

개미산 산화 반응을 위한 탄소 담지 표면 합금의 전기촉매 활성

박 인수¹⁾, 최 종호²⁾, 이 국승, 전 태열, 성 영은³⁾

Electrocatalytic activity of Carbon-supported near-surface alloys (NSAs) for Formic acid oxidation

In-Su Park, Jong-Ho Choi, Kug-Seung Lee, Tae-Yeol Jeon, Yung-Eun Sung

Key words : DLFCs(직접개미산연료전지), NSAs(표면 합금), Particle-alloys (입자 합금)

Abstract :Formic acid recently attracted attention as an alternative fuel for direct liquid fuel cells(DLFCs) due to its high theoretical open circuit voltage (1.45 V). In this paper, a novel chemical strategy is described for the preparation and characterization of carbon-supported and surface-alloys, which were prepared by using a successive reduction process. After preparing Au colloid nanoparticles, the deposition of Au colloid nanoparticles occurred spontaneously in the carbon black-dispersed aqueous solution. Then nano-scaled Pt layer were formed on the surface of carbon-supported Au nanoparticles. The Au-Pt[x] showed the higher electrocatalytic activity than those of the particle-alloys and commercial one (Johnson-Matthey) for the reaction of formic acid oxidation when the mass-specific currents were compared. The increased electrocatalytic activity might be attributed to the effective surface structure of surface-alloys, which have a high utilization of active materials for the surface reaction of electrode.

1. 개미산 연료전지 및 표면 합금

개미산의 전기화학적 산화 반응은 Pt 촉매에서 수소 전위 대비 -0.25 V에서 일어나므로 개미산 연료전지는 높은 이론적인 open circuit voltage를 가지며 강한 산성 전해질로서 촉매층에서 수소 이온 전달을 용이하게 하기 때문에 대체 연료로서

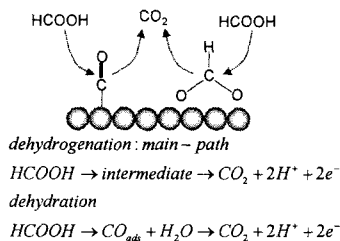


Fig. 1 개미산 산화반응의 메카니즘

주목을 받고 있다. Pt에 의한 개미산의 산화 반응에 대한 메카니즘은 두 가지 경로를 따르는데 완

전한 개미산의 산화 반응에 대한 우선되는 경로는 dehydrogenation path이다.¹⁾ 그리고 dehydrogenation path에서 발생하는 중간체는 주로 formate (HCOO)인 것으로 보고되고 있다.²⁾ 따라서 개미산 산화 반응에 대하여 촉매적 활성을 증가시키기 위해서는 CO에서 CO₂로 전환되는 과정보다는 중간체 형성 과정이 개선되어야한다. 문헌에 따르면 Pt원자가 Au원자와 합금 구조를 이룰 경우 개미산 산화 반응에 대해서 활성이 크게 증가되는 것으로 보고되고 있다.

- 1) 서울대학교 화학실공학부
E-mail : ispark74@snu.ac.kr
Tel : (02)880-9123 Fax : (02)880-9123
- 2) 광주과학기술원 신소재공학부
E-mail : jongho.choi@gmail.com
Tel : (062)970-2348 Fax : (062)970-2304
- 3) 서울대학교 화학실공학부
E-mail : ysung@snu.ac.kr
Tel : (02)880-1889 Fax : (02)880-912

본 논문에서는 Figure 2과 같은 전극 반응에 대한 활성 물질(Pt)이 나노 입자(Au) 표면에만 위치하도록 하여 입자의 내부와 표면의 조성이 다르고 전극 반응에 대한 활성은 유지되면서 상대적으로 활성 물질의 양이 감소되는 구조를 갖는 표면 합금(Near-surface alloys, NSAs)의 제조 방법과 개미산 산화 반응에 대한 전극소재로서의 활성에 대해서 논의 될 것이다.³⁾

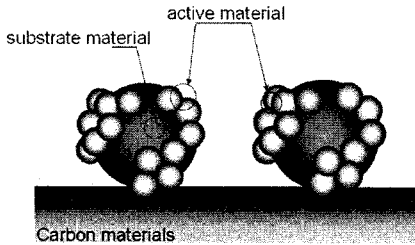


Fig. 2 카본 담지 표면 합금 구조

2. 카본 담지 된 표면 합금 및 입자 합금의 제조

2.1 카본 담지 표면 합금 제조

2.1.1 substrate material 제조

카본 담지 된 표면 합금의 구성 요소는 substrate material로는 Au 원소를 active material로는 Pt 원소를 이용하였다. 표면 합금 소재 개발에서 넓은 반응 면적의 확보여부는 substrate material에 해당하는 소재의 고 분산성에 의존한다. 따라서 본 연구에서는 수 나노의 Au 콜로이드 입자를 카본에 담지시키고 분산성을 확보하였다. 카본에 담지 된 Au 콜로이드 입자의 합성 과정은 다음과 같다. Au 전구체를 DI water에 용융된 상태에서 sodium citrate를 넣어서 전구체와 결합하도록 일정 시간 동안 휘석시킨 다음에 sodium citrate와 sodium borohydride를 동시에 급격히 첨가하면 Au 전구체가 환원되어 Au 콜로이드가 합성된다.⁴⁾ 이후 Au의 양이 30 wt. %가 되도록 카본 블랙을 첨가한 다음에 3일 정도 휘석 과정을 거치면 자연적으로 Au 콜로이드가 카본의 표면에 담지되어 용액의 색이 맑은 색으로 변하게 된다. 그런 다음 세척 과정으로 침전과 경사를 반복한다[30AuC].

2.1.2 active material 제조

substrate material 제조 과정 이후에는 active material를 연속적인 방법으로 Au 콜로이드 입자

표면 위에 증착한다. 일정량의 용액에 카본에 담지된 Au 입자를 분산시킨 다음에 일정 비율에 해당하는 Pt 프리커서를 첨가하고 ascorbic acid를 첨가한다.⁵⁾ 본 연구에서 첨가된 백금의 양은 Au 양과 원자 비율로 0.25, 0.5, 0.75, 1.0이 되도록 첨가되었고 본 논문에서 Au-Pt[0.25], Au-Pt[0.5], Au-Pt[0.75], Au-Pt[1.0]으로 표기되었다. ascorbic 첨가이후 24시간동안 정도의 휘석 과정을 지낸 다음에 필터링 과 건조 과정을 통하여 분말 형태의 카본 담지 된 표면 합금 소재를 제조하게 된다.

2.2 카본 담지 입자 합금 제조

표면 합금 소재와 구조 및 활성을 비교하기 위하여 입자 합금 소재를 합성하였다. 입자 합금이라 함은 표면 합금 소재와 달리 입자 내부와 표면의 조성이 균일한 합금 입자를 의미한다. 입자 합금의 제조 과정은 다음과 같다. Au와 Pt의 조성비가 1:1 와 1:4가 되도록 프리커서의 비율을 조정된 양을 DI water에 용융시킨다. 그리고 sodium citrate를 첨가하고 일정 시간 이후에 sodium citrate와 sodium borohydride를 Au와 Pt의 용융된 수용액에 급격히 첨가한다. 전체 금속양이 카본 대비 40 wt. %가 되도록 카본 분말을 금속 콜로이드 용액에 첨가한다. 일정 시간동안의 휘석 과정 이후 HClO₄ 용액을 이용하여 콜로이드 금속 입자를 카본에 담지시키고 필터링 과정과 건조 과정을 통하여 분말 상태의 입자 합금 소재를 얻었다. 이후 최적화된 조건에서 열처리 과정을 통하여 표면과 내부가 균일한 조성을 갖는 카본에 담지 된 입자 합금 소재를 제조하였다.

3. 표면 합금의 구조 분석 및 전극 성능 평가

3.1 카본 담지 표면 합금의 구조 분석

카본에 분산된 입자의 평균 크기 및 분산도는 TEM 분석을 통하여 이루어졌다. 카본 표면에 고 분산된 Au 입자의 분산도와 평균 입자 크기는 0.2936 과 3.48 nm로 나타났다. Pt이 첨가된 소재에서도 순수한 Au 입자와 유사한 표면 입자 밀도를 나타내었다. 그리고 XRD 분석에서 표면 합금에서는 Pt의 양이 증가할수록 순수 Au peak이외에 합금화된 피크가 나타났다. 이것은 연속적인 Pt 환원 과정 중에 Au 원자와의 표면 확산에 의해서 표면에서 합금화가 진행되었기 때문으로 해석된다. 입자 합금은 계획된 조성에 해당하는 합금 입자에 대한 피크만 나타났다.

3.2 카본 담지 표면 합금의 표면 특성

Figure 3은 순수한 백금 소재, 표면 합금 소재, 입자 합금 소재의 표면적을 CO stripping을 통한 분석 결과이다. 전체 사용된 금속이 기준일 경우는 순수 백금 소재와 표면 합금 소재는 비슷한 값을 나타내지만 입자 합금에서는 조성에 일치하도록 변하는 것을 알 수 있다. 그리고 사용된 백금 당의 기준에서는 순수 백금 소재와 입자 합금 소재는 백금의 양이 환산된 경우 유사한 한 값을 나타내지만 표면 합금에서는 유리한 구조적인 특징에 의해서 크게 증가하는 특성을 보여준다.

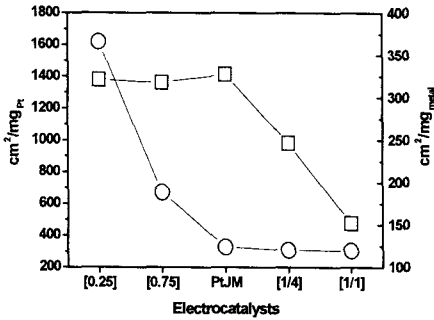


Fig. 3 CO stripping에 의한 카본 담지 합금의 표면 특성

3.3 카본 담지 표면 합금의 개미산 산화 반응에 대한 전기 활성

3.3.1 사용된 촉매량에 대한 활성

Figure 4는 0.5 M 황산과 용액과 1 M 개미산 혼합 용액에서 일정전위 0.3 V (vs. RHE)에서의 전체 금속 양당의 전류 밀도값을 나타낸다. 사용된

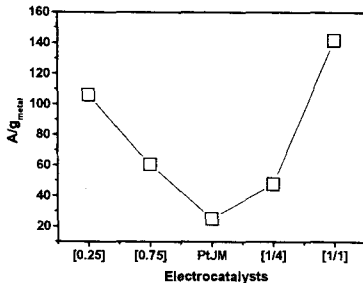


Fig. 4 전체 금속 양에 대한 개미산 산화 활성

전체 금속 당 개미산 산화반응에 대해서는 Pt와 Au가 합금화된 소재가 순수한 Pt 소재보다 모두

높은 활성을 나타내었다. 그리고 활성의 경향성은 표면에 Au의 양이 많을수록 더 높은 활성을 나타내었다.

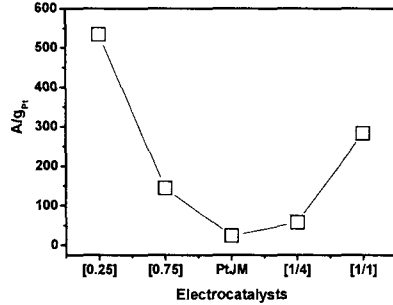


Fig. 5 Pt 양에 대한 개미산 산화 활성

Figure 5는 사용된 Pt의 양에 따른 활성을 나타내는데 개미산 산화 활성에 있어서 표면 합금 소재에서 입자 합금 소재와 순수 Pt 소재보다 높은 활성을 나타내는데 이것은 표면 합금의 높은 이용률에서 기인된 것으로 판단된다.

3.3.2 반응 면적에 대한 활성

Figure 6은 0.5 M 황산과 용액과 1 M 개미산 혼합 용액에서 일정전위 0.3 V (vs. RHE)에서 실제 반응 면적인 Pt의 면적당 전류 밀도값을 나타낸다. 이러한 전류 밀도값은 같은 면적당의 반응 속도를 의미하기 때문에 순수한 촉매적 활성의 개선 여부를 확인 할 수 있다. Fig 6을 통해서 알 수 있듯이 순수 백금 소재보다는 Au와 합금 구조를 이루는 소재들이 더 높은 활성을 보인다.

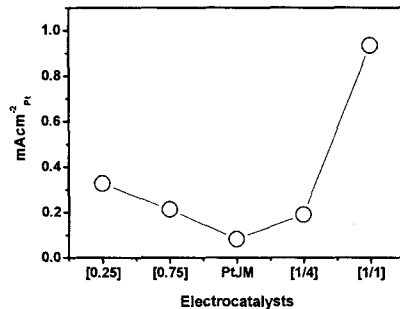


Fig. 6 반응 면적에 대한 활성

합금 소재들내에서의 경향성은 표면 합금과 입자 합금에서 표면에 Au의 양이 증가할수록 더 높은 활성을 나타내었다.

4. 결론

새로운 카본에 담지된 표면 합금 소재를 연속적인 화학적 환원법에 의해서 제조되었다. TEM 분석을 통해서 연속적으로 환원된 Pt는 카본 표면이 아닌 Au 입자위에서 선택적으로 환원되었으며 XRD 분석 결과 Pt 환원 중에 Au의 입자 표면에서 합금화가 일어나는 것으로 판단된다. 표면 특성 분석에서는 입자 합금은 조성과 일치하게 표면과 내부에서 일정한 조성을 보여주었으며 표면 합금에서는 Pt이 표면에만 주로 위치하므로 높은 이용률을 나타냈다. 전극 반응에 대한 활성 평가에서는 먼저 전체 메탈양에 대한 활성은 표면에 존재하는 Au의 양에 비례하였지만 사용된 백금을 기준으로 비교될 경우에는 표면 합금의 높은 이용률 효과에 의하여 표면 합금 소재가 높은 활성을 나타내었다. 그리고 반응에 참여한 면적당의 전류 밀도 비교에서도 역시 표면에 존재하는 Au의 양에 비례하는 결과를 보여주었다. 이것은 표면에서의 Pt와 Au의 합금 조합은 개미산 산화 반응에 대하여 긍정적인 영향을 미친다는 의미이다. 결론적으로 표면 합금 소재는 활성 물질의 높은 이용률 효과와 표면 합금화 영향을 동시에 가질 수 있는 우수한 소재이다.

본 연구에서는 개미산에 대한 활성 평가가 수행되었지만 추후 다른 연료전지 전극 반응에 대한 적용도 가능할 것이고 귀금속인 Au 원소가 사용되었지만 차후 지속적인 연구를 통하여 substrate material로 비 귀금속 계열로 대체된다면 가격 절감부분에서 많은 기여를 할 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 산업자원부와 수소연료전지 사업단의 지원 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Choi, J.-H., Jeong, K.-J., Dong, Y., Han, J., Lim, T.-H., Lee, J.-S., Sung, Y.-E., 2006, "Electro-oxidation of methanol and formic acid on PtRu and PtAu for direct liquid fuel cells", J. Power Sources in press.
- [2] Lovic, J. D., Tripkovic, A. V., Gojkovic, S. Lj., Popovic, K. Dj., Tripkovic, D. V., Olszewski, P., Kowal, A., 2005, "Kinetic study of formic acid oxidation on carbon-supported platinum electrocatalyst", J. Electroanal. Chem. Vol. 581, No. 2, pp. 294-302.
- [3] Greeley, J., Mavrikakis, M., 2006, "Near-surface alloys for hydrogen fuel cell applications", Vol. 111, No.1-2, pp. 52-58
- [4] Jin, Y. D., Shen, Y., Dong, S. J., 2004, "Electrochemical Design of Ultrathin Platinum-Coated Gold Nanoparticle Monolayer Films as a Novel Nanostructured Electrocatalysts for Oxygen Reduction", J. Phys. Chem. B Vol. 108, No. 24, pp. 8142-8147.
- [5] Lu, L. H., Sun, G. Y., Zhang, H. J., Wang, H. S., Xi, S. Q., Hu, J. Q., Tian, Z. Q., Chen, R., 2004, "Fabrication of core-shell Au-Pt nanoparticle film and its potential application as catalysis and SERS substrate", J. Mater. Chem. Vol. 14, No. 6, pp. 1005-1009.