

## 과산화수소 분해반응을 이용한 Pt계 촉매의 인산피독 특성 평가 방법

박정진<sup>1</sup> · 양승원<sup>1</sup> · 정용진<sup>2,†</sup> · 권용재<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>서울과학기술대학교 에너지환경대학원, <sup>2</sup>한국교통대학교 화공신소재고분자공학부 화공생물공학전공

## The Analysis Method for Evaluation of Phosphoric Acid Poisoning of Pt Based Catalyst by Using Hydrogen Peroxide Decomposition Reaction

JEONGJIN PARK<sup>1</sup>, SEUNGWON YANG<sup>1</sup>, YONGJIN CHUNG<sup>2,†</sup>, YONGCHAI KWON<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Energy and Environment, Seoul National University of Science and Technology, 232 Gongreung-ro, Nowon-gu, Seoul 01811, Korea

<sup>2</sup>Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk 27469, Korea

†Corresponding author :  
ychung@ut.ac.kr  
kwony@seoultech.ac.kr

Received 11 November, 2017

Revised 3 December, 2017

Accepted 29 December, 2017

**Abstract >>** In this study, the novel electrochemical and colorimetric analysis methods are suggested to estimate the degree of phosphoric acid ion poisoning on Pt based catalyst surface and to confirm the possibility of replacing the expensive and long time consumed conventional methods. As the ways, the electrochemical half cell tests such as cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV) are used and the change in chemical behavior by absorption of the phosphoric acid ion on Pt based catalyst surface and hydrogen peroxide decomposition reaction are successfully recognized by colorimetric measurements. Conclusively, it is proved that the new methods show superior sensitivity for identifying the degree of phosphoric acid poisoned on Pt based catalyst.

**Key words :** Phosphoric acid(인산), Platinum catalyst(백금촉매), Hydrogen peroxide(과산화수소), Ferriin indicator(페로인 지시약), PEMFC(고분자 전해질 연료전지)

### 1. 서론

지속적인 화석연료의 사용으로 인한 화석연료의 고갈과 이산화탄소의 증가에 따른 지구온난화로 화석연료를 대체할 고출력 친환경 전원의 수요가 급증함에 따라 연료전지, 태양광, 태양열, 수력, 지열 등 다양한 대체에너지에 관한 연구가 폭발적으로 증가하고 있다. 그중 연료전지는 특히

수소를 연료로 사용하는 고분자 전해질 연료전지 (polymer eletrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 높은 연료 효율과 내구성, 빠른 반응속도 등 운전의 용이성 뿐만아니라 배출물질이 물뿐인 환경친화적 전력생산방식이라는 점 등의 다양한 장점에 기반하여 자동차 및 소형 개인용 기기의 전력원인 이차전지까지 대체할 수 있는 대안으로 평가 받고 있다<sup>1)</sup>. 높은 이용가능 범위를 가진 고분자

전해질 연료전지는 구동 온도범위에 따라 저온형(low temperature polymer electrolyte fuel cell, LT-PEMFC)과 고온형(high temperature polymer electrolyte fuel cell, HT-PEMFC)으로 구분하게 되는데, 고온형의 경우 높은 운전온도에 기인하여 촉매의 일산화탄소(carbon monooxide, CO) 피독으로 인한 기기의 장기 내구성 문제를 해결할 수 있으며 이에 따라 주변기기를 단순화시킬 수 있어, 그간 저온형의 실용화에 대한 문제점으로 제기되었던 가격과 신뢰성 측면을 크게 개선할 수 있어, PEMFC의 가정용 및 건물용 연료전지 등 소규모 전력생산으로의 활용이 기대되고 있다<sup>2,4)</sup>.

저온형과 고온형을 구분하는 구동온도의 기준은 물의 끓는점인 100°C이며 100°C 이하에서 구동되는 경우 저온형, 100°C 이상에서 구동되는 경우에는 고온형으로 나누어지게 되며, 이러한 구동환경에 차이에 따라 구조적인 차이가 있으며, 대표적으로 양이온 교환막의 종류가 다르다. 저온형의 경우 습도에 민감하고 물에 의해 군집(cluster)을 형성해 양이온(H<sup>+</sup>)을 전달하는 나피온(nafion) 막을 주로 사용하는데, 100°C 이상의 고온에서 사용할 경우 재료특성에 의하여 H<sup>+</sup>을 전달 효율과 내구성이 급격하게 하락하게 되며, 고온형의 경우 이를 방지하기 위하여 인산을 함유한 폴리벤조이미다졸막(PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>막, polybenzimidazole doped polymeric membranes with phosphoric acid)을 주로 이용하고 있다<sup>4)</sup>. 하지만 PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>막과 같은 산을 함유한 이용한 양이온 교환막의 경우 연료전지가 작동하는 도중에 산이 빠져나와 연료전지의 구성부품들을 부식시키는 등 성능을 저하시키는 문제가 있으며, 특히 인산의 경우 공기극의 촉매활성도를 떨어뜨리는 피독 현상을 발생시킨다<sup>5)</sup>.

이에 따라 고성능의 고온형 고분자 전해질 연료전지를 개발하기 위해서는 인산에 대한 저항능력이 뛰어난 촉매의 개발이 선행되어야 하나, EXAFS, XANES, XPS, XRD 등의 광계측 방법 및 전기화학적 측정방법을 고온 PEMFC의 완전지(full

cell) 구동 시에 측정하여(in-situ), 이를 위한 전용 cell의 제작하는 등<sup>6)</sup>, 측정이 많은 비용과 시간이 걸림에 따라 촉매개발의 걸림돌이 되고 있다.

본 연구에서는 고온형 연료전지의 공기극 촉매로 이용하는 Pt계 촉매의 인산 피독의 측정 및 촉매의 내피독성 평가도구의 개발을 위하여, 신속하고 비용이 저렴한 전기화학 및 지시약을 사용한 비색적 측정방법을 제안하고 이의 활용가능성을 평가하였다. 순환전압전류법(cyclic voltametry, CV) 및 선형주사전위법(linear sweep voltammetry, LSV) 등의 전기화학적 측정방법을 이용해 인산피독에 따른 Pt 촉매의 반응성 변화를 확인하였다. 또한 CV 및 LSV로의 평가의 민감도를 개선하기 위하여 과산화수소의 분해반응에 대한 흡착 인산이온의 효과를 전기화학적으로 분석하였으며, 지시약을 사용한 비색법을 이용하여 새로운 촉매 평가도구를 제시하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

Pt계 촉매의 인산피독에 따른 영향을 확인하기 위하여 상용 Pt/C (Platinum, nominally 40% on carbon black Powder HiSPEC™4000, Alfa Aesar)를 사용하였으며 촉매잉크 제조시 촉매를 분산을 위한 IPA (Isopropanol, 2-Propanol, 99.5%, SAMCHUN Chemical)와 촉매를 전극에 고정하기 위한 Nafion 117 Solution (5 wt%, Sigma Aldrich)을 사용하였다. 전해질에는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Sulfuric acid, 97%, [PFP] Matsunoen Chemicals LTD), HClO<sub>4</sub> (Perchloric acid, 70%, SAMCHUN Chemical)와 피독효과를 확인하기 위한 액상 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Phosphoric acid, 85.0%, SAMCHUN Chemical)를 이용하였으며 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 반응성 측정을 위한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Hydrogen peroxide, 35% w/w aq. soln., stab., Alfa Aesar)와 비색법을 위한 페로인 지시약(Ferriin indicator solution 0.1 wt% in H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich Chemistry) 등을 사용하였다.

## 2.2 촉매잉크 제조

전기화학적 측정을 위한 촉매잉크의 제조는 Commercial Pt/C와 증류수, IPA, Nafion 117 Solution 을 1 (mg):10 ( $\mu$ l):90 ( $\mu$ l):10 ( $\mu$ l)의 비율로 섞은 뒤 분산시켜 제조하였다.

## 2.3 특성 평가

### 2.3.1 CV 및 LSV 측정

전기화학 측정을 위해 정전위기(CHI 720D, CH Instrument, USA)를 사용하였고 CV와 LSV 측정을 위하여 삼전극 실험을 진행하였으며, 상대전극은 백금선, 기준전극은 Ag/AgCl (3.0 M NaCl)을 사용하였다. 작업 전극을 만들기 위해서 촉매잉크를 ring rotating disk electrode (RRDE; 지름 5.0 mm, 면적 0.196 cm<sup>2</sup>, glassy carbon electrode 및 Pt ring으로 구성) 위에 10.0  $\mu$ l 올려준 후 10분간 건조하였다.

전해질은 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 0.1M HClO<sub>4</sub>를 사용하였다. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 피독 정도를 확인하기 위하여 0.1M 부터 1 M까지 농도에 맞추어 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 첨가한 후 전기화학적 변화를 관측하였으며 연료전지에서 고농도의 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 피독 현상이 어떠한 영향을 미치는지 분석을 위해 3.6 M부터 11 M까지 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 첨가하여 ORR 반응변화를 관측하였다. 과산화수소수(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)반응성은 20 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 유무에 따른 전류변화와 0.1 M와 0.5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>에서의 인산 피독에 따른 수치변화를 관측하였다.

### 2.3.2 비색법 측정

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 정량을 위한 비색법은 페로인 지시약(ferroin indicator, [Fe(o-phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>)을 이용하여 진행하였으며 페로인 지시약과 0 mM-20 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>을 부피기준으로 5:1 비율로 섞은 용액을 1/10로 희석을 해 UV-VIS 측정을 진행하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도별 기준점을 잡은 이후 페로인 지시약만 측정할 경우와의 편차를 이용하여 변화량을 확인하였으며

피독되지 않은 Pt/C와 0.5M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>에 피독된 Pt/C를 각각 20 mM의 과산화수소와 3분간 반응을 시켜 잔존되어 있는 과산화수소의 양을 기준점과 비교하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 기존 전기화학적 평가법의 적용

상용 Pt/C 촉매의 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 피독에 따른 전기화학적 특성 변화를 확인하기 위하여, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 0.1, 0.5, 1.0 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 전해질로 사용하여 -0.2-1.1 V 영역에서 20 mV·s<sup>-1</sup>의 주사속도로 환주사전류를 측정하였다(Fig. 1). -0.2-0.0 V 부근의 수소미달전위석출(hydrogen underpotential deposition, H<sub>upd</sub>) 영역에서, 전해질에 포함된 산의 종류 및 인산의 농도에 따른 차이가 거의 없었으나, 0.6-1.1 V 부근 산화물 생성-환원(oxide formation-reduction) 영역 경우, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 첨가에 따라 산소와의 반응성이 감소하였으며, 인산의 농도의 증가에 따라 그 감소폭도 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 전해질의 종류에 관계없이 용해되어 있는 H<sup>+</sup>이온이 Pt 표면(111)에 흡착되면서 모든 전해질에서 유사한 형상을 나타낸 것으로, 전해질에 용해된 산의 종류에 무관하게 일정한 형상을 나타내었음을 알 수 있다<sup>7)</sup>.

반면, 0.6 V 이상의 전위에서는 인산 전해질과 황산 전해질에서 다른 형상을 나타내었는데, 0.6-0.9 V의 산화전류에서 0.5 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 기준으로 약 68 mV의 피크이동 및 0.5 V 부근에서의 환원전류 피크의 세기 감소를 확인할 수 있었으며, 인산의 농도 증가에 따라 그 현상이 심화됨을 알 수 있었다. 이는 기존의 연구 결과와 일치하는 반응으로서 인산이온(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)의 Pt에의 흡착에 따른 변화로서, 산화물 형성(oxide formation)의 특이적 형태이다<sup>7)</sup>. 즉, 인산이온의 존재에 따라 0.6 V 이상의 산화물 형성-환원 피크의 변화로서, 인산이온의 흡착 정도를 확인 가능함을 확인하였으며 인산이온이 Pt의 산소와의 반응성에 영향을 미치

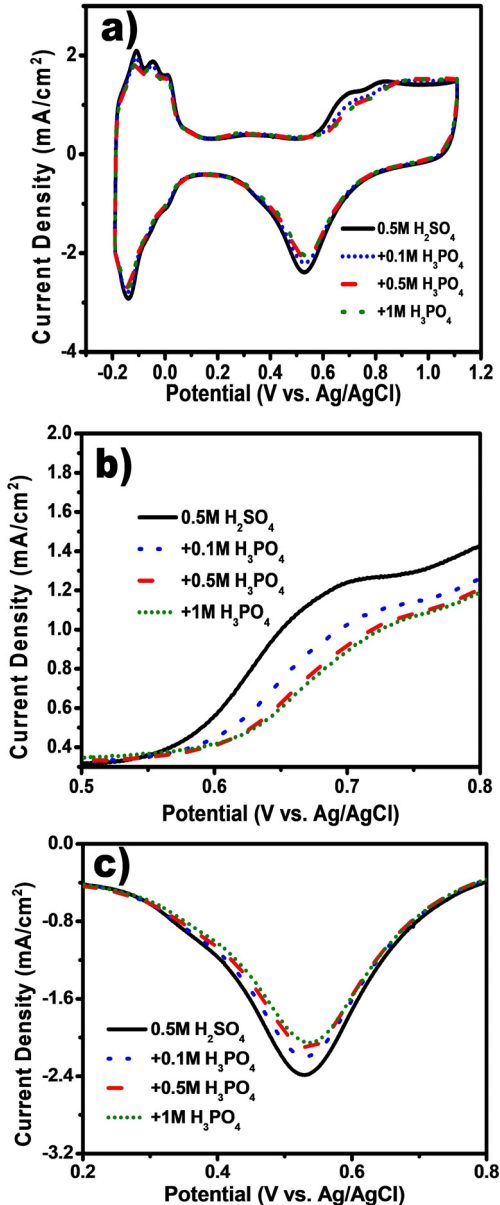


Fig. 1. The cyclic voltammograms of commercial Pt/C catalyst on 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution with 0, 0.1, 0.5 and 1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. For the tests, N<sub>2</sub> gas was supplied on electrolytes and potential scan rate was 20 mV·s<sup>-1</sup>

며, HT-PEMFC의 성능저하에 영향을 미칠 것으로 예상할 수 있다.

Pt 촉매의 인산이온 흡착에 의한 산소반응성 저하를 측정하기 위하여, 고농도의 인산에서의 산소반응성실험(oxygen reduction reaction, ORR)을

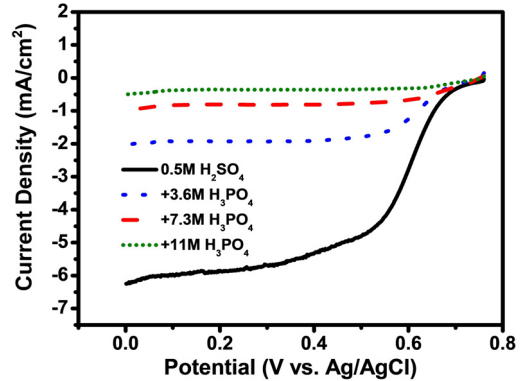


Fig. 2. The linear sweep voltammograms of commercial Pt/C catalyst on 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution with 0, 3.6, 7.3 and 11M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. For the tests, O<sub>2</sub> gas was supplied on electrolytes and potential scan rate was 5 mV·s<sup>-1</sup>

LSV를 이용하여 측정하였으며, 측정조건은 상온에서 회전디스크전극(rotating disk electrode, RDE)을 1,600 rpm으로 회전시키고, 100 mL·min<sup>-1</sup>의 유량으로 산소를 전해질에 공급하였다(Fig. 2). 그 결과, 3.6M의 인산 전해질에서 한계전류(limiting current)가 약 -1.92 mA·cm<sup>-2</sup>을 나타냈으나, 7.3 M 및 11 M로 각각 2, 3배 인산농도가 증가함에 따라, 한계전류는 -0.8, -0.36 mA·cm<sup>-2</sup>로 급격히 감소함을 확인할 수 있었다.

또한 시작 전위(onset potential)를 비교해볼 경우 처음에 0.74 V였던 시작전위가 인산이온이 점차 흡착됨에 따라 3.6 M, 7.3 M과 11 M에서 각각 0.71 V, 0.70 V와 0.69 V로 인산의 농도와 비례하여 감소하였으며 이는 기전력(electromotive force) 저하와 연료전지의 성능저하를 의미한다.

### 3.2 과산화수소 반응성의 전기화학적 평가

기존 전기화학적 평가의 낮은 민감성을 개선하기 위하여, 인산이온 흡착된 Pt 촉매의 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 반응성을 전기화학적으로 평가하였다. 과산화수소는 Pt 촉매에 의해 약 0.6 V 이상에서 한 개의 산소(O<sub>2</sub>)와 두 개의 양성자(H<sup>+</sup>)로 분해되는 산화반응을 나타내며, 인산이온의 존재에 따라 매개체(Mediator) 역할을 함에 따라 이 반응이 가속

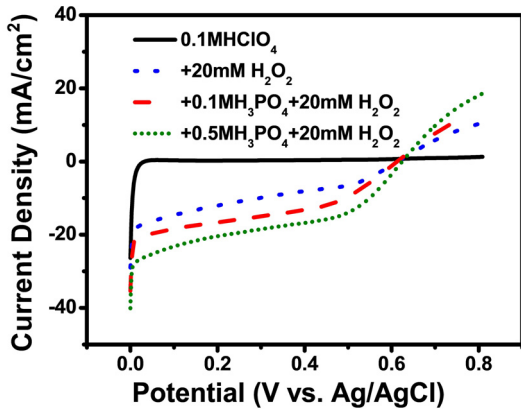


Fig. 3. The linear sweep voltammograms of commercial Pt/C catalyst on 0.1M HClO<sub>4</sub> + 20mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution with 0, 0.1, 0.5M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. For the tests, N<sub>2</sub> gas was supplied on electrolytes and potential scan rate was 20 mV·s<sup>-1</sup>

화되는 것으로 알려져 있다<sup>8)</sup>. 이를 이용하여 Pt 촉매에 흡착된 인산이온의 양 및 촉매의 인산내구성을 평가할 수 있을 것으로 예상하였으며 이를 위하여, 상온에서 Pt/C촉매가 로딩된 RDE를 1,600 rpm으로 회전시키고, 0.1 M HClO<sub>4</sub> 전해질에 인산의 농도를 변화시켜가면서 20 mM의 과산화수소와의 반응성을 0.0-0.8 V 범위에서 20 mV·s<sup>-1</sup>의 주사속도로 선형주사법(LSV)을 이용하여 측정하였다(Fig. 3).

그 결과, 저농도의 인산에도 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와의 반응성이 크게 변화함을 알 수 있었으며, 인산을 투입하지 않는 전해질에서 10.3 mA·cm<sup>-2</sup>였던 산화전류(0.8 V 기준)가 0.1 및 0.5 M에서 각각 13.8 및 18.0 mA·cm<sup>-2</sup>로 증가함을 알 수 있었다. 이는 기존의 순환주사전류법이 동일 농도에서 약 0.21 mA·cm<sup>-2</sup>만이 변화하였으며(Fig. 1), ORR에서 고농도의 인산에서만 차이를 측정 가능한 것과 달리(Fig. 2) 소량의 인산에서도 그 피독효과를 극명히 확인할 수 있는 분석 방법임을 확인해주는 결과로 볼 수 있다.

### 3.3 비색법을 이용한 피독 평가

인산이온의 존재에 따른 Pt 촉매의 과산화수소 분해반응 가속효과를 추가로 검증하고, 비색법을 통한 정량적 분석 방법의 적용 및 기존 고가의 광

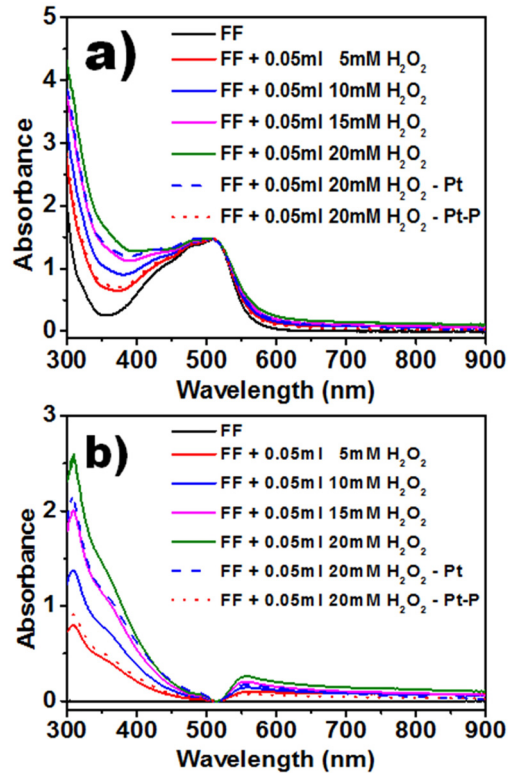


Fig. 4. (a, b) The absorbance peaks of ferrion indicator + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution measured by UV-Vis spectrophotometer

학적 분석 방법의 대체 가능성을 확인하기 위하여 페로인 지시약을 이용한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 정량측정 방법을 시행하였다. 이를 위하여, 페로인 지시약을 다양한 농도의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 반응시킨 후, UV-Vis spectrometer를 이용하여, 흡광도를 확인하였다(Fig. 4). Fig. 4(a)는 기본적인 증류수를 바탕용액으로 UV를 측정된 결과이며 Fig. 4(b)는 각 피크의 편차를 극대화하기 위해 페로인 지시약을 바탕용액으로 측정된 결과이며 이에 따라 크게 310 nm 및 555 nm에서 두 개의 특징적인 피크가 확인되었는데, 이는 페로인 지시약과 과산화수소의 반응에 의한 리간드 및 철 이온의 분해에 의한 특이적 피크로서, 310 nm에서는 분해된 리간드가 흡광을 나타내고, 555 nm에서는 Fe<sup>3+</sup>이온이 흡광을 나타내는 것으로서<sup>9)</sup>, 예상과 같이 과산화수소의 농도 증가에 따라 페로인 지시약의 분해 및 철이온의 산화가 촉진되면서, 두 개의 피크가 크게 상승함을 확인



하였다. 이러한 차이를 피독된 인산과 과산화수소의 반응성에 적용하기 위하여, 피독되지 않은 Pt/C 촉매와 0.5M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 용액에서 반응시켜 피독시킨 Pt/C촉매(Pt/C-P)를 20 mM 0.06 mL의 과산화수소 수용액과 3분간 반응시킨 후, 여과하여 반응하지 않고 남아있는 과산화수소의 양을 동일한 방법으로 측정하였으며, 그 농도를 내삽법을 이용하여 계산하였다. 그 결과, 피독되지 않은 Pt/C와 반응한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 경우 약 16.3 mM의 농도로 남아있었던 반면, Pt/C-P와 반응한 과산화수소의 경우 약 6.6 mM 농도로 남아있는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 역산해보면 같은 시간 동안 피독되지 않은 Pt/C는 3.7 mM의 과산화수소와 반응하였지만 이 방법을 통하여, Pt/C-P는 약 3.6배(13.4 mM) 많은 과산화수소를 분해하였음을 알 수가 있었다. 이를 통해 Pt계 촉매의 인산 피독정도 및 정량적으로 확인 할 수 있음을 검증하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 기존 Pt계 촉매의 인산피독 측정방법인 광계측 방법의 고비용 및 비신속성을 개선하고, 전기화학적 방법의 민감도를 개선하기 위하여, 인산이온의 과산화수소 분해 촉진 반응을 이용한 새로운 전기화학 및 비색적 측정방법을 제시하였다. 전기화학적 측정의 경우 기존의 낮은 민감도를 저농도의 인산분위기에서도 크게 향상시켰으며, 비색법을 이용하여 저비용의 신속한 인산이온 흡착량을 판별 방법의 가능성을 확인하였다.

#### 후 기

이 연구는 2017년 한국연구재단에서 진행하는 기후변화대응사업 지원(No. 2016M1A2A2937143) 및 2017년 한국교통대학교 지원을 받아 수행되었다.

#### References

1. J. Yang, C. Chu, and Y. Kwon, "A Study on Catalytic Activity of Oxygen Reduction Reaction and Performance of PEMFC using Pt/C Synthesized by Modified Polyol", *Journal of Energy Engineering*, Vol. 23, No. 3, 2014, pp. 157-162.
2. J. Yang, C. Choi, J. J. Park, and Y. 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, pp. 378-385.
3. J. Yang, E. H. Kim, M. Choi, and Y. Kwon, "A Research on Direct Formic Acid Fuel Cell (DFAFC) using Palladium Catalyst Synthesized by Polyol Method", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 26, No.3, 2015, pp. 227-233.
4. A. Chandan, M. Hattenberger, A. El-kharouf, S. Du, A. Dhir, V. Self, B. G. Pollet, A. Ingram, and W. Bujalski, "High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC)-A review", *Journal of Power Sources*, Vol. 231, 2013, pp. 264-278.
5. Y. Zhai, H. Zhang, D. Xing, and Z. Shao, "The stability of Pt/C catalyst in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/PBI PEMFC during high temperature life test", *Journal of Power Sources*, Vol. 164, 2007, pp. 126-133.
6. P. L. Antonucci, V. Alderucci, N. Giordano, D. L. Cocke, and H. Kim, "On the role of surface functional groups in Pt carbon interaction", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 24, 1994, pp. 58-65.
7. Q. He, B. Syram, M. Nishijima, D. Ramaker, and S. Mukerjee, "Mitigating Phosphate Anion Poisoning of Cathodic Pt/C Catalysts in Phosphoric Acid Fuel Cells", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 117, 2013, pp. 4877-4887.
8. S. B. Hall, E. A. Khudaish, and A. L. Hart, "Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part IV: phosphate buffer dependence", *Electrochimica Acta*, Vol. 44, 1999, pp. 4573-4582.
9. D. T. Newcombe, T. J. Cardwell, R. W. Cattrall, and S. D. Kolev, "Dissociation of Ferriox in acidic solution and Nafion<sup>®</sup> membranes", *Analytica Chimica Acta*, Vol. 395, 1999, pp. 27-32.