

## 연료전지의 Pt/C 전극 제조 조건이 전극 성능에 미치는 영향

노용우 · 오기한 · 김진수 · 설용건 · 이태희

연세대학교 공과대학 화학공학과  
(1990년 9월 5일 접수, 1991년 1월 30일 채택)

### Effects of Preparation Conditions of Pt/C Electrode on the Cathode Performance in a Fuel Cell

Yong-Woo Rho, Ki-Han Auh, Jin-Soo Kim, Yong-Gun Shul and Tae-Hee Lee

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea  
(Received 5 September 1990; accepted 30 January 1991)

#### 요 약

연료전지의 전극제조에 있어서 소성 분위기, 백금 입자크기, 백금 함침량 및 함침 방법 등의 변수가 다공성 탄소전극의 성능에 미치는 영향을 20 wt% 황산전해질을 사용한 반쪽전지 실험을 통하여 연구하였다. 실험결과 콜로이드법으로 백금의 평균입자크기를 30 Å 이하로 제조할 수 있음을 XRD 분석을 통하여 확인하였고, 전극의 소성을 수소 및 질소 분위기에서 행하는 경우 백금의 평균입자크기는 각각 30 Å 및 40 Å로 유지되지만 산소분위기에서 소성을 행하는 경우 120 Å로 증가되는 것을 TEM으로 확인하였다. 백금의 평균입자크기 30 Å, 40 Å 및 120 Å에 대하여 전극의 성능은 700 mV에서 각각 260, 230 및 110 mA/cm<sup>2</sup>을 나타내었다. 또 백금의 함침량을 5, 10, 20 wt%로 증가시키에 따라 전극의 성능은 700 mV에서 150, 230, 270 mA/cm<sup>2</sup>로 향상되었다.

**Abstract**—Effects of sintering atmosphere, average particle size and loading density of Pt and preparation method of Pt/C catalyst on the performance of porous carbon electrode were examined in a half cell of 20 wt% sulfuric acid electrolyte. From the XRD data, the average Pt particle size prepared by the colloidal method was confirmed to be less than 30 Å. From the TEM data, it was confirmed that the average Pt particle sizes sintered under H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> atmosphere were maintained at 30 Å and 40 Å respectively but it grew to 120 Å under O<sub>2</sub> atmosphere sintering. For the average Pt particle size of 30 Å, 40 Å and 120 Å, the corresponding performance of the electrode was shown to be 260, 230 and 110 mA/cm<sup>2</sup> respectively at 700 mV. As the Pt loading was increased to 5, 10 and 20 wt%, the corresponding performance of the electrode was improved to 150, 230 and 270 mA/cm<sup>2</sup> at 700 mV.

#### 1. 서 론

연료전지는 연료가 가진 화학에너지를 전기화학반응에 의하여 직접 전기에너지로 변환시키는 장치로서 1960년대 부터 주로 우주선에 사용되기 시작하여 실용화되었다. 최근에는 연료전지를 차량추진 동력원으로

또는 대규모 전력 공급원으로 이용하려는 연구가 많이 진행되고 있으며 이미 몇몇 나라에서는 상업용 발전시설의 장기간 시운전에 들어가 있다[1-3]. 그런데 저온(<200°C)에서 운전되는 인산형 연료전지가 널리 실용화되기 위하여는 고활성 전극촉매 및 전극구조의 개발을 통한 전극특성의 향상과 장수명화가 필수적이다. 현재

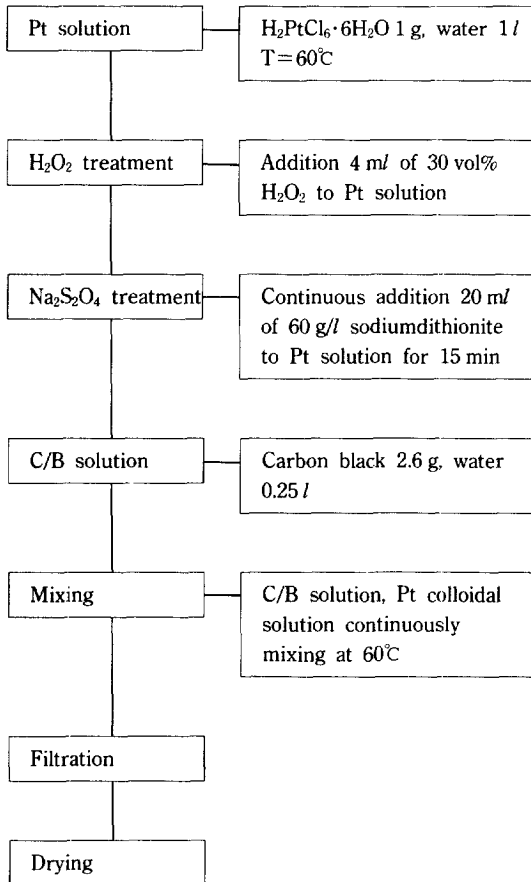


Fig. 1. Process flow diagram for preparation of Pt/C catalyst by colloidal method.

까지 전극촉매의 개발은 주로 백금촉매를 탄소전극에 담지시킨 후 산소 환원반응을 통하여 행하여지고 있으며, 백금합금촉매에 대하여도 많은 연구가 진척되고 있다[4-7]. 이러한 백금촉매전극의 성능에 관하여 전극의 젖음능(wettability), 장시간 운전에 따른 촉매의 응집현상(agglomeration) 및 형태(morphology) 변화 그리고 백금의 입자크기 등의 영향이 많이 연구되어 왔다[8-10]. 본 연구에서는 연료전지용 Pt/C 전극에 관하여 백금 담지량, 소성 분위기 그리고 백금의 입자크기 등이 전극특성에 미치는 영향을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 다공성 전극의 제조

전극재료로 acetylene black(日本 電氣化學工業社, Denka black)을 사용하였으며 합침법[15]과 콜로이드

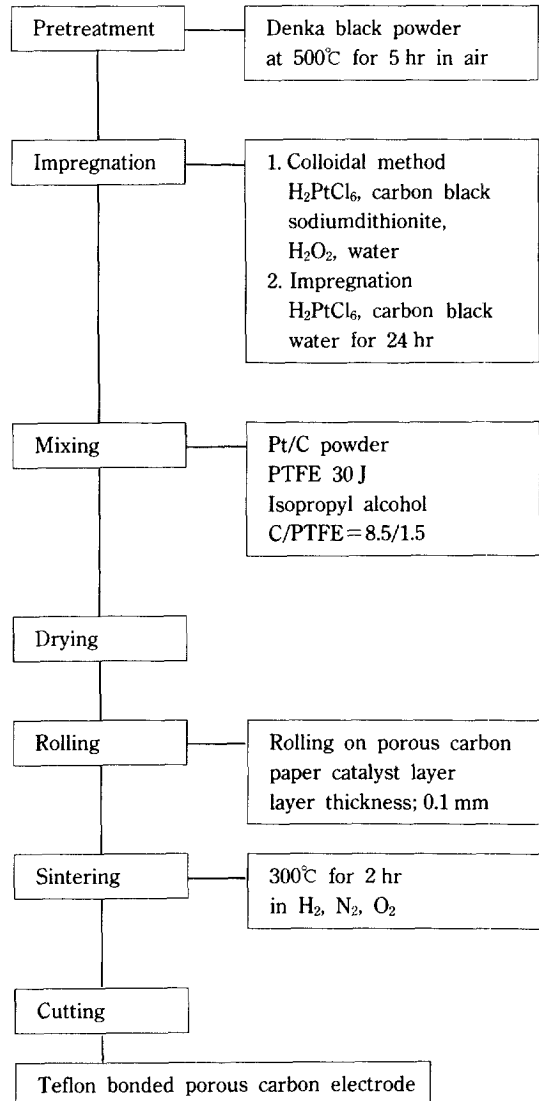


Fig. 2. Process flow diagram for the preparation of the experimental electrode.

법[11, 12]을 사용하여 백금촉매를 카본 담체에 담지시켰다(Fig. 1). 다공성 기체확산전극은 Pt/C분말과 발수제인 PTFE 현탁액(Du Pont 30J)을 혼합하여 탄소 종이(Kureha Co.)에 얇게 rolling하는 방법을 사용하였다(Fig. 2). 촉매층에 함유된 테프론의 함량은 15 wt%로 고정하였다.

### 2-2. 실험장치

본 연구에서 사용한 실험장치는 Fig. 3과 같다. 산소 농도를 조절하여 제올라이트 5A와 실리카겔을 충전한

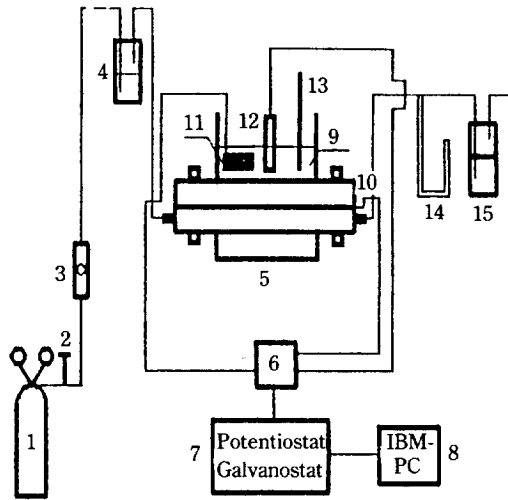


Fig. 3. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- |                        |                         |
|------------------------|-------------------------|
| 1. Oxygen              | 2. Valve                |
| 3. Flowmeter           | 4. Water removal trap   |
| 5. Cell                | 6. Electrometer         |
| 7. Measuring device    | 8. Personal computer    |
| 9. Electrolyte         | 10. Working electrode   |
| 11. Counter electrode  | 12. Reference electrode |
| 13. Thermometer        | 14. Manometer           |
| 15. Back pressure trap |                         |

트랩을 거쳐 작업전극(working electrode)에 주입하였다. 집전체로 Ni screen을 사용하였고 기준전극(reference electrode)으로는 DHE(dynamic hydrogen electrode)[13]를 사용하였으며 대전극(counter electrode)은 백금망을 사용하였다. 이하 본문에 표시한 전극 전위는 DHE 기준이다. 위의 전극들로 이루어진 cell에서 전극반응에 의한 전류-전압 변화관계를 Potentiostat & Galvanostat(EG & G Model 273)로 측정하고, 측정된 값들을 IBM-PC로 출력시켰다. 반응 cell은 작업전극을 중심으로 전해질이 위에 있고, 반응기체를 아래에서 위로 불어줌으로써 반응기체와 전해질이 전극의 기공 내에서만 만나게 되는 폐쇄계를 구성하도록 설계하였으며 이를 Fig. 4에 나타내었다.

### 2-3. 측정 절차

다음 측정 절차에 의하여 산소 환원 전극의 반쪽전지 성능 실험을 하였다.

(1) 산소의 유속은 100 ml/min으로 고정하여 공급한다.

(2) 기준전극은 작업전극과 Luggin capillary를 통하여 접촉시키며 current-interrupt technique를 사용하여 IR compensation이 이루어지도록 한다.

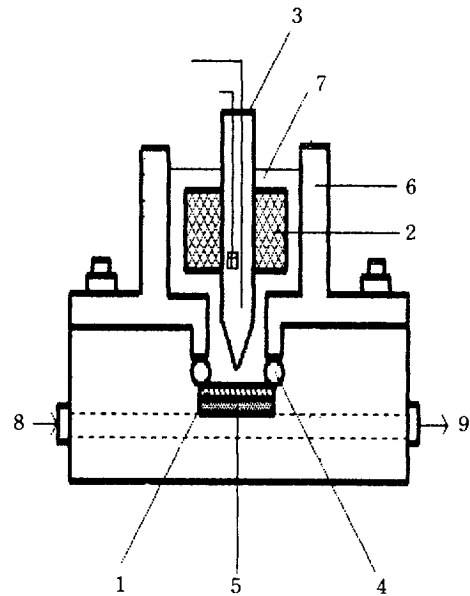


Fig. 4. Sketch of the closed system cell for measurement of electrode performance.

- |                             |                      |
|-----------------------------|----------------------|
| 1. Working electrode        | 2. Counter electrode |
| 3. Reference electrode(DHE) | 4. O-Ring            |
| 5. Porous stainless steel   | 6. Teflon            |
| 7. Electrolyte              | 8. Gas inlet         |
| 9. Gas outlet               |                      |



Fig. 5. SEM of electrode surface, C/PTFE=8.5/1.5 and carbon material; Denka black.

(3) 개회로 전압이 일정한 상태인 정상상태값에 도달하면 potentiodynamic technique을 사용하여 전류-전압 변화값을 측정한다.

(4) 각각의 전극에 대하여 위 실험 절차를 반복한다.

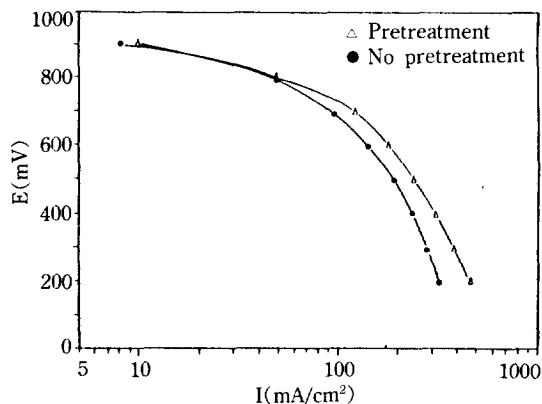


Fig. 6. Cathode performance curves of electrode (10 wt% platinum loading and sintered in  $O_2$  atmosphere) in  $25^\circ C$ , 20 wt%  $H_2SO_4$  solution.

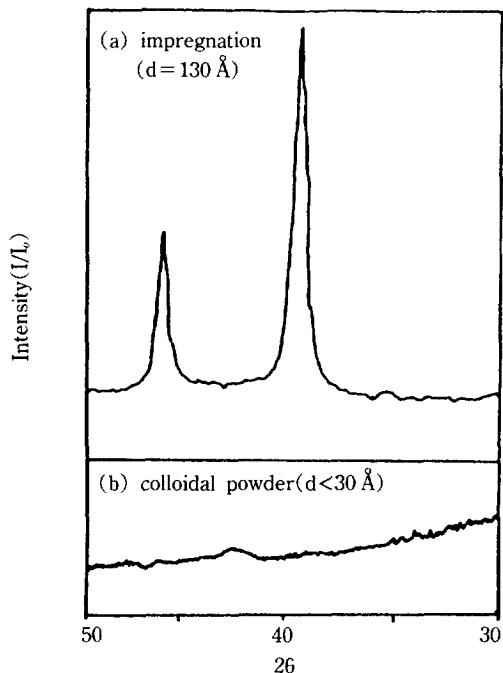


Fig. 7. X-ray diffraction data for Pt/C of different impregnation method.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 탄소 전극의 상태

Fig. 5에 본 실험에서 제조한 전극의 SEM(Hitachi Co., H-6010 A) 사진이다. 사진에서 볼 수 있는 가장 작은 입자의 직경은  $0.11 \mu m$ 인데 본 실험에 사용한 Denka black 분말의 입자 직경은  $0.04 \mu m$ 이므로 이 사진

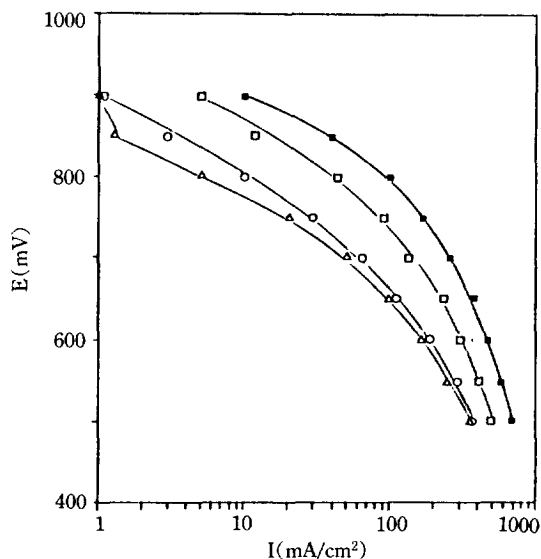


Fig. 8. Cathode performance curves of electrode (10 wt% platinum loading) in  $25^\circ C$ , 20 wt%  $H_2SO_4$  solution. ■ : colloidal method, sintered in  $H_2$  atmosphere, □ : colloidal method, sintered in  $O_2$  atmosphere, ○ : impregnation method sintered in  $H_2$  atmosphere, △ : impregnation method sintered in  $O_2$  atmosphere.

에서 보는 입자는 PTFE에 의하여 결합된 형태임을 알 수 있다. 이것은 Watanabe 등[6]이 발표한 것과 같이 Denka black의 탄소입자와 PTFE의 응집(aggregation)에 의한 것이며, 여기서 생성된 2차 기공의 크기는 수  $\mu m$ 에 해당함을 알 수 있다. 따라서 이러한 기공분포는 탄소입자의 크기와 촉매층에 함유되는 테프론 함량 및 그 처리공정에 크게 좌우된다고 볼 수 있다.

#### 3-2. 전처리의 영향

Fig. 6은 Denka black을 공기중  $500^\circ C$ 에서 5시간 동안 전처리하여 만든 전극과 전처리하지 않은 전극의 성능을 비교한 것이다. 두 전극은 모두 함침법을 사용하여 100 wt%의 백금을 담지시켰으며 산소 분위기에서 소결하였다. 여기서 전처리한 전극의 성능이 더 좋다는 것을 알 수 있으며 두 전극간의 전류밀도 차이는 0.5 V 및 0.2 V에서 각각  $0.5 mA/cm^2$  및  $130 mA/cm^2$ 로 나타났다. 이는 고온 전처리를 통하여 유기물이 제거됨으로서 전극의 젖음특성(wetting property)이 증가되었기 때문으로 사료된다.

#### 3-3. 촉매 담지방법의 비교

Fig. 7은 함침법과 콜로이드법으로 제조한 분말의

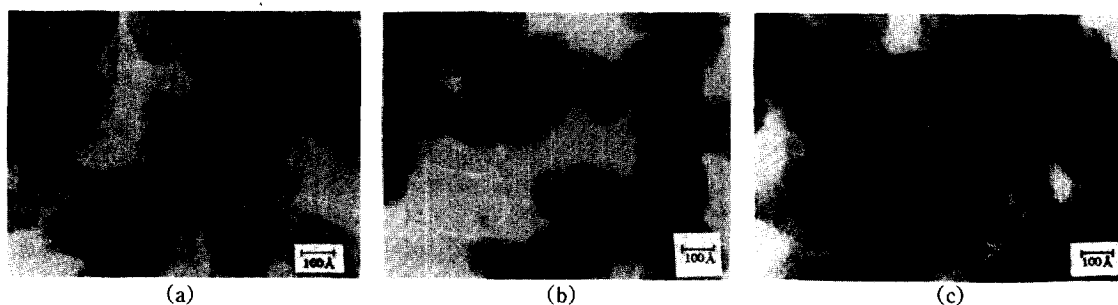


Fig. 9. TEM photographs of Pt/C(Denka black) catalyst.

- (a) sintered in  $H_2$  atmosphere
- (b) sintered in  $N_2$  atmosphere
- (c) sintered in  $O_2$  atmosphere

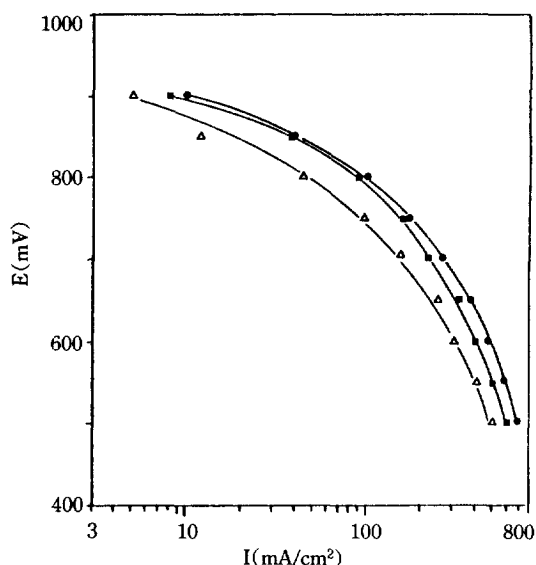


Fig. 10. Cathode performance curves of electrode (10 wt% platinum loading) in 25°C, 20 wt%  $H_2SO_4$  solution.

- : sintered in  $H_2$  atmosphere
- : sintered in  $N_2$  atmosphere
- △ : sintered in  $O_2$  atmosphere

XRD(Rigaku Co., D-MAX III) 자료이다. (a)는 함침법으로 제조한 Pt/C분말이고, (b)는 콜로이드법으로 제조한 Pt/C분말이다. 여기서 (b)의 경우에는 peak가 나타나지 않는데 그 이유는 백금의 평균입자크기가 30 Å보다 작기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 (a)의 경우에는 2θ가 39°와 46° 부근에서 백금의 전형적인 peak가 나타나는데, 1차 peak를 Scherrer 식에 대입하여 백금의 평균입자크기를 계산하면 약 120 Å이 된다. 이는 촉매를 제조할 때 수용액상에서 적절한 환원제를 사용

하여 생성된 백금 입자를 카본에 담지시키는 콜로이드법이 백금이온을 카본에 함침시킨 후 고온에서 수소로 환원시키는 함침법보다 백금의 분산을 향상시키기 때 문인 것으로 사료된다.

Fig. 8은 콜로이드법 및 함침법으로 각각 만든 10 wt% Pt/C 촉매에 테프론을 첨가하여 만든 전극에서 25°C, 20 wt% 황산을 전해질로 사용하여 측정한 음극 성능 곡선이다. 황산은 전해질 특성이 좋고 상온에서 인산을 대신하여 성능을 평가하기 쉬운 전해질이므로 이를 사용하여 전극의 성능을 평가하였다[6, 14]. Fig. 8에서 콜로이드법으로 제조하여 수소 및 산소 분위기에서 소성한 전극의 전류밀도는 700 mV에서 각각 260, 100 mA/cm<sup>2</sup>이고, 함침법으로 제조하여 수소 및 산소 분위기에서 소성한 전극의 전류밀도는 각각 75, 60 mA/cm<sup>2</sup>임을 볼 수 있다.

### 3-4. 분위기에 따른 영향

Fig. 9(a, b, c)는 콜로이드법으로 제조한 10 wt% Pt/C분말로 만든 전극을 300°C에서 2시간 동안 각각 수소, 질소, 그리고 산소 분위기에서 소성한 전극의 TEM(Jeol Co., JEM-200CX) 사진이다. 여기서 수소와 질소 분위기에서 소성하여 제조한 전극의 경우 백금의 평균입자 크기는 30 Å와 40 Å인 반면, 산소 분위기에서 소성한 전극의 경우 120 Å 정도인 것을 볼 수 있다.

Fig. 10은 위의 세 가지 다른 분위기에서 각각 소성하여 만든 전극에 대하여 25°C, 20 wt% 황산을 전해질로 하여 측정한 음극 성능 곡선을 보여준다. 여기서 수소 및 질소 분위기에서 소성한 전극이 산소 분위기에서 소성한 전극보다 더 좋은 성능을 나타낼 수 있다. 즉 700 mV에서 수소, 질소 그리고 산소 분위기에서의 전극에 대하여 각각 260, 230, 110 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 보여준다.

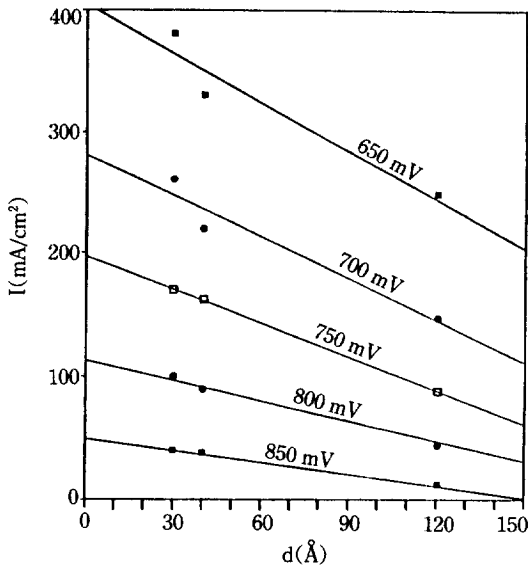


Fig. 11. Relation between the particle size of supported platinum and the current density in 25°C, 20 wt%  $H_2SO_4$  solution.

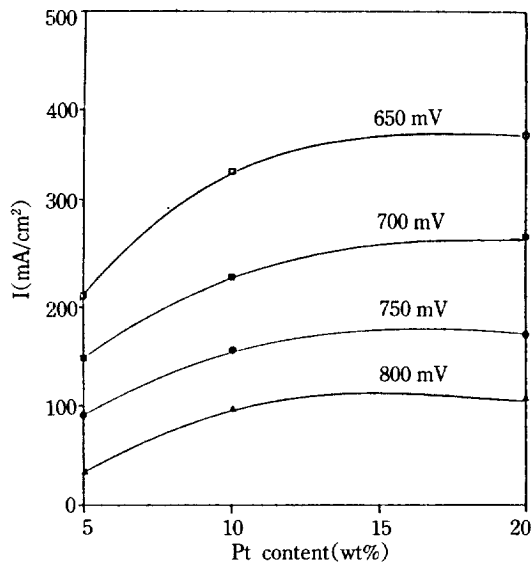


Fig. 12. Relation between the content of platinum loading in the catalyst layer and current density in 25°C, 20 wt%  $H_2SO_4$  solution.

### 3-5. 백금의 평균입자크기 및 함침량에 따른 영향

Fig. 11은 전극 성능에 미치는 백금 입자크기의 효과를 나타낸 그림이다. 여기서 볼 수 있듯이 과전압이 적은 영역에서는 백금의 입자크기가 감소할수록 전극 성능이 비례적으로 향상됨을 알 수 있었으며 과전압이 큰 영

역에서는 직선관계에서 약간 벗어남을 알 수 있는데 이것은 과전압이 큰 영역에서는 확산 영향 때문인 것으로 사료된다[15]. 따라서 전극의 성능 향상을 위하여는 궁극적으로 촉매의 분산을 좋게 하는 것이 매우 중요하다고 할 수 있다. 이는 전극에서의 촉매반응이 촉매의 표면 특성보다는 전극표면에 노출되어 있는 촉매의 표면적에 주로 의존하기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 12는 질소 분위기에서 소성한 전극의 백금 함량에 따른 성능을 나타낸 것으로 백금의 wt%가 증가함에 따라 전극의 성능이 향상됨을 볼 수 있다. 즉 백금 함량이 5, 10, 20 wt%로 변화함에 따라 700 mV에서 각각 150, 230, 270 mA/cm²의 전류밀도를 보여준다.

## 4. 결 론

본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) 전극 제조시 수소 혹은 질소 분위기에서 소성을 함으로써 백금의 평균입자크기를 40 Å 이하로 유지시킬 수 있으며, 산소 분위기에서는 평균입자크기가 120 Å 이상으로 커진다.

(2) 백금촉매의 평균입자크기가 작을수록 더 좋은 전극 성능을 나타내며, 25°C, 20 wt% 황산을 전해질로 사용한 경우, 30 Å, 40 Å, 120 Å 정도 크기의 촉매입자를 갖는 전극은 700 mV에서 각각 260 mA/cm², 230 mA/cm², 110 mA/cm²의 전류밀도를 나타내었다.

(3) 백금 함침량의 증가 및 카본블랙의 전처리 등은 전극의 성능을 향상시키며, 본 실험에서 전처리한 Denka black에 백금 20 wt%를 함침시킨 전극은 700 mV에서 270 mA/cm²의 전류밀도를 나타내었다.

## 감 사

본 연구는 동력자원부 대체에너지 기술개발사업비 및 (주)유공 연구비에 의하여 수행되었음.

## REFERENCES

1. Madougall, A.: "Fuel Cells", John Wiley & Sons, N. Y.(1976).
2. Summary Proceedings of a Workshop by UNESCO: "Fuel Cell Trends in Research and Applications", Paris(1985).
3. Appleby, A. J. and Foulkes, F. R.: "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold, N. Y.(1989).
4. Kunz, H. R. and Gruver, G. A.: *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1279(1975).
5. Bregoli, L. G.: *Electrochim. Acta.*, **23**, 489(1978).

6. Watanabe, M., Tomikawa, M. and Motoo, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 81(1985).
7. Cameron, D. S.: *J. Molecular Catalysis*, **38**, 27(1986).
8. Watanabe, M., Sei, M. and Stonehart, P.: *J. Electroanal. Chem.*, **261**, 375(1989).
9. Honji, A., Mori, T., Tamura, K. and Hishinuma, Y.: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 355(1988).
10. Maoka, T.: *Electrochimica Acta.*, **33**, 379(1988).
11. Jalan, V. M. and Bushnell, C. L.: U. S. Patent 4, 316, 059.
12. Pataki, L. and Venter, R. D.: *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1416(1987).
13. Giner, J.: *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 376(1964).
14. Motoo, S., Watanabe, M. and Furuga, N.: *J. Electroanal. Chem.*, **160**, 351(1984).
15. 한정혁, 오기환, 노용우, 설용건, 이태희: 화학공학, **28**(2), 205(1990).