[논 문] 한국재료학회지
Kor. J. Mater. Res.
Vol. 18, No. 8 (2008)

DOI: 10.3740/MRSK.2008.18.8.401

연료전지용 Pt/C 촉매 합성에 있어서 PVP가 Pt 나노입자의 분산 및 촉매 활성에 미치는 영향

임영민 · 박남희 · 유연태†
전북대학교 신소재공학부 신소재개발연구센터

Effect of PVP on the Dispersity of Pt Nanoparticles and Catalytic Activity in Synthesis of Pt/C Catalysts for Fuel Cell

Young-Min Leem, Nam-Hee Park and Yeon-Tae Yu†
Division of Advanced Materials Engineering and Research Centre for Advanced Materials Development, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, South Korea

(2008년 7월 3일 접수 : 2008년 7월 18일 최종수정 : 2008년 7월 22일 채택)

Abstract Pt-loaded carbon black for the catalyst of a PEM fuel cell was synthesized with different molar ratios of polyvinylpyrrolidone and H_2PtCl_6 solution to improve the dispersion of Pt nanoparticles on carbon black and decrease the size of Pt nanoparticles. From transmission electron microscopy results, Pt nanoparticles of a size of approximately 2 nm were highly dispersed when the polyvinylpyrrolidone concentration was 10mM. The electrochemical activity of the synthesized Pt/C catalysts was investigated by cyclic voltammetry, showing that the as-synthesized Pt-loaded carbon black catalyst had the best activity at a polyvinylpyrrolidone concentration of 10 mM

Key words PEMFC, Pt-loaded carbon black, catalyst, surfactant, PVP.

1. 서 론

화석연료의 고갈, 각종 발전시설의 입지 및 공해 문제가 점차 심각해져 가고 있는 오늘날, 미래의 대체에너지에 대한 관심이 증가하여 이에 대한 많은 연구가 활발하게 이루어지고 있으며, 이러한 대체에너지 중에서 연료전지는 고효율, 무공해의 발전시설로 전력을 생산할 수 있는 꿈의 에너지로서 그 실용화를 위한 연구가 지속적으로 진행되고 있다.[1,2)]

고분자 전해질 막형 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)의 주요 부품 중 하나인 MEA(Membrane Electrode Assembly)는 고분자 전해질막, 백금 촉매층 및 가스 확산층으로 구성되어 있으며, 이들 구성요소 중 백금 촉매층은 PEMFC의 성능 및 가격을 결정하는 중요한 구성요소이다. 미국 DOE (Depart of Energy)에서는 백금 촉매층의 백금 함량을 2025년까지 0.05mg/cm2 로 감량할 목표를 제시하고 있다. 고분자 전해질 막형 연료전지는 저온(100°C 이하)에서 구동하는 연료전지이기 때문에 고가의 귀금속인 백금을 촉매로 사용할 수 밖에 없는데, 이것이 연료전지의 상용화에 걸림돌이 되고 있으며 따라서 촉매인 백금의 양을 감소시키거나 또는 대체 물질을 찾기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 백금 촉매의 양을 감소시키는 방법으로는 조촉매의 사용이나 Pt 입자 크기를 최대한으로 감소시켜 적은 Pt 담지율로 높은 활성을 얻게 하는 방법을 예로 들 수 있다.[3)]

PEM 연료전지용 전극촉매의 합성에 있어서, 카본블랙 위에 백금 촉매를 담지 시키는 방법으로는 대표적으로 함침법(Impregnation method)과 환원 석출법(Precipitation method)이 알려져 있다. 함침법은 간단한 공정 및 100%의 담지율을 얻을 수 있다는 장점이 있으나 백금입자 크기가 크다는 단점이 있다.[4,5)] 환원 석출법은 백금입자의 크기를 2 nm 정도로 미세화 할 수 있는 장점이 있지만, 담지 수율이 낮다는 문제가 있어 그 동안 담지 수율을 높이기 위한 연구가 진행되어왔다.[6-8)] 활성화 된 카본 블랙에 화학적인 방법을 이용한 귀금속 촉매의 담지에 관한 관심도 매우 증가하고 있다.[9-12)] 촉매의 특성과 거동은 담지 금속의 형태(type)와 담지체의 다공도(porosity)와 순도(purity)에 영향을 받으며[13,14)], 또한 백금 촉매의 담지체인 탄소 재료의 표면 상태에도 큰 영향을 미칠 수 있다.[5,13-15)]

본 연구에서는 환원 석출법을 이용하여, Pt 나노입자들의 조대화를 방지하고 카본 블랙 담지체에 대한 Pt 나

†Corresponding author
E-Mail : yeontae@chonbuk.ac.kr (Y. T. Yu)

노입자의 분산성을 향상시키기 위한 연구를 수행하였다. Pt 나노입자의 조대화를 방지하기 위한 수단으로 분산제인 PVP (polyvinylpyrrolidone)가 사용되었고, PVP가 Pt 촉매의 크기, 분산성 및 전기화학적 활성 등에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. Pt/C 촉매의 합성

Pt/C 촉매의 합성을 위하여 백금의 출발물질로서는 $H_2PtC_{l6}\cdot 6H_2O$ (KOJIMA CHEMICALS Co., 99.9%)를, 분산제로는 PVP (polyvinylpyrrolidone, Aldrich Co.)를 사용하였다. Pt 촉매의 담지체로는 Vulcan XC-72R (Cabot Co.)을 사용하였고, PVP의 농도를 달리함으로서 40 wt.% Pt/C 촉매를 합성하였다.

담지체인 카본블랙 위에 40 wt.%의 Pt를 담지하기 위하여 100 ml의 초순수에 0.042 g의 $H_2PtCl_6\cdot 6H_2O$를 첨가하여 stock solution을 제조하고, PVP를 0.5 mM~50 mM의 농도 범위에서 첨가하였다. 이 혼합 용액을 20분 동안 교반한 후, 전처리된 카본블랙 0.03 g을 첨가하여 20분 동안 초음파 처리를 함으로써 분산시킨 후 환원제인 메탄올을 넣고 50°C에서 초음파 처리하였다. 그 후 이 용액을 4구의 둥근 플라스크에 옮겨 담아 91°C까지 가열 후 이 온도를 유지시키면서 교반 시켜 1시간 동안 반응시킨다. 1시간이 지나면 반응용 플라스크를 찬물이 담겨 있는 수조에 빠르게 옮겨 담아 상온에서 냉각시킨다. 냉각이 끝나면 Pt 입자가 담지 된 카본블랙은 아래로 침전되어 가라앉는다. 이 용액을 여과시킨 후 초순수와 에탄올을 이용하여 세척을 실시하였고, 세척 후 얻어진 여과물은 50°C의 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다.

Pt 담지 카본블랙 촉매 제조 후, 열처리는 3 vol.%의 수소 가스를 함유한 질소 분위기에서 열처리 온도를 100°C~500°C 범위로 하여 실시하였다.

2.2. Pt/C 촉매의 물리화학적 특성평가

위의 실험 방법대로 합성한 촉매 분말을 메탄올 중에 초음파를 이용하여 분산시킨 후 TEM 관찰용 copper grid 에 떨어뜨려 동결건조기 내에서 12시간 동안 건조시켜 준비하고 촉매의 형상과 활성화 처리된 카본블랙 표면상의 Pt 입자의 분산성 및 크기를 관찰하기 위하여 TEM (Transmission Electron Microscopy, JEM-2010, JEOL, 200 kV)을 사용하였다.

2.3. Pt/C 촉매의 전기화학적 특성평가

화학적 환원 석출법에 의하여 카본블랙 상에 흡착 된 Pt의 메탄올과의 활성 정도를 측정하기 위하여 CV (cyclic voltammetry)법을 이용하였다.[16] 사용 장비는 EG & G Co.의 Potentiostatic/Galvanostatic Model 263A를 이용하였

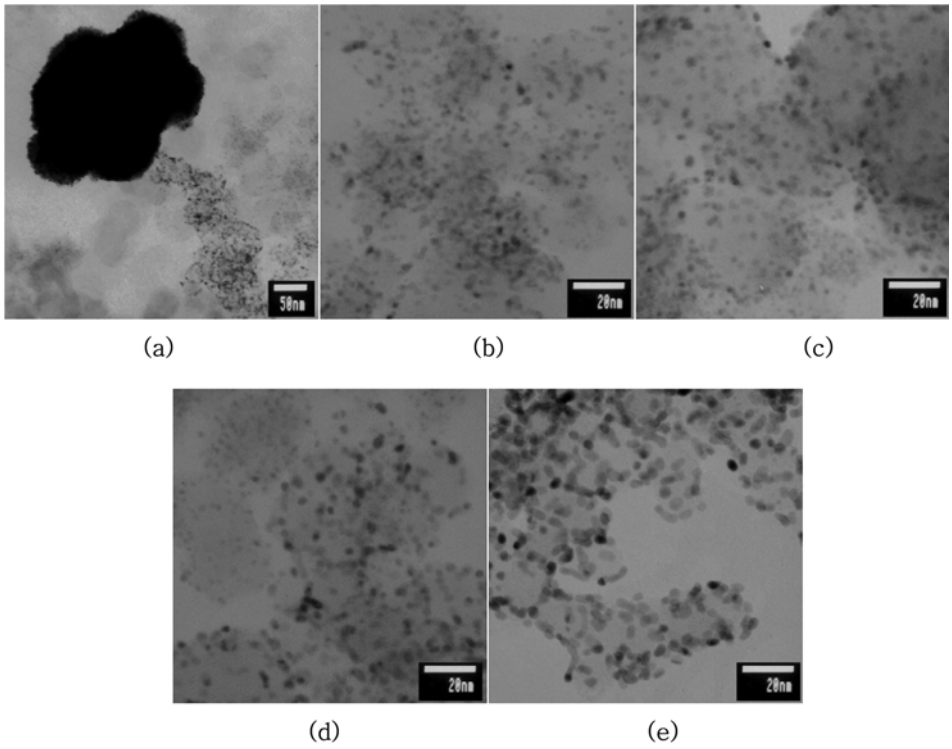

Fig. 1. TEM images of Pt-loaded carbon black synthesized according to the concentration of PVP; (a) 50 mM, (b) 10 mM, (c) 5 mM, (d) 1 mM and (e) 0.5 mM.

다. 상대 전극으로는 Pt wire를 사용하였고 기준 전극으로는 Ag/AgCl(NaCl sat') 을 사용하였으며, 작업 전극으로 glassy carbon electrode를 사용하였고, 25°C를 유지한 상태에서 scan rate 50 mV/s로 측정을 시행하였다. 전해질로서는 1M의 H_2SO_4 와 1M의 CH_3OH 혼합용액을 사용하였다. Glassy carbon electrode에 Pt 담지 카본 블랙을 코팅하는 과정은 다음과 같다.

우선 Pt 담지 카본블랙 20 mg을 증류수 1 mL에 희석시키고, 5 wt.% Nafion solution 50 μL를 첨가한다. 그리고 1 mL의 에탄올을 첨가 시킨 후 초음파기를 이용하여 1시간 동안 완전 분산시켜 slurry를 만들었고, 마이크로피펫을 이용하여 3 μL를 취하여 glassy carbon 위에 떨어뜨려 50°C 오븐에서 건조시켜 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Pt 나노 입자의 분산에 미치는 PVP의 농도 영향

카본블랙 위에 환원 석출되는 Pt 나노입자의 크기에 미치는 PVP의 영향을 조사하기 위하여, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 수용액 중 PVP의 농도를 0.5~50 mM까지 변화시켜 40 wt.% Pt 담지 카본블랙을 합성하였고, 카본블랙 상에 환원 석출된 Pt 나노입자의 형상을 TEM을 이용하여 관찰하였다(Fig. 1). 이 결과에서 보는 것과 같이 PVP의 농도가 50 mM일 때 Pt 나노입자는 심하게 응집하여 300 nm 이상의 대형 Pt 클러스터를 형성하고 있다. 이것은 고분자 물질인 PVP의 과다 첨가로 인해 이들 PVP가 Pt 나노입자들을 응집시키는데 기여하는 것으로 판단된다. 5~10 mM 이하의 농도에서는 분산성이 우수한 미립의 Pt 나노입자가 형성되었고, 이때 Pt 나노입자의 크기는 2~3 nm를 나타내었다. 한편, PVP의 첨가량이 1 mM 이하에서는 석출되는 Pt 나노입자의 크기가 증가하는 현상을 나타내었다. PVP의 농도를 1 mM과 0.5 mM로 감소시킴에 따라 Pt 입자들의 크기가 점점 커지는 현상이 나타나는 것은, 분산제로서 사용된 PVP의 농도가 너무 낮아서 Pt 입자를 충분히 둘러싸지 못하였고 Pt 표면의 남아있는 빈 공간에 다른 Pt 입자의 표면을 감싸고 있는 다른 PVP가 달라붙게 됨으로써 주변의 Pt 입자들끼리 응집이 발생하기 때문이다.

분산제인 PVP는 Pt 담지 카본블랙이 연료전지용 촉매 전극으로 사용될 때 전기화학 반응으로부터 발생되는 전자의 이동을 방해할 수 있기 때문에 제거되어야 한다. PVP와 같은 유기 분산제의 제거 방법으로는 열분해 방법이 가장 많이 사용되고 있고, 열처리 온도가 촉매의 특성에 영향을 줄 수 있기 때문에 온도의 선정이 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 분산제 PVP에 의해 합성된 Pt 담지 카본블랙의 열처리 온도에 따른 Pt 나노입자의 형상 변화 및 전기화학적 활성에 미치는 영향을 조사하기 위해 열처리를 100～500°C까지 실시하였다. Fig. 2는 PVP 10 mM을 첨가하여 제조 한 Pt 담지 카본블랙을 열처리 한 후 관찰한 TEM 결과이다. TEM 결과에서 관찰되는 바와 같이 열처리 온도가 200°C까지는 카본블랙 상의 Pt 나노입자의 입경에 큰 변화는 관찰되지 않았고, 열처리 온도를 300°C 이상으로 상승시킴에 따라 Pt 입자의 급격한 조대화가 일어나는 것을 알 수 있었다. 이것은 열처리 온도가 100°C~200°C인 범위에서 가장

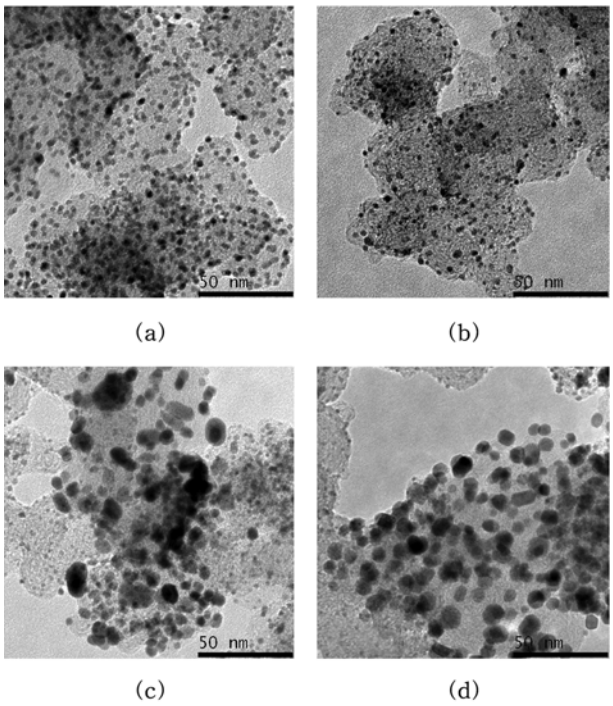

Fig. 2. TEM images of Pt-loaded carbon black after heat-treatment at various temperatures (PVP : 10 mM). (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C and (d) 500°C.

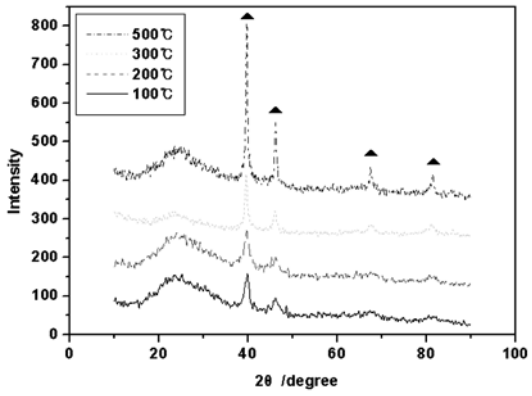

Fig. 3. XRD curves of Pt-loaded carbon black after heat treatment at the various temperature. (▲: Pt)

분산이 좋은 것으로 판단이 된다. Fig. 3은 PVP 10 mM을 첨가한 Pt 담지 카본블랙의 열처리 온도에 따른 X선 회절피크의 변화를 나타내고 있다. Pt의 최대강도 피크는 2θ가 39.5도에서 나타난다. 이 피크의 변화를 보면, 200°C까지는 피크 강도가 낮고 반가폭의 넓은 상태를 유지하고 있지만, 열처리 온도가 300°C가 되면서 피크 강도는 커지고 반가폭은 좁아지는 현상이 나타나고, 열처리 온도 500°C에서 이러한 현상은 더욱 두드러진다. X선 회절피크의 강도의 증대와 반가폭의 감소는 열처리에 따른 Pt 나노입자의 조대화에 기인하는 것으로, 300°C에서 Pt 나노입자가 조대화를 일으키는 것으로 나타났던 TEM 관찰 결과와 일치성을 보인다.

3.2. Pt/C 촉매의 전기화학적 활성 평가

위에서 설명했듯이, Pt 나노입자가 유기 분산제에 의해 둘러 싸여지게 되면 Pt 입자의 활성 면적을 감소시키기 때문에 촉매의 성능이 떨어지게 된다. 상기 실험에서 TEM 관찰로부터 열처리 온도에 의한 Pt 나노입자의 형상 변화에 대한 결과를 얻었지만, 열처리 온도에 따른 Pt 나노입자의 촉매활성 변화는 확인되지 않았다. Fig. 4는 PVP 10 mM을 첨가하여 제조한 Pt 담지 카본블랙을 수소 분위기 하에서 열처리 온도를 100°C부터 50°C 간격으로 달리하여 열처리한 후 측정한 CV 결과이다. Pt 담지 카본블랙의 활성은 0.7 V 부근에서 나타나는 메탄올 산화반응 피크로 평가가 가능하다. 열처리 온도가 100°C일 때의 시료의 메탄올 산화피크는 0.75 mA/cm^{2}의 전류밀도를 나타내었고, 열처리 온도를 150°C로 상승시켰을 때 메탄올 산화피크의 전류밀도는 1 mA/cm^{2}로 증가하였다. 열처리 온도 200°C까지는 전류밀도가 1 mA/cm^{2}로 유지되었고, 열처리 온도 250°C 시료의 경우에는 0.7 mA/cm2로 급격히 감소하였다. 이결과로부터 PVP의 제거를 위한 열처리 온도로는 150~200°C의 범위가 적합한 것으로 판단되고, 열처리 온도 250°C 이상에서는 PVP의 제거와 동시에 Pt 나노입자의 조대화가 동시에 일어난다는 사실을 알 수 있다. 이후 실험에서는 Pt 담지 카본블랙의 열처리 온도는 200°C로 고정하여 실험을 수행하였다.

Fig. 5는 PVP의 농도를 0.5~50 mM의 범위에서 조절하여 얻은 Pt 담지 카본블랙의 전기화학적 활성 변화 및 PVP의 농도 변화에 따른 열처리 전후의 Pt 나노입자의 활성 변화를 조사한 결과이다. 먼저 Pt 담지 카본블랙 합성 후 열처리를 행하지 않은 시료들에 대한 CV 결과를 나타내었다. PVP의 첨가량이 10 mM인 Pt 담지 카본블랙의 활성이 가장 좋은 것으로 나타났고, 이때 0.7 V의 메탄올 산화피크의 강도는 2.1 mA/cm^{2}를 나타내었다. PVP의 첨가량이 50 mM로 증가할 경우 메탄올 산화피크의 강도는 0.5 mA/cm^{2}로 급격히 감소하였고, PVP의 첨가량이 5 mM 이하로 줄여도 메탄올 산화피크의 강도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 Fig. 1의 TEM 관찰된 바와 같이, PVP의 첨가량에 따라 환원석출되는 Pt 나노입자의 형상이 달라지기 때문이고, PVP 농도가 50 mM의 경우 대형 Pt 클러스터가 5 mM 이하

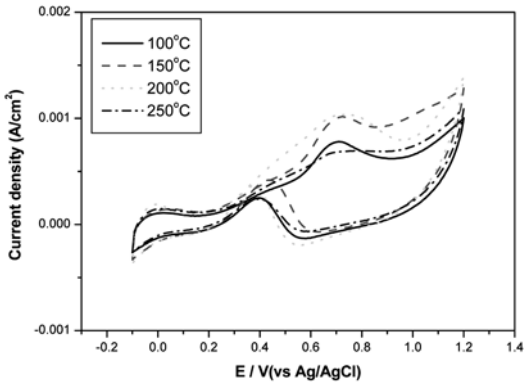

Fig. 4. Cyclic voltammogram of the Pt-loaded carbon black synthesized with 10 mM of PVP according to the temperature.

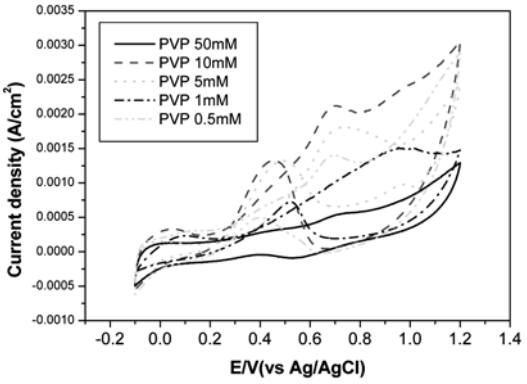

Fig. 5. Cyclic voltammogram of the Pt-loaded carbon black synthesized according to the different concentrations of PVP.

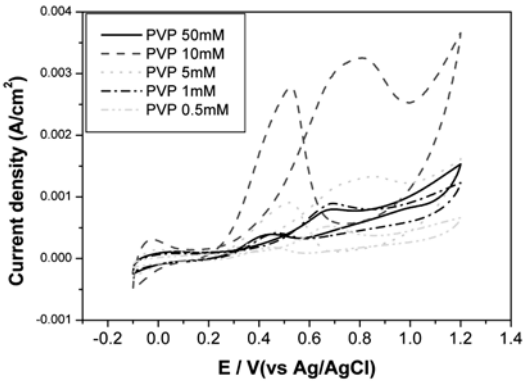

Fig. 6. Cyclic voltammogram of the Pt-loaded carbon black synthesized according to the different concentrations of PVP after heat-treatment at 200°C.

의 경우 Pt 나노입자의 조대화가 Pt 담지 카본블랙 촉매의 활성을 저하시키는 것이다. 본 실험을 통하여, PVP의 첨가량이 5 mM 보다는 10 mM에서 Pt 담지 카본블랙이 더욱 활성이 높다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6은 PVP의 농도를 0.5~50 mM의 범위에서 조절하여 얻은 Pt 담지 카본블랙을 200°C에서 열처리한 후 측정한 CV 결과이다. 이 CV 결과에서도 PVP의 첨가량이 10 mM일 때 전류밀도는 최대값(3.3 mA/cm^2)를 나타내었고, PVP의 첨가량이 50 mM 혹은 5 mM 이하에서는 급격히 저하하는 현상을 나타내었다. 분산성이 가장 우수했던 PVP 10 mM 첨가 시료는 열처리 전과 비교하여 전류밀도가 증가한 것으로 보아 열처리에 의해 첨가했던 PVP도 거의 제거되고 Pt 촉매의 조대화에는 기여하지 않은 것으로 판단된다. 그러나, 응집이 심했던 PVP 50 mM의 시료 혹은 조대화가 발생되었던 PVP 5 mM 이하의 시료에서는 열처리 과정에서 Pt의 조대화 현상 가속화되어 Pt 촉매의 활성이 급격히 저하한 것으로 판단된다. 한편, PVP의 첨가량이 10 mM인 시료의 CV 곡선을 보면 열처리 전과 비교하여 메탄올 산화 전위 값이 0.7 V에서 0.8 V로 이동되어 있고 피크의 폭이 매우 넓어져있음을 확인할 수 있다. 이것은 열처리 과정에서 일부의 Pt 나노입자가 서로 응집하여 조대화를 일으켜 입경이 서로 다른 미세한 Pt 나노입자가 혼재하기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

분산제인 PVP를 사용하여 40 wt.% Pt 담지 카본블랙을 합성을 시도하였고, TEM 분석결과에서 PVP 농도 5~10 mM를 첨가한 촉매의 Pt 나노입자의 평균입경이 2~3 nm로 분산성이 매우 우수하다는 것을 알 수 있었다. 한편, PVP의 농도가 50 mM로 증가될 경우에는 대형 Pt 클러스터가 생성된 것을 관찰하였고, 1 mM 이하로 감소될 경우에는 PVP의 농도가 너무 낮아서 Pt 입자를 충분히 둘러싸지 못하고 Pt 표면의 빈 공간에 다른 Pt 입자를 감싸고 있는 다른 PVP가 달라붙게 됨으로써 주변의 Pt 입자들끼리 응집하여 조대화가 발생된 것을 관찰하였다. 합성된 Pt 담지 카본블랙 중 분산제로 사용되었던 PVP의 제거를 위한 열처리 온도로는 150~200°C 범위가 가장 적합하였다.

Pt 담지 카본블랙의 전기화학적 촉매 활성은 CV로 측정되었고, PVP의 첨가량이 10 mM인 촉매의 경우에 가장 높은 전류밀도 값을 나타내었고 PVP의 첨가량이 50 mM로 증가되거나 5 mM 이하로 감소할 경우 전류밀도 값은 크게 저하되었다. 이러한 경향은 Pt 담지 카본블랙를 열처리 후 측정한 CV 결과에서도 지속되었다. 또한, 열처리에 의한 Pt 나노입자의 조대화는 열처리 전 촉매의 Pt 나노입자의 분산성이 좋지 않았던 PVP의 농도 50 mM 및 5 mM 이하의 시료들에서 현저하게 나타났다. 이러한 Pt 나노입자의 조대화가 Pt 담지 카본블랙의 촉매적 활성 저하에 영향을 끼친 것으로 판단된다. 본 실험에서 Pt 담지 카본블랙의 합성에 있어서 가장 적합한 PVP의 첨가량은 10 mM임을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2005년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구이며, 이에 감사드립니다. (No. R01-2005-000-10327-0)

참 고 문 헌

1. A. J. Appleby and F. R. Foulkes, Fuel Cell Handbook, p.29 ,Von Nostrand Reinhold Company, New York, (1990).
2. K. Kinoshita, F. R. Mclarnon and E. J. Cairns, Fuel Cells A Handbook, Research report (in English), p.2-4, U.S. DOE, DOE/METC, Lawrence Berkeley Laboratory, California (1988).
3. C. S. Kim, Polym. Sci. Tech., **15**(5), 550 (2004).
4. M. C. Luna, G. A. Camara, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli and E. R. Gonzalez, Electrochem. Commun., **2**, 222 (2000).
5. M. Watanabe, S. Motoo, and M. Tomikawa, J. Electroanal. Chem., **195**, 81(1985).
6. M. N. Vargaftik, V. P. Zagorodnikov, I. P. Stolarov and I. I. Moiseev, J. Mol. Catal., **53**, 315 (1989).
7. J. Prabhuram, X. Wang, C.L. Hui and I.M. Hsing, J. Phys. Chem. B, **107**, 11057 (2003).
8. D.G. Duff, T. Mallat, M. Schneide and A. Baiker, Appl. Catal. A, **133**, 133 (1995).
9. C. L. Hui, X. G. Li and I. -M. Hsing, Electrochim. Acta., **51**, 711 (2005).
10. H. Bonnemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A.S. Tilling, K. Seevogel and K. Siepen, J. Organomet. Chem., **520**, 143 (1996).
11. S. Lister and G. McLean, J. Power Sources, **130**, 61 (2004).
12. Z. Liu, X. Y. Ling, X. Sua, J. Y. Lee and L. M. Gana, J. Power Sources, **149**, 1 (2005).
13. P. Ehrburger and P.L. Walker, J. Catal. **55**, 63 (1978).
14. F. RodrõÂguez Reinoso, C. Moreno Castilla, A. Guerrero-RuõÂz, I. RodrõÂguez Ramos and J. D. LoÂpez GonzaÂlez, Appl. Catal. **15**, 293 (1985).
15. M. C. RomaÂn-MartõÂnez, D. Cazorla-AmoroÂ s, C. A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez De Lecea, H. Yamashita and M. Anpo, Carbon, **33**, 3 (1995).
16. T. J. Schmidt, M. Noeske, H. A. Gastegier, R. J. Behm, P. Britz, W. Brijoux and H. Bonnemann, J. Electrochem. Soc., **145**, 925 (1998).