



## 폴리올법으로 제조된 Pt/C 촉매의 연료전지 적용을 위한 나노 입자 크기제어

허준, 윤혁준, 최지훈, 문채린, 최순목\*

한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부

## Nano particle size control of Pt/C catalysts manufactured by the polyol process for fuel cell application

Joon Heo, Hyukjun Youn, Ji-Hun Choi, Chae Lin Moon, Soon-Mok Choi\*

School of Energy, Materials and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education (KOREATECH), Cheonan 31253, Korea

(Received 30 November, 2023 ; revised 18 December, 2023 ; accepted 19 December, 2023)

### Abstract

This research aims to enhance the efficiency of Pt/C catalysts due to the limited availability and high cost of platinum in contemporary fuel cell catalysts. Nano-sized platinum particles were distributed onto a carbon-based support via the polyol process, utilizing the metal precursor  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ . Key parameters such as pH, temperature, and RPM were carefully regulated. The findings revealed variations in the particle size, distribution, and dispersion of nano-sized Pt particles, influenced by temperature and pH. Following sodium hydroxide treatment, heat treatment procedures were systematically executed at diverse temperatures, specifically 120, 140, and 160 °C. Notably, the thermal treatment at 140 °C facilitated the production of Pt/C catalysts characterized by the smallest platinum particle size, measuring at 1.49 nm. Comparative evaluations between the commercially available Pt/C catalysts and those synthesized in this study were meticulously conducted through cyclic voltammetry, X-ray diffraction (XRD), and field-emission scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (FE-SEM EDS) methodologies. The catalyst synthesized at 160 °C demonstrated superior electrochemical performance; however, it is imperative to underscore the necessity for further optimization studies to refine its efficacy.

*Keywords : Polyol process; Pt/C catalyst; Fuel cell; Nano particle; Cyclic voltammetry.*

## 1. 서 론

연료 전지는 화학 에너지를 직접 전기 에너지로 변환하여 높은 효율과 오염 물질 배출량이 적다. 고분자 전해질 연료전지에 들어가는 백금 (Platinum, Pt) 기반 전기 촉매는 연료의 산화 및 저온에서 산소의 환원에 내성을 지닌 적합한 재료이지만 Pt의 높

은 비용과 한정적인 생산량으로 인해 사용이 제한된다. 따라서 촉매의 활성을 높이고 귀금속 함량을 줄이기 위해 그림1과 같이 촉매 담지체와 나노 백금 복합체를 사용하는 기술 개발에 많은 노력을 기울여 왔다 [1]. 고분자 전해질 연료전지 촉매에 들어가는 Pt/C 합성법은 비전착성 증착(Electroless deposition, ED) 법, 폴리올 공정 (Polyol process), 스퍼터-증착,  $\gamma$ -조사법, Pechini 법 등 많은 합성법이 있는데 그중에서 현재 주목받고 있는 합성법은 폴리올 공정이다. 그림2와 같이 폴리올 공정

\*Corresponding Author : Soon-Mok Choi  
School of Energy, Materials and Chemical Engineering,  
Korea University of Technology and Education  
Tel: +82-41-560-1327  
E-mail: smchoi@koreatech.ac.kr

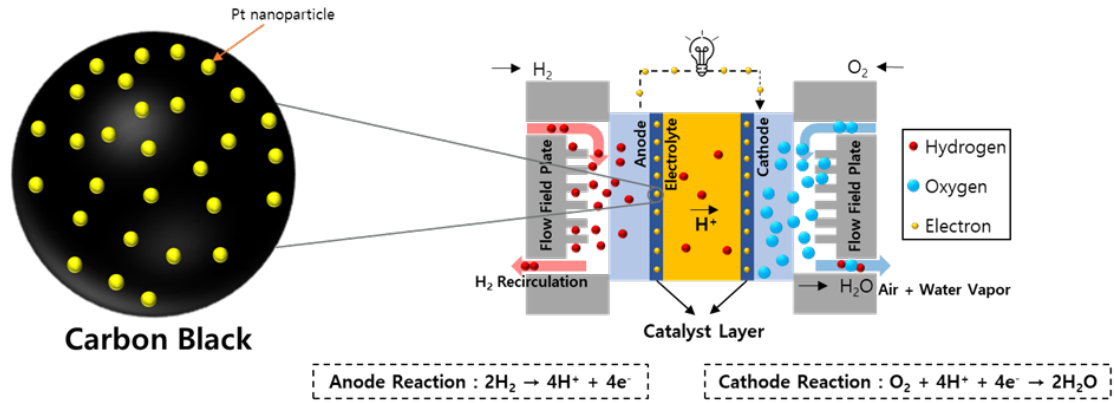


Fig.1. Schematic of a fuel cell operation and a nanostructure of a Pt/C catalyst.

은 금속 나노 입자를 형성시키는 화학적인 환원 방법으로 나노 사이즈의 금속 및 산화물 입자의 형태를 조절하는 적절한 방법이다. 용매 및 환원제로 사용하는 폴리에올은 두 개 이상의 수산기(Hydroxyl group, -OH)를 가진 알코올류를 이르는 말이며 대표적으로 에틸렌 글리콜 (Ethylene glycol), 프로필렌 글리콜 (Propylene glycol), 테트라메틸렌 글리콜 (Tetramethylene glycol), 아이소소바이드 (Isosorbide) 등을 예로 들 수 있다. 이러한 용매에 금속 전구체를 용해시켜 환원이 가능한 금속 이온을 형성시킨 후 적정 온도로 가열하여 금속 이온의 환원 반응을 유도하는 미세 분말 제조법을 폴리에올 공정이라 한다. 폴리에올 공정은 다른 공정에 비해서 높은 수득률과 규칙적인 형태를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 그 외 상대적으로 높은 온도에서 합성을 하여 결정화도가 높은 물질을 얻을 수 있고, 환원성 용매를 사용하기에 환원된 금속 입자가 용매에 존재하는 한 산화로부터 보호된다. 또한 환원된 금속 입자의 표면을 제어하여 응집을 최소화할 수 있으며 용매의 높은 점도가 입자 성장을 제어할 수 있다. 아울러 폴리에올 알코올류는 수용액에 비해 나노 입자에 대한 분산 특성이 우수한 것으로 알려졌다 [2-5].

이러한 폴리에올 공정 중에 에틸렌 글리콜을 사용하는 공정은 가열 단계에서 에틸렌 글리콜이 탈수(Dehydration) 과정을 통해 아세트알데하이드 (Acetaldehyde)로 전이된 후 금속 이온에 전자를 제공하는 것으로 보고되고 있다. 에틸렌 글리콜을 환원제로 사용하여 백금 전구체를 환원시켰다. 본 연구의 목표는 백금의 사용량을 상용 촉매의 사용량 (JM 2000, 20 wt%)과 동일하게 유지하면서 추가적인 공정 변수제어를 통해 Pt/C 촉매의 입자크기를 더 작게 제조하여 우수한 전기적특성을 구현하는 것이다. 이를 위해 백금 나노 입자들의 응집을 억제하

기 위해 에틸렌 글리콜 산화과정에서 나오는 글리콜 음이온 (Glycolate anion)의 농도를 제어할 필요가 있었으며 pH 적정을 통해 안정한 백금 나노 입자 분산이 가능하도록 하였다 [5].

폴리에올 공정으로 제조된 Pt/C 촉매 비교 평가를 위해 X선 회절 분석기 (X-ray diffraction, XRD), 전계방사형 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM), 순환 전압전류법 (Cyclic voltammetry, CV) 분석 및 평가를 실시하였으며 상용 촉매 물질(JM 2000)과 비교 평가하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 폴리에올 공정을 통해 백금 나노 입자들을 카본블랙 담지체 위에 균일한 크기로 담지하였으며 상용 카본블랙(Vulcan XC-72R)을 담지체, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O를 백금 전구체로 사용했다.

에틸렌 글리콜 카본블랙 0.1 g을 넣고 5 분 동안 초음파로 분산시켜 준 다음 550 RPM으로 15 분 동안 교반을 시켜주었다. 교반이 진행되는 동안 촉매용액을 제조하였다. 20 wt% 기준으로 원료량이 계산된 백금 전구체를 초순수(Deionized Water) 10ml 넣어줘서 분산을 시켰다. 그다음 교반이 끝난 카본블랙에 초순수 36ml, 에틸렌 글리콜 64ml와 백금 촉매용액을 넣어주고 상온에서 수산화 나트륨(NaOH) 수용액을 통해 pH 11로 적정하여 백금 촉매 입자의 크기를 조절하였다. 이후 용액을 히팅맨틀 (Heating mantle)에서 120, 140 및 160 °C로 각각 2시간 동안 열처리하여 탄소 표면에 백금 입자를 흡착시켰다. 이후 상온으로 냉각시킨 후 질산을 통해 pH를 1~2까지 적정하여 공정 수율을 향상시켰다 [6]. 이후 증류수와 에탄올을 통해 여과 및 세척 후 60 °C에서

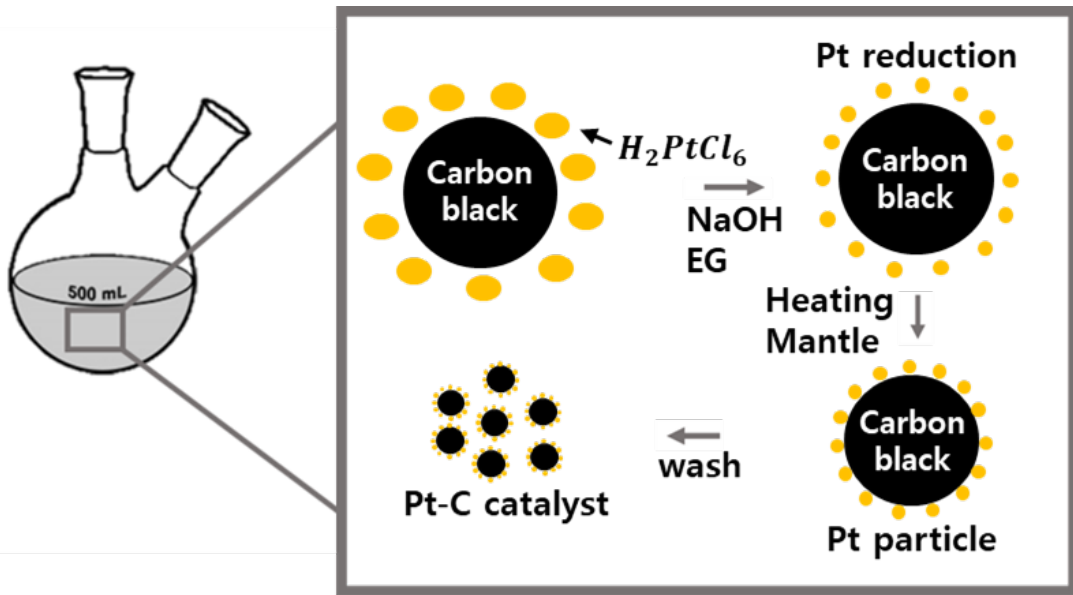


Fig. 2. Synthesis process of nano-Pt precipitations on a carbon black support.

12시간 건조시켰다.

본 연구에서 20 wt% Pt를 목표로 제조된 Pt/C을 분석하기 위해 XRD, FE-SEM을 통해 백금의 결정성 및 담지상태를 확인하였으며 추가적으로 EDS를 통해 분산도까지 확인하였다. 이 결과들을 통해 순환전압전류법을 통해 상용 Pt/C와 비교하였다. 촉매 합성 후 RRDE-3a (Rotating ring disk electrode apparatus)를 통해 3전극 시스템을 설정하고 순환전압전류법을 이용하여 상용 20 wt% Pt/C 촉매와 제조된 20 wt% Pt/C 촉매의 전기 화학적 특성을 비교하였다. 작업 전극 (Working electrode) (Glassy carbon electrode), 기준 전극 (Reference electrode) (Ag/AgCl electrode) 와 상대 전극 (Counter electrode) (Platinum electrode)를 사용하였다. 촉매에 아이소프로필 알코올 (Isopropyl alcohol)과 초순수 20 ml 기준 75, 25 % 비율 및 나피온 과불화 레진 용액 (Nation perfluorinated resin solution) 50  $\mu$ l을 혼합 후 초음파를 이용하여 5 분간 분산시켰다. 완성된 평가시약을 작업 전극에 로딩 후 건조시켰다. 순환전압전류법의 전해질은 0.1M의 HClO<sub>4</sub> 수용액에서 N<sub>2</sub> 퍼징 (purging)을 30-40분 정도 진행을 하고 50 mV/s의 주사속도로 측정하였다 [8].

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 X-ray diffraction (XRD) 분석

기존 상용 Pt/C 촉매와 폴리오공정으로 만든

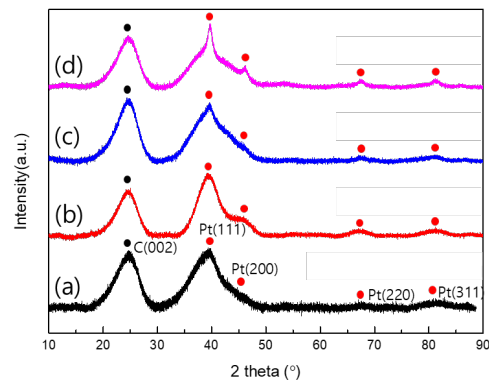


Fig. 3. XRD patterns of 20 wt% Pt/C catalysts after heat treatment at a) commercial, b) 120 °C, c) 140 °C, and d) 160 °C.

Pt/C 촉매의 입자 크기와 성능을 비교하였다. 결정면과 나노 백금 입자의 크기를 분석하기 위해 X선 회절 분석을 진행하였다. 그림 3을 보면 24.67°는 Carbon (002) peak를 확인하였으며 [7] 39.7°, 46.3°, 67.9°, 82°는 Platinum (111), (200), (220), (311) peak임을 확인하였다 [8]. Pt 입자 크기를 아래의 식 (1) Scherrer formula의 방정식을 사용하여 계산하였다.

$$d = k\lambda / \beta_{\frac{1}{2}} \cos \theta \tag{1}$$

위 식에서 d는 평균 입자 크기 (nm)를 나타내며  $\lambda$ 는 X선의 파장 (0.154 nm)이다.  $\beta_{1/2}$ 는 해당 peak의 절반에 해당하는 부분의 너비,  $\theta$ 는 peak의 해당 각도를 의미하며 k는 상수로서 식 (1)에서는 1에 해당한다 [9]. 상용 Pt/C 촉매와 흡착 온도

Table. 1. Average Pt particle sizes of commercial Pt/C, and 20 wt% Pt/C catalysts heat-treated at 120, 140, and 160°C, which was calculated by Scherrer formula with X-ray diffraction results.

	Pt (111)	Pt(200)	Pt(220)	Pt(311)	평균
Commercial Pt/C 20%	1.87nm	1.84nm	1.95nm	1.98nm	1.91nm
20wt% 120°C Pt/C	1.92nm	1.98nm	2.06nm	2.04nm	2nm
20wt% 140°C Pt/C	1.51nm	1.47nm	1.48nm	1.5nm	1.49nm
20wt% 160°C Pt/C	1.58nm	1.54nm	1.57nm	1.55nm	1.56nm

변화 (120, 140, 및 160 °C)에 따른 Pt/C의 입자 크기를 비교하면 각각 1.9nm (상용), 2nm (120 °C), 1.49nm (140 °C), 1.56nm (160 °C)의 평균 입자 크기를 얻었다. 이로부터 본 연구를 통해 상용 촉매보다 더 작은 백금 입자를 제조가능 함을 확인했다.

### 3.2 미세구조 및 분산성 분석

그림 4에서 볼 수 있듯이 전계방사형 주사전자

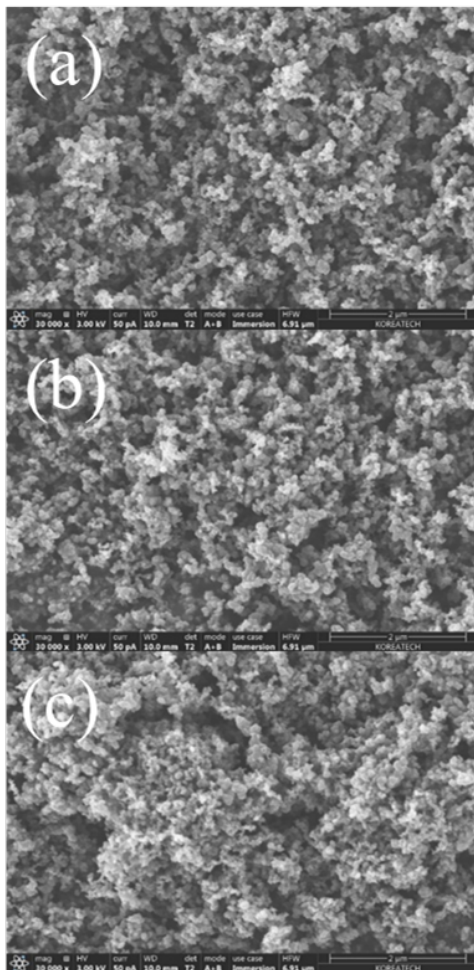


Fig. 4. FESEM images of 20 wt% Pt/C catalysts heat treated at (a) 120 °C, (b) 140 °C, and (c) 160 °C.

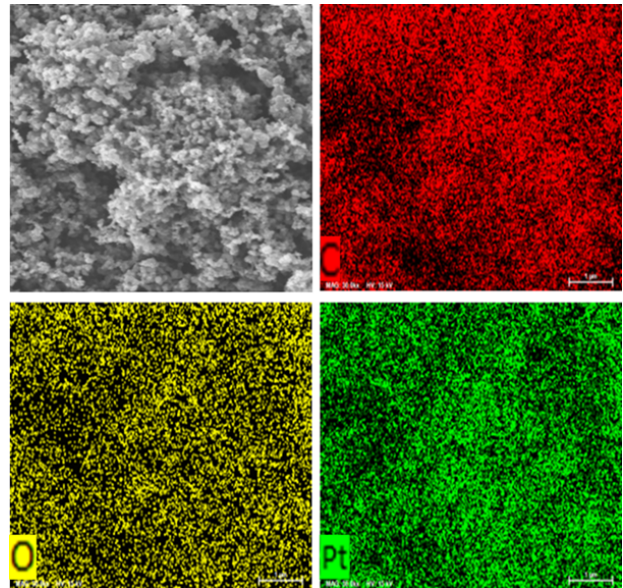


Fig. 5. (a) A FESEM image and EDS images of a 20 wt% Pt/C catalyst heat treated at 160 °C for (b) carbon element, (c) oxygen element, and (d) platinum element.

현미경 이미지 분석을 통하여 모든 온도에서 제조된 카본 담지체 입자들이 고르게 분산된 모습을 확인하였다. 이후에 에너지 분산 X선 분광법 (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)을 통해, 카본 담지체위에 흡착된 백금 나노 입자의 분산정도를 확인하였으며 추가적으로 산소원소에 대한 분석도 실시하였다.

### 3.3 전기화학적 특성 평가 분석

촉매의 성능 및 내구성을 평가하기 위해 전기화학적 분석인 순환전압전류법을 이용하였으며 500 cycle까지 측정하였다. 순환전압전류법 측정 결과 160 °C 열처리한 Pt/C 촉매의 경우가 가장 우수하였으나 상용 Pt/C 촉매대비 향상된 결과를 얻지는 못하였다. 이는 본 연구를 통해 입자 크기가 상용 촉매보다 작은 나노 Pt/C 촉매 제조는 성공하였으나 이후 공정에서 분산성제어, 불순물제어 등이 최적화되지 못하여 순환전압전류법 결과가 우수하지 못한 것으로 추정된다. 그 근거로서 그림 6에 나타내지는 않았지만 수산화 나트륨으로 pH를 11로 적정 후에도 입자 나노화와 분산성이 부족하여 수율이 급격히 저하되는 결과가 발생하는 경우가 있었으며 이 수율 저하의 원인으로서는 백금 입자와 카본 담지체가 고르게 분산되지 못하고 응집된 결과를 추정할 수 있다. 본 연구에서는 이 문제를 해결하기 위해 열처리 후 질산을 이용하여 pH를 1~2로 적정하는 공정을 추가하여 수율을 개선

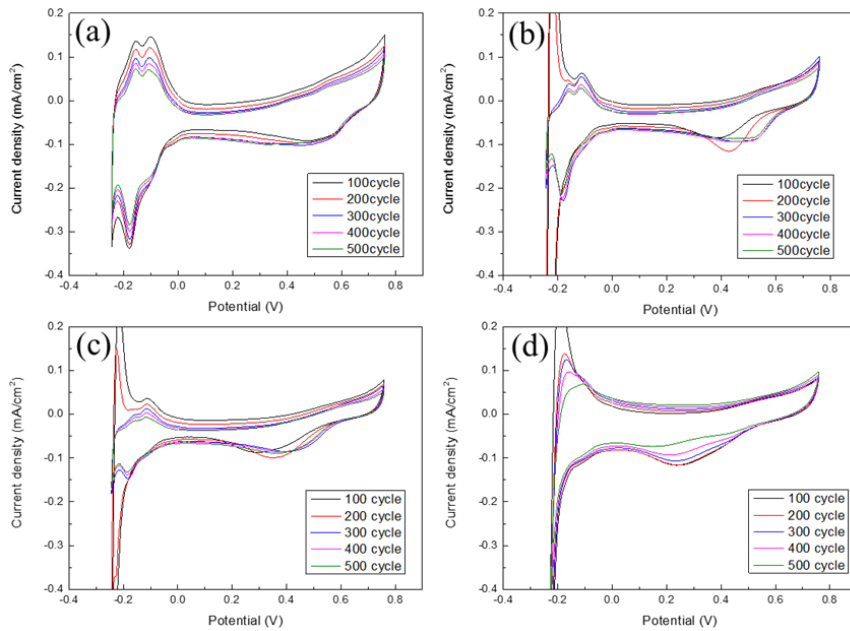


Fig. 6. Cyclic voltammetry results after 500 cycles for (a) commercial Pt/C, and Pt/C catalysts of this work heat treated at (b) 120 °C, (c) 140 °C, and (d) 160 °C.

하고 전기화학적 특성을 향상시키는 것이 가능하였으나 자세한 메커니즘에 대한 고찰은 아직 부족하다. 이를 위해 pH 제어와 열처리 공정을 통한 나노 Pt/C 촉매 제조 이후에도 후속 공정 연구를 통하여 나노 Pt/C 촉매 제조 공정을 최적화하는 연구가 진행될 예정이다.

본 연구에서는 촉매 재료의 내구성 평가를 위해 CV 평가를 500 cycles 이상 수행하였다. 300~500 cycles를 보면 아쉽게도 초기 결과에 비해 특성이 저하되는 경향을 확인할 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이 상용 촉매보다 입자의 크기가 작은 촉매 제조는 성공하였으나 이후 분산 및 불순물 제어가 최적화되지 않은 원인에 의한 것으로 추정된다. 그림 6 (b), (c), (d)의 경우 측정 초반에 작은 전압에서 전류가 급격히 증가한 이유는  $N_2$  퍼징을 할 때 유속이 높을수록 주변 환경에서의  $H_2$ 의 제거가 빨라지기 때문에 작업전극내의 부분  $H_2$  압력이 감소하게 되고, 이에 반응하여 작업전극내에서  $H_2$ 의 발생이 증가하기 때문이다. 이  $H_2$  발생의 증가가 0.1 V 미만의 CV 측정에서 더 높은 전류를 유발할 수 있다. 다른 원인은 수소의 흡착과 이산화 백금( $PtO_2$ )의 환원과정으로 인한 것이며 이러한 과정은 전기화학적으로 매우 활발하게 일어나기 때문에 CV 측정 초기에 전류가 급격히 증가한다 [10].

#### 4. 결론

상용 Pt/C 촉매 대비하여 입자 크기가 더 작은 나

노 Pt/C 촉매를 제조하기 위하여 폴리올 공정의 다양한 변수를 제어하였다. 수산화 나트륨처리 후 열처리 공정을 120, 140, 및 160 °C의 다양한 온도에서 실시하였으며 140 °C 열처리 경우 1.49nm의 백금 입자 크기를 갖는 가장 작은 Pt/C 촉매의 제조가 가능하였다. 상용 Pt/C 촉매와 본 연구에서 제조된 Pt/C 촉매를 순환전압전류법, XRD, FE-SEM EDS 평가법으로 비교한 결과 160 °C에서 제조한 경우가 가장 우수하였으나 향후 최적화 연구를 통해 개선의 필요가 있다. 본 연구에서는 pH 제어를 통해 부족한 분산성이 추가로 확보되는 결과를 얻었다. 이를 포함한 개선 연구가 진행 중이다.

#### Acknowledgment

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No 2022R1A2C1092054). This research was supported by the Pioneer Research Center Program through the National Research Foundation of Korea, funded by the Ministry of Science, ICT & Future Planning (NRF2022M3C1A309198811). 본 논문은 2023년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과입니다 (2021RIS-004). 또한 한국기술교육대학교 산학협력단 공동기기분석실의 지원으로 연구되었습니다 (XRD, SEM).

## References

- [1] E.V Spinacé, A.O Neto, M Linardi, Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles, *Journal of Power Sources*, 129 (2004) 121-126.
- [2] F. Fiévet, S. A. Merah, R. Brayner, F. Chau, M. Giraud, F. Mammeri, J. Peron, J.Y. Piquemal, L. Sicarda, G. Viaub, The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions, *Chemical Society Reviews*, 47 (2018) 5187-5233.
- [3] J. Y. Yoo, H. S. Jang, K. J. Lee, Fabrication and Characterization of Ag Particles by Polyol Process and Wet Chemical Process, *Journal of Korean Powder Metallurgy & Materials Institute*, 23 (2016) 297-302.
- [4] C. Feldmann, Preparation of Nanoscale Pigment Particles, *Advanced Materials*, (2001) 1301-1303.
- [5] C. L. Moon, J. W. Bae, S. M. Choi, Electrochemical Catalysts Test for Nano Pt Particles on Carbon Support Synthesized by a Polyol Process Parameter Control, *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, 36 (2023) 164-169.
- [6] J. W. Yang, C. H. Chu, 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*, 23 (2014) 157-162.
- [7] D. Rathod, M. Vijay, N. Islam, R. Kannan, U. Kharul, S. Kurungot, V. Pillai, Design of an "all solid-state" supercapacitor based on phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI) electrolyte, *Journal of Applied Electrochemistry*, 39 (2009) 1097-1103.
- [8] Jing Qi, Luhua Jiang, Mingyi Jing, Qiwen Tang, Gongquan Sun, Preparation of Pt/C via a polyol process - Investigation on carbon support adding sequence, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 10490-10501.
- [9] A. Pazio, M. De Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, L. Giorgi, Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry, *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 13-19.
- [10] S. Prass, J. S. Pierre, M. Klingele, K. A. Friedrich, N. Zamel, Hydrogen Oxidation Artifact During Platinum Oxide Reduction in Cyclic Voltammetry Analysis of Low-Loaded PEMFC Electrodes, *Electrocatalysis - an overview*, 12 (2021) 45-55.