

## 나노 형상 조절에 의한 Pd의 전기화학적 특성

\*이 영우<sup>1)</sup>, 한 상범<sup>1)</sup>, 이 종민<sup>1)</sup>, 김 지연<sup>1)</sup>, 고 아라<sup>1)</sup>, \*\*박 경원<sup>2)</sup>

### Electrochemical Properties of Pd Nanocrystals by Shape Control

\*Youngwoo Lee, Sangbeom Han, Youjung Song, Jongmin Lee, Jyyeon Kim, Ara Ko,

\*\*Kyungwon Park

**Key words** : Palladium(팔라듐), Shape Control(모양 조절), Electrochemistry(전기화학), Catalyst(촉매), Nanocrystal(나노결정), Alkaline Solution(염기성 용액), MOR(메탄올 산화 반응)

**Abstract** : 차세대 에너지로 연료전지가 각광을 받고 있는 현재, 세계 각국에서는 연료전지의 상용화를 위해 노력하고 있다. 그러나 촉매분야에서 백금계 촉매의 사용량의 문제에 따른 매장량 한계점과 귀금속이라는 문제점이 존재하기 때문에 이에 대하여 대책강구가 필요한 시점이다. 이에 백금 촉매의 활성을 증대하고자 나노 크기의 제어 연구가 진행되고 있다. 또한, 촉매의 구조적인 면에 따라 촉매의 활성이 달라지는 점을 착안하여 백금계의 나노 형상 조절 연구와 백금계 촉매를 대체할 비백금계의 촉매 개발 연구가 활발히 진행되어지고 있다.

이에 본 연구는 백금계 촉매 중 Pd를 polyol process에 의한 나노 형상 조절을 통하여 단위 질량당(or 단위 부피당) 촉매의 활성을 높이고자 하였다. Polyol process에서는 환원제, 계면활성제, 온도, 시간, 기타 첨가제에 따라 나노 형상이 다르게 조절되는데, 이에 계면활성제로 PVP를 사용하고, 반응속도 및 형상조절을 위해 다양한 첨가제를 이용하여 polygonal Pd NPs를 형성하였다. 본 나노 형상 조절에서는 첨가제와 온도가 가장 큰 영향을 미치는 요인으로 착안하여 그에 따른 polygonal Pd NPs의 사이즈 조절을 통해 전기화학 특성이 차이의 연구에 중점을 두었다. 이에 따라 나노 형상 조절이 된 Pd촉매를 이용하여 상용화된 촉매(Pd/C(XC-72R))에 비하여 전기화학적인 특성의 차이와 Pd 촉매의 촉매적 특성의 효과를 보고자 한다.

#### subscrip

DMFCs : Direct Methanol Fuel Cells  
NPs : Nano-Particles  
EG : Ethylene Glycol  
FE-TEM : Field-Emission Transmission Electron  
Mmicroscopy  
XRD : X-ray Diffraction  
CVs : Cyclic Voltammograms  
JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction  
Standards  
FWHM : Full Width at Half Maximum  
MeOH : Methanol

cells (DMFCs))는 수소매체의 연료전지에 비해 에너지 밀도가 높아서 연료전지에서 큰 기대를 받고 있는 분야이다. 여기에 DMFCs에 사용되는 촉매는 산전해질에 있어서 Pt-based 촉매가 가장 많이 사용되고 있다.<sup>(1,2)</sup> 하지만 Pt는 CO의 독성 효과, 산 전해질에서 있어서의 내구성 문제와 자원 고갈이라는 문제가 있어 대체 물질의 개발이 필요한 시점이다.

이러한 문제를 해결하고자 Pt-based의 alloy 금속 촉매 개발 및 크기 및 모양을 조절하여 촉매적 활성을 극대화하려는 연구가 많이 진행되고 있다.<sup>(3,4)</sup> 또한, 염기성 전해질의 사용을 통해 Pt

#### 1. 서론

직접 메탄올 연료전지(Direct methanol fuel

1) 숭실대학교 환경화학공학과  
E-mail : woo8308@naver.com  
Tel : (02) 813-0613 Fax : (02) 812-5378  
2) 숭실대학교 환경화학공학과  
E-mail : kwpark@ssu.ac.kr  
Tel : (02) 820-0613 Fax : (02) 812-5378

촉매를 대신할 금속 촉매들에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>(5,6)</sup>

본 연구에서는 염기성 전해질에서 각광받고 있는 Pd 촉매를 이용하여 메탄올 산화 반응에서 촉매적 활성을 보고자 하였다.<sup>(5,6)</sup> Pd 촉매의 합성을 기존의 Polyol 합성을 통하여 진행하였으며, 나노 형상 조절과 사이즈 조절을 통하여 촉매를 합성하였으며<sup>(3,7)</sup>, 상업화되어 있는 촉매와 비교함으로써 촉매적 활성의 향상을 보고자 하였다.

## 2. 실험방법

20 wt% Polygonal Pd/C의 합성은 Polyol 합성 과정을 통해 합성하였다. 환원제이자 solvent로 사용된 EG solution에 Pd precursor과 계면안정제 PVP, 첨가제 NaNO<sub>3</sub> 및 FeCl<sub>3</sub>을 사용하여 Polygonal Pd/C 촉매를 250°C에서 합성하였다. 여기서 사용한 carbon 지지체는 Vulcan XC-72R을 사용하였다.

구조 분석은 XRD, TEM을 통해 분석하였으며, 전기화학적 분석은 CVs를 통해 0.1 M NaOH solution에서 산화 환원 분석과 0.1M NaOH + 2 M MeOH solution에서 MeOH의 분해반응을 통해 촉매적 활성을 보았다. 전극은 counter 전극에 Pt gauze, reference 전극에 Ag/AgCl, 그리고 working 전극에 Glassy carbon 전극을 사용하여 모든 전해질은 Ar으로 saturation시켜준 후 전기화학실험을 진행하였다.

모든 분석실험은 상용화되어 있는 20 wt% Polycrystalline Pd/C (E-TEK, Co.)을 사용하여 비교 분석하였다.

## 3. 결과

### 3.1 XRD Analysis

Fig.1은 크기 조절에 따른 polygonal Pd/C의 XRD patterns으로 Pd NPs의 결정구조 확인 및 크기에 대한 분석을 간접적으로 확인할 수 있다.

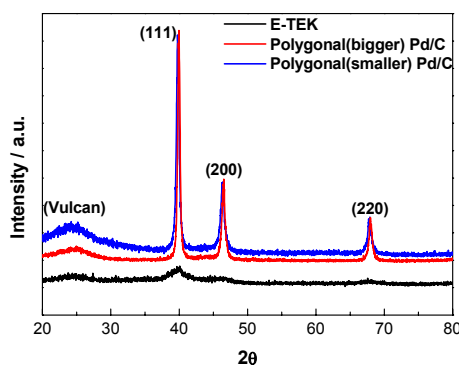


Fig. 1 XRD patterns : 크기에 따른 20 wt% Polygoanl Pd/C, commercial Pd/C

합성된 Polygoanl Pd/C 촉매는 (111)면의 비율이 높은 Pd NPs인 것을 확인할 수 있다. Polygonal(bigger) Pd/C와 Polygonal (smaller) Pd/C의 (200)에 대한 (111)면의 비율을 보면 JCPDS의 1.89보다 높은 각각 2.95 및 2.93으로 합성된 Pd NPs가 (111)이 많은 표면을 가지는 촉매임을 예상할 수 있다. 또한, (220)의 FWHM의 크기에 따라 Scheerrer equation에 의하여 Pd NPs의 크기의 차이를 상대적인 비교가 가능하다. 이에 따른 정확한 구조 분석은 TEM을 통해 확인 가능하다.

### 3.2 TEM Analysis분석 결과

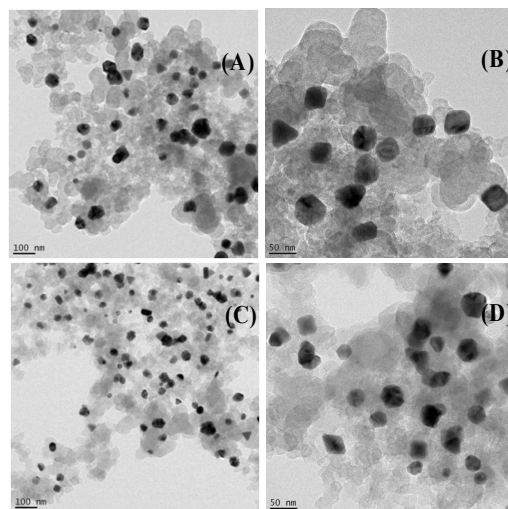


Fig. 2 FE-TEM images : (A) and (B) 20 wt% Polygonal(bigger) Pd/C, (C) and (D) 20 wt% Polygonal(smaller) Pd/C

Fig.2은 구조적 분석을 위한 HR-TEM images 이다. 구조적 분석을 통해 보면 모든 Pd NPs의 모양은 triangular and hexagoanl plate, decahedron 등의 twinned structure NPs의 형상이 조절된 것을 알 수 있다. 위와 같은 NPs는 대부분 (111)면이 많이 들어나는 표면을 가진 NPs로 이전의 XRD data를 뒷받침해줄 수 있는 의미를 가진다. 연구에 의하면 이러한 (111)이 많이 드러나는 metal NPs는 NO<sup>3-</sup>의 효과<sup>(8)</sup>에 따른 계면안정제와의 혼합된 나노형상조절의 결과라 보여진다. 또한, 크기 면에서도 Fig.2(A)와 Fig.2(C)의 average size는 각각 48.65 nm, 34.37 nm로 반응속도가 빠를수록 Pd NPs의 핵생성속도가 빠르게 되어 상대적인 NPs의 사이즈가 작아진 것을 알 수가 있다. 이에 상대적으로 큰 Pd NPs보다 탄소위에 작은 Pd NPs가 잘 분산되어 담지되는 것을 확인할 수 있다.

### 3.3 Electrochemical Analysis

Fig.3은 0.1 M NaOH에서 각각의 촉매에 따른 산화 환원 능력을 분석한 CVs 그래프이다. 수소 산화 환원영역에서 보면 polygonal Pd NPs의 크기에 상관없이 전류 밀도 및 활성면적이 commercial Pd/C가 더 큰 것을 확인할 수 있다. 이는 형상조절을 통한 Pd NPs의 (111)면이 더 많

이 들어나 그에 따른 반응 활성이 높아진 것으로 인한 효과로 보인다. 또한, 산소 환원반응영역에서 Pd NPs (111)면은 두 peak 영역이 나타나게 되는데<sup>(5)</sup>, polyoanl Pd NPs 역시 -0.27 V와 -0.19 V영역에서 두 peak이 나타나게 되는데 이는 Pd NPs (111)면 많이 드러난 구조임을 말한다.

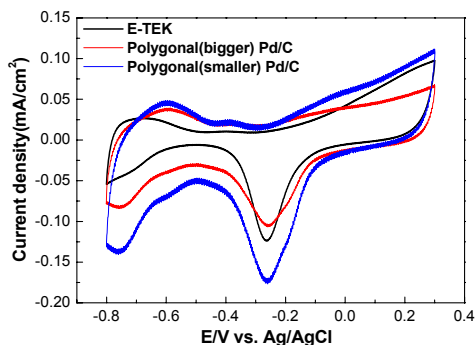


Fig. 3 Cyclic voltammograms (CVs) of the Polygonal Pd/C and commercial Pd/C electro-catalysts in 0.1 M NaOH.

또한, 크기에 따른 효과를 보면 polygonal(smaller) Pd NPs가 polygonal(bigger) Pd NPs보다 전영역에서 높은 활성면적과 전류밀도를 갖는 것으로 나타난다. 이는 메탄올 산화반응을 통해서도 확인할 수 있다.

Fig.4은 0.1 M NaOH + 2 M MeOH에서 각각의 촉매에 따른 산화 환원 능력을 분석한 CVs 그래프이다.

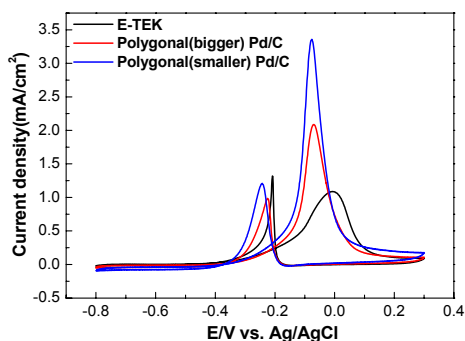


Fig. 3 Cyclic voltammograms (CVs) of the Polygonal Pd/C and commercial Pd/C electro-catalysts in 0.1 M NaOH + 2 M MeOH.

여기에서도 보면 촉매의 활성에 있어서 polygonal Pd/C가 commercial Pd/C에 비하여 메탄올 산화반응에 따른 forward peak의 전류밀도가 polygonal(bigger) Pd/C, polygonal(smaller) Pd/C, 그리고 commercial Pd/C 각각 2.10 mA/cm<sup>2</sup>, 3.35 mA/cm<sup>2</sup>, 1.10 mA/cm<sup>2</sup>로 bigger와 smaller 모두 commercial Pd/C보다 각각 2배, 3배 높은 것으로 나타나며 back peak에서 보면 상대적으로 polygonal Pd/C 촉매가 피독현상이 적은 것으로 보아 촉매적 능력이 좋은 것으로 나타난다.

또한, 크기에 따른 효과를 보면 polygonal(smaller) Pd NPs가 polygonal(bigger) Pd NPs보다 메탄올산화 반응이 0.5배 더 크며, 이는 탄소위에 분산

력과 표면적의 차이에 따른 효과임을 말할 수 있다.

## 4. 결론

우리의 합성방법은 질산이온의 효과에 의해 Polygonal Pd NPs를 형성하고 탄소위에 담지함으로써 촉매적 활성을 보였다. 질산이온에 의해 산화제 역할을 하면서 계면안정제와 혼합하여 (111)면이 많은 polygonal Pd NPs를 형성하는 것을 확인하였다. 전기화학분석에서도 polygonal Pd/C 0.1 M NaOH 수용액에서 (111)면의 특징적인 peak을 통해 확인하였으며, 메탄올 산화반응에 있어서도 polygonal Pd/C가 commercial Pd/C보다 활성이 좋은 것으로 나타났으며, 이는 알칼라인 전해질을 사용하는 DMFCs에서 Pt를 대신할 수 있는 촉매의 가능성을 제시하였다.

## 후기

과제(결과물)는 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지자원인력양상사업의 연구결과입니다.

## References

- [1] J. H. Kim, S. M. Choi, S. H. Nam, M. H. Seo, S. G. Choi, W. B. Kim, 2008, "Influence of Sn content on Pt Sn/C catalysts for electrooxidation of C1-C3 alcohols : Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity", Applied Catalysis B: Environmental, Vol.82, p p.89-102.
- [2] E. Antolini, F. Colmati, E. R. Gonzalez, 2007, "Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt-Sn alloy catalysts", Electrochemistry Communications, Vol.9, pp.398-404.
- [3] A. R. Tao, S. Habas, P. Yang, 2008, "Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals", Small, Vol.4, No.3, p p.310-325.
- [4] C. Susut, T. D. Nguyen, G. B. Chapman, Y. Y. Tong, 2008, " Shape and size stability of Pt nanoparticles for MeOH electro-oxidation", Electrochimica Acta, Vol. 53, pp.6135-6142.
- [5] N. Hoshi, M. Nakamura, N. Maki, S. Yamaguchi, A. Kitajima, 2008, "Structural effects on voltammograms of the low index planes of palladium and Pd(S)-[n(100) x (111)] surfaces in alkaline solution", J. Electroanalytical Chemistry, Vol.624, pp.134-138.
- [6] R. N. Singh, A. Singh, Anindita, 2009, "Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT and Ni, Part II: Methanol electrooxidation in 1 M KOH", International Journal of Hydrogen Energy XXX, pp.1-6.
- [7] B. K. Lim, M. Jiang, J. Tao, P. H. C. Camargo, Y. Zhu, Y. Xia, 2008, "Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals in Aqueous Solution", Adv. Funct. Mater., Vol.18, pp.1-12.
- [8] T. Herricks, J. Chen, Y. Xia, 2004, "Polyol Synthesis of Platinum Nanoparticles: Control of Morphology with Sodium Nitrate", Nano Letter, Vol.4, No.12, pp.2367-2371.