

산소 환원 반응을 위한 탄소기반 Pt-Cu 합금의 높은 전기적 촉매 활성

김한슬^{1,2,3} · 류수착² · 이영욱¹ · 신태호^{1†}

¹한국세라믹기술원, ²부산대학교 대학원 나노융합기술학과, ³규슈대학교 대학원 전자재료응용과학과

High Electrochemical Activity of Pt-Cu Alloy Support on Carbon for Oxygen Reduction Reaction

HAN SEUL KIM^{1,2,3}, SU CHAK RYU², YOUNG WOOK LEE¹, TAE HO SHIN^{1,†}

¹Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, 101 Soho-ro, Jinju 52851, Korea

²Nanofusion Technology, Grad. School of Pusan National University, 2 Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

³Applied Science for Electronics and Materials, Grad. School of Kyushu University, 6 Chome-1 Kasugakoen, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan

†Corresponding author :
ths@kicet.re.kr

Received 16 October, 2019
Revised 9 December, 2019
Accepted 30 December, 2019

Abstract >> Electrocatalysis of oxygen reduction reaction (ORR) using Pt nanoparticles or bimetal on carbon was studied. Currently, the best catalyst is platinum, which is a limited resource and expensive to commercialize. In this paper, we investigated the cheaper and more active electrocatalysts by making Pt nanoparticles and adding 3D transition metal such as copper. Electrocatalysts were obtained by chemical reduction based on ethylene glycol solutions. Elemental analysis and particle size were confirmed by XRD and TEM. The electrochemical surface area (ECSA) and activity of the catalyst were determined by electrochemical techniques such as cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry method. The commercialized Pt support on carbon (Pt/C, JM), synthesis Pt/C and synthesis Pt₃Cu₁ alloy nanoparticles supported on carbon were compared. We confirmed that the synthesized Pt₃Cu₁/C has high electrochemical performance than commercial Pt/C. It is expected to develop an electrocatalyst with high activity at low price by increasing the oxygen reduction reaction rate of the fuel cell.

Key words : Oxygen reduction reaction(산소 환원 반응), Electrocatalyst(전기 촉매), Nanoparticle(나노입자), Fuel cell(연료전지)

1. 서론

연료전지는 널리 상용화되어 있는 전지들과 다르

게 발전기와 전지의 장점을 모두 갖춘 시스템이다. 전극에 저장된 전극 물질이 에너지를 소비하면 전기 생산이 중단되는 1차 전지(primary battery)와 충

전과 방전을 반복하며 재사용이 가능한 2차 전지 (secondary battery)와 다른 원리로 직접 발전을 하여 전기를 생산할 수 있으며, 최근 고효율의 무공해 청정에너지 기술로 주목을 받고 있다¹⁻⁴. 연료극(anode)에서의 수소산화반응(hydrogen oxidation reaction, HOR)과 공기극(cathode)에서의 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR) 사이의 전압 차이가 기전력 (electrical force)이 되어 외부 회로의 부하가 없는 경우 이론전력은 약 1.23 V이다⁵. 전해질의 저항이나 전극의 저항이 기전력을 감소시키는 원인이고, 전해질의 저항은 작은 값의 저항을 가진 물질을 가능한 얇게 제조하여 조절할 수 있고, 전극의 저항은 가스가 이온으로 바뀌는 속도를 조절함으로써 저항을 줄일 수 있다.

Fig. 1과 같이 연료극에서 수소기체분자가 수소 이온이 되는 수소산화반응(HOR)이 일어나 해리된 수소이온(H⁺)은 전해질을 통해 일어나며, 전자는 외부회로를 통해 공기극(cathode)으로 이동한다. 공기극(cathode)에서는 산소 가스(O₂, gas)가 산소이온(O²⁻)이 되어 외부회로를 통해 들어오는 전자(e⁻)와 전해질을 통해 전달된 수소 이온(H⁺)과 반응하여 물과 열, 전기를 생산하는 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)이 일어난다^{2,3}. 연료전지의 전극반응을 고려할 때, 더 우수한 성능의 연료전지를 개발하

기 위해서는 음극과 양극에서의 수소와 산소의 활성도가 매우 중요한 요인이다⁶. 공기극에서 발생하는 ORR 반응은 HOR 반응에 비하여 활성화 과전압 (overpotential)이 크고 반응속도가 느린 것으로 보고되고 있다^{7,8}. 산소가 물로 전환되는 산소환원반응은 낮은 과전압(overpotential)과 빠른 전자 전달을 할 수 있도록 도와주는 전기 촉매의 역할이 매우 중요하다⁹. 셀 성능을 저하시키는 과전압을 낮추고 전체 기전력을 높이기 위하여 사용하는 촉매로써는 백금(platinum, Pt)이 주로 쓰이고 있다^{3,5}. 하지만 백금의 생산량은 연간 500만 온스로 연간 생산량이 8,200만 온스인 금에 비하여 한정적인 자원이고, 상용화에 있어서 높은 가격이라는 치명적 단점을 가지고 있다. 따라서 백금의 사용량을 줄이는 연구가 주목을 받아 왔다. 백금의 사용량을 줄이기 위하여 카본이나, 금속산화물 담지체를 사용하기도 하고, 합금화를 통해 백금의 사용량을 줄이는 연구들이 보고된 바 있다. 본 논문에서는 나노입자 크기의 백금을 카본 지지체에 담지하여 전기적 활성도를 유지하고, 더 나아가 상대적으로 낮은 가격의 3D 전이 금속인 구리(copper, Cu)를 이용하여 합금구조를 형성하여 백금의 양을 줄이는 연구를 진행하였다. Pt₃Cu₁의 합금구조에서는 결정격자 면간거리를 변화시킴으로써 전기화학적 활성도를 제어하는 실험을 진행하였다.

2. 실험

2.1 촉매의 합성

20 wt% Pt/C와 20 wt% Pt₃Cu₁/C를 합성한 후, 상용화 20 wt% Pt/C (Johnson's Matthey)와 비교하였다. 촉매들은 X-ray diffraction (XRD)과 투과전자현미경 (transmission electron microscopy, TEM)으로 결정성과 입자크기를 확인하였다.

합성된 촉매들은 백금과 구리 금속 전구체들이 나노입자크기로 카본담지체 위에 균일한 사이즈로 잘 담지되도록 하기 위하여 화학적 환원법인 수정된 폴리올법에 의해 합성되었다^{10,11}. 카본 담지체로 카본

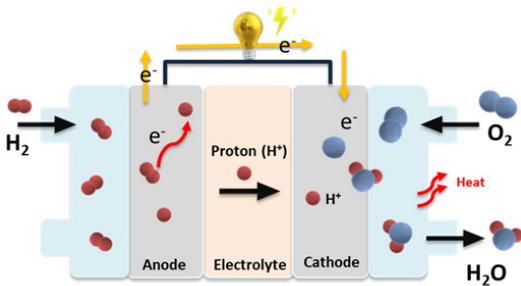
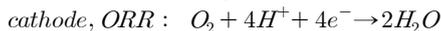
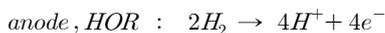


Fig. 1. Scheme illustration of principle for fuel cell. Hydrogen oxidation reaction (HOR) and oxygen reduction reaction (ORR) occur at the cathode and the electrode



블랙(Vulcan XC-72R)을 사용하였고, Pt₃Cu₁ 나노입자 합성에서 금속전구체로는 H₂PtCl₆·6H₂O와 Cu(NO₃)₂를 사용하였다. 계산된 Pt, Cu 금속전구체들을 각각 다른 vial에 담아 20 mL의 에틸렌글리콜(ethylene glycol, EG)과 카본을 함께 담아 10분 동안 초음파 처리를 한다. 전구체콜로이드와 카본 용액이 잘 분산 되었을 때, 실온에서 1 M의 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH)으로 pH 11까지 적정한다⁹⁾. 만들어진 용액은 히팅 맨틀에서 3시간 동안 130°C를 유지한 후 온도를 내려준다. 반응이 끝난 용액은 증류수를 이용하여 여과 및 세척처리를 해주고, 70°C의 오븐에서 12시간 동안 건조한다.

2.2 전기화학적 측정

합성된 촉매의 산소환원반응의 활성을 측정하기 위해 정전위기를 이용하여 반전지 반응 특성을 측정하였다¹²⁾. 전기화학 측정법은 회전원판전극기술(rotating disk electrode technique)을 이용하였다. 소량의 촉매를 이소프로판올(IPA)과 나피온 용액에 용해시켜 초음파를 이용해 촉매잉크를 제조하고, 회전 디스크형 5 mm 전극(rotating disk electrode, RDE) 위에 촉매 잉크를 로딩하여 반복주사 전압전류법(CV) 및 선형주사전압-전류법(LSV)으로 촉매의 전기화학적 특성을 보았다¹²⁾. 기준전극으로는 3 M KCl 용액에 보관된 Ag/AgCl 전극이 사용되었고, 상대 전극으로는 백금 와이어를 사용해 3전극실험을 진행하였고, 전해질은 0.1 M 과염소산 수소(HClO₄) 용액이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매의 구조적 성질

3.1.1 X-ray 회절분석법(XRD)

합성된 촉매의 결정학적인 정보와 입자의 크기를 확인하기 위해 X-ray 회절 분석법(XRD)이 사용되었다. Bragg's law (식 [1])에 따라 λ는 X선 파장(Cu Kα,

λ=1.54 Å), d는 결정격자면 사이의 거리, θ는 회절각을 의미하며 Pt(111) 피크의 θ값을 Bragg's 식에 대입하여 카본에 담지된 백금의 d값을 통해 합금인지를 확인할 수 있다¹³⁾. 아래의 식에 대입하여 계산하면 Pt/C와 Pt₃Cu₁/C의 면간 거리 계산이 다르게 나오는 것을 알 수 있다.

$$2d\sin\theta = \lambda$$

Fig. 2에서 Pt/C에 비해 Pt₃Cu₁/C의 Pt(111)피크가 우측으로 이동한 것으로 보아, 백금의 원자배열 사이에 Cu가 들어감으로써 XRD 패턴이 약간 이동하고, 면간 거리도 줄어드는 것을 알 수 있다. XRD 패턴으로 구해진 결정격자 면간거리값들은 TEM에서 분석한 결정격자 면간거리값(Table 1)의 값과 거의 일치하는 것을 볼 수 있었다. 이를 통해 카본블랙을 지지

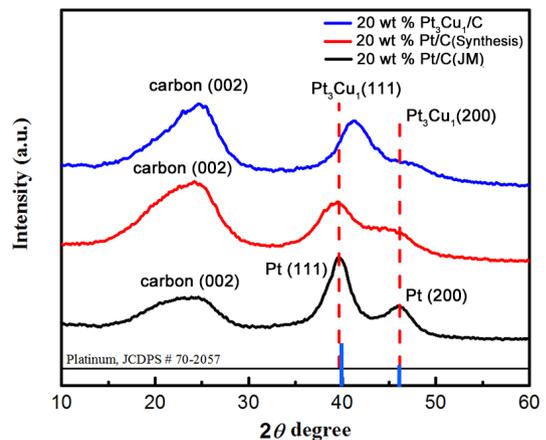


Fig. 2. XRD pattern of Pt₃Cu₁/C, Pt/C (Synthesis), commercial Pt/C. The positions of Pt references were taken from the JCPDS database

Table 1. Calculated lattice distance (d) of platinum by Bragg's equation

	20wt.% Pt ₃ Cu ₁ /C (synthesis)	20wt.% Pt/C (synthesis)	20wt.% Pt/C (JM)
Lattice distance (d, Å)	2.18	2.27	2.27

체로 한 백금-구리의 합금의 나노입자가 잘 형성되었다는 것을 확인하였다.

3.1.2 투과전자현미경(TEM)

입자의 모양 및 크기와 분산도를 측정하기 위하여 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)을 이용하여 합성된 20wt.% Pt/C, 20wt.% Pt₃Cu₁/C 두 촉매를 분석하였고, TEM 이미지를 통해 둥근 구 모양의 균일한 나노입자의 Pt, Pt-Cu가 카본에 잘 담지되었음을 확인하였다. 카본에 담지된 금속들의 평균 입자 크기는 Table 2와 같다.

Fig. 3의 HR-TEM 이미지로 구한 결정 격자 면간거리(d)는 XRD의 Bragg's 식에서 얻은 값과 매우 유사하였고, Cu를 넣은 촉매의 결정격자 면간거리(lattice distance)가 작아져 격자 수축이 된 것을 XRD와 TEM을 통해 확인할 수 있었다.

3.2 촉매의 전기화학측정

촉매 합성 후 촉매 잉크를 제작하여 원판회전전극(rotating disk electrode, RDE)에 소량 로딩하여 N₂-saturated 0.1 M HClO₄ 용액에서 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)으로 측정해 식 (2), (3), (4)에 대입하여 전기화학반응 표면적(electrochemical surface area, ECSA)을 구하고, O₂-saturated 0.1 M HClO₄ 용액에서 선형주사전압전류법(linear sweep voltammetry, LSV)으로 산소환원반응의 개시 전위(onset potential), 반파 전위(half potential)와 한계 전

류밀도(limiting current density)를 구하였다. 0.8 V, 0.85 V, 0.9 V (vs. RHE)에서 specific activity, mass activity를 계산해 Table 3에 나타내었다¹²⁾.

3.2.1 순환전압전류법(CV)

백금 기반 촉매들의 백금 면적당 전기화학적 활성 표면적(ECSA)을 측정하기 위해 순환전압전류법(cyclic

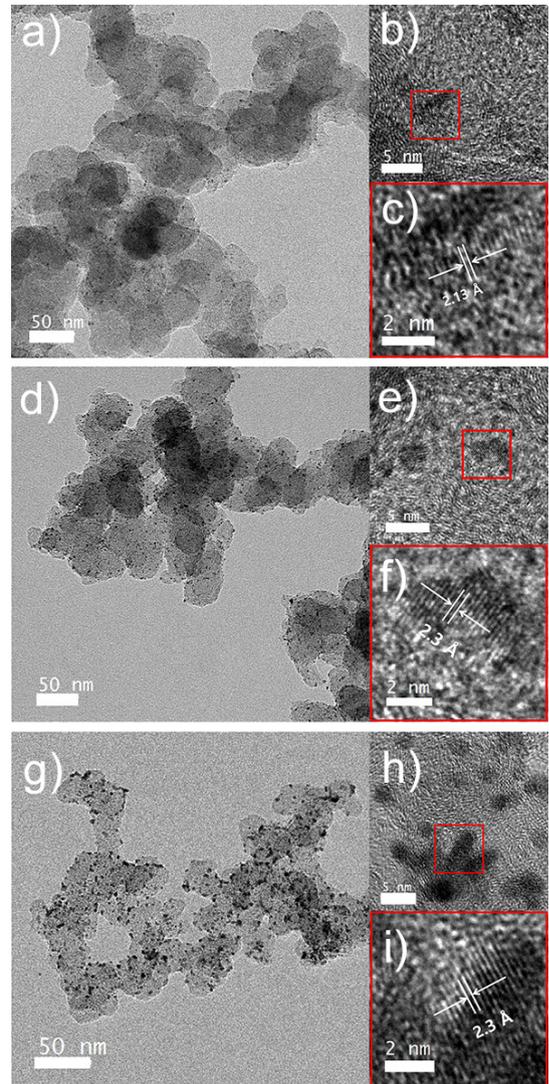


Fig. 3. (a), (d) and (g) are HR-TEM images of Pt₃Cu₁/C (synthesis), Pt/C (synthesis) and Pt/C (JM) respectively. (b), (e) and (h) The small image on the right is an enlarged image of the HR-TEM. (c), (f) and (i) are the lattice distance of Pt₃Cu₁/C (synthesis), Pt/C (synthesis) and Pt/C (JM).

Table 2. Particle size and lattice distance of catalysts by high-resolution TEM images

	20wt.% Pt ₃ Cu ₁ /C (synthesis)	20wt.% Pt/C (synthesis)	20wt.% Pt/C (JM)
Average of particle size [nm] (standard deviation ±)	3.56 nm (±0.20)	3.63 nm (±0.24)	3.90 nm (±0.27)
Lattice distance (d, Å)	2.13 Å	2.3 Å	2.3 Å

voltammetry, CV)을 실시하였다^{14,15}. CV 테스트는 질소가 포화된 0.1 M 과염소산 용액에서 진행되었다. 주사속도는 20 mV/s로 세 측매들의 CV 커브를 Fig. 4에 나타내었다. 측매들의 ECSA는 CV 결과 그래프와 다음 식에 의해 계산되었다.

$$(1) \quad ECSA(cm^2/g_{pt}) = \frac{Q_H(mC)}{0.210(mC/cm^2) * m_{pt}(g)}$$

$$(2) \quad m_{pt} = \frac{\text{사용된 pt양}}{\text{전체 } \text{Pt} \text{ 용액양}} * \text{전극 loading양}$$

$$(3) \quad Q_H = \frac{\text{area} (A \cdot V)}{\text{scanrate} (V \cdot s^{-1})}$$

위의 식에서 Q_H 는 측매 입자 내에 흡착된 수소의 전하량이고, 0.210 mC/cm^2 는 백금표면에 흡착된 수소층의 형성을 위해 필요한 전하량이며, m_{pt} 은 단위 면적당 백금측매의 로딩량이다^{3,6}.

3.2.2 선형주사전압전류법(LSV)

회전전극기술(rotating electrode technique)을 이용해 측매의 산소환원반응 활성도를 알기 위해서 선형 주사전압 전류법으로 얻은 전류-전압 그래프에서 개시 전위(onset potential)와 반파 전위(half potential)가 매우 중요한 요인이다. 개시 전위는 측매의 산소 환원반응이 시작되는 부분의 전압으로 더 높은 개시 전위를 가질수록 전기 측매활성도가 더 높은 측매이다. 반파 전위도 더 높은 값을 가지는 측매일수록 전

기적 활성도가 우수한 것을 알 수 있었다. Fig. 4(d)의 Tafel 곡선으로 나타내어 기울기 값을 비교해 본 결과 상용화 측매인 Pt/C (JM)가 83 mv/dec, Pt₃Cu₁/C (synthesis)가 85 mV/dec으로 큰 차이를 보이지 않았다.

$$(4) \quad i_k = \frac{i_l * i_m}{i_l - i_m}$$

$$(5) \quad \text{Mass Activity}_{pt} (i_{mass,pt}) = \frac{i_k}{m_{pt}}$$

$$(6) \quad \text{Specific Activity}_{pt} = \frac{i_{mass,pt}}{ECSA}$$

4. 결론

본 논문에서는 수정된 폴리올법으로 합성한 나노 입자 크기의 Pt₃Cu₁/C를 합성하고, 상용 Pt/C (JM)와 전기화학측정법을 통해 ECSA, specific, mass activity를 비교함으로써 백금-구리 합금을 카본에 담지한 측매가 상용 Pt/C보다 더 적은 양의 Pt를 사용하고도 더 좋은 산소환원반응을 하는 것을 증명하였다. 백금보다 원자 크기가 작은 구리 전이금속을 카본 지지체에 담지한 백금-구리측매(Pt₃Cu₁/C)의 Pt-Pt 결합

Table 3. (a) TEM, (b) HR-TEM images and lattice distance of Pt₃Cu₁/C, Pt/C (synthesis) and Pt/C (JM).

	20 wt.% Pt/C (JM)	20wt.% Pt/C (synthesis)	20wt.% Pt ₃ Cu ₁ (synthesis)
Onset potential (V)	0.91	0.90	0.941
Half-wave potential (V)	0.832	0.832	0.870
Limiting current density (mA/cm ²)	5.95	5.86	5.76
ECSA (m ² /gpt)	34.65	34.89	23.86

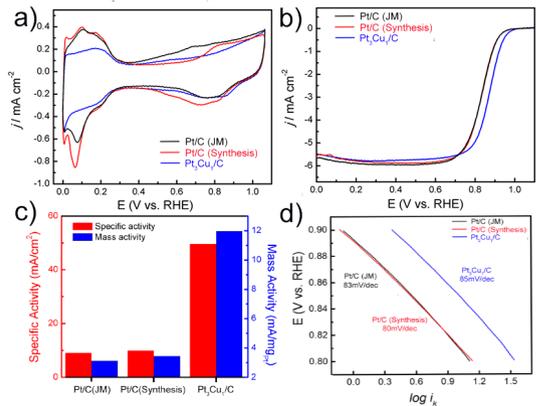


Fig. 4. (a) CVs and (b) ORR obtained with PtCu/C, Pt/C (synthesis), Pt/C in 0.1 M HClO₄ (c) specific activity and mass activity at 0.9 V (vs. RHE), (d) Tafel plots for the ORR on Pt and Pt₃Cu₁ obtained in 0.1M HClO₄ saturated O₂ with 1,600 rpm at room temperature.

수축에 의해서 결정면간 거리(d)가 좁아짐을 XRD와 TEM을 통해 확인하였다. 결론적으로, 20 wt% Pt/C는 상용 Pt/C와 입자의 크기 및 산소환원반응결과가 매우 비슷하였고, 같은 방법으로 Pt:Cu를 3:1 비율로 하여 합성한 Pt₃Cu₁/C 촉매는 상용 Pt/C에 비해 백금 양 대비 전기화학적 반응 면적(ECSA)값이 더 크고, 0.9 V (vs. RHE)에서 specific, mass activity도 각각 4.7배와 6.8배가 더 우수함을 확인하였다. I-V 값을 Tafel 곡선으로 그려 기울기값을 비교해 본 결과, Pt₃Cu₁/C의 기울기(85 mV/dec)가 상용화된 Pt/C (83 mV/dec)와 합성된 Pt/C (80 mV/dec)보다 더 좋음을 확인하였다. 결론적으로 볼 때 Table 3과 같이 정리할 수 있으며, 카본 지지체에 담지한 Pt₃Cu₁/C 촉매는 값비싼 Pt의 양을 줄이고 저렴한 Cu 전이금속을 사용함으로써 촉매 제조에 대한 비용 절감 효과를 기대할 수 있다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부(MI, Korea)와 한국에너지기술평가원(KETEP)이 지원하는 국제공동기술개발사업/산업기술혁신사업(Grant no. P0004433)의 지원으로 수행된 에너지기술개발사업(MOTIE) 연구결과입니다(No. 20182010600400).

References

1. T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida and M. Watanabe, "Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, and Co", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, No. 10, 1999, pp. 3750-3756, doi: <https://doi.org/10.1149/1.1392544>.
2. W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gasteiger, "Handbook of fuel cells. Fundamentals technology and applications", 2nd ed, Wiley, USA, 2003, pp. 153.
3. G. S. Nam, "Hydrogen fuel cell Handbook", Seong Andang, Korea, 2011.
4. Y. H. Cho, H. S. Park, Y. H. Cho, D. S. Jung, H. Y. Park, and Y. E. Sung, "Effect of Platinum Amount in Carbon Supported Platinum Catalyst on Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell", *Journal of Power Source*, Vol. 172, No. 1, 2007, pp. 89-93, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.067>.
5. H. S. Oh, J. G. Oh, and H. S. Kim, "Modification of Polyol Process for Synthesis of Highly Platinum Loaded Platinum-Carbon Catalysts for Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 183, No. 2, 2008, pp. 600-603, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.05.070>.
6. K. Hyun, J. H. Lee, C. W. Yoon, and Y. C. Kwon, "The Effect of Platinum Based Bimetallic Electrocatalysts on Oxygen Reduction Reaction of Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 8, No. 10, 2013, pp. 11752-11767. Retrieved from <http://electrochemsci.org/papers/vol8/81011752.pdf>.
7. V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, and C. A. Lucas, "Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability", *Science*, Vol. 315, No. 5811, 2007, pp. 493-497, doi: <https://doi.org/10.1126/science.1135941>.
8. S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, and J. McBreen, "Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction An in situ XANES and EXAFS investigation", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 142, No. 5, 1995, pp. 1409-1422, doi: <https://doi.org/10.1149/1.2048590>.
9. J. Qi, L. Jiang, M. Jing, Q. Tang, and G. Sun, "Preparation of Pt/C via a polyol process - Investigation on carbon support adding sequence", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, No. 17, 2011, pp. 10490-10501, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.022>.
10. J. W. Yang, K. W. Hyun, C. H. Chu, and Y. C. Kwon, "A Study on Oxygen Reduction Reaction of PtM Electrocatalysts Synthesized by a Modified Polyol Process", *Applied Chemistry for Engineering*, Vol. 25, No. 1, 2014, pp. 78-83, doi: <https://doi.org/10.14478/ace.2013.1111>.
11. J. W. Yang, C. H. Chu, and Y. C. 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, doi: <https://doi.org/10.5855/ENERGY.2014.23.3.157>.
12. W. Xing, G. Yin, and J. Zhang, "Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts", Elsevier, Poland, 2014.
13. A. Pozio, M. De Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, and L. G. Wordmark, "Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry", *Journal of Power Sources*, Vol. 105, No. 1, 2002, pp. 13-19, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00921-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00921-1).
14. H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, and F. T. Wagner, "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 56, No. 1-2, 2009, pp. 9-35,

doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.06.021>.

15. J. W. Yang, C. K. 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. Korean hydrogen New Energy Soc.*, Vol. 25, No. 4, 2014, pp. 378-385, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2014.25.4.378>.