

# 콜로이드 용액 내의 수소연료전지 공기극 촉매용 백금 입자 성장 속도 관찰

함가현\* · 정선기\* · 최미화\*\* · 양석란\*\* · 이재영\*.,\*\*\*,†

\*광주과학기술원 지구·환경공학부, \*\*한국전력공사연구원 창의미래연구소, \*\*\*광주과학기술원 Ertl 탄소비움연구센터 (2019년 6월 6일 접수, 2019년 6월 13일 심사, 2019년 7월 19일 채택)

## Growing Behaviors in Colloidal Solution of Pt Crystal for PEMFC Cathode

Kahyun Ham\*, Sunki Chung\*, Mihwa Choi\*\*, Seugran Yang\*\*, and Jaeyoung Lee\*.,\*\*\*,†

\*School of Earth Sciences and Environmental Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), 123 Cheomdan-gwagiro, Buk-gu 61005, Korea

\*\*Creative Future Laboratory, Korea Electric Power Corporation (KEPCO) Research Institute, Daejeon 34056, Korea

\*\*\*Ertl Center for Electrochemistry and Catalysis, GIST, 123 Cheomdan-gwagiro, Buk-gu 61005, Korea

(Received June 6, 2019; Revised June 13, 2019; Accepted July 19, 2019)

### 초 록

수소연료전지의 백금 촉매층은 높은 활성을 가지고 있어야 하며, 물과 산소의 원활한 물질전달을 위하여 얇은 두께를 유지해야 한다. 이를 위해 수열 합성 기반의 높은 백금 함량의 담지 촉매 합성법이 보고되어 왔지만, 반응과정에서의 입자 성장 거동 및 속도에 대한 접근은 상대적으로 희박하다. 본 연구에서는 환원과정이 완료된 현탁액을 교반하면서 백금 결정의 성장을 시간별로 관찰하였고 이의 전기화학적 활성을 평가하였다. 초반 교반과정 단계의 단지 수 시간에 서 백금 콜로이드가 탄소 담지 백금 촉매에 붙어 백금 결정을 성장시키는 것을 확인하였다. 그 이후에는 새로운 핵성장 반응으로 크기가 작은 콜로이드가 형성되지만, 백금 결정 성장에는 참여하지 않는 것을 확인하였다. 따라서 6 h만 교반과정을 겪은 탄소 담지 백금 촉매도 산소환원반응에 대해 우수한 성능을 가지고 있음을 확인하였다.

### Abstract

In polymer exchange membrane fuel cells, it is crucial to fabricate a highly active and thin Pt catalyst layer for the smooth mass transport of dissolved oxygen and water. Although a highly loaded platinum (Pt) catalyst based on the hydrothermal synthesis has been reported in several studies, its growing behaviors and kinetics were yet to be understood. In this study, we investigated the growth of Pt crystal in suspension after the reduction step depending on a stirring time and evaluated the electrochemical activity. For only a couple of hours in the early stage, Pt colloids were adsorbed on the Pt-carbon catalyst and the Pt crystal was grown. After that, the small Pt colloid was formed by another nucleation step, which did not involve the growth of Pt crystal. We reveal that the Pt-Carbon catalyst with stirring for 6 h showed a high activity toward the oxygen reduction reaction.

**Keywords:** Platinum crystal, Polymer exchange membrane fuel cells, Oxygen reduction reaction, Mass production, Colloidal solution

## 1. 서 론

증가되는 에너지 수요 및 급변하는 기후 변화에 대한 대책의 일환인 수소연료전지는 높은 효율과 전력 밀도, 친환경성 등의 장점을 가지고 있는 차세대 에너지 변환 시스템으로 손꼽히고 있다. 수소연료전지는 수소를 산화시켜 전자를 발생하는 수소산화반응과 산소를 환

원시키는 산소환원반응을 통해 작동한다. 하지만 수소산화반응에 비해 산소환원반응의 반응속도가 매우 느리기 때문에 수소연료전지의 환원극에는 주로 고가의 백금 촉매의 사용이 불가피하며, 이로 인해 수소연료전지의 상용화가 지연되고 있다. 수소연료전지 스택 기준으로 환원극의 백금 로딩 양이 0.1 mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup>까지 적어질수록 가격경쟁력이 증가하기 때문에[1], 백금의 양을 줄이기 위한 많은 연구가 진행되고 있다[2,3]. 높은 활성을 보유하는 저 백금 촉매로는 탄소 지지체 기반 백금 담지 촉매[4], Pt/alloy[5] 혹은 Pt/de-alloy[6], core-shell[7] 등이 제안되고 있지만, 현재까지는 백금 담지 촉매만이 상용화 단계에 가장 근접한 것으로 알려져 있다[8].

실제 수소연료전지 구동에서 가스확산층과 이온교환막 사이에 위치해 있는 촉매층은 10 μm 이상의 두께를 가지면 용존된 산소와 이오

† Corresponding Author: Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), School of Earth Sciences and Environmental Engineering, 123 Cheomdan-gwagiro, Buk-gu 61005, Korea  
Tel: +82-62-715-2440 e-mail: jaeyoung@gist.ac.kr

노머와 이온교환막으로부터 이동된 수소양이온의 전달에 제한이 발생하게 된다[9]. 물질전달을 원활히 유지하기 위해서는 얇은 촉매층을 설계해야 하지만, 백금 담지 촉매의 경우 백금 양 대비 수 십 배 이상의 탄소 지지체가 부피를 차지하게 된다. 따라서 백금 담지 촉매의 성능을 증대시키기 위해서는 백금의 고 담지(40 wt% 이상)가 필요하게 된다. 기존 문헌에 따르면, 고 담지 촉매를 합성하기 위해 연속적인 환원 공정[10] 혹은 백금 콜로이드와 탄소담지체의 표면전하 조절을 통한 합성[11] 등이 제안되었다. 특히, 후자의 경우 수열합성 후, 용액의 pH를 낮게 24 h 동안 유지함으로써, 두 물질 간의 표면전하 차이를 극대화하여 electrostatic force를 증대시키는 방법으로 알려져 있다.

운송 혹은 에너지 저장 등 다양한 적용처가 있는 수소연료전지는 출력되는 전력밀도가 높아질수록 촉매의 사용량도 높아지게 된다. 현재 수소연료전지 차 내부에 포함되어 있는 수소연료전지 스택은 85 kW며, 약 72~94 g의 백금이 필요하다고 알려져 있다[12,13]. 산소환원반응에 대한 높은 활성을 보이는 백금 촉매의 설계뿐만 아니라 백금 촉매를 균일하게 합성할 수 있는 대량생산 기술도 중요한 기술 중 하나이다. 촉매 가격에서 전기구체 및 화학 약품의 금액이 대부분을 차지하지만, 실제로 1,000개의 수소연료전지 스택을 구축 시 약 47%의 생산 비용이 필요하게 된다[14]. 백금 촉매의 대량생산 비용의 절감을 위해서는 공정의 단순화 및 공정 시간의 축소가 필수적이다.

본 연구에서는 폴리올법을 통한 탄소 담지 백금 촉매의 환원 과정 후, 교반을 진행하면서 백금 콜로이드와 탄소 담지 백금 촉매가 존재하는 용액을 교반하고, 백금 결정의 변화를 시간에 따라 관찰하였다. 백금 콜로이드가 백금 결정 성장에 참여하지만, 시간에 따라 콜로이드의 기여도가 달라지는 것을 확인하였다. 이를 통해 고 담지 백금 촉매 합성에 있어 필수적으로 필요한 시간을 결정하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 백금 나노 입자 담지

탄소 담지 백금 촉매는 폴리올법을 통하여 전체 무게 대비 50%의 백금 나노 입자를 탄소 지지체에 담지하였다[15]. 탄소 지지체의 고른 분산을 위하여 증류수와 ethylene glycol (Sigma-Aldrich)의 혼합액에 Vulcan XC-72 (CABOT) 300 mg을 1 h 동안 초음파 분산하였다. 백금 촉매의 전기구체인  $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$  (Alfa aesar)은 0.798 g을 증류수와 ethylene glycol 혼합액에 용해시킨 후 30 min 동안 분산시켰다. 백금 이온이 포함된 혼합액은 연동 펌프를 이용하여, 탄소 지지체 현탁액에 0.8 ml/min의 유량으로 주입하였다. 그 후, 1M NaOH (Sigma-Aldrich) 수용액을 이용하여, 혼합액의 pH를 10으로 조정하였으며, 3 h 동안 160 °C에서 환류하였다. 혼합액의 온도가 상온이 되었을 때, 1M NaOH를 이용하여 용액의 pH를 2로 증가시켰고, 용액의 온도를 40 °C로 유지시키며 교반을 진행하였다. 이때 교반하는 시간에 따라 용액을 소량 채취하여, 여과 및 증류수를 이용한 세척을 통해 백금 담지 촉매 및 여과된 용액을 분리하였다.

### 2.2. 백금 담지 촉매의 광학적·전기화학적 분석

분리된 백금 담지 촉매는 X-ray diffraction (XRD, miniflex II, Rigaku)을 통하여, 교반시간에 따라 촉매의 결정성을 확인하였고, 백금 나노 입자의 분포도와 크기 분석을 위해 고분해능 transmission electron microscope (HR-TEM, TECNA1F20 TEM, Philips)를 이용하였다. 또한, 백금 담지 촉매 내 백금 함량을 분석하기 위하여, 백금 담지 촉매를 왕수를 통해 녹인 후 inductively coupled plasma-optical emission spec-

trometry (ICP-OES, ACTIVA, JY HORIBA)를 이용하여 분석하였다. 폴리올 공정 후, 여과를 통해 백금 담지 촉매가 분리된 용액은 UV-Vis spectroscopy (UV-1800, Shimadzu)를 통해 300~190 nm의 영역 내에서  $Pt^{4+}$ ,  $Pt^{2+}$  및 백금 나노 입자의 흡광도를 분석하였다. 또한, 백금 담지 촉매의 전기화학적 활성을 확인하기 위해, Potentiostat/ Galvanostat (VSP, Biologic) 장비를 이용하여 전기화학 실험을 진행하였다. 10 mg의 백금 담지촉매를 1.2 mL의 증류수 및 0.8 mL의 2-propanol (Junsei), 10  $\mu$ L의 10 wt% nafion dispersion solution (Sigma-Aldrich)에 30 min 분산시킨 후, 회전전극(Rotating Disk Electrode; 0.2475  $cm^2$ )에 drop casting을 통하여 작업전극을 제작하였다. 작업전극 및 상대전극과 참조전극인 백금 선과 Ag/AgCl을 0.1M HClO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich) 전해질에 담근 후, 전위를 인가하였다. 순환전압전류법은 전해질에 20 min간 질소(99.999%) 가스를 purging 후 20 mV/s의 주사속도로 실험을 시행하였고, 산소환원반응에 대한 활성은 15 min간 산소(99.995%) 가스를 purging한 전해질에서 5 mV/s의 주사속도로 선형주사전위를 통해 확인하였다. 이온의 흡착반응으로 생긴 peak 등을 배제하기 위하여, 질소 분위기에서 그린 선형주사전위 곡선을 산소 분위기에서 그린 선형주사전위 곡선에서 빼주었다[16].

## 3. 결과 및 고찰

폴리올법에서 환류를 통한 환원과정을 거친 후, 탄소 담지 백금 촉매의 결정 구조를 교반시간에 따라 XRD 분석을 통해 비교하였다. Figure 1(a)은 교반과정 전과 20 h의 교반 후의 탄소 담지 백금 촉매 XRD pattern으로, 26°에 넓게 존재하는 peak은 탄소 지지체의 (002) 결정면이고 다른 예리한 peak은 백금의 결정면을 의미한다. Surfactant 없이 일반적인 수열합성을 통한 백금 나노 입자의 경우 face centered cubic 구조를 가지며 39.9°의 (111) 결정면과 (200), (220), (311), (222) 결정면으로 구성되어진다[17]. 20 h의 교반을 통해, 백금 (111)과 (200) 결정면 peak의 반치폭이 감소한 것을 확인할 수 있다. 이는 교반과정에 의해 백금 결정이 성장했음을 의미한다. 결정 성장 정도가 가장 큰 (111) 결정면에 초점을 두어 교반시간에 따라 결정 크기를 관찰하였다. Figure 1(b)에서 교반시간에 따라 반치폭이 조금씩 감소하는 것을 확인할 수 있다.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

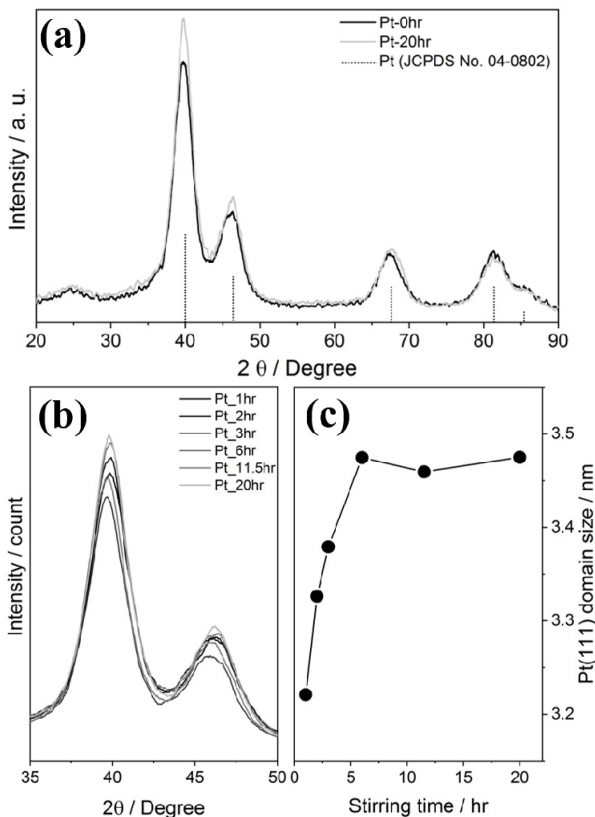
또한, Figure 1(c)에서 반치폭을 Eq. 1인 Scherrer equation에 적용하여 백금 (111) 결정면의 크기를 비교하였을 때, 교반 시작으로부터 6 h까지 급격하게 결정이 성장하다가 그 후 20 h까지 비교적 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다. 일반적인 수열합성법을 통한 금속 담지는 불균일 핵생성(heterogenous nucleation)을 통해 이루어지며, 이는 담지체에 의해 금속 전기구체 이온의 결정화가 유도되어 핵을 형성하는 현상이다. 생성된 핵에 이온이나 금속 콜로이드의 흡착 혹은 Ostwald ripening 등 aggregation에 의해 결정이 성장한다고 알려져 있다[18]. 반면 교반과정에서는 불균일 핵생성으로부터 핵생성보다는 결정의 성장반응이 주로 일어나고 그 반응속도는 온도, 콜로이드 농도 등에 의해 영향을 변화된다. 콜로이드의 농도가 높은 초기 교반과정(~6 h)에서 결정의 성장반응이 빠르게 진행되지만, 그 이후에는 농도가 낮아 반응 속도가 느려 백금 결정 크기의 변화가 거의 없는 것으로 사료된다.

**Table 1. Pt Weight Percent with Respect of Time Determined by ICP-OES**

	Pt_1hr	Pt_6hr	Pt_20hr
Pt content (wt.%)	47.16	48.41	48.76

**Table 2. Electrochemical Surface Area (ECSA) Calculated from Peak of Pt-H Desorption and Peak of Pt-O Reduction**

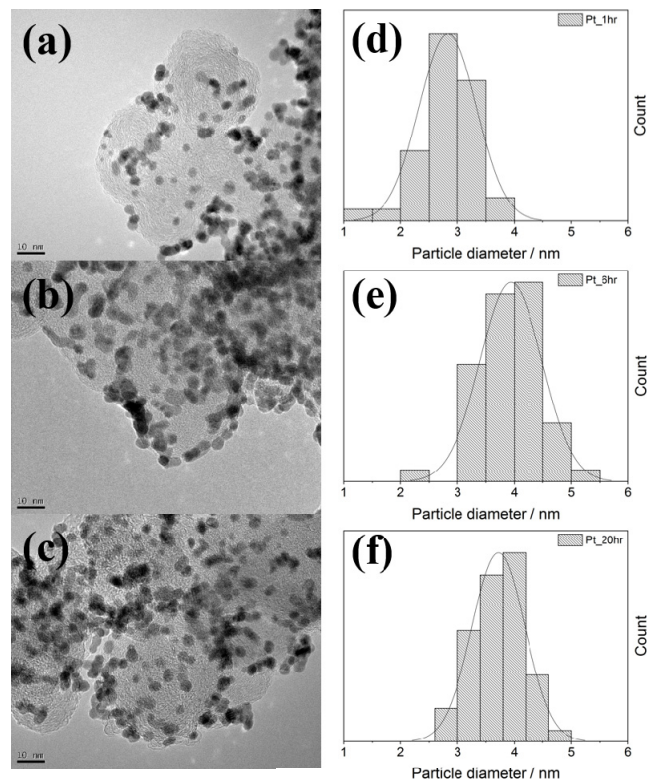
	Pt-H desorption ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Pt-O reduction ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
Pt_1hr	30.96	12.43
Pt_6hr	28.86	14.13
Pt_20hr	28.35	13.95
Pt_TKK	31.00	15.63



**Figure 1. (a) XRD patterns of Pt\_0hr (without stirring step after reflux) and Pt\_20hr (with stirring step), (b) XRD patterns focusing on Pt (111) domain and (c) size of the domain with respect to stirring time.**

Figure 2(a)~(c)는 교반과정을 1, 6, 20 h을 거친 백금 담지 촉매의 TEM 사진이다. 모든 백금 담지 촉매는 탄소 지지체 위에서 균일한 분산도를 보였다. Figure 2(d)~(f)는 TEM 사진으로부터 얻어진 백금 나노 입자의 크기 분포도로서, 교반과정 시간에 따라 그 분포도가 상이한 것을 확인할 수 있다. 1 h의 교반과정을 거친 백금 담지 촉매의 분포도의 경우 2.9 nm의 중앙치를 가졌지만, 6, 20 h의 교반과정에서는 그보다 큰 3.8 nm의 중앙치를 보였다. 즉, 교반시간에 따라 백금 입자가 성장하여 중앙치가 증가하였고, 특히 6과 20 h의 교반과정의 중앙치가 같음을 통해 Pt (111) 결정면뿐만 아니라 백금 나노 입자의 성장이 6 h 이후 더더지는 것을 알 수 있다. 또한, 백금 담지 촉매의 백금 함량을 분석한 결과(Table 2), 교반시간이 1 h에서 6 h으로 증가되면서 백금 함량이 1.25%가 증가되었다. XRD와 TEM에서 확인한 백금 입자의 성장은 탄소 지지체 위에서 백금 입자의 agglomeration에 의한 것이 아닌, 용액 내 포함되어 있는 콜로이드에 의한 백금 입자의 성장임을 알 수 있다.

Figure 3(a)는 환류과정 전, 후와 교반과정의 시간에 따른 용매의 UV-Vis spectra이다. 환류과정을 통한 환원 전의 용매는 백금 전구체 이온인  $\text{PtCl}_6^{2-}$ 과  $\text{PtCl}_4^{2-}$ 으로 이루어져있는 것을 260과 202 nm에 위치



**Figure 2. (a)~(c) TEM images of Pt\_1hr, Pt\_6hr, and Pt\_20hr, respectively; (d)~(f) Histogram of Pt particle diameter of Pt\_1hr, Pt\_6hr, and Pt\_20hr, respectively.**

한 peak으로 알 수 있다. 환류과정 후, 기존에 있던 두 개의 peak이 사라지고 208~211과 260 nm에 위치한  $\text{Pt}^0$  peak이 새롭게 생성된다. 폴리올법의 환원과정을 통해 모든 백금 전구체 이온이 환원되어 백금 콜로이드 상태나 탄소 지지체에 담지된 형태로 존재하는 것을 의미한다. UV-Vis 영역대에서 전이 peak이 하나만 나타나는 Ag, Au 나노 입자와는 다르게[19,20], FCC 구조를 가진 백금의 경우에는 2개의 전이 peak이 나타나게 된다. 백금은 두 개의 낮은 전도대 에너지 준위인 ( $n = 5, l = 2$  혹은 5d) state와 ( $n = 6, l = 0$ , 혹은 6s) state를 가지고 있기 때문이다[21]. 260 nm에 나타나는 ( $n = 5, l = 2$  혹은 5d) state는 교반과정을 거치지 않은 용매에서만 검출이 되었는데, 교반과정에 따라 탄소 지지체에 담지되지 않은 콜로이드들의 전자구조가 다를 수 있다. 반면, 보다 낮은 파장대에 위치한 ( $n = 6, l = 0$ , 혹은 6s) state는 교반시간에 따라 흡광도가 증가하며, blue shift가 되는데, 이는 시간에 따라 크기가 작은 Pt 입자들의 농도가 증가된다는 것을 의미한다. 양자점이나 Ag, Au에 국한되어 있던 국소표면 플라즈몬 공명 원리 (localized surface plasmon resonance, LSPR)에 따라, 백금도 나노 입

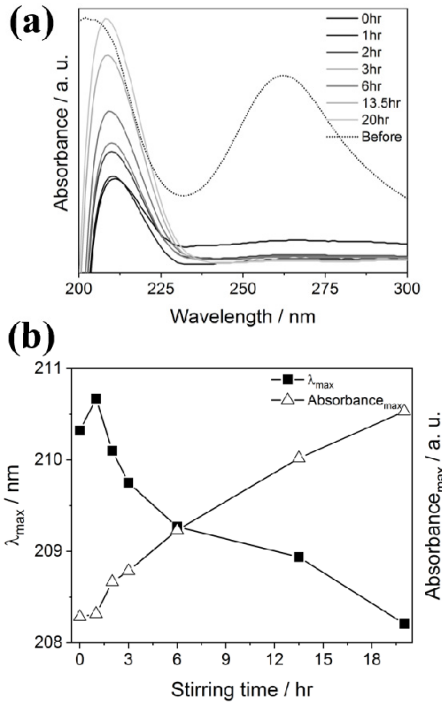


Figure 3. (a) UV-vis spectra and (b)  $\lambda_{max}$  and absorbancemax located in 208~211 nm depending on the stirring time.

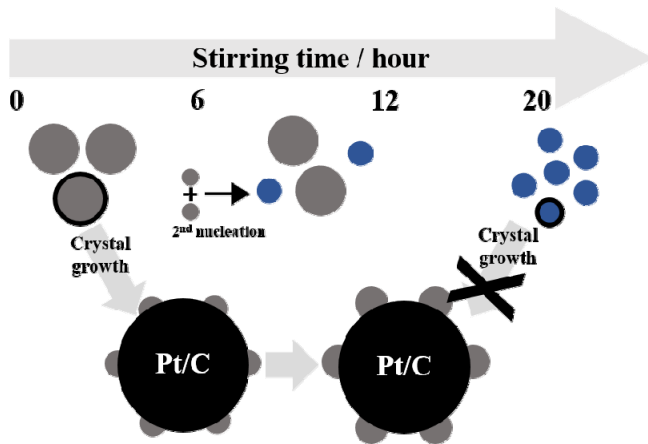


Figure 4. Scheme for Pt crystal growth in colloidal Pt solution.

자의 크기가 작아질수록 흡수되는 파장대가 감소한다는 것이 선행연구에 따라 밝혀졌다[22]. 즉, Figure 3(b)를 통해 교반과정 초기에는 입자크기가 큰 백금 콜로이드가 용액 속에 존재하고, 탄소 지지체에 electrostatic force로 흡착되면서 백금결정이 성장하게 된다. 그로 인해 시간이 흐르면서 입자가 큰 콜로이드의 농도는 감소하게 된다. 하지만 시간에 따라 흡광도가 3 h 이후부터 일정하게 증가하는데, LSPR을 참여하지 않는 백금 물질이 새로운 핵생성에 의해 크기가 작은 콜로이드를 형성하는 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서 말한 불균일 핵생성과는 다른 2차 핵생성(secondary nucleation)으로 동일한 결정이 용액 내에 포함되어있을 때 자기 촉매적 반응으로 일어날 수 있는 것으로 알려져 있다. 백금 콜로이드의 파장 최대값의 변화가 6 h 전 후로 차이가 있는 것을 보아, 2차 핵생성 과정은 6~13.5 h 사이에서 존재하는

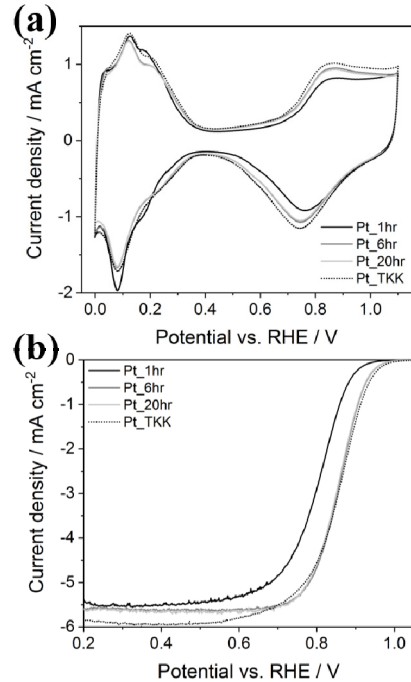
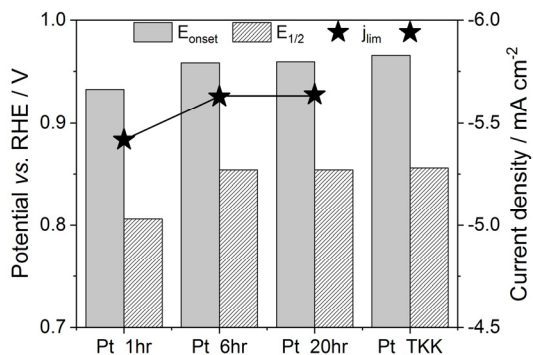


Figure 5. (a) Cyclic voltammograms and (b) oxygen reduction reaction (ORR) polarization curve of Pt\_1hr, Pt\_6hr, Pt\_20hr and Pt\_TKK.

것으로 예측된다[23]. 다시 말해, Figure 4와 같이, 환원 직후부터 초기 교반까지는 입자 크기가 큰 콜로이드들이 백금 결정을 성장시키며, 해당 콜로이드들의 농도는 점차 감소한다. 교반 중반부부터는 2차 핵성장 반응이 일어나서 입자가 작은 콜로이드들이 생성되지만, 백금의 결정 성장에는 참여하지 않는다.

교반시간에 따라 다르게 성장된 백금 담지 촉매의 전기화학적 성능 평가를 Figure 5에 비교하였다. Figure 5(a)는 교반시간이 1, 6, 20 h 및 상용 촉매(TANAKA)의 순환전압전류 곡선이다. 모든 합성 촉매가 상용 촉매에 준하는 전기화학적 활성면적을 보여주었다. -0.3~0.1 V (vs. Ag/AgCl)의 산화전류에 나타나는 Pt-H 탈착 peak과 0.2~0.7 V의 환원전류에 나타나는 Pt-O 환원 peak을 통해 계산된 전기화학적 활성면적을 정량적으로 Table 2에 비교하였다[24]. TEM 및 XRD 결과와 동일하게, Pt\_6hr와 Pt\_20hr은 전기화학적 활성면적이 거의 비슷하였고 Pt\_1hr가 Pt\_6hr 및 Pt\_20hr에 비해 백금 입자의 크기가 작아 전기화학적 활성면적(Pt-H 탈착)이 큰 것을 확인하였다. 그러나 Pt-O 환원 peak으로 계산된 전기화학적 활성면적은 반대의 경향을 보여준다. 동일한 백금의 표면 상태를 가지고 있다면 백금의 거칠기(roughness factor)가 증가할수록 산소환원반응의 교환전류밀도가 증가한다고 알려져 있지만[25], 백금의 입자 크기가 작을수록, 백금 결정상에서 plane site보다는 edge site가 증가하여 Pt oxide가 증가한다고도 알려져 있다[26]. 즉, 백금의 입자 크기가 상대적으로 작은 Pt\_1hr가 Pt oxide의 분율이 상대적으로 증가하여, 다른 두 촉매와는 다른 백금 표면을 가지고 있고 백금의 산화 및 Pt-O의 환원이 억제된다[27]. 산소환원반응에 대한 성능을 Figure 5(b)에 비교하였다. 또한, 산소환원반응에 대한 활성으로 사용되는 3가지 지표(onset potential, half-wave potential 및 limiting current density)를 Figure 6에 비교하였다. Pt\_6hr와 Pt\_20hr은 6 h 이라는 충분한 백금 성장시간을 가짐으로 인해 onset potential 및 half-wave potential의 값이 동일함을 보였다. 특히, Pt\_6hr와 Pt\_20hr를





**Figure 6.** Parameters for ORR activity of Pt\_1hr, Pt\_6hr, Pt\_20hr and Pt\_TKK derived from;  $E_{onset}$  and  $E_{1/2}$  is onset potential and half-wave potential (left y-axis).  $j_{lim}$  is limiting current density (right y-axis).

상용 촉매와 비교하였을 때 비등한 half-wave potential을 가짐에 따라 산소환원반응에 대해 높은 성능을 가지고 있음을 알 수 있다. 반면, 전기화학적 활성면적이 크에도 불구하고 다른 두 촉매와 비교하였을 때, Pt\_1hr가 산소환원반응에 대해 늦은 onset potential을 보여주었다. 이는 앞서 설명한, 작은 백금 입자와 결정구조에서 기인된 표면의 Pt oxide로 인한 산소 흡착력이 감소되었기 때문이다. 즉, 교반과정을 6 h 만 거친 Pt\_6hr 촉매도 Pt\_20hr과 산소환원반응에 대해 동일한 활성 및 활성면적을 가지고 있다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 환원과정 후 촉매 현탁액을 교반하면서 시간에 따른 백금 결정의 성장 및 활성을 관찰하였다. 교반과정에 의해 서로 다른 표면전하를 가진 백금 콜로이드와 탄소 지지체는 electrostatic force로 인해 백금 콜로이드가 탄소 지지체에 흡착하면서 백금 결정이 성장된다고 알려져 있지만, 그 성장 속도에 대한 연구는 되어있지 않다. 교반시간에 따라 생성된 백금 촉매를 분석한 결과, 백금 콜로이드의 농도가 상대적으로 높은 초기 교반과정에서 백금 결정의 성장이 급격히 이뤄지는 것을 XRD 및 TEM을 통해 알 수 있었다. 또한 UV-Vis spectra의 Pt<sub>0</sub> peak의 파장 및 흡광도 변화를 통해 교반 초기에 백금 결정 성장에 참여하는 백금 콜로이드는 일정 수준 이상의 크기를 갖는 백금 콜로이드이며, 교반과정 후반부(6 h 이후)에서 2차 핵성장으로 인해 백금 결정 성장에 참여하지 않는 입자 크기가 작은 백금 콜로이드가 생성되는 것을 확인하였다. 그로 인해 초기 교반과정만을 거친 탄소 담지 백금 촉매도 산소환원반응에 대해서 높은 전기화학적 활성을 가지고 있는 것을 확인하였다. 즉, 초반에 입자의 성장이 빠르게 진행되기 때문에 기존 수십 시간의 공정을 수 시간으로 단축할 수 있다는 것을 시사한다. 본 연구를 통해 고 담지 백금 촉매의 합성 kinetics에 대한 이해 및 실제 대량 합성의 공정당가를 축소시킬 수 있기를 기대한다.

#### 감 사

This research was supported by the project R16EA01 of Korea Electric Power Corporation (KEPCO).

#### References

1. A. Kongkanand and M. F. Mathias, The priority and challenge of high-power performance of low-platinum proton-exchange membrane fuel cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 1127-1137 (2016).
2. V. Mehta and J. S. Cooper, Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, *J. Power Sources*, **114**, 32-53 (2003).
3. D. Shin, X. An, M. Choun, and J. Lee, Effect of transition metal induced pore structure on oxygen reduction reaction of electrospun fibrous carbon, *Catal. Today*, **260**, 82-88 (2016).
4. H. Kim and B. N. Popov, Development of novel method for preparation of PEMFC electrodes, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A71-A74 (2004).
5. X. Huang, Z. Zhao, L. Cao, Y. Chen, E. Zhu, Z. Lin, M. Li, A. Yan, A. Zettl, Y. M. Wang, X. Duan, T. Mueller, and Y. Huang, High-performance transition metal-doped Pt<sub>3</sub>Ni octahedra for oxygen reduction reaction, *Science*, **348**, 1230-1234 (2015).
6. P. Mani, R. Srivastava, and P. Strasser, Dealloyed binary PtM<sub>3</sub> (M=Cu, Co, Ni) and ternary PtNi<sub>3</sub>M (M=Cu, Co, Fe, Cr) electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Performance in polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources*, **196**, 666-673 (2011).
7. K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y. M. Choi, P. Liu, M. B. Vukmirovic, J. X. Wang, and R. R. Adzic, Core-protected platinum monolayer shell high-stability electrocatalysts for fuel-cell cathodes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 8602-8607 (2010).
8. D. Banham and S. Ye, Current status and future development of catalyst materials and catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells: An industrial perspective, *ACS Energy Lett.*, **2**, 629-638 (2017).
9. D. M. Bernardi and M. W. Verbrugge, Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte, *AIChE J.*, **37**, 1151-1163 (1991).
10. D. J. You, K. Kwon, S. H. Joo, J. H. Kim, J. M. Kim, C. Pak, and H. Chang, Carbon-supported ultra-high loading Pt nanoparticle catalyst by controlled overgrowth of Pt: Improvement of Pt utilization leads to enhanced direct methanol fuel cell performance, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 6880-6885 (2012).
11. H.-S. Oh, J.-G. Oh, and H. Kim, Modification of polyol process for synthesis of highly platinum loaded platinum-carbon catalysts for fuel cells, *J. Power Sources*, **183**, 600-603 (2008).
12. 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, *Appl. Catal. B*, **56**, 9-35 (2005).
13. S. Chung, D. Shin, M. Choun, J. Kim, S. Yang, M. Choi, J. W. Kim, and J. Lee, Improved water management of Pt/C cathode modified by graphitized carbon nanofiber in proton exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources*, **399**, 350-356 (2018).
14. B. D. James, J. M. Huya-Kouadio, C. Houchins, and D. A. DeSantis, Mass production cost estimation of direct H<sub>2</sub> PEM fuel cell systems for transportation applications: 2016 update, 96-98, Strategic Analysis, Inc., Virginia, USA (2017).
15. Y.-J. Wang, N. Zhao, B. Fang, H. Li, X. T. Bi, and H. Wang, Effect of different solvent ratio (ethylene glycol/water) on the preparation of Pt/C catalyst and its activity toward oxygen reduction reaction, *RSC Adv.*, **5**, 56570-56577 (2015).

16. D. Shin, B. Jeong, M. Choun, J. D. Ocon, and J. Lee, Diagnosis of the measurement inconsistencies of carbon-based electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline media, *RSC Adv.*, **5**, 1571-1580 (2015).
17. X.-Y. Liu, Y. Zhang, M.-X. Gong, Y.-W. Tang, T.-H. Lu, Y. Chen, and J.-M. Lee, Facile synthesis of corallite-like Pt-Pd alloy nanostructures and their enhanced catalytic activity and stability for ethanol oxidation, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 13840-13844 (2014).
18. C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **30**, 545-610 (2000).
19. R. Prajapati, A. Bhattacharya, and T. K. Mukherjee, Resonant excitation energy transfer from carbon dots to different sized silver nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 28911-28918 (2016).
20. M. Alsawafta, S. Badilescu, A. Paneri, V.-V. Truong, and M. Packirisamy, Gold-poly(methyl methacrylate) nanocomposite films for plasmonic biosensing applications, *Polymers*, **3**, 1833-1848 (2011).
21. E. Saion, E. Gharibshahi, and K. Naghavi, Size-controlled and optical properties of monodispersed silver nanoparticles synthesized by the radiolytic reduction method, *Int. J. Mol. Sci.*, **14**, 7880-7896 (2013).
22. E. Gharibshahi, and E. Saion, Influence of dose on particle size and optical properties of colloidal platinum nanoparticles, *Int. J. Mol. Sci.*, **13**, 14723-14741 (2012).
23. J. Kim, K. Kim, D. Kim, H. Park, S. Lee, and S. Lee, Effect of struvite crystallization kinetics; Seed material, seed particle size, G · td value, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **30**, 207-212 (2008).
24. P. Daubinger, J. Kieninger, T. Unmüssig, and G. A. Urban, Electrochemical characteristics of nanostructured platinum electrodes - A cyclic voltammetry study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 8392-8399 (2014).
25. X. Li, *Principles of Fuel Cells*, 152-155, Taylor & Francis, New York, USA (2006).
26. R. K. Ahluwalia, S. Arisetty, X. Wang, X. Wang, R. Subbaraman, S. C. Ball, S. DeCrane, and D. J. Myers, Thermodynamics and kinetics of platinum dissolution from carbon-supported electrocatalysts in aqueous media under potentiostatic and potentiodynamic conditions, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, F447-F455 (2013).
27. A. M. Gómez-Marín, R. Rizo, and J. M. Feliu, Oxygen reduction reaction at Pt single crystals: A critical overview, *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 1685-1698 (2014).