

Pt-TiO₂ 나노구조에서의 UV에 의한 메탄올 산화반응연구

한 상범¹⁾, 송 유정²⁾, 이 종민³⁾, 박 경원⁴⁾

The study of Pt-TiO₂ nanostructure electrode with UV for methanol oxidation

SangBeom Han, YouJung Song, JongMin Lee, KyungWon Park

Key words : DMFC (직접 메탄올 연료전지), Pt(백금), TiO₂(티타늄 옥사이드), UV(자외선)
광촉매(Photocatalyst)

Abstract : 이 논문은 DMFC와 태양전지의 하이브리드형 연료전지에 적합한 TiO₂구조에 대한 연구로서, DMFC에 사용되는 귀금속 Pt의 사용량을 줄이기 위해 Pt를 TiO₂광촉매 지지체에 함침 시켜 UV가 조사될 때 Pt의 활성을 극대화시키기 위한 연구이다. TiO₂는 Rutile결정 구조를 이루었으며, 반응 시간에 따라 나노막대 모양을 형성하였다. NaBH₄ 환원법을 통해 Pt를 함침 시켜 전극을 제조하였다. 이 전극들은 UV가 입사되지 않을 때보다 UV가 입사될 때 메탄올 산화성능이 주목할 만큼 향상되었다. 특히 긴 막대모양의 TiO₂에 백금이 잘 분산된 촉매의 메탄올 산화반응 성능이 크게 향상되었다. 이러한 Pt/TiO₂의 주목할 만한 성능 향상은 UV가 조사될 때 빛에 의해 생성된 TiO₂의 hole들에 의해 메탄올 산화반응이 향상된 것으로 사료된다.

1. 서론

DMFC는 저온조작과 취급이 쉬운 액체연료, 메탄올의 높은 에너지 밀도, 마이크로 사이즈의 연료전지 등의 여러 가지 장점을 가지고 있어 상당히 주목 받고 있는 연구 분야이다. 백금은 메탄올 산화반응의 뛰어난 촉매활성은, 특히, 낮은 온도에서 DMFC의 양극에 사용되기 위해서 가장 중요한 금속 전기화학 촉매이다.

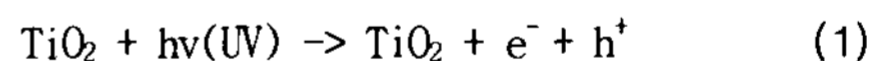
그러나, 저온에서의 순수한 백금은 메탄올 산화에서 생성된 중간체에 쉽게 poisoning 되고, 백금계 합금이나 nanocomposite 촉매들은 촉매 설계에서 필요에 따라 2-3가지 원소와 합금을 형성하거나 혼합된다.

더 상세히, 산화물 지지체들은 불균일계 촉매에 넓게 사용되며, 산화된 환경에 우수한 안정성을 가지고 있다.

현재까지, 티타늄 옥사이드는 강한 촉매와 지지체의 상호작용과 연료전지의 상압 조작, 적은 비용, 사업적인 이용가능성, 그리고 쉬운 크기와 구조 조절이 가능해 매력적인 지지체로 이용될 가능성을 가지고 있다.

일반적으로, TiO₂ 정도의 큰 band gap(~3eV)을 가지고 있는 반도체 물질들은 UV가 입사될 때 아래

와 같이 생성된 전자와 홀 쌍에 의해 광촉매 효과를 나타낸다.



TiO₂는 UV를 흡수하고, 메탄올은 생성된 Hole에 의해 산화되며 전자들은 산화전극에서 모여 산화전류를 생성시킨다.

나노구조 전극의 구조와 전기화학적 성질들을 TEM와 voltammetry를 통해 특성을 분석하였다.

- 1) 송실대학교 환경화학공학과
E-mail : sciresb@hanmail.net
Tel : (011) 9002-8016 Fax : (02)821-5378
- 2) 송실대학교 환경화학공학과
E-mail : akswb83@naver.com
Tel : (011)9714-7563 Fax : (02)821-5378
- 3) 송실대학교 환경화학공학과
E-mail : Jongmin0401@hanmail.net
Tel : (011) 9545-0491 Fax : (02)821-5378
- 4) 송실대학교 환경화학공학과
E-mail : kwpark@ssu.ac.kr
Tel : (010) 4734-4636 Fax : (02)821-5378

2. 실험방법

2.1 Pt/TiO₂ rod형 나노구조 합성

티타늄 전구체로 Titanium isopropoxide를 이용하여 Hydrothermal방법을 통해 10M 염산 용액에서 시간에 따라 나노 와이어 구조를 가지게 되는 TiO₂를 만들었다. 이를 세척 건조하여 TiO₂ 파우더를 얻었고, 각각의 TiO₂는 반응 시간에 따라 나노 와이어 구조를 형성하였다. 반응시간 120h에서 나노와이어 구조와, 6h에서 불균일한 막대모양의 Rutile구조의 TiO₂를 얻었다.

위에서 만든 나노와이어 구조의 TiO₂(120h) 불균일한 막대모양 TiO₂(6h) 각각에 H₂PtCl₆ 시료를 1mM농도로 Sonication과 stirrer를 이용하여 잘 분산 시킨 후 NaBH₄환원 방법을 이용하여 Pt/TiO₂ 나노구조 촉매를 합성 하였다. 각각의 촉매를 TEM(Philips F20) 200kV에서 분석하였다.

위 시료의 EDS분석에서 각각 시료의 백금 질량 분율이 약 2 ~ 5%임을 확인 하였다.

2.2 UV에 의한 메탄올 산화

위와 같이 만든 각각의 시료의 광화학적 메탄올 산화 성능을 분석하기 위해 전도성이 있는 ITO glass위에 6h 분균일한 막대모양의TiO₂와 120h의 막대모양의 TiO₂에 Pt를 함침시킨 각각의 시료를 0.01mg씩 올린 후 건조시켜 분석용 전극을 만들었다.

이 전극들을 0.5M황산을 함유한 2M 메탄올 용액에서 0 ~ 0.8V(Ag/AgCl)전위에서 UV가 조사 될 때와 조사되지 않을 때의 Linear scan voltammetry (LSV)분석을 하였다.

또한, 위와 같이 0.5M-H₂SO₄을 함유한 2M메탄올 용액에 각각의 시료를 넣고, 0.55V에서 UV를 5초마다 ON/OFF해 주면서 Chronoamperometry (CA)분석을 하였다. 그 결과를 Fig.3(a)와(b)에 나타내었다. Fig.3(a)는 반응시간 6h의 Pt/TiO₂ 촉매이고, Fig.3(b)반응시간 120h의 막대형 Pt/TiO₂ 촉매의 CA분석 결과이다.

3. 결과 및 토의

Fig.1 은 Pt나노입자와 티타늄 산화물 지지체로 구성된 나노구조 Pt/TiO₂전극의 TEM사진을 나타낸다. Fig.1(a)의 반응시간 6h의 Pt/TiO₂촉매는 아직 막대를 형성하기 이전의 TiO₂나노구조 위에 Pt나노 입자가 잘 분산되어 있으며, 특히 Fig.1(b)의 반응시간 120h의 막대형 Pt/TiO₂촉매는 매우 얇고(~6nm) 긴 막대모양 TiO₂위에 Pt나노 입자가 잘 분산되어 있으며, 얇고 긴 막대형 Pt/TiO₂가 굵고 짧은 Pt/TiO₂보다 Pt와 TiO₂가 더욱 잘 분산 및 나노 수준으로 혼합 되어 있을 것으로 생각된다.

Fig.2의 LSV전기화학 분석 데이터에서 알 수 있듯이 UV가 비출때 촉매의 성능이 향상됨을

알 수 있다. 이는 UV에 의해 활성화된 3.0~3.2eV의 band gap을 가진 TiO₂는 electron-hole pair들이 생성되고 hole들은 메탄올의 산화된 methoxy화합종을 만든다. 바꾸어 말하면, TiO₂에 UV가 흡수되면, hole은 메탄올을 산화시키고, 전자는 산화전류를 생성시킨다. 더욱이, UV빛이 있을때 전극의 향상된 전극 성능은, TiO₂지지체와 Pt나노상 전도체 사이의 균일한 결합의 결과로 효율적인 광전류를 발생시킨 결과이다.

특히 반응시간 6h의 Pt/TiO₂보다 반응시간 120h의 막대형 Pt/TiO₂에 UV가 입사될때 촉매의 성능이 매우 크게 향상된 것을 알 수 있다. 이는 막대형 Pt/TiO₂의 반응 면적이 넓고, 더욱더 잘 분산된 Pt에 의해 전도도가 높기 때문으로 생각된다. 또한 TiO₂에 생성된 electron-hole pair 주위에 Pt가 있을 경우 Pt가 생성된 electron이 hole과 다시 recombination되는 것을 막아 주어 electron-hole pair의 lifetime을 증가 시켜준다¹⁾. 이 때문에 Pt와 TiO₂가 나



Fig. 1(b) Pt/TiO₂(120h) TEM image

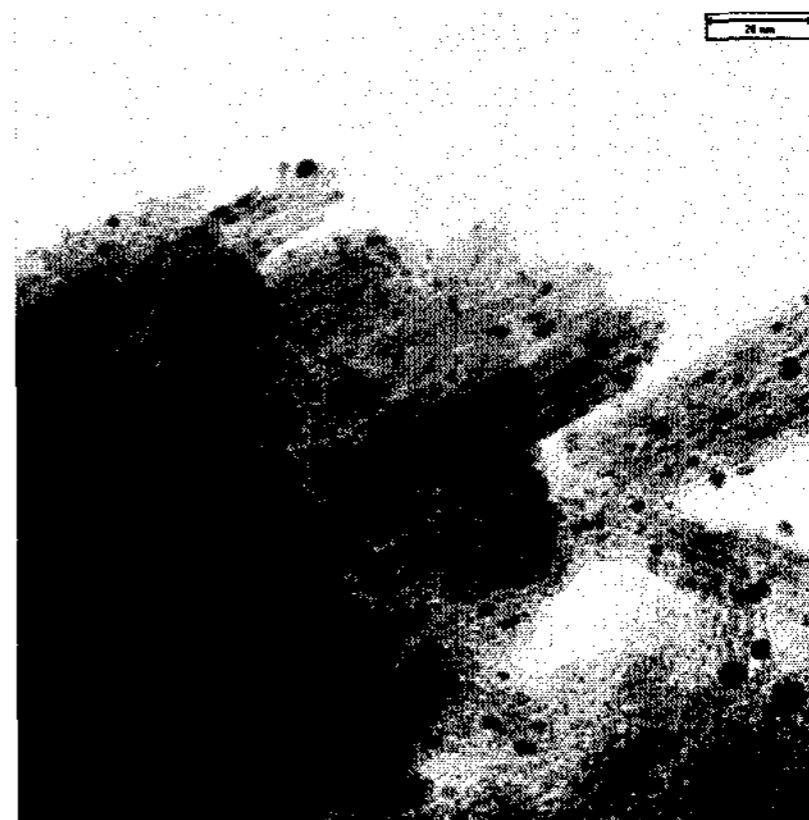


Fig. 1(a) Pt/TiO₂(6h) TEM image

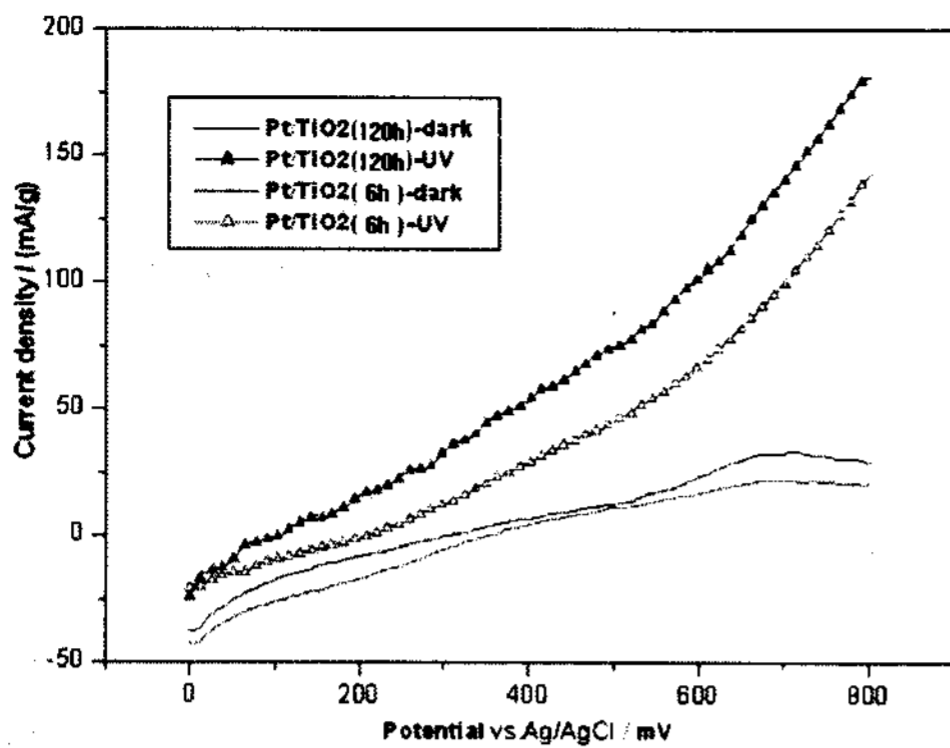


Fig. 2 UV 유무에 따른 LSV

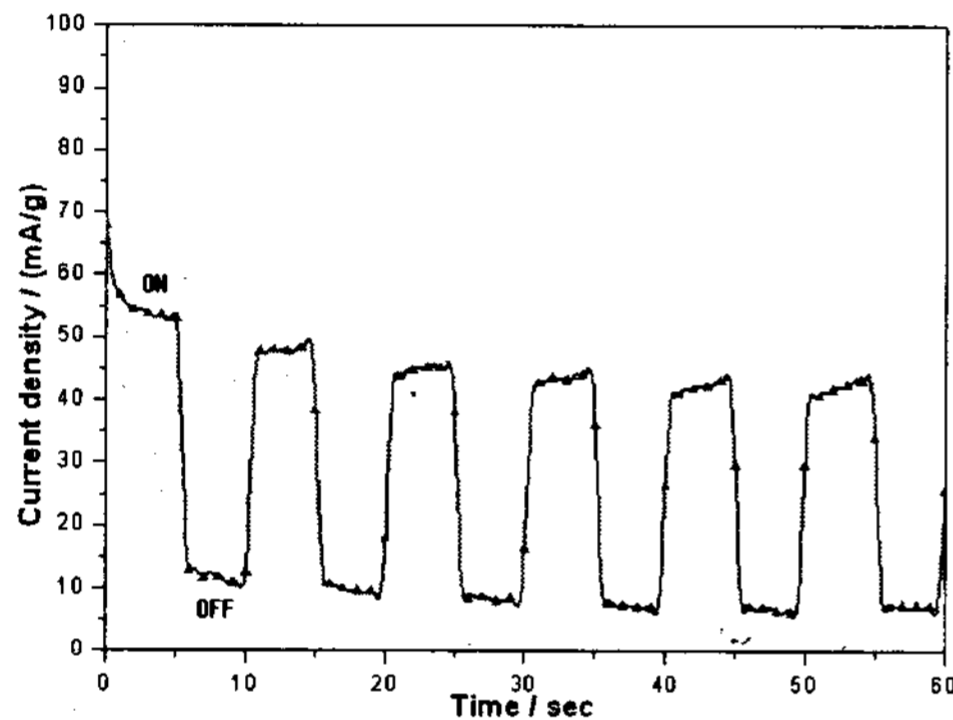


Fig. 3(a) Pt/TiO₂(반응시간 6h) UV에 따른 CA

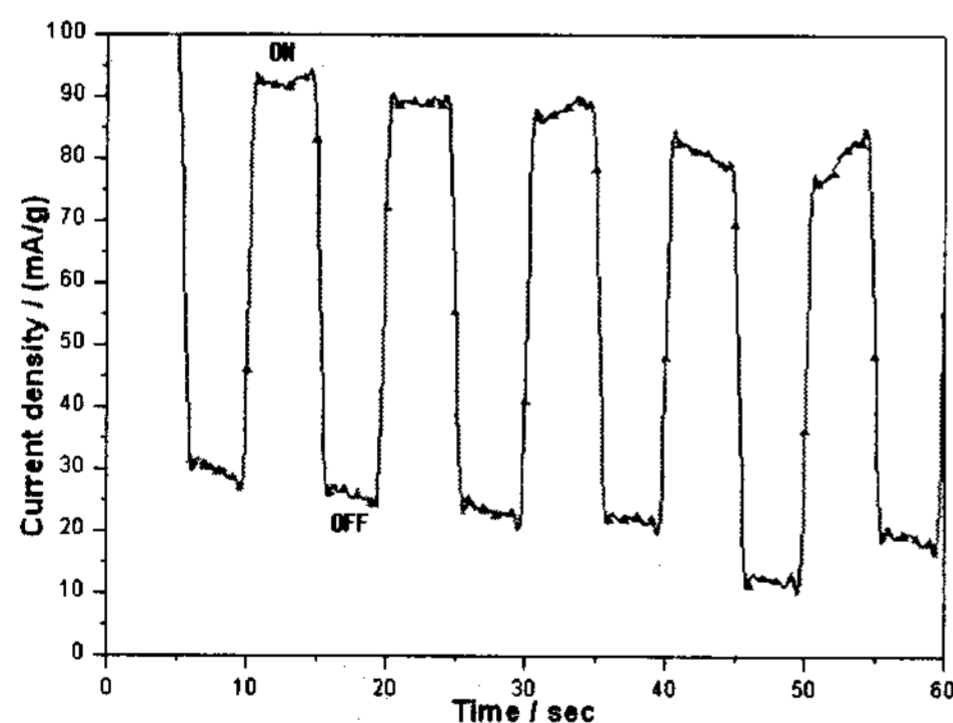


Fig. 3(b) Pt/TiO₂(반응시간 120h) UV에 따른 CA

나노 수준으로 혼합된 Pt/TiO₂구조가 UV가 비출때 메탄을 산화반응에 유리한 구조일 것으로 예상할 수 있으며, 본 실험의 결과가 이를 뒷받침 한다. 간단히 말해 메탄을 산화성능의 향상이 가능한 이유는 아마도 빛에 의해 생성된 hole이 메탄을 산화 시킬 수 있고, electron-hole pair에 의해 전극의 전기전도도가 증가되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 3(a)와(b) 는 Pt/TiO₂전극에 0.55V의

일정한 전위에서 UV가 5초마다 ON/OFF 될 때에 시간-전류plot을 보여준다. UV가 조사될 때 메탄을 산화 광화학 촉매의 photocurrent 효과가 관찰되었다. UV광원은 5초마다 ON/OFF되었고, TiO₂전극은 매 5초마다 펄스 전류를 보여준다. UV가 조사되지 않을 때 전극은 2.0M CH₃OH+ 0.5M H₂SO₄와 0.5M H₂SO₄에서 거의 전류가 없는 것처럼 나타났다. 그러나, 5초 후 UV가 다시 조사 되었을 때 전류의 양은 놀랄만하게 증가 되었다. 두 가지 Pt/TiO₂촉매에 UV가 조사되지 않을 때 전류는 거의 비슷하지만, UV가 조사될 때의 전류가 거의 2배 정도 차이를 볼 수 있다. 이는 120시간의 Pt/TiO₂촉매가 6시간의 Pt/TiO₂촉매의 구조보다 Pt/TiO₂가 잘 혼합 되어 있기 때문에 electron-hole pair의 lifetime이 길고 photo-current에 의해 향상된 전기 전도도에 의한 차이로 생각할 수 있다.

4. 결론

Hydrothermal 방법으로 만든 긴 막대 구조와 불균일한 나노 구조의 Rutile-TiO₂에 Pt나노 입자가 함침된 촉매의 UV에 의한 메탄을 광화학촉매의 활성을 비교 분석 하였다. UV에 의해 메탄을 산화 반응은 크게 향상 되었으며, 이것은 Pt/TiO₂에 UV가 비출때 생성된 hole에 의해 메탄을 산화반응의 향상과 photoelectron에 의한 전도도 향상에 의한 것이다. 이러한 메탄을 산화 반응에 유리한 촉매의 구조는 얇은 막대 구조의 Pt/TiO₂촉매인 것으로 나타났다. 이러한 결과의 이유는 얇은 막대구조 촉매의 활성 면적이 더 넓고, Pt/TiO₂에 UV가 조사될때 생성된 electron-hole pair의 lifetime이 더 길기 때문일 것으로 사료된다. 이와 같이 TiO₂의 광화학촉매의 메탄을 산화 반응의 높은 성능을 이용하여 메탄을 연료전지를 태양열전지와 하이브리드 할 수 있을 것으로 생각되고, 이러한 형태의 에너지소자를 통해 고가의 Pt를 적게 사용할 수 있는 연료전지촉매를 개발할 수 있을 것으로 사료된다.

후 기

본 논문은 2006년 정부(교육인적 자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임. (KRF-2006-311-D00417)

References

- [1] 전학재, 서곤. 2002 "촉매개론" p.115
- [2] S. Sato and J. M. white 1981 "Photocatalytic reaction of water with carbon over platinumized titania" A.M.:J. Phys. Chem., 85, 336.
- [3] Wagner, F.T. and Sormorjai. 1980. "Photocatalytic and Photoelectrochemical hydrogen production on strontium titanate single crystals" J. Am. Chem. Soc., 102, 5459

- [4] Kristine Drew, G. Girishkumar, K. Vinodgopal, and Prashant V. Kamat. 2005. "Boosting fuel cell performance with a semiconductor photocatalyst: TiO₂/Pt-Ru Hybrid Catalyst for methanol oxidation" J. Phys. Chem. B, Vol. 109, No.24 p11851-11857
- [5] Nae-Lih Wu, Min-Shuei Lee, Zern-Jin Pon, Jin-Zern Hsu. 2004. "Effect of calcination atmosphere on TiO₂ photocatalysis in hydrogen production from methanol/water solution" J. Photochemistry and Photobiology A 163, 277-280