

Pt합금 촉매에서 메탄올 산화 반응에 미치는
제2금속의 영향

The Effects of 2nd Metals in Pt-based Electrocatalysts
on Methanol Oxidation

김영민, 박경원, 최종호, 박인수, 성영은
광주과학기술원 신소재공학과

Abstract

The electrooxidation of methanol was studied using Pt, PtRu(1:1), PtNi(1:1), PtRh(1:1) and PtOs(1:1) alloy nanoparticles for application as electrocatalysts. The effects of the second metals in the electrocatalytic activity was investigated using cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). There are the metallic and oxygen states in the PtRu and PtOs electrocatalysts. In the XPS of PtRu and PtOs alloy nanoparticles, the oxygen sources were dominant as the second metal's effects. Negative shifts of the binding energies of Pt for the PtNi, PtRh alloy nanoparticles were determined by XPS measurements, which can be explained by electronic effects.

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 2금속 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, 금속인 루테늄(Ru), 니켈(Ni), 로듐(Rh) 그리고 오스뮴(Os)의 표면 산화 상태 및 백금의 표면 전자 상태(Pt 4f)를 분석함으로써 메탄올 산화 반응에 대한 루테늄 및 제 2금속의 역할과 메카니즘을 이해할 수 있었다.

2. Experimental

PtCl₆, RuCl₃, NiCl₂, RhCl₃, 그리고 OsCl₃의 금속 염을 THF(Tetrahydrofuran-Aldrich)에 녹인 후 LiBH₄에 의한 환원법에 의해 침전시켰다. 생성물은 여러 번 washing 과정을 거친 후 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.

3. Results and Discussion

이들 촉매에 대한 우수성 및 안정성은 그림 1과 같이 메탄올 산화 전위(0.4V vs Ag/AgCl) 하에서의 chronoamperometry에 의해서 확인 할 수 있었다. PtRu, PtNi촉매는 Pt보다 상대적으로 우수한 안정성을 보였으며, PtOs, PtRh 촉매는 PtRu이나 PtNi만큼은 아니지만 Pt와 유사한 안정성을 보여주고 있다. 그림 2에서는 PtRu과 PtOs 촉매의 표면 산화 상태 및 제2금속의 전자 상태를 XPS를 이용하여 관찰하였다. 루테튬과 오스뮴은 금속(M⁰)상과 다양한 산화물 상태가 공존함을 확인하였다. Ru과 Os의 금속과 산화물 상태는 식 1과 같은 bifunctional 메카니즘을 만족시키기 위한 산소(OH) 제공원으로 작용할 것이다.

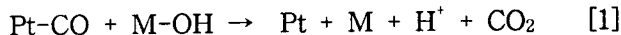


그림 3은 제2금속의 종류에 따라 백금의 4f 변화를 나타낸 것으로 이는 제2금속에 의한 백금의 전자 구조가 변화하였음을 보여주는 결과이다. 전기 음성도가 낮은 니켈(1.9 eV)이 백금(2.28 eV)에 전자를 제공하여 백금과 일산화탄소의 결합력을 약화시켜서 일산화탄소의 피독 현상(CO poisoning effect)을 감소시키게 된다. PtNi과 PtRh 촉매는 bifunctional 메카니즘보다는 전자 효과(electronic effect)에 의해 메탄올 산화 반응의 향상을 가져오는 것으로 해석된다. 따라서 binding energy의 negative shift가 발생했으며 이에 비해 PtRu과 PtOs 촉매에서는 binding energy의 negative shift가 크게 발생하지 않았다.

4. Conclusion

본 연구를 통하여 합성된 Pt를 base로 한 PtRu, PtNi, PtRh과 PtOs 촉매에서의 제2금속에 의한 bifunctional 메카니즘과 백금의 전자적 구조변화에 의한 electronic 효과를 XPS의 분석에 의해서 알아보았다. 또한 이들 촉매들을 전기화학적인 실험을 통하여 전기촉매로서의 활성과 가능성을 확인하였다.

5. References

- [1] P. N. Ross, In *Electrocatalysis*; J. Lipkowsi, 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)

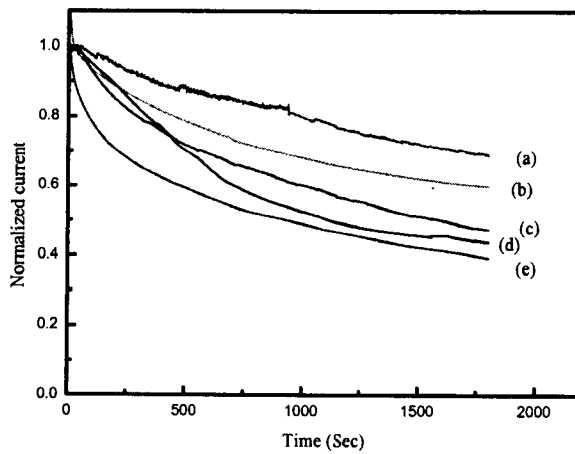


그림 1. 일정한 메탄을 산화 전위 하에서의 전류-시간 그래프
(a) PtRu(1:1), (b) PtNi(1:1), (c) Pt, (d) PtOs(1:1), (e) PtRh(1:1)

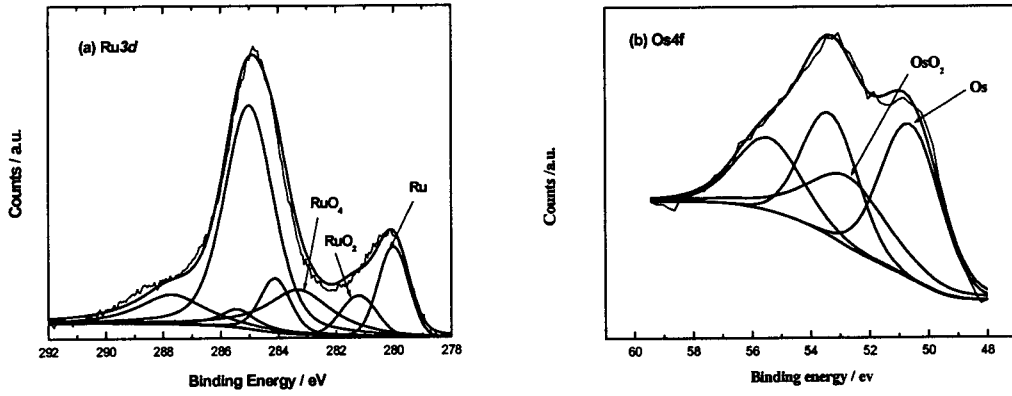


그림 2. XPS에 의한 (a)루테늄 (b)오스뮴 표면 산화 상태 분석

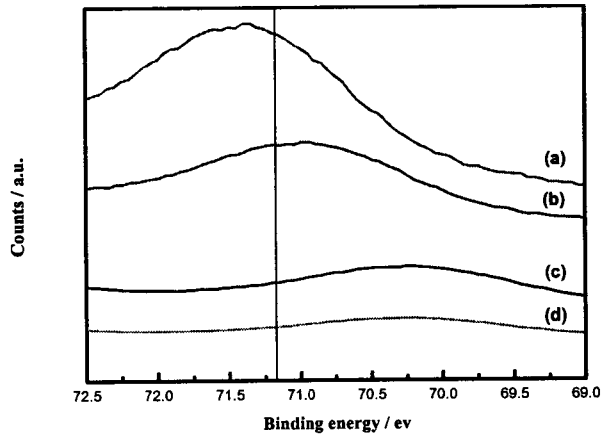


그림 3. (a)PtRu(1:1) (b)PtOs(1:1) (c)PtNi(1:1) (d) PtRh(1:1)의 Pt 4f 비교 (실선은 순수한 백금의 Pt 4f 피크를 나타낸다.)