

직접 메탄올 연료전지를 위한 나노전극촉매 설계 및 합성

최종호, 박경원, 성영은
광주과학기술원 신소재공학과

Design and Synthesis of Nano-size Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cell

Jong-Ho Choi, Kyung-Won Park, Yung-Eun Sung
Department of Materials Science and Engineering, K-JIST, Gwangju, 500-712

서론

직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC)는 anode에 메탄올을 직접 흘려 산화시킴으로 전기를 발생시키는 간단하면서도 이상적인 연료전지 시스템으로 저온에서 작동되므로 전극 재료는 백금계가 주를 이루고 있다. 따라서 촉매 사용량을 최소화하기 위해 나노 전극재료의 합성법에 대한 연구와 메탄올 산화 반응시 발생하는 일산화탄소에 의한 백금의 피독 현상을 최소화하기 위해 제 2, 제 3의 금속 첨가에 의한 합금 나노 전극재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근에는 많은 각광을 받고 있는 초소형 전자기기의 동력원으로 연료전지를 이용하고자 박막공정을 이용한 전극 및 연료전지 개발에 대한 연구도 진행되고 있다.

본 연구에서는 화학적 방법을 이용하여 나노크기의 전극촉매를 합성하고, 박막공정을 통해 제조된 박막전극과 비교함으로써 메탄올 산화 반응에 대한 메커니즘 연구를 수행하였고 나아가 직접 메탄올 연료전지에 대한 성능 향상을 꾀하려는 연구를 수행하였다.

본론

1. 새로운 합성법을 통한 이원계 나노 백금합금 전극촉매의 제조

메탄올 산화 반응에 대한 높은 활성의 촉매를 넓은 반응 표면적을 가지는 나노 크기의 금속 입자를 제조하기 위하여 본 연구 그룹에서는 새로운 백금계 합금 촉매 제조법을 개발하여 지금까지 알려진 다양한 촉매 제조법과 비교하였다. 그 결과 기존의 방법보다 작은 평균 1.7 nm의 입자 직경을 갖는 백금 합금을 표면활성제 없이 제조할 수 있었다. 질소 분위기 하에 수불혼화성 유기용매 중에서 염화백금 및 비수용성 제 2 금속 염화물을 수소화붕소리튬으로 환원시켜 콜로이드상의 백금 합금 나노입자를 형성한 후, 백금 합금 나노입자를 열처리 없이 동결건조를 통하여 좁은 크기 분포도를 갖는 나노 입자를 제조하였다. Figure 1(a)에 나타낸 카본에 담지된 Pt/Ru 나노입자의 고배율 투과전자 현미경(HRTEM) 결과를 살펴보면 Pt의 fcc (111) 결정면이 지배적으로 나타남을 확인할 수 있었다. Pt/Ru 나노입자의 면간 거리는 0.22 nm로 관찰되었으며 이는 X-선 회절(XRD) 분석 결과와도 일치하였다. 또한 담지체로 사용된 카본의 면간 거리 역시 0.34 nm로 확인할 수 있었다. Figure 1(b)는 본 합성법에 의해 제조된 나노입자의 메탄올 산화반응에 대한 전기화학적 활성을 여러 가지 다른 방법에 의해 제조된 것들과 비교하여 나타낸 결과이다. 메탄올 산화반응을 일으키는 on-set 전위값이 다른 방법들에 비해 낮고 산화 반응에 의해 나타나는 산화전류 밀도는 더 큰 값을 나타냄을 확인할 수 있다. 또한 새로이 제안된 합성법을 통해 제조된 촉매가 다른 종류의 이원계나 삼원계 촉매로 합성되었을 때에도 2 nm 이하의 입자직경을 갖으며 메탄올 산화반응에 활성을 가질 수 있음을 확인하였고, 나아가 합금 금속 촉매를 제조하는 일반적인 촉매제조법으로 응용될 수 있음을 제안한다.

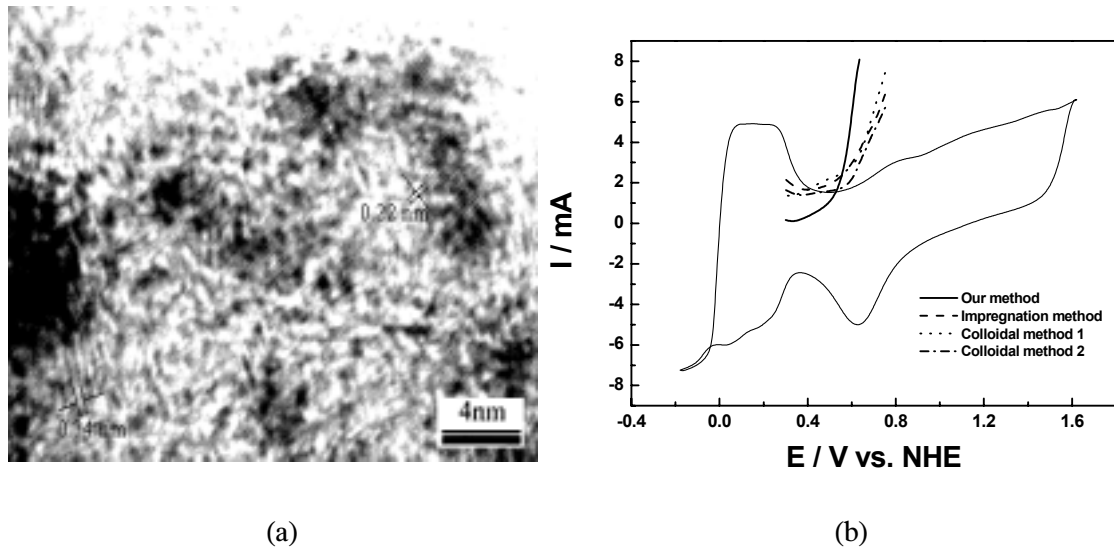


Figure 1. (a) HR-TEM image of carbon supported PtRu alloy nanoparticles and (b) voltammogram of carbon supported PtRu by different method for methanol oxidation in 0.5 M H₂SO₄ + 2 M CH₃OH with a scan rate of 50 mV/s at room temperature.

2. 제 3의 금속 첨가를 통한 Pt/Ru/Ni 삼원계 나노전극재료 개발

백금은 저온에서 단일물질로서 메탄올 산화반응에 대한 활성이 가장 크다. 하지만 일산화탄소에 의한 피독현상으로 인해 단독으로 사용이 어려우므로, 현재까지 Pt/Ru 이원계 합금촉매가 메탄올 산화극 촉매로 사용되고 있다. 그럼에도 불구하고 제 3의 금속을 첨가한 삼원계 나노 합금 촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구 그룹에서는 삼원 촉매 개발의 일환으로 Ni이 포함된 이원계와 삼원계 촉매를 디자인하여 활성 증대를 확인하였고 합금 촉매 내에서의 Ni의 화학적 효과와 전자적 효과에 대하여 보고하였다. 백금계 나노합금 촉매는 동결건조법이 결합된 NaBH₄를 이용한 전통적인 환원법에 의해 제조하였다.

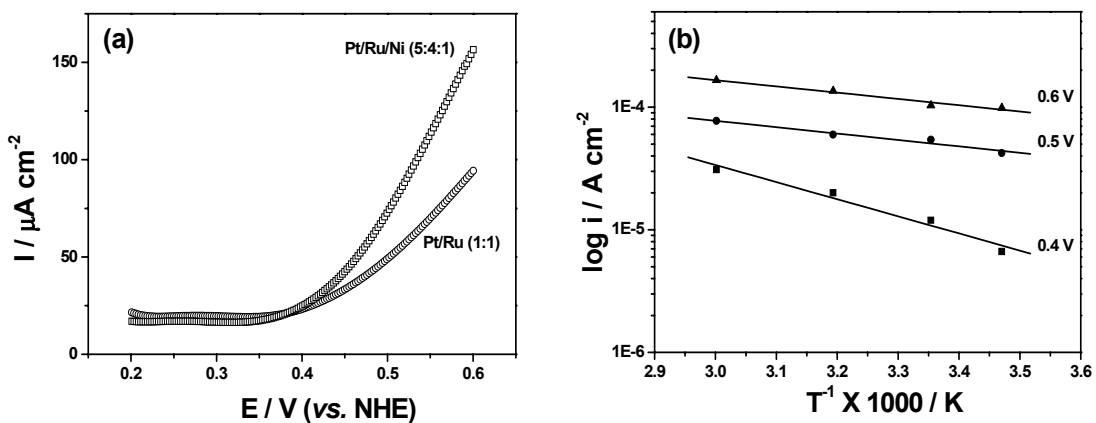


Figure 2. Current density vs. accelerating potentials of Pt/Ru(1:1) and Pt/Ru/Ni(5:4:1) and (b) Tafel plot of Pt/Ru/Ni(5:4:1) at each potential.

Figure 2(a)는 제조된 나노촉매를 이용한 전기화학 실험의 결과인데, 이원계 촉매에 비

해 삼원계 촉매의 경우 메탄을 산화 반응이 더 낮은 전위값에서 발생하며 더 많은 산화 전류값을 나타냄을 확인하였다. 이는 소량의 Ni이 첨가되어 Pt의 전자 구조를 바꿈으로서 일산화탄소와의 결합력을 약하게 함으로 메탄을 산화반응이 증대됨으로 기인하며 이 현상은 XPS 결과로도 확인할 수 있었다. Figure 2(b)는 대시간전류법을 통해 얻어진 평형전류밀도를 이용해 Pt/Ru/Ni(5:4:1)에 대한 Tafel plot을 나타낸 것이다. 가해진 전압에 따라 평형전류밀도가 차이가 남을 확인할 수 있었고, 기울기로부터 얻어지는 활성화 에너지는 삼원계 촉매의 경우 이원계 촉매보다 낮은 8-26 kJ/mol 정도의 값을 가짐을 확인할 수 있었다. 이러한 활성화 에너지는 메탄을 산화반응 전체를 하나의 반응으로 고려한 값으로서 각각의 반응 경로를 제어함으로 활성화 에너지를 구해 본다면 각 반응 단계에 필요한 적절한 요소 분석으로 더 나은 촉매를 디자인할 수 있을 것이다.

3. 박막공정을 이용한 전극 개발

지금까지 DMFC는 여러 가지 장점에 의해 나노 입자의 형성과 이에 대한 연료전지의 특성 평가에 초점이 맞추어져 왔다. 하지만 이들의 보다 넓은 응용성과 심도 깊은 연구를 위해 박막공정을 이용한 전극 및 연료전지 개발이 요구되어진다. 본 연구그룹에서는 마이크로 연료전지의 응용가능성과 전극 구조 및 메커니즘 연구를 위해 박막공정을 이용하여 전극을 디자인하였다. 일반적으로 연료전지의 전극은 나노크기의 백금계 귀금속상과 카본이나 산화물 계열의 다공성 물질상과 같은 두상 이상으로 이루어진다. 이에 본 연구에서는 Pt와 WO_x target을 이용한 co-sputtering법으로 Pt- WO_x 전극을 개발하였다. Pt- WO_x two-phase 전극은 ITO (indium tin oxide) 기판 위에 RF magnetron co-sputtering법을 이용하여 성장되었고 Pt one-phase 전극과 비교하며 특성을 평가하였다. 각각 전극 소재의 XRD 패턴을 비교해보면, Pt- WO_x two-phase 전극의 경우 다결정 나노 크기의 Pt와 비정질 WO_x 이 혼재해 있음을 확인할 수 있었고 TEM과 함께 비교해보면 WO_x 매트릭스에 나노 크기의 백금이 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. Figure 3은 두 전극소재의 전기 화학적 활성평가를 나타낸 것이다. Figure 3(a)에서 확인할 수 있는 산화 전류밀도의 증가는 나노크기의 금속상의 활성증대에 기인한 것으로 보인다. 메탄을 산화반응에 대한 시간적 안정성에 대한 실험결과를 Fig 3(b)에 나타내었다.

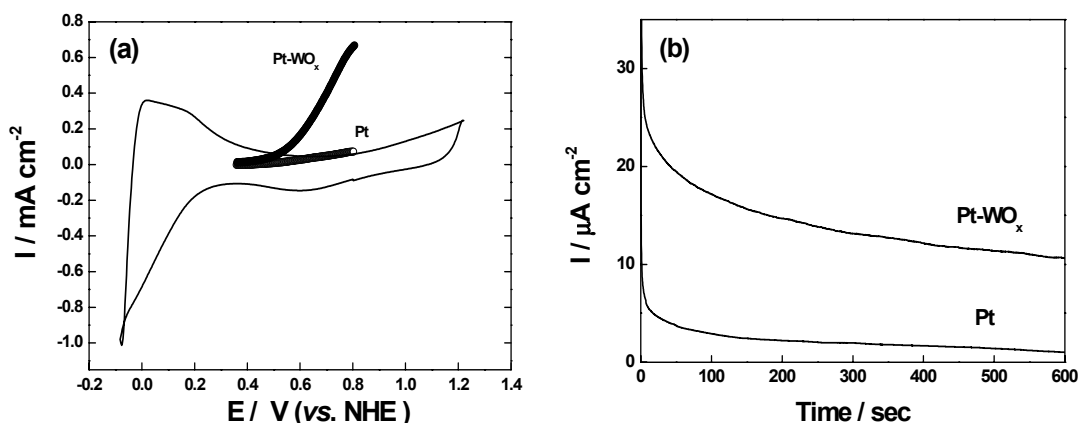


Figure 3. Current density vs. accelerating potentials and (b) current density vs. time at the oxidation potential for the Pt- WO_x two-phase and the Pt one-phase electrode.

Pt one-phase 전극에 비해 Pt-WO_x two-phase 전극의 우수성의 원인은 Pt 나노 입자가 다공성 산화물에 분산됨으로 인한 활성 증대와 다공성 WO_x의 spill-over 효과와 같은 시너지 효과로 기인된다. 따라서 co-sputtering 방법은 박막형 연료전지 전극으로의 사용을 위해 Pt-WO_x와 같은 나노 결정성 귀금속 상과 다공성 산화물 상으로 이루어진 전극재료 성장에 이용될 수 있음을 확인하였다.

결론

직접 메탄을 연료전지는 상업화되기 위해 풀어야 할 숙제들이 아직 매우 많다. 값비싼 귀금속 나노촉매의 사용량을 줄이기 위해 기존의 방법보다 더 작은 크기의 나노전극 재료 합성법이 제시되었으며, 촉매 자체의 성능을 향상시키기 위해 Ni이 포함된 삼원계 합금 촉매가 제안되었다. 또한 박막공정을 도입하여 Pt-WO_x two-phase 박막 전극을 제안함으로써 마이크로 연료전지로의 가능성을 확인하였다. 이러한 박막공정 기술은 마이크로 연료전지에 대한 연구도 활발히 이루어져야 하지만 이에 그치는 것이 아니라 나노입자에서 확인할 수 있었던 메커니즘에 대한 검증 수단으로서도 중요한 의미를 지닐 수 있을 것이다.

References

1. E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin, and T. E. Mallouk, *Science*, 280, 1735 (1998)
2. M. Watanabe and S. Motoo, *J. Electrochem. Soc.*, 60, 275 (1975)
3. S. -A. Lee, K. -W. Park, J. -H. Choi, B. -K. Kwon, and Y. -E. Sung, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1299 (2002)
4. K. -W. Park, J. -H. Choi, B. -K. Kwon, S. -A. Lee, Y. -E. Sung, H. -Y. Ha, S. -A. Hong, H. Kim, and A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B*, 106, 1869 (2002)
5. J. -H. Choi, K. -W. Park, B. -K. Kwon, and Y. -E. Sung, *J. Electrochem. Soc.*, submitted (2002)
6. K. -W. Park, K. -S. Ahn, J. -H. Choi, Y. -C. N, Y. -M. Kim, and Y. -E. Sung, *Appl. Phys. Lett.* 81, 907 (2002)
7. B. S. Hobbs and A. C. C. Tseung, *Nature (London)* 222, 556 (1969)