

솔-젤 합성에 의한 직접 메탄올 연료전지용 고분산 Pt-Ru/C 음극 촉매의 제조

이강희 · 김일곤 · 박태진 · 서동진[†]

한국과학기술연구원 청정기술연구센터
(2002년 8월 27일 접수 : 2003년 1월 6일 채택)

A Study on Sol-gel Preparation of Pt-Ru/C Anode Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells

Kang Hee Lee, Il-Gon Kim, Tae-Jin Park, and Dong Jin Suh[†]

Clean Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O. box 131, Cheongryang, Seoul, Korea
(Received August 27, 2002 : Accepted January 6, 2003)

초 록

직접 메탄올 연료전지의 음극 촉매로 사용되는 Pt-Ru/C를 솔-젤법을 이용하여 크라이오젤 및 에어로젤 형태로 제조하였다. 탄소의 원료가 되는 유기물의 종류에 따라 3종의 촉매를 제조하였으며 XRD 분석에 의해 금속이 탄소담체 위에 고분산되어 있음을 확인하였다. 초임계건조, 탄화, 환원 공정을 거쳐 완성된 에어로젤 촉매의 전극 활성은 Cyclic voltametry를 이용한 half cell test를 통하여 평가하였다. 그 중 Phloroglucinol-Formaldehyde(PF) 형의 촉매가 가장 우수한 활성을 보였으며 내구성 또한 양호하였다.

Abstract: Cryogel and aerogel Pt-Ru/C were synthesized by the sol-gel process for the electrooxidation of methanol. From XRD analysis, it was found that the catalysts had highly dispersed Pt-Ru alloys on carbon support although high temperature treatments have been conducted. Electrocatalytic activities of 3 type aerogel catalysts were investigated in half cell experiments by cyclic voltammetry. Among them, Phloroglucinol-Formaldehyde(PF) type catalyst shows the highest activity. From the results of deactivation test for each catalysts, the aerogel catalysts are found to have excellent durability compared with those prepared by colloidal method.

Key words : Sol-gel method, Aerogel, DMFC, Pt-Ru/C, Catalyst

1. 서 론

연료전지는 전기화학 반응에 의해 연료의 화학에너지를 전기 에너지로 바꿈으로써 전기를 얻는 장치이며, 타 발전장치와 비교할 때 고효율, 저공해의 장점을 가지고 있다. 특히, 환경문제가 민감한 화두로 대두되는 요즘 상황에서 매우 유망한 분야라 아니 할 수 없다. 저온형 연료전지 중에서도 직접 메탄올 연료전지(DMFC)는 고분자 전해질 연료전지의 구성과 같으나, 다른 모든 연료전지들이 수소를 연료로 쓰는 것과 달리 메탄올을 직접 연료로 사용하기 때문에, 수소의 생산, 저장 및 이동이라는 현실적인 가장 큰 문제점에서 벗어날 수 있다. 따라서 그 장점으로는 소형화가 가능하여 기존의 리튬이온 배터리를 대체할 수 있으며, 연료공급이 용이하게 되며, 재생이나 폐기에 따른 문제점이 줄어든다는 점등을 들 수 있다. 그러나 DMFC는 수소를 연료로 쓸 때보다 전지 수명과 에너지 밀도가 낮은 문제뿐만 아니라, 음극 촉매의 활성이 낮아 많은 양의 귀금속 촉

매가 요구되고, 반응 도중 생성되는 일산화탄소에 의한 촉매의 피독 문제 등 해결하여야 할 점이 산적해 있어 여러 연료전지 중에서도 촉매 개발이 가장 시급한 분야라고 할 수 있다.

백금 촉매 상에서의 메탄올 산화 반응에 대한 많은 연구¹⁻³⁾가 행해졌음에도 불구하고 백금 자체로서는 유용한 anode 촉매라 할 수 없다. 왜냐하면 메탄올의 미산화 생성물인 CO가 백금 표면에 강하게 흡착하여 촉매를 피독시켜 활성을 급격하게 떨어뜨리기 때문이다. 이 문제의 해결을 위해 Pt₃Cr, Pt₃Fe를 사용하거나⁴⁾ Bi를 첨가하여⁵⁾ CO 피독을 줄인 연구 사례가 있으나 촉매의 안정성에 문제가 있었다. 다른 방법으로는, 백금과 다른 금속의 합금을 사용하는 것이 있다. Pt-Sn, Pt-Re, Pt-Mo, Pt-Ru 합금이 그 예인데 백금 단독으로 쓸 때보다 양호한 전극 성능을 얻었다^{6,7)}. 이러한 합금화는 CO 피독의 문제를 최소화하고 Pt 사용량을 줄이는 두 가지 효과가 있다. 그 중에서도 Pt-Ru 촉매는 메탄화⁸⁾, 알칸의 수소화 분해⁹⁾, 알켄의 수소화¹⁰⁾ 등에 널리 사용되는 촉매이기도 하며 Pt 합금 중 메탄올 산화반응에 가장 우수한 성능을 나타내는 것으로 알려져 있다. 이러한 Pt-Ru 합금은 가장 양호한 메탄올 산화활성을 보이고 있는데, 그

[†]E-mail: djsuh@kist.re.kr

제조법으로는 고온에서의 arc-melting법¹¹⁾이 거의 대부분을 차지한다. 그 외에는 환원제를 이용한 액상환원법이 있으나 양호한 결과를 얻기가 힘든 것으로 알려져 있다. 촉매의 유효 표면적을 높이기 위해서는 더 미세한 합금 입자가 형성이 되어야 하지만, 기존의 방법으로는 한계가 있다. 한편, Pt-Ru 합금을 탄소 담체 위에 담지시키는 연구들도 꾸준히 진행되고 있다¹²⁾. 이것은 전기 전도성이 좋으며 표면적이 큰 탄소 담체 위에 활성 금속을 고분산시켜 단위 면적당 백금사용량을 줄임과 동시에 전지 효율을 향상시키는 이상적인 제조법이라 할 수 있으나, 아직까지는 기존의 합침법, 콜로이드법 등으로 제조되는 촉매들의 결과치가 Pt-Ru black 촉매에 미치지 못하는 실정이다.

Pt-Ru 합금 촉매가 현재까지는 anode 촉매로서 가장 우수한 성능을 보이고 있기는 하지만, Pt-Ru black이 실제 시스템에 사용되어야 할 정도로 활성금속의 활용도면에서는 아직도 많은 문제점을 지니고 있다. 즉 탄소 담체에 Pt-Ru 합금을 최대로 고분산시킬 수 있다면 Pt나 Ru의 사용량을 줄일 수 있어 경제성 확보에 큰 도움이 될 수 있을 것이다. 기존 촉매 제조 방법의 한계를 극복하기 위하여 본 연구에서 시도한 솔-겔 법은 금속염 함유 유기 솔-겔 합성과 제조된 겔의 탄화 및 환원 공정을 포함하는데 이러한 크라이오젤형 및 에어로젤형 Pt-Ru/C 촉매를 제조하여 전극 성능을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조 및 특성 조사

본 연구에서는 새로운 촉매 제조 방법으로서, Pt 및 Ru의 염을 함유하는 resorcinol(phloroglucinol, catechol)-formaldehyde 유기 겔을 형성시킨 후 그것을 탄화, 환원시켜 Pt-Ru/C 촉매 제조를 시도하였다. 일정량의 레조시놀을 포름알데히드와 함께 물에 용해시키고, 여기에 염화백금산, 염화루테늄을 물에 녹인 후 첨가하고 솔-겔 촉매로서 탄산나트륨을 첨가한다. 이 용액을 밀폐된 상태로 보관하면 겔이 형성, 숙성된다. 이를 동결건조하여 크라이오젤(cryogel)을 제조하거나, 숙성된 겔을 메탄올로 용매 교환시켜 함유된 물이 충분히 메탄올로 치환되면 초임계 건조하여 금속이 함유된 유기 에어로젤을 제조하였다. 얻어진 크라이오젤이나 에어로젤을 탄화, 환원시켜 크라이오젤형이나 에어로젤형 Pt-Ru/C 촉매를 제조하였다. 또한 레조시놀 대신 플로로글루시놀 및 카테콜을 유기 겔 원료로 사용한 촉매도 제조하였다. 이 때 백금과 루테늄의 몰비는 1:1이다. 촉매 성능을 비교하기 위하여 잘 알려진 콜로이드법¹³⁾을 이용하여 동일한 금속담지량의 촉매를 제조하였다. 먼저 염화백금산(hexachloroplatinic acid)을 일정량 증류수에 녹인 후 NaHSO₃를 첨가하면 황색에서 무색 투명한 용액이 되며 Pt가 환원된다. 그 후 염화루테늄(Ruthenium chloride)을 서서히 투입하면 Pt-Ru colloid가 생성되며 흑색 용액이 얻어진다. 이어서, 탄소 담체를 투입하고 수소 bubbling하에서 4시간 환원시킨 후 증류수로 수회 세척, 60°C에서 진공건조를 시켰다. 탄소 담체로는 상용 Vulcan XC-72R를 사용하였으며 금속 담지량은 20 wt.%로 조절하여 제조하였다.

제조된 촉매에 대하여 Micromeritics사의 ASAP 2010 질소 흡탈착 장치를 이용하여 BET 표면적, 기공부피, 기공크기분포와 같은 textural property를 측정하였으며, ICP 분석을 행하여 촉매의 실제 금속 함량을 분석하였다. 또한 XRD 분석 결과, peak 위치로부터 Pt-Ru 합금의 존재 여부를 살펴 보고 peak폭으로부터 대략적인 금속 분산성을 비교하였다. 실제로 금속의

입자 크기는 TEM 측정으로부터 얻을 수 있었다.

2.2. 촉매의 전극 성능 평가

촉매의 활성 즉, 전극성능을 알아보기 위하여 다음의 3전극 half cell을 구성하였다. 기준 전극으로는 SCE(saturated calomel electrode)를 사용하였고, 작업전극은 graphite, 상대전극은 백금망을 채택하였다. 작업전극은 관련 문헌¹⁴⁾에 소개된 방법으로 준비하였다. 즉, 15 mg의 촉매를 2.5 mL 증류수에 초음파 분산시킨 후 0.02 mL(촉매 0.036 mg)을 syringe로 취하여 전극 위에 떨어뜨린 후 건조시킨다. 그 위에 Nafion 용액(1wt.% Nafion)을 바른 후 다시 건조시켜 완성했다. 작업용액은 0.5 M 황산 + 1 M 메탄올 수용액이 되도록 농도를 정확히 조절하여 제조하였으며, 전극 실험 전에 질소 bubbling으로 용존산소를 제거하고, 측정 중 온도는 25°C로 유지하였다. 전극실험은 EG & G의 Potentiostat을 사용하여 Cyclo Voltametry(CV)를 측정한 후 메탄올 산화 peak의 Maximum current density 값 및 메탄올 산화 전위의 onset을 비교하여 촉매성능을 평가하였다. 본 연구에서 구한 CV곡선은 관련문헌¹⁵⁾에서 소개된 바와 같은 전형적인 메탄올 산화반응에서 비롯된 형태임을 확인하였고 전류밀도는 작업전극의 면적당으로 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 크라이오젤형 촉매

크라이오젤형 촉매에서는 이미 잘 알려진 RF(resorcinol-formaldehyde) 유기 솔-겔 공정을 다소 변형하여 금속염을 포함한 겔을 합성한 다음, 이를 동결건조, 탄화, 환원 공정을 통하여 탄소에 Pt 및 Ru가 담지된 상태가 된다. 질소 흡탈착 실험 및 ICP 분석 결과, 현재 합성 방법으로는 금속 담지량을 최고 45 wt.%까지 높일 수 있었고 제조된 촉매는 600 m²/g 이상의 넓은 표면적을 가지며 양호한 메탄올 산화 반응 활성을 지니고 있었다. 이는 전자현미경 관찰 결과 3~4 nm의 미세한 금속 입자가 매우 균일한 상태로 탄소 표면에 존재하기 때문인 것으로 보인다. 담지량을 변화시킨 솔-겔 법 제조 촉매의 XRD pattern을 Fig. 1에 나타내었다. XRD 분석에서, 이 촉매들의 peak 위치 및 형태가 상용촉매 및 콜로이드법으로 제조한 촉매와 유사하였으며 Pt metal의 XRD pattern보다 고각으로 이동한 Pt-Ru 합금 peak이 관측되어 합금화가 잘 이루어졌음을 알 수 있고, 이 peak들이 완만한 점으로 미루어 보아 이것들이 탄소 담체 위에 고분산되어 있는 상태를 다시 한번 확인할 수 있었다. 아울러 금속 담지량이 높아짐에 따라 금속의 결정성이 증가하여 peak이 커지는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 2와 Table 1에 나타낸 half cell test 결과를 보면 다른 촉매와 마찬가지로 금속 담지량이 증가함에 따라 각각 메탄올 산화의 전류밀도가 커지고 onset potential이 낮아지므로 촉매 활성이 높아진다고 보여지며, 특히 45 wt.%의 촉매는 같은 담지량의 E-Tek사 촉매의 CV 곡선과 거의 유사하다. 따라서 이러한 솔-겔법으로 제조한 촉매는 제조 조건을 좀 더 최적화한다면 분산도 및 half cell 성능 면에서 상용촉매의 수준을 능가할 가능성을 보여준다.

3.2. 에어로젤형 촉매

크라이오젤은 동결건조를 통하여 비교적 수축을 줄이면서 용매를 제거하였으나 초임계 건조를 이용하면 수축을 최소화하여 매우 높은 표면적의 에어로젤을 만들 수 있다. 즉, 초임계 유체를 이용하여 습윤겔 내부의 용매를 추출해 내는 경우에는 기-

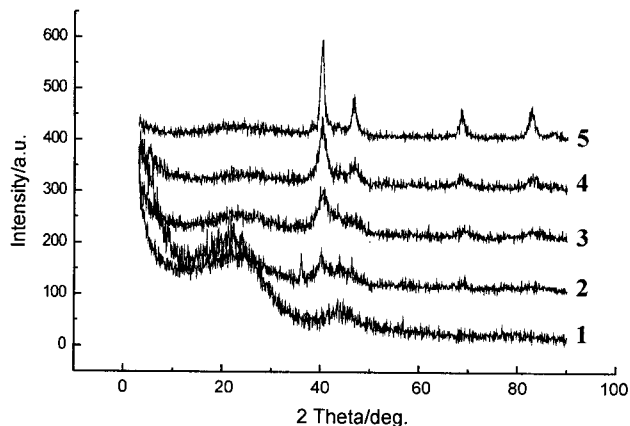


Fig. 1. XRD patterns of cryogel Pt-Ru/C prepared by sol-gel method: 1, 0 wt.% Pt-Ru/C; 2, 5 wt.% Pt-Ru/C; 3, 11 wt.% Pt-Ru/C; 4, 20 wt.% Pt-Ru/C; 5, 45 wt.% Pt-Ru/C.

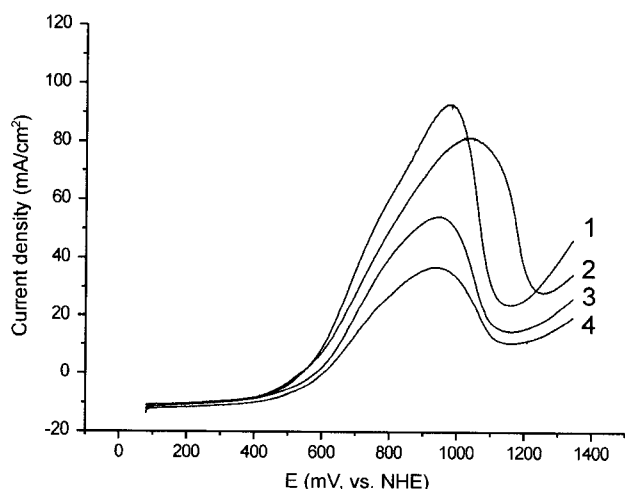


Fig. 2. Voltammograms of commercial Pt-Ru/C catalyst and cryogel Pt-Ru/C catalysts prepared by sol-gel method for the electro-oxidation of methanol in 0.5 M H₂SO₄ + 1 M CH₃OH with a scan rate of 25 mV s⁻¹: 1, 46 wt.% Pt-Ru/C (E-Tek); 2, 45 wt.% Pt-Ru/C; 3, 20 wt.% Pt-Ru/C; 4, 11 wt.% Pt-Ru/C.

Table 1. Onset potentials for methanol oxidation on commercial and prepared catalysts in half cell test.

Catalysts	Onset potential (mV, vs. NHE)
46 wt.% Pt-Ru/C (E-Tek)	295
45 wt.% Pt-Ru/C (RF cryogel type)	317
20 wt.% Pt-Ru/C (RF cryogel type)	340
11 wt.% Pt-Ru/C (RF cryogel type)	355
20 wt.% Pt-Ru/C (PF aerogel type)	325
20 wt.% Pt-Ru/C (RF aerogel type)	333
20 wt.% Pt-Ru/C (CF aerogel type)	350
20 wt.% Pt-Ru/C (colloid type)	338
52 wt.% Pt-Ru/C (RF aerogel type)	278
Pt-Ru black (Johnson-Matthey)	281

액 계면이 생기지 않으므로 표면장력에 의한 심한 수축과 균열을 방지할 수 있어서 젤 구조 그대로를 유지하며 건조시킬 수 있다. 본 연구에서도 금속이 함유된 유기 습윤젤을 이산화탄소를 이용한 초임계 건조 공정을 통하여 젤 원래 구조의 변형없이 용매를 제거함으로써 나노 기공 구조의 공기처럼 가벼운 에어로젤 형태의 촉매를 제조할 수 있었다. 유기물 원료로서 RF (resorcinol-formaldehyde), PF(phloroglucinol-formaldehyde), CF(catechol-formaldehyde)를 사용하여 에어로젤형 20 wt.% Pt-Ru/C 의 합성에 성공하였다. 3종류의 에어로젤형 Pt-Ru/C의 금속 담지량은 20 wt.%, Pt/Ru 원자비는 1/1로 조절하여 제조하였고 ICP 분석 결과 차이를 보이지 않았다. 다만 어떤 촉매에서는 고온에서의 탄화공정에서 미량의 탄소 및 산화루테튬이 손실된 것으로 예상된다. 질소 흡탈착 실험 결과, 에어로젤형 촉매들은 600 m²/g정도의 매우 큰 비표면적을 나타내어 촉매로서 매우 유리한 물성을 지니고 있음을 알 수 있다. XRD 분석 결과, 이들 촉매들은 E-Tek사의 상용 촉매와 마찬가지로, fcc구조를 가지는 Pt-Ru 합금의 전형적인 peak가 나타나며 완만한 peak로 미루어 볼 때 Pt-Ru 입자가 고분산되어 있음을 알 수 있다. TEM 분석 결과, 제조 촉매의 평균 금속 입자 크기는 2.7~3.5 nm로 E-Tek사의 상용 촉매(2.5 nm)와 유사한 크기로 나타나 연속적인 고온 처리 공정에도 불구하고 미세한 금속 입자가 탄소 담체 위에 형성되었음을 확인하였다.

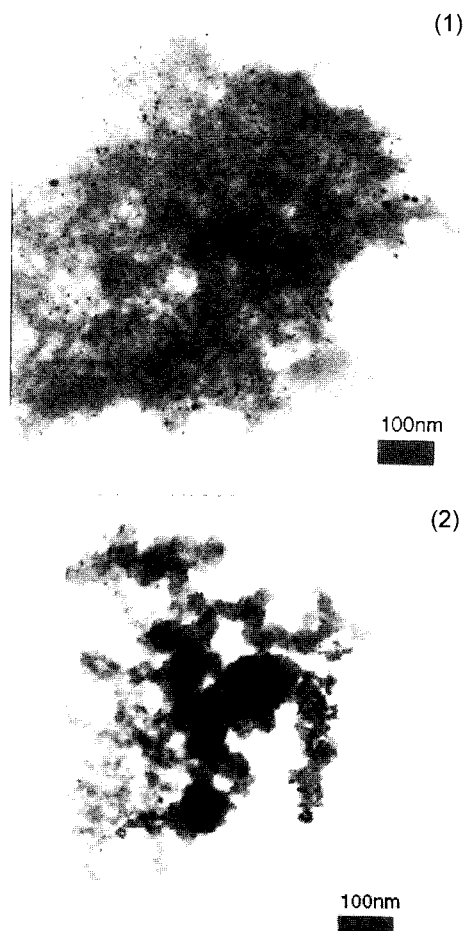


Fig. 3. Transmission electron micrographs of prepared catalysts; (1), PF type; (2), Colloid type (20 wt.%).

에어로젤형 촉매들의 half cell test 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 같은 담지량의 상용촉매와 비교하였을 때 PF type 및 RF type 촉매의 경우 높은 maximum current density를 나타내었다. 이 경향은 Table 1의 onset의 비교에서도 확인된다. 특

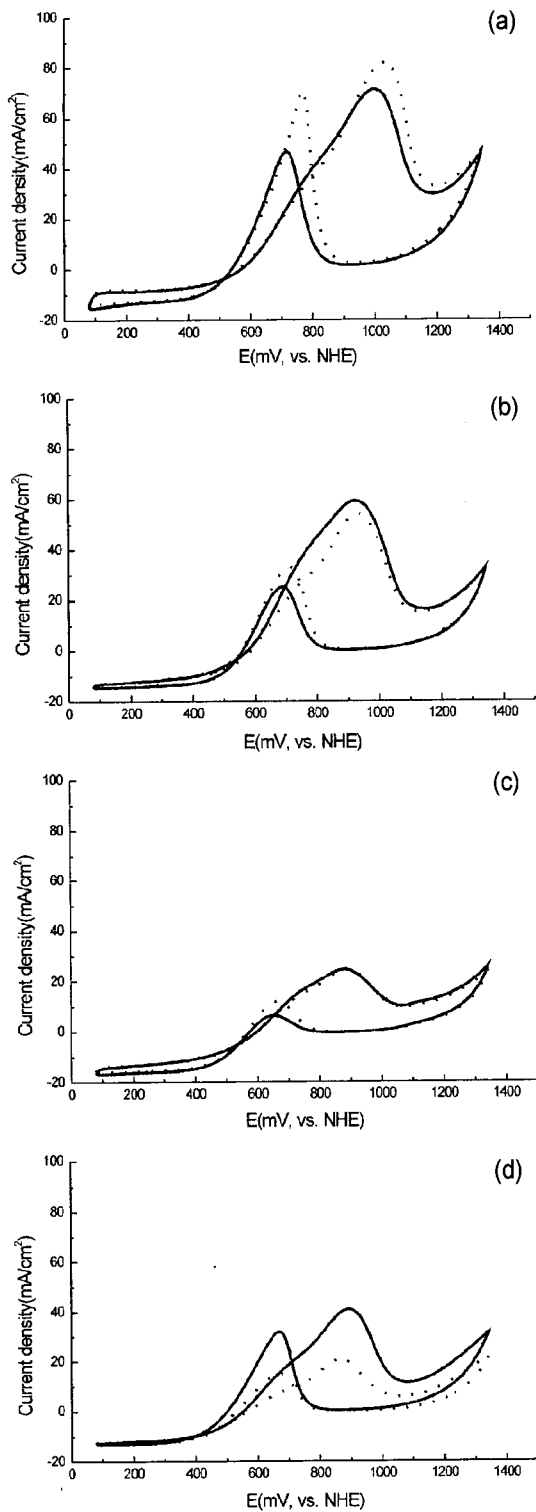


Fig. 4. Cyclic voltammograms of prepared catalysts for the electrooxidation of methanol in 0.5 M H_2SO_4 + 1 M CH_3OH with a scan rate of 25 mV s^{-1} ; full line - scan 30; dotted line - scan 130; (1), PF type; (2), RF type; (3), CF type; (4), Colloid type (20 wt.%).

히 촉매의 내구성 실험을 위하여 130회까지 주사 횟수를 연장하였을 때(점선), 상용촉매가 활성 저하를 보인 반면에 에어로젤형 촉매들의 결과는 변함이 없거나 오히려 상승함을 볼 수 있다. 그 중에서 PF type 에어로젤형 촉매의 활성이 가장 우수하였는데 이것은 작은 금속 입자 크기에 기인한다고 보여진다. Half cell test 결과로부터, 솔-젤법으로 제조한 에어로젤형 촉매들은 내구성이 뛰어나고 활성이 우수한 DMFC anode용 촉매가 될 수 있는 가능성이 매우 높다고 볼 수 있다.

3.3. 고담지 촉매

촉매의 저활성 및 탄소담체의 영향 등의 이유로 담지촉매를 실제로 DMFC에 적용하기 위해서는 금속담지량을 20 wt.%보다 높여야 한다. 유기 솔-젤법의 특성 상 금속함량을 높여 젤을 형성시키는 것은 용이하지 않지만 본 연구에서는 RF type의 에어로젤형 촉매를 52 wt.%의 금속담지량으로 제조하였다. 이 촉매의 half cell 결과를 Fig. 5와 Table 1에 나타내어 크라이오젤

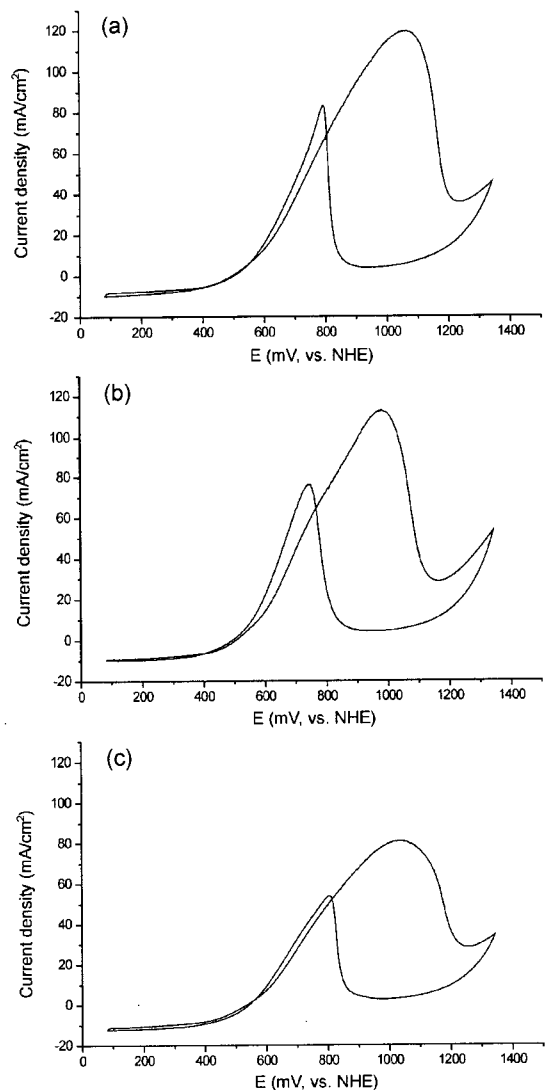


Fig. 5. Cyclic voltammograms of commercial and prepared catalysts for the electrooxidation of methanol in 0.5 M H_2SO_4 + 1 M CH_3OH with a scan rate of 25 mV s^{-1} : (1) 52 wt.% Pt-Ru/C (aerogel type); (2) Pt-Ru black (Johnson-Matthey); (3) 45 wt.% Pt-Ru/C (cryogel type).

형 촉매 및 Johnson-Matthey사의 Pt-Ru black 촉매와 비교하였다. 이 결과에서 보면 에어로젤형 촉매가 크라이오젤형 촉매보다 전극 활성이 우수하였으며 특히 금속 함량 100%인 상용 촉매와 유사한 활성임을 알 수 있다. 이 결과는 비록 half cell test에서 얻어졌으나 귀금속 활용도가 2배로 되는 우수한 결과라고 할 수 있을 것이다.

4. 결 론

기존 촉매 제조방법의 한계를 극복하기 위하여 시도한 솔-젤법은 금속염 함유 유기 솔-젤 합성과 제조된 젤의 탄화 및 환원 공정을 포함하는데 이러한 방법을 이용하여 금속 분산도가 매우 높은 크라이오젤 및 에어로젤형 촉매를 제조할 수 있었다. 이러한 솔-젤 방법으로 다양한 제조 변수를 적절히 제어하여 52 wt.%의 금속담지량까지 제조하였으며 이 에어로젤 촉매는 현재 가장 우수한 촉매로 알려진 상용 Pt-Ru black에 버금가는 half cell 성능을 보였다. 에어로젤형 촉매의 활성은 높은 금속 분산도뿐만 아니라 에어로젤 구조 내에서의 반응물의 빠른 확산속도와도 관계가 있을 것으로 추측된다.

참고문헌

1. B. J. Kennedy and A. Hamnett, *J. Electroanal Chem.*, **283**, 271

- (1990).
2. B. D. McNicol, P. A. Attwood, R. T. Short, and J. A. van Amstel, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **76**, 2310 (1980).
 3. M. Watanabe, S. Saegusa, and P. Stonehart, *J. Electroanal Chem.*, **271**, 213 (1989).
 4. A. Hamnett, *Catal. Today*, **38**, 445 (1997).
 5. S. A. Campbell and R. Parsons, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **88**, 833 (1992).
 6. J. O'M Bockris and H. Wroblowa, *J. Electroanal. Chem.*, **7**, 428 (1964).
 7. T. Frelink, W. Vischer and, 216 (1982).
 8. H. Miura and R. D. Gonzalez, *J. Catal.*, **74** 147 (1989).
 9. F. Garin and G. Maire, *J. Mol. Catal.*, **52**, J. A. R. Van Veen, *Electrochim. Acta*, **39**, 1871 (1994).
 10. P. Villamil, A. Lopez, and R. Gomez, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **32**, 475 (1986).
 11. H. A. Gasteiger, N. Markvic, P. N. Ross Jr., and E. J. Cairns, *J. Phys. Chem.*, **97**, 12020 (1993).
 12. V. Radmilovic, H. A. Gasteiger, and P. N. Ross Jr., *J. Catal.*, **154**, 98 (1995).
 13. M. Watanabe, M. Uchida, and S. Motoo., *J. Electroanal Chem.*, **229**, 395 (1987).
 14. Y. Takasu, T. Fujiwara, Y. Murakami, K. Sasaki, M. Oguri, T. Asaki, and W. Sugimoto, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4421 (2000).
 15. T. Frelink, W. Vischer, A. P. Cox, and J. A. R. Van Veen, *Electrochim. Acta.*, **40**, 1537 (1994).