

인산형 연료전지용 카본상의 백금촉매 담지법과 그 특성 고찰

은영찬, 심재철, 이주성
한양대학교 공과대학 공업화학과

Studies on Manufacturing Processes of Pt Catalyst and their Characteristics

Yeong-Chan Eun, Jae-Cheol Shim, Ju-Seong Lee
Dept. of Industrial Chemistry Hanyang Univ.

1. 서론

인산형 연료전지는 이미 상용화의 시대에 접어들었고, 대용량화에 상응하는 에너지 출력밀도의 향상 및 그 특성을 장기간에 걸쳐 유지할 수 있는 높은 신뢰성 등이 요구되고 있다. 이러한 인산형 연료전지의 성능은 전극촉매의 활성화와 촉매층의 반응형성 조건, 즉 전해질과 촉매와 공급되는 기체로 형성되는 3상 계면의 생성도에 크게 의존하고 있으므로, 전극촉매를 카본상에 균일하게 담지하는 방법은 무엇보다도 중요하다.

백금촉매의 담지방법 중 가장 간단한 함침법은 백금입자의 크기가 크다는 단점이 있으며, 촉매능이 가장 뛰어난 콜로이드 방법은 환원제의 황으로 인해 전지의 장시간 운전시에 촉매독으로 작용하여 전지의 성능저하를 가져올 수 있다는 문제가 있다. 따라서 본 실험에서는 여러가지 백금촉매 담지방법들을 이용해서 촉매를 담지한 후 그 촉매층의 특성을 비교, 검토 하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용한 촉매 담체로는 Cabot사의 Vulcan XC-72(specific surface area $254\text{m}^2/\text{g}$)를 사용하였고 백금촉매 제조에 사용된 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Chloroplatinic acid)와 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (Tetraammineplatinum(II) chloride), 환원제인 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Sodium hydrosulfite), 계면활성제로 sorbitan monolaurate (Span 20) 및 그 외의 시약은 모두 특급시약을 사용하였다.

담지법으로는 환원제를 염화백금산 용액에 가해 백금 colloid를 만든 후 carbon에 담지시킨 콜로이드 방법(Fig.1 a, 이하 콜로이드법)과 백금의 분산성을 높이기 위해 계면활성제가 들어있는 염화백금산 용액을 methyl alcohol에 의해 백금을 환원시킨 후 carbon에 담지되도록 하는 계면활성제를 이용한 방법(Fig.1 b, 이하 methanol 환원법), 그리고 기존 함침법이 갖는 단점을 개선하기 위해 carbon

표면에 활성의 작용기가 생성되도록 carbon을 산화처리 후, 양이온의 백금화합물 용액을 가하여 백금이온과 작용기 사이에 교환이 일어나 균일하게 분산된 백금이 담지되도록 하는 이온 교환을 통한 함침법(Fig.1 c, 이하 이온교환법)을 사용하였다.

각 방법에 의한 담지율은 백금담지 카본의 연소 및 담지 후의 여액을 이용한 DCP측정으로 계산하였다.

제조된 카본상의 백금촉매는 온도별로 열처리하여 XRD로 측정한 후 Scherrer의 식을 이용하여 입자크기를 계산하였으며 백금입자의 분포도는 TEM으로 확인하였다.

3가지 방법으로 제조된 Pt/C 촉매를 PTFE(40w/o vs. Pt/C)와 혼합하여 rolling법으로 100 μ m의 두께의 촉매층을 제작하였으며 전해질로는 100% H₃PO₄를 사용하였다.

각 담지법에 의한 촉매의 성능을 비교해 보기 위해 반쪽전지를 구성하여 백금촉매의 산소환원특성을 전기화학적으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

콜로이드법, methanol 환원법, 이온교환법의 3가지 담지방법 중 담지율면에서는 모두 100%에 가까웠으며 이온교환법이 가장 높은 수치를 나타내었다.

입자크기를 측정해 본 결과 콜로이드법으로 제조한 백금촉매는 30Å 이하의 평균입자크기를 갖는 것으로 나타났으며, 이온교환법에 의한 백금촉매는 50Å 정도의 크기를 나타내었다. 또한 methanol 환원법으로 제조된 백금촉매는 60~70Å의 평균입자크기를 갖는 것으로 확인되었다. Fig.2는 콜로이드법으로 담지한 Pt/C의 분산도와 입자크기를 나타내는 TEM 사진이고, Fig. 3에는 각 담지법에 의한 백금촉매의 XRD pattern을 나타내었다.

한편, 반쪽전지를 이용한 산소환원특성시험 결과, 콜로이드법으로 담지한 촉매층의 전극이 가장 우수한 성능을 나타내었다.

4. 참고문헌

1. M. Watanabe, M. Tozawa, and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, 182, 391 (1985)
2. A. Honji, T. Mori, and Y. Hishnuma, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 7(1990)
3. K. Amine, M. Mizuhata, K. Oguro, and H. Takenaka, pp230-231, Proceedings of '95 Asian Conference on Electrochemistry (1995)

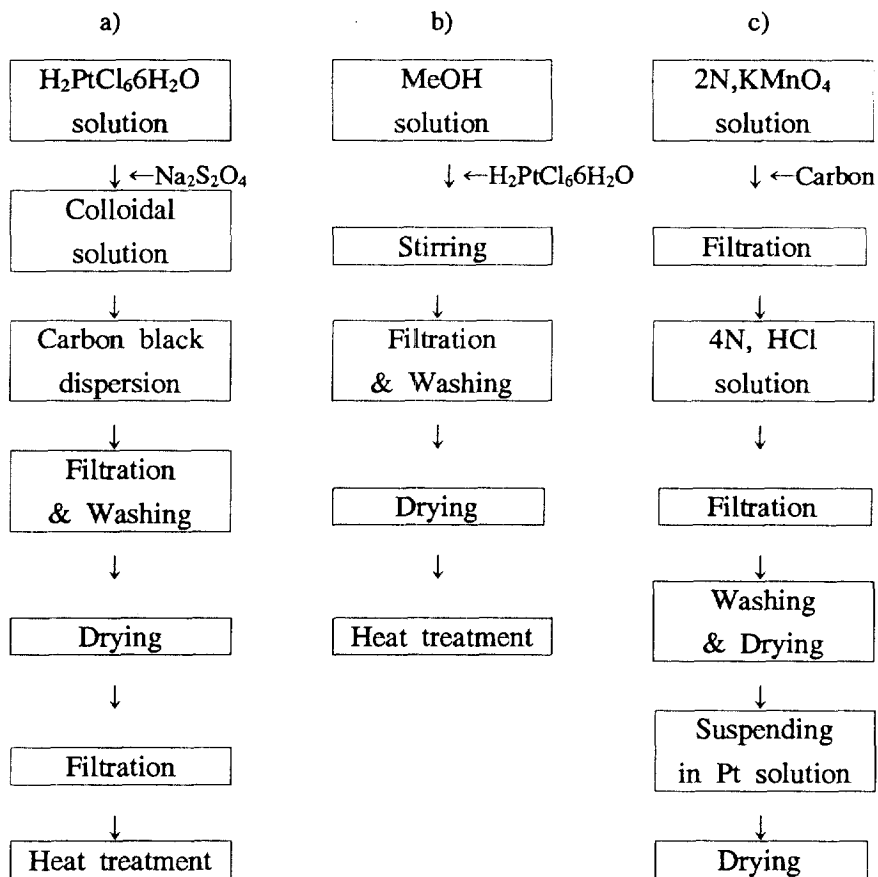


Fig.1 Manufacturing processes of Pt/C catalyst

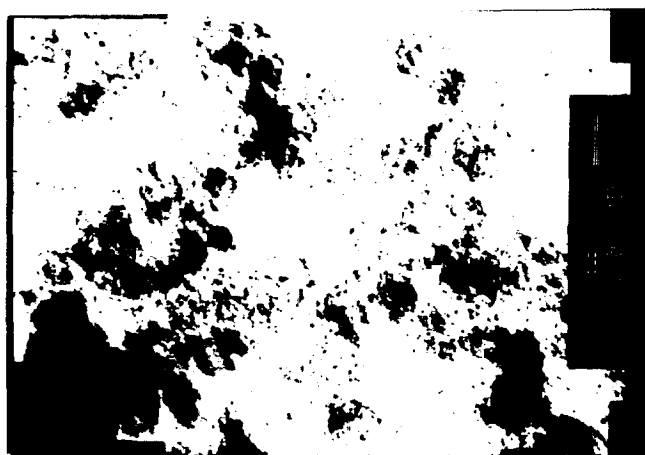


Fig.2 TEM photographs of Pt/C prepared by colloidal method

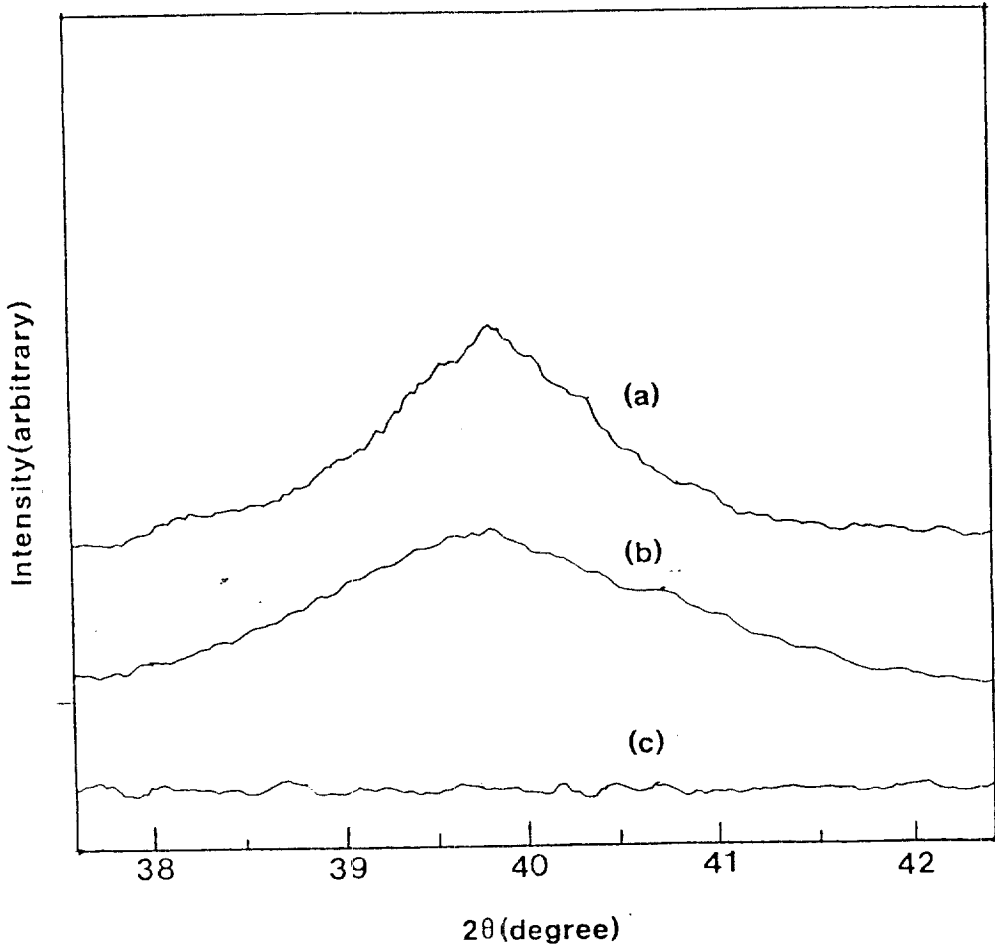


Fig.3 X-ray diffraction patterns for line broadenings of Pt/C catalyst
(a) MeOH reducing method
(b) Ion exchange method
(c) Colloidal method