

인산형 연료 전지에 관한 연구 —카본 블랙상의 백금 입자의 성장 거동—

김조웅 · 김영우 · 이주성

한양대학교 공업화학과
(1990년 9월 6일 접수, 1991년 7월 12일 채택)

Behavior of Platinum Particle Growth on Carbon Black for Fuel Cell

Jo Woong Kim, Yeong Woo Kim and Ju Seong Lee

Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang Univ.
(Received 6 September 1990; accepted 12 July 1991)

요 약

Vulcan XC-72 카본블랙을 지지체로 한 위에 염화백금산을 환원시켜 백금을 담지시켰다. 전기화학적 측정방법과 X-선 회절로 표면적 및 입자크기를 관찰하였으며 초기입자의 크기나 백금의 농도, 온도, 전극전위에 따른 입자 크기 성장의 변화를 관찰하였다. 전도성 용액 중에 용해되어 있는 백금이 재석출될 때 양극전위에서 더욱 더 석출이 용이하며 기체분위기, 즉 400°C 수소, 질소 및 아르곤 등의 분위기에서는 표면적의 감소를 볼 수 없었다. 본 실험에서는 위와 같은 조건에서 카본에 담지된 백금 입자의 성장의 관찰과 그 원인을 고찰하였다.

Abstract—Pt catalysts supported on Vulcan XC-72 carbon have been prepared with $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as metal precursor. Measurements of surface area and crystallite size by electrochemical method and by X-ray diffraction showed that the supported platinum crystallites grew when in contact with a electroconducting solution. This study shows that the platinum area loss depends on such factors as an initial crystallite size, platinum concentration, temperature and potential of electrode. A soluble platinum in conducting solution was redeposited on the electrode surface at cathodic potential, but there was no detectable area losses due to heating in nitrogen, argon or hydrogen at 400°C. In this study we will present the agglomeration phenomena of platinum particles and the reason of growth of platinum particles.

1. 서 론

인산형 연료 전지의 다공성 전극은 촉매층과 기체화 산층으로 구성되어 있는데 이 촉매층에서는 3상 계면을 형성하여 산화 환원반응이 일어나는 활성 부분이기 때문에 가능한 표면적이 넓어야 한다.

촉매층의 구성 재료로서는 전도성 지지체와 촉매 등으로 이루어지며 대개 지지체로서는 넓은 표면적을 갖는 카본 블랙이 주로 사용되고 이 지지체 위에 각종 촉매를 여러 방법으로 분산, 형성시킨다.

그러므로 좋은 다공성 전극은 단위 면적당 활성면적이 커야 한다. 즉 이는 촉매 담체(지지체)의 표면적이

커야 될 뿐 아니라 이 담체위에 최소량의 촉매로 최대 분산 담지가 매우 중요하다. 그러나 담체상의 촉매담지에 있어서 담지 조건에 따라 촉매의 응집(agglomeration)현상이 두드러지게 일어나며 또한 그밖의 원인으로 인해서 촉매 활성면적이 어느정도 감소하게 된다.

전해질이 존재하는 경우에 담체에 담지된 촉매입자의 일부가 전해액을 매개체(medium)로 하여 용해(dissolution) 및 재석출(recrystallization) 등의 메카니즘으로 인해 입자 크기가 증가한다는 보고도 있으나[1-12] 그 규명은 아직까지 명확히 알려져 있지 않다.

따라서 본 연구는 인산형 연료전지의 개발의 일환[17-19]으로 몇몇 조건에 따라 촉매의 응집 현상을 측정함으로써 그 응집 원인을 분석 고찰하였다.

2. 실험방법

2-1. 재료 및 측정장치

지지체로서는 카본블랙 Vulcan XC-72(비표면적 254 m²/g, Cabot Co.)를, 촉매로서는 염화백금산(H₂PtCl₆·6H₂O, Koshima Chemical Co.)을 사용하였으며 백금 환원시에 사용된 기체는 순도 99.99%인 수소(한국 가스 상사)였다.

전극구조 및 전도도 보강을 위해 중탄성 카본 섬유(Mitsubishi Rayon. Co.)를 이용하였으며 결합제(binder)로서는 테프론 현탁액(Teflon 30-J, Du Pont Co. 0.2-0.4 μm)을 사용하였고 전극에 다공성을 주기 위해서 탄산수소암모늄(ammonium bicarbonate, Koshima Chemical Co.)을 사용하였다.

제작된 다공성 전극들의 백금촉매표면적을 전기화학적으로 비교 검토하고자 표면산화물 흡착량(charge due to formation of surface oxide layer) 측정법을 이용하였으며, 사용된 장치는 Potentiostat(EG & G Parc., Model-173)이었다. 전극의 촉매층에 환원된 백금 입자의 크기 및 형태 등 표면 morphology는 투과 전자 현미경(Jeol, transmission electron microscope, 이하 TEM) 및 X-선 회절분석기(Rigaku, X-ray diffractometer, 이하 XRD)로 비교 관찰하였다.

2-2. 다공성 전극 제작방법

다공성 전극은 기체 확산층과 촉매층으로 구성되어 있으며 제작과정은 전보[16, 17]에 나타낸 바와 같다.

제조 방법은 로울링식으로 기체 확산층과 촉매층을 각각 분리하여 제조한 후 두 층을 결합하여 이중 전극 형태로 만들어 사용하였다.

기체 확산층은 테프론 현탁액(40 w/o vs. carbon black)에 카본블랙 분말과 다공성을 주기 위한 탄산수소암모

늄(ammonium bicarbonate, 60 w/o vs. carbon black) 및 카본섬유(10 w/o vs. carbon black)를 혼합한 것을 paste상태로 로울링하여 0.2-0.3 mm 정도의 기체확산 전극층을 만들었으며 촉매층은 염화 백금산으로 백금 촉매를 담지시킨 카본블랙 분말과 카본 섬유를 테프론 현탁액(30 w/o vs. carbon black)에 혼합하여 paste상태에서 로울링하여 0.1-0.2 mm 정도의 두께로 촉매쪽 전극층을 만들었다.

이 두 전극층을 10 kgf/cm²의 압력으로 결합시킨 후 어느정도의 수분을 제거하고자 공기중에서 24시간 건조시켰다. 다음 340℃ 질소 분위기에서 30분동안 소결시켜 지름 2 cm, 두께 0.2-0.3 mm 정도의 다공성 전극을 제작하였다.

2-3. 백금 표면적 및 백금 입자 크기 측정

다공성 전극에 있어서 백금의 전체 표면적 및 백금 입자의 크기를 측정하는 방법으로는 B.E.T법, CO기체 흡착량법, TEM사진법, 임피던스법 및 X-선 회절분석법 등이 있다. 그러나 이들의 값들은 조금씩 차이가 있으며 정확히 측정한다는 것은 어렵다. 따라서 본 실험에서의 백금 표면적 측정은 다른 것에 비해 측정이 용이한 전기화학적 산화 흡착량 측정법을 주로 이용하였다. 측정은 측정된 시편의 산화 흡착된 전하량을 구한 후 단위 면적의 백금판에 대한 산화 흡착량(0.43 mC/cm²)을 이용하여 계산한 표면적의 비를 roughness factor로 하여 백금 표면적의 변화를 상대 비교하였다.

전극의 표면 산화 흡착량(oxidation charge at 0.8 V vs. NHE)을 구하는 방법을 Table 1 및 Fig. 1에 나타내었다. 측정용 전해액으로는 1N H₂SO₄ 용액이며 용존 산소를 제거시키기 위하여 아르곤으로 30분 bubbling 시켰다.

한편, 백금 입자의 크기의 측정은 주로 TEM과 XRD를 이용하여 line broadening하여 얻었으며 이들 측정 방법으로 측정한 결과에는 거의 차이가 없었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 염화 백금산 농도변화에 따른 백금 입자의 응집 현상

카본블랙에 백금을 담지시킬 때의 백금 농도 변화에 따른 백금 입자의 크기 및 활성 면적의 변화를 측정하여 보았다.

Fig. 2는 백금의 농도를 카본블랙의 무게비에 대하여 20 w/o까지 변화시키기에 따라 백금 입자의 크기 및 표면적의 변화를 나타내었으며, Fig. 3은 백금 농도가 3, 9, 15 w/o일 때의 백금 입자의 크기를 본 TEM사진이다.

Table 1. Procedure and purpose of steps for measurement of charge due to formation of surface oxide layer

Step	Procedure	Purpose
	Deaerate by bubbling purified argon for 30 min.	
(A)	Gas bubbling through solution	To remove adsorbed oxide from the surface and to produce a passive film.
(B)	Continue gas bubbling for 10 second	The passive film of step A is retained while desorbed oxide released during step A are swept into bulk of the solution.
	Stop bubbling	The solution is allowed to become quiescent to restrict mass transport.
(C)	Allow solution to become quiescent	Desorbed oxide are further released into bulk of the solution.
(D)	Adsorptions are allowed	Allowed oxide layer to be formed and measure the charge due to formation of surface oxide layer.

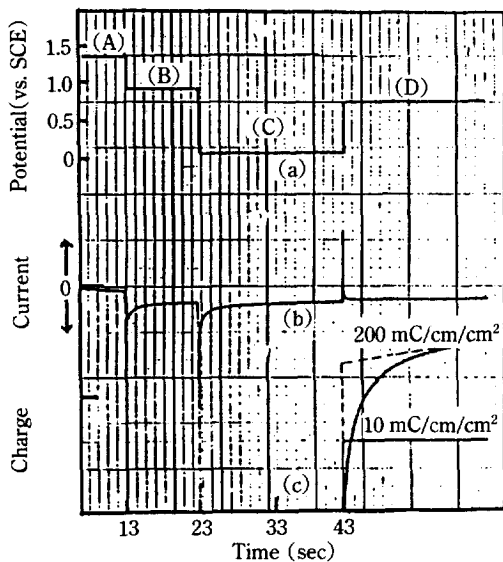


Fig. 1. Electrode pretreatment and measurement of charge due to formation of surface oxide layer.

- (a) Sequence of potential steps
 (b) Current/time transients
 (c) Charge/time transients

백금 표면적에 대한 roughness factor는 9 w/o까지는 서서히 증가하다가 9 w/o 이상에서는 거의 일정한 값을 나타냄을 볼 수 있었으며 백금 입자의 크기는 12 w/o 까지 서서히 증가를 보이다가 그 이상의 농도에서 상당히 커졌음을 볼 수 있었다.

한편 카본블랙위에 담지된 백금 입자의 형태가 반구형이고 반경이 균일한 입자로 분포되었다고 가정한다면 일정량의 백금 a 그램을 담지시켰을 때에 카본블랙에 담지된 백금의 전체 표면적은 다음 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$S = 3a/r\rho \quad (1)$$

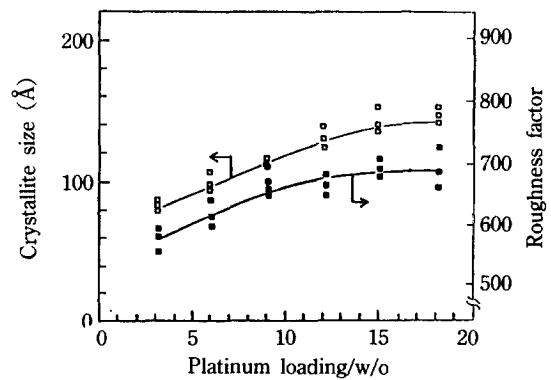


Fig. 2. Platinum loading effects on platinum crystallite size.

S : 전체 표면적

a : 담지된 백금의 질량

ρ : 백금의 밀도(21.447 g/cm³)

r' : 백금 입자의 반경

위 식 (1)로부터 백금 한 입자에 대하여 입자 표면에 나와 있는 백금 원자 갯수의 분율을 구하면 다음과 같다.

$$f = K(r/r') \quad (2)$$

f : 표면 백금 입자의 분율

K : 비례 계수

r : 백금 단위자의 반경(Å)

r' : 백금 입자의 반경(Å)

여기서 K 값은 계산 방법에 따라 조금씩 차이를 보이나 약 3-4정도의 값을 나타내었다 Fig. 4는 식 (1), (2)로부터 나온 그림이다.

만약 담지된 백금의 질량이 2배 증가되었고 백금 입자의 전체 표면적(S)이 일정하면 식 (1)에 의해 반경 r' 가 2배 증가되었음을 말하며 표면의 백금 입자의 분율(f)이 1/2로 줄어들어 백금 촉매의 효율면에서 상당히

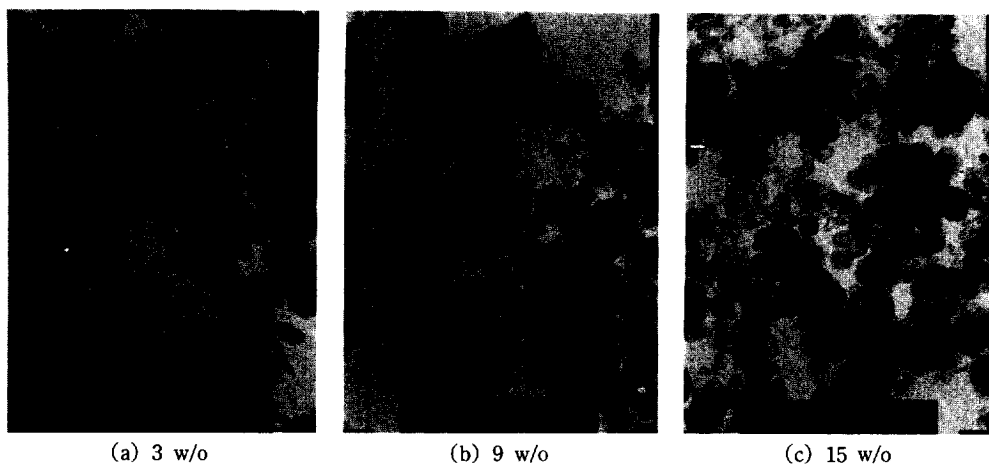


Fig. 3. TEM photographs of platinum particles on carbon black according to the amount of platinum loading.

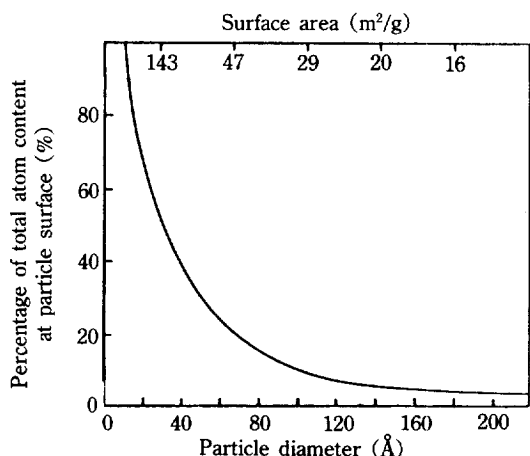


Fig. 4. Fraction of atoms in a platinum particle located in the surface layers.

나뉘어 알 수 있다.

따라서 Fig. 2에서 백금 담지농도가 9 w/o에서 20 w/o까지 변화하여도 전체 표면적(S)에 변화가 없는 것은 이 농도 범위에서 백금의 입자 크기가 증가되었다고 생각되어진다.

따라서 백금 입자의 응집이 촉매 활성 면적에 상당히 나쁜 영향을 끼치며 전극성능을 저하시키는 하나의 요인을 알 수 있었으며 백금담지시의 담지조건 즉 입자의 균일화, 분산화 및 입자간의 거리에 영향을 미치는 담지전 카본 처리 등 담지 조건이 매우 중요하다는 것을 알 수 있었다.

이에 따라 백금이 담지될 때 응집현상의 원인으로서는 카본블랙 입자표면위에 백금 입자가 담지될 때 특정한 담지 자리(site)가 있어서 수용액상에 존재하는

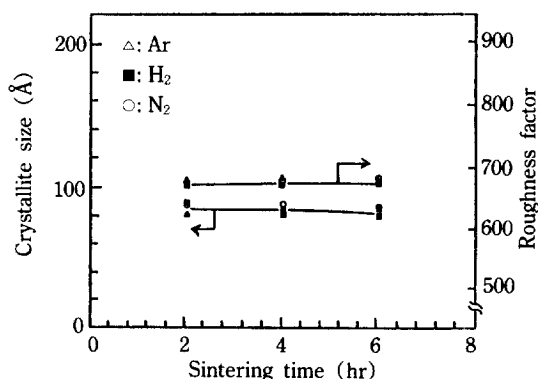


Fig. 5. Effect of sintering time on platinum crystallite at 400°C.

과량의 염화 백금산이 그 자리에 커다란 백금 입자를 형성시켰거나 또는 담지 과정에서 카본블랙상에 먼저 형성된 활성이 큰 미세한 백금 입자위에 담지되지 않은 카본블랙상보다 선택적으로 우선하여 백금환원이 일어나 큰 입자가 형성되는 것으로 추측하였으며 이를 고찰하기 위하여 다음과 같은 일련의 실험을 행하였다.

3-2. 소결시간에 따른 응집현상

카본블랙위에 백금을 담지시킨 후 각종 기체분위기에서 소결시킴으로써 기체분위기에 대한 소결시간에 따른 응집현상을 관찰하였다.

Fig. 5는 수소, 알곤 및 질소 분위기에서 온도 400°C로 하여 소결시간에 따른 백금 표면적의 변화와 입자크기를 나타내었다.

10시간동안 소결하여도 입자 크기 및 백금 표면적에는 아무런 변함이 없음을 볼 수 있었다. 따라서 이상의

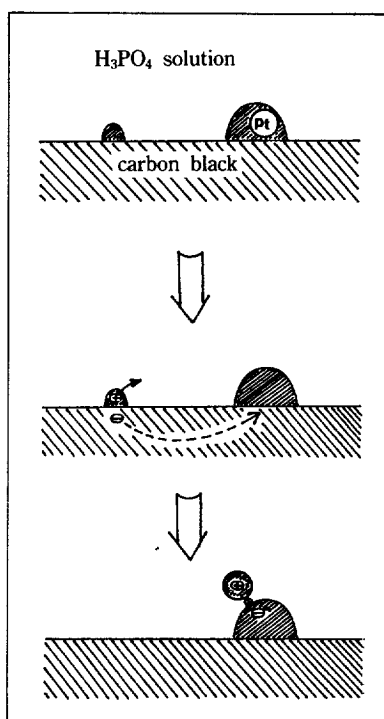


Fig. 6. The mechanism of platinum particle agglomeration by local cell occurrence on carbon black.

기체상에서 소결시간에 따른 응집현상은 거의 일어나지 않음이 확인되었다[13].

3-3. 인산 전해질에서의 백금 입자의 응집현상

카본블랙위에 담지된 백금 입자의 응집은 여러 문헌에 보고된 바와 같이 아직까지는 확실히 규명되지 않고 있으나 용해 및 재석출의 메카니즘으로 대개 생각하고 있으며 이에 대해 주로 보고되고 있다[1-14]. 용해 및 재석출의 메카니즘은 카본블랙에 담지된 백금 입자가 액체상에서 용해 또는 이탈하여 이것이 다시 이웃하는 백금 입자에 재석출된다는 것이다. 또한 액체 전해질 속에서는 담지된 미세한 백금 입자들은 큰 표면에너지 가지며 보다 작은 입자들은 anodic 한 성질을 띠고 큰 입자는 cathodic한 성질을 띠어 이것이 국부적으로 작은 전지를 형성하여 백금의 용해 및 재석출이 일어나 이로 인하여 백금 입자의 응집현상이 일어난다는 것이다 [14].

이러한 과정을 다음의 Fig. 6과 같이 표시하여 보았다. 물론 이 과정은 백금 입자가 매우 작은 경우이며 전해질이 존재하는 곳이어야 한다. 또한 백금 단원자가 인산 전해질에서 이온화하여 재석출되는 과정도 추측할 수 있으나 인산 전해질에서 백금이온의 농도(Pt/Pt^{2+} at 0.1

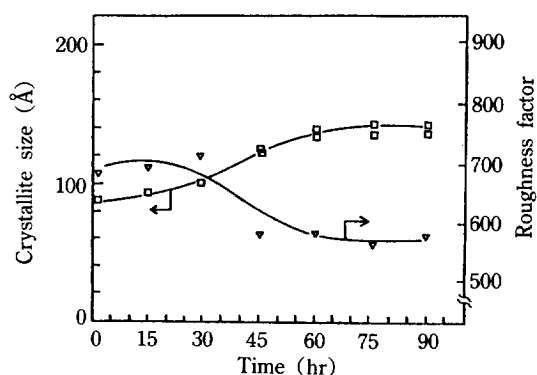
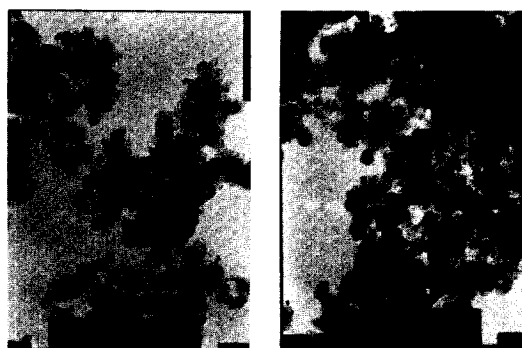


Fig. 7. H_3PO_4 solution effect on platinum particle size at $200^\circ C$.



(a) after 3 hours (b) after 3 days

Fig. 8. TEM photographs of platinum supported on carbon black(Vulcan XC-72) according to the times in H_3PO_4 solution.

V vs. NHE)가 10^{-20} M 정도[4]로 매우 희박하여 측정 불가능할 뿐 아니라 매우 극미량이므로 백금의 응집에는 거의 영향을 주지 않으리라 생각된다.

Fig. 7은 온도 $200^\circ C$, 100% 인산 전해질 속에서 시간에 따라 실제 백금의 응집현상을 본 것이며 Fig. 8은 TEM으로 비교 확인한 사진이다. Fig. 7 및 8에서 보는 바와 같이 응집현상은 거의 50시간 안에 이루어지며 그 이후 시간이 지나도 거의 변함이 없음을 관찰할 수 있었다.

이것은 초기에 카본에 담지되었던 매우 작은 백금 입자가 이온이 아닌 입자의 용해가 쉽게 일어났거나 또는 카본블랙인 Vulcan XC-72와 백금 입자간의 약한 결합력으로 인해 카본블랙으로부터 쉽게 이탈되어 다시 재석출되었으리라 생각하였으며 이 결과는 이미 보고 [1-14]된 바와 잘 일치하였다.

3-4. 담지횟수에 따른 응집현상

카본블랙에 담지된 백금 입자는 사실 큰 활성 표면

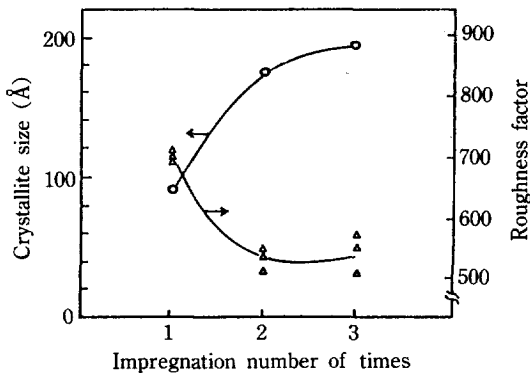
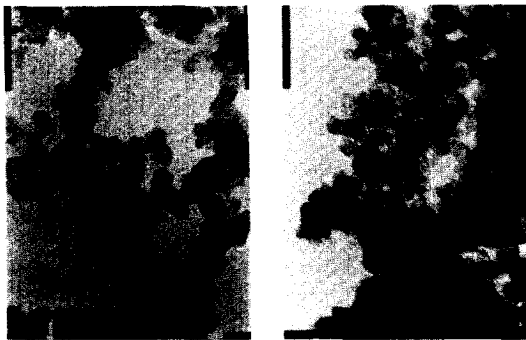


Fig. 9. Impregnation number of times effects on platinum crystallite size.



(a) once impregnation (b) three times impregnation
Fig. 10. TEM photographs of platinum supported on carbon black(Vulcan XC-72) according to impregnation number of times.

적을 가지며 TEM으로는 관찰되지 않는 미세한 백금 입자부터 100 Å 이상의 큰 입자들로 구성되어 있다.

그러나 이러한 미세한 백금 입자는 보통 응집현상을 일으켜 큰 입자로 되면서 반응 표면적을 감소시킨다. 따라서 응집으로 큰 입자가 될 때 그 원인 규명의 하나로 담지횟수에 따른 응집현상을 고찰하여 보았다.

Fig. 9는 일정한 양의 염화 백금산을 여러번으로 나누어 반복 담지시켰을 때의 백금 표면적의 변화 및 백금 입자의 크기를 나타낸 것이다. 적은 양으로 여러번 반복 담지할수록 입자의 크기가 증가할 뿐 아니라 roughness factor, 즉 기하학적 면적에 대한 실제면적의 비율이 줄어들음을 볼 수 있었으며 Fig. 10의 TEM 사진에서도 입자의 크기가 증가되었음을 관찰할 수 있었다.

또한 카본블랙상에 백금이 담지될 때 카본 블랙의 입자가 큰 것보다는 작은 입자에 훨씬 많은 백금이 담지됨을 볼 수 있었다. 이 이유는 작은 카본블랙 입자가 큰 카본블랙 입자보다 표면에 배향된 탄소층이 얇기

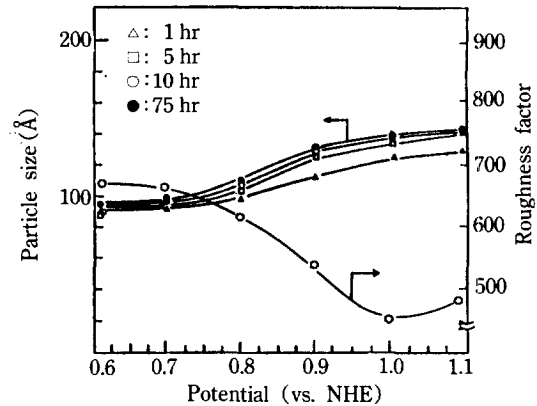


Fig. 11. Changes of platinum particle size and roughness factor according to the various electrode potential at 190°C in 100% H_3PO_4 .

때문에 이로 인하여 내부에 있는 무질서한 활성이 큰 탄소층[20]과의 거리가 가까워져서 백금이 쉽게 미립자로 담지되는 것이라 생각하였다.

위의 결과에서 백금 입자가 담지된 부위에 또다른 백금 입자가 담지될 때 카본블랙상에 백금 입자가 새로 담지되는 것보다는 이미 형성된 백금 입자에 우선적으로 담지됨을 강하게 추측할 수 있었다.

그러므로 담지 횟수의 증가에 따라 백금 입자의 크기가 증가함을 보아 백금의 응집은 전해질 속에서 초기단계에 국부 전지의 형성에 의해 응집하거나 또는 이미 환원된 백금 입자위에 염화백금산의 백금이온이 선택적으로 붙어 이것이 환원됨으로서 백금의 입경이 커졌으리라 생각되어진다.

따라서 본 실험상 백금의 응집현상은 카본블랙상의 백금 입자가 형성되는 자리(site)가 있어서 일어났다고 하기 보다는 백금 입자의 자체의 응집영향이 큰 것임을 알 수 있었으며 백금 입자의 응집 원인은 담지상태에 따라 대부분 의존되는 것임을 추측할 수 있었다.

3-5. 전극 전위에 따른 응집현상

다음은 카본블랙상에서 담지된 백금 입자간에 국부적인 전지가 형성되어 환원된 백금 입자 크기가 증가한다는 보고[1-16]에 따라 이에 대한 영향을 고찰하고자 행한 실험으로서 다공성 전극을 이용하여 반쪽 전지를 형성시킨 뒤 일정한 전위를 걸어주었을 때에 나타나는 응집현상을 관찰하였다.

Fig. 11은 전위를 anodic으로 걸어주므로써 백금 입자의 크기가 증가함을 보여 주며 0.7 V vs. NHE 이하의 전위에서는 그다지 백금 입자의 크기 변화를 볼 수 없었으며 0.7 V vs. NHE 이상에서는 전위값이 증가할수록

조금씩 더 증가함을 볼 수 있었다.

그러나 시간이 경과하면 걸어진 전위값에 관계없이 거의 백금 입자의 크기의 변화가 없었다. 즉, 응집이 어떤 시간까지는 어느 정도 일어나나 더이상 일어나지 않음을 알 수 있었다.

이는 환원 담지된 미세한 백금 입자가 anodic 전위를 걸어 줌으로써 더욱 anodic의 성질을 띠어 용해가 촉진되어 응집이 일어났으리라 추측되며(Fig. 6참조) 더 높은 anodic 전위에서는 응집현상이 단지 빨리 일어나는 것 뿐이라 생각하였다.

4. 결 론

본 실험에서 백금의 응집에 관한 몇몇 요인들을 고찰하여 본 결과 백금의 응집은

(1) 담지할 때의 백금 농도가 9 w/o까지는 촉매 표면적이 증가함을 보이나 그 이상의 농도에서는 백금 입자의 응집이 커지며 입자 지름이 증가하여 비표면적이 줄어들음을 볼 수 있었다.

(2) 본 실험에 사용된 기체분위기에서의 소결에는 소결시간에 관계없이 응집은 일어나지 않았다.

(3) 인산 전해질에서는 카본블랙에 담지된 미세한 촉매 입자들의 표면 에너지 차이로 국부적인 전지를 형성하여 촉매 입자의 용해 및 재석출이 일어나 백금 입자의 지름이 커진다고 생각된다.

(4) 일정한 양의 염화 백금산을 여러번 나누어 담지 시킴으로써 상당히 큰 응집을 볼 수 있었으며 이는 이미 담지된 백금 촉매상에 우선적으로 환원이 잘 일어남을 볼 수 있었다.

(5) 인산 전해질에서 촉매가 담지된 카본블랙에 일정한 anodic 전위를 걸어 주었을 때가 걸어 주지 않았을 때보다 응집속도가 빠름을 알 수 있었다.

위의 결과로부터 백금 입자의 응집은 초기 담지조건에 따라 크게 의존함을 알 수 있었으며 촉매의 효율적인 분산에 있어서 담지방법이 중요함을 알았다.

감 사

본 연구는 동력자원부에서 시행한 대체에너지 기술 개발사업비 지원에 의해 수행된 결과이며, 이에 감사를

드립니다.

REFERENCES

- Untereker, D. F. and Bruckenstein, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **21**, 360(1974).
- Connolly, J. F., Flannery, R. J. and Meyers, B. L.: *ibid.*, **114**, 41(1967).
- Kenjo, T. and Shimizu, H.: *Denki Kagaku*, **56**, 195 (1988).
- Bett, J. A. S., Kinoshita, K. and Stonehart, P.: *J. Catalysis*, **41**, 124(1976).
- Blurton, K. F., Kunz, H. R. and Rutt D. R.: *Electrochimica Acta*, **23**, 183(1978).
- Mcbreen, J., Olender, H. and Srinivasan, S.: *J. Applied Electrochem.*, **11**, 787(1981).
- Watanabe, M., Sei, H. and Stonehart, P.: *J. Electroanal. Chem.*, **261**, 375(1989).
- Guerreroruiz, A.: *J. Catalysis*, **99**, 171(1986).
- Hyde, P. J., Maggioro, C. J. and Srinivasan, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **168**, 383(1984).
- Maoka, T.: *Electrochimica Acta*, **383**, 379(1988).
- Stonehart, P.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **9**, 921(1984).
- Honji, A., Mori, T. and Hishinuma, Y.: *Denki Kagaku*, **57**, 48(1989).
- Hillenbrand, L. J. and Lacksonen, J. W.: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 249(1965).
- Honji, A., Mori, T. and Tamura, K.: *ibid.*, **135**, 355 (1988).
- Brummer, S. B., Ford, J. I. and Turner, M. J.: *J. Physical Chem.*, **69**, 3424(1965).
- Gileadi, E., Kirowa Eisner, E. and Penciner, J.: *Interfacial Electrochemistry*, 432(1975).
- Kim, Y. W., Park, J. I. and Lee, J. S.: *Met. Fin. Soc. Kor.*, **22**, 55(1989).
- Park, J. I., Yoo, D. Y. and Lee, J. S.: *J. Kor. Inst. of Chem. Eng.*, **28**(4), (1990).
- Lee, J. S., Yoon, S. Y. and Kim, D. H.: Studies on the Fuel Cell, Contract-KOSEF 86-0174, 1989, Korea Science and Engineering Foundation.
- Kirk-Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*(3 edition), **4**, 631(1978).