

ATO nanoparticle에 담지된 백금 촉매의 전기화학적 알콜 산화 반응에 관한 연구

이국승, 박인수, 정대식, 박희영, 성영은¹⁾

Electrocatalytic alcohol oxidation on Pt/ATO nanoparticle

Kug-Seung Lee, In-Su Park, Dae-Sik Jung, Hee-Young Park, Yung-Eun Sung

Key words : Direct Alcohol Fuel Cell(직접알콜연료전지), Electro-oxidation of Methanol(전기화학적 메탄올 산화반응), Electro-oxidation of Ethanol(전기화학적 에탄올 산화반응), Tin Oxide(주석산화물), Pt(백금)

Abstract : 직접 알콜 연료전지는 액체인 알콜을 직접 연료전지에 공급하여 연소시킴으로써 높은 효율을 갖는 휴대용전원으로 주목받는 장치이다. 직접 알콜 연료전지에 담지체로 사용되는 탄소 소재는 넓은 표면적과 우수한 전기전도도를 가지고 있다는 장점이 있으나 금속 촉매와의 상호작용이 약하여 촉매 활성에 영향을 주지 못한다. 산화물을 담지체로 사용할 경우 이러한 금속-담지체 간의 상호작용으로 인한 촉매활성 증가 및 입자성장 억제 효과를 기대할 수 있다. 본 연구에서는, 안티몬 도핑된 주석산화물(Sb-doped SnO₂: ATO nanoparticle)을 직접 메탄올 연료전지용 담지체에 적용하였으며 합성 과정은 다음과 같다. SnCl₄·5H₂O, SbCl₃, NaOH, HCl 수용액 혼합물을 삼구 플라스크에 넣고 100°C 온도에서 환류(reflux) 시킨 후 세척 및 건조하여 Air 분위기에서 열처리 하였다. 합성된 산화물 수용액에 폴리올 방법으로 합성된 백금 콜로이드를 담지하였으며, 세척과 건조를 통하여 산화물에 담지된 백금 촉매를 합성하였다. 촉매의 구조분석을 위해 XRD, TEM을 사용하였으며, 전극촉매로서의 활성을 평가하기 위해 cyclic voltammetry를 평가하였다. 본 연구에서는 백금의 담지량에 따른 CO-stripping voltammetry특성과 메탄올 및 에탄올 산화 반응 특성에 대하여, 탄소를 담지체로 사용한 Pt/C 촉매와 비교 평가하였다. 알콜 산화 반응 평가 결과, 주석산화물에 담지한 촉매가 탄소를 담지체로 사용한 촉매보다 우수한 활성을 나타내었으며 활성 증가는 메탄올에 비해 에탄올 산화 반응의 경우 크게 증가하였다.

subject

ATO : antimony doped tin oxide
XRD : x-ray diffraction
TEM : transmission electron microscopy

1. 서론

직접 알콜 연료전지에 담지체로 사용되는 탄소 소재는 넓은 표면적과 우수한 전기전도도를 가지고 있다는 장점이 있으나 금속 촉매와의 상호작용이 약하여 촉매 활성에 영향을 주지 못한다. 산화물을 담지체로 사용할 경우 이러한 금속-담지체 간의 상호작용으로 인한 촉매 활성 증가 및 입자성장 억제 효과를 기대할

수 있다.¹ 최근 주석산화물 담지체를 연료전지에 응용한 사례가 보고되고 있으며, 고분자 전해질 연료전지 및 직접 메탄올 연료전지에서의 CO 산화반응, CO가 포함된 수소 산화반응, 메탄올 산화반응 등의 활성 향상에 영향을 미치는 것으로 알려졌다.^{1),2),3)} 본 연구에서는 안티몬 도핑된 주석산화물 나노입자(ATO nanoparticle)를 담지체로 이용하여, 담지체 합성 조건 및 백금 촉매의 담지량에 따른 전기화학적 활성 변화를 관찰하였다.

1) 서울대학교 공과대학 화학생물공학부
E-mail : ysung@snu.ac.kr
Tel : (02)880-1889 Fax : (02)880-9123

2. 실험방법

2.1 주석산화물 합성방법

본 연구에서 담지체로 사용된 주석산화물의 합성 과정은 다음과 같다. $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SbCl_3 , NaOH , HCl 수용액 혼합물을 삼구 플라스크에 넣고 100°C 온도에서 1시간 동안 환류 (reflux) 시킨 후 세척 및 건조하여 Air 분위기에서 열처리 하였다. 열처리 온도는 400°C , 600°C , 800°C 로 하였으며 안티몬의 도핑량은 5%로 고정 하였다.

2.2 주석산화물에 백금촉매 담지

합성된 산화물 수용액에 폴리올 방법으로 합성된 백금 콜로이드를 담지하였으며, 백금 콜로이드의 합성 과정은 다음과 같다. 0.1 M의 NaOH 가 포함된 에틸렌글리콜 200ml에 0.8g의 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ 를 삼구플라스크에 넣고 160°C 온도에서 30분 동안 환류 (reflux) 시킨 후 세척 및 건조하였다. 합성된 주석산화물 수용액에 계산된 양의 백금 콜로이드를 넣고 교반시킨 후 2 M 황산을 섞고 충분히 교반하여 세척 및 건조하였고, 담지된 백금 촉매를 160°C , Air 분위기에서 열처리 하여 합성 과정을 완료하였다. 탄소 소재에 담지된 촉매와의 비교 평가를 위해 Vulcan XC-72를 담지체로 사용한 촉매 또한 같은 백금 콜로이드를 이용하여 합성하였으며 합성 과정은 위와 같이 하였다. 백금 담지량은 5 wt%, 10wt%, 20wt%, 40wt%로 하였다. XRD, TEM, BET를 통하여 합성된 촉매의 구조 분석을 하였으며, 촉매의 전기화학적 활성 평가는 cyclic voltammetry를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 담지체의 열처리 조건에 따른 담지체 및 촉매의 특성 변화

합성된 주석산화물의 XRD 결과를 그림 1에 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 산화물 입자의 결정성 및 입자 크기가 증가하였고 이에 따라 BET로부터 측정된 표면적은 감소하였다. (표 1)

	Particle size from XRD	Surface area from BET
$\text{SnO}_2\text{:Sb-400}$	5.2 nm	$99.7 \text{ m}^2/\text{g}$
$\text{SnO}_2\text{:Sb-600}$	9.6 nm	$51.6 \text{ m}^2/\text{g}$
$\text{SnO}_2\text{:Sb-800}$	16.8 nm	$32.7 \text{ m}^2/\text{g}$

표 1. 합성된 주석산화물의 입자 크기 및 표면적

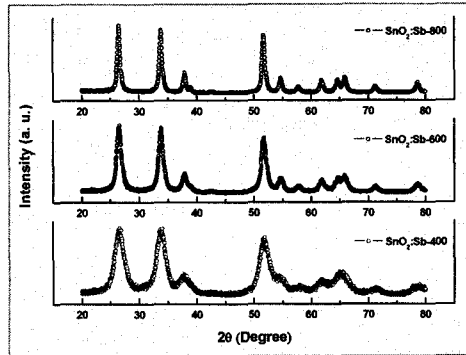


그림 1. 합성된 주석산화물의 XRD 회절 패턴

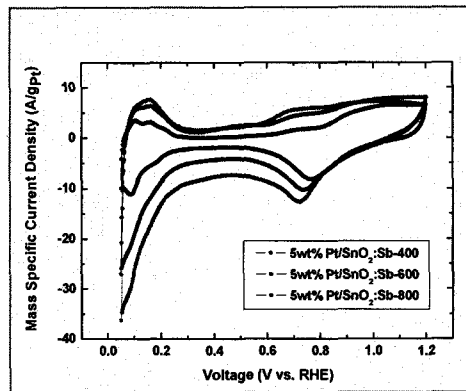


그림 2. 5 wt% Pt/ $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ 의 전기화학적 특성

3.2 주석산화물에 담지된 백금 촉매의 전기화학적 CO 산화 특성

가장 큰 표면적을 가진 $\text{SnO}_2\text{:Sb-400}$ 을 담지체로 하여 백금의 담지량에 따른 전기화학적 특성을 관찰하였다. $\text{SnO}_2\text{:Sb-400}$ 에 담지한 백금 촉매의 CO-stripping voltammetry를 그림 3에 나타내었다. 백금의 담지량이 감소할수록 onset potential이 낮아지는 것을 확인할 수 있으며 주석산화물에 담지한 모든 촉매가 탄소에 담지한 촉매의 경우보다 onset potential과 peak

potential이 낮다. 따라서 주석산화물을 담지체로 사용한 경우 CO의 전기화학적 산화에 우수한 특성을 보이는 것을 알 수 있다.

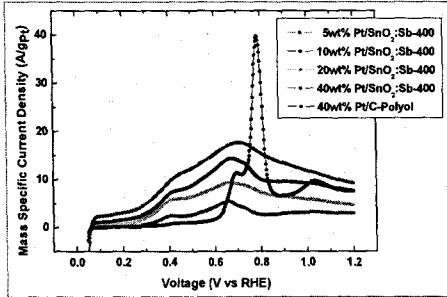


그림 3. Pt/SnO₂:Sb-400와 Pt/C의 CO-stripping 특성

3.3 주석산화물에 담지된 백금 촉매의 전기화학적 알코올 산화 특성

그림 4는 0.5 V에서의 메탄올 활성을 나타낸 것이다. 4-1은 전기화학적 활성 면적(ECA)과 촉매 무게당 메탄올 활성을 보여주고 있으며 4-2는 촉매 면적당 메탄올 활성을 보여주고 있다.

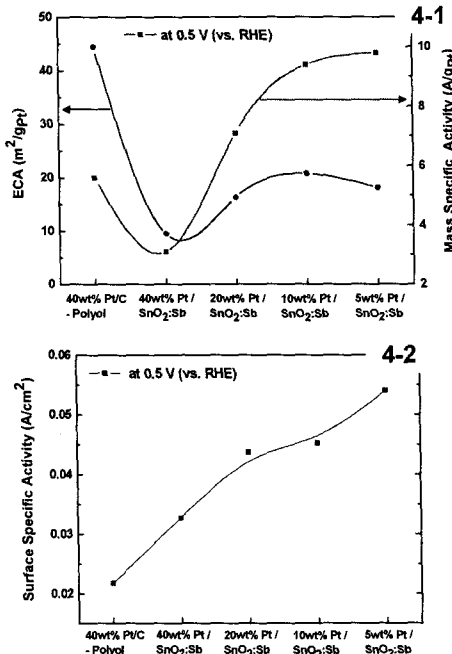


그림 4. 촉매의 전기화학적 메탄올 산화 활성 (0.5 M H₂SO₄ + 1 M MeOH, 25°C, 20 mV/sec)

촉매의 무게당 활성은 ECA의 경향을 따라, Pt/C에 비해 감소하였다가 백금의 담지량이 감

소함에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있다. Pt/SnO₂:Sb-400의 ECA는 Pt/C에 비해 전체적으로 낮으나, 무게당 메탄올 활성은 40 wt% Pt/SnO₂:Sb-400를 제외한 모든 샘플이 Pt/C보다 향상된 것을 확인할 수 있다. 반면 면적당 메탄올 활성은 거의 선형적인 증가를 보여주고 있다. 그림 5는 0.5 V에서의 에탄올 활성을 나타낸 것이다. 5-1은 전기화학적 활성 면적(ECA)과 촉매 무게당 에탄올 활성을 보여주고 있으며 5-2는 촉매 면적당 에탄올 활성을 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 무게당 에탄올 활성은, 메탄올 활성과는 달리 ECA보다는 면적당 활성에 가까운 활성 증가 경향을 보여주고 있다.

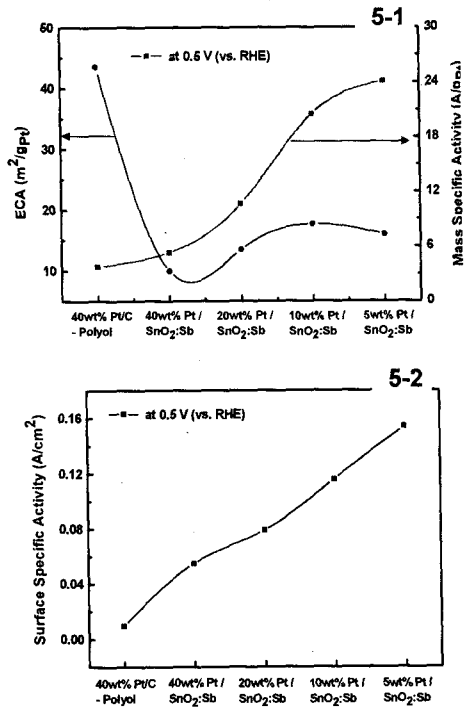


그림 5. 촉매의 전기화학적 에탄올 산화 활성 (0.5 M H₂SO₄ + 1 M EtOH, 25°C, 20 mV/sec)

면적당 에탄올 활성은 면적당 메탄올 활성과 같은 경향으로 선형적 증가를 보여주고 있으나 전체적으로 메탄올에 비해 활성 증가가 더 크게 나타나고 있다.

주석 금속 입자 또는 주석산화물 입자는 백금 입자 보다 낮은 potential에서 OH 이온을 흡착하여 CO의 전기화학적 산화에 우수한 특성을 나타내도록 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.^{3,4,5,6} 이러한 특성은 주석산화물을 담지체로

사용할 경우에도 적용될 수 있을 것이며, 주석 산화물과 백금 입자간의 상호작용 강도에 따라서 달라질 것이다.⁷ 본 실험에서 백금의 담지량에 따른 메탄올 및 에탄올의 전기화학적 활성 변화는 이러한 상호작용의 영향에 따른 것으로 판단되며 금속-산화물 담지체간의 상호작용에 대한 분석은 추가적으로 수행되어야 할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 주석산화물을 담지체로 사용하여 백금의 담지량에 따른 CO의 전기화학적 산화 활성 및 메탄올/에탄올의 활성 변화를 관찰하였으며 탄소 담지체를 사용한 경우와 비교 평가하였다. 백금 담지량이 감소함에 따라 CO 및 알콜(메탄올, 에탄올) 산화 활성이 증가하였으며 활성 증가는 에탄올의 경우 더 크게 나타났다. 이러한 활성 증가는 주석 또는 주석산화물 입자의 낮은 potential에서 OH 이온 흡착 및 백금-주석산화물 간의 상호작용에 기인하는 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 산업자원부와 수소연료전지 사업단의 지원 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] T. Okanishi, T. Matsui, T. Takechi, R. Kikuchi, K. Eguchi, 2006, "Chemical interaction between Pt and SnO₂ and influence on adsorptive properties of carbon monoxide" Appl. Catal. A, Vol 298, pp. 181-187
- [2] T. Matsui, K. Fujiwara, T. Okanishi, R. Kikuchi, T. Takeguchi, K. Eguchi, 2006, "Electrochemical oxidation of CO over tin oxide supported platinum catalysts" J. Power Sources, Vol 155, pp. 152-156
- [3] A. Santos, D. Profeti, P. Olivi, 2005, "Electrooxidation of methanol on Pt microparticles dispersed on SnO₂ thin films" Electrochim. Acta, Vol 50, pp. 2615-2621
- [4] M. Arenz, V. Stamenkovic, B.B. Blizanac, K.J. Mayrhofer, N.M. Markovic and P.N. Ross, 2005, "Carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts

for the anodic oxidation of H₂, CO, and H₂/CO mixtures.: Part II: The structure-activity relationship", J. Catal. Vol 232, pp. 402-410

[5] Z. Liu, B. Guo, L. Hong and T. Han Lim, 2006, "Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation" Electrochem. Comm. Vol 8, pp. 83-90

[6] V. Stamenković, M. Arenz, B.B. Blizanac, K.J.J. Mayrhofer, P.N. Ross and N.M. Marković, 2005, "In situ CO oxidation on well characterized Pt₃Sn(hk1) surfaces: A selective review" Surf. Science, Vol 576, pp. 145-157

[7] Robert L. Augustine, "Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist" Marcel Dekker, 1996