

메탄올 환원법에 의한 연료전지용 백금담지 전극제조 —촉매담지시 계면활성제 첨가와 열처리 온도 효과—

정 윤 이 · 유 덕 영 · 은 영 찬 · 이 주 성

한양대학교 공과대학 공업화학과
(1996년 7월 27일 접수, 1997년 1월 10일 채택)

Preparation of Fuel Cell Electrode Impregnated Platinum by Methanol Reduction Method —Effect of Surfactant and Heat Treatment at Pt Impregnation—

Eun-Ey Jung, Duck-Young Yoo, Yeong-Chan Eun, and Ju-Seong Lee

Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

(Received July 27, 1996, Accepted January 10, 1997)

요 약 : 메탄올에 의해 백금을 환원시켜 carbon상에 담지할 때 계면활성제의 첨가가 환원된 백금 colloid의 안정화에 큰 영향을 미치며 계면활성제의 첨가량이 증가할수록 백금 colloid의 안정성이 증가하여 백금을 미립화하여 carbon상에 담지할 수 있었다. 그러나 계면활성제의 양이 증가할수록 열처리 후 잔존하는 계면활성제 잔유물이 전극 내에서 불순물로 작용하여 산소환원 성능은 감소하였다. 계면활성제 제거를 위해 열처리 온도를 증가시킬수록 백금의 응집현상이 크게 증가하여 백금의 입자 크기가 증가하여 전류밀도는 감소하였다.

Abstract: When platinum was impregnated on carbon by methanol, surfactant have an important effect on the stability of platinum colloid. As the increase of amount of surfactant enhanced the stability of platinum colloid, the particle size of platinum on carbon was diminished. But, after heat treatment, residue of surfactant remained in electrode to decrease current density of oxygen reduction. To remove surfactant, as temperature of heat treatment enhanced, platinum paticle was agglomerated and current density was decreased.

1. 서 론

인산형 연료전지에 사용되는 백금촉매의 담지방법에 관한 연구가 현재도 많이 행하여지고 있다. 그중 염화백금산을 환원제인 sodium hydrosulfite에 의해 환원시키면서 동시에 Pt-S colloid를 생성시켜 carbon에 담지하는 방법이 가장 널리 연구되었다[1-4]. Colloid 방법은 환원제의 양이나 용액의 pH를 조절하여 20~50Å 정도로 미세화시킬 수 있으나 공정이

복잡하고 환원제로 사용된 sodium hydrosulfite에 포함되어 있던 황이 백금담지시 carbon상에 백금과 함께 석출되어 장시간 운전시 황이 촉매독으로 작용할 우려가 있는 것이 단점으로 지적되고 있다.

한편, colloid 방법과는 달리 이온교환법은 황에 대한 영향을 없앨 수 있는 방법으로, carbon 표면에 존재하는 작용기에 백금이온을 교환시킨 후 carbon상에 존재하는 백금이온을 hydrazine이나 수소로 환원시켜 carbon상에 백금을 미립화시켜 담지하기도 한

다[5]. 그러나, 이온교환법은 carbon 표면에 작용기를 생성시키기 위해 carbon을 화학적인 산화처리를 해야 하는 단점이 있다.

본 연구에서는 colloid 방법의 황제거문제와 이온교환법에서의 carbon 산화처리문제해결을 위해 메탄올에 의해 염화백금산을 환원시켜 백금 colloid를 생성시킬 때 계면활성제를 첨가하여 백금 colloid를 미립화시켜 안정화시키는 방법을 이용하여 carbon상에 백금을 담지하였으며[6-8] 첨가되는 계면활성제의 양과 열처리 온도 변화에 따른 산소환원반응의 변화를 고찰하였다.

2. 실험 방법 및 측정 장치

2.1. 시약 및 재료

Carbon black은 Cabot사의 Vulcan XC-72(specific surface area 254m²/g)을 900℃, 환원분위기에 5시간 동안 열처리하여 carbon 표면상의 작용기를 제거하여 사용하였고, 백금 촉매원으로는 염화백금산(H₂PtCl₆·6H₂O)을 사용하였고, 환원제로는 메탄올(CH₃OH)을, 계면활성제로는 sorbitan monolaurate(SPAN-20)를 사용하였다. 전극제조시 사용된 결합제로는 polytetrafluoroethylene(Teflon 30J, DuPont Co.)을 사용하였고, 기체 확산층으로는 carbon paper(TGP-H-060, Toray Co., 기공률 73%)를 Teflon으로 발수처리하여 사용하였다.

2.2. 메탄올 환원법에 의한 백금촉매 담지

초음파 분산기를 사용하여 물 50ml에 carbon 0.9g을 극도로 분산시킨 후 계면활성제와 염화백금산 0.268g, 메탄올 50ml를 첨가하였다. 백금은 carbon에 대해 10wt%가 되도록 담지하였으며, 계면활성제는 carbon black과 백금촉매의 무게 1g에 대해 0.25~1g까지 변화시켜 첨가하였다. 이렇게 혼합된 용액을 70℃에서 5시간 동안 교반한 뒤 여과와 10% 메탄올용액으로 세척한 후, 건조를 거쳐 350, 450, 그리고 550℃ 질소 분위기에서 2시간씩 열처리하여 촉매를 제조하였다.

2.3. 백금의 담지율 측정

백금을 carbon상에 담지한 후, 담지되지 않고 용액 내에 잔존하는 백금의 양을 DC Argon Plasma Emission Spectrometer(Spectra Matrix Co.)를 이

용하여 백금의 담지율을 측정하였으며, carbon 분말에 담지된 백금량은 시료의 수분을 완전히 제거, 건조시킨 후 도가니에 담아 900℃에서 2시간 열처리하여 carbon을 연소시킨 후, 연소 전과 후의 중량변화를 측정하여 carbon내 백금의 함량을 측정하였다.

2.4. 백금촉매의 입자크기 및 입자분포 측정

carbon상에 담지된 백금입자의 크기와 분포는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, JEM-200 FX, JEOL Co.)과 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, Rigaku Co.)로 측정하였다.

2.5. 다공성 전극 제작

Isopropyl alcohol로 분산시킨 carbon 촉매분말에 PTFE를 백금담지된 carbon에 대하여 40wt%가 되도록 첨가하여 초음파 분산기를 이용하여 균일하게 혼합하였고, 혼합된 용액을 paste 상태로 건조한 후, 두께 0.15mm가 되도록 sheet 상태로 rolling하여 건조시켰다. 건조된 촉매층을 기체확산층인 carbon paper와 350℃에서 15분간, 2.5Kg/cm²의 압력을 가해 결합시켜 다공성 전극을 제작하였다[4].

2.6. 다공성 전극의 전기화학적 특성 측정

백금촉매의 산소환원특성에 대한 전기화학적 측정은 반전지 측정장치를 이용하여 Potentiostat/Galvanostat(EG&G PARC., Model 273A)와 computer(IBM-AT)를 연결해서 사용하였다. 전기화학적 특성은 제작한 전극의 산소환원반응에 대한 분극실험을 통해 측정을 하였다.

반전지의 재질은 투명한 석영관과 Teflon으로 하였으며 전해질은 100% 인산, 온도는 150℃로 하였다. Reference electrode은 같은 인산전해질 속에서의 백금금속에 대한 수소의 가역전위를 기준으로 한 전극(RHE, reversible hydrogen electrode)을 사용하였다. Working electrode인 기체확산전극은 산소기체가 30cc/min로 기체확산층으로만 흐르도록 하고, 촉매층이 전해질과 접촉하는 면적은 1cm²가 되도록 하였고 counter electrode는 백금망을 사용하였다.

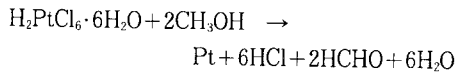
3. 결과 및 고찰

3.1. 메탄올 환원법에 의한 백금촉매 담지시 계면활성제 첨가와 열처리온도효과

염화백금산 용액을 메탄올로 환원시켜 백금을 석출시키는 반응에서 석출되는 백금입자는 10~50Å 정도의 크기이며 colloid 상태로 석출된다. 이와 같은 금속 colloid의 제조에 대해 많은 연구가 colloid 과학 분야에서 이루어져왔다[9]. 최근에는 촉매로서 금속 colloid의 응용성 때문에 백금, 철, 니켈 등의 입자제조에 대한 연구가 지속되고 있는데[10], 이러한 기술은 짧은 시간내에 금속 colloid를 미세하고 분산되어 있는 금속입자 상태로 석출시킬 수가 있다. 입자상태를 안정화시키기 위해 계면활성제 또는 고분자가 이용된다. 이러한 반응이 일어날 수 있는 일반적인 조건은 다음과 같다.

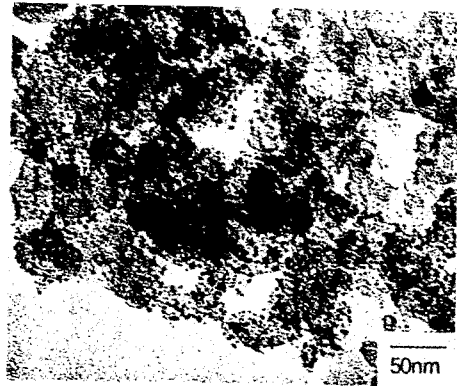
- 1) 금속염의 용해도는 용매 또는 계면활성제와 특별한 상호작용에 의해 영향을 받아서는 안된다.
- 2) 환원제는 단지 염과 반응을 해야 한다.
- 3) 온도를 조절해서 환원반응의 속도가 느려지는 것을 막을 수 있다.

적절한 반응조건을 선택하면 금속 입자의 뭉침없이 담지된 촉매입자를 얻을 수 있다[11]. 메탄올을 이용한 백금용액의 환원반응 메카니즘은 다음과 같이 예상할 수 있다[8].

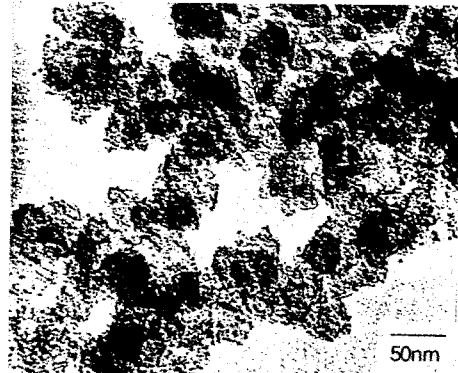


3. 1. 1 계면활성제의 양에 따른 백금촉매의 변화

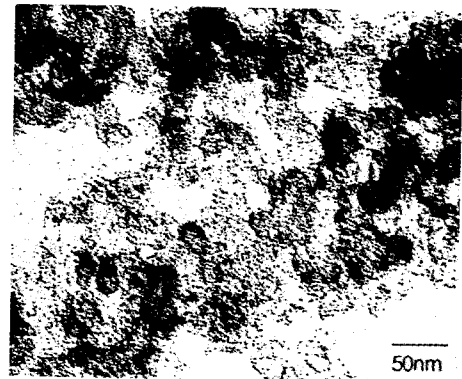
A. Honji 등[7]은 sorbitan monoaurate, sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, polyoxyethylene(20) sorbitan trioleate가 높은 백금분산도(입자 크기 약 30Å 정도)를 나타낸다고 보고하였다. 본 실험에서도 메탄올 환원법에 의해 carbon상에 백금촉매 담지시, 백금의 분산도를 높이고 입자크기의 조절을 위해 계면활성제(SPAN 20, sorbitan monoaurate)를 사용하였다. 계면활성제의 제거를 위해 열처리하는 모두 350°C, 질소분위기에서 2시간씩 하였다. 계면활성제 첨가량에 따른 백금입자 분산상태의 TEM 사진을 Fig. 1에 나타냈는데 계면활성제의 첨가량이 증가할수록 백금입자의 크기는 점차로 감소하였다. 백금이 메탄올에 의해 환원되어 colloid화될 때 계면활성제가 colloid의 안정화에 많은 영향을 미치게 된다. 이때, colloid가 안정화되지 않을 경우 서로 응집이 일어나 백금의 입자크기가 증가하게 된다. 계면활성제의 양이 증가할수록 백금colloid의 안정화를 높



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. TEM photographs of Pt/C prepared by methanol reducing method.

(a) 0.25g surfactant/1g carbon

(b) 0.50g surfactant/1g carbon

(c) 1.00g surfactant/1g carbon

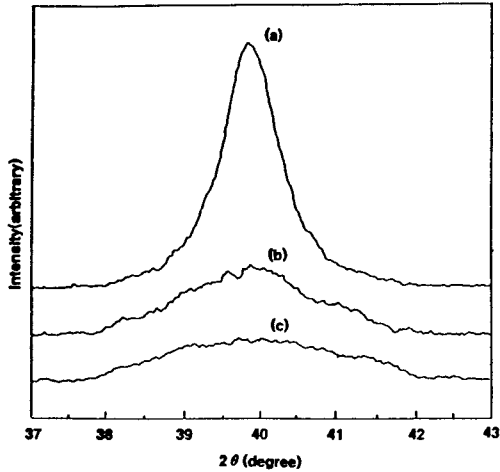


Fig. 2. XRD patterns of platinum particle on carbon as addition of surfactant.
 (a) 0.25g surfactant/1g carbon
 (b) 0.50g surfactant/1g carbon
 (c) 1.00g surfactant/1g carbon

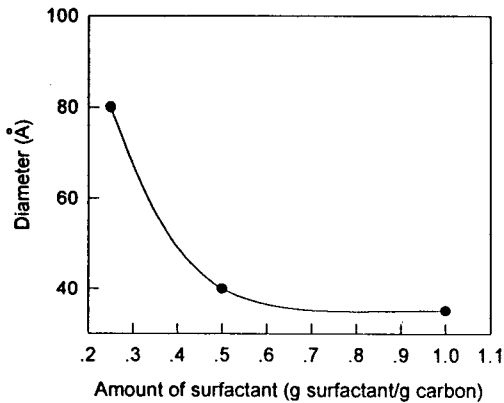


Fig. 3. Change of platinum particle depending on addition of surfactant for 1g carbon.

여 백금입자크기가 감소하였다.

백금입자의 크기를 계산하기 위한 XRD 측정결과를 Fig. 2에 나타내었다. Sherrer식을 이용[12, 13] 계산한 입자크기는 TEM 사진의 것과 잘 일치하였고, 계면활성제 첨가량에 따른 백금입자의 크기 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 1g carbon에 대하여 0.25g 계면활성제를 첨가하였을 때 백금입자의 크기가 약 80Å 정도로 컸지만, 0.5g 계면활성제를 첨가하였을 때 약 40Å, 1g 계면활성제를 첨가하였을 때는 약

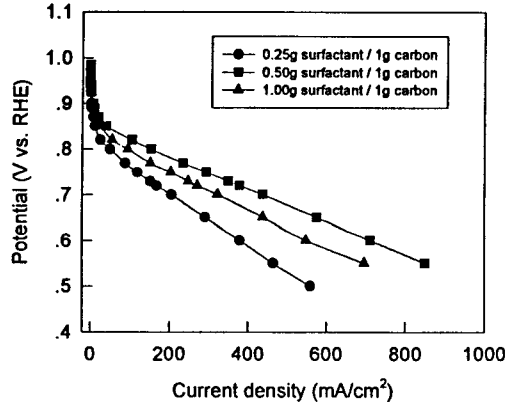


Fig. 4. Potential-current density plots for oxygen reduction reaction with addition of surfactant in 100% H₃PO₄ at 150°C (0.6mgPt/cm²).

35Å 정도로 크기가 감소하였다.

산소환원반응에 대한 분극실험에서는 0.5V(vs. RHE)부터 개회로 전압까지 50mV 간격으로 전류밀도를 측정하였으며 이 결과를 Fig. 4에 표시하였다. 계면활성제의 첨가량이 0.5g/1g carbon일 때, 0.7V(vs.RHE)에서 440mA/cm²의 산소환원 전류밀도로 가장 좋은 전극성능을 나타내었다. 계면활성제의 첨가량이 0.25g/1g carbon일 때는 전류밀도가 0.7V(vs.RHE)에서 205mA/cm²로 나타났는데, 이것은 TEM 사진에서도 본 것처럼 백금입자의 크기가 커서 촉매활성이 떨어졌기 때문이라 생각된다. 계면활성제를 1g/1g carbon로 첨가했을 때는 전류밀도가 0.7V(vs.RHE)에서 320mA/cm²로, 이것은 백금의 입자크기가 감소는 하였지만 백금입자간 거리도 감소하여, 촉매활성이 0.5g/1g carbon 첨가했을 때보다 작아지기 때문인 것으로 추정된다[14]. A. Honji 등[6]의 보고에 의하면, 350°C 열처리 후에도 계면활성제가 0.5g/1g carbon 첨가되었을 때 25wt%의 계면활성제가 촉매 내에 존재하며, 1g surfactant/1g carbon 경우 42wt%의 계면활성제가 존재하여 촉매 표면이나 전극구조에 영향을 미치며, 완전히 제거되지 않은 잔류 계면활성제가 전극의 전하전달 과정에서 저항으로 작용하는 것으로 보고되어 있다.

3. 1. 2. 열처리 온도에 따른 백금촉매의 변화

백금분산을 위해 첨가한 계면활성제(SPAN 20, sorbitan monolaurate)는 320°C에서 분해가 시작되

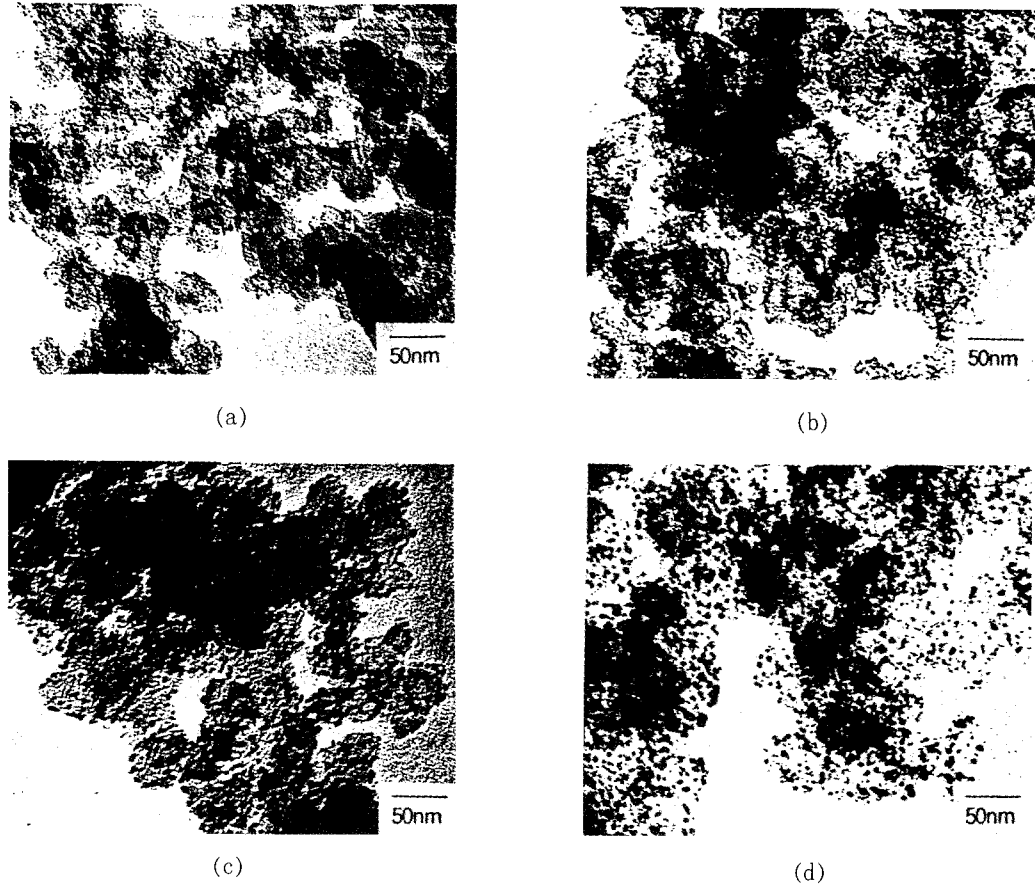


Fig. 5. TEM photographs of Pt/C prepared by methanol reducing method.

(a) Before heat treatment (b) 350°C (c) 450°C (d) 550°C

기 때문에 계면활성제의 제거를 위해 분해 온도보다 높은 350, 450, 550°C, 질소 분위기에서 2시간씩 열처리 하였다. 열처리 온도에 따른 백금입자의 크기를 TEM과 XRD로 측정하였다. Fig. 5과 Fig. 6는 각 백금촉매의 TEM 사진과 XRD pattern으로, TEM 사진에서는 백금입자의 크기가 열처리 온도가 증가함에 따라 커지는 것을 알 수 있다. XRD pattern에서는 Sherrer 식을 이용하여 백금의 입자크기를 계산하였으며 계산값도 TEM 사진의 백금입자 크기와 잘 일치하는 것을 확인하였다. Fig. 7에 이러한 백금입자의 크기 변화를 열처리 전 상태와 비교하여 나타내었다. 백금의 입자크기가 열처리 전에는 30Å 이하였으나 350°C로 열처리하면 약 45Å로 증가하였으며, 450°C에서는 약 47Å, 그리고 550°C에서는 약 52Å으로

증가하며, 특히 400°C 이상에서는 열처리한 경우 백금입자가 서로 응집하여 뭉쳐있는 곳을 찾을 수 있었다.

Fig. 8은 각 온도에 따라 열처리한 백금촉매가 담지된 carbon에 대한 산소환원 반응을 전기화학적 실험을 통해 비교한 결과이다. 전류밀도는 350°C로 열처리한 촉매로 제작한 전극이 0.7V(vs.RHE)에서 440mA/cm²로 가장 높게 나타났으며, 450, 550°C로 촉매를 열처리 한 후, 제작한 전극은 각각 0.7V(vs. RHE)에서 230mA/cm², 210mA/cm²로 열처리 온도가 증가할수록 백금촉매의 입자크기도 증가해서 촉매 활성이 점차 떨어져, 산소환원 반응에 대한 전류밀도가 감소하는 것을 알 수가 있다. A. Honji 등[6]에 의하면 열처리 온도가 550°C까지 상승하여도

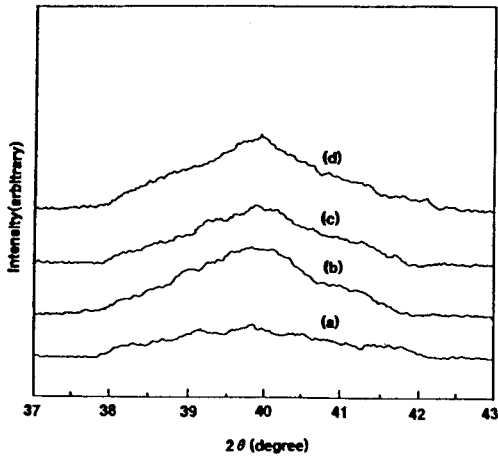


Fig. 6. XRD patterns of platinum particle on carbon as sintering temperature (a) Before heat treatment, (b) 350°C, (c) 450°C, (d) 550°C.

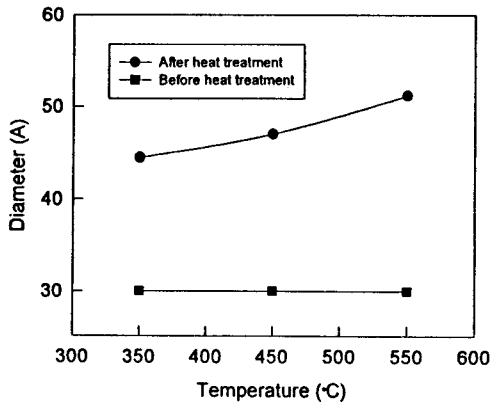


Fig. 7. Effect of heat treatment temperature on platinum particle.

백금입자크기에는 변화가 없었고 전극성능도 550°C에서 가장 우수하였다고 보고하였으나, 본 연구에서는 열처리온도 증가에 따라 백금입자의 성장이 관찰되었으며, 전극성능도 350°C에서 열처리한 경우가 가장 우수하게 나타나 A. Honji 등과는 다른 결과를 얻을 수 있었다.

감 사

본 연구는 통상산업부에서 시행한 대체에너지 기술 개발 사업비 지원에 의해 수행된 결과이며, 이에 감

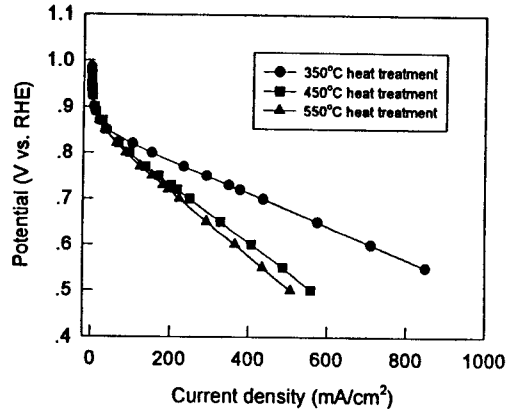


Fig. 8. Potential-current density plot for oxygen reduction reaction on heat treatment in 100% H₃PO₄ at 150°C (0.6mgPt/cm²).

사를 드립니다.

본 연구에 참여한 정용이, 유덕영, 은영찬은 한양대학교 신소재공정공학원의 장학지원에 대하여 감사의 뜻을 전합니다.

4. 결 론

1) 백금을 메탄올로 환원시켜 carbon상에 담지할 때 계면활성제가 백금colloid의 안정화에 큰 영향을 주었다.

2) 계면활성제 첨가량이 증가할수록 환원된 백금 colloid의 안정화가 크게 증가하여 미립화된 백금입자를 carbon에 담지할 수 있었다.

3) 메탄올 환원법에서 계면활성제를 carbon 1g에 대해 0.5g을 첨가하고 350°C로 열처리하였을 때, 0.7V(vs.RHE)에서 440mA/cm²로 가장 우수한 전극 성능을 나타내었다.

참고문헌

1. V. M. Jalan, U. S. P. 4,136,059(1979).
2. F. J. Luczak and D. A. Landsman, U. S. P. 4, 677,092(1987).
3. M. Peuckert, T. Yoneda, R. A. Dalla, and M. Boudart, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 5(1986).
4. Y. W. Kim and J. S. Lee, *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **4**, 522(1993).

5. Kim Kinoshita, "Carbon" John & Wiley sons, NY., 391(1988).
6. A. Honji, T. Mori, and Y. Hishnuma, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2084(1990).
7. A. Honji, S. Takeuchi, T. Mori, and Y. Hishnuma, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3701(1989).
8. H. Hirai, Y. Nakao, and N. Toshima, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A12**, 1117(1978).
9. T. Svedberg, Die Methoden zur Herstellung Kolloder Lösungen Anorganischer Stoffen, Theodor Steinkopff, Dresden(1909).
10. G. Bond, *Platinum Met. Rev.*, **19**, 873(1970).
11. M. Boutonnet, J. Kizling, and P. Stenius, *Colloids and Surfaces*, **5**, 209(1982).
12. M. F. C. Ladd and R. A. Palmer, "Structure Determination by X-ray Crystallography", Plenum, New York and London, 134(1993).
13. Anthony R. West, "Solid State Chemistry and its Application", John & Wiley sons, NY., 174 (1989).
14. J. Bett, J. T. Lundquist, E. Washington, and P. Stonehart, *Electrochimica Acta*, **18**, 343(1973).