

## 콜로이드법으로 제조한 연료전지 전극의 특성화

이승재 · 김덕기\* · 신창섭\* · 이태희

연세대학교 화학공학과, \*충북대학교 안전공학과

### Characterization of Fuel Cell Electrode Prepared by the Colloidal Method

Seung Jae Lee, Doeg Ki Kim\*, Chang Sub Shin\* and Tae Hee Lee

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

\*Department of Safety Engineering, Chungbuk National University

#### 요 약

촉매의 담지순서, 카본블랙의 종류 및 전처리 방법 등을 달리하여 연료전지 전극용 백금/카본 분말을 제조하고 이것의 백금 유실율, 백금 분산율 및 촉매 활성을 살펴보았으며, 이를 사용하여 제조한 전극의 단위전지 성능을 상용전극과 비교하였다. 실험결과 카본블랙에 백금용액을 먼저 혼합한 후 환원시키는 전극제조 방법은 기존의 콜로이드법 보다 백금의 유실율이 적고 분산율이 높았다. 그리고 산/염기를 이용한 카본블랙의 전처리는 표면적은 줄어들지만 촉매활성을 증가시켰으며, 전극촉매의 최적 활성화 온도는 300°C이었다.

**Abstract**—Platinum/carbon powders for fuel cell electrode were fabricated by different procedures of colloidal method, carbon blacks and various pretreatments and the effects of platinum loss, platinum dispersion and catalyst activity on the powders were observed. And the single cell performances of the electrodes fabricated by the powder were compared with E-TEK and Globe Tech electrodes. The experimental results showed that the electrode preparation method reducing after mixed carbon black and platinum solution, compared with the colloidal method, represented lower platinum loss and higher platinum dispersion. As the carbon black pretreated with acid/base, on one hand, the surface area of the carbon black decreased and, on the other hand, the catalyst activity of the powder increased and optimum activity temperature were found at 300°C.

#### 1. 서 론

연료전지 개발에서 중요한 연구 중 하나는 고가인 촉매의 함량을 줄이면서 높은 전류밀도를 얻는 전극을 제조하는 것인데, 이를 위하여 반응기체가 손쉽게 접근하고 proton이 원활하게 이동하며 전기적 통로로서의 역할을 훌륭하게 수행할 수 있도록 전극을 만들어야 한다. 즉, 전해질에 이온적으로 접촉하고 있는 지점과 카본담체에 전기적으로 접촉하는 지점 사이에서 얇은 촉매 입자층을 형성시킴과 동시에 넓은 반응 삼상계면을 가진 전극을 만들어 주어야 하며, 이렇게 얇고 넓은 백금촉매층을 전극 전면부에 배열하는 전극구조의 개선은 전기

화학 반응에서 발생하는 여러 과전압을 줄일 수 있다<sup>1)</sup>. 또한 백금입자의 크기를 줄이고 백금의 이용율을 향상시키는 것은 과전압을 줄이기 위한 필수적인 조건이며, 만일 백금입자의 크기가 120Å 이상이면 표면의 원자수는 10% 이하가 되어 백금의 최대 이용율이 10% 이하로 감소하게 된다<sup>2)</sup>.

고분자 전해질형 연료전지용 전극을 제조하는 방법에는 sputtering법, thin film법, electro-chemical catalyzation법, impregnation/reduction법, electrodeposition법, colloidal법 및 screen printing법 등이 있다. Ticianelli 등<sup>3)</sup>은 sputtering법으로 백금을 전극의 전면부에 50 nm 두께로 촉매층을 형성시킴으로써 백금의 담지량을 줄였으며,

Mahlon과 Gottesfeld<sup>4)</sup>는 백금의 분산율을 높이기 위하여 촉매에 글리세린을 첨가해 thin film법으로 전극을 제조하므로써 낮은 백금담지 전극으로 1 A/cm<sup>2</sup> 이상의 성능을 획득하였다고 보고하였다. Vilambi 등<sup>5)</sup>에 의하여 개발된 electrochemical catalyzation법은 담지된 백금입자를 이온전도성과 전기전도성을 동시에 갖는 장소에 배렬함으로써 백금의 이용율을 증대시켰다. 한편 테프론은 접합재인 동시에 소수성의 역할을 하여 기체확산에 도움을 주지만, 양이 많아지면 전극의 기공을 감소시킴으로서 기체의 확산을 방해하고 proton의 전달에도 영향을 주게 된다. 그리하여 Millet 등<sup>6)</sup>은 테프론을 사용하지 않고 impregnation/reduction법으로 전극을 제조하였으며, Torikai 등<sup>8)</sup>은 sand-blasting으로 고분자막의 표면을 거칠게 하여 고분자막/전극 접촉면의 반응면적을 극대화하려고 하였다. 결국 높은 성능을 달성하기 위한 전극개발은 고가인 백금양을 줄임과 동시에 백금 반응면적의 확장을 통한 백금 이용율의 극대화에 초점이 맞추어져야 한다.

본 연구에서는 촉매의 담지순서 및 카본블랙의 종류를 달리하여 백금/카본 분말을 제조하고 전처리 영향 및 백금 유실율을 살펴보았으며, 화학흡착과 산소환원 반응으로 백금의 분산율과 활성을 측정하였다. 또 고분자 전해질형 단위전지에서 전지성능을 측정하여 이를 상용전극과 비교함으로써 전극 특성이 우수한 연료전지용 전극을 제조하려고 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 전극 제조

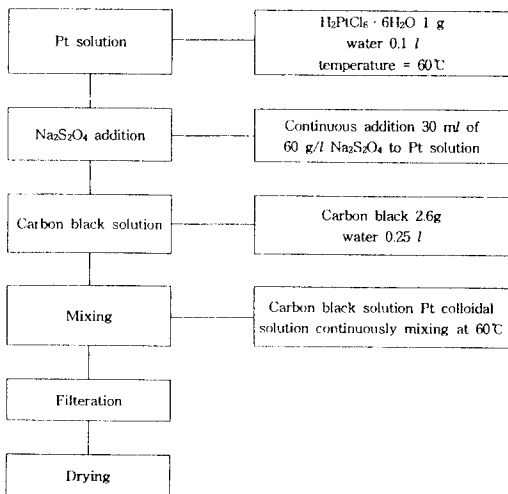


Fig. 1. Process flow diagram for the preparation of Pt/C catalyst by the Colloidal method.

Fig. 1은 콜로이드법을 사용한 전극의 제조 순서이다. 이 때 백금은 염화백금(IV)산 6수화물(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Showa Chemicals Inc.), 카본은 Denka black과 Vulcan XC-72를 각각 사용하였으며, 테프론은 발수제로서 함량을 30%로 일정하게 하였다. 여기서 백금의 유실율을 줄이고 분산율을 높이기 위하여 전극의 제조순서를 여러 가지로 변화시켰으며, Table 1은 본 실험에 사용한 카본블랙의 물리적 성질이다. 전처리에 의한 카본블랙의 표면구조 및 특성의 변화를 알아보기 위하여 카본블랙을 수산화나트륨과 황산으로 전처리하였다. 카본블랙은 오븐에서 600°C, 3시간 동안 불순물을 제거한 후 각각 5~20%의 수산화나트륨 및 황산 용액에서 3시간 동안 처리한 후, 이를 진공여과장치를 사용하여 물로 씻어내고 건조시켜 표면적을 측정하였다.

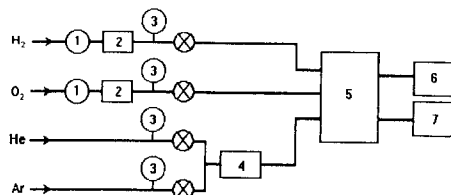
### 2-2. 실험방법

#### 2-2-1. 백금 분산율 및 활성 측정

백금의 분산율 및 활성을 측정하기 위하여 화학흡착 장치를 Fig. 2와 같이 구성하였다. 환원제, 흡착제로는 고순도 수소를 사용하고 산화제로는 산소를 각각 사용하였다. 가스는 저장탱크로부터 유량계를 거쳐 전극 시료가 장착된 화학흡착장치(Chemisorb 2700, Micromeritics Co.)로 유입되었다. 이 때 분석가스의 응답신호를 크게 하기 위하여 carrier gas를 수소의 경우는 고순도 아르곤을, 산소의 경우는 고순도 헬륨을 각각 사용하였다. 시료의 환원은 programmable temperature controller를 사용하여 200~500°C 범위에서 실시하였으며 승온 속도는 4°C/min을 유지하였다. 수소에 의한 흡착은 35~100°C 범위에서 행하였으며 injection loop는

Table 1. Properties of conductive carbon blacks.

Physical property	Denka black	Vulcan XC-72
BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	136	335
Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	0.285	0.576
Average pore diameter (Å)	84	69



1. Valve  
2. Flow meter  
3. Pressure gauge  
4. Mass controller  
5. Chemisorb 2700  
6. Recorder  
7. Temperature controller

Fig. 2. Schematic of chemisorption apparatus.

50 μl를 사용하였다.

2-2-2. 산소의 환원반응

Fig. 3은 촉매의 산소환원 활성을 측정하기 위한 수소-산소 반응장치이다. 고순도의 반응가스는 유량계를 거쳐 반응기로 공급되었고 반응온도는 온도 조절기를 사용하여 40~100°C 사이에서 조절하였다. 반응에 의하여 생성된 물은 trap에서 제거하였으며 채취된 시료의 분석은 가스크로마토그래프(TCD형)를 사용하였다. 이때 사용한 반응기는 직경이 7 mm인 파이렉스관으로 제작하였으며 승온속도는 4°C/min이었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전극 전처리의 영향

Fig. 4는 전처리에 따른 카본블랙의 표면적을 측정한 결과이다. Denka black을 전처리하지 않았을 경우 표면적은 135.7 m<sup>2</sup>/g이었고 5% 수산화나트륨으로 전처리한 경우 121.2 m<sup>2</sup>/g로서 가장 작은 표면적을 나타냈으며, 10% 수산화나트륨으로 처리한 경우는 오히려 표면적이 다시 증가하였다. 황산으로 전처리한 경우에도 수산화나트륨으로 전처리한 경우와 마찬가지로 5% 황산인 경우에 가장 작은 표면적을 나타내었다. 또 카본블랙을 Vulcan XC-72로 사용한 경우의 표면적도 Denka black과 비슷한 경향을 나타냄을 볼 수 있다. 본 실험에서는

산 또는 알카리로 전처리한 경우 표면적이 가장 많이 변화한 5% 농도로 전처리한 카본블랙에 백금을 담지하여 전극 성능을 측정하였다.

Denka black을 사용하여 콜로이달법의 제조순서 및 시간 등을 변화시켜 이에 따른 백금촉매의 담지 특성을 분석하였다. Table 2에 백금담지 후 세척한 물에 섞여 나온 백금의 양으로부터 카본블랙에 담지되지 못하고 유실된 백금의 비율을 보인 것이다. 여기서 기존의 콜로이달법과 방법 3의 결과로부터 백금 혼합용액을 카본블랙 혼합액과 섞는 시간은 백금담지에 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 백금용액과 카본블랙 혼합액을 섞은 후 환원제인 sodium hydrosulfite 용액을 혼합할 경우 백금 유실량은 19.2%로서 콜로이달법 보다 바람직한 전극 제조방법으로 생각된다. 또 환원제를 사용하지 않은 경우 백금 유실율은 30.4%로서 가장 크게 나타났다. 한편

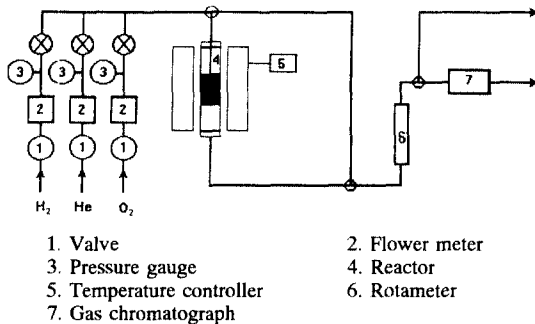


Fig. 3. Schematic of experimental apparatus.

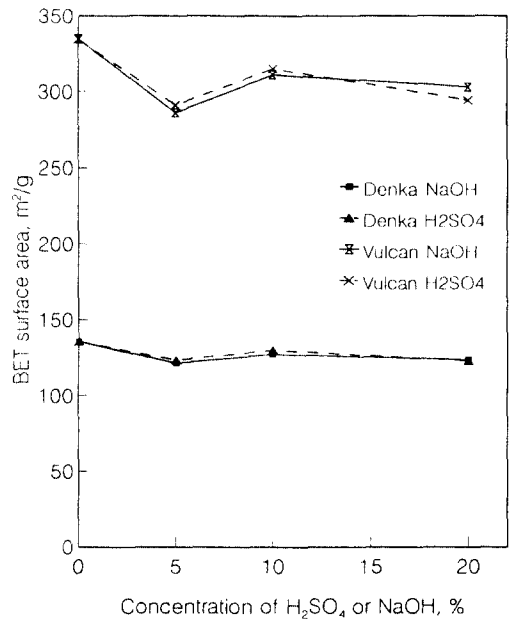


Fig. 4. Effect of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH on the surface area of carbon blacks.

Table 2. Platinum loss and dispersion of the electrodes prepared by different procedures.

Method No.	Preparation procedure of electrode	Pt loss (%)	Pt dispersion (%)
1	Colloidal method	25.5	25.6
2	Mix sodium hydrosulfite after platinum solution blend with carbon black solution	19.2	27.2
3	Mix carbon black solution during 6 hours after platinum solution blend with sodium hydrosulfite	25.3	17.8
4	Mix platinum solution and carbon black solution without sodium hydrosulfite	30.4	2.5

Vulcan XC-72를 담체로 콜로이드법을 사용한 경우 백금의 유실율은 22.1%로서 Denka black의 경우와 거의 유사한 값을 보였다.

**3-2. 백금 분산율 및 활성 측정**

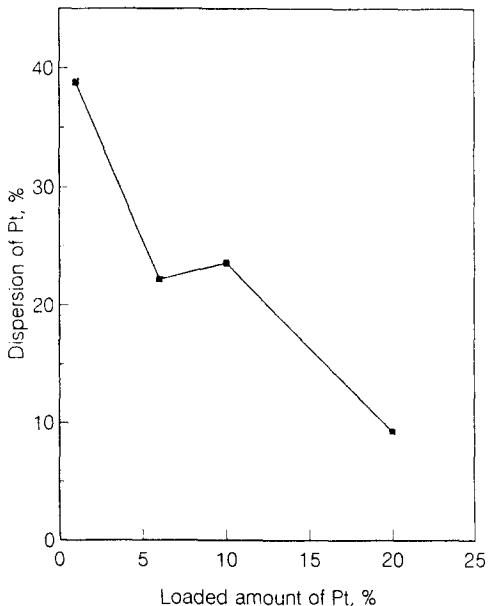
Table 2에 여러 가지 촉매 담지법에 따른 백금의 분산율을 비교하였다. 백금용액과 카본블랙을 혼합한 후 환원제를 첨가한 경우의 백금 분산율이 가장 크게 나타났으며, 이는 앞에서 보인 가장 작은 백금 유실율과 함께 바람직한 전극 제조방법으로 판단된다. 한편 방법 3은 방법 1과 비교하여 백금 유실량은 거의 같으나 백금 분산율이 크게 차이가 나타났는데, 이는 환원제의 느린 혼합이 백금입자를 오히려 크게 하여 촉매제에 나쁜 영향을 주는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 콜로이드법을 사용하여 백금 담지량에 따른 분산율을 나타낸 것이다. 여기서 백금 담지량이 1 wt%에서 10 wt%로 증가함에 따라 백금분산율은 38.8%에서 23.6%로 감소하였으나, 담지량이 20 wt%로 증가하면서 분산율이 9.3%로 급격하게 감소되는 것도 알 수 있다. 한편 함침법으로 제조한 10 wt% 백금촉매의 분산율은 14.7%이었으며 이는 콜로이드법에 비하여 낮은 값이어서 백금입자가 커짐을 알 수 있다.

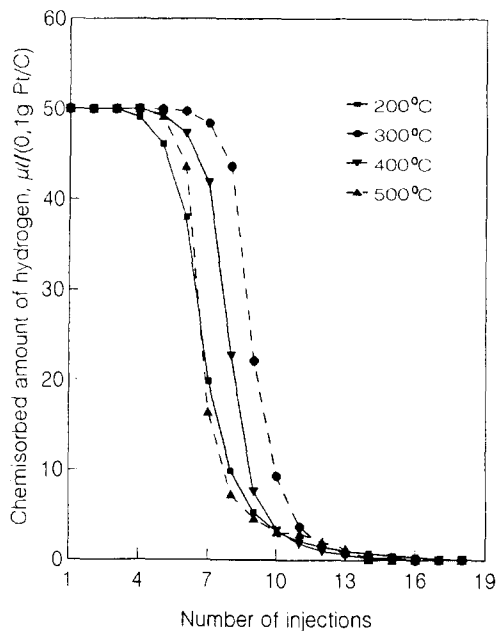
Fig. 6은 10 wt% 백금/카본(Denka black) 분말 0.1 g을 사용하여 환원온도에 따른 수소흡착 특성을 나타낸 것이다. 수소의 화학흡착량은 환원온도가 300°C일 경우 가

장 크게 나타났으며, 온도가 높아질수록 감소하는 것을 알 수 있다. 이것을 백금 분산율로 환산하면 환원온도가 200°C와 500°C일 경우 18.7%와 18.5%이지만 300°C 경우는 23.6%로서 전극촉매의 환원온도는 300°C가 가장 적절함을 알 수 있다.

환원시간 및 흡착온도에 따른 백금의 수소흡착량을 Table 3에 보였다. Denka black을 담체로 사용하여 동일한 흡착온도에서 환원시간을 변화시킨 결과 수소흡착량은 동일하였는데, 이는 30분의 환원시간으로 충분한 환원이 일어나는 것을 알 수 있다. 흡착온도를 35°C로 낮출 경우 수소의 흡착량은 1/4로 감소하는 것을 보였다. 또한 Vulcan XC-72를 담체로 사용한 경우 수소흡착량은 Denka black 경우보다 30% 정도 증가하였는데, 이로



**Fig. 5. Dispersion of Pt on Denka black prepared by Colloidal method.**



**Fig. 6. Effect of reduction temperature on the chemisorption of hydrogen (Sample: Denka black, Pt 10 wt% powder).**

**Table 3. Chemisorbed amount of platinum on the carbon supporter.**

Sample	Reduction condition (°C/hr)	Chemisorption temperature	Chemisorbed amount of H <sub>2</sub> (mol/g × 10 <sup>4</sup> )
10 wt% Pt/C (Denka black)	300/0.5	80	1.81
	300/2.0	80	1.81
	300/0.5	35	0.46
10 wt% Pt/C (Vulcan XC-72)	300/0.5	80	2.34

부터 담체가 백금분산에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 산소 환원반응에서 온도에 따른 전극촉매의 활성을 측정된 것이다. 여기서 반응온도가 높아질수록 산소의 전환율이 증가하는 경향을 보였으며, Denka black을 담체로 사용한 경우 Vulcan XC-72를 담체로 사용한 경우에 비하여 더 높은 활성을 나타내었다.

Table 4는 전처리 여부 및 처리용액의 종류에 따른 백금의 분산율을 비교한 것이다. 산이나 알카리로 전처리한 경우의 분산율은 순수 카본블랙을 사용한 경우보다 낮았으며, 산과 알카리의 영향은 거의 비슷하게 나타났다. 그러나 Fig. 8은 이들 촉매의 활성을 비교한 것으로서, 5% 수산화나트륨 및 황산으로 전처리한 경우의 turnover number는 순수한 카본블랙보다 크게 나타나므로서 전극 제조시 전처리가 활성 증가에 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

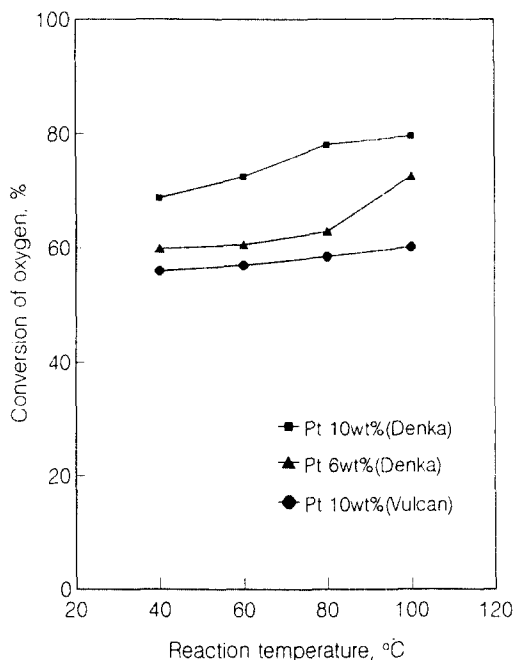


Fig. 7. Catalytic activity of powder on the oxygen reduction reaction by temperature.

Table 4. Effect of pre-treatment of carbon black on platinum dispersion.

	Pure carbon black	5% NaOH pre-treatment	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pre-treatment
Pt dispersion (%)	23.5	18.4	18.9

Table 5는 카본블랙에 담지된 백금 중 반응에 참여할 수 없는 양을 측정된 결과이다. 콜로이달법으로 제조한 백금/카본 분말을 hot pressing하여 전극을 제조하였을 경우 백금 분산율은 4.0%로서, 백금/카본 분말의 분산율이 23.6%인 것에 비하여 1/6로 감소하였으며, 이것은 카본블랙에 담지된 백금중 5/6가 테프론 등에 함몰되어 이용할 수 없는 상태가 된 것으로 사료된다. 그리고 함침법으로 제조한 백금/카본 전극의 백금 분산율도 유사한 경향을 보이고 있다.

### 3.3. 상용전극과 비교

Table 6은 산소환원 반응에서 온도에 따른 촉매활성을 상용전극과 비교한 것이다. 여기서 E-TEK 전극의 경우 turnover number는 80°C에서 5.16 s<sup>-1</sup>이고 콜로이달법으로 제조한 전극의 경우는 4.58 s<sup>-1</sup>로서, 상용전극이 10% 정도 큰 값을 가지나 활성의 차이가 크지 않아 전극의 성능을 결정하는 중요한 인자는 백금 이용율임을

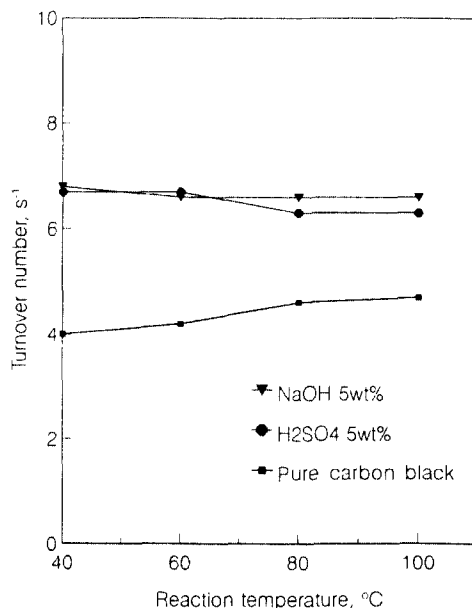


Fig. 8. Effect of pre-treatment on the catalytic activity of Pt/C (Sample: Denka black, Pt 10 wt% powder).

Table 5. Effect of rolling and hot pressing on the Pt dispersion (Sample: 10 wt% Pt/C).

	Platinum dispersion (%)		
	Powder	Rolled	Hot pressed
Colloidal	23.6	5.19	4.0
Impregnation	14.7	-	3.5

**Table 6. Turnover number of fuel cell electrodes by temperature.**

Electrode	supporter	Temperature (°C)			
		40	60	80	100
E-TEK	carbon cloth	5.05	5.15	5.16	5.29
10 wt% Pt/C (hot pressed)	carbon paper	3.97	4.22	4.58	4.68

**Table 7. Platinum dispersion and performance of PEMFC electrodes.**

Electrodes	Pt loading (wt% Pt/C)	Supportor	Pt dispersion (%)	Current density (mA/cm <sup>2</sup> )
Globe-Tech	20	carbon cloth	21.0	250
E-TEK	20	carbon cloth	21.0	240
Golbe-Tech	20	carbon paper	20.2	210
Hot pressed	10	carbon paper	4.0	40

알 수 있다.

Table 7은 hot pressing한 전극(10wt% 백금/카본, Denka black)과 상용전극(20wt% 백금/카본, Vulcan XC-72)의 백금 분산율 및 단위전지의 성능을 비교한 것으로서, 백금 분산율은 Globe Tech사와 E-TEK사의 상용 전극이 hot pressing한 전극에 비하여 매우 크게 나타났다. 또 70°C, 1 atm의 단위전지 운전 중 0.7 V에서 측정된 전지성능은 카본천을 지지체로 사용한 Globe Tech 전극 > E-TEK 전극 > 카본종이를 지지체로 사용한 Globe Tech 전극 > hot pressing한 전극 순으로 감소함을 볼 수 있다. 이는 백금의 분산율 및 반응 삼상대의 형성 정도 때문인 것으로 사료되며, 백금축매를 전해질과 접촉하는 카본담체에 골고루 분포시키는 것이 전극 제조에 중요한 인자임을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

콜로이달법의 제조순서 및 카본블랙의 종류를 변화시켜 연료전지 전극을 제조하고, 그 특성 및 단위전지의 성능을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 연료전지 전극 제조시 카본블랙 용액에 백금용액을 먼저 혼합한 후 환원시키는 방법은 기존의 콜로이달법 보다 백금 유실율을 줄이고 분산율을 높일 수 있다.
- 2) 카본 블랙을 5 wt% 수산화나트륨 및 황산 용액으로 전처리하면 표면적은 줄어들지만, 백금을 담지시키면 turnover number가 증가하여 촉매활성은 높아진다.
- 3) 백금 담지량이 증가할수록 분산율은 감소하며, 연료전지 전극축매의 최적 활성화 온도는 300°C이다.
- 4) 상용전극의 백금 분산율은 콜로이달법으로 제조한 전극에 비하여 뛰어났으며, rolling 및 hot pressing에 의한 백금의 함몰은 전지성능 감소에 중요한 원인이다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정기초 연구과제(과제번호: 93-0600-01-01-3)의 연구비에 의하여 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Ticianelli, E.A., Derouin, C.R. and Srinivasan, S.: J. Electroanal Chem. **251**, 275 (1988).
2. Taylor, E.J., Anderson, E.B. and Vilambi, N.R.K.: J. Electrochem. Soc., **139**, 5 (1992).
3. Parthasarathy, A., Srinivasan, S., Appleby, A.J. and Martin, C.R.: J. Electroanal Chem., **339**, 101 (1992).
4. Mahlon, S.W. and Gottesfeld, S.: J. Electrochem. Soc., **139**, L28 (1992).
5. Millet, P., Durand, R. and Pineri, M.: Int. J. Hydrogen Energy, **15**, 245 (1990).
6. Liu, R., Her, W.H. and Fedkiw, P.S.: J. Electrochem. Soc., **139**, 15 (1992).
7. Fedkiw, P. and Her, W.H.: J. Electrochem. Soc., **136**, 899 (1989).
8. Sakai, T., Kawami, Y., Takenaka, H. and Torikai, E.: J. Electrochem. Soc., **137**, 3777 (1990).
9. John, E.B. and Michel, B.: J. of Catalyst, **4**, 704 (1965).
10. Srinivasan, S., David J., Manko, H., Koch, M., Enayetullah, A. and Appleby, A.J.: J. of Sources, **29**, 367 (1990).
11. Wilson, M.S. and Gottesfeld, S.: J. of App. Electrochemistry, **22**, 1 (1992).