Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells용 Pt/C 캐소드 전극촉매 특성에 미치는 반응 온도

유성열 · 강석민 · 이진아 · 이충균* · 류호진[†]

한국화학연구원 에너지소재센터, *충남대학교 분석과학기술대학원

Various Temperatures Affecting Characteristics of Pt/C Cathode Catalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

Sungyeol Yoo, Suk-Min Kang, Jina Lee, Choong Kyun Rhee* and Hojin Ryu[†]

Korea Research Institute of Chemical Technology, Energy Materials Center, Daejeon 305-600, Korea

*Graduate School of Analytical Science and Technology, Chungnam National University,
Daejeon 305-704, Korea

(2010년 12월 30일 접수 : 2011년 2월 21일 최종수정 : 2011년 2월 24일 채택)

Abstract This study is aimed to increase the activity of cathodic catalysts for PEMFCs(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells). we investigated the temperature effect of 20wt% Pt/C catalysts at five different temperatures. The catalysts were synthesized by using chemical reduction method. Before adding the formaldehyde as reducing agent, process was undergone for 2 hours at the room temperature (RT), 40°C, 60°C, 80°C and 100°C, respectively. The performances of synthesized catalysts are compared. The electrochemical oxygen reduction reaction (ORR) was studied on 20wt% Pt/C catalysts by using a glassy carbon electrode through cyclic voltammetric curves (CV) in a 1M H₂SO₄ solution. The ORR specific activities of 20wt% Pt/C catalysts increased to give a relative ORR catalytic activity ordering of 80°C > 100°C > 60°C > 40°C > RT. Electrochemical active surface area (EAS) was calculated with cyclic voltammetry analysis. Prepared Pt/C (at 80°C, 100°C) catalysts has higher ESA than other catalysts. Physical characterization was made by using X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). The TEM images of the carbon supported platinum electrocatalysts (80°C, 100°C) showed homogenous particle distribution with particle size of about 2~3.5 nm. We found that a higher reaction temperature resulted in more uniform particle distribution than lower reaction temperature and then the XRD results showed that the crystalline structure of the synthesized catalysts are seen FCC structure.

Key words PEMFC catalyst, temperature, ORR (Oxygen Reduction Reaction), particle distribution.

1. 서 론

에너지 고갈에 따라 대체 에너지에 대한 관심이 증가하면서 태양광, 수력, 풍력, 바이오, 연료전지 등의 신에너지 및 재생에너지의 개발 및 보급에 대한 많은 연구가 진행되어지고 있다. 이를 신재생에너지라 부르는데 그 중 연료전지란 산소와 수소의 전기화학적 반응을 통하여 연료를 화학적 에너지에서 전기에너지로 변환시키는 장치를 말한다.¹⁻⁴⁾ 연료전지는 고 출력밀도, 환경친화적, 다양한 산업분야에 적용 가능하다는 장점을 가지며 기존의 발전장치에 비하여 에너지 전환효율이 뛰어나다.⁵⁻⁷⁾ 이러한 연료전지는 전해질, 작동온도 및 사용 연료에 따라 다

양하게 나뉘어지는데, 그 중 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 이동형 및 수송용 전원으로서 적용이 가능하고 고전류밀도 및 저온에서 운전이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 고분자 전해질 연료전지의 전기화학은 식(1)과 같이 anode에서 산화반응이 cathode에서 환원반응이 진행되어 최종적으로 물이 생성되는 친환경적인 시스템이다.^{8,9)}

이러한 산화 및 환원반응은 100°C 이하의 온도에서는 반응이 매우 느리기 때문에 산화환원반응을 촉진시키기 위해 촉매를 사용한다. 그러나 연료전지를 구성하는 핵심소재인 전극촉매에는 주로 고가의 백금이 사용되고 캐소드

[†]Corresponding author
E-Mail : hjryu@kriect.re.kr (H. Ryu)

반응인 산소환원반응에서의 에너지 손실¹⁰⁾이 크다는 문제점을 가지고있는데 이를 해결하기 위해 백금저감 및 높은 활성능력을 갖는 캐소드 촉매¹¹⁻¹⁵⁾의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 전극촉매 제조에 가장 많이 쓰이는 지지체로 탄소¹⁶⁻¹⁹⁾를 사용하였으며 그 중 비표면적이 크고 전기전도성이 우수한 Vulcan XC-72R²⁰⁾를 사용하여 20 wt% Pt/C 전극촉매를 제조하였고, 백금 입자 담지시 백금의 사용량을 저감시키는 것은 물론 촉매제조시 온도변화를 통해 동일한 백금 양으로도 효과적인 담지를 달성함으로써 촉매 성능을 극대화 시키고자 하였다. 제조한 전극촉매는 활성변화 측정을 위해 Half Cell Test를 통하여 성능을 평가하였고 이를 비교였다. 또한, TEM을 통하여 지지체인 탄소위에 담지된 백금입자의 크기와 분산도를 확인하였으며, XRD로 결정화도를 알아보았다.

2. 실험 방법

2.1. 전극촉매 제조

화학환원법을 이용하여 전극촉매를 제조하였으며 pH조절을 위해 NaOH를 넣고 실온, 40°C, 60°C, 80°C, 100°C에서 각각 2시간 동안 반응시켰다. 이후 80°C에서 1시간 동안의 환원과정을 거쳐 20wt%Pt/C전극촉매를 제조하였다. Vulcan XC 72R (Cobot.Co.)을 60% 질산용액에서 70°C로 5시간 동안 교반을 시키는 전처리 과정을 거친 후 여과액이 중성이 될 때까지 증류수로 세척하고 80°C 오븐에서 건조를 시키고 이를 탄소지지체로 사용하였다. 20wt%Pt/C 전극촉매 제조의 자세한 제조공정은 다음과 같다. 전처리된 탄소를 100 ml의 증류수에 첨가하고 40분간의 초음파 분산처리를 한 후 전구체인 $H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ ($n=5.5$, Kojima Chem. Co.)을 첨가하여 촉매 총중량대비 20wt%가 되도록 백금전구체를 위의 탄소지지체 용액 속에 넣고 30분간 실온에서 교반시켰다. 이 후 pH조절을 위한 NaOH를 넣고 실온, 40°C, 60°C, 80°C, 100°C에서 각각 2시간 동안 교반반응을 시켰다. 2시간 후, 환원제로 37% HCHO (Junsei Chem. Co.)를 첨가하고 온도를 80°C로 유지한채 1시간동안 환원반응 시켜 5개의 20wt%Pt/C전극촉매를 제조하였다. 제조된 전극촉매를 여과 후 증류수로 충분히 세척하여 여과액이 pH7이 되도록 하였고 걸러진 촉매를 80°C 오븐에서 건조시켰다.

2.2. 제조한 전극촉매의 물리적 특성

제조한 5개의 20wt%Pt/C 전극촉매(RT, 40°C, 60°C, 80°C, 100°C)의 나노입자 크기와 분산도를 알아보기 위하여 투과전자현미경(Transmission electron microscope, TEM/JEOL)을 사용하였으며, X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD/RIGA)을 이용하여 제조한 촉매의 결정화

도 및 결정구조를 확인하였다. XRD는 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ 의 회절범위를 4°/min의 속도로 분석을 실시하였다.

2.3. 제조한 전극촉매의 전기화학적 특성

제조한 캐소드 전극촉매의 활성을 삼전극실험을 통하여 평가하였다. DuFont사의 Nafion 용액(Type: SE-5012)과 증류수를 1:9wt%비율로 혼합하고 이 혼합용액 5 ml에 제조한 촉매 0.025 g을 넣고 1시간동안 초음파 분산을 통해 촉매잉크를 제조하였다. 마이크로 피펫을 사용하여 제조한 촉매잉크 중 5 μ L의 촉매를 glassy carbon에 코팅한 후 80°C 오븐에서 1시간동안 건조한 후 작동전극을 제작하였다. 제작한 작동전극과 기준전극으로서 Ag/AgCl, 상대전극으로 백금선을 사용하였고 전기화학측정장치(WonATech)를 통해 1M H_2SO_4 용액에서 전기화학측정을 실시하였다. 캐소드 반응인 산소환원반응 활성을 조사하기 위하여 N_2 , O_2 가스를 각각 측정셀에 불어넣고 Cyclic voltammetry를 측정하였고, 정전위 측정은 O_2 가스를 넣은 셀에서 측정하였다. Cyclic voltammetry는 0.05V~1.2V vs. SHE의 전위범위에서 30 mV/sec의 조사속도로 실온에서 실시하였다. N_2 가스하에서 20cycle의 cyclic voltammetry를 실시하고 이후에 O_2 가스 하에서 10cycle을 실시하였다. 이때 측정된 질소 및 산소분위기에서의 전류차이를 캐소드 반응인 산소환원반응전류(i_{ORR})로 하였고 이를 전위-산소환원반응전류 그래프로 나타내었다. 정전위 측정은 0.9, 0.8, 0.7, 0.6 V의 전위에서 5분 동안 각각의 전위에서 전류를 측정하여 산소환원반응을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 RT~100°C의 온도에서 각각 제조한 20wt%Pt/C 촉매의 TEM 이미지를 나타낸다.

촉매는 NaOH를 넣고 (a) RT, (b) 40°C, (c) 60°C, (d) 80°C, (e) 100°C에서 각각 2시간동안 반응시킨 후 80°C에서 HCHO를 넣고 1시간동안 환원과정을 시켰으며 TEM image를 통해 백금입자가 탄소지지체위에 담지되어 있다는 것을 확인하였다. RT 전극촉매의 경우 하나의 백금입자가 탄소지지체위에 담지되어있는것이 아니라 입자들이 모여 응집된 큰덩어리의 모습을 나타냈고 40°C 촉매에서는 응집현상이 다소 줄어들었으나 한쪽으로 입자들이 몰려서 다른 한쪽의 탄소지지체 위에는 백금입자들이 담지되어있지 않은 모습을 보였다. 촉매제조 온도가 증가할 수록 입자들의 분산도가 증가하였고 입자크기는 감소하는 모습을 보였다.

60°C 촉매에서는 보다 좋아진 입자의 분산도를 나타냈으며 80, 100°C에서 제조한 전극촉매의 경우 백금 입자

Fig. 1. TEM images of the synthesized Pt/C samples (a) RT, (b) 40°C, (c) 60°C, (d) 80°C and (e) 100°C.

의 분포가 가장 고르게 나타났다. 온도를 증가시키기에 따라 입자크기의 감소와 분산도의 증가를 보였는데 이는 Ostwald Ripening과 환원력 증대에 의한 결과라 예상되어진다. 열역학적으로 작은 입자는 큰 입자에 비하여 단위질량당 큰 표면에너지를 가지기 때문에 작은 입자의 용해도는 큰 입자의 용해도보다 더 크게 된다. 이러한 용해도 차이에 의하여 큰 결정입자가 담지체 표면에 붙게 되고 작은 결정입자가 큰 결정입자에 달라붙기 때문에 입자크기가 증가하게 된다. 하지만 반응온도를 증가시켜 HCHO의 환원력을 증가시키면 입자의 성장이 일어나기 전에 탄소담체에 작은 입자들이 모두 달라붙기 때문에 전반적으로 작은 입자크기를 가지게 된다. 또한 온도상승에 따른 증가된 환원력은 많은 수의 백금핵을 생성시키며 이로 인해 작은 크기의 입자가 만들어진다.²¹⁾

Fig. 2는 TEM 이미지에서 관찰한 백금 입자의 크기 및 분포도를 나타낸다. 측정된 백금입자의 평균크기는 40°C, 60°C, 80°C, 100°C에서 각각 4.2 nm, 3.8 nm, 2.9 nm, 3.2 nm size를 나타냈으며 실온에서 제조한 촉매는 입자

의 응집현상이 심해 정확한 크기 측정이 어려웠다. 온도가 증가함에 따라 입자크기가 작아졌으며 분산도는 증가하여 입자의 고른 분포를 나타내었다. 40°C에서 제조한 촉매의 경우 2~6 nm의 백금입자 분포를 나타냈는데 4 nm 이상의 상대적으로 큰 입자가 많이 발견되었고 60°C촉매는 3~4.5 nm의 백금 입자가 가장 많이 분포하였다. 80°C, 100°C 제조 촉매의 경우는 2~3.5 nm의 크기 분포를 나타냈는데 2.5 nm의 입자가 가장 많았다. 온도가 증가할수록 백금입자의 크기가 2~3.5 nm 사이로 분포가 되어있는데 문헌⁸⁾에 제안되어진 Pt/C촉매의 백금 입자 크기인 2~5 nm를 충족시키므로 80, 100°C에서 제조한 20wt% Pt/C전극촉매가 연료전지용 Pt/C촉매로써 적당한 입자 크기를 가지고 있다고 판단된다.

제조한 Pt촉매의 결정구조 특성을 알아보기 위하여 XRD분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 2θ가 25° 근처에서 지지체인 비정질의 카본 회절피크가 관찰되었으며, Pt의 XRD회절피크에서 나타나는 (111), (200), (220), (311)이 제조한 촉매에서 나타나는 것으로 보아 제

Fig. 2. Histogram of particle size distribution of the synthesized Pt/C samples (a) 40°C, (b) 60°C, (c) 80°C and (d) 100°C.

Fig. 3. XRD pattern of the synthesized Pt/C samples with different temperatures.

조한 촉매가 면심입방(face-centered cubic, FCC)결정구조를 가진다는 것을 확인할 수 있었다. 온도가 증가함에 따라 XRD 피크 Intensity의 감소와 반치폭(FWHM) 증가 현상을 보였는데 이는 온도 증가에 따른 입자크기 감소로 회절면이 적어졌기 때문에 intensity가 낮아짐을 나타냈으며 반치폭 증가를 통해 입자크기가 감소한다는 것을 알 수 있다.

제조한 20wt% Pt/C 촉매의 전기화학적 촉매활성 면적

Fig. 4. Cyclic voltammograms of the synthesized Pt/C samples in 1M H₂SO₄ solution.

을 비교하기 위하여 1M의 H₂SO₄ 용액에 N₂가스를 불어 넣고 CV측정을 하였다. 측정 조건은 0.05~1.2 V vs. SHE 전위범위에서 30 mV/sec의 조사속도로 실온에서 실시하였다. PEMFC용 전극촉매의 전기화학적 활성표면적은 0.05~0.4 V에서의 수소 흡탈착면적으로 알 수 있는데 Fig. 4에서 보는 것과 같이 제조 온도가 실온에서 100°C로 증가할수록 활성면적의 증가가 나타났으며 수소의 산화피크 또한 뚜렷한 경향을 보였다. 촉매 활성면적은 0.4 V이하

Table 1. EAS of the Pt/C catalysts.

Samples	EAS(cm ² /mg)
Pt/C (commercial)	14.092
Pt/C RT	5.951
Pt/C 40°C	8.092
Pt/C 60°C	8.841
Pt/C 80°C	16.818
Pt/C 100°C	17.05

전기이중층 영역을 제외한 위쪽 수소탈착 영역의 면적을 이용하여 계산 하였으며 이를 Table 1에 나타내었다.

백금의 anode에서의 수소 산화반응은 빠른 반면, cathode에서의 산소 환원반응은 anode에서의 수소 산화반응 속도에 비해 그 반응이 매우 느리게 진행된다. 그렇기에 전지의 전체 반응속은 속도가 느린 cathode의 산소환원반응 속도에 의해 결정되게 되는데 전지에서 cathode의 산소환원반응이 느리게 일어나면 과전압을 발생하게 되고 이로 인해 연료전지의 효율을 낮아지게 된다. 이러한 이유로 연료전지의 전체 효율을 높이기 위해서는 cathode에서의 산소환원반응 속도를 증대시키는 것이 필요하다. 산소환원반응을 비교하기 위하여 전위-산소환원 반응 전류를 측정하였다. Fig. 4의 측정조건으로 N₂, O₂ 가스 하에서 Cyclic voltammetry를 측정하였다. N₂ 가스하에서 20cycle의 cyclic voltammetry를 실시하고 이후에 O₂ 가스하에서 10cycle을 실시하여 이때 측정된 질소 및 산소분위기에서의 전류차이를 캐소드 반응인 산소환원반응전류(i_{ORR})로 하였고 이를 전위- 산소환원 반응 전류 그래프로 하여 Fig. 5에 나타내었다.

0.6 V이하에서는 불규칙한 전류의 모습이 보이는데 이는 촉매의 활성영향과 수용액의 물질 교반에 의한 영향이 동시에 나타나기 때문이다. 촉매의 산소환원반응 개시전위가 약 0.75~0.9 V에서 나타났고, 실온에서 제조한 촉

Fig. 5. Potential- i_{ORR} ($i_{\text{O}_2\text{-N}_2}$)curve for the synthesized Pt/C samples. **Fig. 6.** E_{ORR} at -0.02 mA and i_{ORR} at 0.75 V for the synthesized Pt/C samples.

매 보다 40, 60, 80°C까지 온도가 증가함에 따라 산소환원반응이 시작하는 개시전위와 반응전류가 증가하였는데 100°C에서 제조한 촉매에서는 전위와 전류가 약간 감소하였다. 이는 TEM 결과와 일치하는 양상을 보였는데 온도가 증가할수록 백금입자의 분산도가 증가하고 입자의 크기가 감소하여 2~3.5 nm 크기의 작은 입자가 응집없이 담지된 촉매의 활성 표면적이 증가하였으며 이에 따라 활성이 향상된 것으로 판단된다. 80°C에서 제조한 촉매의 개시전위가 약 0.9 V로 가장 높았으며 다음으로 100°C > 60°C > 40°C > RT로 전위변화를 나타냈으며, 산소환원반응 전류 역시 다른 촉매에 비하여 80°C에서 높은 촉매활성을 나타내었다. Fig. 5의 실험결과로부터 -0.02 mA의 산소환원반응전류에서의 전위를 산소환원반응 개시전위(E_{ORR}), 0.75 V에서의 산소환원반응 전류(i_{ORR})를 평가하여 이를 정량적으로 Fig. 6에 나타내었다. 80°C까지 온도가 증가함에 따라 E_{ORR} , i_{ORR} 값이 증가하는 것을 볼 수 있으며 100°C에서 약간 감소하는 것을 확인할 수 있다.

산소환원반응 활성을 비교하기 위하여 산소가스를 불어넣어주고 0.9 V, 0.8 V, 0.7 V, 0.6 V에서 각각 5분동안 정전위 측정을 하여 결과를 Fig. 7에 그래프로 나타내었다. 100°C > 80°C > 60°C > 40°C > RT 순으로 산소환원반응전류의 증가를 보였으며, 이를 수치상으로 나타내면 -0.04772 , -0.04337 , -0.02569 , -0.001124 , -0.000388 mA를 나타냈다. 0.9V에서 전류를 비교한 이유는 낮은 전위로 갈수록 촉매의 활성영향과 전해액으로 사용한 1M의 황산수용액의 교반에 의한 물질의 이동에 큰 영향을 받기때문에 정확한 활성 평가를 위하여 0.9 V에서 발생한 전류를 비교하였다.

본 실험결과로부터 촉매제조시 pH조절 후 80~100°C에서 2시간동안의 교반과정을 거쳐 제조된 전극촉매가 높은 전기적 활성 반응을 보였으며 이와같은 연구결과

Fig. 7. Current at 0.9 V, 0.8 V, 0.7 V, 0.6 V vs. SHE during 5min for the synthesized Pt/C samples under 1M H_2SO_4 solution.

PEMFC용 전극촉매 개발에 관한 기초적인 자료로서 활용될 수 있을것이라 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 백금을 탄소지지체 위에 환원시키기 전 pH조절과 동시에 교반 과정중의 온도변화에 따른 촉매의 특성변화에 대하여 조사를 하였다. 제조한 촉매의 입자들은 온도에 따른 Ostwald Ripening의 결과 및 환원력 증가에 따른 입체 핵 크기의 감소를 나타낸다는 것을 알 수 있었으며 환원제로 환원시키기전 일정 온도에서의 교반을 통해 활성이 증대된 촉매를 제조할 수 있음을 확인하였다. TEM, XRD분석을 통하여 제조한 촉매의 물성을 평가하였으며, 전기화학측정장치를 사용하여 촉매의 캐소드 반응인 산소환원반응 활성을 조사하였다. TEM분석 결과 반응시키는 온도가 실온에서 100°C로 증가할수록, 입자의 분산도가 향상되었으며 이에따라 입자의 응집 현상이 줄어들었고 핵생성 site가 증가하여 입자의 크기가 작아지는 현상을 보였다. E_{ORR} , i_{ORR} 측정 결과 온도가 증가함에 산소환원반응 증가를 나타냈는데 100°C에서는 약간 감소하는 것을 보였다. 하지만 산소분위기에서 측정한 정전위 측정(at 0.9 V)에서는 100°C에서 제조한 촉매가 가장 좋았으며 80°C > 60°C > 40°C > RT 순으로 전류 변화를 나타내었다. 이러한 결과는 백금입자의 분산도 향상과 입자 크기 감소에 따른 활성표면적 증가가 촉매활성에 영향을 준 것으로 판단되며 80~100°C에서 2시간동안의 교반 후 환원시켜 제조한 20wt% Pt/C촉매가 고분자연료전지용 캐소드 촉매로써 가장 우수한 성능을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행된 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. L. Carrette, K. A. Friedrich and U. Stimming, *Fuel Cells*, **1**, 5 (2001).
2. B. B. McNicol, D. A. J. Rand and K. R. Williams, *J. Power Sourc.*, **83**, 15 (1999).
3. M. Baldauf and W. Preidel, *J. Power Sourc.*, **84**, 161 (1999).
4. G. Sattler, *J. Power Sourc.*, **86**, 61 (2000).
5. J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed., p. 2-5, John Wiley & Sons, England (2003).
6. J. R. C. Salgado, E. Antolini, E. R. Gonzalez, *J. Power Sourc.*, **138**, 56 (2004).
7. F. Barbir and T. Gomez, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **21**, 891 (1996).
8. E. Antolini, *Appl. Catal. B Environ.*, **74**, 337 (2007).
9. S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga and J. McBreen, *J. Phys. Chem.*, **99**, 4577 (1995).
10. S. Gottesfeld, T. A. Zawodzinski, *Advances in Electrochemical Science and Engineering Vol. 5*, p. 195-301, Tobias Wiley-VCH, Weinheim (1997).
11. A. S. Arico, S. Srinivasan and V. Antonucci, *Fuel Cells*, **1**, 133 (2001).
12. E. A. Ticianelli, E. R. Gonzalez, *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*, p. 490-501, John Wiley & Sons, Chichester (2003).
13. L. Liu, C. Pu, R. Viswanathan, Q. Fan, R. Liu and E. S. Smotkin, *Electrochim. Acta*, **43**, 3657 (1998).
14. H. G. Petrow, R. J. Allen, US Patent, 4,044,193 (1977).
15. S. Lister and G. McLean, *J. Power Sourc.*, **130**, 61 (2004).
16. Y. Y. Tong, H. S. Kim, P. K. Babu, P. Waszczuk, A. Wieckowski and E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 468 (2002).
17. C. Dupont, Y. Jugnet and D. Loffreda, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9129 (2006).
18. Y. Xu, A. V. Ruban and M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4717 (2004).
19. V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas and N. M. Markovic, *Science*, **315**, 493 (2007).
20. A. L. Dicks, *J. Power Sourc.*, **156**, 128 (2006).
21. D. V. Goia and E. Matijevic, *New J. Chem.*, **22**, 1203 (1998).