

## 고분자전해질형 연료전지에서 산소극을 위한 백금-크롬-니켈 합금촉매의 전극특성

심 중 표 · 이 홍 기\*

환경에너지기술부, 로렌스버클리 국립연구소  
우석대학교 화학공학과

### Electrode Performance of Pt-Cr-Ni Alloy Catalysts for Oxygen Electrode in Polymer Electrolyte Fuel Cell

Joongpyo Shim and Hong-Ki Lee\*

Environmental Energy Tech. Div., Lawrence Berkeley National Lab, CA, 94720 USA

\*Dept. of Chemical Eng., Woosuk University, Chonbuk 565-701, Korea

(2000년 8월 9일 받음, 2000년 10월 24일 최종수정본 받음)

**초 록** 고분자전해질형 연료전지에서 촉매의 활성을 증가시키기 위하여 기존에 사용되고 있는 백금과 전이금속인 chromium, nickel과의 합금을 제조하였다. XRD를 이용하여 합금의 구조가 33°에서 superlattice line을 가지고 있는 것으로 보아 face centered cubic 구조를 가진 ordered alloy로 이루어졌다는 것을 알 수 있었다. 열처리 온도가 증가할수록 합금의 입자 크기는 증가하였으며, 결정 격자 상수는 감소하였다. 전지성능테스트, cyclic voltammogram 등을 통하여 mass activity, specific activity, Tafel slope, 개회로 전압을 측정하여, 합금촉매의 활성이 순수한 백금촉매보다 크게 향상되었음을 알 수 있었다.

**Abstract** To improve the catalytic activity of platinum on polymer electrolyte fuel cell(PEFC), platinum was alloyed with cobalt and nickel at various temperature. By XRD, it was observed the crystal structure of alloy catalysts were the ordered face centered cubic(f.c.c) due to the superlattice line at 33°. As heat-treatment temperature was increased, the particle size of alloys also were increased and the crystalline lattice parameters were decreased. According to the results from mass activity, specific activity and Tafel slope measured by cell performance test and cyclic voltammogram, the catalyst activities of alloys are higher than that pure platinum.

**Key words** : fuel cell, polymer electrolyte, catalyst, platinum, nickel, alloy

### 1. 서 론

최근, 고분자전해질형 연료전지의 개발에 많은 연구가 진행되고 있으며, 새로운 촉매물질의 개발에 관심이 집중되고 있다. 연료전지를 운전하는 데 있어서 중요한 요소 중의 하나가 바로 촉매의 활성도이다. 이중 백금은 촉매활성면에서 가장 높은 활성을 나타내는 금속이다. 연료전지에서 촉매활성도는 정해진 온도와 전해질, 전압에서 촉매표면에 반응물이 전기화학적으로 반응하는 정도를 측정하여 나타낸다. 현재, 값싸고 높은 활성을 나타내는 촉매를 개발하는 데 많은 노력이 이루어지고 있다. 이런 목적에서 타당한 물질의 선택은 반응물에 대한 촉매활성 뿐만 아니라 온도와 전해질 및 전압에서 장시간 동안 안정된 활성을 나타내는 것으로 제한된다. 실제, 고분자전해질형 연료전지는 상온에서 100°C 사이의 온도에서 작동하며, 산성을 나타내는 고분자전해질을 사용하기 때문에 촉매는 이러한 조건에서 안정적이고 높은 활성을 나타내어야 한다. 이런 관점에서 백금은 가장 적절한 촉매이지만, 높은 가격 때문에 연료전지 제작에 높은 비용이 소요된다.

산소환원반응에 관한 촉매특성과 촉매입자간 거리(near-est-neighbor distance)의 관계가 Appleby, Ross, Jalan 등에 의해 제안되었으며, 인산형 연료전지에서 백금합금촉매를 사용하여 산소환원반응에 대한 촉매특성을 관찰해 본 결과, 백금합금촉매의 interatomic spacing과 밀접한 관계가 있음을 밝혔다.<sup>1~3)</sup> Watanabe는 200°C, 105% 인산용액내에서 0.8V의 전압에서 규칙적인 백금-코발트 합금촉매가 부식실험을 하기 전에는 불규칙적인 합금촉매보다 1.35배의 높은 촉매특성을 나타내었으나 부식후 불규칙적인 합금촉매보다 더 낮은 특성을 나타내었다고 보고하였다.<sup>4)</sup> Srinivasan 등은 고분자전해질형 연료전지에서 Dow perfluorinated sulfonic acid를 고분자전해질로 사용하여 백금과 백금-니켈, 백금-크롬, 백금-코발트 합금촉매의 산소환원반응을 측정하여, 순수한 백금촉매보다 두 배 내지 세 배의 촉매특성 향상을 가져옴을 밝혔다.<sup>5)</sup>

본 연구에서는 고분자전해질형 연료전지용 촉매로 사용되는 백금촉매의 산소환원반응에 대한 촉매특성을 향상시키기 위해 백금과 전이금속의 삼원합금을 제조하여 그 특성 변화를 고찰하고자 한다. 전이금속으로 크롬과 니켈을 선택

하여 다양한 온도에서 합금을 제조한 후, 합금을 이루지 못한 일부 전이금속을 제거하기 위해 황산용액에서 leaching 과정을 거쳐 백금합금촉매를 제조하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 고분자전해질의 전처리

고분자전해질은 Du Pont 사의 Nafion 115 (E.W. 1100g/mol, thickness 0.125mm) 을 구입하여 실험에 사용하기 전 불순물제거를 위해 전처리하였다.<sup>6,7</sup> Nafion은 proton이 수화된 상태로 전도되기 때문에 수분의 공급이 필수적인 조건이다. 수분이 없는 상태에서는 실온에서 proton 전도도가  $10^{-14} \text{Scm}^{-1}$  정도로 극히 낮지만, 수화된 상태의 proton의 전도도는  $10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ 의 전도도를 보여준다.<sup>6,8</sup> 전해질 표면의 유기 불순물을 제거하기 위해 5wt%의 60-80°C H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액에서 1시간 처리한 후, 끓는 물로 2시간 동안 씻어내고, 전해질 내부의 금속 이온을 제거하기 위해 60-80°C 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 1시간 처리한 후, 다시 끓는 물로 2시간 동안 씻어내어 사용하였다. 전처리가 끝난 전해질은 실험에 사용하기 전 건조를 방지하기 위해 물 속에 보관하였으며, 전극전해질 집합체를 제조할 때 적당한 크기로 제단하여 사용하였다. 전극 촉매층을 제조할 때 사용되는 5% Nafion 용액 (Du Pont de Nemours & Co., Inc.)은 당량이 1100 g/mol인 것을 사용하였다.

### 2.2 백금-크롬-니켈 합금촉매의 제조

초음파 분산기를 사용하여 물 100ml에 Pt/carbon (Pt loading 10wt%, E-TEK Co.) 4g을 2시간 동안 교반하여 잘 분산시킨 후 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ammonium chromate 0.156g와 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, nickel nitrate 0.298g을 첨가하였다. 백금, 크롬과 니켈의 atomic ratio는 2 : 1 : 1이 되도록 하였다. 이렇게 혼합한 용액에 환원제로 5% hydrazine 용액을 첨가하여 pH 8로 조정하여 2시간 동안 교반하여 크롬과 니켈을 carbon에 흡착시킨 후 여과와 세척하였으며 60°C에서 6시간 동안 건조를 하였다. 이렇게 제조한 분말을 환원성 분위기 (N<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 90 : 10)에서 600-1000°C의 온도에서 각각 열처리하였다. 합금을 이루지 못한 일부 전이금속을 제거하기 위해 1M 황산용액에서 50°C, 24시간 leaching 과정을 거쳐 합금촉매를 제조하였다.

### 2.3 전극-전해질 어셈블리의 제조

제조한 백금합금촉매에 적당한량의 에탄올과 증류수를 넣고 초음파 분산기 (ultrasonic homogenizer) 를 이용하여 분산시키고 Nafion 용액을 carbon에 대해 30wt% 첨가하여 촉매 ink를 제조하였다. 제조된 ink를, Teflon으로 발수처리한 carbon cloth 위에 여러 번 painting하여 촉매층을 제조한 후 용매를 제거하기 위해 60°C에서 2시간 건조시켰다. 제조한 전극은 일정량의 백금담지량이 되도록 제작하였으며, 앞서 전처리한 Nafion membrane과 125°C에서 2분간 100kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가해 전극-전해질 어셈블리를 제작하였다. 제작한 모든 전극의 담지량은 동일하게 하였다.

### 2.4 고분자전해질 연료전지의 전지성능 측정

고분자 전해질형 연료전지의 측정시에 사용되는 단위전지의 구조는 중앙에 전극전해질 집합체가 놓이고 양쪽에 graphite plate와 current collector로 copper plate를 대어 cell을 조립하였다. Graphite plate에는 가스가 전극의 전체부분으로 골고루 이동하도록 parallel type으로 gas line을 형성시켰으며, graphite plate에 phenol수지를 충전시켜 기공이 없는 판을 사용하였다. Copper plate에 히터를 장착하여 전지의 온도를 제어하였다. 앞서 서술한 방법으로 단위전지를 제작한 후, 전극의 전기화학적 성능을 load tester와 자체 제작한 고분자전해질형 연료전지 운전장비를 사용하여 측정하였으며, 실제 측정에 사용한 전극 면적은 4cm<sup>2</sup>로 하였다.

연료전지 운전시에 수소와 산소의 비가 2:1이 되도록 공급하여 먼저 gas humidifier에서 가습시켰다. 전지의 운전은 온도 controller에 의해 전지내의 온도 분포를 일정하게 유지하였으며, 고분자전해질의 이온전도도를 높이기 위해 전지내로 수분의 공급은 반응 가스를 스텐레스로 제작된 가습기에 의해 가습된 상태로 전지에 공급하였고, 반응 가스의 수분량은 가습기의 온도를 제어하여 적절히 수분이 전지내에 공급되게 하였다. 전지의 운전 조건은 수소극과 산소극의 온도가 전지의 온도보다 각각 10°C, 5°C 높게 하여, 전지는 80°C, 수소극과 산소극의 가습기는 각각 90°C와 85°C로 유지하였다. 반응 기체의 압력과 유량은 back pressure regulator와 gas flow meter로 일정하게 유지하였다. 전기화학적 특성 측정은 제작한 전극의 수소 산화와 산소 환원에 대한 분극 실험을 통해 측정 비교하였다.

### 2.5 합금촉매의 분석

제조한 백금합금촉매의 결정구조분석을 위해 X선 회절 분석기 (X-ray diffractometer, Rigaku Co.) 이용하여 분석하였다. X선은 니켈에 의해 걸러진 구리의 K $\alpha$ 선을 사용하였다. X선 회절 범위는 10-90°와 37-43°로 주사 속도는 각각 10°/min, 0.5°/min으로 측정하였다. X선 회절을 통해 백금의 (111), (200), (220) peak 혹은 (100), (110), (210) peak를 이용하여 제조된 백금합금의 구조가 규칙적인지 불규칙적인지 분석하였으며, 회절선과 컴퓨터를 이용하여 결정학적 구조분석과 격자상수를 구하였다. 백금의 주peak인 (111) plane을 line broadening하여 Scherrer 식을 이용하여 제조한 백금합금의 입자크기를 계산하여 TEM 사진을 이미지 분석하여 측정된 입자크기와 비교하였다. 촉매분말의 입자크기와 분산형태를 분석하기 위해 TEM (Transmission Electron Microscope)을 이용하였으며 200,000배의 배율로 관찰하였다.

연료전지의 성능 측정이 끝난 후, 백금합금촉매의 표면에서의 수소와 산소의 흡-탈착특성과 전위 및 촉매의 전기화학적 활성표면적을 측정하기 위해, 같은 조건하에서 산소극에 질소를 공급하면서 Potentiostat/Galvanostat 273A (EG & G princeton applied research)에 연결하고, Software program 270을 사용하여 0.04-1.2V에서 scan rate 20mV/s로 5회 cyclic voltammogram을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 XRD을 이용한 합금촉매의 구조

백금합금촉매의 분석에 있어서, XRD를 이용하여 합금의 생성여부와 결정구조 및 격자상수의 변화, 합금의 규칙·불규칙 배열, 합금의 입자크기 등을 분석할 수 있다.<sup>9)</sup> 순수한 백금과 합금의 XRD pattern을 비교하여 합금의 생성여부와 결정구조 및 격자상수의 변화를 분석할 수 있으며, superlattice line의 생성여부를 확인하여 합금의 규칙·불규칙 배열을 알 수 있으며, 백금의 주peak인 (111)면의 회절선을 이용하여 합금의 입자크기를 계산할 수 있다.

열처리한 백금합금촉매에서 합금을 형성하지 못한 전이금속을 제거하기 위해 황산용액에서 leaching과정을 행하였다. 합금을 형성하지 못한 금속은 황산용액에 의해 용해되지만 합금을 형성한 일부 전이금속 또한 용해될 수 있다. 이때 금속이 용해된 합금은 백금이 표면에 노출되어 다시 활성을 가질 수 있어 촉매의 활성표면적이 증가하는 결과를 가져올 수 있다.

Pt-Cr-Ni촉매는 합금의 조성과 제조과정에 따라 크게 두 가지로 나눌 수 있는 데, 하나는 disordered alloy structure이고 또 하나는 ordered alloy structure이다. Disordered alloy는 face centered cubic(f.c.c.) structure를 가지며, ordered alloy는 또다시 두 가지 구조: 백금과 전이금속의 조성이 3:1인 경우에 생성되는 Pt<sub>3</sub>(Cr-Ni) ordered alloy face centered cubic(f.c.c.) structure와 합금의 조성이 1:1인 경우에 생성되는 Pt(Cr-Ni) ordered alloy face centered tetragonal(f.c.t.) structure로 나누어진다.

Disordered alloy와 ordered alloy의 구분은 superlattice line의 존재로써 확인할 수 있다. Ordered alloy에서는 Pt rich plane과 Cr-Ni rich plane이 번갈아가면서 위치한다. 그러므로 ordered alloy 구조에서는 identical plane 사이의 거리가 disordered alloy의 경우보다 두 배 또는 몇 배가 될 수 있다. 이로 인해서 ordered alloy의 구조는 추가적인 Bragg reflection을 갖게 되어 superlattice line이 나타난다. 이에 따라 disordered alloy는 (111), (200), (220) plane과 관계된 diffraction peak 만을 가지며, ordered alloy structure는 이외에 (100), (110), (210) plane등의 superlattice line을 갖는다. 이 중에서 가장 큰 peak인 (110) peak의 세기와 (111) peak 세기의 비를 이용하여 촉매에 존재하는 ordered alloy와 disordered alloy의 상대적인 비를 대략적으로 계산할 수 있다.<sup>10)</sup>

Pt<sub>3</sub>M (M=Cr 또는 Ni) cubic ordered alloy와 PtM tetragonal ordered alloy를 구분하는 방법은 다음과 같다. XRD spectra에서 볼 수 있는 cubic구조와 tetragonal 구조의 가장 큰 차이는, cubic구조는 (220)과 (202)가 동일하여 2θ=68° 근처에 하나의 peak만이 나타난다. 그러나 PtM tetragonal ordered alloy의 경우에 백금 원자는 백금의 f.c.c. lattice point중에서 (000)과 (1/2 1/2 0)을

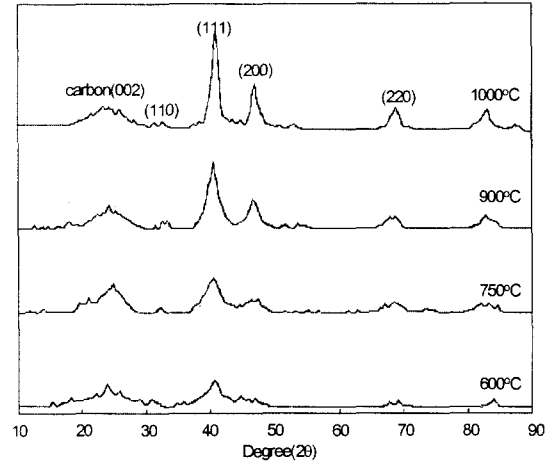


Fig. 1. XRD patterns of Pt-Cr-Ni alloy catalyst on heat-treatment temperature before leaching in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; heat-treatment time 5 hours.

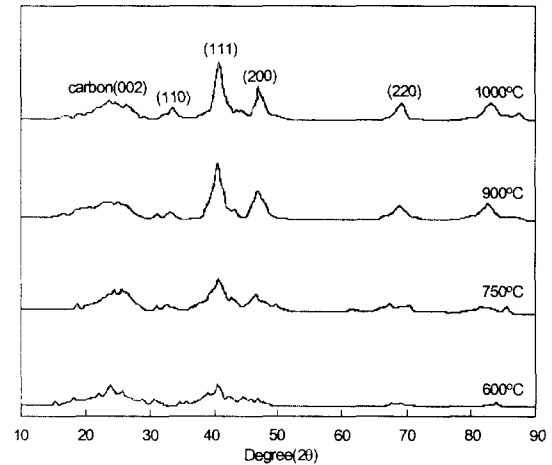


Fig. 2. XRD patterns of Pt-Cr-Ni alloy catalyst on heat-treatment temperature after leaching in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for 24 hours; heat-treatment time 5 hours.

차지하고 M (Cr 또는 Ni)은 (1/2 0 1/2)과 (1/2 1/2 0)을 차지하게 된다. 결과적으로 c축 방향으로 축 길이가 짧아지게 되고, 격자 상수는 a=b≠c, a > c가 된다. 그러므로 (220)과 (202) plane이 다르게 되어 각각 2θ=68° 근처에 (220)면과 2θ=70° 근처에 (202)면의 peak가 나타난다.<sup>11)</sup>

본 실험에서 백금과 전이금속의 조성을 1:1로 하여 다양한 온도에서 열처리하여 Pt-Cr-Ni 합금촉매를 제조하였다. 제조한 백금합금촉매의 XRD pattern을 그림 1에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 일반적인 백금의 특성 peak인 (111)면에 해당되는 40° 부근의 peak와 46°와 68°, 81° 부근의 (200)와 (220), (311)면의 peak가 나타나고 있으며, 또한 superlattice line에 해당되는 23°와 32°, 53° 부근의 (100)과 (110), (210)면의 peak가 나타나고 있다. PtM (M=Cr or Ni)인 경우, superlattice line의 강도는 주피크의 22%정도가 될 경우 완전한 ordered alloy를 형성한 것으로 간주할 수 있다. 600°C에서

Table 1. Lattice parameter and particle size of Pt-Cr-Ni alloy catalysts before and after leaching in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for 24 hours.

Catalyst	lattice parameters (Å)		particle size (Å)	
	before leaching	after leaching	before leaching	after leaching
Pt		3.927		25
Pt-Cr-Ni alloy 750°C	3.865	3.856	38	35
Pt-Cr-Ni alloy 900°C	3.858	3.851	54	51
Pt-Cr-Ni alloy 1000°C	3.831	3.827	75	73

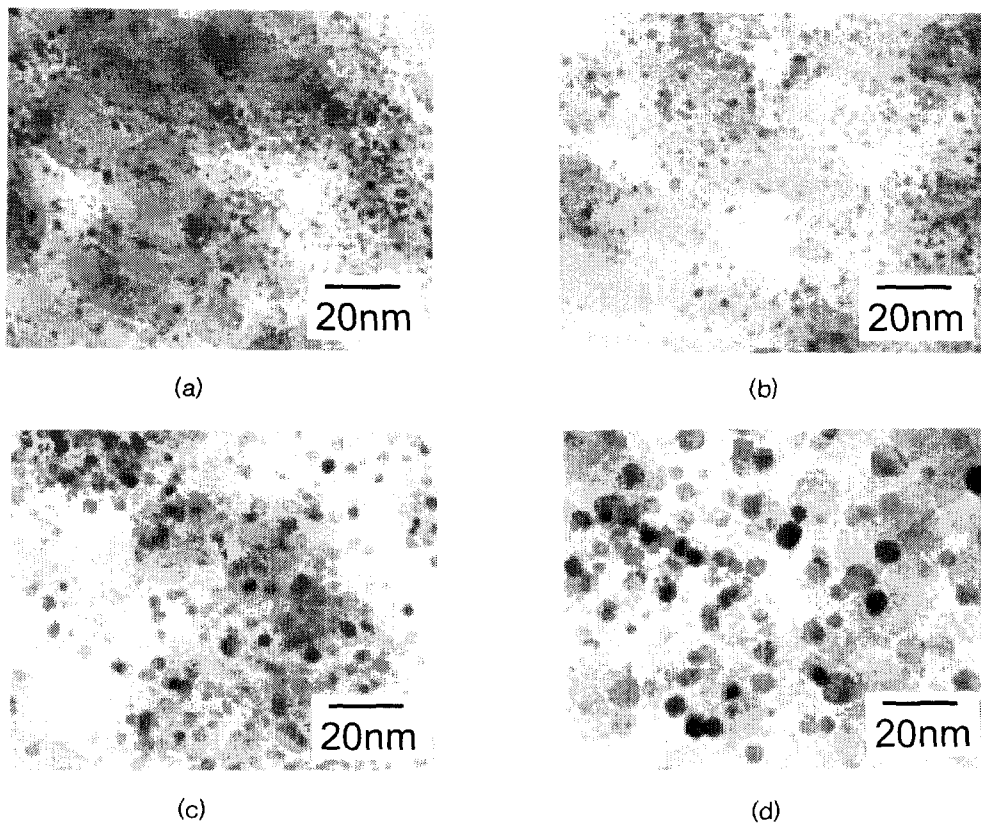


Fig. 3. TEM photographs of Pt-Cr-Ni alloy catalysts on heat-treatment temperature before leaching: (a) 600°C, (b) 750°C, (c) 900°C, (d) 1000°C.

열처리한 촉매를 제외하고 superlattice line인 (110)의 강도가 (111)에 대하여 10-20%를 나타내고 있으며 900°C에서 열처리한 촉매의 경우는 90% 이상이 ordered alloy로 형성되었다고 가정할 수 있다. 다른 촉매의 경우도 50% 이상이 ordered 형태로 제조되었다고 생각된다. 68° 부근에 하나의 peak만이 나타나는 것으로 보아 ordered face centered cubic 구조로 이루어졌다는 것을 알 수 있다. 제조과정 중 합금을 형성하지 못한 금속을 제거하기 위해 1M 황산 용액에서 50°C에서 24시간 동안 leaching과정을 거쳤다. Leaching과정을 거친 백금합금촉매의 XRD patterns는 그림 2에 나타내었다. Leaching과정의 전과 후의 합금촉매의 XRD pattern의 변화가 약간 나타나고 있음을 그림을 통해서 알 수 있었다. 그림 1에서 600°C와 700°C 열처리한 촉매의 XRD 피크중 68° 부근에서 두 개의 피크가 관찰되는 것으로 보이나 두 번째 피크가 70° 보다는 68°에 가깝게 나

타나 있어 f.c.c. 구조로 판단할 수 있으며, 그림 2에서 750°C 열처리한 후 황산에서 leaching과정을 거친 촉매의 XRD 피크 중 70°에서 피크가 생성된 것으로 보이지만 leaching 전 촉매의 구조가 f.c.t.가 아니라고 판단하였기에 leaching 후 구조가 f.c.c.로 변화하였다고 판단하기 어려워 제조된 촉매는 f.c.c. 구조라고 결정할 수 있다.

XRD pattern을 이용하면 제조한 촉매가 백금과의 합금을 형성했는지를 알 수 있다. 합금을 형성할 경우, 백금의 격자상수가 전이금속의 격자상수값으로 이동이 일어난다. 전이금속의 격자상수가 본 연구에서처럼 백금보다 작을 경우, 백금합금의 격자상수 값은 감소하게 된다. 백금의 f.c.c. 구조에서 격자상수는 3.927 Å이지만, 크롬과 니켈의 f.c.c. 구조에서의 격자상수는 3.6-3.7 Å 정도이다. 따라서 촉매가 합금을 이루게 되면 전이금속의 격자상수가 백금보다 작기 때문에 백금의 격자 상수에서 크롬과 니켈의 값으로 격자

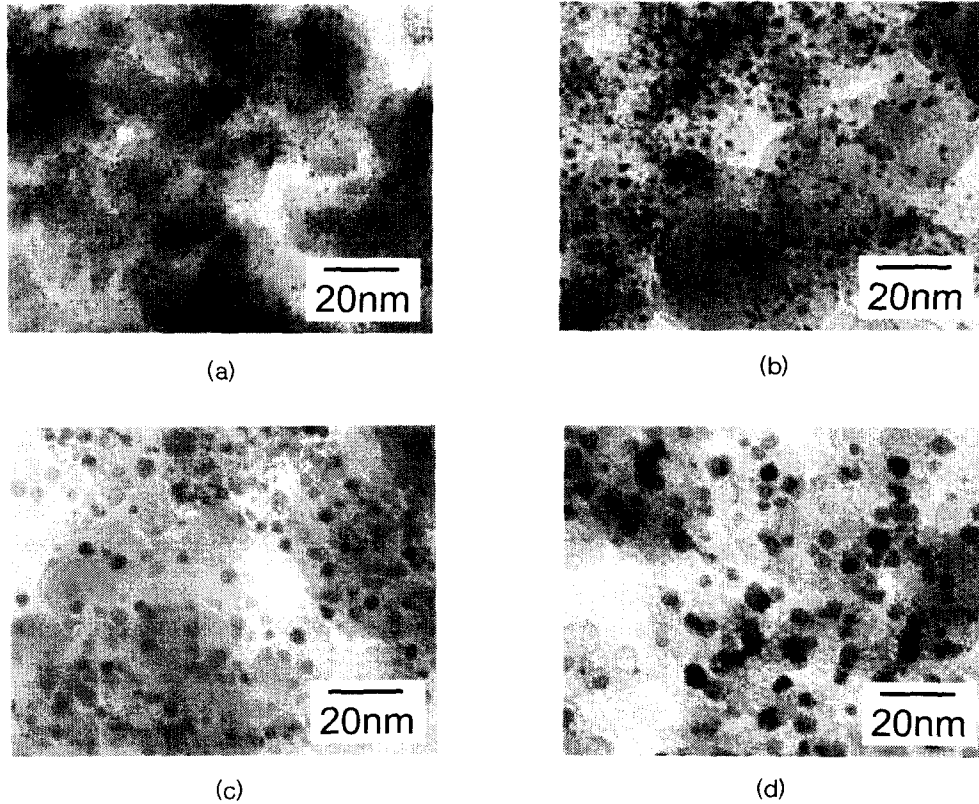


Fig. 4. TEM photographs of Pt-Cr-Ni alloy catalysts on heat-treatment temperature after leaching; (a) 600°C, (b) 750°C, (c) 900°C, (d) 1000°C.

상수의 이동이 일어난다.<sup>12)</sup>

본 실험에서 다양한 온도로 열처리한 촉매는 모두 cubic 구조를 이루고 있으며, 황산용액에서의 leaching 전과 후의 격자 상수변화를 표 1에 나타내었다. 열처리에 의해 합금의 격자 상수 값이 순수한 백금보다 감소하고 있다. 이는 열처리에 의해 전이금속이 백금의 격자속으로 확산하여 들어가 cubic구조의 백금간의 거리를 감소시키고 격자상수를 감소시킨다. 열처리 온도가 점차 증가할수록 격자상수가 전이금속의 백금격자속으로의 확산속도가 증가하고 확산해 들어가는 금속의 양도 증가하여 격자상수는 전이금속의 격자상수값으로 더욱 감소하게 된다.

Leaching 전과 후의 격자상수 값이 약간 감소하는 경향을 보이는데 이는 백금과 합금을 이룬 일부 전이금속의 용해로 인한 감소로 생각되어진다. 백금의 표면에 합금을 이루지 못한 금속의 용해가 일어날 경우, 전이금속의 표면농도가 감소하고 백금의 농도가 증가하여 격자상수 값은 증가하게 되지만, 백금의 격자 속에 존재하던 전이금속이 용해하면, 격자상수는 감소하게 된다.

XRD pattern에서 백금의 주peak인 40° 부근에 나타나는 (111) 면의 회절선을 이용하여, 다양한 온도에서 열처리한 백금합금의 입자 크기를 line broadening 방법을 이용한 Scherrer 식을 사용하여 계산하였다.<sup>13~15)</sup> 계산되어진 백금합금의 입자 크기는 표 1에 나타내었다. 열처리 온도가 증가할수록 합금의 입자 크기는 증가하였다. 이것은 열에너지에 의해 백금이나 전이금속 입자의 운동에너지가 증가하여

carbon 표면을 이동하는 힘이 커지게 된다.(migration) 이로 인해 인접한 백금 또는 전이금속 입자와 부딪혀 (collision) 서로 확산에 의해 입자가 뭉쳐지는 현상이 일어난다. (coalescence) 열처리온도가 증가할수록 입자의 운동에너지는 더욱 증가하여 이러한 현상은 더욱 커져 합금의 입자 크기는 점점 증가하게 된다. 황산용액에서의 leaching 과정 이후의 입자 크기는 약간의 감소를 보이고 있다. 이는 입자의 표면과 결정 격자 사이의 전이금속이 황산에 의해 용해되어 표면의 또는 합금의 전이금속 농도가 낮아지게 되고 이로 인해 합금의 입자 크기는 약간 감소하게 된다.

TEM을 이용한 백금합금촉매의 200,000배율의 사진을 그림 3과 4에 나타내었다. 그림 3은 황산용액에서 leaching 과정을 거치지 않은 합금촉매이고 그림 4는 leaching 과정을 거친 합금촉매의 TEM 사진이다. 그림에서 확연히 볼 수 있듯이 열처리온도가 증가함에 따라 합금의 입자 크기는 점점 증가하고 있으며, leaching 과정의 전과 후에도 약간의 입자 크기 변화가 있음을 알 수 있다.

### 3.2 합금 촉매의 연료전지 성능 평가

다양한 온도에서 열처리한 Pt-Cr-Ni 합금촉매에 적당량의 용매와 Nafion solution을 첨가하여 slurry를 제조한 후 발수처리된 carbon cloth에 painting하여 백금의 담지량이 0.2 mg/cm<sup>2</sup>이 되도록 전극을 제작하였다. 전극제조 시 Nafion solution을 첨가하는 이유는 적당량의 Nafion이 전극의 촉매층내에서 이온전도도를 높여줄 뿐만 아니라 촉매층의 기계적인 강도 또한 증가시킨다. 그러나, 다량의

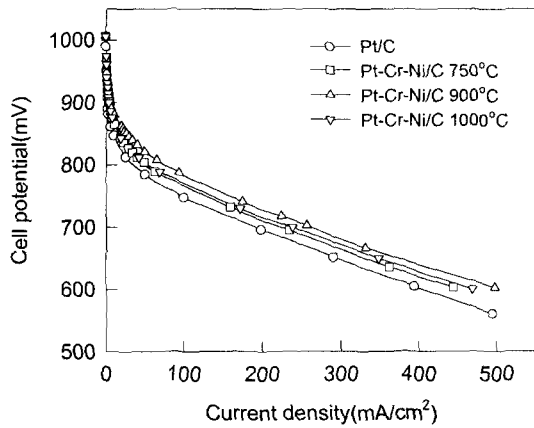


Fig. 5. Cell performance of Pt-Cr-Ni alloy catalysts on heat-treatment temperature at pressure of  $H_2/O_2=1/1atm$ ; heat-treatment time 5 hours; cell temperature  $80^\circ C$ ,  $H_2/O_2=90/85^\circ C$ ;  $0.2mg-Pt/cm^2$ ;  $1.0mg-Nafion/cm^2$ .

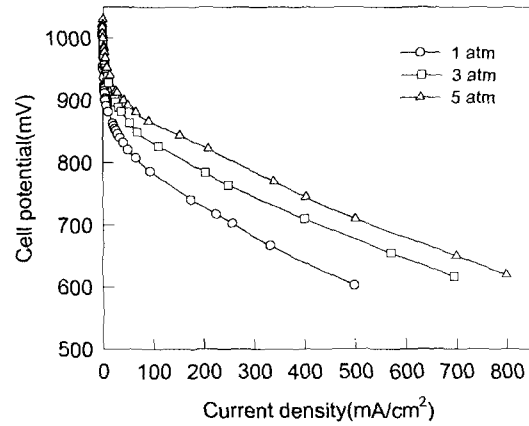


Fig. 6. Effect of gas pressure on cell performance of Pt-Cr-Ni alloy catalysts heat-treated at  $900^\circ C$  for 5 hours; cell temperature  $80^\circ C$ ,  $H_2/O_2=90/85^\circ C$ ;  $0.2mg-Pt/cm^2$ ;  $1.0mg-Nafion/cm^2$ .

Table 2. Kinetic parameter of Pt-Cr-Ni alloy catalysts for oxygen reduction reaction; cell temperature  $80^\circ C$ ,  $H_2/N_2=90/85^\circ C$ ;  $0.2mg-Pt/cm^2$ ;  $1.0mg-Nafion/cm^2$ .

Catalyst	$E_0$ (mV)	b (mV/dec.)	mass activity (mA/mg-Pt)	specific activity (mA/cm <sup>2</sup> -Pt)
Pt/C	999	60	70	0.073
Pt-Cr-Ni/C 750°C	1020	58	135	0.225
Pt-Cr-Ni/C 900°C	1030	56	208	0.575
Pt-Cr-Ni/C 1000°C	1021	58	163	0.371

Nafion이 촉매층내에 존재할 경우, 촉매층의 이온전도도는 증가하지만 촉매층의 기공도가 감소하며, carbon에 담지된 촉매위에 두꺼운 Nafion film이 형성되어 반응가스가 촉매 표면까지 확산에 저항요소로 작용하게 된다. 반대로 적은 양의 Nafion이 첨가되면, 촉매표면에는 얇은 Nafion film이 형성되어 가스의 확산은 용이해 지지만, 촉매층의 이온전도도는 감소하여 전극의 성능은 감소하게 된다.

그림 5는  $750^\circ C$ ,  $900^\circ C$ ,  $1000^\circ C$ 로 열처리한 Pt-Cr-Ni 합금촉매와 Pt/C의 분극에 따른 전극성능을 보여주고 있다. Pt/C보다는 열처리한 Pt-Cr-Ni합금촉매가 보다 높은 성능을 보여주고 있다. 열처리온도가 높아짐에 따라 합금의 입자크기는 증가하지만 백금입자와 전이금속입자간의 상호 확산속도는 증가하여 균일한 합금을 제조할 수가 있다. 그러나, 이로 인해 ordered한 구조보다는 disordered한 구조가 더 많이 분포하게 되며 이는 XRD에서 superlattice line이  $1000^\circ C$ 에서는 다시 조금 감소하는 경향을 보이는 것으로 판단할 수 있다. 열처리 온도가 증가함에 따라 백금과 크롬, 니켈의 합금상은 증가하지만 ordered한 구조는 감소하게 된다. 그림 6은  $900^\circ C$ 로 열처리한 Pt-Cr-Ni합금촉매에 대한 반응가스의 압력을 증가시켰을 때의 전극성능을 나타내었다. 반응가스의 압력이 증가함에 따라 전극표면의 가스농도가 증가하게 되고 이로 인해 전극성능 또한 증가하게 된다.

연료전지의 작동온도가  $80^\circ C$ 이고 반응 가스의 압력이 5atm일 때의 kinetic parameter를 Table 2에 요약 정리

하였다. Activation polarization 영역에서의 전압에 대한 전류의 기울기인 Tafel slope는 역시  $900^\circ C$ 에서 열처리한 합금의 경우가 가장 낮은 값을 보여주고 있다. 이것은  $900^\circ C$ 에서 열처리한 합금이 산소환원반응에 대하여 가장 좋은 활성을 가진다는 것을 보여주는 것이다. 또한, 표 2에서 보여주고 있는 개회로 전압과 900mV에서의 mass activity는  $900^\circ C$ 에서 열처리한 합금촉매의 활성이 Pt/C보다 3배 정도 증가하였다.

### 3.3 합금촉매의 cyclic voltammograms

Ross의 보고에 의하면<sup>16-18)</sup>, 0.5M 황산용액에서 백금전극의 cyclic voltammogram에서 백금의 (111)면과 (100)면의 수소 흡-탈착반응이 0.1V와 0.26V에서 일어났다. 또한 수소의 흡-탈착반응은 백금의 (111)면보다 (100)면에서 더 가역적으로 일어남을 밝혔다. 0.1V에서 일어나는 반응을 약한 수소 흡-탈착반응이라 하고 0.26V에서 일어나는 반응을 강한 수소 흡-탈착반응이라 한다. 그리고 0.7V에서 나타나는 peak는 anodic 분극할 때 백금 표면에 형성되었던 산화물피막이 cathodic 분극하면서 환원되는 것으로 산소종이 백금표면에 흡착하였다가 탈착하는 것이다.

그림 7은 열처리한 합금촉매와 Pt/C 촉매의 cyclic voltammograms을 보여주고 있다. 수소 desorption peak와 산소 reduction peak가 열처리한 합금촉매의 경우 Pt/C보다 오른쪽으로 강하게 이동하고 있다는 것을 볼 수가 있다. 수소의 경우 흡-탈착전위가 높은 전위방향으로 이동하는

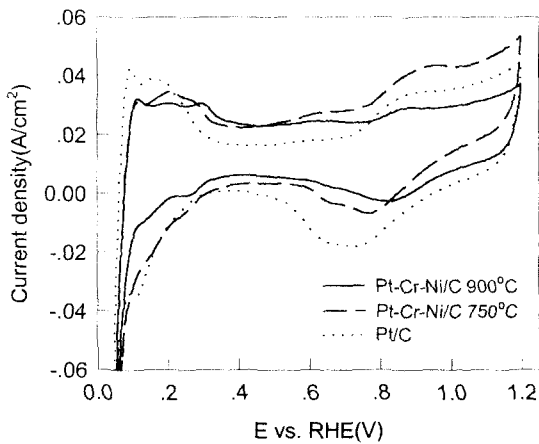


Fig. 7. Cyclic voltammogram of Pt-Cr-Ni alloy catalysts; cell temperature 80°C, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=90/85%; pressure H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=1/1atm; 0.2mg-Pt/cm<sup>2</sup>; 1.0mg-Nafion/cm<sup>2</sup>.

것은 촉매표면에 수소가 흡착할 때, 순수한 백금보다 합금에서 더 강하게 흡착한다는 것을 의미하며, 산소의 경우는 이와 반대로, 전위의 더 높아지는 쪽으로의 이동은 산소가 더 약하게 흡착한다는 것을 의미한다. 실제 연료전지에서 전극 성능은 수소극의 경우 낮은 분극에서도 높은 성능을 보이는 반면, 산소극의 경우 분극이 심하게 일어나는 특성을 가진다. 그래서, 실제 전극의 성능은 산소환원반응에 좌우되며, 모든 연구의 관심 또한 산소환원반응에 활성이 높은 촉매를 개발하는 방향으로 진행되고 있다. 그림에서 합금의 산소환원이 순수한 백금보다 더 높은 전위에서 일어나고 있는 것으로서 인해 촉매표면에서 약하게 흡착하고 더 쉽게 탈착하게 된다. 흡착중의 경우 강하게 흡착하면 탈착하기 어렵고, 약하게 흡착하면, 실제 반응이 일어나기 어렵다. 산소극의 경우 순수한 백금보다 약한 흡착을 하는 것으로서 합금촉매의 성능이 순수한 백금보다 더 좋은 활성을 나타내는 것을 간접적으로 설명할 수 있을 것으로 생각된다.<sup>19)</sup>

전극의 전기화학적 활성 표면적은 cyclic voltammogram의 수소 탈착영역에서 전기 이중층 부분을 제외한 약 0.05-0.4V 부분의 수소 탈착영역의 면적을 계산하여 220μC/cm<sup>2</sup>로 환산하여 전극내 실제 촉매활성을 가진 촉매의 표면적을 계산할 수 있다.<sup>20)</sup> 이를 이용하여 900mV에서 단위면적당 촉매의 활성을 나타내는 specific activity를 계산할 수 있다. 전지의 온도가 80°C일 때의 specific activity는 표 2에 나타내었다. 순수한 Pt/C보다 900°C로 열처리한 합금의 specific activity는 약 8배의 활성의 증가를 보여주고 있다. 순수한 백금보다 900°C로 열처리한 합금의 입자 크기는 더 크지만, 단위 활성표면적이 나타내는 촉매활성은 합금이 더 높다는 것을 의미한다.

#### 4. 결 론

촉매의 활성을 증가시키기 위하여 기존에 사용되고 있는 백금과 전이금속인 chromium, nickel과의 합금을 제조하기 위해 다양한 온도에서 열처리하였다. XRD를 이용하여 조사한 결과로 2θ=33°에서 superlattice line이 나타나는

것으로 보아 합금은 face centered cubic구조를 가진 ordered alloy로 이루어졌다는 것을 알 수 있었다. 열처리 온도가 증가할수록 입자 크기는 증가하였으며, 결정 격자 상수는 감소하였다. 전지성능테스트, cyclic voltammogram 등을 통하여 mass activity, specific activity, Tafel slope, 개로 전압을 측정하여 합금촉매가 순수한 백금촉매보다 전극성능이 우수함을 알 수 있었으며, specific activity는 900°C에서 열처리한 합금이 Pt/C보다 크게 향상되는 것을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. A.J. Appleby, Catal. Rev., **4**, 221 (1970).
2. B.C. Beard and P.N. Ross, J. Electrochem. Soc., **137**, 3368 (1990).
3. V. Jalan and E.J. Taylor, ibid, **130**, 2299 (1983).
4. M. Watanabe, K. Tsurumi, T. Mizukami, T. Nakamura and P. Stonehart, ibid, **141**, 2659 (1994).
5. S. Mukerjee and S. Srinivasan, J. Electroanal. Chem., **357**, 210 (1993).
6. F.M. Gray, "Solid Polymer Electrolytes", VCH Publishers Inc., p. 116 (1991).
7. M. Pineri and A. Eisenberg, "Structure and Properties of Ionomers", D. Reidel Publishing Company, p. 17 (1987).
8. P. Colomban, "Proton conductors", Cambridge University Press, p. 50, (1992).
9. T. Ito and K. Katoh, U.S. Pat. 5, 024, 905 (1991).
10. L. Kcek, J. Buchanan and G.A. Hards, U.S. Pat. 5, 068, 161 (1991).
11. B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing (1967).
12. J.B. Coodenough and A. Hamnett, Electrochim. Acta, **35**, 199 (1990).
13. M.F.C. Ladd and R.A. Palmer, "Structure Determination by X-ray Crystallography", Plenum, New York and London, p. 131 (1993).
14. A.R. West, "Solid State Chemistry and Its Application", John Wiley & Sons Inc., New York, p. 174 (1989).
15. 김문집, 서일환 공역, 가토 마사노리 著, "X-선 회절 분석", 반도출판사, p. 254 (1993).
16. P.N. Ross, J. Electrochem. Soc., **126**, 67 (1979).
17. P.N. Ross, Surface Sci., **102**, 463 (1981).
18. N. Markovic, H. Gasteiger and P.N. Ross, ibid, **144**, 1591 (1997).
19. J. Shim, D.-Y. Yoo, J.-S. Lee, Electrochim. Acta, **45**, 1943 (2000).
20. D.K. Gosser, "Cyclic Voltammetry Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms", p. 71 (1990).