

삼원소 전극촉매 이용에 따른 에탄올 산화반응에 관한 연구

*노 창수¹⁾, **손 정민²⁾

The study of ethanol electro-oxidation using ternary electrocatalysts

*Changsoo Noh, **Jungmin Sohn

Abstract : PtRu based and PtSn based ternary catalysts were prepared by a conventional impregnation method using NaBH₄ as reducing agent. The alloy formation, crystalline size and chemical composition of the in-house catalysts were determined by XRD, TEM and EDX, respectively. The chemical compositions of in-house catalysts were quite similar to the nominal value and good alloy formations were also observed. Further, crystalline sizes of ternary catalysts were comparatively smaller than binary catalysts and were approximately 3.5 ~ 5.5 nm. The electrochemical measurements were carried out in the solution 1 M H₂SO₄ with 1 M C₂H₅OH at room temperature. LSV results obtained that ternary catalysts were higher current densities and specific activities. Especially, in case of tungsten addition system, Pt₅Sn₄W/C have the highest specific activities values and was approximately 21.2 and 3.1 times higher than that of PtRu/C and PtSn/C electrocatalyst.

Key words : DEFC(직접 에탄올 연료전지), Ethanol electro-oxidation(에탄올 산화), 삼원소 촉매(ternary electrocatalysts)

Nomenclature

M : mole, mol
nm : crystalline size, nano meter
V : voltage

subscrip

DMFC : direct methanol fuel cell
DEFC : direct ethanol fuel cell
XRD : x-ray diffraction
TEM : transmission electron microscope
EDX : energy dispersive x-ray
LSV : linear sweep voltammetry
CD : current density
SA : specific activity

1. 서론

연료전지(Fuel Cell)는 화학에너지를 전기에너지로 직접 바꾸는 전기화학장치로서 연료가 공급되는 한 연속적으로 전기를 생산할 수 있다. 이러한 연료 전지에는 여러 가지 종류가 있지만, 메탄올과 에탄올을 연료로 사용하는 DMFC와 DEFC는 저온에서 작동하고 연료취급과 저장이 간편하며 리튬이온전지보다 10배 이상의 높은 출력밀도를 갖는다는 점에서 많은 관심을 가지고 있다.¹⁾ 하지만 DMFC의 경우 값비싼 백금(Pt)촉매의 사용, 유독성 등과 같은 문제점이 아직 해결되지 못하고 있다. 이 때문에 메탄올의 유독성 해결과 바이오매스의 발효로

-
- 1) 전북대학교 수소 연료전지공학과
E-mail : dsc612ncs@jbnu.ac.kr
Tel : 070-8808-9730 Fax : (063) 270-2366
 - 2) 전북대학교 자원 에너지공학과
E-mail : jmsohn@jbnu.ac.kr
Tel : (063) 270-2361 Fax : (063) 270-2366

부터 생산이 가능하고 메탄올과 대등한 전기화학적 활동까지 지닌 에탄올을 사용한 DEFC의 연구가 활발히 연구되어지고 있다.^{2, 3)}

저온형 연료전지의 상용화에 필요한 핵심기술은 귀금속의 사용량을 줄이면서도 뛰어난 anodic 전기적 산화활성과 CO에 대한 내피독성을 갖는 촉매의 개발이다. DEFC도 DMFC와 마찬가지로 초기에는 Pt촉매를 사용하였으나 반응 중간체로 인한 poisoning 현상과 C-C결합을 깨는데 필요한 촉매적 활성화에 한계가 있는 문제점이 나타나기 시작하였다.⁴⁾

이에 본 연구는 저가의 고성능 전극촉매의 개발을 목적으로 현재 에탄올 산화반응에 일반적으로 사용되는 PtRu와 PtSn 촉매를 기본 구조로 제 3의 원소를 추가한 삼원소 전극촉매에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험

실험에 사용할 전극촉매는 소듐브로하이드 (NaBH_4)를 환원제로 사용하는 전통적인 합침법을 이용하여 합성하였다. 백금 (Pt), 루테튬 (Ru), 주석 (Sn), 니켈 (Ni) 그리고 텅스텐 (W)의 전구체는 각각 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, RuCl_3 , $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 그리고 WCl_6 를 이용하여 각각의 몰 비율을 5:4:1로 맞추어 혼합하여 NaBH_4 를 이용하여 환원하였고, 이후 침전물을 증류수로 씻고 건조 후 분말로 된 촉매를 획득하였다.

획득된 촉매의 결정상과 합금구조 그리고 화학적 조성 비율은 XRD와 TEM 그리고 EDX 분석을 이용하여 확인하였다.

전기화학적 실험은 상온에서 백금 선 상대전극 (Pt-wire counter electrode)과 은/염화은 기준전극 (Ag/AgCl reference electrode), 그리고 Schmidt⁵⁾가 제안한 박막제조법 (Thin film method)에 의해 준비된 작업 전극(glassy carbon working electrode)을 이용하여 삼 전극 반 전tr(three electrode half cell)로 실험하였으며, 1 M H_2SO_4 와 1 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 를 혼합한 용액 중에서 LSV로 potentiostat(BioLogic, SP-150)을 이용하여 에탄올 산화반응의 활성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 X-선 회절분석

Fig. 1은 1:1의 몰 비율로 합성한 PtRu와 PtSn/C의 이원소 촉매 그리고 Ni와 W를 첨가시켜 5:4:1의 몰 비율로 합성한 삼원소 촉매의 X-선 회절

스펙트럼을 나타내었다.

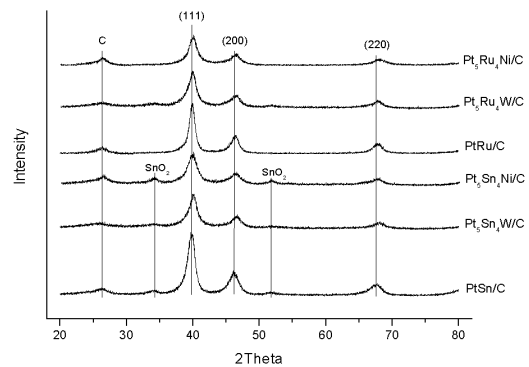


Fig. 1 XRD patterns of in-house catalysts

모든 XRD 패턴에서 확인되는 약 26°의 peak는 지지체로 사용한 carbon black의 6방정계 구조 (hexagonal structure)의 (002)면이다. 합성된 모든 촉매들의 XRD 패턴은 약 $2\theta = 40^\circ$, 47° , 그리고 67° 에서 (111), (200) and (220) 면의 face centered cubic (fcc) crystalline Pt 구조를 나타내고 있다.

여기서 흥미로운 점은 PtSn을 기본으로 세 번째 금속을 추가한 $\text{Pt}_5\text{Sn}_4\text{Ni}/\text{C}$ 과 $\text{Pt}_5\text{Sn}_4\text{W}/\text{C}$ 촉매의 경우 약 $2\theta = 34^\circ$, 52° 에서 주석 산화물 peak가 발견되었다.

Jiang⁶⁾도 본 실험과 비슷하게 PtSn/C를 합성하였다. 하지만 그들 또한 XRD 결과에서 fcc구조를 확인하였으나, SnO_2 에 대한 peak를 발견하지 않았다. 이로 미루어보아 본 실험에서는 Ar 분위기에서 합성한 그들의 실험과 달리 상온에서 합성한 이유 때문에 SnO_2 이 나타난 것으로 보인다. 하지만 Ru가 추가된 촉매들에서는 Pt를 제외한 다른 산화물 형상이 나타나지 않았다.

또한 세 번째 금속이 추가된 삼원소 전극촉매의 경우 확인되는 모든 peak들이 PtRu/C와 PtSn/C 보다 2θ 값이 약간 높은 방향으로 shift된 것을 확인할 수 있었으며, 이것은 추가된 3번째 금속들의 영향으로 보여진다.^{7, 8)}

또한 Debye-Scherrer⁹⁾ 식과 TEM을 사용하여 대략 3.5~5.5 nm의 입자크기를 확인할 수가 있었으며, EDX 분석을 통하여 합성 시 계산된 5:4:1의 몰 비율과 비슷한 화학조성비로 합성된 것을 확인할 수가 있었으며 이를 표 1에 나타내었다.

Table 1. atomic rations of in-house catalysts and crystalline size

Catalysts	Determined by EDX					Crystalline size
	Pt	Ru	Sn	Ni	W	(nm)
PtRu/C	51.4	48.6	-	-	-	3.5
Pt ₅ Ru ₄ Ni/C	51.7	39.1	-	9.2	-	4.6
Pt ₅ Ru ₄ W/C	50.9	39.8	-	-	9.3	5.5
PtSn/C	51.1	-	48.9	-	-	3.6
Pt ₅ Sn ₄ Ni/C	49.7	-	40.8	9.5	-	4.2
Pt ₅ Sn ₄ W/C	50.1	-	39.4	-	10.5	4.9

3.2 에탄올 산화반응

EOR은 완전 산화반응과 부분 산화반응으로 구분되는데, 여기서 완전산화반응은 탄소원자를 갖는 중간체를 형성하기 때문에 EOR을 위한 anode용 촉매는 C-C결합을 효율적으로 깨트리고 부분산화반응을 최소화 시키는 것이 최대목표이다.

그림 2는 합성된 촉매들을 1 M H₂SO₄와 1 M C₂H₅OH의 혼합 용액에서 실험한 EOR을 나타낸 것이다. 또한 0.5 V (Vs. RHE)에서 비교한 CD와 SA를 표 2에서 비교하였다.

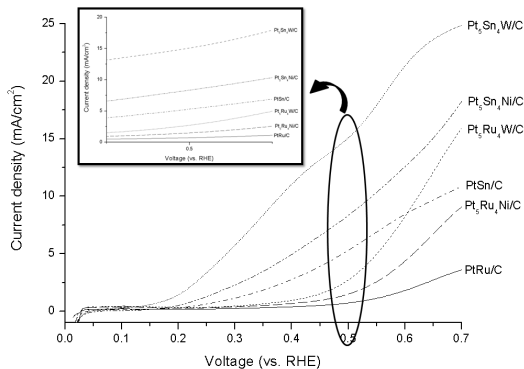


Fig. 2 LSV curves for the ethanol electro-oxidation in a solution of 1M C₂H₅OH and 1 M H₂SO₄ at room temperature on the PtRu/C, Pt₅Ru₄Ni/C, Pt₅Ru₄W/C, PtSn/C, Pt₅Sn₄Ni and Pt₅Sn₄W/C catalysts

그림에서 확인할 수 있듯이, EOR에서는 PtRu 보다 PtSn 촉매가 높은 활성을 보인다고 보고된 많은 연구들⁹⁻¹¹⁾ 과 같이 본연구도 비슷한 양상으로 나타났다. 특히 Ni과 W이 추가된 삼원소 촉매가 이원소 촉매와 비교하였을 때 최대 전류밀도가 높은 값을 나타내는 것으로 나타났다.

0.5 V (vs. RHE)에서 SA의 경우 이원소 촉매보다 삼원소 촉매가 훨씬 높은 값을 나타냈으며, W를 추가한 경우 Pt₅Ru₄W/C (103.08 mA/m²)와 Pt₅Sn₄W/C (355.97 mA/m²)로 PtRu/C (16.77 mA/m²)과 PtSn/C (117.13 mA/m²)에 비해 약 6.2, 3.1배 높은 값을 나타내었다.

Table. 2 CD and SA results of in-house catalysts for ethanol electro-oxidation at 0.5 V

Catalysts	CD at 0.5 V (mA/cm ²)	SA at 0.5 V (mA/m ²)
PtRu/C	0.73	16.77
Pt ₅ Ru ₄ Ni/C	1.51	51.23
Pt ₅ Ru ₄ W/C	2.73	103.08
PtSn/C	5.32	117.13
Pt ₅ Sn ₄ Ni/C	8.38	314.67
Pt ₅ Sn ₄ W/C	15.12	355.97

에탄올은 CO₂로 산화되면서 CO_{ads}, 아세트알데하이드, 아세트산 등과 같은 많은 중간매개체를 생성한다. 이러한 중간매개체들은 Pt 활성구역에 강하게 흡착되어 촉매의 poisoning 현상을 일으키며 에탄올 산화의 kinetic을 크게 감소시킨다.¹²⁾

Wang¹³⁾은 Ni이 추가된 삼원소 전극촉매의 표면 층에 Ni(OH)₂과 NiOOH이 형성되는데 이러한 Ni hydroxide층의 장점은 proton과 전기 전도성을 가지고 bulk가 부식되지 않도록 보호하는 장점을 가지고 있으며, 이로 인하여 높은 촉매활성이 나타난다고 보고하였다. 또한 J. Ribeiro¹⁴⁾는 W이 Pt cluster의 격자 속으로 강하게 결합된 형태로 존재되어 EOR을 크게 일으킨다고 보고하였다.

이로 미루어보아 본 실험 결과를 통해 합성한 삼원소 촉매의 경우에도 마찬가지로 Ni과 W이 에탄올 분해시 Pt의 증진제로 작용하였을 것이라고 추론할 수 있다.

4. 결론

1. DEFC의 anode에서 저가의 높은 촉매활성을 나타내는 전극촉매의 개발을 위하여 PtRu와 PtSn 촉매에 Ni과 W를 각각 세 번째 원소로 추가하여 몰 비율이 5:4:1이 되도록 합성하였다.

2. EOR 반응을 확인하기 위해 합성한 촉매를 이용하여 LSV로 실험한 결과 이원소 촉매보다 삼

원소 촉매가 최대전류밀도가 모두 높은 것으로 나타났으며, 0.5 V (vs. RHE)에서의 SA도 훨씬 높은 값을 확인하였다.

3. 특히 W을 추가한 Pt₅Ru₄W/C (103.08 mA/m²)와 Pt₅Sn₄W/C (355.97 mA/m²)의 경우, PtRu/C (16.77 mA/m²)과 PtSn/C (117.13 mA/m²)에 비해 약 6.2, 3.1배 높은 값의 SA 값을 나타내어 에탄올 산화 반응용 전극촉매개발의 가능성을 확인하였다.

후 기

본 연구는 지식경제부의 출연금으로 수행한 특성화대학원사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] H. Nitani, T. Nakagawa, H. Daimon, Y. Kurobe, T. Ono, Y. Honda, A. Koizumi, S. Seino and T. A. Yamamoto, 2007. "Methanol oxidation catalysis and substructure of PtRu bimetallic nanoparticles", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 326, No. 2, pp. 194-201
- [2] J. Wang, S. Wasmus and R. F. Savinell, 1995. "Evaluation of Ethanol, 1-Propanol, and 2-Propanol in a Direct Oxidation Polymer-Electrolyte Fuel Cell", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142 No. 12, pp. 4218-4224
- [3] F. Colmati, E. Antolini and E. R. Gonzalez, 2006. "Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts", *J. Power Source*, Vol. 157, No. 1, pp. 98-103
- [4] E. Antolini, 2007. "Catalysts for direct ethanol fuel cells", *J. Power Source*, Vol. 170, No. 1, pp. 1-12
- [5] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, G. D. Stab, P. M. Urban, D. M. Kolb and R.J. Behm, 1998. "Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, No. 7, pp. 2354-2358
- [6] L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, W. Zhou and Q. Xin, 2004. "Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell", *Catal. Today*, Vol. 93-95, No. 1, pp. 665-670
- [7] E. V. Spinacé, L. A. Farias, M. Linardi and A. O. Neto, 2008. "Preparation of PtSn/C and PtSnNi/C electrocatalysts using the alcohol-reduction process", *Materials letters*, Vol. 62, No. 14, pp. 2099-2102
- [8] J. Liu, J. Cao, Q. Huang, X. Li, Z. Zou and H. Yang, 2008. "Methanol oxidation on carbon-supported Pt-Ru-Ni ternary nanoparticle electrocatalysts", *J. Power Sources*, Vol. 175, No. 1, pp. 159-165
- [9] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras and Q. Xin, 2003. "Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 46, No. 2, pp. 273-285
- [10] S. Song and P. Tsiakaras, 2006. "Recent progress in direct ethanol proton exchange membrane fuel cells (DE-PEMFCs)", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 63, No. 3-4, pp. 187-193
- [11] J. M. Léger, S. Rousseau, C. Coutanceau, F. Hahn and C. Lamy, 2005. "How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells?: Example of ethanol oxidation and comparison to methanol", *Electrochim. Acta*, Vol. 50, No. 25-26, pp. 5118-8125
- [12] Y. Guo, Y. Zheng and M. Huang, 2008. "Enhanced activity of PtSn/C anodic electrocatalyst prepared by formic acid reduction for direct ethanol fuel cells", *Electrochim. Acta*, Vol. 53, No. 7, pp. 3102-3108
- [13] Z. B. Wang, G. P. Yin, P. F. Shi, and Y. C. Sun, 2006. "Novel Pt-Ru-Ni/C Catalysts for Methanol Electro-oxidation in Acid Medium", *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 9, No. 1, pp. A13-A15
- [14] J. Ribeiro, D. M. dos Anjos, J. M. Leger, F. Hahn, P. Olivi, A. R. de Andrade, G. T. Filho and K. B. Kokoh, 2008. "Effect of W on PtSn/C catalysts for ethanol electrooxidation", *J Appl Electrochem.*, Vol. 38, No. 5, pp. 653-662