

직접메탄올형 연료전지용 합금촉매의 전자구조에 대한 X선흡수분광분석 X-ray Absorption Spectroscopic Analysis of Alloy Electrocatalysts for DMFC

박상욱, 방진호, 한국일, 이재승, 김하석
서울대학교 자연과학대학 화학부

1. 서론

직접메탄올형 연료전지의 메탄올 산화극용 촉매는, 높은 메탄올 산화 활성을 가질 것 과 더불어, 메탄올 산화과정에서 발생하는 CO에 대한 내독성을 가질 것이 요구된다. CO는 백금표면에 대단히 강하게 흡착하여 촉매활성을 크게 저하시키기 때문인데,¹⁾ 이 강한 결합은 CO의 독특한 분자내 전자구조에서 기인한다. CO 내독성을 증가시킬 수 있는 방법으로 백금을 기반으로 한 합금 촉매가 개발, 사용되고 있는데, PtRu 합금 촉매가 대표적이다.²⁾⁻⁴⁾ PtRu 합금 촉매의 높은 CO 내독성은 bifunctional mechanism 으로 설명되고 있는데, 이는 Ru 원자에 더 쉽게 흡착하는 -OH 기에 의해 백금 원자에 흡착한 CO의 산화가 쉬워진다는 설명이다.⁵⁾⁻⁸⁾ PtRu 촉매 외에도 PtMo를 비롯한 여러 가지 산화극용 합금 촉매가 연구되고 있는데^{9) 10)} 그 과정에서 bifunctional mechanism의 보완이 요구되고 있다. 다른 전이금속과의 합금화에 따라 백금의 전자구조가 변하며, 백금의 전자구조는 강하게 흡착된 CO의 산화와 밀접한 연관이 있다. 이번 연구에서는, 여러 가지 백금기반 합금 촉매를 제조하여, CO 흡착 전후의 백금 전자구조를 실시간으로 직접 분석함으로써 합금화에 의한 백금의 전자구조 변화 및 CO 흡착에 따른 백금 전자구조의 변화를 관측하였다. 특히 CO 흡착전후의 백금 전자구조 변화로부터 백금원자와 CO 분자간의 전자전이의 방향과 정도에 대한 상대적 비교가 가능하였는데, 이것은 합금 촉매의 CO 내독성 메카니즘의 규명에 중요한 정보가 된다. 또한 이번 실험에서는 대조적 비교를 위해 잘 알려진 산소 환원극용 합금 촉매에 대해서도 동일한 실험을 수행하였는데, 환원극용 합금 촉매들은 산화극용 합금 촉매에 비해 현저히 낮은 메탄올 산화 활성을 갖기 때문이다.

2. 실험방법

실험에 사용한 시료는 E-Tek에서 제조된 상용 촉매인 Pt/C(20wt%)와 PtRu/C(20 wt%), 직접 제조한 PtMo/C(20wt%), Pt₃Cr/C(10wt%), 그리고 Pt₃Ni/C(10wt%) 이다. 이중 Pt₃Cr/C와 Pt₃Ni/C 는 산소 환원극용 합금촉매로, 산소 환원 활성이 높은 것으로 알려진 촉매이다. PtMo/C는 콜로이드법으로 합성하였으며, Pt₃Cr/C 와 Pt₃Ni/C 는 impregnation 법으로 제조하였고, 적절한 조건에서 열처리하였다.¹¹⁾ 모든 촉매들은 XRD와 EPMA로 합금화를 확인하고 조성과 입자크기를 측정하는등 기초적 물성을 조사하였다.

X선 흡수분광 분석 실험은 포항 가속기 연구소의 빔라인 7C에서 수행하였다. Gas 흡착 실험을 위해 제작된 cell의 내부에 촉매 분말을 Kapton 윈도우 안쪽에 분산 점착하고, Ar,

CO, 그리고 H₂ gas를 각각 흘려주며 각 기체가 촉매 표면에 흡착된 상태에서 fluorescence 방식으로 X선 흡수분광 spectrum을 얻었다. 조사된 흡수단은 백금 L_{III}(E₀ = 11564 eV)와 L_{II} edge(E₀ = 13273 eV)로, 두 스펙트럼에서의 XANES 영역의 peak area를 비교 계산하여 백금 원자의 d band vacancy를 계산하였다.¹²⁾

3. 결과 및 고찰

실험에 사용된 산화극용 합금 촉매와 환원극용 합금 촉매는 그 용도가 다른만큼 촉매에 요구되는 물성이 다르다. 메탄을 산화극용 촉매는 높은 메탄을 산화 활성과 CO 내독성을 가질 것이 요구되는데 비해, 산소 환원극용 촉매는 산소 분자를 쉽게 흡착하여 이것을 쉽게 환원시킬 것이 요구된다. 높은 산소 환원 활성을 갖기 위한 촉매의 기하적 및 전자구조적 특성에 대해서는 본 연구실이 연구, 보고한 바 있는데, 백금 원자간 거리가 가까울수록, 또 백금 원자의 d band vacancy가 작을수록 산소 환원 활성이 높다는 것이다.¹³⁾ 그림 1은 여러 가지 합금 촉매에서 백금의 d band vacancy가 달라짐에 따라 산소 환원를 계산한 결과 활성과의 관계를 나타낸 것이다. 산화극용 촉매의 경우에도 백금의 전자구조

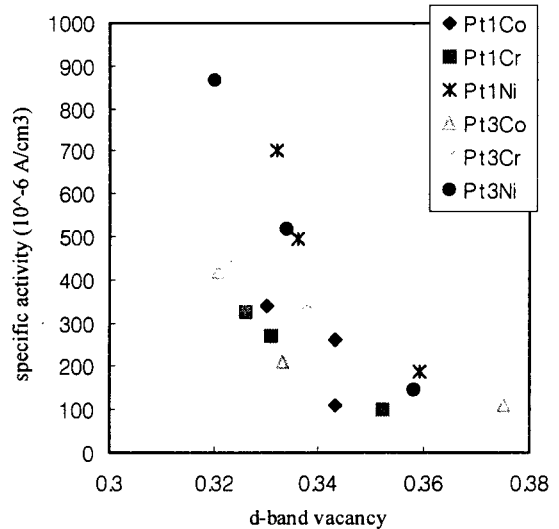


그림 1. 여러 가지 합금 촉매에서 백금의 d band vacancy와 산소 환원 활성과의 관계.

가 CO 내독성에 영향을 줄 것으로 생각되는데, 그 이유는 CO 분자가 강하게 흡착하는 이유가 백금원자와 CO 분자간에 일어나는 전자전이와 관련되기 때문이다. CO 분자와 백금 원자간의 전자전이는 크게 두 부분으로 나누어 생각할 수 있는데, 하나는 CO 5σ 분자궤도 함수에서 백금 5d orbital 로의 electron donation이며, 다른 하나는 백금 5d에서 CO 2π* 반결합성 분자궤도함수로의 back-donation 이다.¹⁴⁾ 이중 전이금속에서의 특히 강한 결합력과 관련된 것은 back-donation으로, 이 결과 Pt-C 결합세기는 증가하나 C-O 결합세기는 감소한다. 이번 실험에서는 Ar, CO, 그리고 H₂ 기체를 흡착시켜 그 결과를 비교하였는데, Ar은 공기중의 산소의 영향을 제거한 기준실험을 위해 사용되었으며, H₂는 백금에 잘 흡착하며 back-donation이 없으므로 CO의 경우와 비교하기 위해 사용되었다.

그림 2~4. 는 Pt/C 및 각 합금촉매들에 대한, 각 기체 흡착에 따른 Pt L_{III} edge XANES spectra 이다. 대표적으로 그림 2의 Pt/C의 경우를 보면, Ar을 흘려주었을 경우 즉 아무 기체도 흡착하지 않은 경우에 비해 CO가 흡착한 경우 whiteline peak의 크기가 작아지며, H₂ 기체 흡착시에 가장 작은 것을 볼 수 있는데, 이것은 CO 흡착에 따라 CO 분자에서 백금 원자로의 전자전이가 일어난 결과이며, 수소의 경우엔 back donation 이 없으므로 CO의

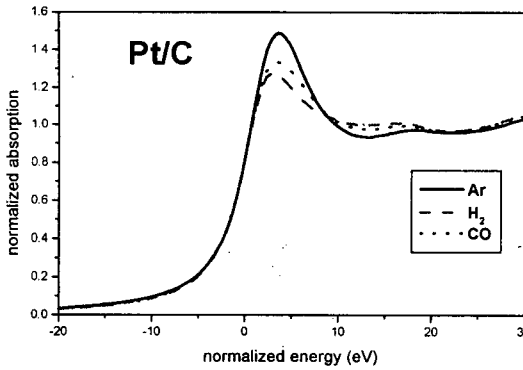


그림 2. Pt/C 에 대한 Ar, CO, H₂ 흡착시의 Pt L_{III} edge XANES spectra.

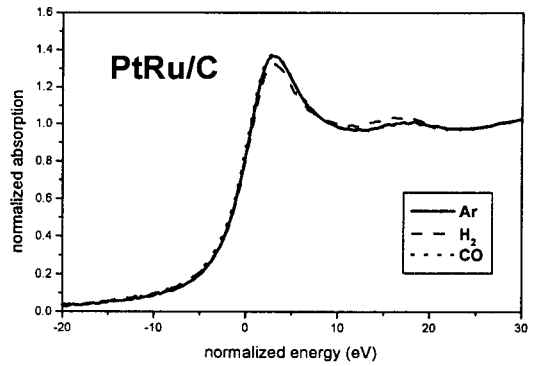


그림 3. PtRu/C 에 대한 Ar, CO, H₂ 흡착시의 Pt L_{III} edge XANES spectra.

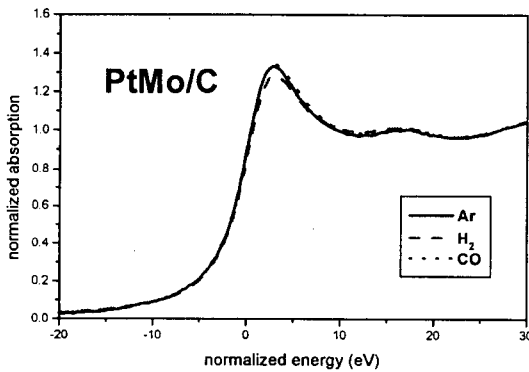


그림 4. PtMo/C 에 대한 Ar, CO, H₂ 흡착시의 Pt L_{III} edge XANES spectra.

경우보다 더 큰 전자전이(transfer)가 일어났음을 알 수 있다. Pt/C의 경우 백금의 d band vacancy 는 비교적 큰 값을 나타내었는데, d band vacancy 가 클수록 흡착된 기체분자로부터 백금 원자로의 전자전이(donation)가 크게 일어난다. 그림 3과 4는 산화극용 촉매인 PtRu/C와 PtMo/C 의 경우인데, Pt/C에 비해 d band vacancy가 작으며, CO 흡착에 의해 오히려 d band vacancy 가 증가하였는데, 이는 백금의 전자밀도가 높음에 따라 Pt/C의 경우에 비해 CO에서 Pt 로의 전자전이(donation)는 줄어들고 오히려 Pt에서 CO로의 전자전이(back donation)가 증가

했음을 보여주는 결과이다. 환원극용 촉매의 경우, 백금 d band vacancy 가 더욱 감소하여 CO와 H₂ 흡착에 의한 전자전이가 최소화되는 결과를 관측하였다. 표 1은 각 촉매에 대해 각 기체 흡착에 따른 d band vacancy를 계산한 결과이다. 표 1의 결과로부터, 합금화에 따라 백금 d band vacancy 가 감소함을 알 수 있으며, 메탄올 산화에 높은 활성을 보이는 촉매들은 공통적으로 백금에 비해 다소 감소된 d band vacancy를 가지며, 산소 환원에 높은 활성을 보이는 촉매들은 크게 그보다도 더 크게 감소된 d band vacancy를 가짐을 보였다. 산소 환원 활성은 백금의 d band vacancy 가 작을수록 높아진다는 것은 이미 앞에서 보인 결과이며, CO 흡착에 의한 전자전이가 매우 작다는 결과로부터, 산소환원용 촉매들은 CO 내독성이 높을 것으로 예측된다. 그러나 산소환원용 촉매들은 낮은 메탄올 산화활성을 갖는데, 이는 d band vacancy 가 너무 작기 때문인 것으로 여겨진다.

	Pt/C	PtRu/C	PtMo/C	Pt ₃ Cr/C	Pt ₃ Ni/C
Ar	0.343	0.322	0.321	0.309	0.310
CO	0.301	0.303	0.307	0.309	0.305
H ₂	0.316	0.323	0.321	0.310	0.306

표 1. 기체 흡착에 따른 합금촉매의 d band vacancy 변화

4. 결론

기체 흡착 실시간 X선 흡수분광 분석을 통해 합금촉매가 다른 전이금속과의 합금화의 결과로 순수한 백금과는 다른 백금 전자구조를 갖는다는 것을 보였다. 메탄올 산화 활성이 높은 합금촉매들과, 산소 환원 활성이 높은 합금촉매들은 각각 비슷한 백금 d band vacancy를 보였는데, 이것은 전자구조의 유사성을 의미하는 것으로, 전자구조가 촉매의 역할 및 성능에 주요한 변수중 하나라는 것을 증명하는 것이다. 달라진 백금의 전자구조는 기체 분자의 흡착에 의한 상호간 전자전이의 크기에도 영향을 주며, 이는 기체의 흡착 세기 및 흡착된 기체의 산화 또는 환원 반응의 용이성에도 관련이 있다. 높은 CO 내독성을 갖기 위해서는 백금 d band vacancy가 작은 합금촉매가 유리하다.

참고문헌

- 1) A. Hammett, *et al.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 94 (1990) 1014.
- 2) S. Swathirajan, Y. M. Mikhail, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 1321.
- 3) A. Hammett, B. J. Kennedy, Electrochim. Acta, 33 (1988) 1613.
- 4) J. B. Goodenough, A. Hammett, B. J. Kennedy, R. Manoharahn, S. A. Weeks, J. Electroanal. Chem., 240 (1988) 133.
- 5) A. S. Arico, *et al.*, J. Power Sources, 50 (1994) 295.
- 6) H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, E. J. Cairns., J. Phys. Chem., 97 (1993) 12020.
- 7) K. Wang, H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, P. N. Ross Jr., Electrochim. Acta, 41 (1996) 2587.
- 8) N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross Jr., X. Jiang, I. Villegas, M. J. Weaver, Electrochim. Acta, 40 (1995) 91.
- 9) B.N. Grgur, N. M. Markovic, and P. N. Ross, Jr, J. Phys. Chem., B, 102 (1998) 2494.
- 10) B. N. Grgur, N. M. Markovic, and P. N. Ross, J. Electrochem. Soc., 145 (1999) 1613.
- 11) T.J. Schmidt, M. Noeske, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, P. Britz, H. Bonnemann, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 925.
- 12) S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga and J. McBreen, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 4577.
- 13) M. Min, J. Cho, K. Cho and Hasuck Kim, Electrochim. Acta, 45 (2000) 4211.
- 14) A. B. Anderson, J. Phys. Chem., 66 (1982) 1652.