

## Pd 조촉매가 도입된 PEMFC용 Pt/GDE 제조 및 특성

이흥기<sup>1,2†</sup> · 이우금<sup>2</sup>

<sup>1</sup>우석대학교 수소연료전지 부품 및 응용기술 지역혁신센터, <sup>2</sup>우석대학교 에너지공학과

### Preparation and Characteristics of Pt/GDE Loaded with Pd Promoter for PEMFC

HONGKI LEE<sup>1,2†</sup>, WOOKUM LEE<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Hydrogen Fuel Cell Regional Innovation Center, Woosuk University

<sup>2</sup>Department of Energy Engineering, Woosuk University

**Abstract** >> A simple dry chemical approach was developed in order to load palladium (Pd) as a promoter on Pt/gas diffusion electrode (GDE) for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). Palladium(II) bis (acetylacetonate), Pd(acac)<sub>2</sub> was sublimed, penetrated into Pt/GDE and then reduced to Pd nanoparticles simultaneously without any reducing agent and any solvent in a glass reactor of N<sub>2</sub> atmosphere at 180°C for 3, 5 and 15 min. Pd distribution was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), and I-V curve was estimated by using a unit cell with 5×5 cm<sup>2</sup> active area.

**Key words** : PEMFC(고분자 전해질막 연료전지), GDE(기체 확산 전극), Pd promoter(팔라듐 조촉매), Pt catalyst(백금 촉매), Dry process(건식법)

## 1. 서 론

일반적으로 고분자 전해질막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)에서 기체 확산층(gas diffusion layer, GDL)은 반응기체(H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, air)를 촉매층으로 확산시키고, 발생된 전자를 집전판으로 이동시키는 회로가 되며, cathode에서 생성된 물을 촉매층 밖으로 배출시키는 역할을 한다<sup>1)</sup>. GDL은 carbon paper, carbon cloth 또는 carbon felt 등으로 제조된 매크로 다공층 위에 얇은 미세 기공층(microporous layer, MPL)을 형성시켜서 제조한다. 여기에

서 MPL은 입자상 탄소와 유기 바인더, 그리고 친수성 분산제를 혼합하여 제조한다<sup>2)</sup>. 그리고 MPL 위에 Pt 촉매층을 코팅하여 기체 확산 전극(gas diffusion electrode, GDE)를 제조한다. 실제 PEMFC에서 Pt 촉매층은 cathode와 anode 측에서 각각 고분자 전해질막과 접촉한 상태에서 촉매로 작용한다. Cathode 측에서 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)이 율속 단계로 작용하며, 따라서 이 반응 속도를 높이기 위해서는 고가의 Pt 촉매 사용량을 증가시켜야 한다. 그러나 Pt 촉매 가격이 매우 높기 때문에 그 사용량을 최소화하여야 한다. 따라서 이 문제를 해결하기 위해서 Pt 촉매 입자 크기를 극도로 작게 하여 분말상 탄소 입자에 담지시킴으로서 그 촉매 활성도를 높이는 방법이 활용되고 있다. 또 다른 방법으로는

<sup>†</sup>Corresponding author : hongkil@woosuk.ac.kr

Received: 2016.5.23 in revised form: 2016.6.9 Accepted: 2016.6.30

Copyright © 2016 KHNES

Pt에 비해 촉매 효율은 낮으나 저가인 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 니켈(Ni) 등을 조촉매로 도입하는 방법도 활용되고 있다<sup>3-6)</sup>.

일반적으로 Pt 나노 촉매를 탄소 담지체에 도입하는 방법으로는 습식법이 주로 사용 된다<sup>7,8)</sup>. 먼저 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 탄소섬유 등과 같은 탄소계 담지체와 Pt계 유기 금속 화합물을 용매 중에서 격렬하게 혼합하거나 초음파 등을 사용해서 혼합한 후 환원제 용액을 한 방울씩 떨어뜨리면서 Pt 나노 촉매가 탄소계 담지체 위에 형성되도록 한다. 그리고 환원반응에 의해 생성된 이온 등 불순물을 제거하기 위해서 여과막을 통해 촉매액을 거르고, 수차례 수세를 반복한다. 그렇지만 이 방법에 의해 Pt 나노 촉매 크기를 조절하고 탄소 표면에 고르게 분산시키는 것은 매우 어려운 기술이다.

습식법의 복잡한 과정을 단순화시킬 수 있는 새로운 방법으로 건식법<sup>9,10)</sup>이 있다. 그 중에서도 본 연구에서 제안한 방법은 Fig. 1에서와 같이 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 코발트(Co) 등과 같은 승화성 금속 전구체

를 180°C의 질소 분위기에서 친핵성 기를 갖는 고분자에 접촉시키면 자발적 환원 반응에 의해 금속 나노 촉매 입자로 환원되고, 분해산물인 아세트톤과 아세트산은 휘발되어 제거 된다<sup>10)</sup>. 즉, 이 방법에서는 습식법에서와 같이 산화-환원 반응 후의 불순물을 제거할 필요가 없는 장점이 있다. 이 과정을 좀 더 자세히 설명하면, 승화된 금속 전구체가 고분자 사슬 사이의 자유 공간을 통해서 내부까지 침투하고, 이것들 중 일부가 고분자 사슬의 친핵성기 영역에서 환원되어 결정핵을 형성하게 된다. 그리고 이후로는 주변의 미환원 금속 전구체가 확산에 의해 결정핵 쪽으로 이동하여 환원이 일어남으로써 금속 나노 입자가 지속적으로 성장하게 된다.

본 연구에서는 기존의 Pt/GDE 위에 조촉매로서 Pd 나노 입자를 도입하기 위해 건식법을 적용하였다. 금속 전구체는 palladium (II) bis (acetylacetonate), Pd(acac)<sub>2</sub>를 사용하였고, GDE에 있는 술폰산기가 친핵성 기로 작용하여 촉매 역할을 한다.

## 2. 실험방법

전구체로 사용된 Pd(acac)<sub>2</sub>는 Johnson Matthey Materials Technology 사의 제품을 구입하였으며, 사용 전에 아세트톤에서 재결정하여 사용하였다. GDE는 Fuel Cells Etc 사의 2 mg/cm<sup>2</sup> Platinum Black - Cloth 제품을 사용하였고, 고분자 전해질 막은 듀폰사의 Nafion 212를 사용하였다.

Pd(acac)<sub>2</sub>를 Pt/GDE에 도입시키기 위해서 먼저 Fig. 1에서와 같이 1 mg의 Pd(acac)<sub>2</sub>를 석영유리 반응기 바닥에 넣고, 진공 조건에서 반응기 바닥 부분을 180°C의 오일 중탕에 접촉시키면 Pd(acac)<sub>2</sub>가 승화되어서 반응기 상부 벽면에 응고된다. 그리고 테프론 필름을 석영 유리 반응기 바닥에 넣고, 그 위에 Pt/GDE를 올려놓는다. Pd 나노 입자의 산화를 방지하기 위해서 반응기 안의 공기를 질소에 의해 완전히 대체시킨 후, 180°C의 오일 중탕에서 3, 5, 15분

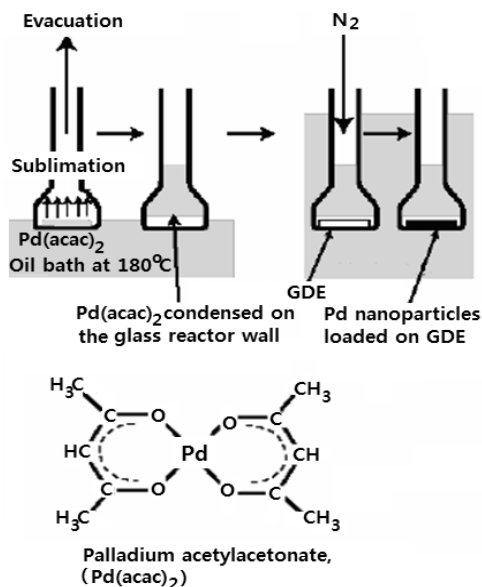


Fig. 1 One-step dry chemical approach for the preparation of Pd nanocatalyst revised from references 9 and 10

동안 유지시키면서 Pd 전구체의 승화, 침투, 환원 과정을 통해서 Pt/GDE 위에 Pd 나노 촉매를 형성시킨다.

Pd 조촉매가 도입된 Pt/GDE의 I-V 특성을 평가하기 위해서 활성 면적이  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 인 단전지를 사용하여 Open Circuit Voltage (OCV)부터 0.4 V까지 0.05 V 간격으로 전압을 낮춘 후 다시 높이면서 전류 변화를 측정하였다. 나피온 막은 듀폰사의 Naion 212를 사용하였고, 연료전지 테스트 스테이션은 Scribner Associates 사의 850e 모델을 사용하였다. 산소 유속은 247~6600 sccm 범위에서 조절하고, 수소 유속은 산소 유속 대비 1.5배가 되도록 조절하였다.

GDE에 침투한 Pd 조촉매의 침투 깊이 및 분산 상태를 확인하기 위해서 전계 방사형 주사 전자현미경 (FE-SEM, JMS-6701F, JEOL)과 에너지 분산 X-선 분광분석기 (EDS, JED-2300 Energy Dispersive X-ray Analyzer, JEOL)를 사용하였다. 이 때 가속 전압은 10 kV이었다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 를 5분간 접촉시켜서 처리한 Pt/GDE 표면의 SEM 사진 (a)와, 표면에서 Pt 촉매와 Pd 조촉매의 함량비를 분석한 EDS 스펙트럼 (b)를 나타내고 있다. SEM 사진에서 보듯이 Pt/GDE를 180°C 정도의 고온에서 처리하여도 촉매층이 파괴됨이 없이 GDE 전면에 고르게 유지되는 것을 알 수 있으며, EDS 분석 결과 Pt와 Pd의 담지 비율은 1 : 0.11 wt.% (= 1 : 0.22 atomic%)이다. 여기에 나타내지는 않았지만, GDE의 모든 표면 영역에 대해서 EDS 분석한 결과도 균일한 Pt/Pd 담지 비율을 나타내었다.

Fig. 3은  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 를 Pt/GDE에 5분간 노출시켰을 때 Pd가 침투한 깊이를 측정하기 위해 GDE의 단면에 대해서 SEM과 EDS 분석한 결과를 나타내고 있다. Fig. 3(A)에서 carbon cloth의 두께는 264  $\mu\text{m}$  정도

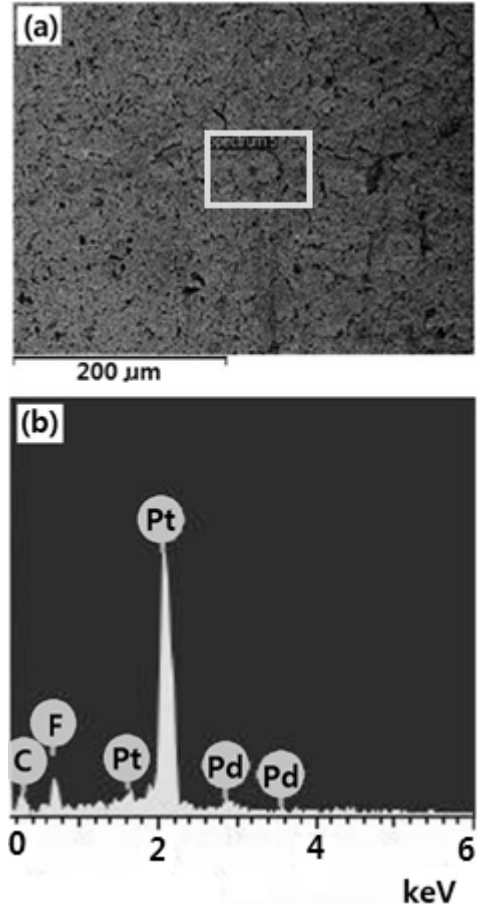
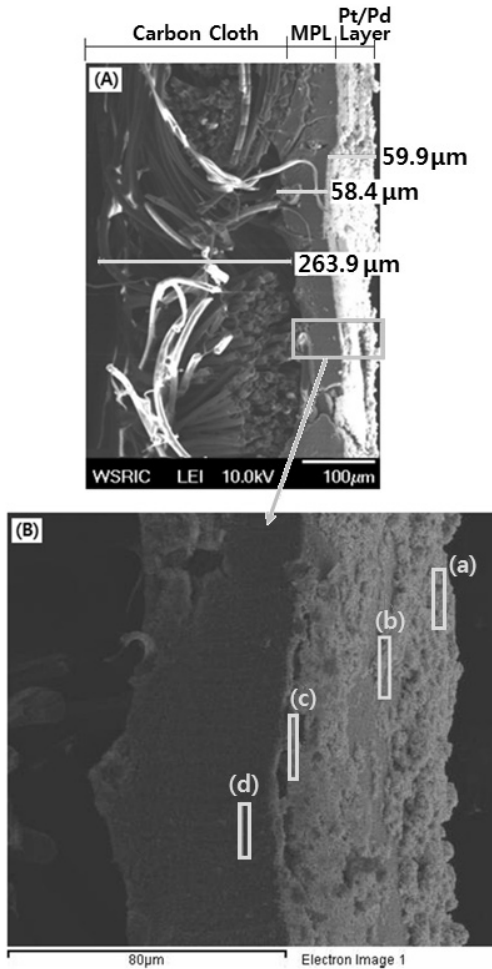


Fig. 2 (a) SEM image and (b) EDS spectrum for Pd loaded Pt/GDE prepared by exposure to  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  for 5 min

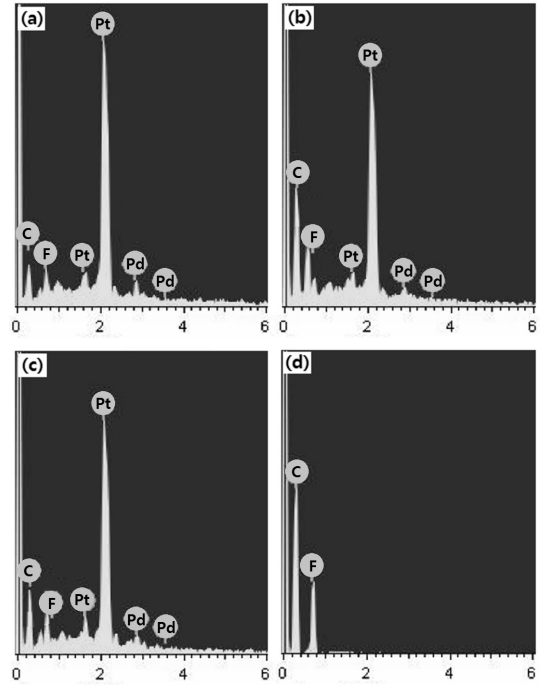
이고, MPL층은 58  $\mu\text{m}$  정도이며, Pt 촉매층의 두께는 60  $\mu\text{m}$  정도이었다. Fig. 2에서와 같이 Pt/GDE를 180°C에서 처리하더라도 촉매층이 파괴됨이 없이 유지되는 것을 볼 수 있다.

Fig. 3(B)는 GDE 깊이에 따른 Pd/Pt 촉매 담지 비율을 확인하기 위해서 MPL/촉매층을 확대하여 관찰하였고, 각 영역에서의 EDS 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다.  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 는 영역 (a) 쪽을 통해서만 침투되었고, 반대쪽 면은 테프론 필름 면에 놓여 있으므로 그 침투가 차단되었다. 표면 부분, 영역 (a)에서는 Pd 특성 피크가 상대적으로 강하게 나타나며, 25  $\mu\text{m}$  정도의 깊이 영역 (b)에서는 Pd 특성 피크가 약간 감



**Fig. 3** Cross-sectional images of (A) GDE and (B) MPL/Catalyst layer for EDS analysis in which Pd(acac)<sub>2</sub> exposure time was for 5 min

소하였으며, 55 μm 정도의 깊이 영역 (c)에서도 Pd 특성 피크가 약하게 나타났다. 그러나, 촉매층을 벗어난 MPL 층, 영역 (d)에서는 Pd 특성 피크가 전혀 나타나지 않은 것을 볼 수 있다. 이는 촉매층에는 Pd(acac)<sub>2</sub>의 환원반응을 자발적으로 진행시키는데 필요한 친핵성 술폰산기가 존재하지만, MPL 층에는 친핵성기가 없는 polytetrafluoroethylene (PTFE)만을 사용하여 제조되었기 때문에 Pd 촉매가 전혀 형성되지 않았다. 각 영역 (a), (b), (c), (d)에서의 Pt/Pd 담지 비율은 각각 1 : 0.10, 1 : 0.09, 1 : 0.08 및 0 : 0 wt.%



**Fig. 4** EDS spectra for the area (a), (b), (c), and (d) in Fig. 3(B)

이었다.

같은 방법으로 Pd(acac)<sub>2</sub>에 3분 또는 15분 노출한 GDE 표면에 도입된 Pd 촉매의 도입량을 측정하기 위해서 EDS 분석을 실시하였고, 3분 및 15분 노출한 GDE에 대한 Pt/Pd 담지 비율을 계산한 결과 각각 1 : 0.04 wt.%와 1 : 0.42 wt.%이었다.

Pd(acac)<sub>2</sub>가 GDE에서 환원되는 메커니즘<sup>10)</sup>은 다음과 같이 설명될 수 있다. 180°C의 질소 분위기에서 승화된 Pd(acac)<sub>2</sub>가 Fig. 2(A)에서 보는 바와 같이 GDE 표면에 생성된 미세 균열 및 기공을 통해서 확산되어 GDE의 촉매층 깊이까지 침투하고, 이것들 중 일부가 술폰산기 영역에서 환원되어 Pd 결정핵을 형성하게 되며, 이후로 주변의 미환원 Pd(acac)<sub>2</sub>가 확산에 의해 Pd 결정핵 쪽으로 이동하여 환원이 일어남으로써 Pd 촉매 입자가 성장하게 된다.

Fig. 5는 제조된 Pd/Pt/GDE를 이용하여 측정된 분극 곡선이다. 측정 온도는 65°C이고, 산소 유속은

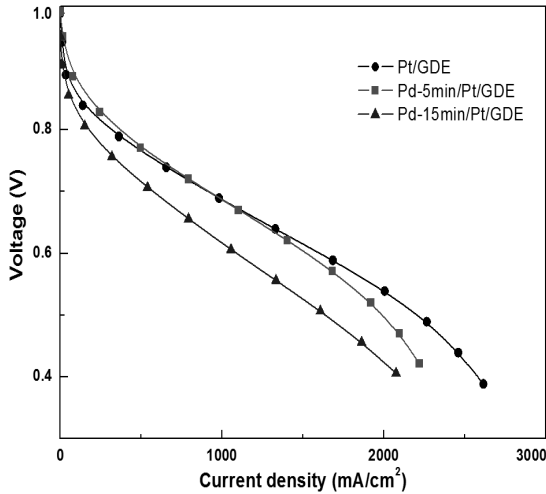


Fig. 5 Polarization curves of a unit cell for Pd/Pt/GDE prepared by exposure to Pd(acac)<sub>2</sub> for various time.

247~6600 sccm 범위에서 조절하고, 수소 유속은 산소 유속 대비 1.5배가 되도록 조절하였다. Pd를 5분 도입한 경우에는 Pt/GDE에 비해 초기 영역에서 개선된 전기화학적 특성값을 나타내었고, 중반 이후에는 특성값이 약해졌다. 또한 Pd를 15분 도입한 경우에는 모든 영역에서 그 특성값이 더 약해진 것을 볼 수 있다. 초기 영역은 촉매의 활성과 관계된 것으로 Pd를 5분 동안 도입한 경우에는 Pd가 촉매 특성을 향상시키는 조촉매로 작용하였고, 이에 반해 15분 도입한 경우에는 Pd가 Pt의 촉매활성까지 방해하기 때문이다. 즉, 과량으로 도입된 Pd는 오히려 Pt 촉매 활성점을 가림으로써 촉매 전극의 효율을 떨어뜨린다는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

Pd(acac)<sub>2</sub>가 승화된 후 나피온 고분자 사슬에 흡착되고, 자발적 환원 과정에 의해 Pd 나노 촉매로 전환되는 건식 공정을 사용하여 Pd가 조촉매로 도입된 Pd/Pt/GDE를 제조하였다.

1) Pt/GDE를 180°C의 고온에서 Pd(acac)<sub>2</sub>에 노출시

킬 경우 촉매층 파괴가 없이 GDL 전면에 Pd 촉매가 고르게 분포되어 생성되었다.

- 2) GDE 표면으로부터 깊이가 증가함에 따라 Pd 함침량이 감소하였다. 표면 영역에서 Pt/Pd 담지 비율은 1 : 0.10 wt.%이고, 55 μm 정도의 깊이에서는 1 : 0.08 wt.%이었다.
- 3) 친핵성기 고분자 사슬이 없는 GDL 층에서는 Pd 나노 촉매가 전혀 생성되지 않았다.
- 4) Pd가 5분 도입된 Pt/GDE의 촉매 활성은 크게 개선되는데 반해 15분 도입된 경우에는 촉매 활성이 크게 저하되었다. 즉, Pd가 적절하게 도입된 경우에는 조촉매로 작용하지만, 과량으로 도입된 경우에는 Pd가 Pt 활성점을 가리기 때문에 촉매 효율이 감소하였다.

#### 후 기

본 연구는 산업통상자원부의 RIC 프로그램(2016년)의 연구비 지원 및 우석대학교 일반과제(2016년) 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

#### References

1. D. Aaron, S. Yiacoumi, and C. Tsouris, "Effects of Proton-Exchange Membrane Fuel-Cell Operating Conditions On Charge Transfer Resistances Measured by Electrochemical Impedance Spectroscopy", Sep. Sci. Technol., Vol. 43, No. 9, 2008, p. 2307.
2. S. R. Samms, S. Wasmus, R. F. Savinell, "Thermal Stability of Nafion in Simulated Fuel Cell Environments", J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 5, 1996, p. 1498.
3. D. W. Jung, S. Park, J. T. Kang, and J. B. Kim, "Synthesis of Carbon Nanotubes Supported PtCo Electrocatalysts and Its Characterization for the Cathode Electrode of PEMFC", Kor. J. Mater. Res., Vol. 19, No. 5, 2009, p. 233.

4. F. Barbir and T. Gomez, "Efficiency and economics of proton exchange membrane (PEM) fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 21, No. 10, 1996, p. 891.
5. S. D. Knights, K. M. Colbow, J. St-Pierre, and D. P. Wilkinson, "Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC", *J. Power Sources*, Vol. 127, No. 1-2, 2004, p. 127.
6. F. P. Orfino and S. Holdcroft, "The Morphology of Nafion: are ion clusters bridged by channels or single ionic sites?", *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, Vol. 3 No. 4, 2000, p. 287.
7. J. W. Yang, C. G. Choi, H. I. Joh, J. J. Park, and Y. C. Kwon, "A Study on Oxygen Reduction Reaction of PtM Electrocatalysts Synthesized on Graphene for Proton Exchange Membrane Fuel Cell", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 25, No. 4, 2014, p. 378.
8. M. Watanabe, H. Uchida, and M. Emori, "Analyses of Self-Humidification and Suppression of Gas Crossover in Pt-Dispersed Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, No. 4, 1998, p. 1137.
9. J. Y. Lee, D. Yin, and S. Horiuchi, "Site and Morphology Controlled ZnO Deposition on Pd Catalyst Prepared from Pd/PMMA Thin Film Using UV Lithography", *Chem. of Mater.*, Vol. 17, No. 22, 2005, p. 5498.
10. J. Y. Lee, Y. Liao, R. Nagahata, and S. Horiuchi, "Effect of Metal Nanoparticles on Thermal Stabilization of Polymer/metal Nanocomposites Prepared by a One-step Dry Process", *Polymer*, Vol. 47, No. 23, 2006, p. 7970.