

## 화학기상 증착법에 의해 변형된 DMFC용 Pt-Ru 합금 촉매의 특성

송계찬, 서상준, 조준연, 문상흡  
서울대학교 응용화학부

### Properties of Pt catalyst modified by chemical vapor deposition of Ru for DMFC

Kye-Chan Song, Sang-Joon Seo, Jun-Yeon Cho, Sang Heup Moon  
School of Chemical Engineering, Seoul National University

#### 서론

최근에는 전세계적으로 지구 환경의 오염에 대한 문제가 심각하게 제기되면서, 환경에 대한 규제가 심화되고 있다. 이와 같은 문제의 해결책으로 저공해, 고효율의 새로운 발전 방식의 개발에 힘을 쏟고 있으며 이에 가장 적합한 발전 방식으로 연료전지(fuel cell)에 대한 연구개발이 활발히 이루어지고 있다. 여러 종류의 연료전지 중 특히 직접 메탄올 연료 전지(direct methanol fuel cell)는 연료로서 메탄올을 직접 사용하기 때문에 수소 등을 쓰는 다른 연료전지에 비해 여러 장점을 가지고 있다. 다시 말해서, 수소를 연료로 사용하는 연료전지의 경우, 전지의 에너지 밀도가 크다는 장점이 있지만 수소의 저장과 수송이 어렵다는 문제점이 있다. 또한 수소를 직접 쓰지 않고 다른 연료를 쓰더라도 별도의 개질 장치가 필요하기 때문에 추가비용이 들어간다. 그러나 메탄올은 다른 연료에 비해 가격이 저렴하고 취급과 저장이 용이하며 낮은 온도에서 작동하기 때문에 여러 가지 장점을 가지고 있다. 하지만 직접메탄올 연료전지는 산화극에서 메탄올 산화가 일어나는 도중에 발생하는 일산화탄소로 인해 백금 전극이 피독되는 문제점이 있다. 이 일산화탄소에 의해 백금이 피독되는 것을 방지하거나 제거하기 위해 조촉매를 첨가하여 일산화탄소를 추가 산화시키려는 연구들이 계속 되어왔다.[1] 이 조촉매 중 현재 가장 높은 성능을 보이는 것이 루테튬인데, 루테튬은 가격이 비싸다는 문제가 있다. 본 연구에서는 루테튬 조촉매를 백금 표면에 선택적으로 증착시켜 사용되는 루테튬의 양을 줄이고, 더 효과적인 합금 형성을 유도함으로써 합침법으로 제조된 촉매와의 반응활성의 차이를 반전지 실험을 통해 확인하였다. 촉매의 활성은 반전지 실험을 통해 수행되었고, 또한 XRD, ICP-AES 등을 이용하여 촉매 특성분석을 실시하였다.

#### 이론

직접메탄올 연료전지는 다음 반응을 통해 메탄올이 이산화탄소로 산화되는 산화극과



다음 반응을 통해 산소가 물 또는 수증기로 환원되는 환원극으로 이루어져 있다.



직접메탄올 연료전지는 이 반응을 통해 전체적으로 6개의 전자 발생을 통해 전기를 생성한다. 하지만 메탄올 산화 과정 중 다음의 부반응을 통해 일산화탄소가 발생하게 된다.



이 일산화탄소는 백금전극을 피독시켜 연료전지의 성능저하를 일으킨다. 이 일산화탄소에 의한 피독을 억제 또는 제거하기 위해서 첨가하는 조촉매는 백금보다 쉽게 산화물을 형성하여 다음과 같이 일산화탄소의 추가 산화를 유도하는 것으로 알려져 있다.[2]



이 외에도 메탄올이 전해질을 통과한 후 환원극으로 이동하여 직접 산화반응이 진행되는 methanol crossover현상도 연료전지의 성능을 저하시키는 주요 원인이다.

## 실험

전극용 Pt/C 촉매의 담체는 카본 블랙(Cabot, Vulcan XC-72)이다. 백금의 전구체로는  $H_2PtCl_6$ (Aldrich)와 조촉매로는 bis(cyclopentadienyl)ruthenium, ruthenocene(Aldrich)과  $RuCl_3$ 를 사용하였다. 백금의 담지 방법은 함침법이다. 우선 비이커에 적당량의 카본 담체를 넣고 다른 비이커에 백금 전구체를 카본 1g당 5cc의 증류수에 녹인 다음 이를 카본에 넣고, ultrasonicator로 60°C에서 ultrasonication을 가하여 비이커 내의 수분을 증발시켰다.[3] 건조된 촉매는 수소 25cc/min, 질소 125cc/min로 2.5시간동안 소성 온도 350°C, 승온 속도 10°C/min로 소성시켰다. 백금-루테늄 합금 촉매는 함침법과 화학기상증착법 두 가지 방법으로 각각 제조하였다. 루테늄의 함침 촉매는 백금촉매 제조 방법과 동일하게 하였다. 화학기상증착법으로 만드는 백금-루테늄 합금촉매는 145°C에서 ruthenocene을 기화시켜 이를 백금촉매에 170°C에서 증착시키고 250°C에서 분해시킴으로써 백금표면 위에서 선택적인 증착을 유도하였다. 선택적인 증착은 기상 IR과 ICP-AES를 통해서 확인되었다. 이 과정을 반복해서 수행함으로써 루테늄 대 백금의 비율을 높이고 비율의 최적점을 찾으려고 하였다. 또한 350°C에서 열처리를 함으로써 합금 형성을 유도하였다. 그리고 이렇게 제조된 촉매는 XRD로 합금 형성을 확인하였다. 제조된 촉매는 50wt% isopropyl alcohol (Carlo Erba)을 소량 넣어주며, 30wt% PTFE(polytetrafluoroethylene, Aldrich) 용액으로 PTFE/촉매의 비가 0.3~0.4 정도의 슬러리 상태가 되게 섞어 주었다.[4,5] 슬러리 상태의 촉매를 카본 페이퍼(E-TEK)에 압착시켜 얇은 막 형태로 썬어주고 110°C에서 건조 후, 1시간동안 질소분위기에서 350°C로 소성시켜 제조하였다. 제조된 전극의 활성은 반전지 실험(chronoamperometry)과 cyclic voltammetry(0.5M  $H_2SO_4$ +2M MeOH, scan rate 50mV/s)를 수행함으로써 백금 질량당 활성(mass activity)을 구하였다. 기준 전극으로는 SCE(Saturated Calomel Electrode)를 사용하였으며, 이것을 기준으로 반전지 실험은 0.5V에서 600초간 수행되었다. 측정에 사용된 프로그램은 EG&G의 M273이며, 측정/제어 기기로 EG&G의 M263A1 potentiostat/galvanostat를 사용하였다.

## 결과 및 토론

그림 1의 (a)와 (b)는 170°C에서 ruthenocene을 carbon과 Pt/C에 각각 기체 상태로 통과시키거나 또는 반응기를 bypass시킨 후의 기상 IR spectrum이다. 그림에서 보면 ruthenocene을 bypass시켰을 때의 IR spectrum은 carbon을 통과시켰을 때의 IR spectrum과 같다. 반면에, Pt/C를 통과시켰을 경우의 IR spectrum은 변화한 것을 볼 수 있다. ruthenocene의 IR peak 중  $450cm^{-1}$ 의 peak는 루테늄과 두 개의 cyclopentadienyl 링과의 결합으로 인해 나타나는 peak이다.[6,7] 그런데 carbon을 통과한 경우는 이 peak가 계속 나타나지만, Pt/C를 통과한 경우는 이 peak가 사라지는 것을 볼 수 있다. 이것으로 볼 때, 170°C에서 ruthenocene은 carbon에서는 분해가 일어나지 않고, 백금 위에서만 선택적으로 분해가 일어남을 알 수 있다. 이 실험에서 사용한 carbon과 Pt/C를 ICP-AES로 분석한 결과 carbon에서의 루테늄 함량은 아주 미량이고, Pt/C에서의 백금 대 루테늄의 원자비가 약 0.3으로 나왔다. 이 결과에서 루테늄이 carbon이 아닌 백금 위에서만 선택적으로 증착함을 확인하였다. 루테늄 전구체와 수소의 혼합물을 carbon 위에 통과시킨 경우에는 루테늄 전구체의 분해가 일어나지 않기 때문에 그냥 배출되는 반면, 백금 표면을 통과시킨 경우에는 백금의 표면에 흡착된 수소로 인한 분해반응에 의하여 루테늄의 선택적 증착을 유도할 수 있었다. 이것은 전구체에 포함된 cyclopentadienyl 링의 수소화 반응이 일어나 루테늄과의 결합이 끊어지는 것으로 설명할 수 있다.[8] 그러나 250°C에서 루테늄 전구체를 통과시킨 경우에는 선택적인 증착이 이루어지지 않았다. 이는 전구체가 기상에서 분해된 후에 증착함으로써 백금에 의한 수소화 반응이 일어나지 않기 때문이다.

그림 2의 (a)와 (b)는 화학기상증착법을 통해 제조한 PtRu/C와 함침법으로 제조한 PtRu/C의 XRD 결과이다. 이 그림을 보면 함침법으로 제조한 PtRu/C는 백금 대 루테늄

의 비가 1일 때부터 루테늄의 (101) peak가 나타나는 반면, 화학기상증착법으로 제조한 PtRu/C는 루테늄의 증착을 한번 했을 때부터 루테늄의 (101) peak가 나타나는 것을 볼 수 있다. 그리고 이 XRD 결과는 백금(111) peak가 Pt/C의 경우보다 약 0.1정도 높은 각도로 이동하는 것을 보여준다. 이것은 격자 상수의 감소에 의한 것으로 백금과 루테늄의 합금 형성을 확인할 수 있다. 이것은 백금보다 작은 루테늄 원자가 백금원자와 함께 결정 격자를 이루면서 격자상수를 감소시키기 때문이다.[9] 이 결과들로 볼 때, 화학기상증착법으로 제조된 PtRu/C는 함침법에 비해 백금 표면에 루테늄이 효과적으로 올라가 합금 형성이 용이함을 알 수 있다. 그림 3(a)는 함침법을 이용해 다양한 Ru/Pt의 비로 제조한 PtRu/C의 질량당 활성이다. 여기서 보면 잘 알려진 바와 같이 Ru/Pt = 1에서 가장 좋은 활성을 보여준다. 반면에 그림 3(b)에서 보는 바와 같이 화학기상증착법을 이용하여 제조한 PtRu/C는 cycle이 늘어감에 따라 백금당 루테늄이 증가하고 이와 비례하여 활성도 증가함을 보여주고 있다. 그리고 이 두 그림을 비교했을 때, CVD로 제조한 촉매의 경우 함침법으로 제조한 촉매보다 높은 활성을 보여주고 있다. CVD로 제조한 촉매의 경우도 계속해서 루테늄의 양을 늘려갈 경우 최적점이 존재할 것으로 보이며, 이는 추가실험에 의하여 확인할 수 있다.

### 참고문헌

1. A. Hamnett, *Catalyst Today*, **38**, 445 (1997)
2. Jeremy Kua, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 47 (1999)
3. 전선규, "산처리한 카본 블랙에 담지된 백금 및 백금Ru 촉매의 특성", 석사 학위 논문, 서울대학교 (1998)
4. D. S. Chan, C. C. Wan, *J. Power Sources*, **50**, 163 (1994)
5. T. F. Fuller, F. J. Luczak, and D. J. Wheeler, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1752 (1995)
6. J. S. Bodenheimer, W. Low, *Spectrochim. Acta*, **29A**, 1733 (1973)
7. D. M. Adams, W. S. Fernando, *J. C. S. Dalton*, received, 2nd June, 1972
8. Hiroshi Miura, *Catalysis Today*, **28**, 215 (1996)
9. E. Antolini, F. Cardellini, *J. Alloys and Compounds*, **315**, 118 (2001)

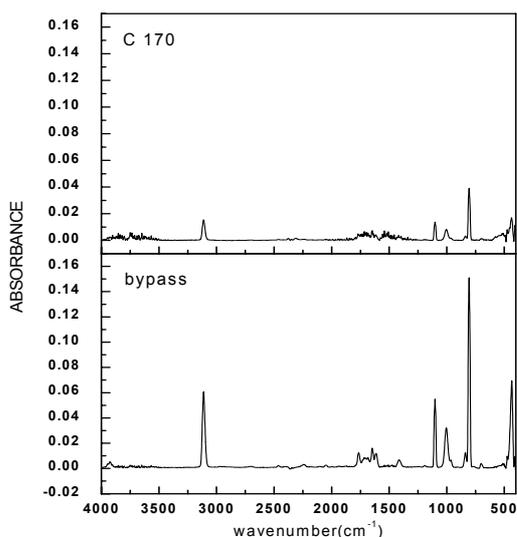


그림 1(a) 카본에서의 ruthenocene의 기상IR

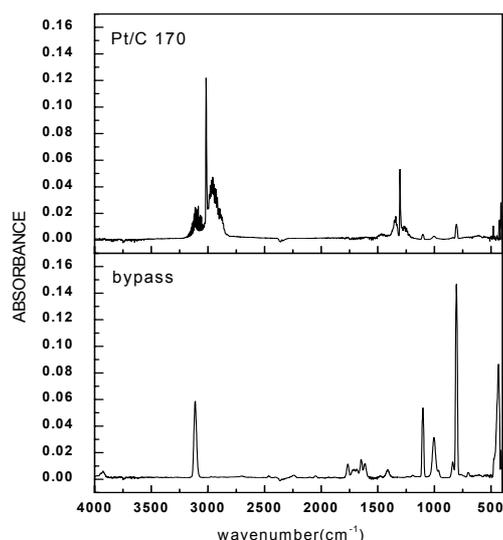


그림 1(b) Pt/C에서의 ruthenocene의 기상IR

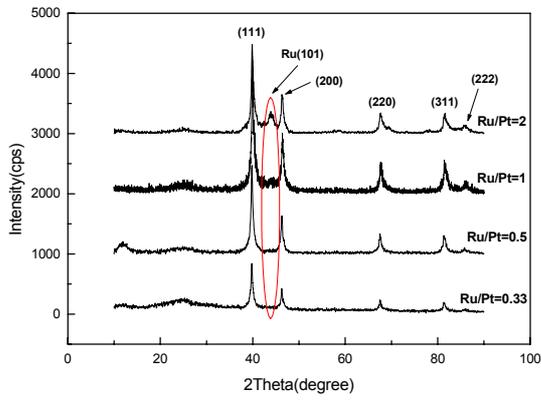


그림 2(a) 합침촉매의 Ru/Pt에 따른 XRD

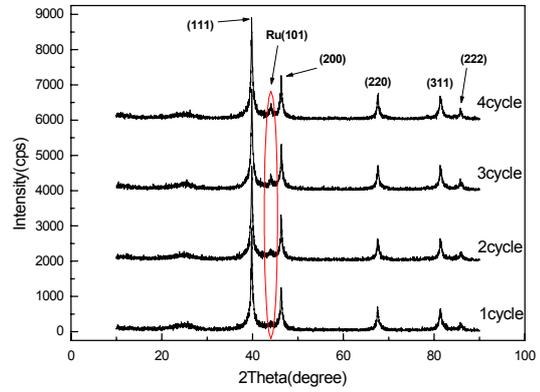


그림 2(b) CVD의 반복에 따른 XRD

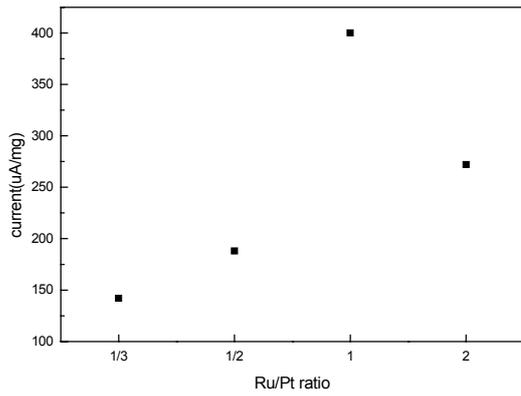


그림 3(a) Ru/Pt에 따른 질량당 활성(합침법)

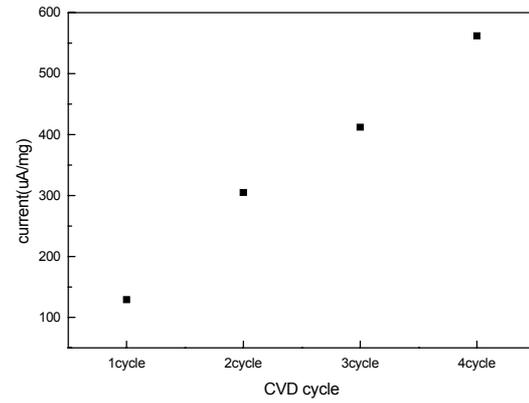


그림 3(b) CVD cycle에 따른 질량당 활성