

## 직접 에탄올 연료전지용 백금합금촉매의 합성과 특성분석

김이영 · 김수길\* · 한중희 · 김한성†

한국과학기술연구원 연료전지연구단

\*연세대학교 화학공학과 전기화학에너지연구실

(2008년 3월 24일 접수 : 2008년 4월 18일 채택)

## Synthesis and Characterization of Pt based Alloy Catalysts for Direct Ethanol Fuel Cell

Yi-Young Kim, Soo-Kil Kim\*, Jonghee Han, and Hansung Kim†

Center for Fuel Cell Research, Korea Institute of Science and Technology, Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

†Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134 Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(Received March 24, 2008 : Accepted April 18, 2008)

### 초 록

에탄올이 이산화탄소가 생성되는 경로로 반응할 경우 12개의 전자를 발생시키게 되지만 실제로는 두 개의 탄소 원자 사이의 결합력 때문에 완전 산화시키는 것이 쉽지 않다. 따라서 고성능 에탄올 산화촉매의 개발은 에탄올 연료전지 실용화에 필수적이다. 본 연구는 Pt에 Sn, Au를 첨가하여 이원계, 삼원계 촉매를 제조하여 에탄올에서의 활성과 촉매의 특성에 대한 분석을 수행하였다. 촉매합성은 modified polyol 방법을 이용하였으며 Vulcan XC-72R 담지체를 사용하여 20 wt%로 담지하였다. PtSn/C 합금촉매는 Pt:Sn의 비율이 1:0, 4:1, 3:1, 2:1, 1.5:1, 1:1, 1:1.5 으로 합성하였으며, PtSnAu/C 합금촉매는 Pt:Sn:Au의 비율을 5:5:0, 5:4:1, 5:3:2, 5:2:3 으로 합성하였다. 촉매특성은 XRD, TEM 분석을 통해 분석한 결과 1.9~2.4 nm 정도의 입자의 크기와 면심입방구조의 구조를 가지는 것으로 확인하였다. 에탄올 산화에 대한 합금촉매의 활성은 순환전류전압법으로 실험하였고, 그 중 가장 높은 성능을 가진 PtSn(1.5:1)/C와 PtSnAu(5:2:3)/C 합금촉매를 단위전지 성능평가를 통해 실제 연료전지 구동환경에서 촉매의 활성을 측정하였다. 그 결과 에탄올 산화에 가장 높은 성능을 나타낸 촉매는 PtSn/C(1.5:1)이었고, 촉매의 안정성은 PtSnAu/C(5:2:3)에서 높게 나타났다.

**Abstract:** Though ethanol can theoretically generate 12 electrons during oxidation to carbon dioxide, the complete oxidation of ethanol is hard to achieve due to the strong bond between the two carbons in its molecular structure. Therefore, development of high activity catalyst for ethanol oxidation is necessary for the commercialization of direct ethanol fuel cell.

In this study, some binary and ternary electrocatalysts of PtSn/C and PtSnAu/C have been synthesized and characterized. The catalysts were fabricated with modified polyol method with the amounts of 20 wt%, where the Pt:Sn ratios in the PtSn/C were 1:0, 4:1, 3:1, 2:1, 1.5:1, 1:1, 1:1.5 and Pt:Sn:Au ratios in the PtSnAu/C were 5:5:0, 5:4:1, 5:3:2, 5:2:3. From the XRD and TEM analysis results, the catalysts were found to have face centered cubic structure with particle size of around 1.9~2.4 nm. The activity in the ethanol oxidation was examined with cyclic voltammetry and the results indicated that PtSn(1.5:1)/C and PtSnAu(5:2:3)/C had the highest activity in each catalyst system. Further tests with single cell were performed with those catalysts. It was found that PtSn/C(1.5:1) exhibited the best performance while the long term stability of PtSnAu/C(5:2:3) is better than PtSn/C(1.5:1).

**Keywords:** Direct ethanol fuel cell, Catalyst, PtSn/C, PtSnAu/C.

### 1. 서 론

21세기 인류가 사용할 에너지원은 고효율인 동시에 친환경적이어야 한다는 점에서 연료전지에 대한 연구는 기업, 정부, 학계

에서 각광받고 있다. 다양한 연료전지 중에서 직접 액체 연료전지(Direct Liquid Fuel Cell, DLFC)는 발전효율이 높고, 연료를 개질할 필요가 없어 전지의 소형화가 가능하기 때문에 휴대하기 간편하다는 이점에서 이차전지를 대체할 차세대 전원장치로 각광받고 있다.<sup>1)</sup> 다양한 액체연료 중에서 생산량이 풍부하고, 인체에 무해한 연료로서 에탄올을 이용한 연구가 활발하게 진

\*E-mail: sookilkim@kist.re.kr

행되고 있다.<sup>2,3)</sup> 에탄올(8.0 kWh/kg)은 메탄올(6.1 kWh/kg)보다 에너지 밀도가 높으며 완전하게 산화가 될 경우 12개의 전자를 내놓을 수 있으며, 물과 결합하여 마치 하나의 커다란 분자처럼 움직이기 때문에 cross-over의 정도가 낮다는 장점을 가지고 있다.<sup>4)</sup> 이러한 두드러진 장점들 때문에 에탄올을 이용한 연료전지를 개발하려는 노력이 시작되었으며 점차 많은 연구자들이 이에 관심을 나타내고 있다.<sup>5-7)</sup> 이러한 장점에도 불구하고 실제 직접 에탄올 연료전지의 성능은 매우 낮다. 그 이유는 에탄올이 산화되어 최종 생성물인 이산화탄소까지 진행되는 12 전자생성 반응이 아닌 2개나 4개의 전자가 생성되는 반응에서 끝나게 되기 때문이다.<sup>6)</sup> 따라서 고성능 직접 에탄올 연료전지(Direct Ethanol Fuel Cell, DEFC)를 위해 에탄올 산화에 활성이 좋은 촉매의 개발이 필요하다. 본 연구는 에탄올의 산화반응을 촉진시키기 위해 Pt와 다른 금속물질을 이원계, 삼원계로 합성하여 PtSn/C 촉매와 PtSnAu/C 촉매를 제조하였다.

Pt 계열 합금촉매는 흔히 세 가지의 합성법을 이용하여 제조한다. Impregnation, colloidal, polyol 방법이다. Impregnation 합성법은 간단한 합성방법이지만, 입자의 크기, 분포를 제어할 수 있는 방법이 제한되어 있고, 탄소의 소수성 때문에 용매에 잘 용해되지 않는 문제점 때문에 금속촉매의 분산도가 좋지 않은 단점이 있다.<sup>8)</sup> Colloidal 합성법은 금속 콜로이드 표면에 붙어있는 표면활성제를 제조, 수 회의 중간 세척과정, 장시간의 담지과정, 그리고 표면활성제를 제거하기 위한 열처리 과정 등 그 과정이 복잡하고 시간이 많이 소요되는 단점이 있다.<sup>9)</sup> Polyol method란 -OH기를 세 개 이상 가진 알코올을 이용하여 금속물질을 환원시키는 합성법이다.<sup>10)</sup> 에틸렌 글리콜을 환원제로 이용하게 되면 계면활성제를 따로 사용할 필요가 없으며 무기물을 쉽게 녹일 수 있기 때문에 비교적 간단한 단계로 합성할 수 있다. Modified polyol 방법이란 기존의 polyol 방법에서 물을 첨가하여 합성하는 방법이다. Zhou 등<sup>11)</sup>은 polyol 합성법에서 물의 첨가량에 따라 입자크기를 조절할 수 있다고 하였다.

에탄올의 산화를 촉진시키기 위한 여러 촉매들 중에서 PtSn/C 촉매가 우수한 성능을 나타내고 있다.<sup>7)</sup> Pt는 에탄올 산화반응에 활성을 나타내지만 포화 칼로멜 기준전극(saturated calomel electrode)을 기준으로 0.65 V 정도에서 CO의 피독현상이 발생해 촉매의 활성이 감소하게 된다. 따라서 Sn이나 Ru는 조촉매(promotor) 역할로써 Pt표면에 CO가 피독되는 것을 막아 주어 촉매의 활성을 높여주는 역할을 수행한다.

순수한 Pt 촉매를 이용할 경우 에탄올의 산화반응은 이산화탄소로 완전 산화되는 반응보다는 중간생성물인 아세트알데히드가 생성되는 반응으로 진행된다.<sup>12)</sup> Rousseau 등<sup>13)</sup>은 Pt/C, PtSn(9:1)/C, PtSnRu/C 촉매를 합성하여 가스 크로마토그래피를 이용하여 반응생성물을 분석한 결과 순수 Pt/C 촉매보다 Sn이나 Ru를 이용해 합금한 촉매가 아세트산의 생성을 촉진한다는 것을 발견하였다. 연료극에 순수 Pt/C 촉매만 사용할 경우 에탄올을 아세트알데히드까지 생성되는 2 전자 반응까지만 진행시킨다면, Sn이나 Ru의 첨가는 에탄올을 아세트산이 생성되는 4 전자 반응까지 촉진한다는 것을 알 수 있다.

이 밖에도 PtAu, PtW, PtIr, PtRuSn, PtPd, PtSnP, PtCo 등 많은 촉매가 개발되었다.<sup>13-17)</sup> PtW 합금촉매는 Pt보다 낮은 과전위에서 산소 흡착종을 형성하게 된다. 따라서 에탄올이 분해되어 촉매표면에 흡착하게 되면 산소흡착종과의 결합에 의해 산화반응을 촉진시킬 수 있다. 이러한 산소 흡착종은 Sn, Ru, Ir, W 물질에 많이 형성되게 된다.<sup>10,17)</sup> PtAu 합금촉매는 third

body effect라고 하여 제 3원소의 첨가에 의해 촉매표면에 일산화탄소 흡착을 막아 촉매의 활성을 증가시킨다고 알려져 있다.<sup>14)</sup>

따라서 본 연구는 직접 에탄올 연료전지의 성능을 향상시키기 위하여 Pt, Sn, Au 금속물질을 이용하여 여러 조성의 합금 촉매를 합성하여 각 촉매의 특성과 활성 및 장기 안정성을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 촉매 제조방법

촉매의 합성방법은 에틸렌 글리콜을 사용하여 환원시키는 modified polyol 방법을 이용하였다.<sup>10,18)</sup> PtSn/C와 PtSnAu/C 합금촉매 합성에 사용된 전구체는  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich),  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich),  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)를 사용하였으며, 환원제인 동시에 용매인 에틸렌 글리콜(Junsei)용액에 Pt, Sn, Au의 전구체를 0.05 M로 용해시켜 모용액을 만든 뒤 원하는 합금 비율만큼 혼합하여 부피적정 하였다. 모용액을 만든 이유는 Sn의 경우 녹는 시간이 오래 걸리고, Pt는 공기 중에서 쉽게 수화되기 때문에 보다 정확한 적정을 하기 위해서이다. PtSn/C 합성촉매 제조는 Pt와 Sn의 모용액을 혼합한 용액에 적정량의 에틸렌 글리콜과 물을 첨가하여 교반하였다. 30분 뒤, 전체 용액의 0.1 M이 되도록 NaOH를 넣어준 뒤 5°C/min의 속도로 130°C까지 가열하여 3시간 동안 교반시킨다. 가열하는 동안 환원제인 에틸렌 글리콜의 손실을 막기 위하여 냉각기(condenser)를 이용하여 휘발되는 용매를 응축시켰다. 합성된 촉매의 담지량이 20 wt%가 되도록 탄소가루(Vulcan XC-72R)를 넣어 4시간 동안 교반하여 충분히 담지되도록 하였다. 생성된 시료는 여러 번 필터링을 통해 세척했으며, 공기분위기에서 200°C로 2시간 동안 열처리 과정을 하여 표면처리를 해주었다.<sup>19)</sup> 이 때 PtSn/C 합금촉매는 전구체 비율로 Pt:Sn의 비율을 1:0, 4:1, 3:1, 2:1, 1.5:1, 1:1, 1:1.5으로 합성하였다. PtSnAu/C 합금촉매는 동일한 방법으로 Pt:Sn:Au의 비율을 5:5:0, 5:4:1, 5:3:2, 5:2:3으로 합성하였다. 촉매합성에 대한 준비과정은 Fig. 1에 나타내었다.

### 2.2. 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV)의 실험조건

합성된 촉매의 전기화학적 성능평가는 순환전압전류법을 통해 산출하였다. 삼전극 장치에 포화 칼로멜 전극을 기준전극으로 하여 potentiostat/galvanostat(solartron 1287A)을 사용하여

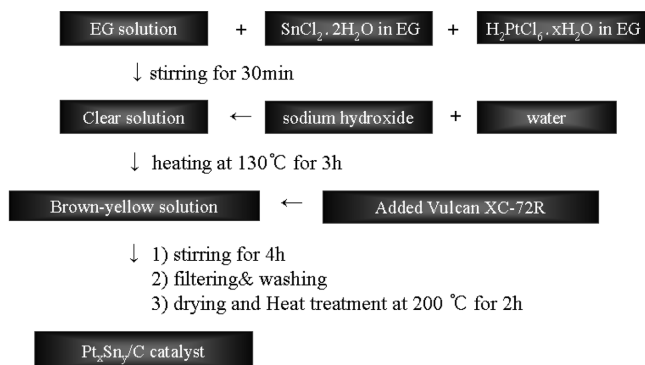


Fig. 1. The preparation processes of 20 wt% PtSn/C and PtSnAu/C electrocatalysts using modified polyol method.

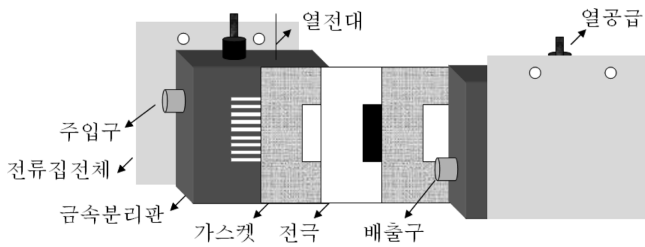


Fig. 2. Schematic diagram of single cell assembly.

수행하였다. 작업전극은 지름 0.6 cm인 glassy carbon을 이용하였고 상대전극은 Pt wire를 사용하였다. 합성한 촉매 30 mg을 물, IPA(isopropyl alcohol), 5 wt% nafion 용액과 혼합하여 만든 촉매용액에서 12  $\mu$ l glassy carbon에 도포하여 60°C 오븐에서 1 시간동안 건조시킨 후 전기화학적 분석실험을 시행하였다. CV 실험을 통해 0.5 M 황산용액에서 촉매 표면의 수소 흡탈착 면적을 측정하였고, 0.5 M 황산용액과 1 M의 에탄올의 혼합용액 하에 촉매의 산화전류밀도를 측정하였다. 이 때 전위변화는 -0.25 V에서 1.0 V까지 주었고, 스캔속도는 10 mV/s로 하였다. 모든 실험은 시작하기 전에 질소를 흘려주어 용액 속의 산소가 충분히 제거된 상태에서 실험하였다.

### 2.3. MEA의 제조 및 실험조건

CV 실험에서 우수한 성능을 나타낸 PtSn/C(3:2) 촉매와 PtSnAu(5:2:3)/C 촉매를 스프레이법을 이용해 MEA를 제조하여 단위전지실험을 수행하였다. 연료극에는 합성된 촉매를 금속 담지량 1.5 mg/cm<sup>2</sup> 하여 촉매량의 15% 비율의 5 wt% nafion 용액, 용매제인 물과 IPA를 혼합하여 잉크를 만들어 기체확산층이 도포된 carbon paper 위에 분산시켰다. 공기극은 Pt black 촉매(HiSPEC™ 3000, Johnson Matthey)를 3.0 mg/cm<sup>2</sup>을 도포하였다. 환원극을 black 촉매로 사용한 이유는 산소의 환원반응이 충분히 되어 속도결정단계가 에탄올의 산화반응이 되도록 하기 위해서이다. 전해질은 Nafion® 115를 사용하였으며 Fig. 2와 같이 셀을 조립하여 연료극에 에탄올, 공기극에 산소, 셀온도 90°C, 무가습 조건에서 단위전지를 구동하였다. 셀 성능평가는 수소전처리과정을 통해 촉매의 활성이 충분히 높아진 뒤에 수행 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 촉매의 특성평가

Pt 계열의 합금촉매에 대한 특성은 XRD(X-ray Diffraction), TEM(Transmission Electron Microscope)을 통해 분석하였다. Fig. 3에 나타난 것과 같이 PtSn/C 합성촉매의 XRD 분석은 그래프 상에서 아래에서 위로 올라갈수록 Sn이 증가하는 형태로 배치하였다. 여기서 총 5 개의 피크를 확인할 수 있는데 20~30° 부근에서 Vulcan XC-72R의 피크를 확인할 수 있었고, 그 다음 순서대로 Pt(111), Pt(200), Pt(220), Pt(311) 피크를 확인하여 PtSn/C 합성촉매가 면심입방격자(face-centered cubic lattice, fcc)구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다. Sn의 함량이 증가함에 따라 Pt(220)면의 2-theta 값이 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 이것은 Pt의 면심입방격자구조에 Sn이 첨가되어 격자가 팽창한 것으로 추측할 수 있다. Zhou 등<sup>7)</sup>은 어느 정도까지의 격자상수의 증가는 C-C bond의 분열을 촉진시켜 연료의 이용을 향상시키고 동시에 결과적으로 셀 성능을 향상시킬 수 있다고 하

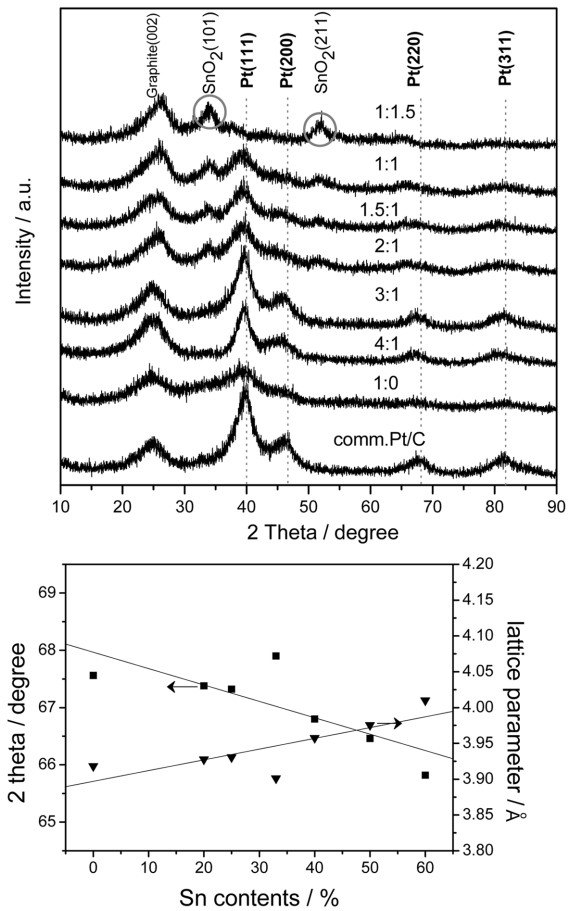


Fig. 3. XRD patterns of PtSn/C with different Pt:Sn atomic ratios.

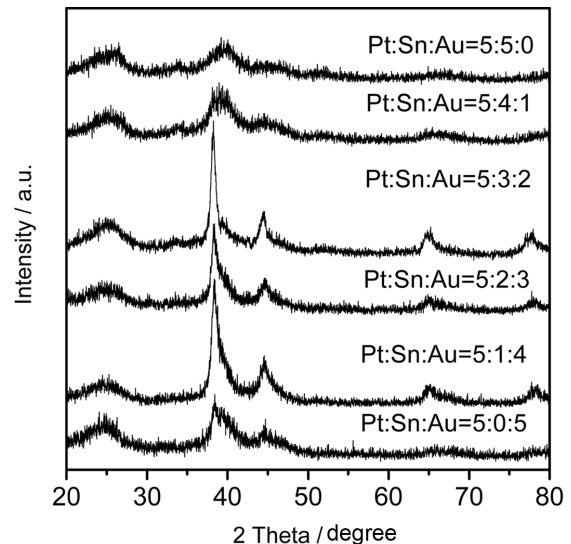


Fig. 4. XRD patterns of PtSnAu/C with different Pt : Sn : Au atomic ratios.

였다. Sn의 함량이 높아질수록 Pt 피크의 세기는 감소하고 Pt의 주변에 있는 Sn 산화물의 피크 ( $\text{SnO}_2(101)$ -34°,  $\text{SnO}_2(211)$ -52°)의 세기가 증가하는 것을 확인할 수 있는데 이것은 열처리 과정을 통해 Sn이 산화물로 존재하는 비율이 높아지기 때문이다. Fig. 3에 나타난 격자상수는 Bragg 법칙을 이용하여 구하였다.<sup>20)</sup>

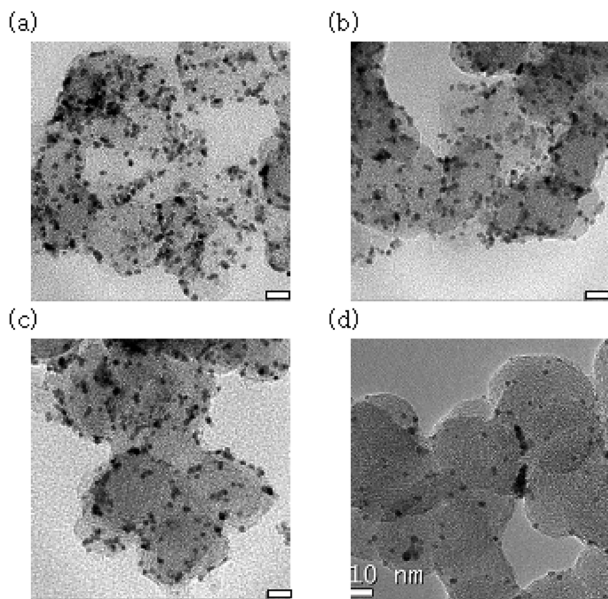


Fig. 5. TEM images: (a) 20 wt% PtSn(3:1)/C (b) 20 wt% PtSn(1.5:1)/C (c) 20 wt% PtSn(1:1)/C (d) 20 wt% PtSnAu(5:2:3)/C.

여기서 2-theta 값은 Pt(220)면을 기준으로 계산하였다. 그 이유는 Pt(111)면과 Pt(200)면 주위에 나타나는 Sn 산화물의 피크가 겹쳐질 수 있기 때문에 좀더 정확한 계산을 위해 Pt(220)면을 기준으로 하였다.

Fig. 4에 나타난 20 wt% PtSnAu/C 촉매의 XRD 데이터를 보면 역시 면심입방격자구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다. Pt보다 원자크기가 큰 Au가 첨가되어 Pt(220)면의 피크가 왼쪽으로 이동한 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5의 TEM 분석으로 합성한 촉매의 형상을 확인할 수 있었다. 막대자의 크기는 10 nm를 나타낸다. 탄소담지체에 합금촉매가 고르게 분산된 것을 확인할 수 있었으며, 합성비율에 상관없이 1.9~2.4 nm 범위의 입자크기를 확인할 수 있었다. PtSnAu/C 촉매의 경우 PtSn/C의 담지량보다 다소 밀도가 떨어진 분포를 나타내었다.

### 3.2. 합성촉매의 전기화학적 성능평가

Modified polyol 방법에 의해 합성된 20 wt% Pt/C 촉매의 성능을 비교하기 위해 20 wt% Pt/C(HiSPEC™ 3000, Johnson matthey) 상용촉매와 비교분석해 Fig. 6에 나타내었다. 황산 용액 상에서 에탄올의 CV 실험을 하게 되면 두 개의 봉우리를 가지는 전류그래프를 얻을 수 있다. 0.7 V 부근에서의 최대 피크가 전방산화전류(forward anodic peak current density,  $I_f$ )를 나타내고, 1.0 V에서 0.5 V로 내림훅기(negative scan) 했을 때 다시 한번 전류가 증가하게 되는데 이것을 후방산화전류(backward anodic peak current density,  $I_b$ )라고 부른다. 촉매의 활성을 보기 위해선 전방산화전류의 onset potential과 최고전류밀도까지의 기울기 정도, 최대전류밀도의 값을 확인해야한다. Liu 등<sup>21)</sup>은 전방 산화전류와 후방산화전류 값의 비율( $I_f/I_b$ )로 촉매의 내성(tolerance) 정도를 추론할 수 있다고 하였다. Fig. 6의 CV 그래프상에 나타난 바와 같이 onset potential은 0.3 V로 두 촉매가 동일하였으며 전방산화전류의 증가속도 역시 큰 차이를 보이지 않았으나, 전방산화전류의 크기는 Pt/C 상용촉매가 37.54 mA/cm<sup>2</sup>, Pt/C 합성촉매가 42.19 mA/cm<sup>2</sup>으로 합성촉매가

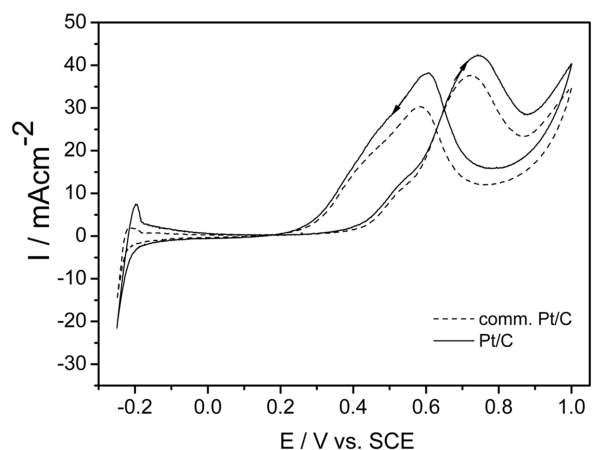


Fig. 6. Comparison of catalyst activities between commercial and synthesized Pt/C: CV curves were obtained from 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0 M EtOH.

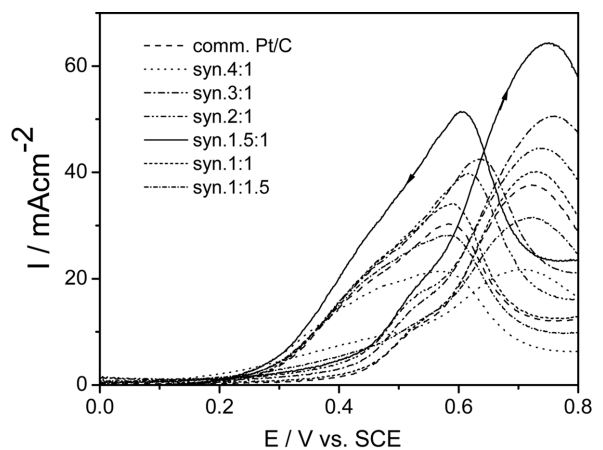


Fig. 7. Comparison of PtSn/C catalysts with various Pt:Sn atomic ratios. CV curves were obtained from 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0 M EtOH.

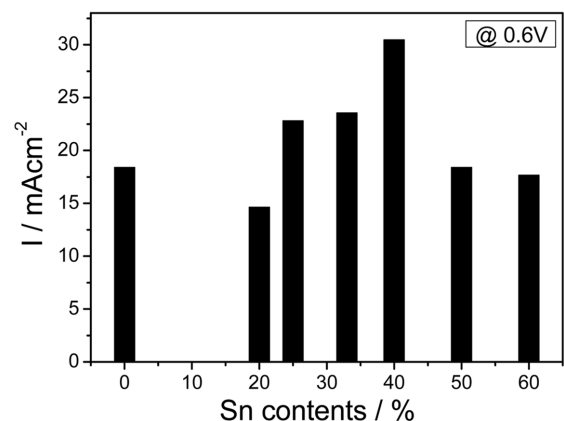


Fig. 8. Comparison of current densities of PtSn/C catalysts with various Sn contents at the anodic potential of 0.6 V (from Fig. 7).

더 높은 수치를 나타내었다. 따라서 modified polyol 합성법이 나노크기의 촉매입자를 생성하는 동시에 담지체에 고분산되어 촉매의 활성을 높여준다는 것을 확인하였다. 전후방산화전류의 비율은 Pt/C 상용촉매가 1.24로 Pt/C 합성촉매의 1.11에 비해 다소 높은 값을 나타내는 것으로 확인되었다.

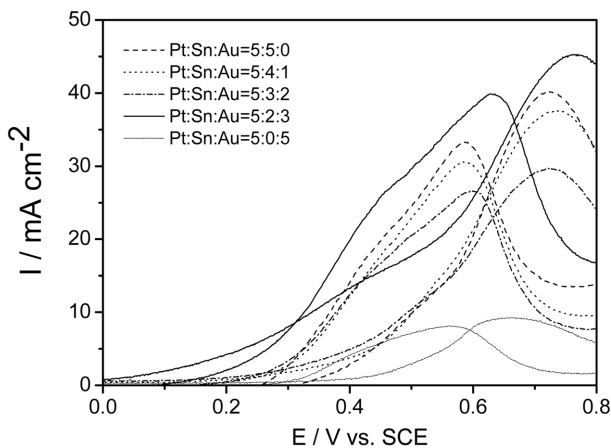


Fig. 9. Comparison of PtSnAu/C catalysts with various Pt : Sn : Au atomic ratios. CV curves were obtained from 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0 M EtOH.

Fig. 7의 그래프는 PtSn/C 합성촉매의 전기화학적 활성을 나타내었다. Sn의 비율이 높아질수록 onset potential이 높아지는 경향을 발견할 수 있었다. Fig. 8에 나타난 성능비교 데이터는 Fig. 7의 CV 데이터에서 0.6 V 전압하에 출력된 전류밀도를 나타낸 그래프이다. Pt/C 상용촉매를 기준으로 Pt:Sn의 비율이 3:1, 2:1, 1.5:1, 1:1 일 때 높은 성능을 나타내고 4:1과 1:1.5는 낮은 성능을 나타내는 것을 알 수 있다. Sn의 함유량이 25~50%정도 함유되어 있을 때 촉매활성을 높이는데 영향을 미치는 것으로 보이며, 전체적으로 가장 높은 성능을 나타낸 촉매는 Pt와 Sn이 1.5:1의 비율로 합성되었을 때이다.

Fig. 9에 나타난 PtSnAu/C 합성촉매의 CV 데이터를 보면, 가장 우수한 성능을 나타내는 것은 Pt:Sn:Au의 비율이 5:2:3이었으며, onset potential을 측정한 결과 Pt:Sn:Au의 비율이 5:2:3 > 5:3:2 > 5:4:1 > 5:5:0의 순서로 낮게 나타났다. 이것은 Au의 첨가가 onset potential을 낮추는 효과를 가져온다고 추측할 수 있다. 그러나 PtSn(1.5:1)/C 합성촉매의 성능보다는 약간 낮은 것을 확인할 수 있었다.

### 3.3. 단위전지 성능평가

단위전지 성능평가는 Pt/C(Johnson matthey), PtSn(1.5:1)/C(E-TEK) 상용촉매와 PtSn(1:1)/C, PtSn(1.5:1)/C, PtSnAu(5:2:3)/C 합성촉매를 연료극에 뿌려 구동시켜 각각의 성능을 비교하여 Fig. 10에 나타내었다. Pt/C 상용촉매는 에탄올의 농도가 증가할수록 성능이 감소했다. 이것은 에탄올의 중간생성물이 Pt의 표면에 다량 흡착되어 촉매의 활성점이 감소했을 것이라 추측된다. 그러나 Sn이 첨가된 상용촉매와 합성촉매는 에탄올 농도에 따라 전류밀도가 증가하는 경향을 나타내었다. 2 M의 에탄올로 구동시킨 결과 최대전력밀도를 나타낸 것은 합성 PtSn(1.5:1)/C > 상용 PtSn(1.5:1)/C > 합성 PtSnAu(5:2:3)/C > 합성 PtSn(1:1)/C > 상용 Pt/C 순이었다. 또한 Fig. 11에서 PtSn(1.5:1)/C의 상용촉매와 합성촉매 성능비교 그래프에서 합성된 촉매가 우수한 성능을 나타내는 것으로 보아 CV 결과와 동일한 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

Au의 첨가에 따른 효과를 보기 위해 2 M 에탄올에서 PtSn(1:1)/C과 PtSnAu(5:2:3)/C 합성촉매의 성능을 비교하여 Fig. 12에 나타내었다. Pt의 양이 동일하게 첨가되었을 때, Au의 첨가가 에탄올의 산화를 촉진시키는 것을 확인할 수 있었다.

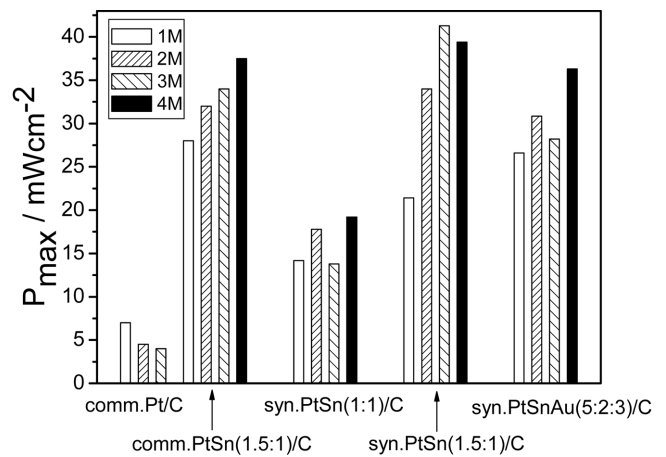


Fig. 10. Comparison of maximum power densities of various Pt-alloy catalysts according to the ethanol concentrations.

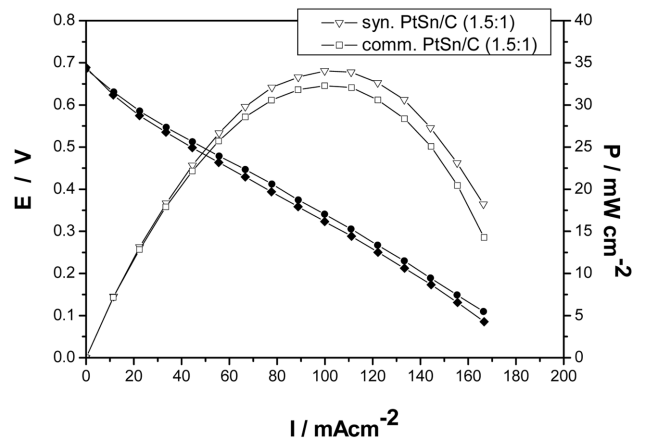


Fig. 11. Comparison of performance between commercial and synthesized of PtSn(1.5)/C catalysts.

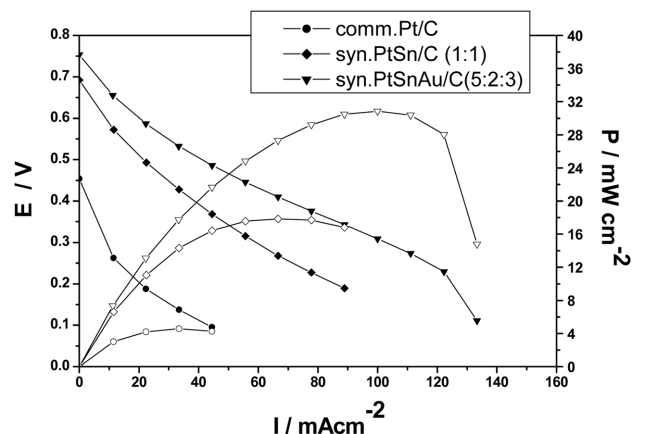


Fig. 12. Comparison of single cell performance of various Pt-alloy catalysts.

그러나 가장 우수한 성능을 내는 촉매는 PtSn(1.5:1)/C 합성촉매이므로 Au의 첨가에 의한 활성증가가 모든 PtSn 비율에 대해 성립하는 것은 아니다. 따라서 Au의 효과를 알아보기 위한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

Fig. 13의 장기운전은 PtSn(1:1)/C, PtSn(1.5:1)/C,

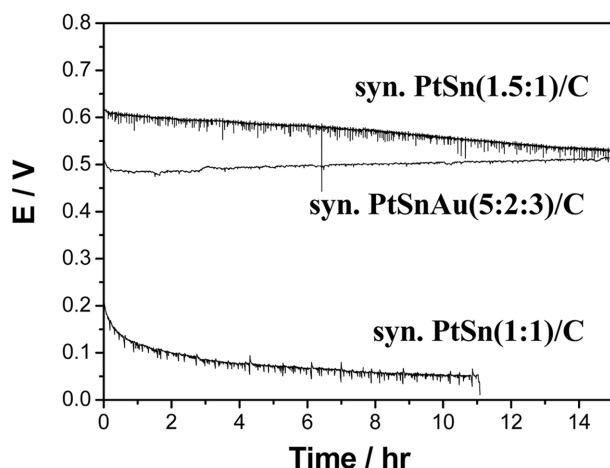


Fig. 13. Stability test of DEFC with synthesized PtSn(1 : 1)/C, PtSn(1.5 : 1)/C and PtSnAu(5 : 2 : 3)/C as the anode catalysts.

PtSnAu(5 : 2 : 3)/C 합성촉매를 이용하여 단위면적당 20 mA/cm<sup>2</sup>를 출력하여 2 M의 에탄올로 15시간 동안 운전하였다. PtSn(1 : 1)/C 합성촉매의 경우 11시간 운전 이후 성능이 급격히 저하되어 11시간 동안만 운전 되었다. PtSn(1.5 : 1)/C 합성촉매는 시간에 따라 성능감소를 보였으나, PtSnAu(5 : 2 : 3)/C 합성촉매는 일정한 전압을 유지하였다. 따라서 단위전지 성능은 PtSn(1.5 : 1)/C 합성촉매의 성능이 우수하였으나 장기운전에서는 Au의 첨가가 촉매의 안정성을 높이는 역할을 한다고 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

Sn, Au를 첨가시켜 Pt 계열의 촉매를 modified polyol 방법을 이용하여 제조하였다. TEM 분석을 통하여 분산이 잘 된 나노입자크기의 촉매가 합성된 것을 확인할 수 있었다. PtSn/C를 원자비율로 합성한 결과 Pt(220)면의 피크가 좌측으로 이동한 것으로 미루어 Pt의 입방구조에 Sn이 첨가되어 격자상수가 증가했다고 판단된다.

순환전압전류법을 통해 가장 우수한 성능을 나타내는 촉매는 PtSn(1.5 : 1)/C 합성촉매였으며, 이는 단위전지실험에서도 똑같은 경향을 보였다. 그러나 장기성능실험을 통해 PtSn(1.5 : 1)/C 합성촉매와 PtSnAu(5 : 2 : 3)/C 합성촉매를 비교해본 결과 Au의 첨가가 촉매의 안정성을 촉진시키는 것을 확인할 수 있었다. 또한 순환전압전류법을 통해 Au의 첨가는 onset potential의 값을 낮추는 효과를 나타내었다.

단위전지로 만들어 구동시킨 결과 가장 높은 성능을 나타낸 것은 PtSn(1.5 : 1)/C, PtSnAu(5 : 2 : 3)/C, PtSn(1 : 1)/C 합성촉매 순이었다. 이를 토대로 Au의 첨가가 촉매의 안정성을 높이는 것을 확인하였으나 PtSn(1.5 : 1)/C 합성촉매보다 낮은 성능을 내므로, 직접 에탄올 연료전지의 성능과 장기 안정성 면을 동시에 고려한 합금 원소간의 비율 최적화가 중요할 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

- J. Laminie, "Fuel cell systems explained", John Wiley & Sons, 28, New York (2003).
- N. R. de Tacconi, R. O. Lezn, B. Beden, F. Hahn, and C. Lamy, "In-situ FTIR study of the electrocatalytic oxidation of ethanol at iridium and rhodium electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, **379**, 329 (1994).
- G. A. Camara and T. Iwasita, "Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration", *J. Electroanal. Chem.*, **578**, 315 (2005).
- S. Song, W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, and P. Tsiakaras, "The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs", *Appl. Catalysis B: Envir.*, **55**, 65 (2005).
- S. S. Gupta and J. Datta, "A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrodeposits", *J. Electroanal. Chem.*, **594**, 65 (2006).
- C. Lamy, E. M. Belsir, and J.-M. Leger, "Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell(DAFC)", *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 799 (2001).
- W. J. Zhou, S. Q. Song, W. Z. Li, Z. H. Zhou, G. Q. Sun, Q. Xina, S. Douvartzidesc, and P. Tsiakaras, "Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance", *J. Power Sources*, **140**, 50 (2005).
- S. W. Ho and Y. S. Su, "Effects of ethanol impregnation on the properties of silica-supported cobalt catalysts", *J. Catalysis*, **168**, 51, (1997).
- T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, and M. A. El-Sayed, "Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles", *Science*, **272**, 1924 (1996).
- W. Zhoua, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Rsiakaras, and Q. Xin, "Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells", *Appl. catal. B: Envir.*, **46**, 273 (2003).
- Z. Zhou, S. Wang, W. Zhou, G. Wang, L. Jiang, W. Li, S. Song, J. Liu, G. Sun, and Q. Xin, "Novel synthesis of highly active Pt/C cathode electrocatalyst for direct methanol fuel cell", *Chem. Comm.*, 394 (2003).
- S. C. Chang, L. W. H. Leung, and M. J. Weaver, "Metal crystallinity effects in electrocatalysis as probed by real-time FTIR spectroscopy: electrooxidation of formic acid, methanol, and ethanol on ordered low-index platinum surfaces", *J. Phys. Chem.*, **94**, 6013 (1990).
- S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, and J.-M. Léger, "Direct ethanol fuel cell(DEFC): electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different Pt-based anodes", *J. Power Sources*, **158**, 18 (2006).
- J. H. Choi, K. J. Jeong, Y. J. Dong, J. H. Han, T. H. Lim, J. S. Lee, and Y. E. Sung, "Electro-oxidation of methanol and formic acid on PtRu and PtAu for direct liquid fuel cells", *J. Power Sources*, **163**, 71 (2006).
- J. Riberio, D. M. dos Anjos, K. B. Kokoh, C. Coutanceau, J.-M. Léger, P. Olivi, A. R. de Andrade, and G. Tremiliosi-Filho, "Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell", *Electrochimica Acta*, **52**, 6997 (2007).
- F. Vigier, C. coutanceau, A. Perrard, E. M. Belgsir, and C. Lamy, "Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell", *J. Appl. electrochem.*, **34**, 439 (2004).
- H. Tsaprailis and V. I. Birss, "Sol-gel derived Pt-Ir mixed catalysts for DMFC applications", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A348 (2004).
- H. S. Oh, J. G. Oh, Y. G. Hong, and H. S. Kim "Investigation of carbon-supported Pt nanocatalyst preparation by the polyol process for fuel cell performances", *Electrochimica Acta*, **52**, 7278 (2007).
- L. H. Jiang, Z. H. Zhou, W. Z. Li, W. J. Zhou, S. Q. Song, H. Q. Song, G. Q. Sun, and Q. Xin, "Effect of treatment in different atmosphere on Pt<sub>3</sub>Sn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation", *Energy & Fuels*, **18**, 866 (2004).
- V. Radmilovic, H. A. Gasteiger, and P. N. Ross, "Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation", *J. Catalysis*, **154**, 98 (1995).
- Z. Liu, X. Y. Ling, X. Su, J. Y. Lee, and L. M. Gan, "Preparation and characterization of Pt/C and Pt-Ru/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells", *J. Power Sources*, **149**, 1 (2005).