

메탄올 산화 반응을 위한 PtNi과 PtRuNi 합금 촉매

PtNi and PtRuNi Alloy catalysts for Methanol Electrooxidation

박경원, 권부길, 최종호, 성영은
 광주과학기술원 신소재공학과

Abstract

The electrooxidation of methanol was studied using Pt, PtNi(1:1 and 3:1), PtRuNi and PtRu(1:1) alloy nanoparticles in sulfuric acid solution for application to a direct methanol fuel cell. The PtNi and PtRuNi alloys showed excellent catalytic activities compared to those of pure Pt and PtRu. The role of Ni in the electrocatalytic activity was investigated using cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XPS data confirm that the chemical states of Pt are exclusively metal as well as the presence of metallic Ni, NiO, Ni(OH)₂, NiOOH, metallic Ru, RuO₂, and RuO₃. Negative shifts of the binding energies of Pt for the PtNi alloy nanoparticles were determined by XPS measurements. This can be explained based by assuming that the enhanced activities of PtNi alloys for methanol electrooxidation were caused by the oxide states of Ni and by the change in the electronic structure of Pt component in the alloys.

1. Introduction

직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC)는 anode에 메탄올을 직접 흘려 산화시킴으로 전기를 발생시키는 간단하면서 이상적인 연료전지 시스템으로 저온에서 작동되므로 연료극 재료는 백금 계가 주류를 이루고 있다[1-2]. 따라서 이에 대한 사용량 감소와 메탄올 산화 반응시 발생하는 일산화탄소(CO)에 의한 백금의 피독 현상을 최소화하기 위해 백금과 제 2, 3 금속 첨가에 의한 합금 나노 촉매 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 제 2,

3 금속에 따라 그 촉매의 활성화 정도와 메카니즘이 달라지기 때문에 제 2, 3 금속의 첨가에 따른 메탄올 산화 반응과 이에 대한 메카니즘 연구도 활발히 진행되고 있다. 메탄올 산화 반응 향상에 대한 메카니즘으로는 bifunctional effect와 electronic effect가 주도적으로 영향을 주며 이를 연구함으로써 보다 우수한 연료극 촉매 재료를 설계할 수 있게 된다[3].

따라서, 본 연구에서는 제 2, 3 금속인 루테늄(Ru)과 니켈(Ni)의 표면 산화 상태 및 백금의 표면 전자 상태(Pt 4f)를 분석함으로써 메탄올 산화 반응에 대한 루테늄 및 니켈의 역할과 메카니즘을 이해할 수 있었다.

2. Experimental

H_2PtCl_6 , $RuCl_3$, $NiCl_2$ 의 금속 염을 Millipore water ($18 M\Omega \cdot cm$)에 녹인 후 $NaBH_4$ 에 의한 환원법에 의해 침전시켰다. 생성물은 여러 번 증류수로 씻고 동결 건조법에 의해 분말로 된 전기촉매를 얻었다. 입자 합금 구조는 XRD를 통해 분석하였고, 그 표면의 금속 산화 상태는 XPS에 의해 분석되었다.

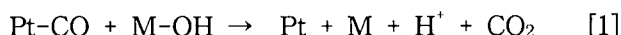
각 촉매 전극 특성은 0.5M 황산과 2M 메탄올 용액 중에서 cyclic Voltammetry와 chronoamperometry로 half cell 실험을 수행하였다. 기준전극(RE)은 $Ag/AgCl$, 상대전극(CE)은 Pt, 작업전극(WE)은 전기촉매 물질이 입혀진 탄소전극을 사용하였다. 모든 전기화학 실험은 순수 질소 기체로 용액 중의 산소를 잘 제거한 후 진행되었다. 전기화학 측정은 Eco Chemie의 Autolab를 이용하였다.

또한 이들 촉매를 연료극 전극 재료로 이용하여 단위전지 실험을 수행하였다. 연료 극에는 2M 메탄올과 공기 극에는 dry O_2 를 각각 일정한 유량으로 흘려주었고, DC load를 이용하여 polarization 곡선을 얻었다.

3. Results and Discussion

표 1은 합성된 합금 촉매의 전기화학적 특성을 비교하기 위해 메탄올 산화 반응의 on-set 전위를 비교한 것이다. 그 결과 $PtRuNi(5:4:1)$ 의 촉매가 가장 우수한 메탄올 산화 반응을 나타냈다. 즉, 가장 낮은 산화 on-set 전위를 가지며 메탄올 산화 반응에 대한 활성을 보였다. 이외에도 $PtNi(1:1)$ 촉매도 $PtRu(1:1)$ 에 상응하는 성능을 보였다. 이들 촉매에 대한 우수성은 그림 1과 같이 메탄올 산화 전위($0.2V_{vs} Ag/AgCl$)하에서의 chronoamperometry

에 의해서도 확인 할 수 있었다. 그림 2에서는 우수한 산화 반응을 보이는 촉매들의 표면 산화 상태 및 백금의 전자 상태를 XPS를 이용하여 관찰하였다. 백금은 산화물 상태가 전혀 존재하지 않으면서 완전한 금속 상을 이루고 있으며 루테튬과 니켈은 금속(M^0)상과 다양한 산화물 상태가 공존함을 확인하였다. 백금의 금속 상은 메탄을 산화 반응을 위해 많은 site를 제공할 것이며 제 2, 3의 금속의 금속과 산화물 상태는 식 1과 같은 bifunctional 메카니즘을 만족시키기 위한 산소(OH) 제공원으로 작용할 것이다.



이는 루테튬의 첨가에 따른 메카니즘은 잘 설명할 수 있으나 니켈의 역할을 설명하기에는 다소 어려움이 있다.

그림 3은 니켈의 함량에 따라 백금의 4f 변화를 나타낸 것으로 이는 니켈에 의한 백금의 전자 구조가 변화하였음을 보여주는 결과이다. 전기 음성도가 낮은 니켈(1.9 eV)이 백금(2.28 eV)에 전자를 제공하여 백금과 일산화탄소의 결합력을 약화시켜서 일산화탄소의 피독 현상(CO poisoning effect)을 감소시키게 된다. 따라서 PtNi계 촉매들은 bifunctional 메카니즘보다는 전자 효과(electronic effect)에 의해 메탄을 산화 반응의 향상을 가져오는 것으로 해석된다. 이에 비해 루테튬은 전기음성도가 2.2 eV로서 백금 2.28 eV와 차이가 크지 않아서 백금 4f 피크의 변화가 크지 않았다.

PtRuNi(5:4:1)의 우수한 메탄을 산화 반응은 Ru의 bifunctional 메카니즘과 Ni의 전자적 효과의 결합에 의한 것으로 그림 4에서와 같이 단위전지에서 PtRu 보다 우수한 성능을 보여 주고 있다.

4. Conclusion

본 연구를 통하여 합성된 PtNi과 PtRuNi은 제 2, 3의 금속에 의한 bifunctional 메카니즘과 백금의 전자적 구조변화에 의한 electronic 효과에 의해 메탄을 산화 반응이 향상됨을 다양하게 분석하였다. 또한 이를 실제 전지의 전극 소재로 사용하여 성능을 비교 평가하였으며 그 응용 가능성을 확인하였다.

5. References

- [1] P. N. Ross, In *Electrocatalysis*; J. Lipkowski, P. N. Ross, Eds. Wiley-VCH: New York, Chapter 2 (1998).
- [2] A. Wieckowski, Ed. In *Interfacial Electrochemistry*, Marcel-Dekker, New York, Ch. 44-51 (1999).
- [3] J. B. Goodenough, R. Manoharan, A. K. Shukla, K. V. Ramesh, *Chem. Materials*, 1, 391 (1989)

표 1. 메탄을 산화 반응에 대한 on-set 전위 비교

합금 촉매	On-set potential
Pure Pt	0.35
PtRu(1:1)	0.265
PtNi(1:1)	0.290
PtNi(3:1)	0.320
PtRuNi(4:3:3)	0.360
PtRuNi(5:4:1)	0.261
PtRuNi(6:3.5:0.5)	0.287

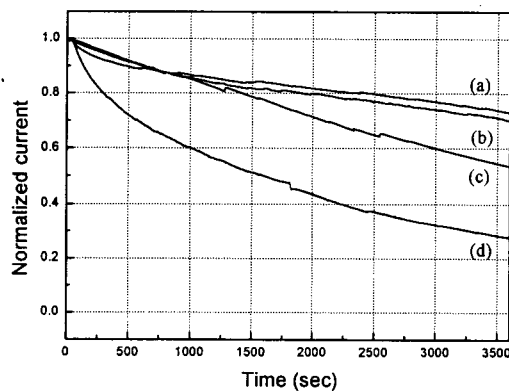


그림 1. 일정한 메탄을 산화 전위 하에서의 전류-시간 plot
(a) PtRuNi(5:4:1), (b) PtRu(1:1), (c) PtNi(1:1), (d) Pt

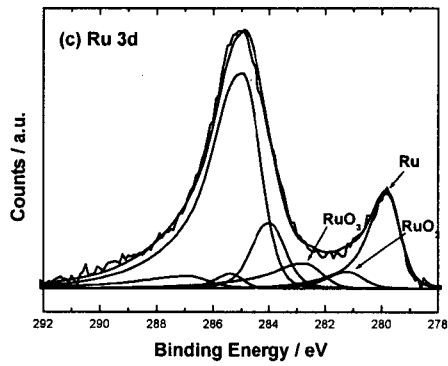
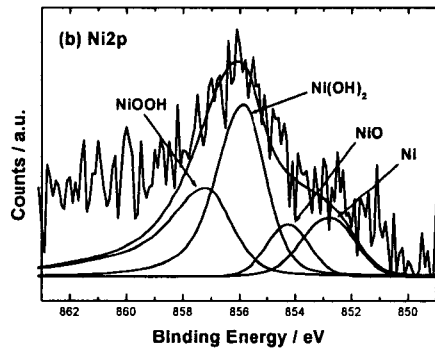
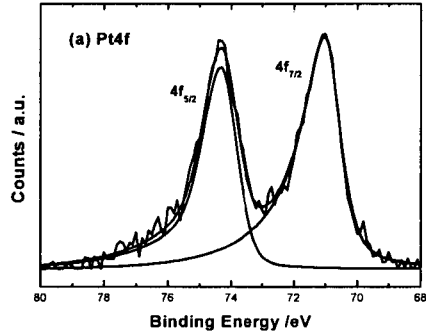


그림 2. XPS에 의한 (a)백금 (b)루테늄 (c)니켈의 표면 산화 상태 분석

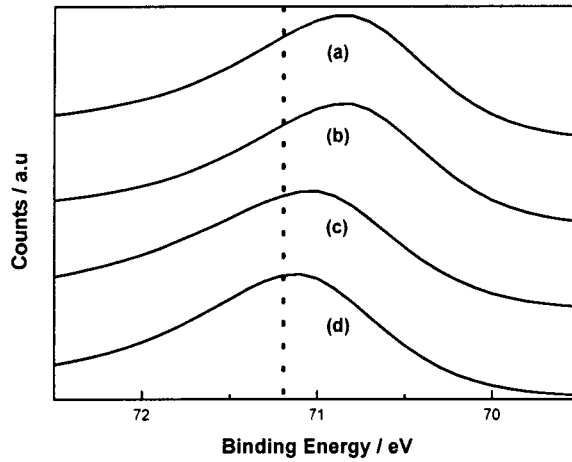


그림 3. (a)PtNi(1:1) (b)PtNi(3:1) (c)PtRuNi(5:4:1) (d)PtRu(1:1)의 Pt 4f 비교 (점선은 순수한 백금의 Pt 4f 피크를 나타낸다.)

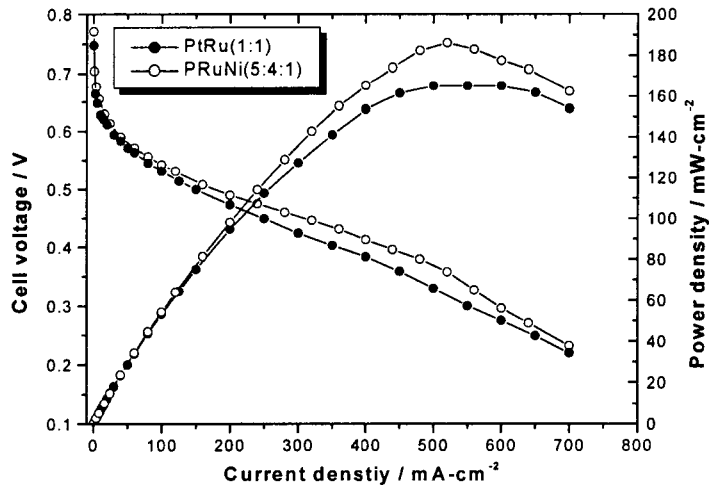


그림 4. 합성된 촉매를 이용한 직접 메탄올 단위전지 성능 비교
(Anode: 5mg/cm², 2M 메탄올-1cc/min / Cathode: Pt, 5mg/cm², Dry O₂-500cc/min)