

## 주석 (Sn) 함량의 변화에 따라 구조적 및 전자적으로 변형된 백금 (Pt) 촉매 하 일차 알코올들의 전기화학적 산화 반응 연구

김재홍, 김원배\*  
광주과학기술원 신소재공학과  
(wbkim@gist.ac.kr\*)

### Investigation of effects of Sn addition to the carbon-supported Pt electrocatalysts on the electrooxidation of primary alcohols

Jae Hong Kim, Won Bae Kim\*  
Department of Materials Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST)  
(wbkim@gist.ac.kr\*)

#### 서론

최근까지 많은 관심들과 연구들이 수소를 연료로 하여 구동되는 고체고분자 연료전지(Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)에 집중되어 왔다. 하지만, 현재 수소생산, 저장, 운송, 가격 그리고 신뢰성 문제와 같은 극복해야 할 기술적인 이슈들 때문에 이를 대체할 수 있는 연료들이 대안으로 부상되고 있다[1]. 그 중에서도 액체 메탄올을 직접 연료로 구동하는 메탄올 연료전지 (Direct Methanol Fuel cell, DMFC)가 가장 대표적인 예이다. 액체 연료를 직접 사용하기 때문에 쉽게 다룰 수 있을 뿐만 아니라 저장, 운송 등에 있어서도 큰 장점들이 있으며, 이론적으로 높은 에너지 밀도와 에너지효율을 나타내고 있어서 현재 휴대용 기기 등에 적용되어지고 있다. 하지만, 메탄올은 상당히 유해할 뿐만 아니라 휘발성 물질이므로 인간의 건강과 환경문제를 야기시킬 수 있기 때문에 메탄올 외에도 에탄올, 에틸렌 글리콜, 프로판올 등 다양한 액체 원료들이 관심을 받고 있다. 특히, 이와 같은 연료들은 친환경적인 1차 원료로서 환경적인 면 뿐만 아니라 가격, 활용성 등 여러 가지 장점들을 가지고 있어서 화석연료를 대체할 수 있는 대안으로 각광을 받고 있다[2]. 하지만, 이와 같은 액체 탄화수소를 저온에서 직접 연료로 사용했을 때 가지는 가장 큰 문제 중에 하나인 연료극(anode)에서의 느린 촉매 반응 때문에 낮은 연료전지 성능을 나타내게 된다. 이는 알코올의 산화로부터 생성된 다양한 탄소계 부산물들 (e.g. CO, COH, CHOH)이 촉매들의 활성점들을 피독시키기 때문이다. 이러한 피독효과를 최소화하고 전극촉매의 성능을 향상시킬 수 있는 가장 간단한 방법 중에 하나가 백금에 제2의 원소를 추가시킴으로써 합금화하는 것이다.

본 연구에서는 카본 지지체에 담지된 백금-주석 촉매들이 각각의 알코올들 (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>)에 대해서 백금/주석 화학적 조성의 변화에 따른 구조적 및 전자적 영향들에 대해 알아보려고 한다. 수소화붕소나트륨 (NaBH<sub>4</sub>) 환원법을 이용하여 서로 다른 백금/주석 원자비율 (백금:주석 = 4:1, 3:1, 2:1, 3:2, 1:1, 전체 금속 담지량 20 wt%)로 카본 지지체로 하여 백금-주석 이원계 합금을 합성하였다. 투과전자현미경 (TEM)과 X선 회절 (XRD), extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) 을 이용하여 합성된 촉매들의 구조적인 특성을 분석하였으며 더불어 순환전류전압곡선 (cyclic voltammetry, CV) 을 이용하여 전기화학적 거동을 분석하였다. 그리고 주석함량의 변화에 따른 백금 결정의 전자적 구조특성 (electronic structure) 평가를 위해 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 와 X-ray absorption near edge structure (XANES) 을 행하였고, 원소분석법인 ICP(inductively coupled plasma)을 이용하여 금속 담지량을 분석하였다.

#### 실험

모든 카본 지지체에 담지된 20wt% 백금 그리고 백금-주석 이원계 촉매들은 수소화붕소나트륨 환원법 (sodium borohydride reduction method)으로 합성한 후 동결건조 방법 (Freezing-drying procedure)을 이용하여 건조하였다. 카본 지지체는 Vulcan XC-72R (Cabot corp., S<sub>BET</sub> = 236.8 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)을 사용하였으며 백금염 (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O, Aldrich Chem. Co.)과 주석염 (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Aldrich Chem. Co.)들이 각각 백금-주석 촉매의 전구체 (Precursor)로 사용되었다.

Rigaku Rotaflex (RU-200B) X-ray diffractometer을 이용하여 카본 지지체에 담지된 백금-주석 촉매들의 결정구조를 분석하였다. 백금-주석 촉매들의 형상 (morphology), 입자 크기 분포도 (particle size distribution) 등을 알아보기 위해 TEM 분석을 행하였다. 평균적인 입자 크기 분포도의 정보를 얻기 위해 300 개 이상의 입자를 이용하였다. 탄소 지지체에 담지된 백금-주석 촉매들의 순환전류전압곡선 (CV) 을 측정하기 위해 전기화학 측정장치로 Autolab (EG&G model 273A potentiostat/galvanostat)를 사용하였다. 작업전극은 glassy carbon 전극에 박막형태(Thin porous film)로 일정량의 촉매잉크를 담지하여 건조 후 사용하였다. 기준전극은 Ag/AgCl를 사용하였고, 상대전극은 Pt wire을 사용하였다. 측정 전해질은 2.0M alcohols ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ )과 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  혼합 수용액을 사용하였다.

## 결과 및 토론

### XRD, TEM 분석

Fig. 1. 은 서로 다른 백금-주석 조성별로 탄소 지지체에 담지된 백금-주석 촉매의 XRD 패턴들을 보여주고 있다. Fig. 1. (A)에서 볼 수 있듯이 백금의 면심입방 결정구조의 특징적인 피크들, (111), (200), (220) 그리고 (311) 결정면들을 나타내고 있으며 다른 어떠한 백금산화물(platinum oxide) 이나 순수한 주석 (tin) 또는 주석 산화물(tin oxide) 피크들은 나타나지 않았다. 처음의 25 도 부근의 넓은 피크는 카본 지지체의 (002) graphite 결정면이다. 순수한 백금 촉매 (Pt/C)와 비교 해봤을 때, 주석양이 증가할수록  $2\theta$  값이 음의 방향으로 진행함을 확인 할 수 있었는데, 이는 백금의 격자상수가 증가하였기 때문이다. Fig. 2. 는 탄소 지지체에 담지된 백금-주석 촉매의 TEM 이미지와 입자 크기 분포도이다. XRD로부터 계산된 평균적인 입자 크기가 TEM으로 얻은 값과 잘 일치함을 보여준다. 합성된 백금-주석 촉매의 입자 크기 (2 ~ 4nm)가 작고, 좁은 입자 크기 분포도를 나타내었다. 이로부터 수소화붕소나트륨을 이용한 환원법이 나노사이즈의 금속촉매를 합성하는데 적합한 방법임을 알 수 있다.

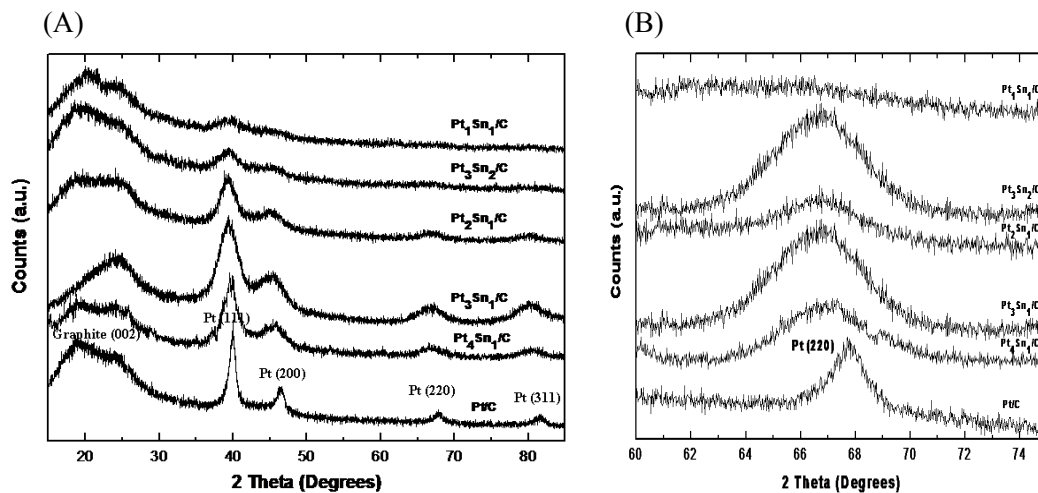


Fig. 1. (A) X-ray diffraction patterns of the carbon supported 20 wt% Pt and PtSn catalysts with different Pt/Sn atomic ratio (B) The enlarged scan in the vicinity of (220) fcc reflection peaks

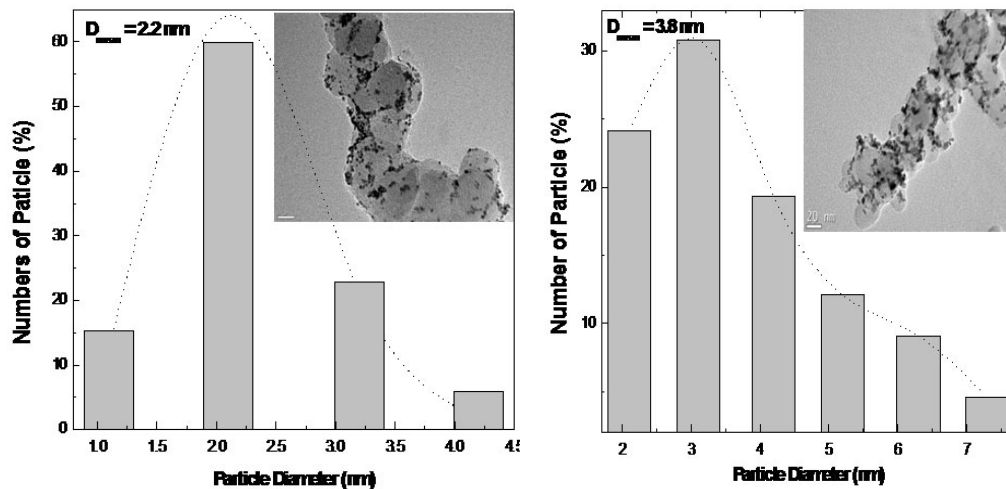


Fig. 2. TEM images and histograms of the particle size distribution of 20 wt% carbon-supported PtSn catalysts with different Pt-Sn atomic ratios. (A)  $\text{Pt}_3\text{Sn}_2/\text{C}$ , (B)  $\text{Pt}_4\text{Sn}_1/\text{C}$

### 전기화학적 특성 분석

Fig. 3. 은 각각의 알코올들에 대해 탄소지지체에 담지된 백금 촉매의 순환전류전압곡선이다. 백금 촉매에는 메탄올 > 에탄올 > 프로판올 순서로 전기화학적 촉매활성을 나타낸 반면, 주석 금속이 첨가된 모든 백금-주석 촉매의 경우에는 에탄올 > 메탄올 > 프로판올 순서로 전기화학적 촉매활성을 나타내었다. 이로부터 탄소 지지체에 담지된 백금-주석 촉매는 에탄올 ( $\text{C}_2$  알코올)에 가장 효과적인 특성을 나타냄을 알 수 있었다. Fig. 4. 는 각각의 알코올에 대해서 주석의 함량의 변화에 따른 전기화학적 활성 변화를 나타낸 그림이다. 각각 최적의 주석 함량을 보면, 메탄올이 경우 25%, 에탄올 33%, 프로판올 40% 이다. 메탄올 ( $\text{C}_1$ ) → 프로판올 ( $\text{C}_3$ )로 갈수록, 즉 탄소의 개수가 증가할수록 주석함량이 증가함을 볼 수 있다.

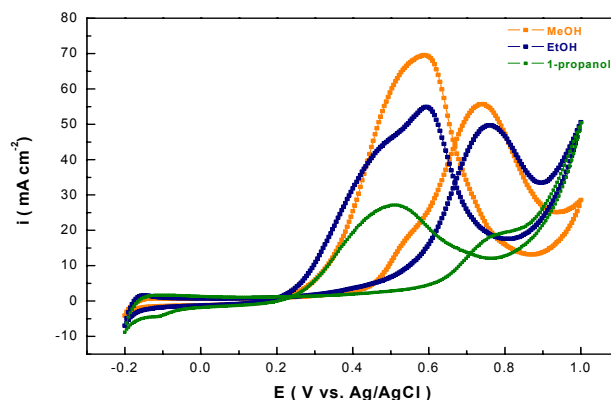


Fig. 3. Cyclic voltammograms of Pt/C electrocatalyst in 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 2M alcohols ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) at a scan rate of  $50 \text{ mV s}^{-1}$  at room temperature. Current density were normalized with respect to geometric area of the working electrode (ca.  $0.07 \text{ cm}^2$ )

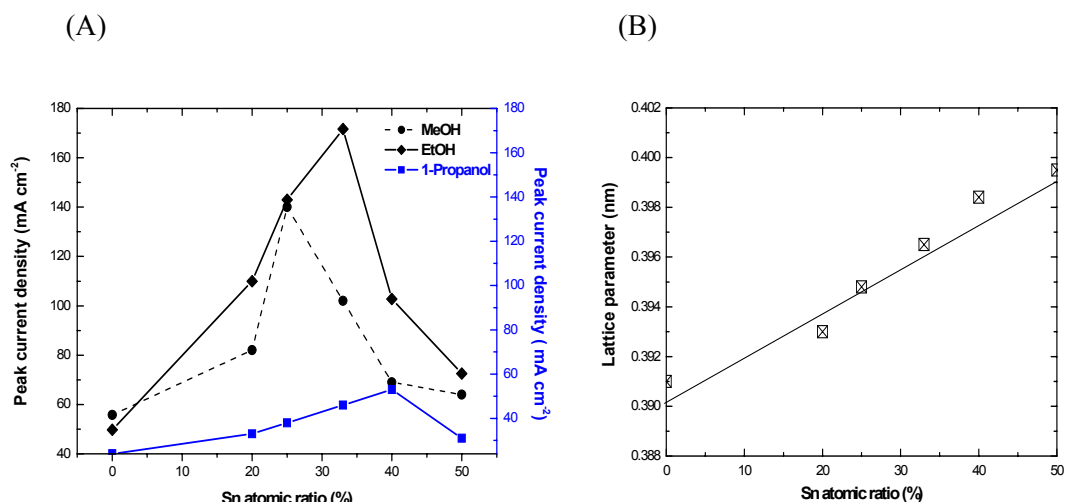


Fig.4. (A) Electrocatalytic activity toward alcohol electro-oxidation as a function of Sn content. The data were obtained from forward and backward peak current density in CVs in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2M alcohols, (B) The change in the lattice parameter of the PtSn catalysts with the amount of Sn incorporated

## 결론

본 연구에서는 주석 (Sn) 원소의 첨가에 따라 구조적 및 전자적으로 변형된 백금 (Pt) 촉매를 다양한 물리화학적 분석 방법들을 이용하여 이해하고 일차 알코올 중에서 탄소수가 각기 다른 메탄올(C<sub>1</sub>), 에탄올(C<sub>2</sub>), 그리고 1-프로판올(C<sub>3</sub>)에 대한 전기화학적 거동을 고찰해 보았다. 구조적인 관점(structure point of view)에서 보면, 주석 함량이 증가함에 따라 백금의 격자 상수가 증가하였음을 알 수 있다. 그리고 XANES, XPS, EXAFS 분석으로부터 전자구조 관점(electronic point of view)에서 볼 때, 백금에 주석이 첨가됨으로써 좀 더 전자친화력 (electronegativity)이 있는 백금으로 전자가 이동하여 백금의 d-궤도를 채움으로써 선택적으로 환원이 되고 반면에 주석은 산화된다. 따라서 주석은 산화물 (tin oxide)을 형성함으로써 표면에 산소 (surface oxygen-containing species)를 제공하게 된다.

주석이 첨가된 백금 촉매의 알코올에 대한 전기화학적 촉매활성을 보면 에탄올 > 메탄올 > 1-프로판올 과 같은 순서로 나타났다. 특히 에탄올에서 가장 효과적인 전기화학적 촉매 특성을 나타내었는데, 이는 구조적으로는 증가된 격자상수가 에탄올의 흡착 및 탄소-탄소 분할 (C-C cleavage)에 효과적으로 활성화 시키는 역할을 한 것으로 생각되고, 전자적으로는 주석 표면의 산소가 에탄올의 산화반응 중에 생성되는 다양한 탄소계 부산물들을 효과적으로 제거함으로써 좀 더 많은 촉매 활성점 (active sites)으로 인해 에탄올을 효과적으로 산화시킨 것으로 생각된다. 각각의 알코올에 대한 백금-주석 촉매의 최적의 조성을 보면, 탄소 원자의 개수가 증가할 수록 (C<sub>1</sub> → C<sub>3</sub>) 주석 함량도 증가함을 나타내었다 (25% → 40%). 이는 탄소의 개수가 많아 질수록, 알코올의 산화반응 중에 더 많은 탄소계 부산물이 생성됨으로 이를 제거하기 위한 더 많은 산소가 필요하게 되기 때문이고, 구조적으로는 증가된 격자상수가 활성화 시키는 역할을 한 것으로 생각된다.

## 4. 참고문헌

1. W. Wielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, Handbook of Fuel cell, Willey Press, 2003
2. R.D. Cortright, R. R. Davda & J.A. Domesic, "Hydrogen from catalytic reforming of biomass derived hydrocarbon in liquid water" Nature, 418, 964-967(2002)