

## 메탄올 전기 산화반응을 위한 Pt-Ru 촉매 활성에 관한 나피온 영향의 평가

### Evaluation of the Nafion effect on the activity of Pt-Ru electrocatalysts for the electro-oxidation of methanol

안상원, 주영환, 설용건\*, 한학수  
연세대학교 화학공학과

#### 서론

연료전지는 다양한 연료(천연가스, 석탄가스, 석유 및 알코올)를 사용할 수 있으므로, 연료 수요 및 공급의 선택폭이 넓은 뿐 만 아니라 다양한 규모로 제작이 가능하고, 소음 및 공해 배출이 매우 적은 이점을 갖는 새로운 형태의 발전 방식이다.[1] 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell)는 연료로서 메탄올을 사용하기 때문에 기존의 수소나 다른 연료를 사용하는 연료 전지에 비해 가격이 저렴하고 취급이 용이하며, 개질기를 장착할 필요가 없고, 연료의 저장이 간편하기 때문에 전기 자동차의 전원용 및 최근 급속도로 발달하고 있는 휴대용장치의 에너지원으로의 응용으로 많은 연구가 진행되고 있다.[2,3] 또한 메탄올 연료전지는 높은 에너지 밀도를 가지며, 전해질이 산성이나 알칼리성을 띠지 않기 때문에 장치가 부식될 염려가 적으며, 완전 연소 시 CO<sub>2</sub> 와 H<sub>2</sub>O만이 생성되므로 청정 에너지로서의 이용가치가 높다고 할 수 있다[3]. 그러나 DMFC는 수소를 연료로 쓸 때보다는 전지 수명과 에너지 밀도가 낮은 문제뿐만 아니라, 음극 촉매의 활성이 낮아 많은 양의 귀금속 촉매가 요구 되고, 도중 생성되는 일산화탄소에 의한 촉매의 피독 문제 등 해결하여야 할 점이 산적해 있어 여러 연료전지 중에서도 촉매 개발이 가장 시급한 분야라고 할 수 있다.

본 연구에서는 메탄올 전기 산화반응을 위해 Pt-Ru 촉매에 나피온의 양을 다르게 첨가하여 그에 관한 촉매의 활성을 평가 하였다. 실험방법은 최근 여러 연구 분야에서 각광받는 조합화학방법(Combinatorial Chemistry Method)을 이용하여 Pt-Ru와 Pt-Ru-Nafion의 3성분계에서 다양한 조성의 고속 메탄올 활성 screening test를 통해 최적 조성을 확인 하였다. 확인된 최적 조성범위에서 CV를 이용한 CO stripping 와 Impedance spectroscopy 실험을 통하여 전기 화학 특성을 분석 하였다.

## 실험방법

메탄을 전기 산화반응 활성도를 위한 활성 촉매를 찾는 Combinational Screening method 실험 계획은 Fig. 1. 에서 나타냈다. 전극 array는 준비된 혼합용액을 사용하여 발수 처리된 Carbon Paper 위에 두개의 메탈 salt와 나피온 ionomer(5wt% nafion solution, Aldrich)를 분산하여 0.5M 수용액으로 spot을 찍었다. 완성된 array는 0.5M NaBH<sub>4</sub> 용액으로 환원 하고 나서 증류수로 씻었다. Fig. 2. 는 메탄을 전기 산화반응을 위한 Pt-Ru 촉매와, Pt-Ru-Nafion 3 성분계 촉매의 combinatorial 전극 array map를 보여준다. combinatorial method에 의해 CO가 흡착된 array는 메탄을 산화 전위의 측정을 위해 우리는 5시간 동안 CO가 제거된 전해질 용액에 array를 담금으로써 array의 spot에 CO gas를 흡착했다. 전해질 용액은 100 $\mu$ M quinine(proton indicator) 와 6M 메탄올(reactant)로 구성되며 희석된 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 첨가해 pH=7로 맞춘다. potential step 실험들은 IBM pc에 의해 potentiostat/galvanostat를 사용하여 수행했다. 각각의 spot은 working 전극으로 사용하며, Cyclic voltammetry 실험은 1mv/s의 속도로 -0.2V에서 0.8V 사이에서 측정했다. 가장 활성이 좋은 spot은 자체 제작된 254nm 파장의 UV lamp를 working 전극에 비춰줌으로써 가장 밝은 spot을 찾을 수 있다.[4]

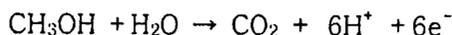
Pt-Ru 촉매에 나피온의 loading을 평가하기 위해서 우리는 table 1. 에서와 같이 서로 다른 조성의 anode극을 준비했다. Fig 2.에서 우리는 각각의 Anode-1, Anode-2, Anode-3, Anode-4의 구성은 A1, A2, A3, A4로 각각 array에 위치를 나타내고 나피온 ionomer의 구성비는 0~60%로 변환하였다. DMFC는 110 $^{\circ}$ C로 운전하며 1cm<sup>2</sup>의 MEA를 사용하였다. Anode 연료 공급은 2M 메탄올 용액을 1.8ml/min으로 공급하였으며 Cathode의 산소는 2atm 에서 분당 300ml로 공급하였다. 임피던스 측정을 위해서 전류는 작은 유동 신호로 전위 진폭이 15mv가 넘지 않게 조절하였다. 임피던스 spectra는 40KHz 와 3mHz[5] 사이에서 진동수를 얻을 수 있다. Cyclic voltammetry 실험은 25 $^{\circ}$ C에서 세 개의 전극 cell이 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5M CH<sub>3</sub>OH의 산소가 자유롭게 움직이는 전해질 용액에서 실행하였다. 준비된 anode극은 pt ring을 Teflon 용기에 담아서 전류 집전기처럼 고정하고 pt mesh는 counter 전극으로 사용하였고 An Ag/AgCl reference 전극은 working 전극에 가까이 놓여지도록 구성하여 연결하였다.

## 결과 및 고찰

25℃에서 메탄올 전기 산화반응을 위한 Pt-Ru 촉매와 Pt-Ru-Nafion 3성분계 촉매의 구성에서의 높고 낮은 overpotential과 높은 활성지역의 발광은 Fig. 3. 에서 볼 수 있고 촉매의 활성 조성은 table. 1. 에서 볼 수 있다.

Pt(54.5%)Ru(45.5%)일때 가장 활성이 좋고 의 활성 전위는 나피온이 없이 0.2V에서 발광하기 시작한다. Pt-Ru 촉매에 나피온 ionomer가 추가되면 나피온 ionomer가 없을 때 보다 더 낮은 80mV에서 발광한다. 그러나 Pt와 Ru의 가장 좋은 활성은 변하지 않는다. 결과적으로 메탄올 전기 산화반응의 가장활성이 좋은 조성은 Pt:Ru=1:1(질량비)이고 Pt/Ru:Nafion=63.6 : 36.4(wt%)이다.[6] Fig. 4.는 combinatorial electrochemistry에 의한 Pt-Ru 촉매의 메탄올 전기 산화반응 활성에서 나피온의 영향을 나타낸다. 120℃ 이하에서 초기 메탄올 전기 산화반응의 전위는 변하지 않지만 120℃가 넘으면 급격히 감소한다. 왜냐하면 120℃가 넘으면 나피온의 양자 conducting의 능력이 감소하는 것으로 잘 알려져 있기 때문이다. 이러한 결과로부터 Pt-Ru-Nafion 촉매의 메탄올 산화반응의 공동 효과를 알 수 있다.

전기 화학 물질과 나피온을 비교하여 우리는 DMFC의 anode극을 촉매 sulrry 위의 나피온 ionomer의 양을 다르게 하여 Anode-1은 0%, Anode-2는 9%, Anode-3는 34%, Anode-4는 60%의 나피온 ionomer를 포함한다. Fig. 5.는 25℃에서 0.5M 메탄올+0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전해질 용액의 anode극 cyclic voltammetry를 나타냈고 Fig. 6.은 forward sweep을 나타냈다. 메탄올산화는 Anode-1은 179mV에서 Anode-3은 136mV에서 시작했다. forward sweep전류의 증가는 메탄올 산화 때문이다. 전류의 최고점 이후에, 전극 표면의 활성 위치의 감소는 OH기의 흡착 산화 형태 때문에 산화 전류의 감소를 관찰 할 수 있다.[7] Anode-3의 메탄올 초기 산화 전위는 Anode-1과 비교하여 43mV이상 변화하며 1.6V에서 Anode-3의 메탄올 산화 전류는 Anode-1보다 훨씬 크다. 이러한 결과는 나피온 ionomer가 메탄올 전기 산화 반응의 활동에 영향을 미침을 알 수 있다. Fig. 7.은 DMFC anode극의 임피던스 신호를 나타내며 반원의 크기는 메탄올 전기 산화반응의 활동은 저항과 관계가 있다고 알려져 있다. 반원의 크기는 Anode-1에서 11.17Ωcm<sup>2</sup>, anode-3에서는 8.61Ωcm<sup>2</sup>으로 나타난다. 메탄올 전기 산화 반응은 다음과 같이 나타난다.



나피온의 첨가는 금속 site 주변에 양자 site를 공급하는 것이고 이 결합은 금속 site에 양자를 공급함으로써 CO 산화를 촉진시킨다. 그것은 Pt-Ru 촉매의 메탄올 전기 산화반응 활성도를 방해하므로 CO제거 비율의 증가는 중요하다. Pt-Ru 촉매에서 CO제거는 나피온ionomer의 효과의 확인으로 Pt-Ru 촉매는 다른 나피온 ionomer(0, 9, 36.4, 60%)의 구성으로 CO gas를 줄인다. 그리고 우

리는 combinatorial scanning test를 사용하여 메탄올을 함유한 전해질 용액에서 Pt-Ru-Nafion anode극의 CO 피독의 초기 메탄올 산화 전위를 관찰한다. Fig. 8.은 나피온 ionomer의 함량이 0~60%로 변할 때 초기 메탄올 전기 산화 반응의 전위 변화를 보여준다. 나피온 ionomer가 36.4% 함유될 때, Pt-Ru 촉매의 CO gas 피독의 초기 메탄올 산화 반응 전위는 CO가 없는 Pt-Ru 촉매보다 약 130mV 높다. Pt-Ru 촉매에 나피온 ionomer를 34.6% loading 할때 그 초기 메탄올 전기 산화반응의 전위는 약 90mV 감소한다. 이러한 결과로 우리는 CO 탈착 비율이 Pt-Ru 촉매위의 나피온 ionomer의 loading 양에 의해 증가함을 알 수 있다. Fig. 9.은 110℃에서 anode극의 나피온 ionomer의 다른 loading에 따른 성능을 볼 수 있다. MEA 샘플들이 0.4V일때 전류 밀도는 table 2.에 나타나며 전극에 나피온 ionomer가 loaded 될 때, 그 성능은 158mA/cm<sup>2</sup>에서 218mA/cm<sup>2</sup>으로 증가한다. 그러나 나피온 함량이 60%가 넘으면 성능은 감소한다. 이런 결과는 single cell 성능 증가에 따른 나피온 ionomer의 최적 조성을 나타낸다.

## 결론

나피온과 더불어 Pt-Ru의 초기 메탄올 산화작용의 전위는 1.6V에서 줄어들었다. 이러한 것들은 나피온 활성금속인 Pt-Ru촉매위에 메탄올 전기산화작용의 시너지 효과가 관찰된다는 것을 제안한다. 게다가 나피온은 메탄올 산화작용에서 Pt-Ru 촉매의 CO 흡착에 영향을 준다. Pt-Ru-Nafion의 3성분 촉매안에 메탄올 전기산화작용의 활성과 CO제거를 향상시키기 위한 Nafion ionomer의 최적 조성은 약 30~40%이다.

## 참고 문헌

- [1] S. Wasmus, A. Kver, J. Electroanal. Chem., 461 (1999) 14.
- [2] M. B밍델, W. Predel, J. Power Sources, 83(1999) 15.
- [3] B.D. McNicol, D.A.J. Rand, K.R. Williams, J. Power Sources, 83 (1999) 15.
- [4] W.C. Choi, J.D. Kim, S.I. Woo, Catal. Today, 74 (2002) 235
- [5] J.T. Miller, P.M. Urban, J. Power Sources, 75 (1998) 139
- [6] E.Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L Giorgi, Electrochimica Acta, 46 (2001) 799
- [7] T. Page, R. Johnson, J. Hormes, S. Noding, B. Rambabu, J. Electroanal. Chem., 465 (2000) 34

감사

본 연구는 과학기술부 지원으로 수행하는 국가지정연구사업의 일환으로 수행되었습니다.

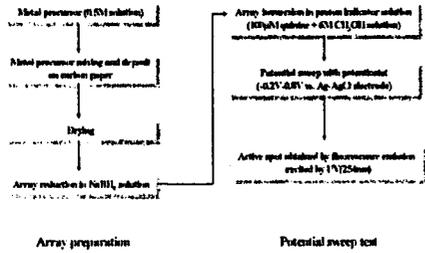


Fig. 1. Experimental scheme of the combinatorial scanning for the methanol electro-oxidation catalyst

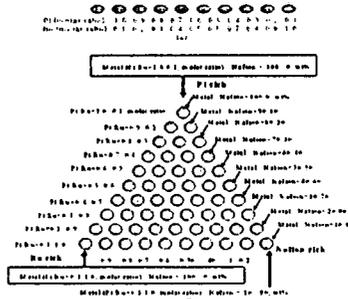


Fig. 2 Combinatorial array for methanol electro-oxidation (a) Pt-Ru alloy catalyst (b) Pt-Ru-Nafion ternary catalyst \* inside of dotted area denotes the active compositions for methanol electro-oxidation

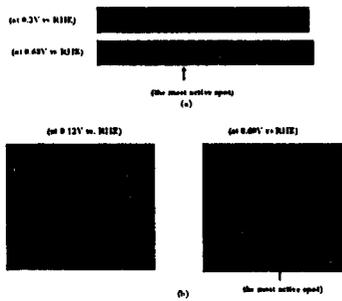


Fig. 3 Combinatorial array and screening results for fluorescence imaging. Active compositions for methanol electro-oxidation are shown as bright spots

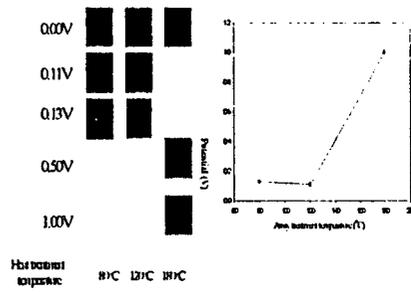


Fig. 4 Initial methanol oxidation potential of best found Pt-Ru-Nafion ternary catalyst (Pt, under 2000) : Nafion = 6 : 34, wt%

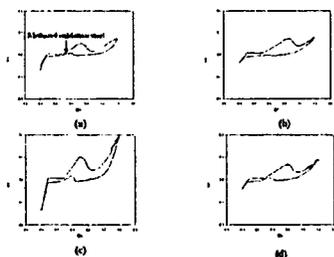


Fig. 5 The cyclic voltammograms of the prepared PtRu in 0.5M methanol+0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution PtRu(1:1, under 2000) : Nafion = (a) 100:0, (b) 91:9, (c) 66:34, (d) 40:60, wt %

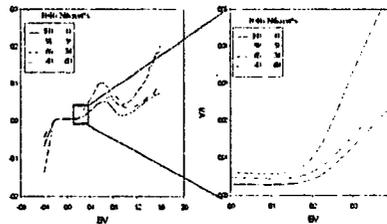


Fig. 6 The forward sweep of the cyclic voltammograms of the prepared PtRu in 0.5M methanol+0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

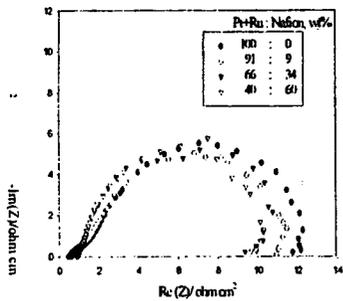


Fig. 7. Nyquist plot of the DMFC anode impedance spectrum with prepared anode

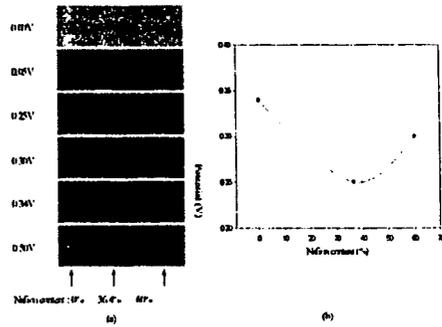


Fig. 8. Initial methanol oxidation potential of CO-poisoned Pt-Ru-Nafion spot at 29°C  
(a) Combustion calorimetry test result (b) Initial methanol oxidation potential

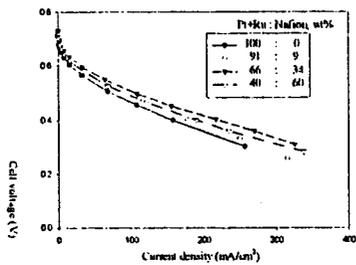


Fig. 9. Comparison of the single cell performance at the temperature of 110°C using the prepared anode  
Fuel : 2M methanol solution, 1.8ml/min; O<sub>2</sub> : 300ml/min, 2atm

Table 1. The composition of Pt/Ru/Nafion in the prepared anodes (wt%)

	Metal [Pt:Ru (Pt : Ru = 1:1, molar ratio)]	Nafion
Anode-1	100 %	0 %
Anode-2	91 %	9 %
Anode-3	66 %	34 %
Anode-4	40 %	60 %

Table 2. The value of each electrochemical parameters

Electrochemical parameters	Anode-1	Anode-2	Anode-3	Anode-4
Initial methanol oxidation potential (mV)	179	164	136	154
Methanol oxidation current at 1.6V (mA)	73	78	201	90
Current density at 0.4V (mA/cm <sup>2</sup> )	158	178	218	191