

X선 흡수분광분석을 이용한 Pt-Ru 합금촉매의 CO 내독성 연구 Research on CO tolerance of Pt-Ru Alloy Electrocatalyst by X-ray Absorption Spectroscopy.

박상욱, 이재승, 한국일, 김정진, 김하석
서울대학교 화학부

1. 서론

Pt-Ru 합금촉매는 일산화탄소 내독성이 높아, 개질된 연료를 사용하는 고분자전해질연료 전지(PEMFC)형 연료전지의 산화극용 촉매로 널리 사용될 뿐 아니라, 직접메탄올연료전지에서도 연료인 메탄올 산화 과정중 생성되는 일산화탄소에 의해 발생하는 촉매 독작용을 극복하기 위해 필수적으로 이용된다. Pt-Ru 합금이 높은 CO 내독성을 갖는 이유에 대해 여러 연구자들의 보고가 있었으며, 지금까지 알려진 이론중 가장 널리 지지받고 있는 것은 Ru에 쉽게 흡착하는 수산화기가 CO의 산화적 탈착을 돕는다는 bifunctional 메커니즘이다. 그러나 표면 Ru의 산화상태에 대한 연구결과등이 알려지면서 bifunctional 메커니즘의 보완이 필요하게 되었고, 합금화에 의한 백금의 전자구조 변화의 효과에 대한 연구가 진행중이다. 방사광 X선 흡수분광 분석은 촉매내 원자의 산화상태와 국부구조를 직접 관측할 수 있어 유용한 연구 도구가 될 수 있다.

2. 실험방법

본 연구에서는 XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)를 이용해 촉매 표면의 백금과 루테튬의 전자구조와 산화상태에 대한 정보를 얻었으며, EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)를 이용 백금 원자 주변의 국부구조를 규명하였다. 특히, 액체질소 온도에서 일산화탄소 기체를 촉매 표면에 강제 흡착 시킨 뒤 열을 가해 탈착시켜 일산화탄소 흡/탈착에 의한 전자구조 변화를 관측하였고, 백금원자-일산화탄소간 흡착 결합 길이를 구했다.

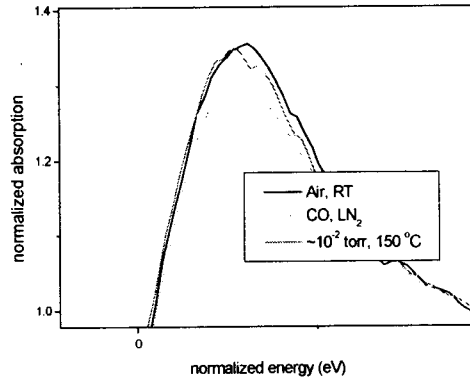
실험에 사용한 시료는 E-Tek에서 제조된 상용 촉매인 Pt/C(20wt%)와 PtRu/C(20 wt%)이다. 모든 촉매들은 XRD와 EPMA로 합금화를 확인하고 조성과 입자크기를 측정하는등 기초적 물성을 조사하였다.

방사광을 이용한 실험은 포항가속기연구소의 빔라인 7C에서 이루어졌으며, 조사된 흡수단은 백금 L_{III} , L_{II} edge와 루테튬 K edge 이다.

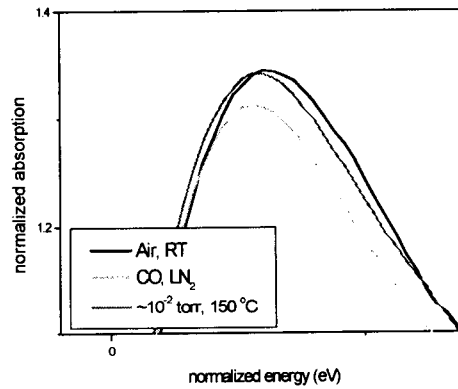
3. 결과 및 고찰

그림 1.은 Pt/C 촉매와 PtRu/C 촉매에 대한 XANES결과이다. CO 흡착 전과 후의 peak height의 변화를 볼 수 있는데, 이는 CO 흡착에 의해 CO 5σ 분자궤도함수로부터 부분적으로 비어있는 Pt d band로 전자전이가 일어남에 따라 d band vacancy가 감소한 것을 보여주는 것이다. 이어 진공펌프를 통해 감압하며 150 °C로 가열하여 강제로 CO를 열적 탈

측시킨 결과, XANES peak가 CO 흡착 역적으로 환원된 것을 관측할 수 있었던 CO 흡탈착이 백금 전자구조에 미치는 영향을 관측한 결과로, CO의 과 쉬운 탈착이 CO 내독성에 필수적 때, 합금화에 의해 변화한 백금 전자 CO 내독성에 미치는 영향을 규명할 한다. 표 1.은 Pt/C와 PtRu/C 촉매에서 착 전후의 d band vacancy를 계산한 결과에 따르면, PtRu/C는 합금화의 효 부터 약간 낮은 d band vacancy를 보 으며, CO 흡착에 의한 d band vacancy 가 Pt/C에 비해 상대적으로 작았다. CO 로부터 Pt 로의 전자전이 가 상대적 는 것을 의미하는 것으로, 더 약한 흡 가짐으로써 높은 CO 내독성을 보인다 지지하는 결과이다. 또한, CO 흡착 후 vacancy 가 유사한 값을 갖는다는 것 착에 의해 백금의 전자밀도가 일정부 채워진다는 것을 의미하므로, 합금화를 d band vacancy를 갖는 합금을 제조하 CO 내독성을 가질 것으로 예상할 수 그림 3.은 PtRu/C 촉매에 대한 EXAFS 이다. EXAFS 분석을 통해 백금 원자 부 구조를 밝힐 수 있다. EXAFS 결과 백금이 enrichment되어 있고 백금 원자 다소 감소한 것을 보여주고 있으며, 과는 무리 없이 이루어졌음을 알 수



(a)



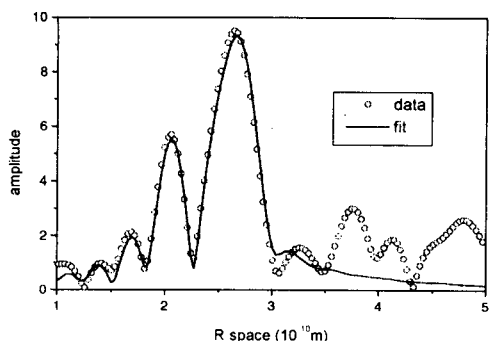
(b)

그림 1. (a) Pt/C (60wt%, E-TEK), (b) PtRu/C (60wt%, E-TEK) 에 대한 CO 흡탈착 XANES fitting spectra.

전으로 가 다. 이것 치는 영향 약한 흡착 이라고 볼 구 조 가 수 있도록 CO 흡탈 결과이다. 과로 처음 이고 있었 감소 크기 이 것 은 으로 작다 착 세기를 는 것을 의 d band 은, CO흡 분까지만 통해 낮은 면 높은 있다. 분석 결과 주변 의 국 는 표면에 간 거리는 fitting 결 있다.

	Pt/C	Pt/C
Air, RT	0.305	0.300
CO, LN ₂	0.296	0.296
Vacuum, 150 °C	0.310	0.302

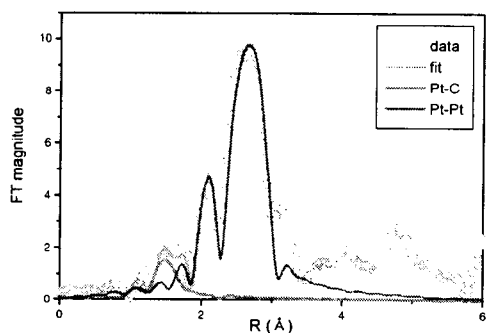
표 1. Pt/C와 PtRu/C에서 CO 흡탈착 전후의 d band vacancy 변화.



	Pt-Pt	Pt-Ru
neighbor distance (Å)	2.7562	2.7110
coordination number	6.7	0.8

표 2. PtRu/C 국부구조.

그림 2. PtRu/C에 대한 R-space EXAFS fitting 결과. 사광 X선 흡수분광 스펙트럼으로부터 EXAFS fitting을 수행한 결과이다. 이것으로부터 흡착한 CO 분자까지의 Pt-CO 흡착 결합 길이를 1.87 Å으로 구할 수 있었는데, 이는 컴퓨터 시뮬레이션을 통해 보고된 다른 연구자의 결과와 거의 일치하는 것이다. CO 흡착 길이가 짧을 수록 강한 결합을 이루는 것으로, CO 내독성 예측과 비교에 있어서 직접적인 결과라고 할 수 있다.



C.N.(CO)	0.435
C.N.(Pt)	7.7
Pt-C distance	1.87 Å
Pt-Pt distance	2.77 Å

그림 3. CO가 흡착된 Pt/C에 대한 R-space EXAFS fitting 결과

표 3. PtRu/C 국부구조.

4. 결론

방사광 흡수분광분석을 통해 CO 내독성 메커니즘 규명에 대한 직접적 정보를 얻었다. 이는 합금화의 효과로 인한 백금 전자구조 변화가 촉매 활성화에 영향을 미칠 수 있다는 것을 보여주었다. 또한, EXAFS 분석을 통해 촉매의 국부구조를 관측하고, CO 흡착 결합 길이를 구할 수 있었다.

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.