조가 제조되었다. 도금된 Pt 나노구조의 형태와 크기 분석을 위해 SEM과 TEM이 사용되었으며, 결정성 분석에는 XRD가 사용되었다. 고분자 첨가제를 첨가하여 도금되는 Pt의 크기를 제어할 수 있었는데, 순수한 Pt에 비해 첨가제의 영향으로 크기가 제어된 나노구조의 Pt들의 평균크기는 각각 3.4 nm와 2.9 nm로 순수한 Pt 360 nm의 것에 비해 훨씬 작아진 결과를 나타낼 뿐 아니라 크기가 제어된 나노구조 Pt는 메탄올 전기 산화반응에서도 순수한 Pt보다 뛰어난 촉매활성을 가짐을 보여주었다.

1. 서론

휴대전화, 노트북 컴퓨터를 비롯한 다양한 마이크로시스템과 같은 휴대용 소자를 위해서 이동이 간편한 전력 공급원은 아주 중요해지고 있다. 직접 메탄올 연료 전지 (Direct methanol fuel cells, DMFC)는 전통적인 이차 전지에 필요한 전기적 전하가 아닌, 전력의 생산을 위해 단지 메탄올의 공급만을 필요로 하기 때문에 휴대 전력으로 매우 각광받고 있다.¹⁾ 기초적인 DMFC 시스템은 확장적으로 연구되고 있다. 많은 연구들에 의하면 전극소재들의 전기화학적 특성은 grain 크기와 구조, 표면적, 형태 등에 의해 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 균일하고 넓은 표면적을 갖는 전극 소재가 전기화학 특성을 강화시킨다는 것을 보여주었다.²⁾ 액상에서 첨가제를 넣거나, 반도체에 투광을 하거나, 첨가제의 농도와 종류를 변화시켜서 grain의 크기와 구조를 조절한 다양한 방법들이 연구되었다.³⁻¹⁰⁾

일반적으로 전해질 안의 작은 양의 첨가제로 도금된 물질의 성질을 크게 바꿀 수 있다는 것은 잘 알려져 있는 사실이다.⁵⁻¹⁰⁾ 전해질 안의 금속 이온은 전기도금 공정을 진행하면서 금속 격자 안으로 들어가게 되는데 이때, 전극 표면에 흡착된 첨가제가 방해물로 작용해 흡착이온의 평균 자유 경로를 줄이게 되고 확산계수를 감소 시켜

서 2차원 핵성장을 촉진 시키게 된다. 그렇기 때문에 기존에 생긴 핵에 성장을 하기 보다는 새로운 핵을 많이 형성하여서 결과적으로 크기를 작게 만들 수 있게 된다.

이 논문에서는 고분자 첨가제를 이용한 전기도금법을 이용하여 균일하고 넓은 표면적을 갖는 Pt 나노구조를 얻을 수 있었다. 메탄올 전기 산화반응에서 순수한 Pt보다 뛰어난 촉매활성을 가짐을 보여 주었다. 이 결과는 크기가 제어된 나노구조의 Pt가 메탄올 연료전지의 촉매 응용분야에 쓰일 수 있음을 보여준다.

-
- 1) 숭실대학교 환경화학공학과
E-mail : akswb83@naver.com
Tel : (02) 820-0613 Fax : (02)821-5378
 - 2) 숭실대학교 환경화학공학과
E-mail : sciresb@hanmail.net
Tel : (02) 820-0613 Fax : (02)821-5378
 - 3) 숭실대학교 환경화학공학과
E-mail : Jongmin0401@hanmail.net
Tel : (02) 820-0613 Fax : (02)821-5378
 - 4) 숭실대학교 환경화학공학과
E-mail : kwpark@ssu.ac.kr
Tel : (02) 820-0613 Fax : (02)821-5378

2. 실험

2.1 Pulse electrodeposition

전기도금 방법을 사용하여, 0.2M H₂SO₄에 5mM H₂PtCl₆와 Poly vinyl pyrrolidone (PVP)를 포함하는 전해질 안에서 Indium tin oxides (ITO) glass를 기판으로 사용해서 Pt 나노구조를 얻었다. 상대전극(Counter electrode)은 Pt, 기준전극(Reference electrode)은 Ag/AgCl 그리고 작업전극(Working electrode)은 ITO glass로 각각 구성된 전형적인 3극 전기화학 셀을 사용하여 Pt 나노구조제조와 이것의 촉매활성평가가 이루어졌다. 전기도금은 상온에서 교반을 시켜가면서 pulse current mode로 진행되었으며 첨가제 PVP는 분자량 29,000과 130,000 두 종류가 사용되었다.

2.2 SEM/TEM/XRD/Electrochemistry

도금된 Pt 나노구조의 형태와 크기 분석은 SEM과 TEM을 사용하여 연구되었으며, TEM sample은 Cu grid위에 제조되었다. 그리고 결정도를 분석하기 위하여 포항 방사광 가속기의 X-ray diffraction(SA HFMS)을 이용하였으며, Pt 나노구조의 촉매활성평가는 2M CH₃OH + 0.5M H₂SO₄ 수용액 안에서 메탄올의 전기산화를 통해 분석되었다.

3. 결과 및 토의

3.1 구조 분석

3.1.1 XRD 분석결과

전기 도금 방법에 의해 만들어진 Pt 나노구조의 XRD 분석 결과를 그림 1에 나타내었다. (a)Pt, (b)Pt-PVP₂₉₀₀₀ 그리고 (c)Pt-PVP₁₃₀₀₀₀ 모두 2theta가 39.8도 (1,1,1)면에서 Peak가 뜨는 것으로 보아 Face-centered-cubic 구조에 기초한 Pt임을 확인할 수 있었으며, 나머지는 ITO glass에 의해서 생긴 Peak들이다. 순수한 Pt(a)에 대하여 (b)Pt-PVP₂₉₀₀₀ 와 (c)Pt-PVP₁₃₀₀₀₀을 비교해 보면 Sharp 했던 Peak이 broad해짐을 알 수 있었다. 이것은 Debye-Scherrer formula 식에 의해 입자 크기가 작아짐을 의미하는 것인데, 고분자물질을 첨가함으로써 확산이 느려지는 첨가제 영향으로 보인다.

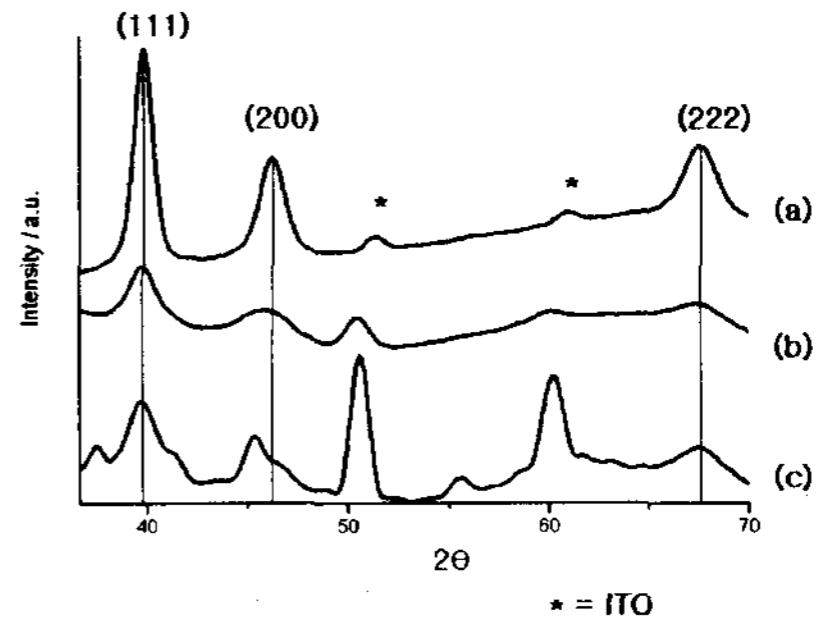


Fig. 1 XRD patterns of (a) Pure Pt, (b) Pt-PVP₂₉₀₀₀, and (c) Pt-PVP₁₃₀₀₀₀

3.1.2 SEM / TEM 분석 결과

그림 2은 전기도금 방법에 의해 제조된 Pt 나노구조의 SEM 이미지를 보여준다. (a), (b)는 Pt 금속염과 함께 분자량 130,000과 29,000의 PVP를 사용해서, (c)는 Pt 금속염만을 사용해 Pulse current mode의 전기도금 방식에 의해서 제조된 것이다. 세 경우 모두 Pulse mode로부터 얻을 수 있었던 균일한 입자가 얻어져 기존의 결과와 일치함을 확인할 수 있었다.⁶⁾ 하지만 PVP 첨가제를 사용한 (a), (b)의 경우에서 순수한 Pt만 있을 경우에 비해 입자의 크기가 매우 작아진 것을 확인할 수 있었는데, 이것은 앞서 설명한 첨가제에 의한 영향이라고 설명할 수 있겠다.

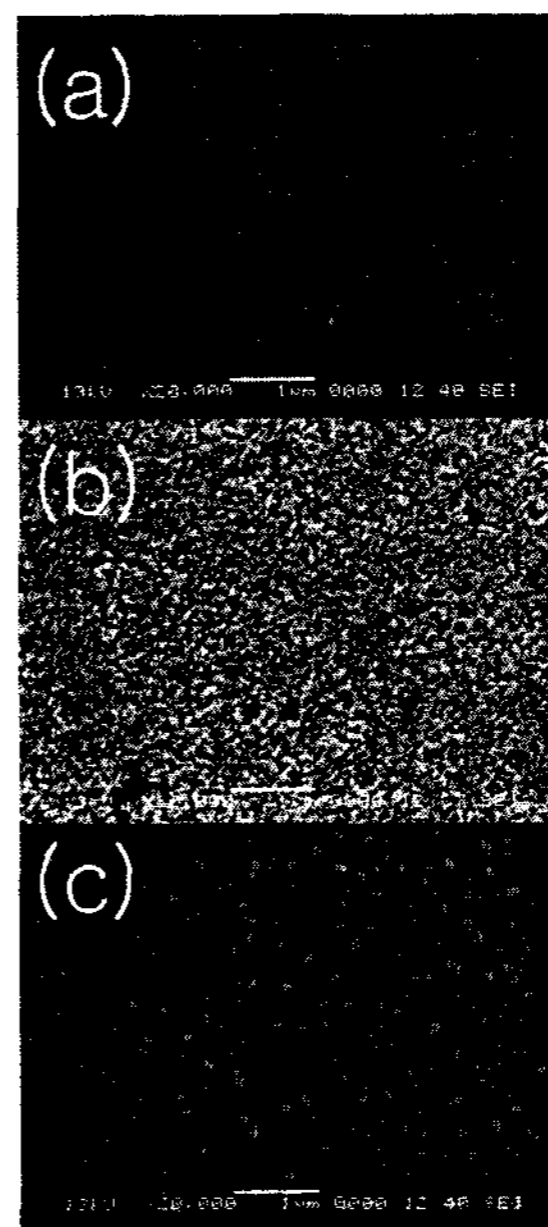


Fig. 2 SEM micrographs of Pt with (a) PVP₁₃₀₀₀₀, (b) PVP₂₉₀₀₀, and (c) Pure Pt

그림 3는 그림 2의 TEM 이미지이며 보다 분명하게 Pt 나노구조를 분석 할 수 있다. 순수한 Pt에 비해 첨가제의 영향으로 크기가 제어된 나노구조의 Pt들의 평균크기는 각각 3.4 nm와 2.9 nm로 산출되었으며 이것은 순수한 Pt 360 nm의 것에 비해 훨씬 작아진 결과를 나타낸다. 또 (a)와 (b)로부터 분자량이 높은 물질이 더욱 큰 첨가제 효과를 보임을 확인 하였다.

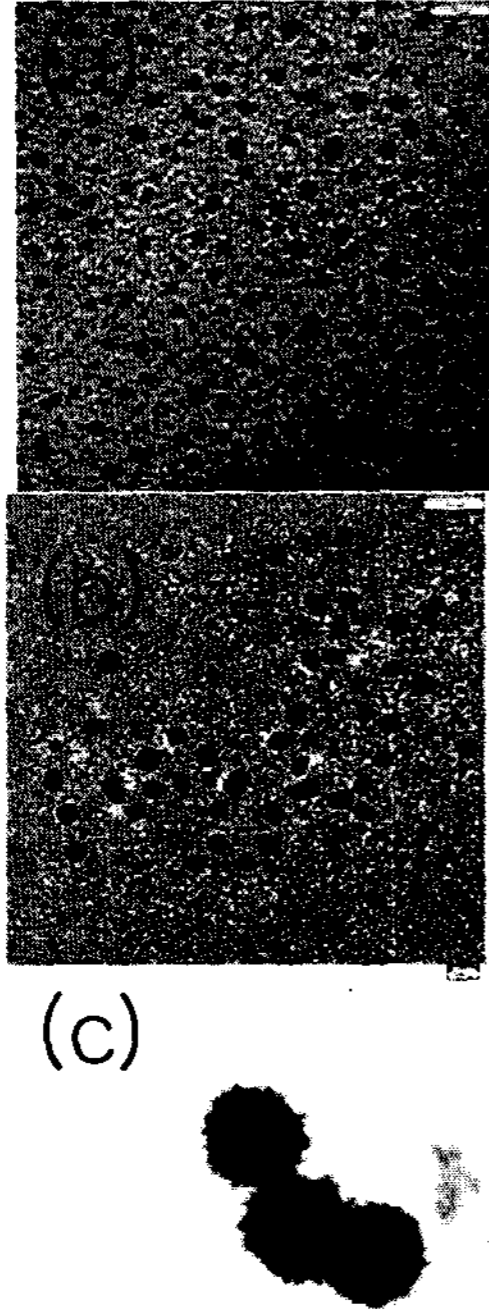


Fig. 3 TEM micrographs of Pt with (a) PVP₁₃₀₀₀₀, (b) PVP₂₉₀₀₀, and (c) Pure Pt

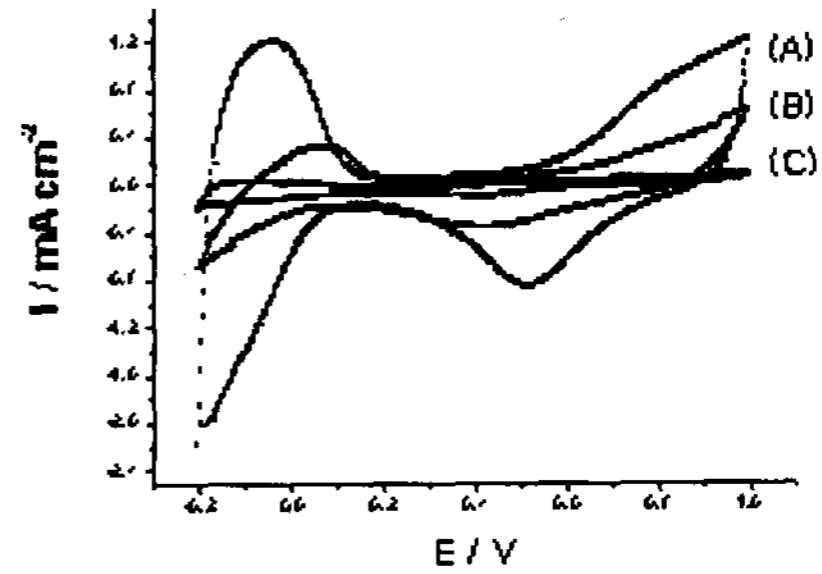
3.2 전기 화학 분석

도금된 Pt 나노구조의 촉매성능을 평가하기 위해 메탄올 연료의 전기산화를 위한 I-V 와 I-t 특성곡선을 그림 3에 나타내었다. 그림 4(a)는 황산 수용액속에서의 도금된 Pt 나노구조의 전형적인 Cyclic voltammograms (CVs) 를 보여준다. 같은 면적의 ITO 기판으로 분석한 결과, 순수한 Pt(C)에 비해 (A) PVP₁₃₀₀₀₀과 (B) PVP₂₉₀₀₀의 전기 촉매활성이 좋아지는 것을 보여 주었다. 그림 3(b) 역시 그림 4(a)의 결과와 일치하는 모습을 보여주고 있는데, 메탄올 수용액에서 가속전압에 대해 순수한 Pt(C)에 비해 크기가 제어된 (A)PVP₁₃₀₀₀₀ 과 (B)PVP₂₉₀₀₀가 높은 전류밀도를 나타내 우수한 촉매인 것을 확인하였다.

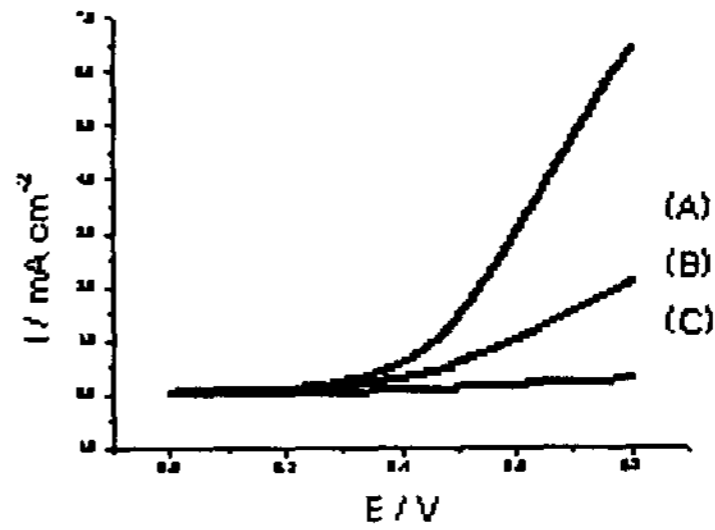
메탄올 산화전압이 0.6 V에서 시간에 대한 전

류밀도 특성곡선을 그림 4(c)에 나타내었는데, 이것은 도금된 Pt 나노구조에서 메탄올 전기 산화의 정상상태 촉매활성을 나타낸다. 정상상태 촉매활성은 PVP₁₃₀₀₀₀ > PVP₂₉₀₀₀ > Pt 순으로 나타났고 따라서 크기제어를 통한 활성 표면적을 넓힘으로써 매우 효율적인 성능을 낼 수 있음을 확인하였다.

(a) CV in H₂SO₄



(b) LSV



(c) CA

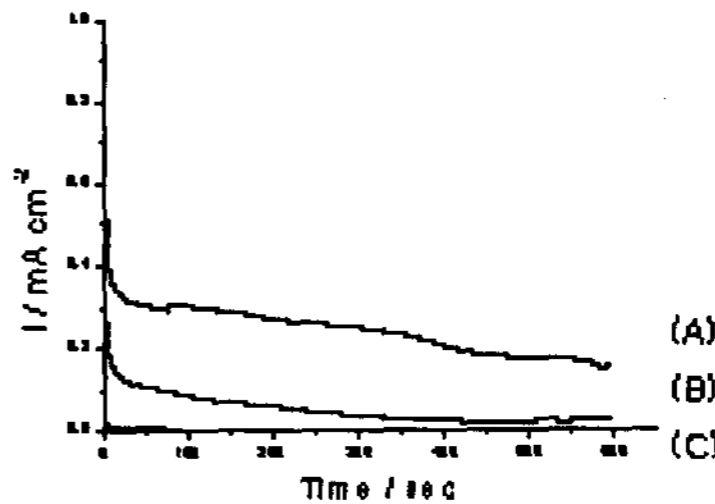


Fig. 4 (A) CVs, (B) LSVs and (C) CA of Pt with (a) PVP₁₃₀₀₀₀, (b) PVP₂₉₀₀₀, and (c) Pure Pt, respectively.

4. 결론

DMFC의 메탄올 산화반응을 위한 Pt 나노구조가 전기도금방법을 통해서 제조되었다. 고분자 물질을 첨가제로 첨가하여 Pulse current mode를

통해 균일하고 넓은 표면적을 갖는 Pt 나노구조를 얻을 수 있었을 뿐 아니라 메탄올 전기 산화반응에서 순수한 Pt보다 뛰어난 촉매활성을 가짐을 보여주었다. 이것은 첨가제 효과에 기인한 것으로 생각되고, 비단 Pt 뿐 아니라 다른 금속 또는 금속 산화물에서도 적용될 수 있음을 보여주는 결과이다.

후 기

이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임.(KRF-2006-311-D00417)

XRD는 포항 방사광 가속기의 5A HFMS에서 분석한 결과임.

References

- [1] Wang, H.; Jusys, Z.; Behm, R. J., 2004, J. Phys. Chem. B. 108(50); 19413-19424.
- [2] W.C.Choi, S.I. Woo, J. Power Sources 2003, 124, 420.
- [3] Yosuke L. Kawamura, Tetsuo Sakka, and Yukio H. Ogata, 2005, Journal of The Electrochemical Society, 152, 10, C701-C705
- [4] Christina Bock, Chantal Paquet, Martin Couillard, Gianluigi A. Botton, Barry R. MacDougall, 2007, J. AM. CHEM. SOC., 126, 8028-8037
- [5] George Georgiev, Irena Kamenova, Ventsislava Georgieva, Elena Kamenska, Rolf Hempelmann, Harald Natter, 2006, J Appl Polym Sci, 102:29672971
Ming-Chi Tsai, Tsung-Kuang Yeh, Chuen-Horng Tsai, 2006, Electrochemistry Communications, 8 1445-1452
- [6] Kh.M.S.Youssef, C.C.Koch, and P.S.Fedkiw, 2004, Journal of The Electrochemical Society, 2004, 151, 2, C103-C111
- [7] Rolando J. Tremont, Gabriel Cruz, Carlos R. Cabrera, 2003, Journal of Electroanalytical Chemistry, 558, 65-74
- [8] Xingxing Chen, Nan Li, Kathrin Eckhard, Leonard Stoica, Wei Xia, Jens Assmann, Martin Muhler, Wolfgang Schuhmann, 2007, Electrochemistry Communications, 9, 1348-1354
- [9] MingSun, Giovanni Zangari, Mohammad Shamsuzzoha, and Robert M. Metzger, 2001, APPLIED PHYSICS LETTERS, 78, 19, 2964-2966
- [10] A.M. El-Sherik, U. Erb, J. Page, 1996, Surface and Coatings Technology, 88 70-78