

메탄올 직접 연료전지에서 루테늄의 화학적 상태에 따른 백금 촉매의 활성 비교

김영민, 성영은
광주과학기술원 신소재공학과

The comparison of Pt catalysts activity with Ru chemical states in DMFC

Young-Min Kim, 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 2금속과의 합금을 통해 촉매의 성능향상을 도모하고 있다.

그 중에서도 특히 백금과 루테늄의 1:1 합금의 성능이 가장 우수한 것으로 알려져 있다. 백금과 루테늄의 합금내에도 다양한 백금과 루테늄의 화학적 상태가 존재하고 있음은 이미 알려진 바이다. 본 연구에서는 여러 가지 루테늄의 화학적 상태를 합성하여 합금이 아닌 support의 개념으로 백금촉매와의 합성을 통해 이에 따른 백금 촉매의 활성을 비교 분석하였다.

본론

1. 다양한 루테늄의 화학적 상태 합성

상용화된 루테늄 옥사이드 ($\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)로부터 열처리를 통하여 여러 루테늄 상태를 만들었다. RuO_2 (100°C), RuO_2 (250°C), RuO_2 (400°C), Ru (metal) 의 화학적 상태를 만들어 XRD 분석을 통하여 각 물질의 상태를 확인하였다. 그림 1은 다양한 루테늄 상태에 합성된 백금 촉매의 XRD peak을 보여준다.

일반적으로 알려진 침전법을 통하여 백금 촉매를 위에 제시한 다양한 상태의 루테늄 물질에 supporting 함으로써 백금 촉매의 활성을 비교하였다. 그림에서 알 수 있듯이 백금과 다양한 상태의 루테늄 고유의 peak들이 나타남을 알 수 있다. 즉 백금과 다양한 상태의 루테늄이 합금이 되지 않았음을 보여준다.

2. 전기 화학적 실험을 통한 백금 촉매의 활성 비교

다양한 상태의 루테늄에 supporting 된 백금 촉매의 활성을 CV (cyclic voltammetry) 와 CA (chronoamperometry) tests를 통하여 비교하였다. 그림 4와 5는 백금 촉매의 활성을 나타내는데 루테늄과 합금된 백금 촉매보다는 활성이 떨어지지만 백금만의 촉매보다는 좋은 활성을 나타내며 특히 루테늄 메탈에 supporting 된 백금 촉매의 활성이 가장 우수함을 볼 수 있었다.

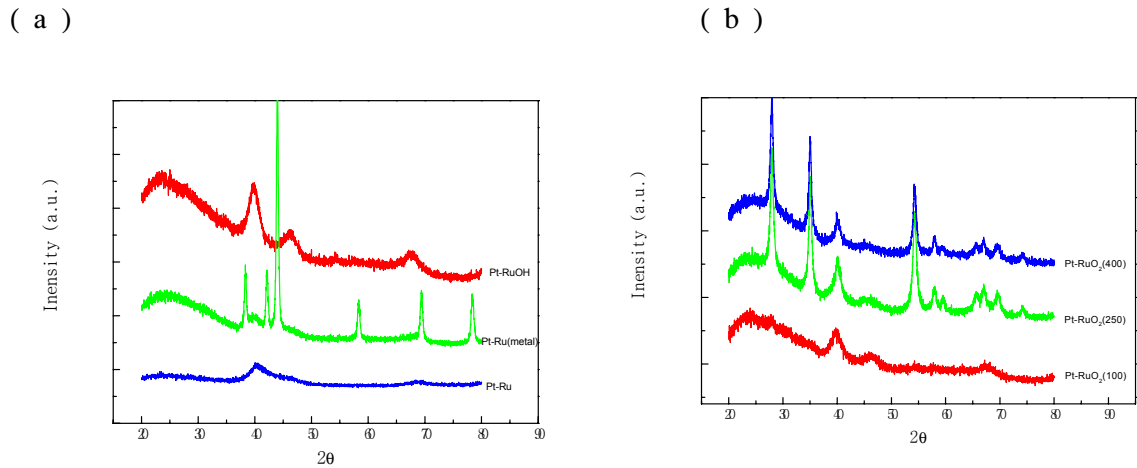


그림 1. (a) various Ru states XRD peaks, (b), (c) various Pt / Ru states catalysts XRD peaks

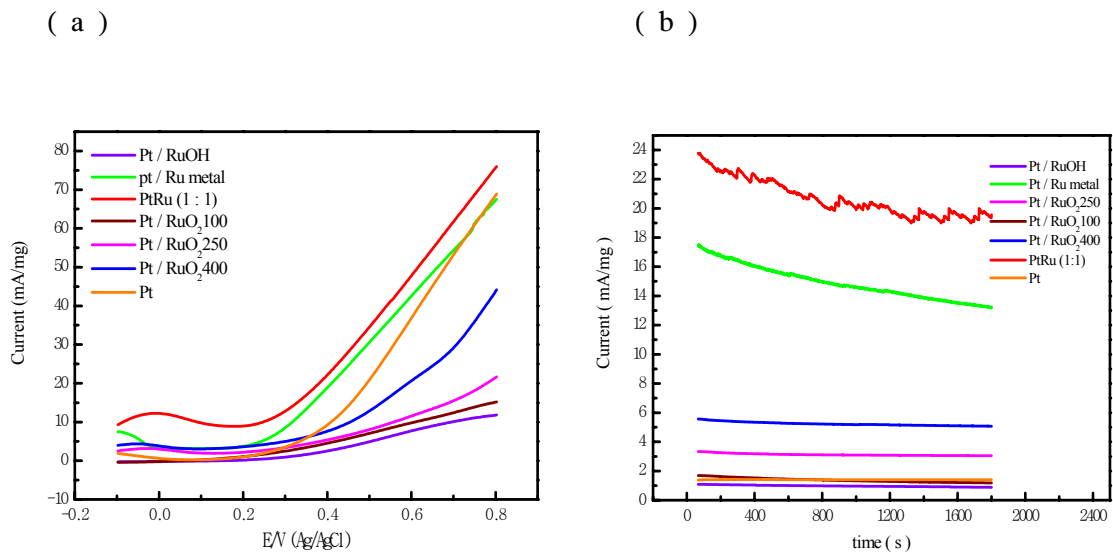


그림 2. (a) methanol oxidation in 0.5 M H₂SO₄ + 2 M CH₃OH with a scan rate of 50 mV/s at room temperature. (b) current density vs. time at the oxidation potential

3. 단위 전지 tests를 통한 백금 촉매의 성능 비교

앞서 전기 화학적 tests를 통해 활성을 알아본 백금 촉매들을 단위 전지에 적용 백금 촉매들의 성능을 비교 분석하였다. 그 결과 그림 3에서 보듯이 루테늄 메탈에 supporting된 백금 촉매의 성능이 가장 우수하게 나타났다. 앞서 실행한 전기화학적 tests의 결과와 일치하는 경향을 얻었다.

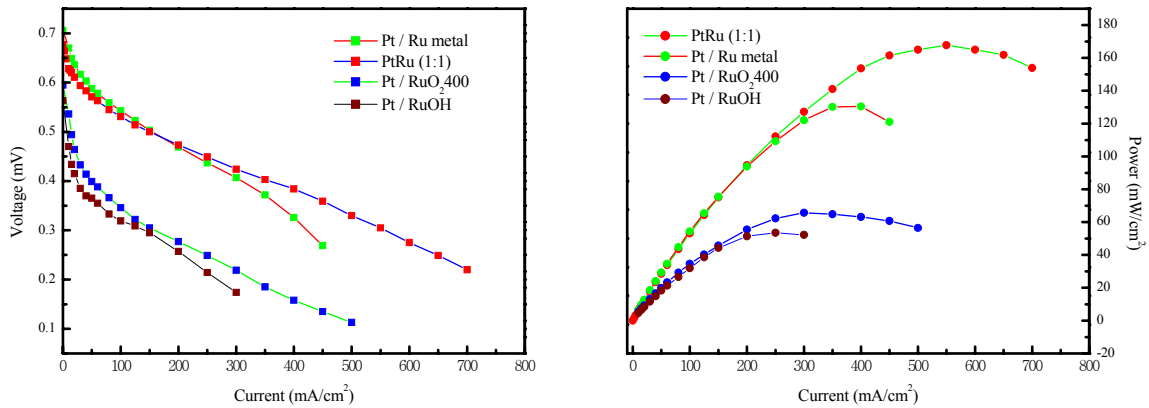


그림 3 Comparison of cell performance of Pt catalysts (cell temperature : 70 °C, anode feed : 2 M methanol sokution at 1cc/min, cathode feed dry O₂ at 500 cc/min. at atmosphere, membrane : Nafion 117)

4. XPS를 통한 백금과 루테늄의 표면 분석

XPS장비를 이용하여 각 백금 촉매들의 표면을 분석하였다. 모든 백금 촉매들에서 Pt 4f states는 일정함을 알 수 있었고 Ru 3d peak의 변화를 통해 Ru의 표면만이 변함을 알 수 있었다. 높은 온도로 열처리를 함으로 인해서 Ru의 표면이 RuO₂ 형태로 변함을 볼 수 있었다. Ru metal에서는 metallic stats가 지배적이었으며 높은 온도에서 열처리된 Ru 일수록 RuO₂ 형태가 지배적임을 알 수 있었다. 그림 4는 Pt 4f peak과 Ru의 표면의 변화를 보여 준다.

(a)

(b)

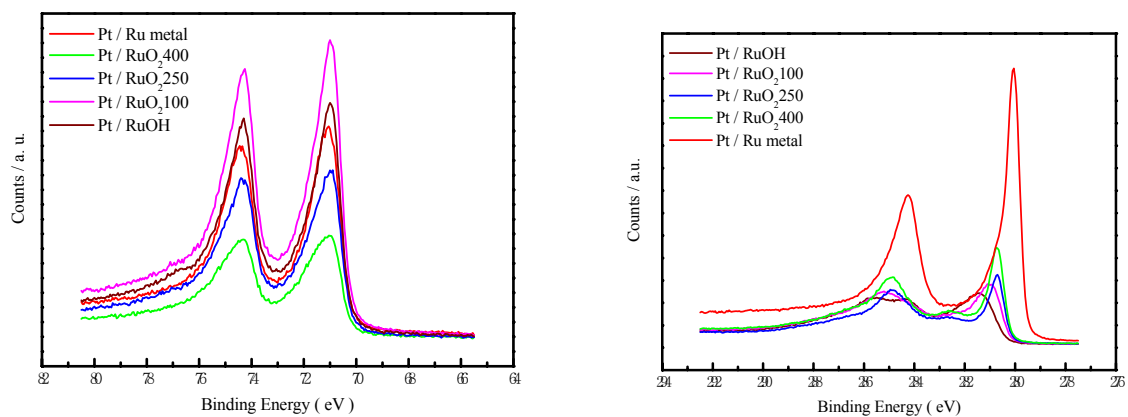


그림 4. (a) Pt 4f peak, (b) Ru 3d peak by XPS

결론

직접 메탄올 연료 전지의 촉매로는 PtRu (1 : 1)의 합금 촉매가 가장 우수한 활성을 지

니고 있음은 이미 알려진 사실이다. 또 그 촉매 내부나 표면에 다양한 states가 존재한다는 사실도 알려져 있다. 그러나 어떤 states가 촉매의 활성화에 직접적으로 큰 영향을 미치는지 대해서는 명확하지 않다. 다만 표면에서는 metallic states가 다른 states보다 우세하다고 알려져 있다. 본 연구를 통해 열처리 온도에 따라 루테늄의 표면 상태가 변함을 확인하였으며 백금과의 합금이 아닌 supports의 한 물질로서 루테늄이 사용되었을 때 백금만이 존재하는 촉매보다 우수한 성능을 보임을 알았으며 루테늄의 supports로서의 가능성을 볼 수 있었다.

References

1. J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow., J. Electrochem. Soc., 142, 2699 (1995)
2. Debra R. Rolison, Patrick L. Hagans, Karen E. Swider, and Jeffrey W. Long., Langmuir, 15, 774-779 (1999)
3. D. A. Emery, R. J. C. Luke, P. H. Middleton, and I. S. Metcalfe., J. Electrochem. Soc., 146, 2188 (1999)
4. Brendan J. Kennedy, Alison W. Smith and Fritz E. Wagner., J. Chem., 43, 913 (1990)
5. Jeffrey W. Long., Rhonda M. Stroud, Karen E. Swider-Lyons, and Debra R. Rolison., J. Phys. Chem. B., 104, 9772 (2000)
6. David A. McKeown, Patrick L. Hagans, Linda P. L. Carette, Andrea E. Russell, Karen E. Swider, and Debra R. Rolison, J. Phys. Chem. B., 103, 4825 (1999)
7. Jeffrey W. Long, Karen E. Swider, Celia I. Merzbacher, and Debra R. Rolison, Langmuir, 15, 780 (1999)