

직접 에탄올 연료전지(DEFEC)의 anode용 삼원소 전극촉매[Pt₅Ru₄M(M= Ni, Sn, Mo and W)]의 에탄올 전기산화반응에 관한 연구

노창수*, 강대규*, 손정민**[†]

*전북대학교 수소·연료전지 공학과

**전북대학교 자원·에너지공학과, 전북대학교 수소·연료전지공학과

A Study on Electro-oxidation of Ethanol with Pt₅Ru₄M(M= Ni, Sn, Mo and W) Ternary Electrocatalysts for Anode of Direct Ethanol Fuel Cell(DEFEC)

CHANGSOO NOH*, DAEKYU KANG*, JUNGMIN SOHN**[†]

*Dept of Hydrogen & Fuel Cells Engineering, Specialized Graduate School, Chonbuk National Univ.
664-14 1ga Dukjin-Dong Dukjin-Gu Jeonju Jeonbuk.

**Dept. Mineral Resources & Energy Engineering and Specialized Graduate School of Hydrogen &
Fuel Cells Engineering, Chonbuk National Univ.

ABSTRACT

This work was carried out to improve the performance of anodic electrocatalysts in direct ethanol fuel cell(DEFEC). PtRu and Pt₅Ru₄M(M= Ni, Sn, Mo and W) electrocatalysts were prepared by using a NaBH₄ reduction method. Alloy crystal structure and particle size of electrocatalysts were characterized by X-ray diffraction(XRD) and transmission electron microscopy(TEM). The XRD analysis of the electrocatalysts revealed that the face-centered cubic(fcc) peaks shifted to slightly higher diffraction angles when third metals were added.

Average size of the uniform particles was observed to be approximately 3~3.5 nm from the TEM image. The electrochemical measurements were carried out in the solution 1M H₂SO₄ and 1M C₂H₅OH at room temperature. Cyclic-voltammogram results showed that Pt₅Ru₄W electrocatalyst exhibited much higher current density for ethanol oxidation of 2.73 mA/cm² than PtRu electrocatalyst of 0.73 mA/cm².

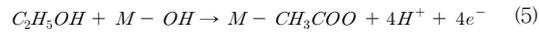
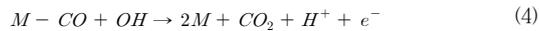
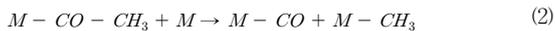
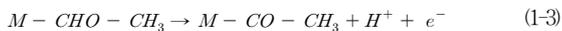
KEY WORDS : Direct ethanol fuel cell(직접 에탄올 연료전지), Ternary catalyst(삼원소 전극촉매), Ethanol oxidation(에탄올 산화), PtRuW(백금 루테늄 텅스텐)

[†]Corresponding author: jmsohn@chonbuk.ac.kr

1. 서 론

연료전지는 다양한 유형에서의 사용이 가능한 차세대 전력공급원으로서 많은 주목을 받고 있다^{1,2)}. 여러 종류의 연료전지 중 직접메탄올 연료전지(DMFC)의 연구는 휴대폰, 노트북 등과 같은 휴대장비의 에너지원으로서 수십여 년 동안 많은 노력으로 이루어지고 있다³⁾. 직접 메탄올 연료전지(DMFC)는 수소가스 및 수소를 포함한 다른 연료를 사용하는 연료전지와 다르게 메탄올을 연료로 직접 사용하여 취급과 저장이 간편하고 가격이 저렴하며, 기존의 리튬 이온전지 보다 10배 이상의 출력밀도 등 여러 가지 장점을 가지고 있다⁴⁾.

하지만 메탄올이 연료극(anode)에서 막(Membrane)을 통과하여 산소극(cathode)으로 넘어가는 교차현상(crossover)과 값비싼 백금(Pt)촉매의 사용, 유독성등과 같은 문제점이 아직 해결되지 못하고 있다. 이에 메탄올을 대체할 수 있는 연구가 진행되면서 여러 가지 대체물질이 제안되던 중 메탄올과 대등한 전기화학적 활동을 보이며⁵⁾ 농산물에서 다량으로 생산이 가능하고 바이오매스의 발효로부터 획득이 가능, 무독성까지 지닌 에탄올을 이용하는 직접에탄올 연료전지(DEFEC)가 활발히 연구되기 시작하였다⁶⁾. 여러 연구 등을 통하여 백금이 기초가 된 촉매에서의 에탄올 산화반응은 다음과 같은 메커니즘으로 보편화가 되어있다⁷⁻⁹⁾.



위의 에탄올 산화 메커니즘에서 볼 수 있듯이 에탄올에서 이산화탄소로의 완전 반응을 위한 전극촉매는 식(1-1~3)의 탈수소 반응과 식(2)의 C-C결합을 깨는 반응, 그리고 식(4)의 CO 산화반응을 수월하게 진행시킬 수 있어야 한다. 또한 백금촉매만 사용한 경우 높은 전극전위에서 물의 활성화를 일으키기 때문에 식(3)의 물의 활성화 뒤에 이어질 CO 산화를 위해서 낮은 전극전위에서 물이 활성화 되어야 하는 점도 매우 중요하다¹⁰⁾.

직접 에탄올 연료전지(DEFEC)도 직접 메탄올 연료전지(DMFC)와 마찬가지로 초기에는 백금(Pt)촉매를 사용하였으나 반응 중간체로 인한 피독 문제와 C-C결합을 깨는데 필요한 촉매의 활성에 한계가 있는 문제점이 나타나기 시작하였다. 그래서 이러한 문제점을 줄이기 위하여 백금(Pt)촉매에 주로 루테튬(Ru)이나 주석(Sn)을 첨가한 이원계 촉매가 연구되고 있으나, 이원계 촉매 역시 에탄올 산화반응 중 발생하는 생성물 역시 C-C결합을 포함하는 물질이기 때문에 현재는 이를 보완하기 위한 삼원소 촉매의 개발이 요구되고 있다¹¹⁾.

이에 본 연구는 함침법(Impregnation method) 중에서 소듐보로하이드라이드(NaBH₄)를 환원제로 사용하여 백금-루테튬(PtRu) 촉매에 니켈(Ni), 주석(Sn), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W)을 첨가한 삼원소 전극촉매를 제작하였으며 형성된 입자는 투과전자현미경(TEM)과 X선 회절분석기(XRD)에 의해 확인하였고, 삼전극 반 전지(Three electrode half-cell)를 이용하여 전기화학적 특성평가를 수행하였다.

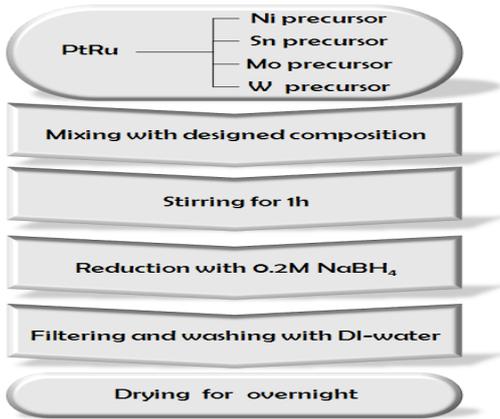


Fig. 1 Preparation method of electrocatalysts

2. 실험

2.1 촉매 제조

실험에 사용된 촉매는 소듐보로하이드라이드(NaBH_4)환원법을 이용하여 합성하였다. 백금의 금속염($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)과 루테튬, 니켈, 주석, 몰리브덴, 텅스텐의 금속염(RuCl_3 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MoCl_2 , WCl_6)을 PtRuM(M= Ni, Sn, Mo and W)의 구성으로 각각의 몰 비율이 5:4:1이 되도록 취하여 증류수에 넣어 80°C에서 한 시간 동안 교반한 후 0.2몰의 소듐보로하이드라이드(NaBH_4)를 위의 금속염 혼합용액에 첨가하여 다시 3시간 동안 교반하며 금속염을 환원시켜 침전물을 획득하였다. 이후에 획득된 침전물은 필터를 이용하여 여과하고 증류수로 세척한 후 건조기에서 12시간동안 건조하여 최종적으로 촉매를 획득하였다. 자세한 실험 방법은 Fig. 1에 도시하였다.

2.2 특성 분석

완성된 촉매의 결정상과 내부구조를 확인하기 위하여 Rigaku X선 회절시스템(XRD, DMAX-2500)과 투과전자현미경(TEM, JEM2010)을 이용하였으며, 전기화학적 특성평가는 상온에서 백금 선 상대전극(Pt-wire counter

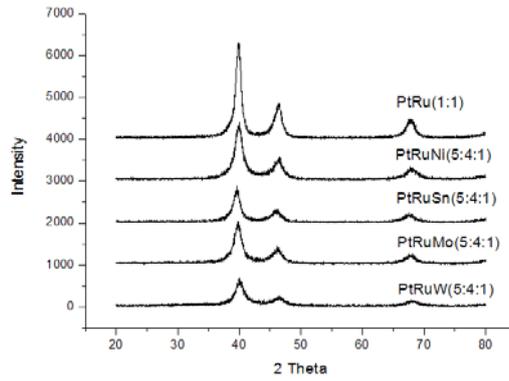


Fig. 2 XRD patterns of PtRu and Pt₅Ru₄M(M= Ni, Sn, Mo and W) electrocatalysts

electrode)과 은/염화은 기준전극(Ag/AgCl reference electrode) 그리고 Schmidt¹²⁾가 제안한 박막제조법(Thin-film)을 이용하여 준비된 작업전극(glassy carbon working electrode, 직경: 3 mm, 전극면적: 0.07 cm²)을 이용한 반 전지(Half-cell)로 실험하였다.

작업 전극에 사용된 제작된 촉매는 초음파 분해기를 이용하여 증류수에 고르게 분산시킨 후 피펫을 이용하여 작업 전극 표면위에 도포하여 건조시키고 이후 촉매 층을 안정화시키기 위해 5w%의 Nafion으로 코팅시켰다. 전기화학 특성평가 실험은 potentiostat(BioLogic, SP-150)로 실험 전 용액 내의 산소를 제거하기 위하여 질소를 불어넣은 1몰의 황산과 1몰의 에탄올(1M H₂SO₄ + 1M C₂H₅OH)의 전해질을 사용하여 15 mV/s의 주사속도(scan rate)로 수행되었다.

시간에 따른 에탄올 산화활성을 평가하기 위하여 2000초 동안 1몰의 황산과 1몰의 에탄올을 혼합한 전해질(1M H₂SO₄ + 1M C₂H₅OH)을 사용하여 0.5V(vs RHE)의 조건에서 대시간전류법(chronoamperometry)을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 X-선 회절과 투과전자현미경 분석

Fig. 2는 1:1의 몰 비율의 PtRu촉매 그리고

직접 에탄올 연료전지(DEFCE)의 anode용 삼원소 전극촉매
 [Pt₅Ru₄M(M= Ni, Sn, Mo and W)]의 에탄올 전기산화반응에 관한 연구

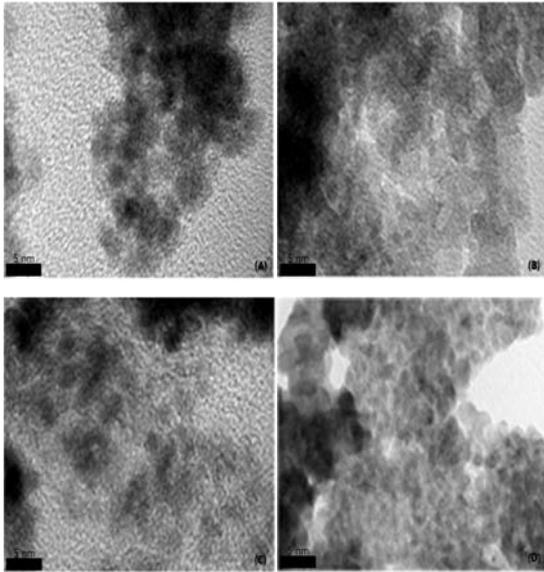


Fig. 3 Tem image of (A) Pt₅Ru₄Ni, (B) Pt₅Ru₄Sn, (C) Pt₅Ru₄Mo and (D) Pt₅Ru₄W electrocatalyst

PtRu에 세 번째 금속을 각각 니켈, 주석, 몰리브덴, 텅스텐으로 변화시켜 몰비율이 5:4:1로 합성한 삼원소 촉매(Pt₅Ru₄M, M= Ni, Sn, Mo and W)의 X-선 회절 스펙트럼을 나타내었다.

그림에서 보듯이 촉매들의 X-선 회절 스펙트럼은 전체적으로 (111), (200), (220)의 fcc결정면을 가진 백금촉매와 비슷한 합금구조를 지니며 대략 2θ = 39.5°, 46.1°, 67.7°에서 피크가 관찰되었으며 다른 산화물이나 구조의 상에서 얻어지는 피크는 보이지 않았다. 삼원소 촉매의 경우 (111)면에서 PtRu촉매보다 2θ값이 조금 높은 회절각으로 shift되었는데 이것은 추가된 세 번째 금속들의 영향으로 보여진다.

합성된 촉매의 입자크기는 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)을 이용하여 분석하여 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있듯이 모든 촉매에서 덩어리가 만들어지지 않고 균일한 분산이 관찰되었고, 평균 입자크기는 대략 3~3.5 nm로 나타났다.

3.2 에탄올 산화반응

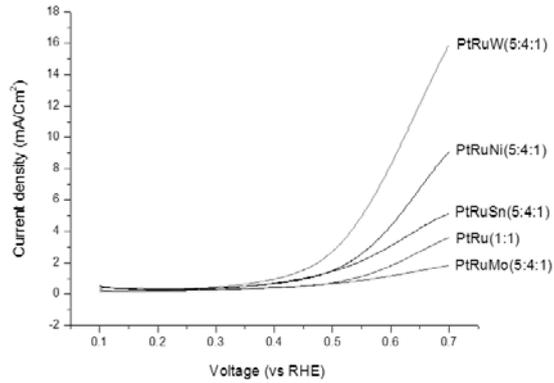


Fig. 4 Linear sweep voltammetry(LSV) curves for the ethanol electro-oxidation in a solution of 1M C₂H₅OH and 1M H₂SO₄ at room temperature on the PtRu and Pt₅Ru₄M(M= Ni, Sn, Mo and W) electrocatalysts

PtRu를 기본구조로 세 번째 금속을 변화시켜 합성한 Pt₅Ru₄M(M= Ni, Sn, Mo and W) 촉매의 에탄올 산화반응은 1몰의 황산과 1몰의 에탄올을 혼합한 전해질(1M H₂SO₄ + 1M C₂H₅OH)에서 측정하였다. Fig. 4는 측정된 linear sweep voltammetry(LSV)곡선이며 또한 0.5 V(vs RHE)에서 비교한 촉매들의 전류밀도 값을 표. 1에 나타내었다.

전류밀도 값을 0.5 V(vs RHE)에서 비교하였을 때 Pt₅Ru₄Mo촉매를(0.67 mA/cm²) 제외한 나머지 전극촉매들은 모두 PtRu촉매보다(0.73 mA/cm²) 높은 것으로 관찰되었다. 특히 텅스텐이 추가된 Pt₅Ru₄W촉매의 경우 Fig. 4와 표. 1에서 확인할

Table 1 Current density of PtRu and Pt₅Ru₄M(M= Ni, Sn, Mo and W) electrocatalysts at 0.5V (vs RHE)

Catalyst	Current density at 0.5V (mA/cm ²)
PtRu	0.73
Pt ₅ Ru ₄ N	1.51
Pt ₅ Ru ₄ Sn	1.45
Pt ₅ Ru ₄ Mo	0.67
Pt ₅ Ru ₄ W	2.73

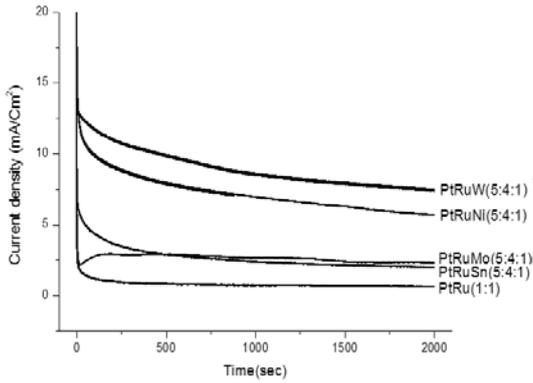


Fig. 5 Chronoamperometry curves of PtRu and Pt₅Ru₄M(M= Ni, Sn, Mo and W) electrocatalysts in a solution of 1M C₂H₅OH and 1M H₂SO₄ at room temperature

수 있듯이 2.73 mA/cm²로 PtRu촉매보다 약 3.7배의 훨씬 높은 전류밀도를 나타내었다. 이것은 텅스텐(W)이 에탄올 산화 반응 중 C-O결합이나 C-C결합을 깨야하는 조건을 충족하기 때문인 것으로 보여 진다.

에탄올은 산화하면서 촉매의 피독현상을 발생하며 에탄올 산화를 감소시키는 CO_{ads}, 아세트알데히드, 아세트산 등의 중간매개물들을 만들게 되는데 이들은 백금의 촉매적 활성구역에서 매우 강하게 흡착되어 성능을 저하시키게 된다.

이에 에탄올 전기산화반응 동안 촉매들의 tolerance를 측정하기위해 2000초 동안 1몰의 황산과 1몰의 에탄올을 혼합한 전해질(1M H₂SO₄ + 1M C₂H₅OH)을 사용하여 0.5V(vs RHE)의 조건에서 대시간전류법(Chronoamperometry)을 실시하였으며 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

그림에서 확인할 수 있듯이 대시간전류법에서의 초기 전류밀도가 에탄올 전기산화반응에 대한 LSV곡선의 0.5V에서의 전류밀도 값보다 높은 것으로 확인되었는데 이것은 전극촉매 안에 소량의 백금산화물(PtOx)이 존재하기 때문으로 보인다¹³⁾. 또한 초기에 전류밀도가 급격하게 감소하는 것은 앞에서 언급한 에탄올 산화반응 동안 형성되는 CO_{ads}나 다른 중간생성물의 영향에 의한 것으로 보인다¹⁴⁾.

Table 2 Poisoning rate(δ) for PtRu and Pt₅Ru₄M(M= Ni, Sn, Mo and W) electrocatalysts

Catalyst	Poisoning rate (δ , %s ⁻¹)
PtRu	0.014
Pt ₅ Ru ₄ Ni	0.017
Pt ₅ Ru ₄ Sn	0.018
Pt ₅ Ru ₄ Mo	0.016
Pt ₅ Ru ₄ W	0.014

또한 이후에 촉매들의 산화전류양상은 삼원소 촉매들도 PtRu촉매와 비슷하게 정상상태와 유사한 성향을 나타내며 서서히 산화됨에 따라 장시간에 대한 poisoning rate(δ)을 알아보기 위하여 식. 1¹⁵⁾을 통해 계산한 값을 Table 2에 나타내었다. 식. 1에서의 $\left(\frac{dI}{dt}\right)_{t > 500s}$ 는 Fig. 5에서 500초 이상의 시간동안 감소되는 전류밀도의 기울기이며, I₀는 500초 이상의 시간동안 감소되는 전류밀도의 기울기를 이용하여 외삽한 초기 전류밀도 값이다.

$$\delta = \frac{100}{I_0} \times \left(\frac{dI}{dt}\right)_{t > 500s} \quad (\%s^{-1}) \quad \text{Eq. 1}$$

특히 Pt₅Ru₄W의 경우 전체적인 양상은 PtRu보다 기울기가 큰 것으로 보이지만, 500초 이상의 시간동안의 기울기를 이용하여 Eq. 1에 적용하였을 때 PtRu와 같은 0.014 %s⁻¹의 값을 나타내었으며, Pt₅Ru₄Mo, Pt₅Ru₄Ni 그리고 Pt₅Ru₄Sn 역시 각각 0.016 %s⁻¹, 0.017 %s⁻¹ 그리고 0.018 %s⁻¹로 비교적 낮은 poisoning rate를 나타내어 Table 2에서 확인할 수 있듯이 PtRu, Pt₅Ru₄W < Pt₅Ru₄Mo, < Pt₅Ru₄Ni < Pt₅Ru₄Sn의 순서대로 낮은 poisoning rate가 확인되었다.

대시간전류법 실험을 통하여 합성한 삼원소 촉매들의 산화 전류밀도 값이 PtRu촉매에 비해 대체로 높았으며 장시간의 test에도 PtRu촉매만큼의

좋은 안정성을 보임을 확인할 수 있었다. 특히 몰리브덴을 추가한 Pt₅Ru₄Mo촉매의 경우 산화 전류 밀도 값이 급격히 감소된 후 약 200초까지 상승하여 다시 서서히 산화되는 형태를 나타내었는데 재현성을 확인한 결과 같은 양상이 확인되어 앞으로 좀 더 많은 연구가 필요할 것으로 보인다.

또한 텅스텐이 추가된 Pt₅Ru₄W촉매의 경우 다른 촉매와 비교하여 0.014 %s⁻¹의 낮은 poisoning rate를 나타내어 장시간의 에탄올의 전기산화반응에 효과적인 전극촉매로 사용될 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구는 직접에탄올연료전지(DEFCE)의 anode에서 높은 활성을 보이는 전극촉매를 개발하기 위해 소듐보로하이드라이드(NaBH₄)환원법을 사용하여 PtRu를 기본 구조로 세 번째 금속을 추가하는 삼원소 촉매에 대하여 특성평가를 실시하였다. 합성된 전극촉매는 X선-회절분석(XRD)과 투과전자현미경(TEM)을 통하여 합성된 촉매의 구조를 확인하였으며 PtRu촉매와 비슷한 합금구조와 3~3.5 nm의 입자크기를 확인할 수 있었다.

에탄올 산화실험에서 3번째 금속의 촉진기능으로 인하여 대체로 PtRu촉매보다 높은 산화반응의 활성을 확인하였으며, 0.5 V(vs RHE)에서 전류밀도 값을 비교했을 때 Pt₅Ru₄W > Pt₅Ru₄Ni > Pt₅Ru₄Sn > PtRu > Pt₅Ru₄Mo의 순서로 높은 값이 나타났다. Pt₅Ru₄Mo촉매의 경우 0.5 V(vs RHE)에서 에탄올 산화반응의 전류밀도 값은 0.67 mA/cm²로 0.73 mA/cm²의 PtRu촉매보다 낮았으나 대시간전류법을 통하여 좋은 안정성, 높은 산화 전류 값 그리고 비교적 낮은 poisoning rate를 확인할 수 있었다.

대체로 합성된 삼원소 전극촉매들이 PtRu촉매보다 에탄올 산화반응에서 높은 전류밀도 값과 2000초동안의 대시간전류법(Chronoamperometry)을 통하여 장시간 동안의 좋은 안정성과 낮은 poisoning rate를 나타내었는데, 특히 텅스텐이 추

가된 Pt₅Ru₄W촉매는 0.5 V(vs RHE)에서 2.73 mA/cm²로 PtRu촉매보다 약 3.7배의 훨씬 높은 전류밀도를 나타내었다. 또한 높은 산화전류 값, 좋은 안정성 그리고 0.014 %s⁻¹의 낮은 poisoning rate를 확인하여 장시간의 에탄올 전기산화반응에 좋은 anode용 전극촉매로 적용될 가능성이 높아 보인다.

후 기

본 연구는 지식경제부의 출연금으로 행한 특성화 대학원사업과 연료전지 핵심기술 연구센터의 과제로 수행하였습니다.

참 고 문 헌

- 1) M. A. J. Cropper, S. Geiger and D. M. Jollie : "Fuel cells: a survey of current developments", Journal of Power Sources, Vol. 131, No. 1-2, 2004, pp. 57-61.
- 2) D. Ilic, K. Holl, P. Brike, T. Wohrle and F. Brike-Salam : "Fuel cells and batteries: Competition or separate paths?", Journal of Power Sources, Vol. 155, No. 1, 2006, pp. 72-76.
- 3) S. Wasmus and A. Kuver : "Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review", Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 461, No. 1-2, 1999, pp. 14-31.
- 4) Hiroaki Nitani, Takashi Nakagawa, Hideo Daimon, Yukiko Kurobe, Takahiro Ono, Yusuke Honda, Akiko Koizumi, Satoshi Seino and Takao A. Yamamoto : "Methanol oxidation catalysis and substructure of PtRu bimetallic nanoparticles", Applied Catalysis A: General, Vol. 326, No. 2, 2007, pp. 194-201.
- 5) J. Wang, S. Wasmus and R. F. Savinell :

- "Evaluation of Ethanol, 1-Propanol, and 2-Propanol in a Direct Oxidation Polymer-Electrolyte Fuel Cell", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 142, No. 12, 1995, pp. 4218-4222.
- 6) F. Colmati, E. Antolini and E. R. Gonzalez : "Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts", *Journal of Power Sources*, Vol. 157, No. 1, 2006, pp. 98-103
- 7) F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E. M. Belgsir and C. Lamy : "On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 563, No. 1, 2004, pp. 81-89.
- 8) M. H. Shao and R. R. Adzic : "Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: in situ ATR-SEIRAS study", *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No. 12, 2005, pp. 2415-2422.
- 9) J. P. I. de Souza, S. L. Queiroz, K. Bergamaski, E. R. Gonzalez and F. C. Nart : "Electro-Oxidation of Ethanol on Pt, Rh, and PtRh Electrodes. A Study Using DEMS and in-Situ FTIR Techniques", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 106, No. 38, 2002, pp. 9825-9830.
- 10) F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E.M. Belgsir and C. Lamy : "On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 563, No. 1, 2004, pp. 81-89.
- 11) E. Antolini : "Catalysts for direct ethanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 170, No. 1, 2007, pp. 1-12.
- 12) T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, G. D. Stäb, P. M. Urban, D. M. Kolb and R. J. Behm : "Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 145, No. 7, 1998, pp. 2354-2358.
- 13) J.W. Guo, T.S. Zhao, J. Prabhuram, R. Chen and C.W. Wong : "Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, No. 4, 2005, pp. 754-763.
- 14) A. Kabbabi, R. Faure, R. Durand, B. Beden, F. Hahn, J.-M. Leger and C. Lamy : "In situ FTIRS study of the electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol at platinum - ruthenium bulk alloy electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 444, No. 1, 1998, pp. 41-53.
- 15) Junhua Jiang and Anthony Kucernak : "Nanostructured platinum as an electrocatalyst for the electrooxidation of formic acid", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 520, No. 1-2, 2002, pp. 64-70.