

## SnO<sub>2</sub> 나노구조제어에 의한 Pt/SnO<sub>2</sub> 촉매특성 평가

이 종민<sup>1)</sup>, 박 경원<sup>2)</sup>, 송 유정<sup>3)</sup>, 한 상범<sup>4)</sup>

### Characterizations of Pt/SnO<sub>2</sub> catalysts via SnO<sub>2</sub> nanostructure control

Jong-min Lee, Kyung-won Park, You-Jung Song, Sang-Beom Han

**Key words** : Nanostructure(나노구조), Pt/SnO<sub>2</sub> catalysts(Pt/SnO<sub>2</sub> 촉매)

**Abstract** : Hydrothermal 방법에 의해 준비된 SnO<sub>2</sub> 나노구조의 Pt의 구조적 특징을 알아보기 위해 X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) 을 통해서 확인할 수 있었다. 그리고 Pt/SnO<sub>2</sub> 나노구조 촉매의 cyclic voltammogram(CV) 통해서 전기화학적 특징을 알아보았다. XRD와 TEM 결과를 통해서 SnO<sub>2</sub>의 나노결정성 입자의 크기는 121 nm임을 확인할 수 있었고 작은 입자가 서로 뭉쳐지면서 핵을 형성한 후 입자의 크기가 점차 증가한다는 것을 알 수 있었다. 그리고 Pt 촉매의 나노결정성 입자의 크기는 4 nm로 확인하였다. 또한 SnO<sub>2</sub>에 Pt촉매의 결정성 입자의 구성이 잘 형성되었음을 확인하였고, 전기화학적 분석을 통해서 에탄올 산화환원반응과 다결정 Pt의 존재를 확인하였다. 특히 에탄올에 대한 산화반응의 특성을 보이며, 이는 SnO<sub>2</sub>의 에탄올산화반응용 지지체로서의 가능성을 의미한다.

### 1. 서론

지난 10년 동안, 작은 유기 분자의 전기산화에서 연구는 낮은 독성과 높은 에너지 밀도와 함께 높은 반응성 연료가 요구되는 직접 액상 연료 전지의 개발 때문에 상당한 관심을 끌고 있다.

작은 유기분자들 사이에서 에탄올은 그것의 낮은 독성과 높은 에너지밀도, 생체 적합성과 많은 유용성 때문에 대부분 전망있는 연료 중에 하나이다.<sup>(1)</sup> 연료와 같은 에탄올의 이용을 위한 중요한 과제는 어떤 시간에 기술적으로 실행할 수 있는 온도 범위에서 낮은 반응성이다.

특히 CO<sub>2</sub>에서 에탄올의 완전한 산화를 위한 이 전 상태인 C-C 결합의 분열은 일반적인 반응 방법과 같이 acetic acid와 acetaldehyde에서 불완전 산화와 함께 전류전극촉매에서 높게 활성화된다. 이것은 완전한 에탄올 전기산화를 위한 높은 활성화와 함께 새로운 촉매 물질을 위한 연구가 진행되어 왔다.<sup>(2-3)</sup> 표준 모델 시스템과 같은 Pt 또는 Au 전극에서의 기초반응 단계와 에탄올 전기산화 반응의 기초적인 이해를 겨냥한 에탄올 전기산화반응의 연구에 따르면 후에 연구는 실제적인 지지체 촉매에 초점을 맞췄다. 특히 탄소가 지지된 Pt합금 촉매는 모델 연구에 탐구하고 에탄올 흡착의 메커니즘에 초점을 맞추며, 반응 과정과 에탄올 농도, 반응 온도, 생성물에 올려지는 촉매와 같이 반응 파라미터의 영향에서도 초점을 맞춘다. 그리고 비교할 수 있는 연구는 연료전지

측정에서 실행된다. 연구된 촉매 사이에서 PtSn/C와 PtRu/C 촉매는 에탄올전기산화반응을 향한 활성을 찾을 수 있고, 각각의 반응상태에 달려있다. 그리고 에탄올전기산화반응을 위한 과전압은 Pt에서와 비교했을 때 PtSn 촉매에서 200~300mV에 의해 환원할 수 있다고 연구되었다. 그러나 활성종과 PtSn촉매에서 Sn의 역할은 여전히 더 많은 연구가 필요하다.

이 논문에서는 Sn이 아닌 SnO<sub>2</sub>를 이용한 Pt/SnO<sub>2</sub> 촉매의 구조적인 분석과 전기화학적 실험을 행하였는데 SnO<sub>2</sub>의 지지체 역할과 촉매적인 역할을 하리라 기대하였다.

- 1) 숭실대학교 환경화학공학과  
E-mail : Jongmin0401@hanmail.net  
Tel : (02) 820-0613 Fax : (02)821-5378
- 2) 숭실대학교 환경화학공학과  
E-mail : kwpark@ssu.ac.kr  
Tel : (02) 820-0613 Fax : (02)821-5378
- 3) 숭실대학교 환경화학공학과  
E-mail : akswb83@naver.com  
Tel : (02) 820-0613 Fax : (02)821-5378
- 4) 숭실대학교 환경화학공학과  
E-mail : sciresb@hanmail.net  
Tel : (02) 820-0613 Fax : (02)821-5378

## 2. Experimental

### 2.1 촉매 합성

SnO<sub>2</sub>의 합성 실험은 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O(Vol.50%) 30ml 에 K<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 0.045g을 넣고 30분 동안 반응을 한다. 그리고 150℃에서 24h 동안 반응시킨다. 이때 침전물이 얻어지는데 세척을 한 후 50℃에서 건조시켜준다. 다음 얻어진 SnO<sub>2</sub>와 Pt(wt20%) 촉매를 구성하는 실험을 한다. 이때의 실험은 polyol 방법으로 0.2g SnO<sub>2</sub>와 Pt(wt20%)와 PVP 0.5g/L을 100ml ethylene glycol (EG)에서 합성 한후 30분 동안 반응시켜준다. 그리고 130℃에서 1h동안 다시 반응시켜준다. 필터링으로 불순물을 제거하고 순수 침전물을 얻은 후 50℃에서 건조시킨다.

### 2.2 구조적/전기화학적 분석

SnO<sub>2</sub>와 Pt/SnO<sub>2</sub>의 나노구조적 분석 및 결정립 크기의 측정을 위해 XRD (X-ray diffractometer, Model D/MAX 2500H, RIGAKU)를 사용하였다. XRD 분석은 Cu K $\alpha$  radiation을 사용하여 0.02° 증가 속도로 2 $\theta$  값이 20°~60°의 범위에서 1초의 dwell time을 사용하여 측정하였다. 그리고 결정립의 크기분석을 transmission electron microscopy(TEM)에 의하여 사용하였다.

전극의 전기화학적 특성을 하기위해 전통적인 3-전극 전기화학적 시스템을 사용하여 측정하였다. 여기서 전통적인 3-전극은 작업전극(Pt/SnO<sub>2</sub>), 기준전극(Ag/AgCl), 반대전극(Pt Wire)이다. 그리고 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액과 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에서 전기산화반응을 실험하였다.

## 3. 결과 및 토의

그림1.은 Hydrothermal 방법에 의한 SnO<sub>2</sub>와 polyol 방법에 의한 Pt/SnO<sub>2</sub> 촉매의 XRD diffraction peaks을 보여준다. peaks를 통해서 SnO<sub>2</sub>와 Pt가 같이 구성된 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 XRD peaks에서 Pt의 (111), (200)면을 각각의 39°와46°에서 확인 할 수 있었다. 게다가 그 밖의 다른 peaks은 SnO<sub>2</sub>와 관련되 그림2에서는 SnO<sub>2</sub>와 Pt/SnO<sub>2</sub> 촉매의 TEM 이미지를 보여준다. 그림 2(A)는 그림1에서 SnO<sub>2</sub>의 XRD 자료를 뒷받침 해주듯이 SnO<sub>2</sub> 나노구조 결정체가 잘 이루어 졌다고 할 수 있다. 이것은 아마도 그림에서 잘 나타나듯이 작은 결정체가 모여서 핵을 생성한 후 점차적으로 결정체의 크기가 증가하였다는 것을 뒷받침 해주는 결과이기도 하다. 어있다는 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 XRD실험을 통해서 SnO<sub>2</sub>가 구조적으로 잘 형성 되었다고 할 수 있다. 또한 SnO<sub>2</sub>에 Pt 촉매의 합성이 XRD를 통해서 SnO<sub>2</sub>에 Pt촉매가 잘 구성되었다는 것을 확인할 수 있었다. 그림2(A)의 결정성 입자의 평균 크기는 121 nm이다. 그림2(B)는 SnO<sub>2</sub>에 Pt촉매를 합성하는 polyol 방법으로 Pt/SnO<sub>2</sub> 촉매를 잘 나타낸다. 이 그림 또한 그림1에서 보여준 Pt/SnO<sub>2</sub> 촉매의 XRD 자료를 잘 뒷받침 해주는 결과이다.

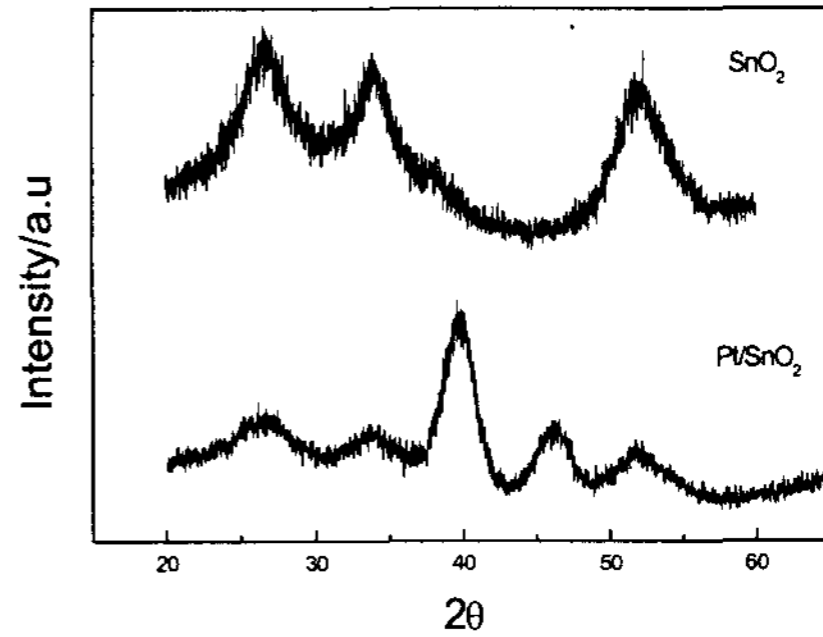


Fig. 1. XRD of SnO<sub>2</sub> and Pt/SnO<sub>2</sub> catalysts

그리고 나노구조 촉매에서의 Pt는 평균 4 nm로 구성되어있다. 또한 산화물 지지체에서의 Pt 나노상은 Polyol 방법으로 인한 산화물의 침전에도 불구하고 Pt 산화물이 아닌 다결정체 구조의 결정입자를 잘 보여주기도 한다.

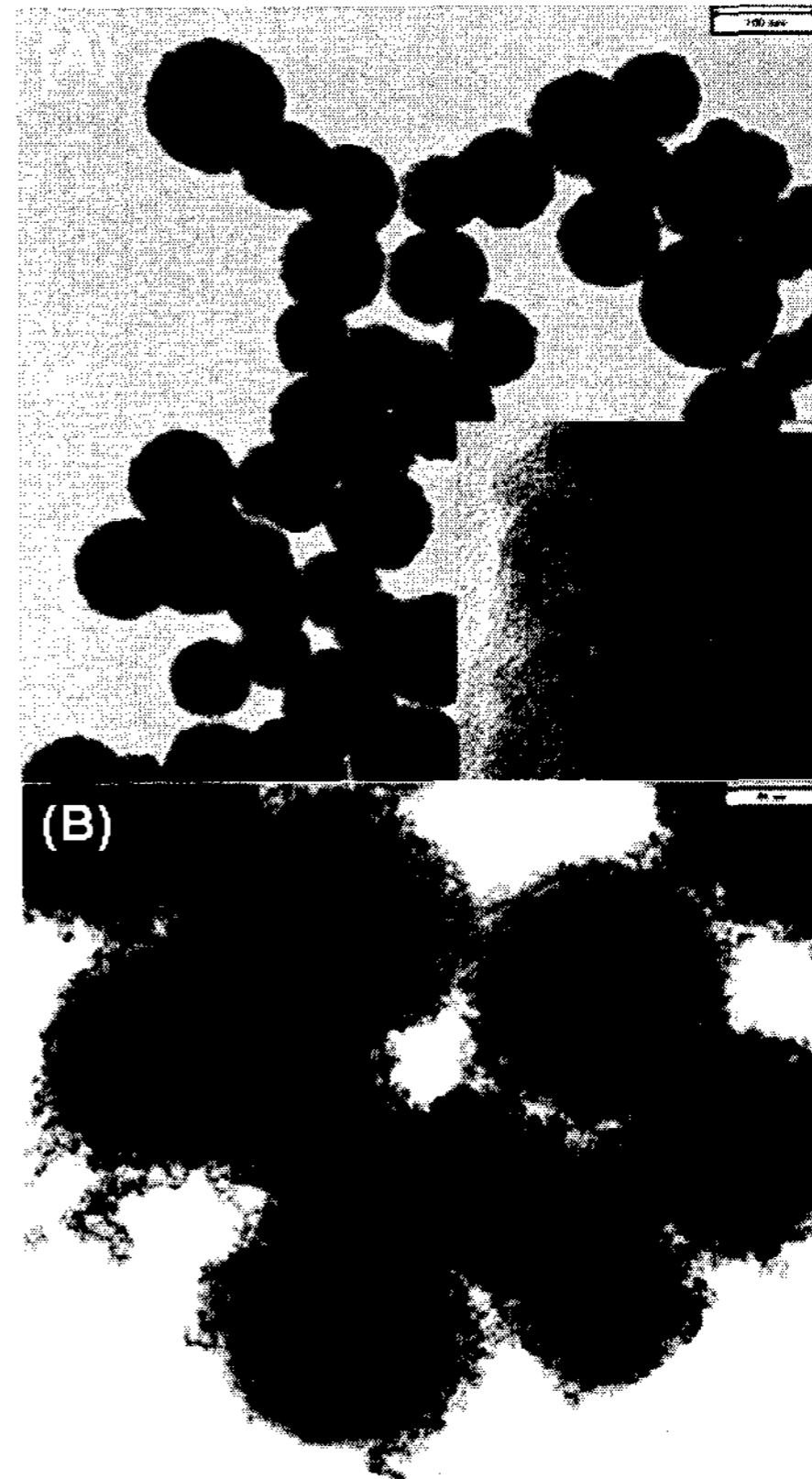


Fig. 2. TEM of (A)SnO<sub>2</sub> and (B)Pt/SnO<sub>2</sub> catalysts

## 후 기

본 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2006-311-D00417)

## References

- [1] N. Fujiwara, K.A. Friedrich, U. Stimming, "Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry" *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 142, No.2, pp. 120-125, 1999.
- [2] W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin, "Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells" *Appl. Catal. B*, Vol.46, No.2, pp. 273-285, 2003.
- [3] C. Lamy, S. Rousseau, E.M. Belgsir, C. Coutanceau, J.M. Leger, "Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum tin-electrocatalysts" *Electrochim. Acta*, Vol.49, No.22-23, pp. 3901-3908

그림3에서 보여주는 것과 같이 Pt/SnO<sub>2</sub> 촉매의 전기화학적 분석을 cyclic voltammetry(CVs)의 방법으로 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 에서 분석하였다. 상온에서 Pt/SnO<sub>2</sub> 촉매전극의 CVs는 50mV·sec<sup>-1</sup>의 scan rate 로써 얻게 되었다. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에서 산소의 산화환원과 수소의 산화환원을 위한 peaks은 분명히 관찰되었다. 여기서 Pt/SnO<sub>2</sub> 촉매전극의 CVs는 다결정체 Pt의 존재를 증명할 수 있다. 또한 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2.0M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에서 Pt/SnO<sub>2</sub> 촉매전극의 CVs 측정도 같이 실험하였다. 실험 결과 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에서의 산화반응을 잘 보여준다.

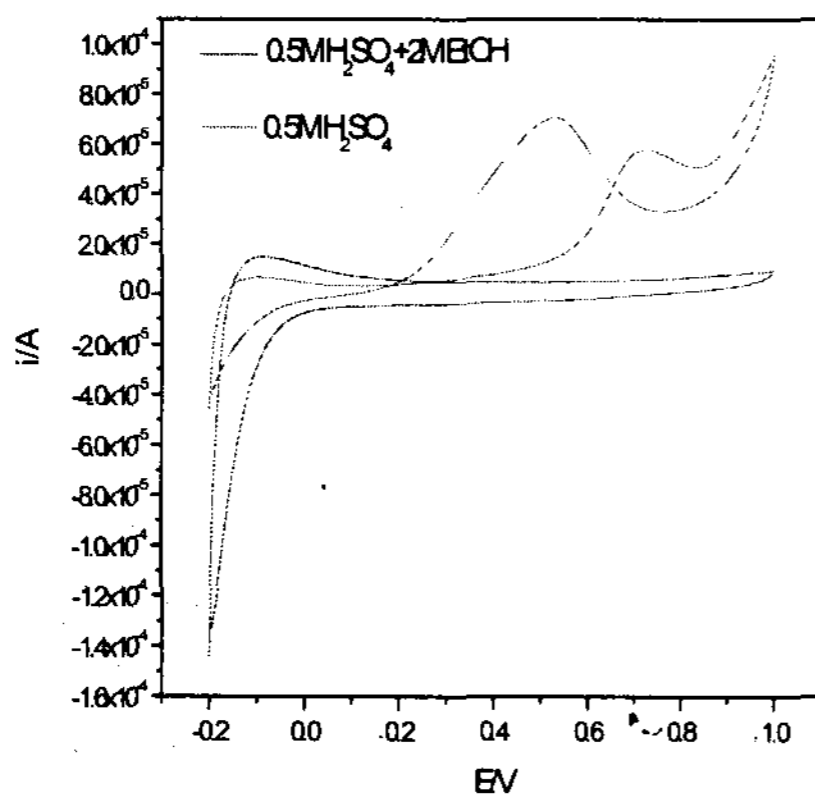


Fig. 3. CVs of Pt/SnO<sub>2</sub> catalysts

## 4. 결 론

SnO<sub>2</sub>는 hydrothermal 방법에 의해 만들어졌다. SnO<sub>2</sub>의 지지체에 Pt 나노상으로 구성된 나노구조 촉매전극은 Polyol method에 의해 만들어졌다. SnO<sub>2</sub>의 경우 XRD를 통해서 결정성입자가 얻어진 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 SnO<sub>2</sub>에 Pt촉매의 구성도 XRD를 통해 결정성이 잘 형성되었다고 할 수 있다. 이것은 TEM의 결과로서 충분히 뒷받침해줄 수 있는 자료를 제공 한다. TEM 결과는 또한 SnO<sub>2</sub>이 작은 입자들이 뭉쳐서 핵을 형성한 후 시간에 따라 점차 결정 입자의 크기가 증가했다는 것을 알 수 있었다. 그리고 전기화학적 분석에서는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에서 Pt의 특성peak을 확인 할 수 있었고 이것은 Pt/SnO<sub>2</sub> 촉매전극의 CVs에서 다결정체 Pt의 존재를 증명할 수 있다. 또한 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2.0M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에서 Pt/SnO<sub>2</sub> 촉매전극은 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH에서의 산화반응을 잘 보여주며 이는 SnO<sub>2</sub>의 에탄올산화반응을 위한 지지체로서의 가능성을 의미한다.