

PAFC 전극용 카본블랙상 백금촉매 담지에 관한 연구

김 영 우 · 이 주 성

한양대학교 공과대학 공업화학과
(1993년 3월 10일 접수, 1993년 6월 8일 채택)

Study on the Pt/C Catalyst Preparation for PAFC's Electrode

Yeong-Woo Kim and Ju-Seong Lee

Dept. of Ind. Chem., College of Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea
(Received March 10, 1993, Accepted June 8, 1993)

요 약 : 인산형 연료전지용 전극촉매로 많이 사용되고 있는 고가의 백금촉매의 이용가치를 높이기 위하여 촉매 담지 시 백금촉매의 미립화가 매우 중요하다. 따라서 카본블랙상에 고분산화된 촉매의 제조를 위하여, 고전적 함침법, pressing & soaking법, 무전해 도금법 및 콜로이드법의 여러 가지 촉매담지방법에 관하여 연구하였다. 그리고 각 촉매담지방법에 대하여 카본블랙상 백금촉매의 담지수율 및 백금촉매 입자크기를 비교하였다. 담지수율은 DCP로 확인하였으며 입자의 크기는 XRD 및 TEM으로 관찰하였다. 결과 콜로이드방법이 백금촉매를 30Å 이하로 미립화할 수 있는 가장 우수한 촉매담지방법이었으며 카본 담체에 대한 백금촉매의 담지수율은 99% 이상이었다.

Abstract: To raise the utilization of precious platinum currently used as catalyst for PAFC's electrode, it is very important to make fine particles of platinum. This study, for preparing highly dispersed platinum catalyst on carbon black, treated various loading methods such as traditional impregnation, pressing & soaking, electroless plating and colloid method. And then loading yield of platinum catalyst on carbon black and the particle size were investigated by DCP and XRD and/or TEM respectively. The colloid method by which platinum particle size could be reduced as small as below 30 Å showed the best result among them, and the loading yield of platinum catalyst on carbon black was above 99%.

1. 서 론

인산형 연료전지(PAFC)용 촉매 제조에 있어서 가장 중요한 것은 촉매의 비표면적을 향상시켜 전지성능을 높이는 것이다. 전극에 사용되는 백금촉매는 보통 비표면적이 넓은 카본블랙에 담지하여서 사용하며 백금촉매의 담지량은 보통 anode(수소극)은 0.25mg/cm²이며 cathode(산소극)은 0.5mg/cm²으로 사용하고 있다. 백금촉매의 함량을 증가시킴으로써 전극성능을 향상시킬 수 있으나 1mg/cm² 이상 담지할 경우 촉매

의 효율(mass activity)이 낮아[1] 고가의 귀금속인 백금으로서 매우 비경제적이라 아니할 수 없다. 따라서 촉매의 이용률을 증가시키기 위해서는 가능한 촉매의 비표면적을 증가시켜야 한다. 촉매 제조방법에는 고전적인 함침법, 이온교환법, sputtering법 그리고 콜로이드방법 등이 사용되어 왔다. 그 중에서 함침법은 제작방법이 비교적 간단하여 가장 많이 사용되어왔다. 그러나 입자가 크고 불균일하여 새로운 담지기술이 필요하였다. 현재 보다 미립화할 수 있고 균일 분산 담지할 수 있는 담지방법으로 콜로이드

방법이 주로 이용되고 있다. Jalan[2]이 개발해낸 콜로이드방법에 의하면 카본에 담지된 백금의 평균입자 크기가 5~20Å 정도로 제조할 수 있다고 하였으며 그후 콜로이드 담지방법에 대해 많은 연구자들[3-4]이 연구 검토하여 왔다. 또한 콜로이드방법에 의한 백금입자의 인산 전해질 중 전기화학적 산소환원 반응에 대해서도 많은 연구자들[5-11]이 연구 검토하였다. 하지만 담지기술의 대부분이 특허로 되어있어 자체 촉매담지 기술의 확립이 시급히 요구되고 있다.

본 연구에서는 카본블랙 담체에 보다 균일하고 미립화된 백금촉매를 제조하기 위하여 기 발표한 연구에 이어[12-15] 담지방법을 고전적 함침법에서 시작하여 함침법을 응용한 pressing & soaking법 그리고 electroless plating(무전해 도금)법으로 개선하였으며 또한 콜로이드 방법에 의한 담지기술을 확립하고자 하였다. 따라서 이와 같이 여러 가지 방법으로 달리 제조한 각 촉매의 담지수율 및 촉매입자의 크기를 비교, 고찰함으로써 보다 전극성능을 높일 수 있는 PAFC용 백금촉매 제작방법을 확립하였다.

2. 실험방법

2.1. 재료 및 시약

촉매 담체는 미국 Cabot사제 Vulcan XC-72(비표면적 254m²/g) 카본블랙을 사용하였다. 900~950°C로 5시간 질소 열처리하여 불순물을 제거하였다. 백금촉매의 precursor는 염화백금산(H₂PtCl₆·6H₂O, Kojima Chemical Co.)을 사용하였으며 콜로이드방법으로써 카본블랙 담체에 백금촉매를 담지할 경우 사용된 환원제는 sodium dithionite(Na₂S₂O₄, Shinyo Pure Chemicals Co.)이었다. 전극제작시 전극의 binder로서는 PTFE 현탁액(Du Pont 30-J)을 사용하였고 전극의 지지체로서는 carbon paper(Toray, TGP-H-060)를 사용하였다. 그외의 시약은 모두 특급시약을 사용하였다.

2.2. 실험장치

카본블랙의 분산에는 초음파 분산기(ultrasonic homogenizer : model us-300T)를 이용하였다. 촉매의 입자크기 분석을 위하여 XRD(X-ray diffractometer, Rigaku Co.) 및 TEM(transmission electron microscope)장치를 이용하였으며 백금촉매의 담지수율을 확인하기 위하여 DCP(DC argon plasma)장치를

이용하였다.

제조한 tetraammineplatinum(II)-chloride([Pt(NH₃)₄Cl₂)의 분석은 적외선 분광 분석기(FT-IR : Nicolet model 5-DX)를 사용하였다.

3. 실험 결과

3.1. 함침법에 의한 백금촉매 담지

촉매 담지방법 중 가장 간편한 방법중의 하나인 함침법을 이용하여 촉매를 담지하였다. 담지방법은 다음과 같다. 백금함량이 0.1g되도록 염화백금산 또는 tetraammineplatinum(II)-chloride을 증류수 300cc에 용해시킨 후 앞서 서술한대로 처리된 카본블랙 0.9g을 넣어 초음파로 분산시켰다. 이때 카본블랙의 분산을 증대시키기 위하여 계면활성제 Triton X-100을 5mg/l을 첨가하였다. 분산된 용액의 pH는 염화백금산을 사용하여 함침시킬 경우 pH가 1이 되도록 염산으로 조절하였으며 tetraammineplatinum(II)-chloride를 사용할 경우는 pH가 높을수록 담지가 보다 잘되리라 생각하나 pH 10 이상에서는 과량의 암모니아수가 사용되는 문제가 있었어 pH 10에서 사용하였다. 분산된 용액은 80°C 오븐에 넣어 24시간 동안 건조한 후 300°C, 수소분위기에서 1시간 동안 환원 및 소결하여 백금촉매를 제조하였다.

한편, 수용액상에서 염화 백금산은 PtCl₆²⁻로 해리하여 음전하를 띠는 이온이 되므로 표면에 음전하를 띠는 관능기(-COOH, >C=O, -OH)를 갖고 있는 카본블랙 표면에 접근할 때는 서로 반발력이 작용하여 담지수율과 촉매의 균일분산이 떨어질 것이라 예상되었다. 그러므로 tetraammineplatinum(II)-chloride와 같이 수용액상에서 해리하여 Pt(NH₃)₄²⁺와 같은 양전하를 띠는 화합물을 이용하면 수용액상에서 음이온의 전하를 띠는 카본블랙 표면과 정전기적 인력으로 인해 보다 쉽게 담지되고 촉매의 입경도 줄일 수 있을 것이라 예상하였다. 따라서 백금촉매의 precursor로서 염화백금산(H₂PtCl₆) 이외에 tetraammineplatinum(II)-chloride를 사용하였으며 후자는 직접 제조하여 사용하였다. Tetraammineplatinum(II)-chloride의 제조 공정[16]은 다음과 같다. 우선 염화 백금산 수용액에 hydrazinium(2+) dichloride(N₂H₄·2HCl)을 소량씩 가하여 환원시키면 H₂(PtCl₄)가 생성된다. 이때 용액의 색은 적색이었다. 다음 이 용액을 염산으로 pH 0~1로 맞추는 묽은 산성 용액에

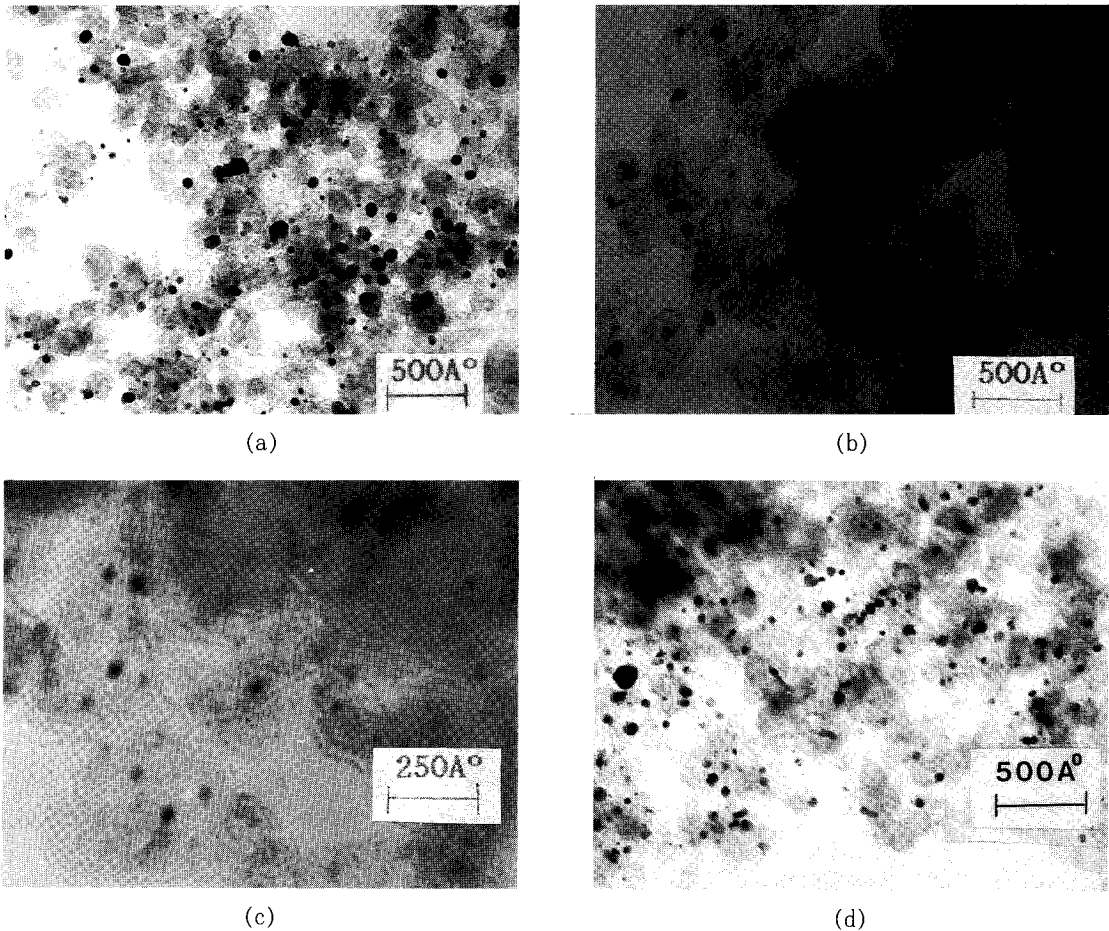


Fig. 1. TEM photographs of Pt/C catalyst prepared by

- (a) traditional impregnation, (b) impregnation with $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, (c) pressing & soaking, (d) electroless plating method.

부은 후 진한 암모니아수를 과량 첨가하여 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 의 수용액을 만든다. 암모니아 냄새가 나지 않을 때까지 계속 가열한 후 당량의 $\text{H}_2(\text{PtCl}_4)$ 수용액을 첨가하여 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ (magnus green salt)를 침전시킨다. 침전물을 다시 진한 암모니아수에 넣어 끓인 후 암모니아 냄새가 나지 않을 때까지 농축한다. 여액을 산성으로 하여(염산으로) 에탄올과 아세톤을 1:1V%로 혼합한 용액을 첨가하면 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 의 목적물이 생성된다. 이와 같은 방법으로 제조된 tetraammineplatinum(II)-chloride의 IR 분석 결과 512cm^{-1} [17]에서 tetraammineplatinum(II)-chloride의 특성 peak를 잘 확인할 수 있었다. 담지방법 및 소결방법은 염화 백금산을 사용하였을 경우와 같았다.

Fig. 1(a)은 염화백금산을 이용하여 함침법으로 제조한 촉매의 TEM사진을 나타내었으며 Fig. 2(a)는 line broadening한 XRD 그림이다. 이때의 백금입자의 크기는 $100\sim 200\text{\AA}$ 정도로 상당히 크고 불균일하였다. 그러나 tetraammineplatinum(II)-chloride를 사용하여 제조한 촉매의 크기는 Fig. 1(b), 2(b)에 나타난 바와 같이 염화백금산을 사용하여 제조한 백금 촉매보다 더 미립화되었음을 알 수 있었으며 특히 입자의 크기가 매우 균일함을 알 수 있었다. 이때의 촉매크기는 약 $50\sim 70\text{\AA}$ 정도였다. 따라서 음전하를 띠고 있는 카본 표면에 양전하를 띠는 백금화합물을 사용함으로써 보다 균일하고 미립화된 백금촉매를 제조할 수 있었다.

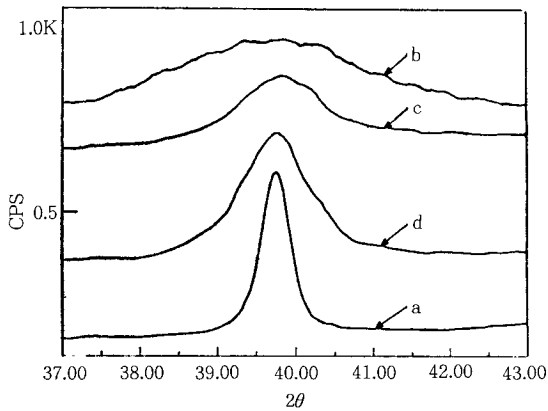


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of Pt/C prepared by

- a : traditional impregnation,
- b : impregnation with $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$,
- c : pressing & soaking method,
- d : electroless plating.

이러한 결과로부터 알 수 있었던 것은 tetraammineplatinum(II)-chloride를 이용하여 함침법으로 촉매를 담지할 경우 수용액상 카본 표면에 존재해 있는 관능기가 촉매담지의 활성자리로서 이용되었음을 짐작케 하였다. 카본블랙의 표면에는 많은 양의 친수성 관능기를 갖고 있음은 잘 알려져 있는 사실이다. 따라서 카본 표면을 여러 가지 방법으로 산화처리하여[18] 친수성을 더욱 많이 도입하여 촉매를 담지하였을 경우 촉매의 미립화 및 분산을 더욱 증가시킬 수 있다고 생각하였으나 50Å 이하의 균일분산된 촉매를 제조하기는 어려웠다. 이러한 원인은 카본블랙 표면의 관능기가 촉매의 담지 활성자리로서 역할을 하는 반면에 소결과정중에 이러한 친수성의 관능기가 분해되면서 촉매의 응집의 원인이 될 수도 있기 때문이라 생각 하였다[19].

3.2. Pressing & soaking법에 의한 촉매 담지

카본 표면은 여러 가지 관능기의 존재로 인해 친수성을 띠고 있으며 또한 카본 자체의 성질인 소수성을 띠고 있다. 이러한 카본 표면을 골고루 젖게 할 수 있는 용매를 사용할 경우 카본의 분산성을 더욱 향상시킬 수 있다고 보았다. 이러한 용매로는 아세톤이나 이소프로필 알코올, 벤젠 및 비이온 계면활성제를 첨가한 수용액, 그리고 이들의 수용액 혼합물 등을 들

수 있다. 백금염을 이러한 용매에 용해시켜 촉매를 보다 균일하게 담지하고자 pressing & soaking법을 이용하였다. 이 방법은 소정의 카본표면을 완전히 젖게할 수 있는 최소량의 용매로 염화백금산을 녹인 후, 카본블랙과 혼합하여 고압 pressure를 이용하여 강제 침투시켜 백금촉매를 담지하는 방법으로 앞서 서술한 함침법을 개선한 방법이다. 본 연구에서는 아세톤과 물을 2 : 1(v%)로 혼합한 용매를 사용하였으며, 사용 압력을 50kg/cm² 정도로 하여 5분간 압력을 가한 후 습기가 없는 grove box에서 건조, 분쇄하여 분말을 얻었다. 다음 공기중 오븐에서 80℃로 30분간 건조를 한 후, 300℃에서 1시간 가량 수소환원 및 소결하였다. Fig. 1(c)와 Fig. 2(c)에 이러한 pressing & soaking법으로 제조된 백금촉매의 TEM 사진과 line broadening한 XRD pattern을 각각 나타내었다. XRD 분석결과 이때의 백금입자는 30~80Å 정도로 나타났으며 TEM사진의 결과와도 잘 일치함을 알 수 있었다. 따라서 앞서 다량의 수용액을 이용하여 함침시킨 백금촉매보다 더욱 미립화된 촉매를 얻을 수 있었으며 분산면에서도 우수함을 보였다. 또한 제조공정이 매우 간단하다는 장점을 갖고 있었다.

3.3. 무전해 도금에 의한 촉매제조

일반적으로 무전해 도금은 피도금체의 전기적 성질에 관계없이 금속피막을 입힐 수 있는 특징이 있으며 도금표면이 전기적 도금표면보다 치밀하고 매우 균일한 장점을 갖고 있다. 또한 결정의 성장이 곧바로 3차원적으로 진행하지 않고 2차원적인 평면 성장을 이루면서 도금이 진행되므로 매우 얇은 도금 피막을 얻을 수 있다고 알려져 있다[20]. 앞서 서술한 함침법이나 pressing & soaking법으로 제조된 백금촉매는 입자형태가 구형으로 되어있다고 본다면[21] 무전해 도금에 의한 촉매의 형태는 평판(plate)형에 가까운 구조로 이루어져 있을 것이라고 보았다. 따라서 본 연구는 이러한 무전해의 도금 특성을 이용하여 매우 얇고 넓은 면적을 갖는, 즉 촉매의 비표면적이 우수한 백금촉매를 제조하고자 하였다.

Table 1은 무전해 도금방법을 이용해 카본블랙상 백금촉매를 담지하기 위한 욕(bath)조성을 나타내었다. 여기서 차아 인산나트륨($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)은 염화백금산을 환원시키기 위한 환원제였으며, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 pH 안정제로, citrate와, EDTA, malate는 착화제로 사용되었다. 이때 욕의 pH는 5~7이었으며 반응

Table 1. Bath Temperature for Pt Electroless Plating on Carbon Black

Chemicals		Concentration(M)
reducing agent	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.1~0.3
pH stabilizer	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.2~0.5
Complexing agent	Citrate	0.5~0.7
	EDTA	
	Malate	
Metal salt	H_2PtCl_6	0.002~0.02

Bath temp. : 50~90°C

Bath pH : 5~7(adjusted by NaOH)

온도는 50~90°C였다. 약 24시간 정도 반응을 진행한 후 촉매를 여과하고 50~70°C의 증류수로 3~4번 세척하여 건조하였다. 촉매의 담지율을 확인하기 위해서 반응이 끝난 여액을 DCP로 분석하였으며 제조된 촉매의 입자크기는 TEM과 XRD로 확인하였다. 분석결과 citrate를 착화제로 사용하였을 경우 담지율은 99% 이상임을 확인하였으며, 입자의 크기는 Fig. 1(d)에 나타난 바와 같이 TEM으로 확인한 결과 80~150Å 정도의 큰 입경을 가진 촉매가 분포되어 있음을 알 수 있었다. 그러나 XRD분석에 의한 백금입자 크기는 TEM분석과는 다른 결과를 나타내었다. 앞서 함침법이나 pressing & soaking법으로 백금촉매를 제조하였을 경우 백금촉매의 입자크기는 TEM결과와 XRD결과가 거의 일치하였으나 무전해 도금법으로 제조한 경우는 XRD로 분석한 백금입자의 크기가 TEM결과 보다 작은 값을 나타내었다. TEM분석에서 150Å 정도의 입자 크기를 보였던 촉매가 XRD 결과에서는 최고 100~120Å 정도의 값을 나타내어 (Fig. 2(d)) 촉매의 형태가 앞서 다른 방법으로 제조한 촉매형태와는 다르다고 생각되었다. XRD분석과 TEM분석에서 같은 결과의 입자 크기를 나타낸 촉매는 구형에 가까운 형태로 담지되었다고 생각되며 무전해 도금법과 같이 TEM분석보다 XRD분석에 의한 촉매 입자크기가 더 작은 값을 보이는 것은 구형이 아닌 평면형의 타원형 구조의 촉매라고 생각되었으나 이에 대해 자세한 확인은 할 수 없었다. 입자 크기는 비교적 앞서 방법으로 제조한 촉매들 보다 큰 입자임을 확인할 수 있었다. 착화제를 EDTA와 malate로 사용하여 백금을 카본블랙에 담지하였을 경우 입자의 크기 분포는 citrate를 착화제로 사용했을 경우와 비

슷한 결과를 보였으나 담지율이 80~90% 정도로 매우 떨어졌다. 따라서 무전해 도금에 의한 백금촉매의 담지가 앞서의 방법들(함침법, pressing & soaking법)보다 비교적 간편하고 반응시간이 짧은 장점을 갖고 있어, 이 방법을 더욱 개선한다면 PAFC용 촉매 제조에 있어서 우수한 담지방법이 될 것이라고 생각되나 보다 얇고(30Å 이하) 넓은 면적을 갖는 백금촉매의 제조는 어려웠음을 알았다.

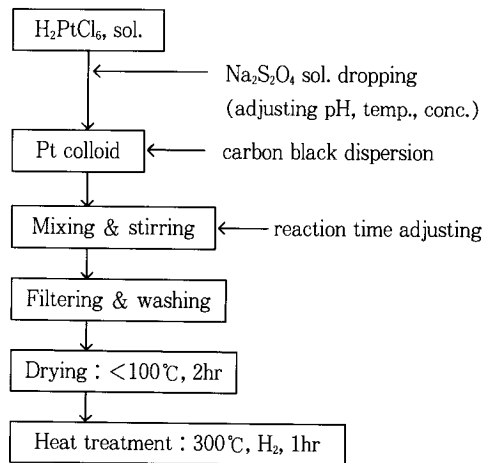
3. 4. 콜로이드방법에 의한 백금촉매 담지

환원제로 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 를 사용하여 백금을 콜로이드화시킬 때, 환원된 백금입자는 환원제로부터 생성된 자유 sulfur와 쉽게 결합하여 Pt-S형태의 Sulfur sol이 생성되며 카본블랙에 쉽게 흡착되어 매우 미립화된 백금촉매를 용이하게 얻을 수 있었다[1]. 촉매담지 공정을 Fig. 3에 나타내었다.

콜로이드 방법에 의한 촉매제조 과정에서 가장 중요한 요소는 촉매의 담지수율이다. 따라서 백금담지수율에 매우 큰 영향을 미칠 것이라고 보이는 요인들, 즉 용액의 pH, 반응온도, 환원제의 농도, 반응시간 등의 조건을 검토하여 촉매 담지수율을 고찰하여 보았다.

3. 4. 1. 환원제 농도의 영향

용액의 pH를 3으로 하고, 반응온도를 60°C, 반응시간을 8시간하여 환원제농도를 염화백금산에 대하여 몰농도비 1에서 9까지 변화시켜 카본블랙에 담지된

**Fig. 3.** Manufacturing process of Pt/C catalyst by colloidal method.

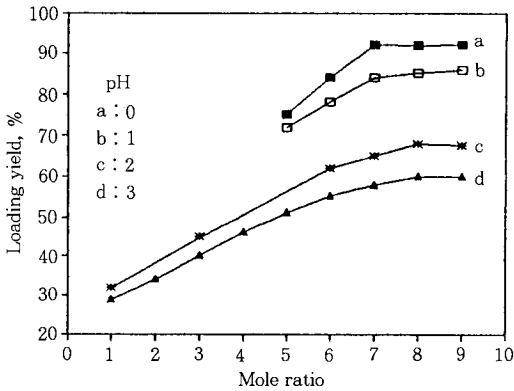


Fig. 4. Pt catalyst loading yield depending on mole ratio of reducing agent to H_2PtCl_6 with different solution pH. Reducing agent : $Na_2S_2O_4$, Reaction temp. : $60^\circ C$, Reaction time : 8 hours

촉매의 수율을 검토한 결과를 Fig. 4의 (d)에 나타내었다.

몰농도비가 8~9 정도가 가장 높은 담지수율을 보였으며 이때의 담지수율은 60% 정도이었다. 몰농도비 9 이상 첨가하였을 때는 백금 콜로이드의 응집이 일어남을 볼 수 있었으며 이는 과량으로 생성된 sulfur의 영향으로 일어난 현상이라 생각된다. 이러한 현상은 높은 반응온도에서도 일어남을 볼 수 있었다.

3. 4. 2. pH에 따른 백금담지 수율

Pt-S sol의 생성 반응은 pH에 크게 영향을 받았다. 낮은 pH범위의 산성용액에서 반응이 일어났으며 pH 5 이상에서는 반응이 거의 일어나지 않았다. pH를 염산으로 3, 2, 1, 0으로 변화시키면서 환원제 농도를 염화백금산에 대해 몰농도 8 : 1의 비율로 하여 약 30분간에 걸쳐 적하시켰다. 미리 극도로 분산시킨 카본블랙과 혼합하여 8시간 교반한 후 그 여액을 분석하여 촉매 담지수율을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. pH 0일 때가 가장 좋은 수율을 보였으며 이때 담지수율은 92% 정도였다. pH가 0 이하로 되었을 경우에는 백금 콜로이드의 응집이 일어남을 볼 수 있었으며 따라서 pH가 0일 때가 가장 좋은 조건임을 확인하였다.

3. 4. 3. 촉매 담지시의 반응온도의 영향

염화백금산 용액의 pH를 염산으로 0이 되게 유지

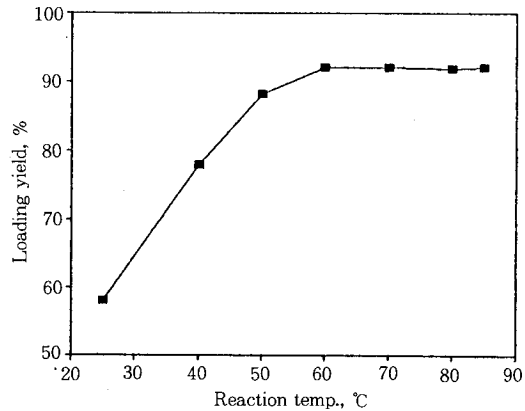


Fig. 5. Pt catalyst loading yield depending on reaction temperature. $Na_2S_2O_4 : H_2PtCl_6 = 8 : 1$, pH=0, Reaction time : 8 hours

시키면서 환원제농도를 염화백금산에 대해 몰농도비 8로하여 반응온도에 따른 촉매담지 수율을 고찰한 결과 $60^\circ C$ 이상에서 92% 정도의 높은 수율을 보였으나 $90^\circ C$ 이상의 온도에서는 콜로이드의 응집이 일어남을 볼 수 있었다. 또한 낮은 온도에서는 백금 담지수율이 낮았다. 따라서 백금담지의 최적 반응온도는 $60\sim 65^\circ C$ 인 것으로 보였다. Fig. 5에 반응온도와 촉매 담지량과의 관계를 나타내었다.

3. 4. 4. 반응시간에 따른 촉매 수율변화

반응시간에 따른 카본블랙 표면에 담지되는 백금량

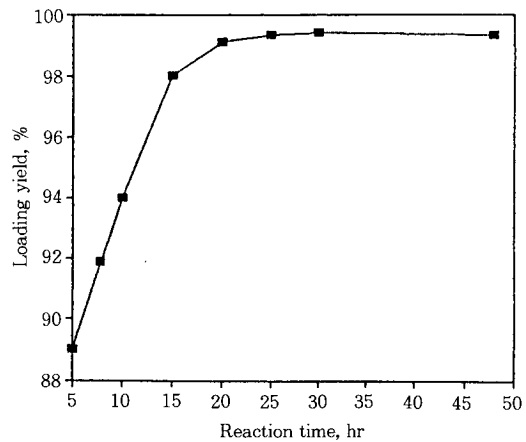


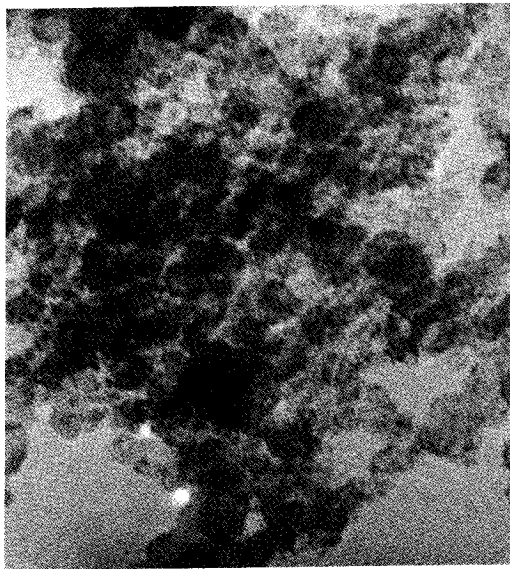
Fig. 6. Pt catalyst loading yield depending on reaction time. $Na_2S_2O_4 : H_2PtCl_6 = 8 : 1$, pH=0, Reaction temp. = $60^\circ C$

Table 2. Characteristics of Pt/C Catalysts Depending on Manufacturing Methods

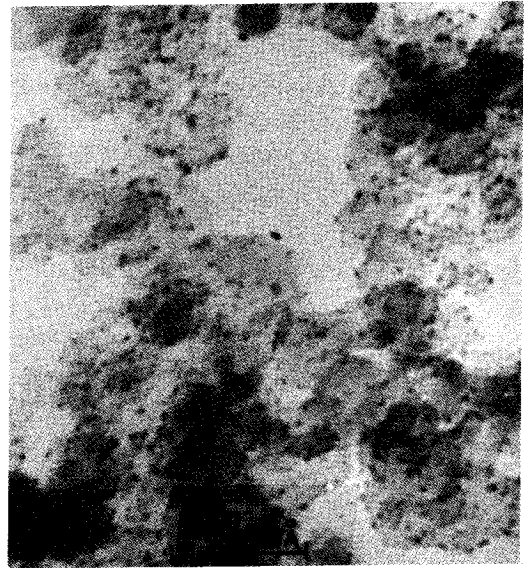
methods characteristics	*Impregnation		Soaking	Plating	Colloid
	A	B			
Homogeneity	Worst	Bad	Good	Bad	Excellent
Particle size(Å)	100~200	50~70	30~80	80~150	<30
Loading yield(%)	~100	~100	90~100	80~99	98~99
Processing	Simple	Complicate	Simple	Complicate	Normal

* Impregnation A : impregnating with H_2PtCl_6 .

Impregnation B : impregnating with $Pt(NH_3)_4Cl_2$.



(a)



(b)

Fig. 7. TEM photographs of Pt/C catalyst prepared by colloidal method. (a) before heat treatment, (b) after heat treatment at 300°C in H_2

을 검토한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 흡착 반응시간을 길게함에 따라 담지수율은 상승하였으며 앞서의 실험에서 8시간 동안 반응하여 92%를 나타내던 수율이 반응시간이 길어질수록 담지수율은 높아졌으며 20시간이 지난 뒤의 백금 흡착량은 99% 이상됨을 알 수 있었다.

이상과 같이 콜로이드방법에 의한 백금촉매 담지조건을 고찰한 결과 최적의 담지조건을 얻을 수 있었다. 이러한 조건에서 제조된 백금촉매를 300°C의 수소분위기에서 1시간 동안 처리한 후 촉매의 크기를 측정 한 결과 Fig. 7에 보이는 바와 같이 TEM으로는 거의 측정하기 어려울 정도로 미립화되어 있음을 알 수 있었으며 XRD로 측정 한 결과 30Å 이하의 촉매가 담

지되어 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 콜로이드 방법이 입자의 미립화, 분산화 면에서 앞서 사용한 여러 백금촉매 담지방법보다 우수한 담지방법임을 알 수 있었다. 그러나 콜로이드방법은 담지과정중 촉매독으로 알려진 황이 혼입될 가능성이 크므로 PAFC작동에서 백금촉매의 활성을 저하시켜 전지성능에 큰 영향을 주게 되므로 이에 대한 연구가 더 필요함을 알았다. 아울러 본 연구에서 백금입자의 응집현상을 억제하면서 촉매독인 황을 미량으로 줄이는 방법도 발견하였으나 이에 대해서는 다음에 보고토록 하겠다.

본 연구에서 카본블랙 담체에 보다 균일하고 미립화된 백금촉매를 제조하기 위하여 담지방법을 고전적 함침법, pressing & soaking법, electroless plating법

및 콜로이드방법으로 하여 각각에 대해 담지수율 및 촉매입자의 크기를 비교 고찰한 결과를 Table 2에 종합하여 나타내었다.

4. 결 론

인산형 연료전지의 전극용 촉매로 주로 사용되는 백금의 이용률을 높이고자 카본 담체에 담지하는 방법을 여러 가지 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고전적인 함침법을 사용하여 백금촉매를 카본블랙상에 담지하였을 경우 담지수율 100%, 담지과정이 간단하다는 장점을 갖고 있으나 촉매의 입자크기가 비교적 큼을 보였다. 그러나 수용액 중 해리되었을 때 양전하를 띠는 백금 precursor(tetraammine-platinum(II)-chloride)를 사용함으로써 카본블랙과의 정전하 효과에 의해 백금의 미립화가 보다 향상되었으며 이때 백금촉매의 크기는 50~70Å 정도였다.

2. 개선된 함침법으로서 pressing & soaking법을 사용하였을 때 제조과정이 매우 간단하였으며 고전적인 함침법에 의해 제조된 촉매보다 더욱 미립화된 촉매를 얻을 수 있었으며 분산면에서도 우수하였다. 이때 촉매의 입자크기는 30~80Å 정도였다.

3. 촉매의 입자형태를 평면구조로 담지하여 촉매 표면적을 증가시키고자 citrate, EDTA, malate를 착화제로 사용한 무전해 도금법을 사용하였으나 어느정도 평면화가 이루어졌다고 생각되나 구형에 가까운 구조였으며 입자의 크기도 80~150Å 정도로 비교적 큰 값을 보였다. 그러나 무전해 도금의 특성을 이용한 이러한 담지방법을 더욱 개선한다면 보다 촉매의 이용률이 증가될 것이라고 사려되었다.

4. 환원제로서 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 를 사용하여 백금을 콜로이드화시킨 후 카본 담체에 백금촉매를 담지하는 방법을 이용한 결과 30Å 정도로 촉매를 미립화할 수 있었으며 또한 촉매 크기가 매우 균일함을 알 수 있었다. 따라서 위의 여러 담지방법 중 촉매의 미립화 및 균일성으로 보아 가장 우수한 담지방법이라고 생각되었다. 그러나 촉매독인 황의 제거, 소결 과정중에 일어나는 백금입자 성장 등의 문제가 나타났다. 따라서 이러한 문제를 해결하면 카본 담체상 백금촉매 담지 기술로서 매우 우수한 방법이라 생각하였다.

감 사

본 연구는 동력자원부에서 시행한 대체에너지 기술

개발사업비 지원에 의해 수행된 결과이며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. D. Linden, "Handbook of Batteries and Fuel Cells", McGraw-Hill Co., 43-6(1984).
2. V. M. Jalan and C. L. Bushnell, U. S. P. 4, 136, 059(1979).
3. H. Hirai, *J. Macromol. Sci-Chem.*, **A12**, 1117 (1978).
4. K. Aika, *J. Res. Inst. Catal., Hokkaido Univ.*, **24**, 54(1976).
5. J. A. S. Bett, K. Kinoshita, and P. Stonehart, *J. Catal.*, **41**, 124(1976).
6. G. C. Bond, *Surface Science*, **56**, 966(1985).
7. M. L. Sattler and P. N. Ross, *Ultramicroscopy*, **20**, 21(1986).
8. M. Peuckert, T. Yoneda, R. A. Dalla Betta, and M. Boudart, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 944 (1986).
9. T. Maoka, *Electrochimica Acta*, **33**, 371(1988).
10. M. Watanabe, H. Sei, and P. Stonehart, *J. of Electroanal. Chem.*, **261**, 375(1989).
11. K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 845 (1990).
12. J. I. Park, D. Y. Yoo, and J. S. Lee, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **28**, 395(1990).
13. J. I. Park, J. W. Kim, and J. S. Lee, *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **1**, 224(1990).
14. J. W. Kim, Y. W. Kim, and J. S. Lee, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **29**, 513(1991).
15. J. W. Kim, Y. W. Kim, and J. S. Lee, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **24**, 162(1991).
16. 大木道則, "이화학대사전", 동경화학동인, 1484 (1989).
17. 紫田村治, "착체화학입문(共立全書)", 78(1963).
18. K. Kinoshita, "Carbon", John Wiley & Sons, New York, 199(1988).
19. P. Ehrbuger, O. P. Mahajan, and P. L. Walker, *J. Catal.*, **43**, 61(1976).
20. 엄희택, 이주성, "도금·표면처리", 문운당, 265 (1989).
21. A. Pebler, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 9(1986).