

## 연료전지용 다공성전극에 있어서 백금촉매의 분산성개선

박 정 일 · 김 조 웅 · 이 주 성

한양대학교 공업화학과  
(1990년 9월 25일 접수)

### Improvement of Platinum Particle Dispersion on Porous Electrode for Phosphoric Acid Fuel Cell

Jung-Il Park, Jo-Woong Kim, and Ju-Seong Lee

Dept. of Industrial Chem. Hanyang Univ.

(Received September 25, 1990)

#### 요 약

백금촉매의 분산을 향상시키기 위하여 카본블랙의 표면처리, 용매, 계면활성제 및 초음파분산기에 따른 효과를 고찰하였다. 카본블랙을 산화처리하여 카본블랙 표면에 친수성기인 작용기들을 도입함으로써 작용기들이 염화백금산 이온의 anchorage center 역할을 하여 이 염화백금산을 환원시킬 때 백금입자(이온)의 이동이나 성장을 억제시켜 미립화 시킬 수 있다고 생각되었다. 혼합용매, 계면활성제, 초음파분산기 등을 이용한 경우, 염화백금산이온이 anchorage center 역할을 하고 있는 작용기들에 까지 잘 스며들어감으로써 백금촉매의 분산성이 향상됨을 알았다. 혼합용매에 초음파분산기를 사용하여 공기산화시킨 카본블랙에 백금촉매를 담지시킨 결과, 분산성이 가장 우수하였으며 입자크기는  $30\text{\AA}$  이하로 미립화 되었다.

**Abstract:** To improve the dispersion of platinum catalyst, the effects of carbon black surface treatment, solvents, surfactants, and ultrasonic homogenizing were examined. Upon introducing the hydrophilic groups acting as an anchorage center of the catalyst on the surface of carbon black by oxidation, the migrating and growing of platinum particles(or ions) during reduction could be restricted. When mixed solvents, surfactants, or ultrasonic homogenizer were used to disperse catalysts on the carbon black, the dispersion of catalyst could be improved, due to the good permeation of chloroplatinic acid through the pore of carbon black. Among the impregnation methods, the method using ultrasonic homogenizer with mixed solvent was the most excellent. Using this method the particle sized could be minimized in less than  $30\text{\AA}$  and distributed homogeneously.

#### 1. 서 론

연료 전지는 연속적으로 공급되는 연료의 화학에너지를 전기화학 반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 발전장치로서 이 연료전지의 역사는 1839년

영국의 Grove[1]가  $\text{O}_2\text{-H}_2$  전지 모델실험을 통하여 화학반응의 에너지를 전기에너지로 변환시킬 수 있는 가능성을 처음 제시함으로써 시작된다.

연료전지는 전해질의 종류와 작동온도에 따라 크게 나누어 인산이나 수산화칼륨을 전해질로 사용하는

저온형 연료전지(<200 °C, 1세대형), 용융탄산염을 전해질로 한 중온형 연료전지(~650 °C, 2세대형) 그리고  $ZrO_2$  와 같은 금속산화물을 전해질로 한 고온형 연료전지(~1000 °C, 3세대형)로 분류되는데 지금까지 개발된 이들 연료전지 중 저온형인 인산형 연료전지는 작동온도가 낮고 순수연료(수소)가 아닌 천연가스나 납사 등 개질 기체를 이용할 수 있는 장점을 갖고 있어 가장 빨리 민생용으로 실용화되고 있다. 인산형 연료전지는 전해액 등의 저항을 낮추고 반응속도를 높이기 위하여 100% 이상의 고농도 인산을 190 °C 이상에서 사용하고 있다. 이런 조건하에서 내식성을 갖고 높은 활성을 나타내는 촉매로는 백금촉매가 가장 적합하지만 백금 사용량이 발전비용에 큰 영향을 미치기 때문에 소량의 백금촉매에서 고효성을 발휘시키기 위해서는 백금입자의 미립화와 균일 분산, 전지운전 중에서의 백금입자 응집에 따른 활성저하방지 등이 중요한 문제이다.

본 연구에서는 백금 촉매의 미립화 및 균일 분산화를 위하여 카본블랙의 전처리 조건, 카본블랙 및 염화백금산에 대한 용매의 영향, 계면활성제의 첨가 효과, 초음파분산기를 이용한 백금촉매의 분산성을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2. 1. 백금촉매의 담지 및 측정 장치

백금촉매의 담지는 증류수, 알코올류, 벤젠 등의 용매와 계면활성제(0.05% vs. solvent)에 각각 첨가하거나 혼합 첨가한 용액을 사용하였다. 위의 각 용액에 우선 카본블랙(Vulcan XC-72, Cabot Co., 비표면적 254m<sup>2</sup>/g)을 넣어 초음파분산기(Japan, Toyo Electrochemical Co., Model US-300T)로 2분간 잘 분산시킨 후 여기에 염화백금산( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ , Kojima Chemical Co.)의 농도를 변화시켜 첨가하고 다시 초음파분산기로 5분동안 분산시켰다.

이 혼합물을 70 °C 공기 중에서 24 시간 동안 건조시킨 후 수소분위기에서 450 °C, 1 시간동안 환원시켰다.

백금환원에 사용된 수소는 불순물로 함유된 미량의 수분과 산소를 제거시키기 위하여 silica gel 및 알칼리성 pyrogallol 수용액에 통과시켜 사용하였다.

담지 환원된 백금입자의 크기 및 형태 등 표면 mor-

phology 는 투과전자 현미경(Jeol, transmission electron microscope. 이하 TEM) 및 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, 이하 XRD)를 이용하였다.

### 2. 2. 카본블랙 표면의 작용기 도입 및 분석

카본블랙 표면에 작용기를 선택적으로 도입시키기 위하여 황산 용액(1:1, 25 °C)에서 1 시간 동안 산화 처리하는 방법, 공기 중에서 500 °C 1 시간 동안 산화 처리하는 방법 및 질산 용액(4.5mol/dm<sup>3</sup>, 100 °C)에서 도입된 작용기들의 분석[2, 3]은 다음과 같이 행하였다.

카르복실기(-COOH)의 정량은 카본블랙(Vulcan XC-72) 1g에 0.1N-NaHCO<sub>3</sub> 50cc를 가하여 4 시간 동안 반응후 상등액을 0.1N-HCl로 적정하여 감소된 NaHCO<sub>3</sub>의 양으로 측정하였다.

페놀기(-OH)의 정량은 먼저 0.1N-NaOH로 전체 산성기(-COOH, -OH)의 양을 정량한 후 여기에서 카르복실기의 양을 빼어 계산하였다.

퀴논기(>C=O)의 정량은 카본블랙 0.2g에 0.1N-NH<sub>2</sub>OH·HCl 25cc를 가하고 20 시간 반응 후 상등액에 철명반과 황산을 가하여 0.1N-KMnO<sub>4</sub>로 적정하고 반응에서 소비된 NH<sub>2</sub>OH·HCl의 양으로 정량하였다.

카본블랙의 표면적은 요오드 흡착량 측정(한국 공업규격 KS-6558)으로 계산하였다.

### 2. 3. 백금촉매의 입자 크기 측정

백금입자의 크기 측정은 TEM 사진을 이용하여 직접 구하거나 X-선 회절 분석기를 이용하여 구하였다.

X-선 회절분석기에 따른 백금(111)면의 회절피크를 line broadening하고 다음과 같은 Scherrer 식을 사용하여 (111)면의 반극대폭(half-maximum breadth)에 따른 평균 백금 입자의 크기 d(A°)를 구하였다.

$$d = K \lambda / \beta \cos \theta$$

$\lambda$  = X 선의 K  $\alpha$  파장(Cu, 1.542A°)

$\beta$  = 회절 peak의 반극대폭(radian)

$\theta$  = Bragg 각

형성인자로 불리는 K는 입자의 형성에 따라 다른 값을 쓰고 있으나 보통 0.92이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. 카본블랙의 산화처리에 따른 백금 촉매의 분산성 효과

산화 처리된 카본블랙에 대한 백금 촉매의 분산성을 고찰하였다. 우선 카본블랙 표면을 산화처리 함으로써 여러 작용기(phenolic, carboxyl, quinone group 등)를 도입하였으며 도입된 작용기들의 분석결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Analytical Result of Carbon Black (Vulcan XC-72)

Samples (method of treatment)	pH	carboxyl group (mg/g)	phenolic group (mg/g)	quinone group (mg/g)	Iodine adsorption number(mg/g)
No treatment	6.97	0.1	0.05	0.78	150
Method 1	4.59	0.1	0.28	0.81	154
Method 2	3.84	0.5	0.73	1.70	157
Method 3	3.53	1.7	0.30	0.91	159

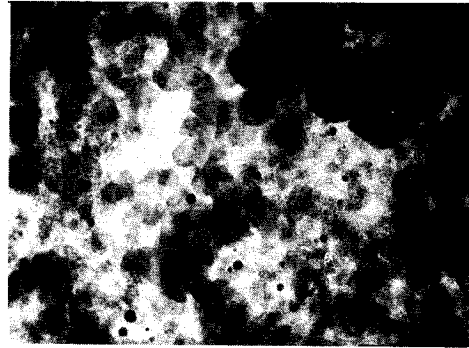
\* Method 1: in H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (1:1, at room temp.)

Method 2: in air(500 °C, 1 hour)

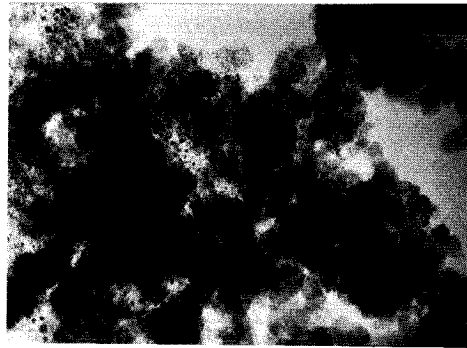
Method 3: in HNO<sub>3</sub> solution(4.5 mol/dm<sup>3</sup>, 100 °C, 3 hour)

질산용액에서 카본블랙을 산화시킨 경우 카르복실기가 많이 도입되었으며 공기 중에서 카본블랙을 산화시킨 경우 페놀기와 퀴논기가 많이 도입되었다. 작용기의 도입이 많을수록 카본블랙의 pH는 감소하였으며 전체표면적에는 큰 변화가 없었다. Fig. 1은 산화처리하지 않은 카본블랙과 공기 중에서 산화처리된 카본블랙에 백금촉매를 담지시켜 백금입자의 분산성을 비교한 TEM 사진이다. Fig. 1(a)에 나타난 바와 같이 산화처리하지 않은 카본블랙에 담지된 백금입자의 크기가 크고 아주 불균일하게 분산이 되었으나 Fig. 1(b)의 공기중에서 산화처리한 카본블랙에 담지된 백금입자는 비교적 균일하고 분산도 어느 정도 향상되었다.

Fig. 2는 카본블랙의 산화방법에 따른 백금 촉매의 입자 크기를 비교하기 위하여 X-선 회절기로 line broadening을 측정된 그림이다. 백금 입자의 지름을 계산한 결과, 산화처리 전의 경우 (a)에서는 150-200 Å 이었으나 질산용액에서 산화처리한 (b)의 경우



(a) Before treatment of carbon black



(b) After treatment of carbon black by air oxidation(500 °C, 1hr)

Fig. 1. TEM micrographs of platinum particles.

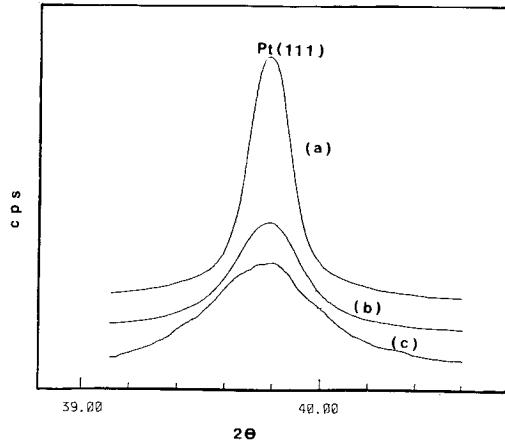


Fig. 2. X-ray diffraction pattern for line broadening with the condition of carbon black treatment.

(a) Before carbon black treatment

(b) Treated in HNO<sub>3</sub> solution(4.5mol/dm<sup>3</sup>, 100 °C, 3hr)

(c) Treated in air(500 °C, 1hr)

80~90A°, 공기 중에서 산화처리한 (c) 의 경우 70~80 A° 정도의 입자 크기를 나타내었다.

이와 같이 백금입자가 줄어드는 이유는 친유성의 성질을 갖고있는 카본블랙(Vulcan XC-72) 표면에 친수성을 갖게 하는 페놀기, 퀴논기 및 카르복실기들을 도입함으로써 이들 작용기들이 환원처리시 염화백금산이온의 anchorage center 역할을 하여 백금입자의 이동이나 성장을 억제시킴으로써[4~7] 백금촉매들이 카본블랙의 표면 site 에 분산될 확률이 높아졌기 때문이라 생각되었다.

3. 2. 용매에 따른 카본블랙의 젖음성

카본블랙에 젖음성(wettability) 이 낮은 용매를 사용하였을 경우, 카본블랙 표면위에 염화백금산 용액이 국부적으로 젖게되어 그 부분의 농도가 높아지게 되며 따라서 백금입자의 크기가 커질 가능성이 많아지게 된다. 이로 인한 백금촉매의 입자 성장이 백금촉매의 유효표면적을 상당히 감소시켜 전극으로서의 성능을 저하시킨다.

또한 카본블랙 표면 전체를 젖게한 후 일정한 시간이 지나서 어느정도 용매가 증발하는지도 알아야 한다. 왜냐하면 사용된 용매가 카본블랙 표면을 완전히 젖게 할 수 있어도 증발이 너무 빠르거나 늦으면 백금의 입자형성에 불균일성을 초래하거나 입자 크기의 성장을 가져오기 때문이다.

증발이 용이하지 않은 용매를 사용하여 환원시킬 경우, 염화 백금산이 남아 있는 용매를 매개체로 하여 먼저 환원된 백금 입자에 이동해와서 환원됨으로써 입자성장을 초래하게 된다.

그러므로 백금촉매 담지시 사용될 용매들은 염화 백금산에 대한 양성자성, 카본블랙의 젖음성에 대한 비양성자성의 성질을 모두 가진 용매를 선택하거나 또는 각각의 성질을 갖고 있는 용매를 적절히 혼합해서 사용하지 않으면 안된다.

이상과 같은 문제점들을 만족시키기 위하여 증류수 그리고 휘발성이 대체적으로 좋은 몇몇 용매에 대한 카본블랙의 젖음성과 염화백금산의 용해성을 비교 검토하였으며 이의 결과를 Table 2 에 나타내었다.

벤젠과 에탄올 혼합용액(1:1) 또는 벤젠과 이소프로필 알코올 혼합 용액을 용매로 사용했을 경우, 카본블랙의 젖음성과 염화백금산의 용해성을 향상시켰다.

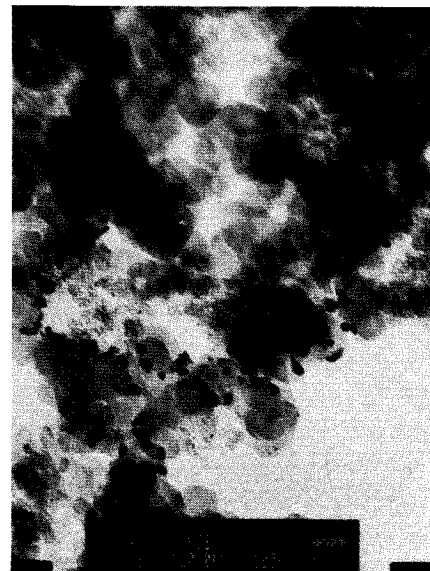
Table 2. Wettability of Carbon Black and Solubility of H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O in Solvents

Solvent	H <sub>2</sub> O	Methanol	Ethanol	Isopropyl alcohol	Benzene	Acetone
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> solubility	◎	◎	◎	◎	×	◎
Carbon black wettability	△	△	△	△	◎	○

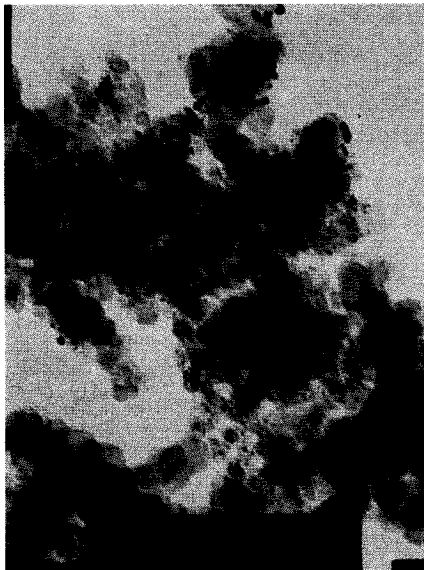
Solvent	H <sub>2</sub> O+ Isopropyl alcohol(1:1)	Ethanol+ benzene (1:1)	Isopropyl alc. + benzene (1:1)	surfactant
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> solubility	◎	○	○	◎
Carbon black wettability	△	◎	○	◎

◎ : excellent, ○ : good, △ : medium, × : worse

벤젠과 에탄올 혼합용액 및 벤젠과 이소프로필 알코올 혼합용액을 분산용매로 사용하여 공기 중에서 산화시킨 카본블랙 위에 담지된 백금 촉매입자의 TEM 사진을 Fig. 3 에 나타내었다.



(a) Isopropyl alcohol + Benzene(1 : 1)



(b) Ethanol + Benzene(1 : 1)

Fig. 3. TEM micrographs of platinum particles impregnated on carbon black using dispersion solvents( $\times 100K$ ).

증류수만을 용매로 하여 담지시킨 백금촉매들 보다 훨씬 작아졌으며 분산성도 향상되었다. 그러나 아직 부분적으로 불균일하게 분포된 백금입자들을 볼 수 있었다.

공기산화시킨 카본블랙에 백금촉매를 담지시킬 때 증류수를 용매로 한 경우보다 혼합용매에서 분산성이 향상되는 이유는 카본블랙의 젖음성 향상 때문에 염화백금산 이온( $PtCl_6^-$ )이 카본블랙의 표면에 더욱 잘 스며들고 또한 증류수보다 유기용매의 증발속도가 빨라 흡착 site에 흡착된 염화백금산 이온의 이동이 억제되었기 때문이라 생각되었다.

3. 3. 계면활성제의 영향

백금촉매의 분산성을 높이고자 용매의 영향을 보았으나 더 간편하게 카본블랙의 젖음성을 높일 수 있는 방법으로서 계면활성제의 효과를 검토하여 보았다.

계면활성제는 비이온성 계면활성제가 사용되었으며 몇몇 비이온성 계면활성제의 H.L.B(Hydrophile-Lipophile-Balance) 값 및 카본블랙의 젖음성을 Table 3에 나타내었다.

이들 계면활성제들은 모두 카본블랙의 젖음성을

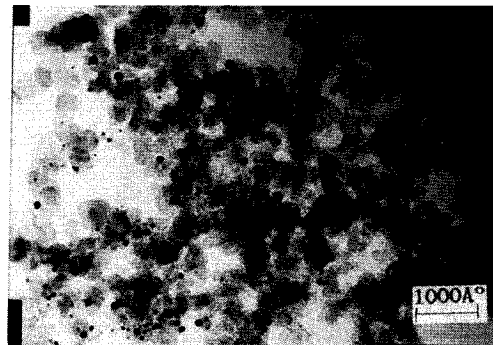
Table 3. Effects of Non-Ionic Surfactants on Wettability of Carbon Black

Commercial	Tween 80	Tween 40	Span 20	Triton X-100
H.L.B.	15.0	15.6	8.6	14.0
wettability	◎	○	○	○

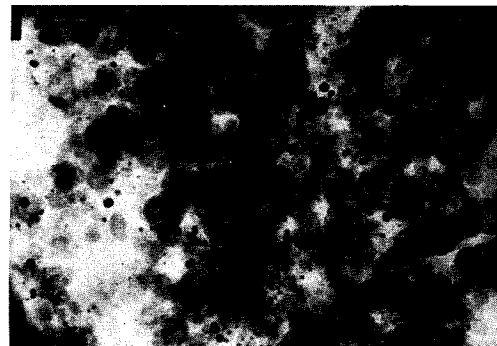
◎ : excellent, ○ : good

향상시켰으며 그 중에서 Tween 80이 가장 우수하였다. Fig. 4는 증류수를 용매로 하여 공기 중에서 산화처리한 카본블랙과 염화백금산의 혼합용액에 계면활성제 Tween 40, Span 20, Tween 80 및 Triton X-100 등을 용매량에 대하여 0.05%를 첨가하여 분산시킨 후 담지된 백금입자의 분포를 보여주는 TEM 사진이다.

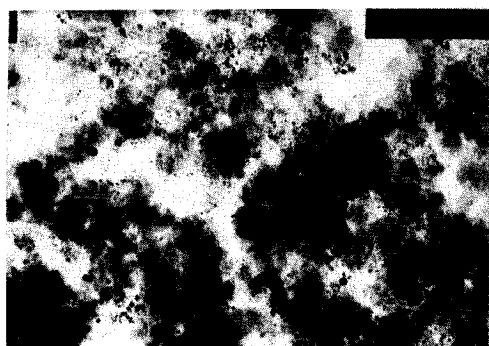
Tween 40과 Span 20의 경우 입자의 크기가 불균일하며 입자의 크기도 평균  $80\sim 90A^\circ$ 을 나타내었다. 그러나 Tween 80과 Triton X-100의 경우 입자의 크기는 평균  $50A^\circ$  정도를 나타냈으며 크기도 상당히 균일하였다.



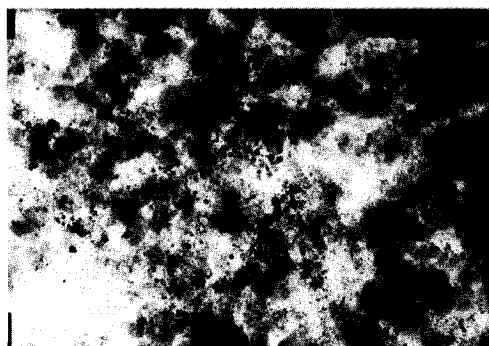
(a) Tween 40



(b) Span 20



(c) Triton X-100



(d) Tween 80

Fig. 4. TEM micrographs of platinum particles impregnated on carbon black as to the surfactant added( $\times 100K$ ).

### 3. 4. 담지방법에 따른 분산성 평가

지금까지의 실험에서는 담지시에 백금촉매의 입자 크기를 미립화시키고 분산성을 높이기 위하여 카본블랙 표면을 산화처리하여 카본블랙에 여러 작용기를 도입하는 방법, 증류수 이외의 분산용매 그리고 계면활성제를 이용한 방법 등에 대하여 고찰하여 보았다.

백금촉매의 분산성 개선에 이러한 방법을 고찰하는 것 이외에 매우 효율적인 방법이라 생각되는 것은 분산시킬 때 분산장치(초음파분산기)를 사용하는 것이다.

지금까지 언급되었던 담지방법들과 초음파분산기를 이용한 담지방법에 따른 백금촉매의 입자크기를 비교하여 Table 4 및 Fig. 5에 나타내었다.

Table 4 및 Fig. 5에서 보는바와 같이 초음파분산기만을 이용하여 강제적으로 염화백금산 용액을 카

Table 4. Average Platinum Particle Sizes According to the Various Impregnation Methods

No.	Methods for platinum impregnation on carbon black	Average particle size( $\text{A}^\circ$ )
1	Without any treatment	150~200
2	In aqueous solution after air oxidation	80~90
3	In solvent(ethanol+benzene) after air oxidation	50~70
4	In aqueous solution added surfactant (Tween 80) after air oxidation	50~60
5	By ultrasonic after air oxidation	50~60

본블랙에 침투시켜 담지한 백금입자의 평균지름(Table 4의 5번)이 지금까지 개선해 온 방법으로 분산시킨 백금입자의 평균지름(Table 4의 3및 4번)과 거의 비슷한 효과를 나타내고 있었다.

이와 같이 혼합용매, 계면활성제, 초음파분산기 등을 이용함으로써 염화백금산 이온이 anchorage center 역할을 하는 작용기에까지 잘 스며들어가고 또한 이들 작용기들의 anchorage center 역할이 잘 활용되어 수소환원 될 때의 백금입자의 이동이나 성장을 좀 더 억제시켜서 백금촉매의 분산성이 높아졌다고 생각되었다.

분산을 극대화 시키기 위하여 Table 4의 담지방법을 토대로 에탄올과 벤젠 혼합용매에 공기산화시킨 카본블랙을 넣어 초음파분산기로 분산시킨 후 여기에 염화백금산을 첨가하고 다시 초음파분산기로 분산시켜 백금촉매를 담지한 결과, Fig. 6의 TEM 사진에서 보는 바와 같이 서로의 담지방법에 대한 상승효과로 백금촉매의 입자가 최대로 미립화되고 고분산화 되었으며 입자의 크기도 아주 균일하여  $30\text{A}^\circ$  정도로 관찰되었다.

Fig. 7은 위의 담지방법(Fig. 6)에 따른 백금촉매의 입자크기를 측정하기 위하여 X-선 회절기로 line broadening 한 그림이다.

백금(111)면 피이크의 반극대폭을 계산한 후 Scherrer의 식을 이용하여 백금입자의 크기를 구한 결과  $40\text{A}^\circ$  이하로 계산되었다. 또한 line broadening을 하지 않은 X-선 회절의 피이크를 보면 백금입자가 아주 미립화되었기 때문에 백금(111)면의 피이크가 마치 무정형의 피이크같이 나타났다.

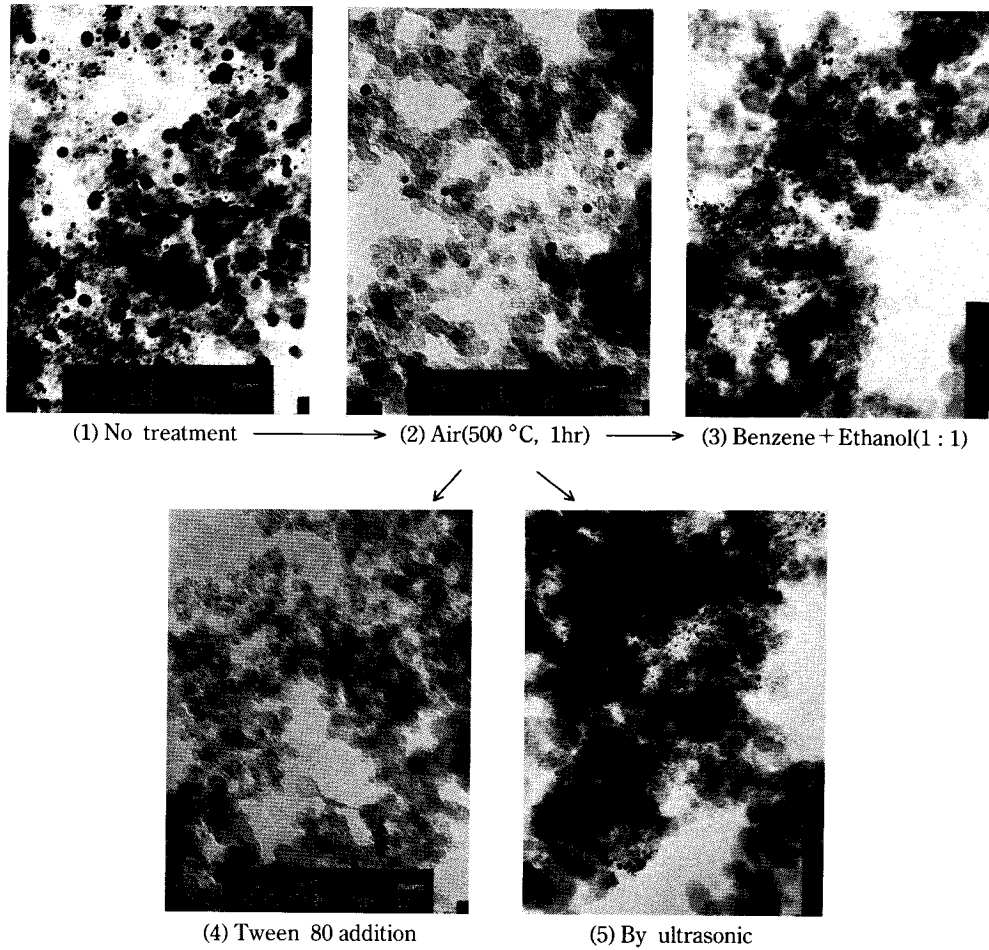


Fig. 5. TEM micrographs of platinum particles with the change of impregnation method( $\times 100K$ ).

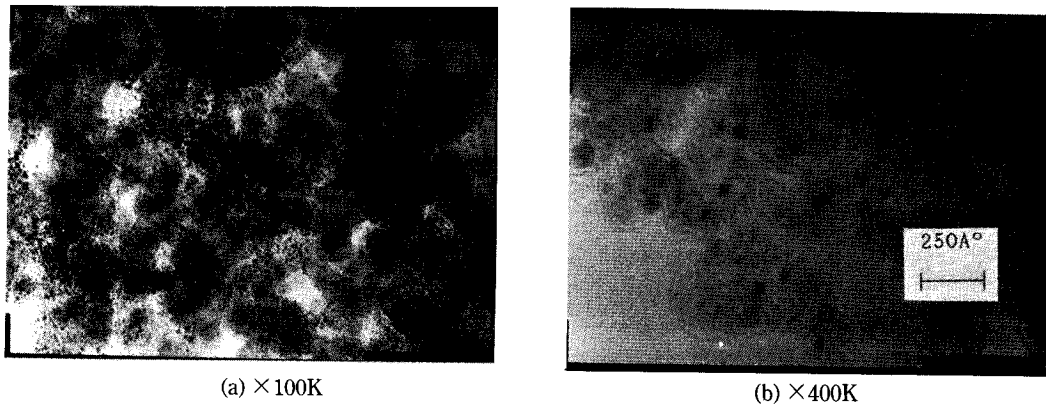


Fig. 6. TEM micrographs of platinum particles impregnated on carbon black using benzene + ethanol (1 : 1) dispersion solvent.

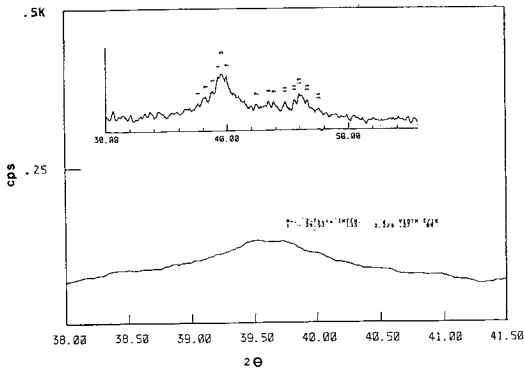


Fig. 7. X-ray diffraction pattern for line broadening of platinum particles impregnated on carbon black by improving impregnation method.

일반적으로 X-선 회절기에 따라 조금은 차이가 있으나 지름  $30\text{\AA}$  이하의 입자는 X-선 회절기로 측정하기 어려워 입자 크기의 평균값은 대체적으로 실제 입자의 크기보다 큰값을 나타내게 된다. 그러므로 TEM 사진과 종합 비교한 결과 백금 입자의 지름은  $30\text{\AA}$  이하로 판단되었다.

#### 4. 결 론

백금촉매의 분산성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 카본블랙을 산화 처리하여 카본블랙 표면에 친수성기의 작용기들을 형성시킴으로써 이들 작용기들

- 이 백금이온의 anchorage center 역할을 하여 이에 흡착된 염화백금산 이온을 환원시킬 때 백금입자의 이동이나 성장을 억제시킬 수 있었다.
2. 혼합용매, 계면활성제, 초음파분산기 등을 이용한 경우 염화백금산 이온이 anchorage center 역할을 하는 작용기들에까지 잘 스며들어가게 함으로써 백금촉매의 분산성이 향상됨을 알 수 있었다.
3. 분산용매(에탄올과 벤젠 혼합용액)와 초음파분산기를 사용하여 공기산화시킨 카본블랙에 백금촉매를 담지시킨 결과, 백금촉매의 분산이 매우 좋았으며 입자의 크기를  $30\text{\AA}$  이하로 미립화시킬 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. W. R. Grove, Phil. Mag., **14**, 127(1839) : **21**, 417 (1842).
2. T. Murata and H. Imagawa, Denki Kagaku, **41**, 708 (1973).
3. T. Murata and H. Imagawa, *ibid.*, **44**, 778(1976).
4. C. H. Bartholomew and M. Boudart, J. Cat., **25**, 173(1972).
5. P. Ehrburger and P. L. Walker, *ibid.*, **55**, 63(1975).
6. F. Rodriguez-Reinoso and J. D. Lopez-Gonzalez, *ibid.*, **99**, 171(1986).
7. C. Prado-Burguete, A. Linares-Solano, F. Rodriguez-Reinoso and C. Salinas-Martinez de Lecea, *ibid.*, **115**, 98(1989).