

PtRuNi 촉매의 온도에 따른 메탄올 산화반응 활성 비교

Comparison of Methanol Oxidation Activity of PtRuNi for Direct Methanol Fuel Cells

최종호, 박경원, 박인수, 김영민, 성영은
광주과학기술원 신소재공학과

1. Introduction

직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)는 고에너지 밀도, 연료의 취급용이, 저온작동 등과 같은 여러 가지 장점으로 인해 휴대용 통신기기의 동력원으로 각광을 받고 있다. 그러기 위해 개선되어야 할 문제점 중의 하나가 고효율 메탄올 산화촉매의 개발이다. 백금은 저온에서 단일물질로서 메탄올 산화반응에 대한 활성이 가장 크다. 하지만 반응 중간물로 생성되는 일산화탄소에 의해 백금 표면은 피독되게 되는데 피독된 촉매 표면은 더 이상 메탄올 산화반응에 대한 활성점을 제공하지 못한다. 이런 백금의 피독현상을 최소화하기 위해 루테튬, 몰리브데튬, 텅스텐, 오스뮴과 같은 제 2금속과의 합금을 통한 촉매 개발에 많은 연구가 진행되었다. 그럼에도 불구하고 백금-루테튬의 합금 촉매가 이원계 촉매에서는 가장 높은 활성을 보이고 있다[1]. 보다 최근에는 제 3의 금속까지 합금한 삼원계 촉매에 대한 연구 또한 활발히 진행 중이다. 삼원계 촉매 개발의 일환으로 본 연구팀에서는 니켈이 포함된 이원계과 삼원계 촉매를 디자인하여 활성의 증대를 확인하였고 합금 촉매하에서 니켈의 화학적 효과와 전자적 효과에 대해 보고하였다[2]. 이와 더불어 본 연구에서는 백금-루테튬-니켈로 이루어진 삼원계 촉매의 메탄올 산화반응 활성평가를 여러 가지 온도에서 수행해 보았으며 백금-루테튬 이원계와 비교하여 나타내었다. 각기 다른 온도에서 수행한 순환전류전압법과 대시간전류법의 결과로부터, 메탄올 산화반응에 대한 turnover number와 활성화 에너지가 촉매 활성 비교를 위해 계산되었다.

2. Experimental

백금 합금 촉매는 동결건조법이 결합된 NaBH_4 를 이용한 전통적인 환원법에 의해 제조되었다. 삼원계 촉매 제조를 위해 H_2PtCl_6 , RuCl_3 , NiCl_2 의 금속 염을 5:4:1(atomic ratio)로 측정하여 Millipore water(18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)에 완전히 녹을때까지 교반하였다. 그후 농축된 NaBH_4 첨가로 인해 촉매가 환원되었다. 사용된 환원제의 양은 금속염의 전자가보다 1.5배를 첨가하였고 이는 금속염을 금속으로 환원시키기엔 충분한 양이다. 환원된 용액을 증류수로 여러번 세척한 후 어떠한 열처리 없이 동결건조법을 통해 건조되었다. 또한 활성비교를 위해 1:1의 조성을 갖는 백금-루테튬 합금 촉매도 동일한 방법으로 제조하였다. 전기화학적 특성 평가는 삼극셀을 사용하여 이루어졌다. 기준전극(RE)은 Ag/AgCl , 상대전극(CE)은 Pt, 작업전극(WE)은 전기촉매 물질이 입혀진 탄소전극을 사용하였다. Ag/AgCl (sat. KCl) reference값은 수소기준(RHE) 전위값으로 환산하였다. 모든 전기화학 실험은 순수 질소 기체로 용액

중의 산소를 잘 제거한 후 Eco Chemie의 Autolab을 이용하여 측정하였다. 순환전류전압법은 각기 다른 온도(15, 25, 40, 60 °C)에서 수행되었고, 대시간전류법 역시 각기 다른 온도에서 가해지는 일정 전압을 바꿔가며 수행되었다. 온도 조절은 전기화학셀을 항온조(Fisher Scientific Isotemp)에 담겨서 가능하게 하였다. 또한 이들 촉매를 연료극 전극재료로 한 MEA를 직접 제작하여 단위전지 실험을 수행하였다. 이 때 연료 극에는 2M 메탄올을, 공기 극에는 dry O₂를 각각 일정한 유량으로 흘려주었고, DC loader를 이용하여 단위전지의 분극곡선을 얻었다.

3. Results and Discussion

백금-루테늄(1:1) 합금촉매와 백금-루테늄-니켈(5:4:1) 합금 촉매를 이용하여 황산과 메탄올 용액 하에서 순환전류전압법을 통해 온도를 변화시키며 촉매적 활성을 비교해 보았다. 가장 큰 특징중의 하나는 온도가 증가함에 따라 메탄올 부재시 ·OH 흡착으로 인한 산화전류가 증가한다는 것이다. 이로 인해 메탄올 존재 하에서는 온도에 따른 메탄올 산화전류가 크게 향상되고 on-set potential이 작아짐을 확인할 수 있었다. 이는 고온에서는 OH 흡착이 용이함으로 인해 메탄올의 산화반응을 촉진하였기 때문이다 판단된다. 그림 1은 백금-루테늄-니켈(5:4:1) 삼원촉매의 대시간전류법 결과이다. 사용된 전해질은 0.5 M H₂SO₄와 2 M CH₃OH 용액이며, 가해진 전압은 0.4 V(vs. NHE)이다. 온도에 따라 발생하는 초기 전류밀도에도 차이가 있으며 30분 후 도달하는 평형 전류밀도 값에도 뚜렷한 차이가 있었다. 이 값은 백금-루테늄 값보다도 큰 값으로 온도에 따라 그리고 촉매에 따라 메탄올 산화반응에 대한 활성이 달라짐을 확인할 수 있었다. 메탄올 산화 반응에 대한 활성과 온도의존성을 비교하기 위해 대시간전류법 결과로부터 turnover number와 활성화 에너지가 계산되었다. 표 1은 각 조건에 대한 촉매의 turnover number 값을 나타내는 것으로 백금-루테늄 이원합금보다는 백금-루테늄-니켈 삼원 합금이 더 큰 값을 가지고 동일한 촉매의 경우 가해지는 전압이 클수록 큰 값을 나타내었다. 이는 단위시간당 단위면적당 전환되는 메탄올 분자의 수를 나타내는 값으로 값의 크기가 메탄올 전환 속도를 나타낸다고 볼 수 있다. 하지만 대부분의 불균일상 촉매의 turnover number와 비교했을 때 합금촉매를 통한 메탄올 산화반응 속도는 아직 매우 느림을 확인할 수 있다. 그림 2는 평형전류밀도를 이용해 나타낸 Tafel plot인데 이 plot의 기울기를 이용해 메탄올 산화 반응의 활성화 에너지를 비교해 보면, 대시간전류법시 가해지는 전압에 따라 차이가 남을 확인할 수 있었고 백금-루테늄-니켈(5:4:1)의 경우 백금-루테늄(1:1)보다 상대적으로 작은 8-26 kJ/mol 정도의 값을 가짐을 확인할 수 있었다. 이러한 활성화 에너지는 메탄올에서 이산화탄소로 전환되는 전 과정을 하나의 반응으로 가정했을 때 구해진 값으로 각각의 반응경로를 조절하며 구해진다면 각 단계에 필요한 적절한 요소 분석으로 더 나은 촉매를 디자인 할 수 있을 것이다.

4. Conclusions

백금-루테튬-니켈로 이루어진 삼원촉매를 디자인하여 백금-루테튬 이원촉매와 비교하여 메탄올 산화반응에 대한 활성을 평가해 보았다. 이원촉매에 비해 삼원 촉매는 낮은 on-set potential을 가지고 발생하는 산화전류밀도는 더 큰 값을 나타내었다. 반응속도를 나타내는 turnover number 값은 더 큰 값을 나타내었고 더 작은 활성화 에너지를 가짐을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 DMFC 단위전지 결과와도 일치했는데, 백금-루테튬 이원촉매에 니켈이 소량 첨가됨으로 메탄올 산화반응의 활성이 증대됨을 확인하였다.

5. References

- [1] P. N. Ross, In *Electrocatalysis*; J. Lipkowski, P. N. Ross, Eds. Wiley-VCH: New York, Chapter 2 (1998).
- [2] K.-W. Park, J. -H. Choi, B.-K. Kwon, S.-A. Lee, and Y.-E. Sung, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1869 (2002)

표 1. 메탄을 산화반응에 대한 turnover number

catalyst	0.4 V	0.5 V	0.6 V
PtNi(1:1)	3.04×10^{-3}	1.07×10^{-2}	3.09×10^{-2}
PtRu(1:1)	3.34×10^{-3}	1.98×10^{-2}	4.20×10^{-2}
PtRuNi(5:4:1)	5.31×10^{-3}	3.38×10^{-2}	7.89×10^{-2}

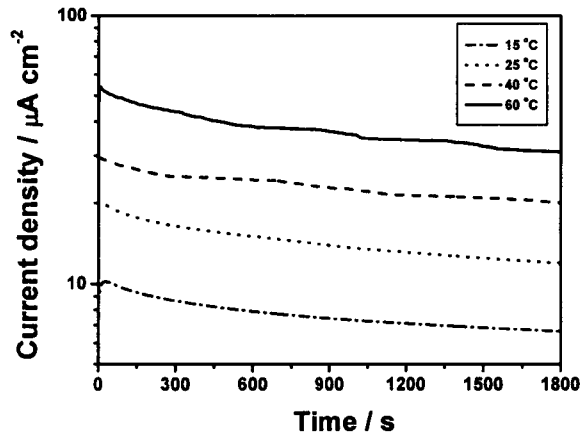


그림 1. 백금-루테튬-니켈 합금촉매의 대시간전류법(0.4 V vs. NHE)

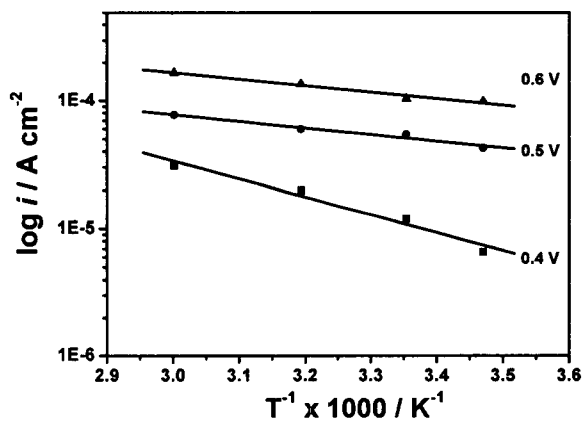


그림 2. 대시간전류법으로부터 구해진 Tafel plot