

## 化學還元法을 利用해 製造한 20% Pt/C 캐소드 觸媒의 熱處理에 따른 酸素還元反應 評價†

金振煥\* · 姜錫旻\* · Dilip. R. Thube\*\*\* · †柳鎬鎭\*

\*韓國化學研究院 에너지素材센터, \*\*商業科學大學 化學科

## Oxygen Reduction Reaction Evaluation of Synthesized 20% Pt/C with Heat Treatment by Chemical Reduction Method†

Jinhwan Kim\*, Suk-Min Kang\*, Dilip.R.Thube\*\*\* and †Hojin Ryu\*

\*Korean research institute of chemical technology, Energy materials center, Daejeon 305-600, Korea

\*\*Commerce and science college, Department of chemistry, Ahmednagar 414-302, India

### 요 약

고분자전해질 연료전지용 캐소드 촉매로서 화학환원법을 이용하여 20% Pt/C 제조하고 다양한 온도(300-600°C) 열처리하여 산소 환원반응을 평가하였다. 300-400°C에서 열처리한 20% Pt/C가 높은 산소환원반응 활성을 나타냈으며, 특히 300°C에서 열처리한 촉매를 0.6V에서의 정전위를 측정할결과, 열처리하지 않은 촉매에 비해서 산소환원 반응 활성정도가 2배 높게 나타났다. TEM 및 XRD 분석을 이용하여 조사한 결과, 열처리 온도가 높아짐에 따라서 백금 입자 크기가 커지고 결정화도가 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 결과에서 산소환원반응 활성을 위한 백금의 입자 크기와 결정화도가 300°C에서 최적화되는 것으로 판단된다.

주제어 : 고분자전해질 연료전지, 캐소드, 산소환원반응, 백금 촉매, 열처리

### Abstract

The 20% Pt/C catalysts were synthesized using the chemical reduction method for polymer electrolyte fuel cell cathode and were heat-treated in the temperature range from 300 to 600°C. The oxygen reduction reaction of the catalysts was evaluated using the electrochemical measurement. The oxygen reduction reaction of the heat-treated Pt/C at 300°C had high catalytic activity and the oxygen reduction reaction current of that was 2 times than that of non-heat treatment catalyst. It is considered that the change of the crystallinity and particle size by heat treatment could increase the catalytic activity.

Key words :

### 1. 서 론

환경, 에너지 문제를 해결하기 위해 신재생에너지 분야에 대한 많은 연구가 수행되고 있으며, 그 중에서 수소라는 새로운 에너지를 사용하는 연료전지는 관심의 대상으로 상용화를 위해서 활발히 연구되고 있다. 그러

한 연료전지 중에서도 고분자전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Fuel Cell)는 아노드와 캐소드에서 각각 수소의 산화반응, 산소의 환원반응으로 전기에너지를 발생시키는 시스템으로서 반응에 의한 최종 생성물이 물이기 때문에 공해물질을 배출하지 않는 친환경 시스템이다. 이러한 고분자전해질 연료전지는 타 연료전지에 비하여 가장 큰 장점은 고전류밀도, 그리고 저온(100°C 이하)에서 운전이 가능하다는 점이다.<sup>1,2)</sup> 이러한 장점 때문에 자동차, 모바일, 그리고 정지용 전원으로서 활발한

† 2009년 4월 8일 접수, 2009년 5월 29일 1차수정  
2009년 8월 21일 2차수정, 2009년 8월 28일 수리  
\*E-mail: hjryu@kriict.re.kr

연구개발이 진행되고 있다. 그러나 고분자전해질 연료 전지는 상용화를 위해서 해결해야 할 여러 문제점을 가지고 있다. 그 중에서 가장 큰 문제점은 아노드 그리고 캐소드 촉매로서 사용되는 재료가 고가의 귀금속 백금이 사용되고 있다는 점과 캐소드 반응인 산소환원반응의 에너지 손실(약0.2-0.3V)이 크다는 점이다.<sup>3)</sup> 이러한 두 가지 문제점을 해결하기 위해서 고분자전해질 연료 전지용 캐소드 촉매에 대한 연구개발로서 Pt alloy, non-Pt 촉매개발 그리고 Pt의 단결정구조를 제어하여 촉매의 활성을 극대화 시키는 방법 등이 제안되고 있다.<sup>4,11)</sup>

촉매에 사용되는 백금의 양을 저감시키면서 고활성을 가지는 캐소드 촉매에 대한 연구는 고분자연료전지의 상용화를 위해서 반드시 필요하다. 본 연구에서는 캐소드 촉매로서 일반적으로 사용되는 50-60%Pt/C보다 백금의 담지량이 낮으면서 높은 활성을 나타내는 촉매를 제조하기 위하여 20% Pt/C촉매를 화학환원법을 이용하여 제조하였다. 제조한 촉매에 대하여 열처리를 실시하여 백금의 입자 크기 및 결정화도를 제어하였다. 화학환원법 및 열처리에 의하여 제조한 캐소드 촉매는 전기화학평가에 의하여 활성을 조사하여 촉매의 산소환원활성과 백금의 입자 크기, 결정화도와와의 관계를 조사하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1과 같은 과정으로 화학환원법을 이용하여 20% Pt/C 캐소드 촉매를 제조하였다. 탄소지지체로서 70°C의 질산용액에 전처리 한 Vulcan XC 72(Cabot Co.)를 사용하였다. Vulcan XC 72 0.4 g을 100 ml증류수에서 초음파를 이용하여 30분간 분산한 후에 금속촉매 전구체 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>(Kojima Co.,99%)를 첨가하였다. Pt를 20 wt% 담지시키기 위해 Vulcan XC 72:Pt의 비율을 0.4:0.1(wt%)로 하여 금속전구체를 첨가한 후, 30분간 교반하였다. 그 후에 NaOH를 첨가하여 80°C에서 2시간 동안 교반한 후에 환원제 HCHO(Kanto Co., 37% solution)를 50 ml첨가하여 80°C에서 1시간 동안 환원시키고 pH7이 될 때까지 증류수로 촉매를 세척, 80°C에서 건조시켜 촉매를 제작하였다.

제조한 백금 촉매는 백금의 결정 입자 크기 및 결정화도의 변화에 따른 촉매활성을 조사하기 위하여 300, 400, 500, 600°C 열처리를 실시하였다. 4°C/min의 속도로 온도를 상승시켰고, 각각의 온도에서 1시간 열처리 후, 로빙을 실시하였다.

전기화학평가를 실시하여 제조한 20% Pt/C의 열처리

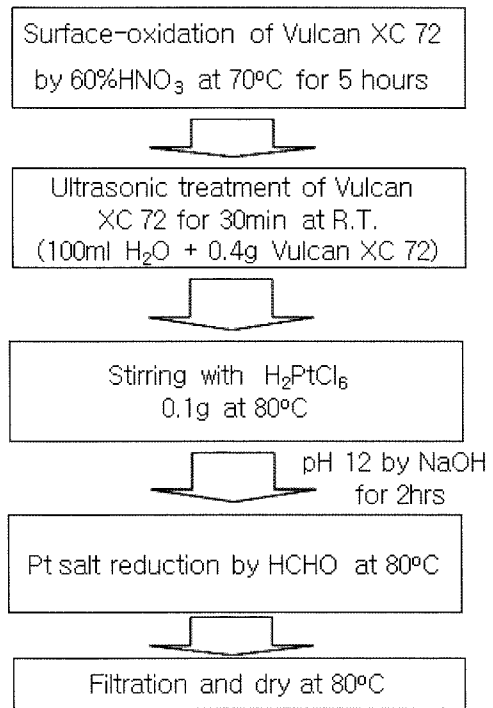


Fig. 1. Synthesis process of 20% Pt/C catalyst by chemical reduction method.

에 따른 산소환원반응활성을 조사하였다. DuFont사의 Nafion Solution(Type: SE-5012)와 증류수(9:1(wt%))의 혼합용액에 제조한 촉매를 0.025 g 첨가하여 잉크를 만든다. 그리고 마이크로피펫을 이용하여 25 mg의 촉매를 glassy carbon에 코팅한 후, 120°C에서 1시간 열처리하여 working electrode를 제작하였다. 전기화학평가는 Ag/AgCl 전극(reference electrode) 백금선(counter electrode)을 이용하여 전기화학측정장치(WonATtek Co., HPCS1)를 사용하여 1M의 황산수용액에서 실시하였다. 캐소드 반응인 산소환원반응 활성을 조사하기 위하여 질소, 산소분위기에서 cyclic voltammetry, 그리고 산소분위기에서 정전위측정을 실시하였다. cyclic voltammetry는 0.05-1.2 V vs. SHE의 전위범위, 조사속도는 30 mV/sec, 실온에서 실시하였다. 측정된 질소 및 산소분위기의 전류차 및 산소분위기에서의 정전위에서 측정된 전류를 캐소드반응인 산소환원반응전류(*i<sub>ORR</sub>*)로 하여 촉매활성을 평가하였다.

제조한 전극촉매의 입자크기 및 분포를 조사하기 위하여 투과전자현미경(TEM: Transmission electron microscope, JEOL) 측정을 실시하였다. 결정 구조 및 결정화도를 조사하기 위하여 2θ = 10-90°의 각도에서 2°/min

의 속도로 X선 회절 분석(XRD: X-ray diffraction, RIGAKU)을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

제조한 Pt/C 촉매에 대하여 질소, 산소분위기에서 cyclic voltammetry(30mV/sec)측정하고 산소, 질소분위기에서 측정된 전류의 차이( $i_{O_2}-i_{N_2}$ )를 산소환원반응 활성을 나타내는 전류인  $i_{ORR}$ 로 판단하여 활성을 평가하였다. Fig. 2는 화학환원법으로 제조한 Pt/C 촉매의 열처리에 따른 전위-산소환원반응 전류를 나타낸다. Pt/C촉매의 산소환원반응 개시전위는 0.8-1.0V(vs. SHE: 이하 생략)를 나타냈다. 0.6V 이하의 전위에서는 0.15 mA의 산소환원반응 전류를 나타냈다. 0.6V이하의 낮은 전위 영역에서는 촉매의 활성뿐만 아니라 교반에 의해서 반응물질의 이동에 따른 영향이 커서 산소환원반응 전류가 불규칙적으로 나타났다. 그러므로 높은 전위에서의 전류값과 산소환원반응 개시전위의 평가를 이용하여 촉매활성을 평가하는 것이 타당하다고 판단된다.

Fig. 2의 결과에서 -0.025 mA의 산소환원반응전류에서의 전위를 산소환원반응 개시전위( $E_{ORR}$ ), 0.85V에서의 산소환원반응전류( $i_{ORR}$  at 0.85V)를 평가하여 제조한 Pt/C촉매의 활성을 정량적으로 평가하였다. Fig. 3은 제조한 Pt/C촉매의 열처리 조건에 따른 0.85V 지점에서

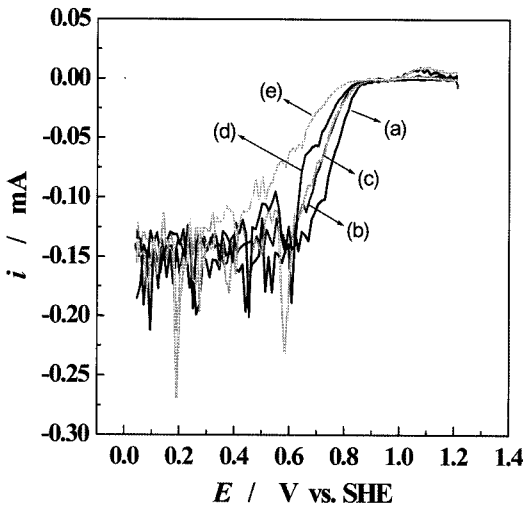


Fig. 2. Potential- $i_{ORR}$  ( $i_{O_2-N_2}$ ) curve for the synthesized 20% Pt/C with various heat treatment temperatures at (a) Room temperatures, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C. (Non specific activity)

의  $E_{ORR}$ 과  $i_{ORR}$ 의 결과를 나타낸다. 300-600°C열처리한 Pt/C촉매 중에서는 300°C열처리한 Pt/C촉매의  $E_{ORR}$ 과  $i_{ORR}$ 이 각각 0.78V와 0.004mA로 400-600°C 열처리한 촉매보다 높은 활성을 나타냈다. 그러나 열처리 하지 않은 Pt/C 촉매의  $E_{ORR}$ 과  $i_{ORR}$ 이 0.82 V와 0.007 mA로 300°C열처리한 촉매의 산소환원반응 활성보다 높게 나타났다. Fig. 2, 3의 결과에서는 Pt/C 촉매에 대하여 열처리는 산소환원반응에 영향을 미치지 않는 것으로 판단되나 정확한 산소환원반응 활성을 평가하기 위해서는 일정 전위에서의 정전위 측정(산소분위기)을 실시하는 평가가 추가로 필요하다 판단된다.

담지된 백금의 실제 면적을 구하기 위해서 질소 분위기에서의 cyclic voltammogram을 측정하고 수소가 백금표면에 흡착하는 0.3-0.05 V (vs. SHE) 영역의 전하량(210 mC/cm<sup>2</sup>Pt)을 계산하여 담지된 백금의 실제 면적을 측정하였다. 계산된 백금의 면적을 Fig. 2의 결과에 적용한 결과를 Fig. 4에 나타낸다. 300-600°C에서 열처리한 촉매의 산소환원반응이 높게 나타났다. 그 중에서도 300, 400°C에서 열처리한 Pt/C 촉매가 다른 온도에서 열처리한 촉매에 비하여 높은 활성을 나타냈으며 이러한 결과를 정량적으로 나타내기 위하여 Fig. 5에 산소환원반응 개시전위( $E_{ORR}$ ) 및 0.85V에서의 산소환원반응전류( $i_{ORR}$  at 0.85V)를 이용하여 활성을 평가하였다.  $E_{ORR}$ 은 400°C에서 열처리한 촉매가 0.82 V로 가장 높게 나타났고  $i_{ORR}$ 은 300°C에서 열처리한 촉매가 0.094 mA/cm<sup>2</sup>으로 가장 높게 나타났다. 백금의 면적을

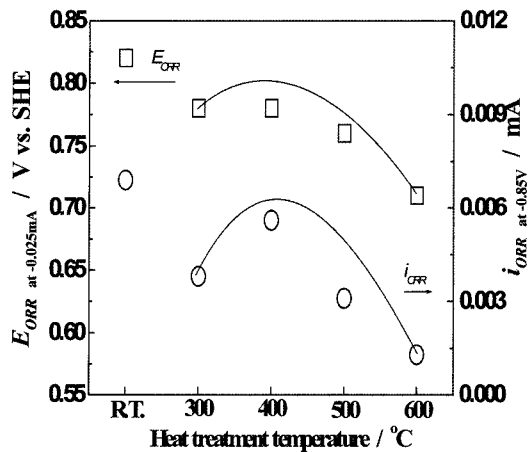


Fig. 3.  $E_{ORR}$  at -0.025mA and  $i_{ORR}$  at 0.85 V for the synthesized 20% Pt/C with various heat treatment temperatures. (Non specific activity)

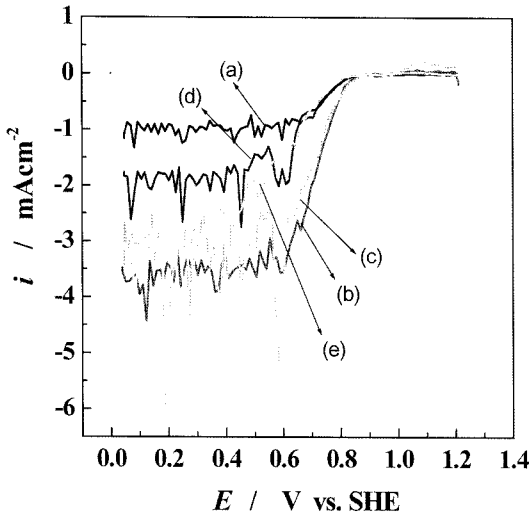


Fig. 4. Potential- $i_{ORR}$  ( $i_{O_2-N_2}$ ) curve for the synthesized 20% Pt/C with various heat treatment temperatures at (a) Room temperatures, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C. (Specific activity)

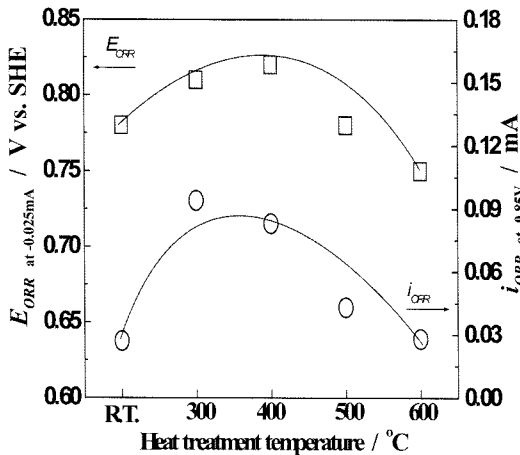


Fig. 5.  $E_{ORR}$  at -0.025mA and  $i_{ORR}$  at 0.85V for the synthesized 20% Pt/C with various heat treatment temperatures. (Specific activity)

적용한 Fig. 4, 5의 비활성 결과와 면적을 적용하지 않은 Fig. 2, 3의 결과에서 300-600°C 열처리한 촉매의 경우에는 300-400°C에서 열처리한 촉매의 산소환원 반응 전류가 높게 나타났지만 열처리하지 않은 촉매의 경우, 비활성은 낮게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 따라서 정전위 측정을 통해서 정확히 평가할 필요가 있다고 판단된다.

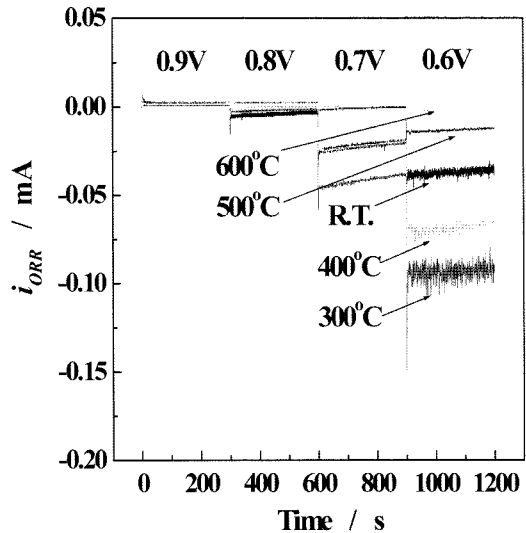


Fig. 6. Current at 0.9, 0.8, 0.7, 0.6V vs. SHE during 5min for the synthesized 20% Pt/C with different heat treatment temperature under 1M sulfuric acid,  $O_2$ .

Fig. 6은 제조한 Pt/C 촉매에 대하여 0.9, 0.8, 0.7, 0.6V에서 5분 동안 산소분위기에서 정전위를 측정된 결과이다. 정전위 측정결과, 0.6 V에서의  $i_{ORR}$ 을 비교하면 300°C 열처리한 촉매가 0.1 mA로 가장 높게 나타났고, 그 다음으로 400°C 열처리한 Pt/C 촉매 및 열처리하지 않은 촉매 순으로 높은 활성을 나타냈다. 이러한 결과는 백금의 면적을 적용하지 않은 Fig. 2, 3 결과보다는 비활성을 나타내는 Fig. 4, 5의 결과와 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

가장 높은 활성을 나타내는 400°C 열처리한 Pt/C 촉매와 열처리 하지 않은 촉매의 0.6 V에서의 산소환원반응 전류를 비교한 결과, 각각 0.10 mA와 0.05 mA를 나타내어 0.6V에서 약 2배의 산소환원반응 촉매 활성을 증가시켰다. 이러한 결과로부터 화학원법으로 제조한 Pt/C 촉매에 대하여 열처리하는 산소환원반응에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

담지된 Pt/C 촉매에서 열처리에 의해서 산소환원반응에 영향을 미치는 인자로 백금 입자 크기의 변화와 결정화도를 생각할 수 있다. 이를 확인하기 위하여 TEM 및 XRD 분석을 실시하였다. Fig. 7은 제조한 Pt/C 촉매의 열처리 조건에 따른 (a) R.T., (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C, (f) 300°C 각각의 TEM 분석 이미지를 나타낸다. 열처리 온도에 관계없이 일정하게 백금 입자가 담지되어 분포되어 있는 것으로 보아 열처리에 입

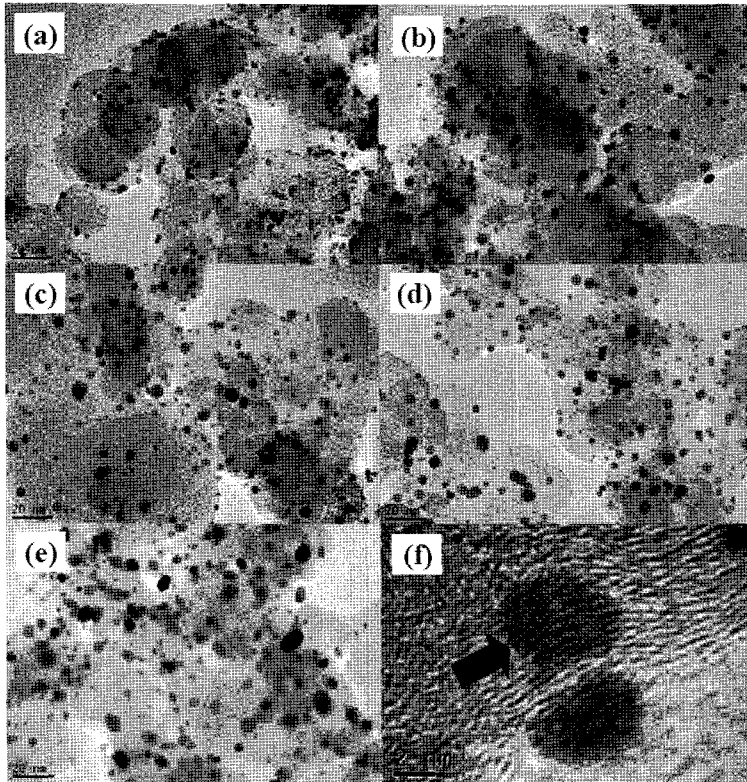


Fig. 7. TEM images for (a) no heat treatment 20% Pt/C, Pt/C heat-treated at (b)300°C, (c)400°C, (d)500°C, (e)600°C (20nm scale), (f)300°C (2 nm scale).

자들이 결합 또는 응집하여 분산도가 저하되고 이로 인하여 극단적으로 비활성이 저하되는 않을 것으로 판단된다. 그러나 열처리 온도에 의하여 백금의 입자크기가 커지는 것은 확실히 관찰 할 수 있었다. 열처리를 하지 않은 Pt/C 촉매 Fig. 7(a)에서 백금의 입자 크기는 2-4 nm의 분포를 나타냈다. 그러나 열처리온도가 증가함에 따라 이러한 백금의 입자크기가 점점 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다. 특히 가장 높은 산소환원반응 활성을 가지는 400°C에서 열처리한 Pt/C 촉매의 입자 크기는 2-6 nm의 분포를 나타냈다. 또한 300°C이상의 온도에서 열처리 할 경우, Fig. 7(f)에서와 같이 결정화가 진행되어 원자배열이 관찰되었다.

Fig. 8은 제조한 Pt/C 촉매의 열처리 온도에 따른 XRD결과를 나타낸다. XRD결과에서 2θ 부근에서의 피크는 지지체인 비정질의 카본을 나타내고 39.7°, 46.2°, 67.4°, 81.2°의 피크는 백금(JCPDS:004-0802)을 나타냈다. XRD결과에서 열처리 온도에 따라서 결정화도가 증가하는 것을 확인하였다. XRD, TEM분석결과에서 제조

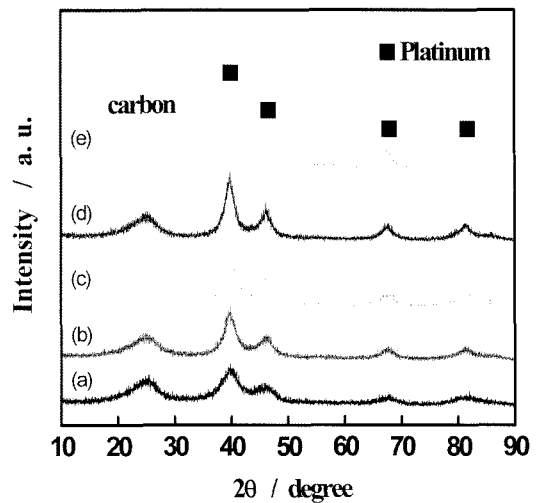


Fig. 8. XRD patterns for the synthesized 20% Pt/C with various heat treatment temperatures at (a)Room temperatures, (b)300°C, (c)400°C, (d)500°C, (e)600°C.

한 촉매의 열처리가 산소환원반응에 영향을 미치는 인자를 검토한다. 백금의 경우 비활성은 일반적으로 백금의 비정질 상태보다 결정화 상태일 때 높게 나타난다. 하지만 화학환원법으로 제조하는 Pt/C 촉매는 결정화가 되지 않은 비정질에 가까운 상태이고 2-4 nm의 입자크기를 가지기 때문에 표면적은 넓다. 이러한 상태의 Pt/C 촉매를 너무 높은 온도에서 열처리하면 백금의 입자크기가 커져서 비활성은 증가하나 입자크기가 크기 때문에 표면적은 감소한다. 열처리에 의해 제조된 백금의 활성을 결정하는 입자크기(표면적)와 결정화도(비활성)은 서로 반비례하는 관계에 있으므로 가장 적절한 입자크기 및 결정화도를 갖는 Pt/C 촉매를 제조하기 위해서는 적절한 조건이 필요하며, 본 연구에서는 300-400°C 열처리할 경우, 최적의 고분자전해질 연료전지용 캐소드 Pt/C 촉매를 제조할 수 있었다.

#### 4. 결 론

신재생에너지 분야 중 하나인 고분자전해질 연료전지의 상용화를 위해서는 높은 활성을 가지면서 담지량이 적은 백금 촉매의 개발이 필요하며 본 연구에서는 20% Pt/C 촉매를 제조하고 열처리를 실시한 촉매에 대하여 산소환원반응 촉매 활성을 평가하고 촉매활성에 영향을 미치는 인자를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

산소분위기에서 정전위 측정을 실시한 결과, 0.6V의 전위에서 300°C 열처리한 20% Pt/C 촉매가 열처리하지 않은 20% Pt/C 촉매에 비해서  $i_{ORR}$  이 2배로 높은 산소환원반응 촉매활성을 나타냈다. 산소환원반응에 영향을 미치는 인자로서 입자 크기와 결정화도를 조사한 결과, 300-400°C에서 열처리할 경우 가장 적절한 결정화도 및 입자크기(2-6 nm)를 가지는 것을 확인하였다. 이와 같은 연구결과는 고분자전해질 연료전지를 상용화시키기 위해 필요한 캐소드 촉매개발에 관한 기초적인 자료로서 활용이 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행된 연구결과입니다.

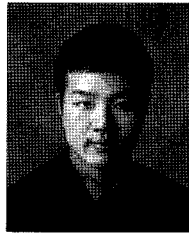
#### 참고문헌

1. Ermete A., 2007: Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells, Part I. Preparation methods and structural characteristics, *Applied Catalysis B: Environmental*, **74**, pp.324-336.
2. Ermete A., 2007: Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells, Part II. Electrochemical properties, *Applied Catalysis B: Environmental*, **74**, pp.337-350.
3. F. Maillard, M. Martin, F. Gloaguen, J.-M. Leger., 2002: Oxygen electroreduction on carbon-supported platinum catalysts. Particle-size effect on the tolerance to methanol competition, *Electrochimica Acta*, **47**, pp.3431-3440.
4. Hubert A. G., et al., 2005: Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Applied Catalysis B: Environmental*, **56**, pp. 9-35.
5. Shirlaine K. et al., 2007: Activity of ordered and disordered Pt-Co alloy phases for the electroreduction of oxygen in catalysts with multiple coexisting phases, *J. of Power Sources*, **172**, pp. 50-56.
6. Wenming W. et al., 2007: Carbon-supported Pd-Co bimetallic nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *J. of Power Sources*, **167**, pp. 243-249.
7. Jos'e R.C. S., Ermete A., Ernesto R. G., 2005: Carbon supported Pt70Co30 electrocatalyst prepared by the formic acid method for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells, *J. of Power Sources*, **141**, pp. 13-18.
8. Ping Y., Marianne P., Paul P., 2005: PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs, *J. of Power Sources*, **144**, pp. 11-20.
9. Ermete A., 2007: Preparation of carbon supported binary Pt - M alloy catalysts (M = first row transition metals) by low/medium temperature methods, *Materials Chemistry and Physics*, **101**, pp. 395-403.
10. J.H. Kim, et al., 2007: Catalytic activity of titanium oxide for oxygen reduction reaction as a non-platinum catalyst for PEFC, *Electrochimica Acta*, **52**, pp. 2492-2497.
11. Y. Maekawa, et al. 2008: Catalytic Activity of Zirconium Oxynitride Prepared by Reactive Sputtering for ORR in Sulfuric Acid, *Electrochem.Solid-State Lett.*, **11**(7), pp. B109-B112.



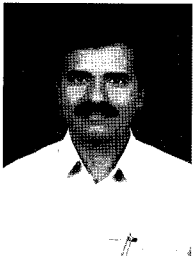
### 金 振 煥

- 1994.03-2003.02 (Bachelor, Master) Pukyong National University in Korea, Department of Material Science and Engineering
- 2004.04-2008.02 (Doctor, Post-doctor) Yokohama National University in Japan, Department of Material Science and Engineering
- 2008.9-2009.5 (Post-doctor) KRICT in Korea, Energy Materials Research Center
- 2009.05- now SBLimotive in Korea



### 姜 錫 旻

- 2000.02-2009.02 (Bachelor, Master) Chungnam National University in Korea, Department of Chemistry
- 2009.3- now (Pre-doctor) KRICT in Korea, Energy Materials Research Center



### Dilip R. Thube

- Ph.D.: 2002, Chemistry, University of Pune, Pune, India.
- M.Sc.: 1993, Chemistry, University of Pune, Pune, India.
- B.Sc.: 1991, Chemistry, University of Pune, Pune, India.
- Position: Associate Professor, Post-Graduate Department of Chemistry, New Arts, Commerce and Science College, Parner, Dist-Ahmednagar, India.
- Presently: Brain Pool Scientist of KOFST at KRICT, Daejeon, Korea.

### 柳 鎬 鎭

- 현재 한국화학연구원 에너지소재연구센터 책임연구원
- 당 학회지 제16권 5호 참조