

연료전지 전극 반응을 위한 카본 담지 표면 합금의 전기촉매 활성

박인수*, 성영은

Electrocatalytic activity of carbon-supported near-surface alloys (NSAs) for electrode reaction of fuel cell

In-Su Park, Yung-Eun Sung

Abstract There is a worldwide interest in the development and commercialization of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) for vehicular and stationary applications. One of the major objectives is the reduction of loaded electrode materials, which is comprised of the Pt-based noble metals. 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 supporting of Au colloid nanoparticles occurred spontaneously in the carbon black-dispersed aqueous solution. Then nano-scaled active materials were formed on the surface of carbon-supported Au nanoparticles. The structural and electrochemical analyses indicate that the active materials were deposited on the surface of Au nanoparticles selectively and that an alloying process occurred during the successive reducing process. The carbon-supported & surface-alloys showed the higher electrocatalytic activity than those of the particle-alloys and commercial one (Johnson-Matthey) for the reaction of methanol and formic acid oxidation. 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.

Key words PEMFC(고분자전해질연료전지), Near-surface alloy(표면합금), Particle-alloys(입자합금)

* 서울대학교 화학생물공학부

□E-mail : ispark74@snu.ac.kr □Tel : (02) 880-9123 □Fax : (02) 880-9123

1. 고분자 연료전지의 원리 및 표면 합금

연료전지(Fuel cell)는 화학에너지를 직접 전기에너지로 바꾸는 전기화학 장치로 배터리와는 달리 이론적으로 연료를 계속 공급하는 한 계속해서 전기를 발생할 수 있는 전원 공급소이다. 일반적인 저온 형 연료전지의 구조는 산화반응이 일어나는

산화극(Anode)과 환원반응이 일어나는 환원극(Cathode)으로 구성된다. 산화극과 환원극은 고분자전해질로 나뉘어 산화극에서 발생한 이온이 전해질을 통과하여 환원극으로 전달되고, 산화극에서 발생된 전자는 외부의 회로를 통해 환원극으로 전달되어 전류가 발생된다.¹⁾ 고분자 전해질 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC))와 직접 메탄올

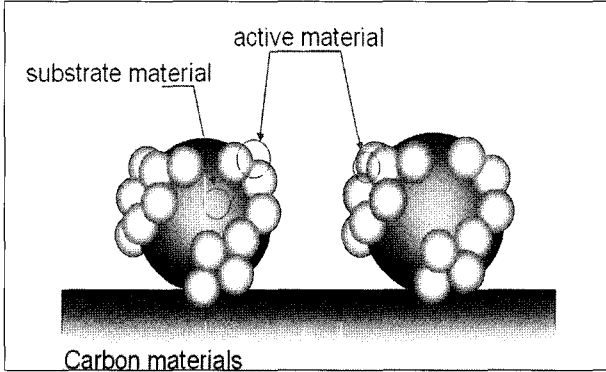


Fig. 1 카본 담지된 표면 합금 구조

연료전지(Direct methanol fuel cell (DMFC))는 저온에서 동작이 가능하고 에너지 밀도가 높아 새로운 에너지원으로 각광을 받고 있다. 또한, 메탄올 이외에도 개미산, 에탄올, 에틸렌 글리콜 등 다양한 화학물질도 연료전지의 산화극 연료로 적용이 가능하다. 그러나 아직까지 상용화를 위해서는 많은 문제점이 있는데 특히 고온 연료전지와 달리 저온 형 연료전지에서는 전극 촉매의 비중이 크고 이와 직간접적으로 연계되어 있는 문제들이 많다. 주요한 문제점들로는 개질된 연료에 포함된 CO에 대한 안정성을 갖는 산화극 촉매 개발, 고성능 환원극 전극 소재 개발, 나노 입자의 구조 제어를 통한 백금 사용량의 감소 등이 있다.

본 논문에서는 Figure 1과 같은 전극 반응에 대한 활성 물질이 나노 입자 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 메탄올 및 개미산 산화 반응에 대한 전극소재로서의 활성에 대해서 논의 될 것이다.²⁾

2. 카본 담지 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 3.5 nm 크기를 갖는 Au 콜로이드 입자를 카본에 담지시켜 고 분산성을 확보하였다. 카본에 담지된 Au 콜로이드 입자의 합성 과정은 다음과 같다. Au 전구체를 ionized water (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.³⁾ 이후 Au의 양이 30 wt. %가 되도록 카본 블랙을 첨가한 다음에 3일 정도 휘석 과정을 거치면 물리적인 접촉과정에 의해서 자연적으로 Au 콜로이드가 카본의 표면에 담지되어 용액의 색이 맑은 색으로 변하게 된다. 그런 다음 세척 과정으로 침전과 경사를 반복한다[30AuCl]. 카본에 담지된 최적화된 Au의 양은 실험적으로 결정되었는데 최적화된 양은 담지체의 비표면적과 콜로이드 입자의 크기에 의존하는데 이것은 콜로이드 입자사이의 반발력과 담지체의 비표면적 때문이다.

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.⁴⁾ active material를 제조하는 데 중요한 점은 느린 환원 반응에 의해서 제조되어야 한다는 점이다. 합금 입자 제조에서는 빠른 환원 반응에 의해서 두개의 원소가 동시에 환원됨으로서 결정내에서 원자수준으로 두개의 원소가 섞이게 되지만 표면 합금화 입자 제조에서는 느린 환원 반응에 의해서 substrate위에서 결정성이 높게 제조되어진다. 본 연구에서 첨가된 백금의 양은 Au양과 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 첨가 이후 24시간동안 정도의 휘석 과정을 지낸 다음에 필터링과 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 합

금 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 비활성 분위기에서 200°C에서 1 시간 동안 열처리 과정을 통하여 표면과 내부가 균일한 조성을 갖는 카본에 담지된 입자 합금 소재를 제조하였다. 본 논문에서는 [1/1], [1/4]로 표기되었다.

3. 표면 합금의 구조 분석 및 전극 성능 평가

3.1 카본 담지 표면 합금의 구조 분석

카본에 분산된 입자의 평균 크기(d) 및 분산도(D)는 TEM 분석을 통하여 이루어졌다.⁵⁾

$$d = \frac{\sum_i n_i d_i}{n_i}$$

$$D = 6 \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2}$$

Fig 2(a)은 카본 표면에 고 분산된 Au 입자를 보여주며 Au 입자의 분산도와 평균 입자 크기는 0.2936 과 3.48 nm로 나타났다. Fig 2 (b)와 (c)는 Au-Pt[0.5]와 Au-Pt[1.0]의 이미지를 나타내는데 Pt이 첨가된 소재에서도 순수한 Au 입자와 유사한 표면 입자 밀도를 나타내었다. 그리고 Fig 2(d)는 순수한 Au 소재와 Pt이 첨가된 소재의 입자 크기 분포의 비교를 나타낸다.

첨가된 Pt의 양이 증가될수록 평균 입자 크기는 증가하며 분포의 균일성은 향상된다. 균일성이 향상되는 것은 Pt가 환원되

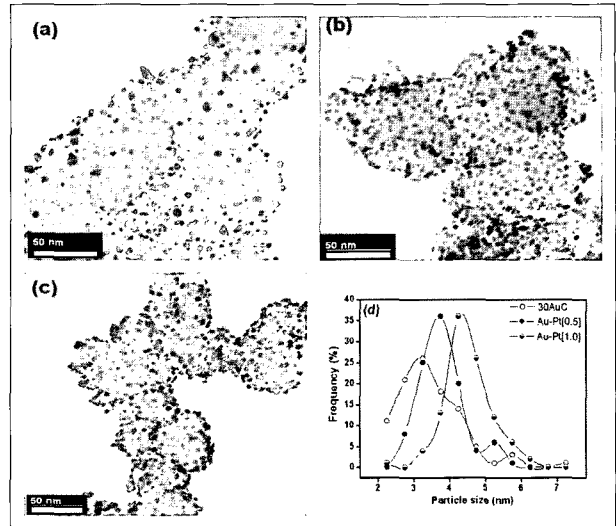


Fig. 2 TEM 이미지 (a) 30 wt. Au/C (b) Au-Pt(0.5) (c) Au-Pt(1.0) (d) 입자 분포 비교

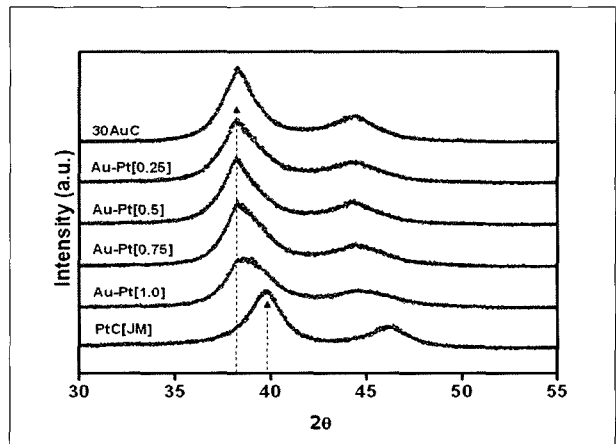


Fig. 3 표면 합금의 XRD profiles

는 과정에서 Au 입자 위에서만 선택적으로 증착이 일어나며 카본 표면에서는 새로운 입자가 형성되지 않음을 의미하며 상대적으로 작은 크기의 Au 입자 크기에서 Pt의 증착에 따라서 입자가 빠르게 성장하기 때문에 표면 합금 분포의 균일성이 향상된다. Fig. 3은 표면 합금화된 입자의 XRD profiles을 보여준다. Fig.3에서 보이듯이 표면 합금화된 입자에서 Au의 peak이 나타나는데 이것은 백금이 표면에 증착되는 과정에서 Au가 안정적으로 substrate 역할을 하고 있음을 의미한다. 그리고 XRD 분석에서 표면 합금에서는 Pt의 양이 증가할수록 Au-Pt[0.75]이후부터 순수 Au peak이외에 합금화된 피크가 나타났다. 이것은 연속적인 Pt 환원 과정 중에 Au 원자와의 표면

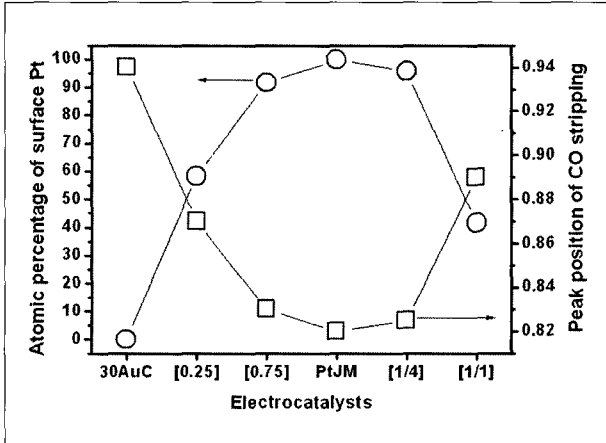


Fig. 4 표면 합금과 입자 합금의 CO stripping 결과

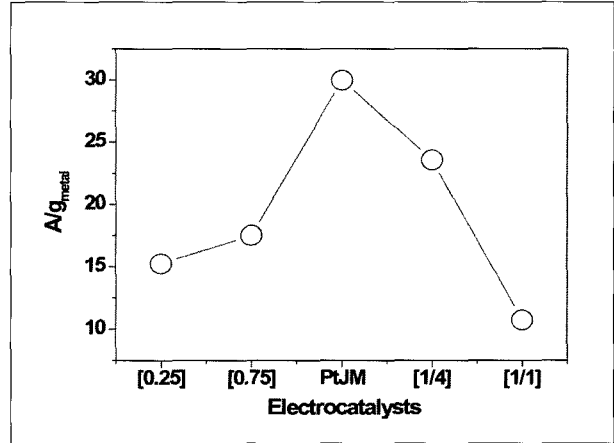


Fig. 6 전체 금속 양에 대한 메탄올 산화 활성

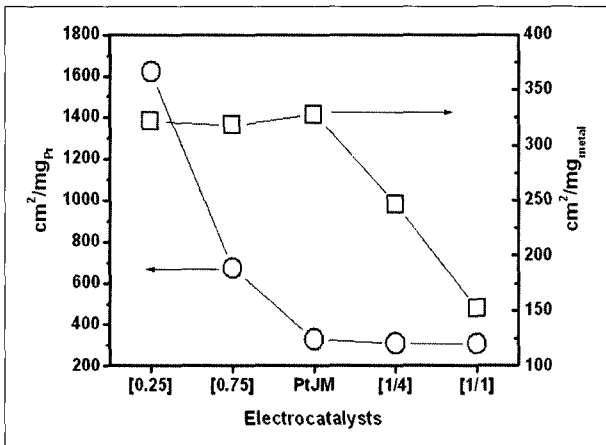


Fig. 5 표면 합금과 입자 합금의 활성 면적

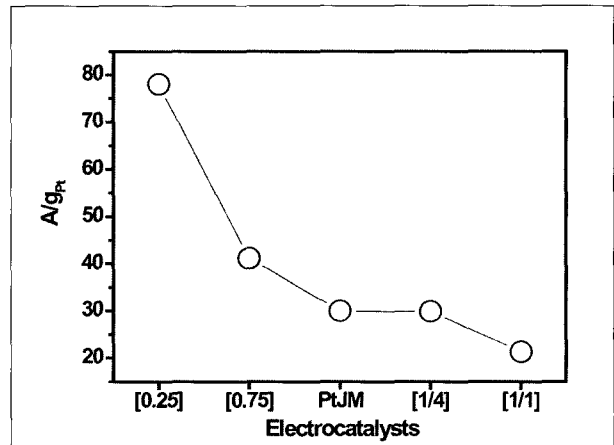


Fig. 7 Pt 양에 대한 메탄올 산화 활성

확산에 의해서 표면에서 합금화가 진행되었기 때문에 해석된다.

입자 합금은 계획된 조성에 해당하는 합금 입자에 대한 피크만 나타났다.

표면 합금의 표면 조성과 비표면적을 확인하기 위해서 CO stripping 분석을 수행하였고 CO의 desorption 피크 위치와 이를 통한 표면 조성 값을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 확인할 수 있듯이 표면 합금 입자 Au-Pt[0.75]와 입자 합금 Au/Pt[1/4]의 표면에 존재하는 백금이 90% 정도의 값을 나타내었으며 표면 합금 입자 Au-Pt[0.25]와 입자 합금 Au/Pt[1/1]의 표면에서 50% 정도가 백금으로 구성되어 있음을 알 수 있다. Fig. 5는 CO stripping 분석을 통한 활성 면적을 나타낸다. 백금당의 활성 면적에서 순수한 백금 소재와 입자 합금들은 비슷한 값을 나타내고 전체 금속당의 활성 면적에

서 표면 합금 소재와 순수 백금 소재는 비슷한 값을 나타내는데 이것은 표면 합금과 입자 합금의 구조적인 차이가 의해서 나타나는 결과이다.

3.2 카본 담지 표면 합금의 전극 성능 평가

3.2.1 메탄올 산화반응에 대한 활성

Figure 6은 0.5 M 황산 용액과 1 M의 메탄올 혼합용액에서 일전 전위 0.6 V (vs. NHE)에서 사용된 전체 메탈 양에 따른 전류 밀도값을 비교한 결과이다. 활성의 경향성은 다음과 같다. Au가 첨가된 소재들은 순수한 Pt 소재보다 더 낮은 활성을 나타내었으며 Au가 첨가된 소재들내에서도 역시 표면에 Au가 많이 존재하는 소재일수록 낮은 활성을 나타내었다. 즉, 표면에서 Pt과 함께 존재하는 Au는 메탄올 산화 활성에 부정적인

영향을 미친다.

Figure 7은 사용된 Pt양에 따른 활성을 나타낸다. Figure 6과는 다르게 Pt양에 따른 활성은 표면 합금 소재에서 순수 백금과 입자 합금 소재의 활성보다도 높은 값을 나타내었다. 이것은 표면 합금 소재에서 표면에만 Pt가 존재함으로써 Pt의 이용률이 높다는 것을 의미한다.

3.2.2 개미산 산화반응에 대한 활성

Figure 8은 0.5 M 황산과 용액과 1 M 개미산 혼합 용액에서 일정전위 0.3 V (vs. NHE)에서의 전체 금속 양당의 전류 밀도값을 나타낸다. 개미산 산화 반응에 대한 활성은 메탄올 산화 반응과는 다른 특성을 나타내었다. 문헌 보고에 의하면 Pt와 Au의 합금 구조는 개미산에 높은 활성을 갖는 것으로 보고

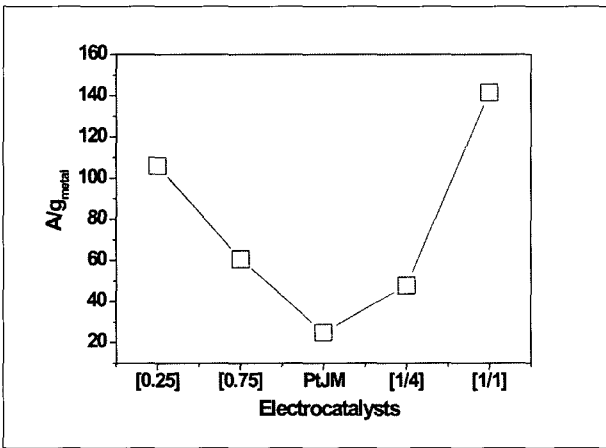


Fig. 8 전체 금속 양에 대한 개미산 산화 활성

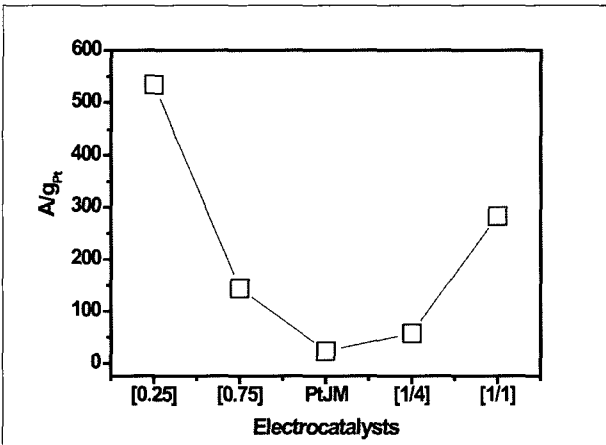


Fig. 9 Pt 양에 대한 개미산 산화 활성

되었다.⁶⁾

Figure 8에 나타내었듯이 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. Figure 9는 사용된 Pt의 양에 따른 활성을 나타내는데 개미산 산화 활성에 있어서도 역시 표면 합금 소재에서 입자 합금 소재와 순수 Pt 소재보다 높은 활성을 나타내는데 이것은 메탄올 활성과 마찬가지로 표면 합금의 높은 이용률에서 기인된 것으로 판단된다.

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. 전극 반응에 대한 활성 평가에서는 먼저 메탄올에 대한 활성에서는 표면에 존재하는 Au는 메탄올 산화반응에 부정적인 영향을 미치며 표면 합금 소재에서 Pt의 높은 이용률 효과가 나타났으며 개미산 활성에 대해서는 표면에 존재하는 Au 원소는 개미산 산화반응에 대하여 긍정적인 영향을 미친다. 개미산 산화반응에서도 역시 표면 합금 소재는 높은 이용률 효과를 나타내었다. 결론적으로 표면 합금에서 높은 Pt 이용률에 의해서 연료전지 전극 반응에 대해서 높은 활성을 나타내었다. 본 연구에서는 귀금속인 Au 원소가 사용되었지만 차후 지속적인 연구를 통하여 substrate material로 비 귀금속 계열로 대체된다면 가격 절감부분에서 많은 기여를 할 것으로 기대된다.

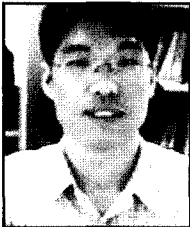
후기

본 연구는 산업자원부와 수소연료전지 사업단의 지원으로 수행되었습니다.

References

- (1) Hogarth, M. P., Hards, G. A., 1996, "Direct Methanol Fuel Cells", Platinum Metal Rev. Vol. 40, No. 4, pp. 150-159.
- (2) Greeley, J., Mavrikakis, M., 2006, "Near-surface alloys for hydrogen fuel cell applications", Vol. 111, No.1-2, pp. 52-58
- (3) 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.
- (4) 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.
- (5) Paulus, U. A., Wokaun, A., Scherer, G. G., Schmidt, T. J., Stamenkovic, V., Radmilovic, V., Markovic, N. M., Ross, P. N., 2002, "Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt-Ni and Pt-Co Alloy Catalysts", J. Phys. Chem. Vol. 106, No. 16, pp. 4181-4191.
- (6) 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.

박인수



2000년 전남대학교 무기재료공학과 공학사
2003년 광주과학기술원 신소재공학과 공학석사

현재 서울대학교 화학생물공학부 박사과정
(E-mail ; ispark74@snu.ac.kr)

성영은



1986년 서울대학교 공업화학과 공학사
1988년 서울대학교 공업화학과 공학석사
1996년 Univ. of Illinois at Urbana-Champaign
화학과 박사

현재 서울대학교 화학생물공학부 부교수
(E-mail ; ysung@snu.ac.kr)