

폴리올 공정 제어에 의한 탄소기반 나노 Pt 촉매 담지 특성 평가

문채린, 배진우, 최순목 

한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부

Electrochemical Catalysts Test for Nano Pt Particles on Carbon Support Synthesized by a Polyol Process Parameter Control

Chae Lin Moon, Jin Woo Bae, and Soon Mok Choi

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

(Received November 28, 2022; Revised December 28, 2022; Accepted December 29, 2022)

Abstract: Nano Pt particles were dispersed on carbon-based supports by a polyol process for a catalyst application in a polymer electrolyte fuel cell. We tried to optimize the effect of pH on the electrostatic forces between the support and the Pt colloids. We investigated the relationship among the surface charges on the carbon support, the solution pH, and the concentration of a glycolate, and the Pt particle size. The produced catalyst with nano Pt particles on the support was evaluated by the long-term cyclic voltammetry (CV) performance test and compared with the results from a commercial catalyst. Our experimental results reveal that the pH-control can modify the particle size distribution and the dispersion of the nano Pt particles. This resulted in a cost-effective method for the synthesis of highly Pt loaded Pt/C catalysts for fuel cells better than a commercial catalyst system.

Keywords: PEMFC, Pt-catalyst, Polyol process, CV performance, Long-term evaluation

1. 서론

고분자 전해질 연료전지에 널리 사용되고 있는 Pt 촉매는 고가의 귀금속이므로 Pt의 사용량을 줄이기 위해 카본 지지체에 백금 나노 입자를 담지시켜 촉매의 표면적을 크게 하는 방법이 적용된다 [1]. 이 카본계 Pt 촉매의 특성은 Pt 나노 입자들의 크기, 분포, 형상에 크게 좌우된다 [2]. Legratiet 등은 상용 카본(vulcan)을 사용한 연구를 통해 Pt 나노 입자의 크기가 2.0 nm인 경우에 Pt-담지 비율

(Pt/carbon 중량비)이 10 wt%인 반면 8.8 nm 이상의 크기를 갖는 Pt 입자를 사용하는 경우에는 Pt 담지 비율이 60 wt% 이상으로 증가해야 한다는 보고를 하였다 [3]. 이러한 카본계 Pt 촉매 담지 기술로는 초임계추출법과 탄화법, 마이크로 이멀전법, 전기 도금법, 환원법 등이 보고되었으며 일반적으로 Pt 입자 크기의 조절하여 고분산도 촉매를 제조하는 기술은 난이도가 높기에 나노 Pt 입자가 담지된 고효율 촉매 제조하는 기술은 공정제어가 까다롭다 [1].

본 논문에서는 환원법의 일종인 polyol process를 통해 4 nm 이하의 Pt 나노 입자가 담지된 카본계 촉매를 제조하고자 하였다. 폴리올(polyol)이란 분자 중에 2개 이상의 수산기(hydroxyl group, -OH)를 함유하는 알콜류를 이르는 말로, 이러한 알콜류에 염(salt) 또는 수산화물(hydroxide), 산화 무기화합물(inorganic compound)

✉ Soon Mok Choi; smchoi@koreatech.ac.kr

Copyright ©2023 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

전구체(precursor)를 용해시켜 환원 가능한 금속 이온을 형성시킨 뒤, 용액을 적정 온도로 가열하여 용액 내에서 금속 이온의 환원 반응을 유도하는 미세 분말 제조법을 폴리올 합성법이다 [4]. 이때 사용된 폴리올 용매는 그 종류에 따라 환원력의 차이 및 금속 이온과의 상호 작용성에서의 차이를 가져온다. 폴리올 알콜류는 가열을 통해 전이된 후 이후의 환원반응에서 전자 제공의 역할, 즉 환원제의 역할을 수행하게 된다. 일례로 ethylene glycol (EG)은 가열 단계에서 탈수(dehydration) 과정을 통해 acetaldehyde로 전이된 후 금속 이온에 전자를 제공하는 것으로 보고되고 있다 [5]. 아울러 폴리올 알콜류는 수용액에 비해 나노 입자에 대한 분산 특성이 우수한 것으로 보고되고 있다 [4]. 최근에는 이러한 폴리올 합성 온도를 떨어뜨리고, 그 속도를 증가시켜 생산성을 향상시키는 동시에 생성 나노 입자의 크기를 더욱 미세화하기 위한 목적으로 별도의 환원제를 추가적으로 첨가하는 경우도 있으나, 이러한 유기 분산제나 polyvinylpyrrolidone (PVP)와 같은 고분자 안정화제는 Pt 나노 담지 촉매를 제조한 후에 열처리를 통해 고분자를 제거하는 공정이 필수적이므로 [6] 본 연구에서는 배제하였다. 본 연구에서는 용매로서 앞서 언급한 ethylene glycol을 사용하였으며 이 경우 ethylene glycol은 환원

제로 작용하여 Pt 전구체를 환원시킨다. Ethylene glycol의 산화과정에서 발생하는 glycolate anion의 농도는 pH에 의존적이며 [7] 백금 나노 입자들이 뭉치는 것을 억제하는 안정화제 역할을 하여 열처리단계가 불필요하다. Polyol법으로 제조된 탄소기반 나노 Pt 촉매의 평가를 위해서 TGA (thermo gravity analysis), XRD (X-ray diffraction), Fe-sem (field emission scanning electron microscope), CV (cyclic voltammetry), ECSA (electrochemical surface area) 분석 및 평가를 실시하였으며 상용 촉매 물질(JM4000)과 비교 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 촉매의 합성

본 연구에서는 백금 전구체들이 나노 입자 크기로 카본 담지체 위에 균일한 사이즈로 잘 담지되도록 하기 위하여 폴리올법에 의해 합성되었다 [7,8]. 폴리올법을 이용하면 ethylene glycol을 이용하여 별도의 유기 안정제나 열처리 없이 입자의 크기 및 분산도 조절이 가능하며 이를 위해서는 pH 적정 과정이 요구된다 [9]. 본 실험에서는 촉매 담지체로서 상용 carbon black (Vulcan-XC72R)을 사용하였고 금속 전구체로는 chloroplatinic acid hexahydrate ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)를 사용하였다. 질산에 carbon black을 혼합한 뒤 120°C에서 반응시켜 산처리 과정을 통해 표면의 불순물을 제거한다. Ethylene glycol에 산처리된 carbon과 deionized water에 계산된 chloroplatinic acid hexahydrate를 담아 각각 분산시킨다. 분산된 carbon 용액과 Pt 전구체 용액에 deionized water와 ethylene glycol을 적정 비율로 함께 담고 NaOH 수용액을 통해 pH 10~12로 적정한다. 용액을 heating mantle에서 2시간 동안 가열하여 반응이 완료되면 감압 플라스크를 통해 회수 및 세척해 준다.

2.2 물리적 특성 분석

이번 연구에서 40 wt% Pt가 담지되게 제작된 Pt/C (이 논문에서 this work로 명명)를 합성한 후 열중량분석기 (thermo gravimetry analyzer, TGA)을 통해 백금의 담지량을 확인하였다 [10]. X선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD)와 전계 방출형주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, Fe-SEM)을 통해 백금의 담지 및 결정성을 확인하였다. 또한 이 결과들

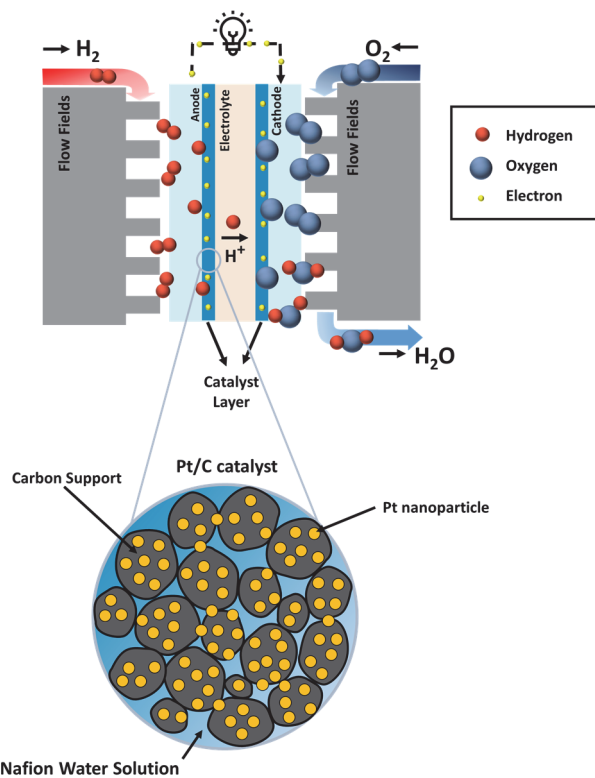


Fig. 1. Schematic illustration of Pt/C catalyst for fuelcell.

을 상용 40 wt% Pt/C (Jonson'sMattery, 이 논문에서 commercial Pt/C 라고 명명)와 비교하였다.

2.3 전기화학적 특성 분석

촉매 합성 후 RRDE-3a (rotating ring disk electrode apparatus)을 통해 3전극 시스템을 설정하고 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 이용하여 commercial Pt/C 촉매와 this work Pt/C 촉매의 전기화학적 특성을 비교하였다. Working electrode (glassy carbon electrode), reference electrode (Ag/AgCl electrode)와 counter electrode (platinum electrode)를 사용하였다. 각각의 촉매에 isopropyl alcohol와 deionized water, nafion™ perfluorinated resin solution을 적정비율로 혼합하여 평가시약을 제조하여 working electrode에 로딩 시킨 후 건조시켜 준다. CV의 전해질은 N₂-saturated HClO₄ 수용액을 사용하였고 50 mV/s의 주사속도로 측정하였다. 전기화학반응표면적(electrochemical surface area, ECSA) 및 hydrogen underpotential deposition (HUPD), underpotential deposition (UPD)는 아래 식의 값을 통하여 계산되었다.

$$ECSA = \frac{Q_h(mC)}{0.210(mC/cm^2)m_{Pt}} \quad (1)$$

$$m_{Pt} = \frac{\text{catalyst weight}(g_{Pt})}{\text{catalyst ink}(\mu L)} * GC \text{ loading ink}(\mu L) \quad (2)$$

$$Q_h = \frac{(HUPD \text{ area} + UPD \text{ area})(A \cdot V)}{\text{scanrate}(V/S)} \quad (3)$$

식 (1)에서 Q_h는 촉매 입자 내에 흡착된 수소의 전하량이고, 0.210 mC/cm²은 백금 표면에 흡착된 수소층의 형성을 위해 필요한 전하량이며, m_{Pt}는 단위 면적당 백금촉매의 로딩양이다 [9]. 식 (2)에서 catalyst weight는 사용된 Pt의 양이며, catalyst ink와 GC loading ink는 전체 평가 용액량과 glassy carbon 전극에 로딩된 평가 용액량이다.

3. 결과 및 고찰

백금의 담지량을 확인하기 위하여 Air 분위기에서 900°C 까지 분당 10°C로 승온하여 thermo gravimetry 분석을 실시하였다 [11]. This work Pt/C와 commercial Pt/C (사양서) 모두 동일하게 40 wt% Pt 담지를 목표로 설계되

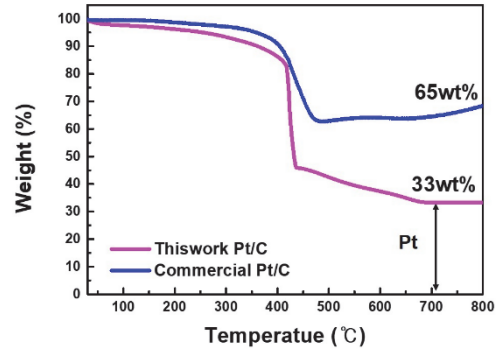


Fig. 2. Thermo gravimetry analysis (TGA) graph of this work Pt/C catalyst and commercial Pt/C catalyst.

Table 1. Calculated weight percent of platinum and carbon from TGA data.

	Platinum (wt%)	Carbon (wt%)	Total (wt%)
This work Pt/C	33 wt%	65 wt%	100 wt%
Commercial Pt/C	65 wt%	35 wt%	100 wt%

었으므로 두 촉매의 성능을 비교하였다. 그림 2를 통해 this work Pt/C와 commercial Pt/C 두 촉매에서 423.17°C와 452.26°C에서 기울기 값이 최대가 되는 것을 확인하였고 900°C까지 승온하였을 때 33 wt%와 65 wt%가 잔류함을 알 수 있었다. 이를 토대로 담지된 Pt의 양과 carbon을 양을 표 1에 나타내었고 this work의 Pt/C의 경우 33 wt%의 Pt가 담지된 것으로 확인하였다. 그리고 commercial Pt/C의 경우 수치상 65 wt%의 Pt가 담지된 것으로 추정되었으며 사양서에 표시된 40 wt% Pt 담지량을 초과함을 확인하였다.

합성된 촉매의 결정면 분석과 nano Pt 입자의 particle size를 분석하기 위해 X-ray diffraction (XRD) 분석을 진행하였다. 그림 3에서 24.38°, 43.98°는 carbon (002), (100) peak에 해당함을 알 수 있었다 [11]. 그리고 39.9°, 46.4°, 67.6°, 81.6°, 86°는 platinum (111), (200), (220), (311), (222) peak임을 확인하였다 [12].

아래의 식 (4) Scherrer formula를 통해 백금 입자의 크기를 확인하였다.

$$d = \frac{\kappa\lambda}{\beta_1 \cos \theta} \quad (4)$$

위 식에서 d는 average particle sizes (nm)를 나타내며 λ는 X-ray radiation에서의 wave-length (1.54 Å)

이다. $\beta_{1/2}$ 는 해당 peak에서의 절반에 해당하는 부분의 너비(radians), θ 는 peak의 max치에 해당하는 degree를 의미하며 k는 coefficient로 1에 해당한다 [13].

표 2에 각 촉매에 Pt 입자의 크기를 비교하였으며 commercial Pt/C, this work Pt/C 각각 3.58 nm와 3.45

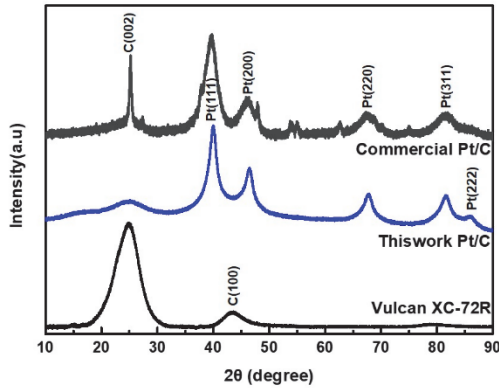


Fig. 3. X-ray diffraction (XRD) graph of carbon black (vulcan XC-72R), this work Pt/C and commercial Pt/C.

Table 2. Pt particle size of commercial Pt/C and this work Pt/C calculated in sciehrer fomula from X-ray diffraction data.

	Pt (111)	Pt (200)	Pt (220)	Pt (311)	Average
Commercial Pt/C	3.23 nm	3.06 nm	4.03 nm	3.99 nm	3.58 nm
This work Pt/C	3.84 nm	2.66 nm	4.16 nm	3.16 nm	3.45 nm

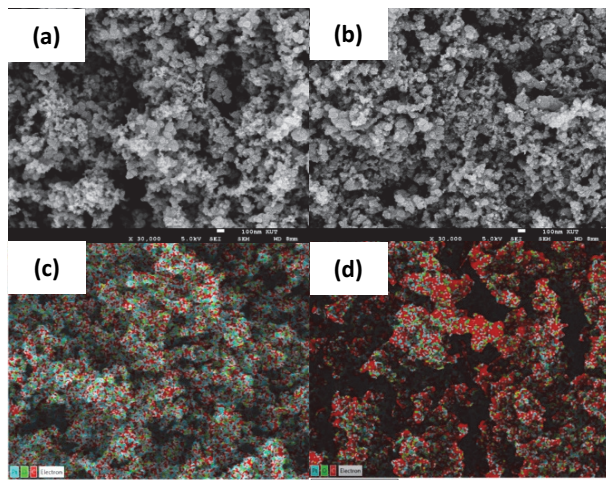


Fig. 4. Field emission scanning electron microscope (Fe-sem) images of (a) commercial Pt/C, (b) this work Pt/C, and eds mapping images of (c) commercial Pt/C, and (d) this work Pt/C.

nm의 평균 크기를 알 수 있었다. 상용 촉매보다 본 연구 촉매의 Pt size가 더 나노화된 것을 알 수 있었다.

Field emission scanning electron microscope (FE-sem)과 eds를 통하여 백금 입자의 분산도 및 담지상태 확인하였다. 그림 4(a), (b)를 통하여 각 촉매의 나노 입자들을 확인할 수 있고 4(c), (d)를 통하여 백금의 균일한 분산을 확인할 수 있었다.

촉매의 특성 및 내구성 평가를 위하여 전기화학적 분석 방법인 cyclic voltammetry (CV)를 이용하였다. 촉매의 특성을 알아보기 위해 300 cycle까지 단기 CV test 및 ECSA를 계산하였으며 장기적인 내구성을 test하기 위하여 장기적으로 6,000 cycle의 CV test를 진행하였고 ECSA를 계산하였다.

그림 5에서 300 cycle까지의 단기 CV test 결과를 나타내었다. 단기 CV 곡선에서 수소가 탈착되는 hydrogen under potential deposition (HUPD) peak는 commercial Pt/C, this work Pt/C에서 0.95 mA/cm^2 , 1.29 mA/cm^2 을 나타내었고 수소가 흡착되는 under potential deposition (UPD) peak는 commercial Pt/C,

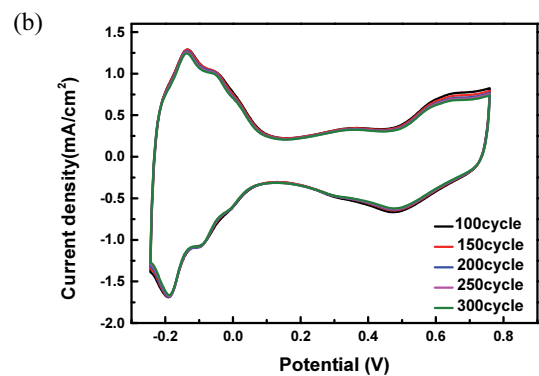
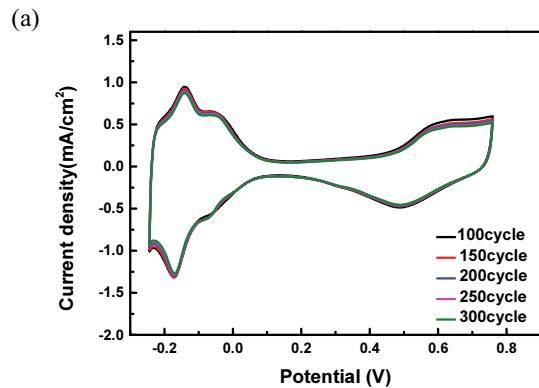


Fig. 5. Short term (300 cycle) cyclic voltammetry of (a) commercial Pt/C catalysts and (b) this work Pt/C catalysts obtained in HClO_4 saturated N_2 .

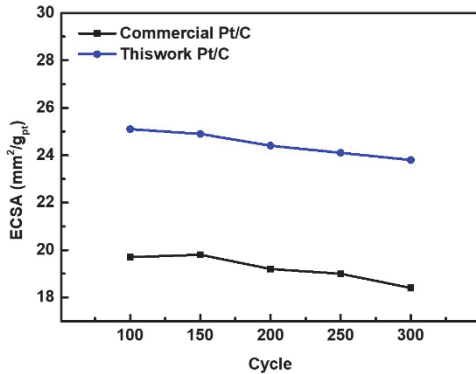


Fig. 6. Electrochemical surface area (ECSA) of commercial Pt/C and this work Pt/C calculated in short term CV data.

this work Pt/C에서 -1.32 mA/cm^2 , -1.64 mA/cm^2 을 나타내었다. This work의 HUPD, UPD 값이 더 높은 값을 나타내었으며 이를 통해 촉매 특성이 더 우수한 것으로 판단된다 [14]. 표 1에 나타내었듯이 this work의 Pt 함량이 더 낮음에도 더 우수한 촉매 특성을 나타낸 점은 주목할 만하다. 이는 표 2에 나타내었듯이 이번 연구에서 담지된 Pt 나노 입자의 크기가 더 작기에 비표면적이 넓어 반응 sites가 넓어진 결과로 생각된다. 또한 그림 4에 나타내었듯이 이번 연구 Pt 나노 입자들의 분산도가 commercial Pt 나노 입자들보다 고르게 잘 분포되었기 때문에 여겨진다.

단기 CV test (300 cycles)에서의 각 50 cycle마다의 ECSA의 값의 추이를 그림 6에 비교하여 나타내었다. This work Pt/C의 ECSA의 값이 더 높은 것을 통해 그림 6에서의 특성 우수도를 한 번 더 확인할 수 있다. 각 촉매의 initial ECSA와 비교하여 ECSA Loss (%)를 계산하였을 때 commercial Pt/C와 this work Pt/C 촉매 각각 6.4%와 5.3%로 나타났다. 단기 CV cycle에서 commercial Pt/C의 ECSA의 손실률이 더 높은 것을 확인하였다.

그림 7에서 6,000 cycle까지의 장기 CV test 결과를 나타내었다. 장기 CV 곡선에서도 수소가 탈착되는 HUPD peak는 commercial Pt/C, this work Pt/C에서 0.83 mA/cm^2 , 1.26 mA/cm^2 을 나타내었고 수소가 흡착되는 UPD peak는 commercial Pt/C, this work Pt/C에서 -1.23 mA/cm^2 , -1.61 mA/cm^2 을 나타내었다. 장기 CV 곡선에서도 this work의 HUPD, UPD 값이 더 높은 값을 나타내어 촉매 특성이 더 우수한 것으로 평가된다.

장기 CV test에서는 각 1,000 cycle마다의 ECSA의 값의 추이를 그림 8을 통해 알 수 있다. This work Pt/C의 ECSA의 값이 더 높은 것을 통해 그림 8에서도 특성 우수도를 한 번 더 확인할 수 있다. 장기 cycle에서도 ECSA

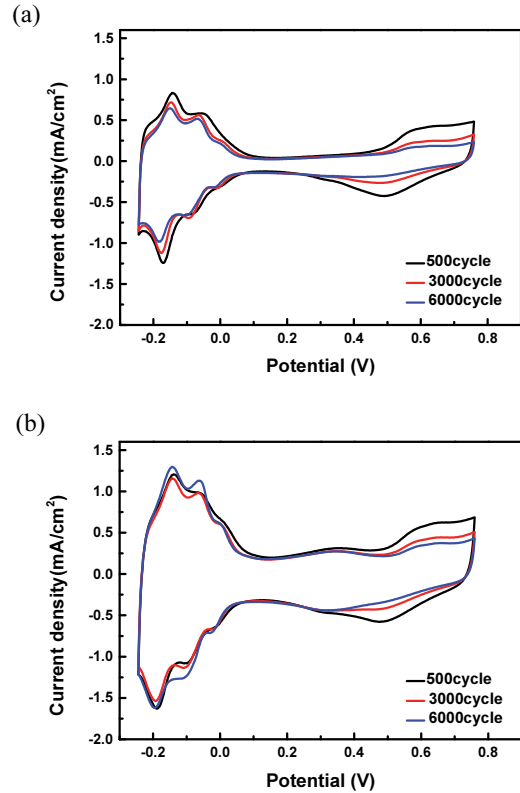


Fig. 7. Long term (6,000 cycle) cyclic voltammetry of (a) commercial Pt/C catalysts and (b) this work Pt/C catalysts obtained in HClO_4 saturated N_2 .

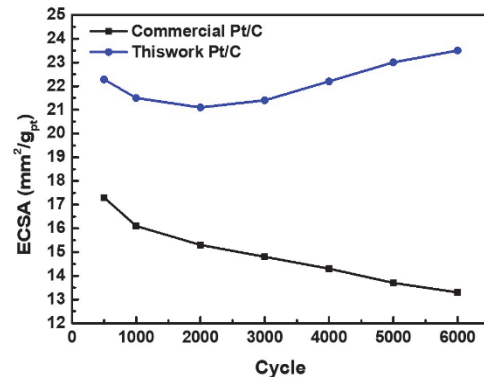


Fig. 8. Electrochemical surface area (ECSA) of commercial Pt/C and this work Pt/C calculated in long term CV data.

Loss (%)를 계산하였을 때 commercial Pt/C와 this work Pt/C 촉매 각각 23.1%와 -3.18% 로 나타났다. Commercial Pt/C의 ECSA의 손실률이 더 높은 것을 확인하였고 This work Pt/C의 경우 2,000 cycle을 넘어 장기 cycle로 진행될수록 ECSA가 값이 증가함을 확인하였

다. 앞서 300 cycle 결과에서 언급하였듯이 this work Pt 나노 입자의 크기가 더 작아 비표면적이 우수한 결과이며 this work Pt 나노 입자들의 분산도가 commercial Pt 나노 입자들보다 고르게 잘 분포되었기 때문에 여겨진다.

4. 결론

폴리올 공정으로 탄소 기반 나노 Pt 촉매를 제조하였다. pH로 대표되는 공정변수들을 제어하여 3.45 nm 크기를 가지는 나노 Pt를 담지할 수 있었다. 제조된 Pt 촉매를 상용 촉매와 비교한 결과 다음의 결과를 얻을 수 있었다. 본 연구에서 33 wt%의 Pt를 담지하여 제조한 촉매의 특성을 CV 평가법으로 평가한 결과 수소가 탈착되는 hydrogen under potential deposition (HUPD) peak는 1.25 mA/cm²를, 수소가 흡착되는 under potential deposition (UPD) peak는 -1.64 mA/cm²을 나타내어 commercial Pt/C의 경우(각각 0.95 mA/cm², -1.32 mA/cm²)보다 우수하였다. 이 결과는 TGA this work의 Pt 함량(33 wt%) 이 commercial의 Pt 함량(65 wt%)보다 낮음에도 더 우수한 촉매 특성을 나타낸 결과로서 주목할 만하다. 이 결과는 이번 연구에서 담지된 Pt 나노 입자의 크기가 더 작기에 비 표면적이 넓어 반응 sites가 넓어진 결과로 생각된다. 또한 Pt 나노 입자들의 분산도가 commercial Pt 나노 입자들보다 고르게 잘 분포되었기 때문에 여겨진다. 또한 장기 성능 평가(6,000 cycle) 결과 역시 이번 연구에서 제조된 촉매의 특성은 열화 없이 초기 특성이 유지된 반면, commercial 촉매의 경우 6,000 cycle 이후에 30% 이상 열화가 발생하였다. 이 역시 이번 연구에서 제작된 촉매에 담지된 Pt 입자의 분산성이 우수한 결과에 기인한 것으로 판단된다.

ORCID

Soon Mok Choi

<https://orcid.org/0000-0002-7014-6481>

감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국 연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(중견연구자 사업

No.NRF-2022R1A2C1092054, 미래 유망 융합 파이오니어 사업 NRF2022M3C1A309198811). 또한 2022년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과입니다 (2021RIS-004). 이 논문은 한국기술교육대학교 산학협력단 공동기기분석실의 지원으로 연구되었습니다 (XRD, SEM).

REFERENCES

- [1] Z. Liu, L. M. Gan, L. Hong, W. Chen, and J. Y. Lee, *J. Power Sources*, **139**, 73 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.07.012>]
- [2] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, and M. A. El-Sayed, *Science*, **272**, 1924 (1996). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.272.5270.1924>]
- [3] J. M. Tatibouët, *Applied Catalysis A: General*, **148**, 213 (1997). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00236-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00236-0)]
- [4] Y. M. Shin, S. S. Chee, and J. H. Lee, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, **20**, 11 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.6117/KMEPS.2013.20.3.011>]
- [5] G. Carotenuto, G. P. Pepe, and L. Nicolais. *Eur. Phys. J. B*, **16**, 11 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s100510070243>]
- [6] N. Toshima and Y. Wang. *Langmuir*, **10**, 4574 (1994). [DOI: <https://doi.org/10.1021/la00024a031>]
- [7] J. Yang, K. Hyun, C. Chu, and Y. Kwon, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 78 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.14478/ACE.2013.1111>]
- [8] J. Qi, L. Jiang, M. Jing, Q. Tang, and G. Sun, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 10490 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.022>]
- [9] H. S. Kim, S. C. Ryu, Y. W. Lee, and T. H. Shin, *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **30**, 549 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2019.30.6.549>]
- [10] H. J. Park and H. H. Seung, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **17**, 201 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.5229/JKES.2014.17.3.201>]
- [11] D. Rathod, M. Vijay, N. Islam, R. Kannan, U. Kharul, S. Kurungot, and V. Pillai, *J. Appl. Electrochem.*, **39**, 1097 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9764-3>]
- [12] G. Lunde and T. Barth, *Nor. Geol. Tidsskr.*, **8**, 220 (1925).
- [13] A. Pazio, M. De Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, and L. Giorgi, *J. Power Sources*, **105**, 13 (2002). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00921-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00921-1)]
- [14] C. Wei, R. R. Rao, J. Peng, B. Huang, I.E.L. Stephens, M. Risch, Z. J. Xu, and Y. Shao-Horn, *Adv. Mater.*, **31**, 1806296 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201806296>]