

## PAFC용 합금 촉매 제조

김 영 우 · 이 주 성

한양대학교 공과대학 공업화학과  
(1993년 3월 10일 접수, 1993년 7월 7일 채택)

### Manufacture of Pt-transition Metal Alloy Catalyst for PAFC

Yeong-Woo Kim and Ju-Seong Lee

Dept. of Ind. Chem., College of Eng.,  
Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea  
(Received March 10, 1993, Accepted July 7, 1993)

**요 약 :** 카본 담체에 백금과 전이금속과의 합금 촉매를 제조하여 촉매의 부식성, 촉매능 및 단전지에서의 전극성능을 전기화학적으로 비교 검토하였다. 그리고 합금촉매의 분석은 XRD로 확인하였다. 본 연구에서 제조된 여러 가지 백금 합금 촉매 중 Pt-Mo/carbon, Pt-Fe-Co/carbon 및 Pt-Fe/carbon 촉매가 보다 우수한 산소 환원 전류밀도를 나타내었으나 Pt-Mo/carbon 촉매의 경우 초기 전극전류의 대부분이 촉매의 부식에 의한 전류임을 확인할 수 있었다. Pt/carbon 촉매를 사용하였을 경우 나타난 전극의 전류밀도는 120mA/cm<sup>2</sup>이었으나 Pt-Fe-Co/carbon의 경우는 200mA/cm<sup>2</sup>으로 순수 백금촉매보다 우수한 전극성능을 나타내었다.

**Abstract:** Corrosivities and catalytic activities of platinum-transition metal alloy catalysts loaded on carbon substrate and were studied by electrochemical method using a unit cell. And the analysis of Pt-alloy catalyst was conducted by x-ray diffractometer. Among the catalysts, the Pt-Mo/carbon, Pt-Fe-Co/carbon and Pt-Fe/carbon catalyst showed more excellent cathodic current densities than others. It was found that most of cathodic current density for the Pt-Mo/carbon catalyst was due to the corrosion of molybdenum in Pt-Mo alloyed metal. The cathodic current density of Pt/carbon electrode was 120mA/cm<sup>2</sup>. The current density of the Pt-Fe-Co/carbon was much higher than that of Pt/carbon, reaching 200mA/cm<sup>2</sup>.

#### 1. 서 론

인산형 연료전지(PAFC) 발전 시스템은 다른 연료 전지에 비해 상당히 많은 장점을 갖고 있어 가장 실용화에 접근한 연료전지이다. 그러나 전극제작시 고가의 백금촉매를 사용하므로 설비단가가 높은 단점이 있다. 따라서 백금 사용량을 줄이고 PAFC의 특성을 향상시키므로써 보다 실용화에 접근할 수 있다.

현재의 PAFC의 특성은 거의 전적으로 cathode인

산소극에 의해 결정된다. 즉 농도 분극, anode의 활성화분극, 전해질의 전압강하 등은 cathode의 활성화분극에 비하면 매우 작다. Cathode의 전류밀도는 일정한 전압에서 산소의 부분압력에 비례하여 증가하므로 압력을 증가시키므로써 전극성능을 향상시킬 수 있다. 또한 cathode의 전극성능은 촉매담지량을 증가시키므로써 근본적으로 향상시킬 수 있으나 1mg/cm<sup>2</sup> 이상의 촉매를 담지할 경우 전류밀도 이득이 감소한다[1]. 전지의 운전에 따라서도 백금촉매의 활성화 표

면적이 감소하는 경향에서 전극의 성능이 떨어진다. 이러한 주요 원인은 백금 입자의 응집으로 현재 여러 가지 mechanism[1~5]으로 설명되고 있다.

따라서 cathode의 전극 성능을 향상시키기 위해서는 고가의 백금촉매를 보다 효율적으로 이용하고, 촉매의 응집을 막아 전지의 수명을 향상시켜야 한다. 현재 인산형 연료전지용 전극의 촉매로서 순수 백금이나 백금과 전이금속의 합금이 주로 사용되고 있다. 염화 백금산과 전이금속(Fe, Co, Ni, Mo, Cu, Cr, Ti)염을 사용하여 binary, ternary alloy 촉매를 제조함으로써 백금의 함량을 줄이는 동시에 전극 성능을 향상시킬 수 있다. 이러한 백금합금 중 몇몇은 순수백금보다 전극성능이 우수한 촉매로 알려져 있어 백금합금촉매의 제조에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다. 그러나 아직 합금 촉매라고 알려져 있는 이들 촉매의 합금 여부와 전극 성능 향상 원인에 대한 의견과 실험결과가 서로 일치하지 않고 있다. 보고에 의하면 Cr, V, Mo, W, Fe 등의 전이금속과 Pt와의 합금촉매가 높은 산화 환원반응성을 갖는다고 알려져 있다[6]. 또한 ternary 촉매의 경우 Pt-Fe-Co(2:1:1 atom %), Pt-Cr-Co(Co ; 8~14w/o, Cr ; 6~12 w/o)를 비롯해 Pt-Cr-Ce, Pt-Cr-C 등이 순수 Pt보다 활성이 높다고 알려져 있다[7]. 또한 촉매의 제조 방법이나 열처리 방법에 따라 superlattice(ordered structure) 또는 disordered structure 구조를 가져 활성에 차이점을 보인다고 알려져 있다[8].

이러한 Pt-binary, ternary 촉매가 산소환원반응에 활성이 높은 이유는 확실히 밝혀지지 않고 있으나 d-band 특성과 geometric 특성인 최근접효과(interatomic spacing) 특성의 두 가지 측면에서 많이 설명되어오고 있다.

전기화학적 측면에서 이러한 합금촉매의 성능을 판단할 수 있는 방법은 Tafel기울기와 교환전류밀도 및 개회로 전위를 측정하여 비교하는 것이다. 이러한 전기화학적 특성들이 우수할수록 촉매능은 뛰어나다. 따라서 각각의 촉매에 대해 이러한 값들을 비교, 검토하였으며 실제 다공성 전극을 제작하여 산소의 환원전류밀도와 비교하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 재료 및 실험장치

합금촉매를 제조하기 위해서 사용된 약품은 다음과

같다. 백금의 precursor는 염화 백금산( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ , Kojima Chemical Co.)이었으며 사용된 전이금속들의 precursor는  $MoO_3$ 와 순수 Ti 및  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 를 제외하고 모두 염화물이었다. 촉매 담체는 Cabot(미국)사제 Vulcan XC-72(비표면적  $254 m^2/g$ ) 카본 블랙과 Toray(일본)사의 카본 종이(TGP-H-060)를 사용하였다. 전극의 binder로서는 PTFE 현탁액(Du Pont 30-J)을 사용하였고 그외의 시약은 모두 특급 시약을 사용하였으며 특히 인산은 정제된 100% 인산을 사용하였다. 제작된 다공성 전극의 전기화학적 특성을 고찰하기 위한 측정 시스템을 Fig. 1에 나타내었다. 전극 성능측정을 위해 직접 제작한 half cell(Fig. 1(a), (b))장치를 Potentiostat/Galvanostat(EG & G Parc, Model 273A) 및 IBM computer와 연결하여 측정하였다. 반쪽전지의 참조전극으로서 전해질 용액으로 사용된 동일 인산 수용액에서 백금을 도금시킨 백금전극(백금촉)에 대한 수소와 가역 전위를 나타내는 전극(RHE)을 사용하였고 상대전극은 백금망전극을 사용하였다. Fig. 1(a)는 카본 종이 위에 담지된 (합금)촉매의 전극(A형 전극) 특성 즉, Tafel slope, 교환전류밀도 그리고 open circuit potential(OCP)를 측정하기 위한 작업전극이며 Fig. 1(b)는 다공성 전극(B형 전극)의 산소환원 전류밀도를 측정하기 위한 작업전극이다. A, B형의 전극은 2-2절과 2-3절에 설명하였다. B형 전극을 사용할 때 촉매층이 전해질과 접촉하는 면적은  $1 cm^2$ 이었으며 IR강하의 보정은 Potentiostat/Galvanostat에서 자동보정되도록 하였다. 본 실험에서의 측정 조건은, 측정 온도는  $150^\circ C$ , 전해질농도는 100w/o 인산, 연료는 순수 산소 또는 공기이었으며 가스 유속은 약

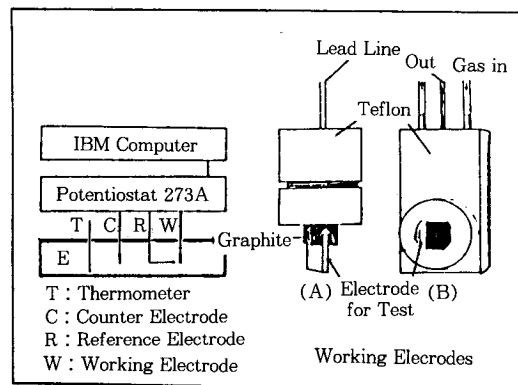


Fig. 1. Scheme of electrochemical apparatus.

50cc/min이었다. 촉매의 분석은 XRD(X-ray diffractometer, Rigaku Co.)로 하였다.

## 2.2. 촉매 제조

촉매 제조는 다음과 같이 두 가지 방법으로 하였다.

### 2.2.1. 카본 블랙상 촉매담지

우선 카본 블랙을 질소 분위기, 900~950°C로 5시간 열처리하여 불순물을 제거하였다. 백금촉매담지는 콜로이드 방법[6]으로 하였으며 사용된 환원제는 sodium dithionite( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , Shinyo Pure Chemicals Co.)이었다. 담지 방법은 다음과 같다. 우선 염화백금산을 증류수에 녹인 다음 용액의 온도를 60~65°C가 되도록 가열하였다. 다음 증류수에 녹인 환원제용액을 염화백금산 용액에 서서히 적하시켰다. 이때 첨가된 환원제 양은 염화백금산 1M에 7~8M을 첨가하였다. 약 한 시간 가량 계속 교반하면서 백금 콜로이드용액(Pt-S sol)을 만들었으며 이때의 용액의 색은 짙은 적갈색의 투명한 용액이었다. 미리 초음파 분산기로 극도로 분산시킨 콜로이드 용액에 백금 함량이 10w/o 담지되도록 일정한 양의 카본 블랙을 넣은 후 1분간 다시 교반시켰다. 24시간 동안 교반하여 촉매(Pt(10w/o)/carbon)를 제조하였다. 이와 같이 카본 블랙상에 담지된 백금촉매는 수소 분위기, 1000°C에서 1시간 동안 소결하여 황성분의 제거 및 촉매를 안정화하였다. 2원 합금 촉매 제작은 백금이 담지된 카본 블랙 촉매에 제2의 조촉매를 10w/o 염산용액에 녹인 다음 함침법으로 담지한 다음 위와 같은 동일 소결 조건에서 처리하여 제조하였으며 3원 합금제조의 경우는 다시 제조된 2원합금 촉매와 제3의 조촉매를 함침법으로 하여 동일 소결조건에서 촉매를 안정화하였다. 이때 합금 촉매의 조성비는 몰비로 2(Pt):1 또는 2(Pt):1:1이었다.

### 2.2.2. 카본종 이상 촉매담지 (A형 전극)

촉매 분말을 직접 사용하여 전극을 제작할 경우 제작 조건에 따라 촉매의 밀도(loading density; g/cm<sup>3</sup>)가 균일하지 않아 촉매 성능의 정확한 비교가 되지 않을 것임을 우려하여 각 촉매의 성능측정시 보다 균일한 조건을 만들기 위해서 전극 면적 2cm<sup>2</sup>의 카본 종이 위에 일정한 양의 촉매를 담지하여 제조하였다.

우선 백금산 용액을 카본 종이에 함침법으로 담지한 후 80~100°C오븐에서 완전히 건조하였다. 다음

수소 분위기, 1000°C에서 1시간 동안 소결하여 촉매를 안정화하였다. 2원 합금 또는 3원 합금의 제조는 2.2.1절에 서술한 바와 같은 방법으로 제작하였으며 촉매의 조성비 또한 동일하게 하였다. 이들 촉매담지 방법을 앞절의 촉매담지방법과 함께 Fig. 2에 간략하게 도시하였다. 이와 같이 카본 종이에 직접 담지한 촉매를 A형 전극으로 사용하였으며 촉매의 Tafel기울기, 교환 전류밀도, 개회로 전위를 측정할 때만 사용하였다.

## 2.3. 다공성 전극제작(B형 전극)

### 2.3.1. PTFE/carbon 분말 제조

카본 블랙을 초음파 분산기로 분산시킨 후 PTFE 무게비가 60w/o되도록 PTFE 현탁액을 첨가하여 약 3시간 동안 교반하였다. 다음 여과하여 액체 질소에 냉각한 후 진공오븐에 건조하였다. PTFE 현탁액에 첨가되어 있는 소량의 계면활성제를 제거하기 위해 다시 250°C 진공 오븐 속에서 3시간 동안 열처리하였다. 제조된 PTFE(60w/o)/carbon 시료는 분쇄기를 사용하여 매우 고운 입자로 제조하였다.

### 2.3.2. 전극제작

2.2.1절에 서술한 방법으로 제조된 (Pt-alloy/carbon)백금합금 촉매를 상기한 방법으로 제조한 PTFE(60w/o)/carbon 가루와 3:7의 비율로 혼합하여 약 10분간 교반기로 강렬하게 혼합하였다. 이와 같이 혼합된 이종분말을 분말 상태 그대로 two-roll-mill을 이용하여 0.1~0.15mm의 두께를 갖는 촉매층 sheet를 제작하였다. 이때 촉매층의 촉매량은 2.3w/o이었으며 단위면적당 백금 함량은 0.2mg/cm<sup>2</sup> 정도였다.

미리 PTFE 40w/o 수용액으로 담지 처리시킨 carbon paper (Toray, TGP-H-060)위에 촉매층 sheet를 얹고 온도 360°C에서 0.5kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 5분간 hot pressing 하여 전극을 제작하였다.

## 2.4. 인산의 정제

정제과정은 85w/o 인산을 25w/o 과산화수소수와 3:1의 비로 섞은 후 2시간 정도 교반하였다. 다음 50~70°C에서 인산이 담겨 있는 용기를 1시간 정도 가열하였다. 그리고 100°C로 다시 올려 반응하지 않은 과산화수소수를 제거하기 위해 다시 1시간 가량 반응시켰다.

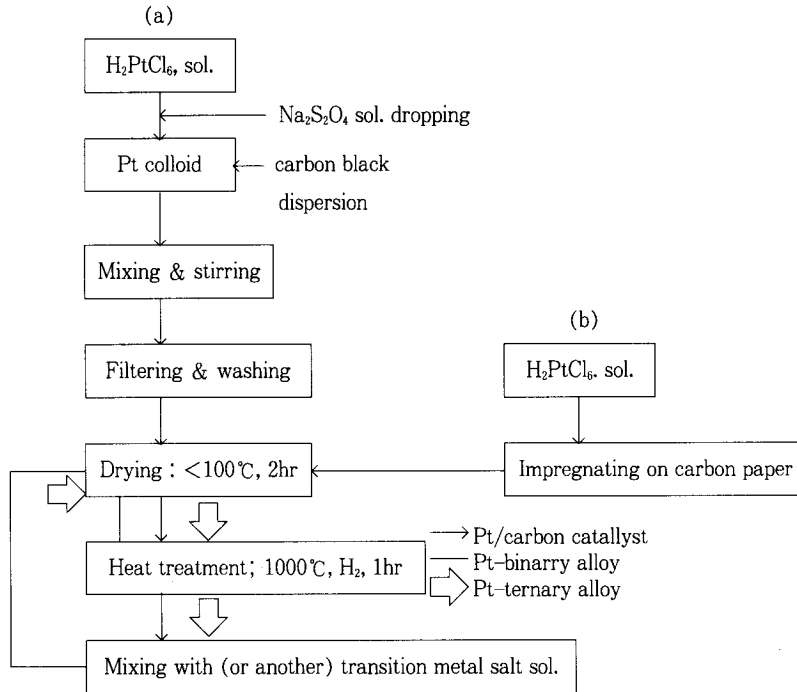


Fig. 2. Chart of Pt or Pt-alloy catalyst manufacturing process.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 촉매의 안정성 검토

Fig. 3은 본연구에서 촉매의 성능을 검토 비교하고자 사용한 측정방법으로서 Pt전극에 대한 전형적인 Cyclic Polarization diagram을 나타내었다.

Fig. 3의 1은 수소 발생영역이며 2은 전극면의 이중층 영역이다. 3은 백금산화물 형성층이며 4는 백금전극상 산소의 환원전류와 산화전류가 같은 전위로서 보통 개로전압(OCP; open circuit potential)으로 일컫는다. 5는 산소의 발생 영역이고 6은 산소의 환원이 시작되는 전위이며 직선상의 기울기를 나타내는 7부분을 Tafel 영역이라 부르며 이때 나타난 전위-전류기울기(mv/logi)가 Tafel 기울기이다.

이러한 인자 중 산소의 환원 반응성을 비교하는데 있어서 중요한 인자는 Tafel 기울기와 OCP 그리고 개로전위에서의 교환전류밀도이다. 이러한 Cyclic Polarization diagram으로 알 수 있는 또 다른 중요한 인자로서는 부식 거동을 알 수 있다는 것이다. 부식이 일어나는 촉매는 반쪽전지에서 높은 전류밀도값을 나타내나 실제 단전지에서는 매우 낮은 전류값을

보이는 특성을 나타내었다. 이것은 산소의 환원반응이 부식이라는 side반응(금속의 산화반응)에 의해 경쟁 반응을 하기 때문에 전지반응( $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$ ;

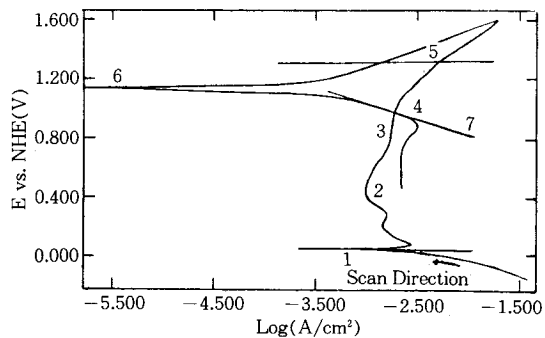


Fig. 3. Standard cyclic polarization plot of Pt electrode.

In 100% P. A., at 100°C, in air, scan rate 5mV/sec.

- 1: H<sub>2</sub> oxidation begin
- 2: quiescent region
- 3: double layer forming and/or O<sub>2</sub> reduction region
- 4: open circuit potential
- 5: O<sub>2</sub> evolution
- 6: O<sub>2</sub> reduction begin
- 7: Tafel region

산소의 환원 반응)의 성능이 떨어지기 때문이다.

Fig. 4는 150°C, 100% 인산용액에서 Pt-Mo/carbon 촉매에 대한 cyclic polarization diagram을 나타낸 그림으로 부식거동이 일어남을 알 수 있었다. cycle횟수를 증가시키으로써 전류값의 감소와 더불어 0.6~1.0v/NHE에서 높은 부식전류를 볼 수 있었다. 그림에서 a는 수소 발생 영역이며 b전위에서 d전위까지 부식이 일어나다가 d전위에서 f전위까지 잠시 부동태의 영역을 보이고 그 이상의 전위에서는 계속적인 부식이 일어남을 볼 수 있었다. Pt-Mo/C를 완전히 부식시킨 후의 cyclic polarization diagram의 거동은 순수 Pt/C촉매의 그것과 비슷하였으며 이것으로 부식은 Pt-Mo/C 촉매에서 Mo이 용해되는 것이라 보았다. 그러므로 연료전지의 작동 범위에서 PAFC촉매로서는 부적당함을 알 수 있었다.

만약 부식이 일어나는 Pt-Mo/carbon 촉매를 반쪽 전지에 사용할 경우 매우 높은 전류밀도를 보이는데 이를 산소의 환원전류로 착각할 수 있으므로 매우 유의하지 않으면 안된다. Fig. 4에 나타난 방법으로 이러한 부식 현상을 쉽게 찾을 수 있었다.

또 다른 형태의 부식거동은 전극작용전위에서의 부동태를 형성하는 것이다. 순수 Fe에 대한 산성용액에서의 거동을 살펴보고자 cyclic polarization diagram을 그려 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 0.6~0.7v/NHE 사이에서 순수 Fe는 부동태인 산화 피막이 형성되었음을 나타내었으며 전지 작동 범위에서 부식이 일어나지 않음을 알 수 있었다. 따라

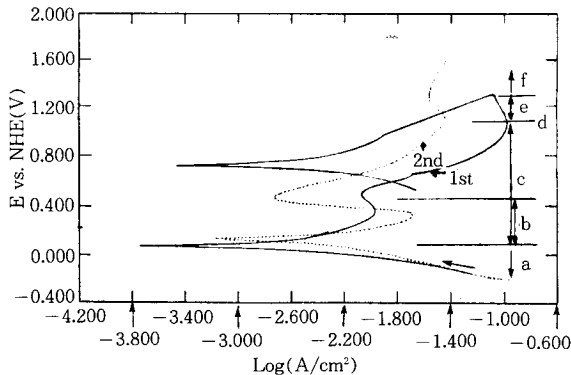


Fig. 4. Cyclic polarization plot of Pt-Mo/C. In 100% P. A, at 100°C, in air, scan rate 5mV/sec.  
a: H<sub>2</sub> evolution b: H<sub>2</sub> oxidation  
c: active region d: passivation region  
e: on set of passivation f: transpassive region

서 전극의 촉매로 사용 가능하리라 사려되었다. 또한 Pt-Fe촉매는 순수 Fe전극보다 더 안정한 촉매일 것이라고 보아지며 cyclic polarization diagram으로 비교한 결과 Fig. 3의 순수 백금촉매와 매우 비슷한 거동을 나타내고 있음을 확인하였으며 전극촉매로 사용하였다.

그밖의 촉매들 또한 순수 백금촉매를 사용하였을 경우와 매우 유사한 거동을 보였다. 본 연구의 부식 실험기간이 약 200시간 정도이며 이러한 연속실험에서 나타난 결과 부식 전류라고 보아지는 현상은 찾을 수 없었으나 실지 연료전지에 응용될 수 있고 믿을 만한 합금 촉매로 사용되기 위해서는 40,000시간 이상의 장시간에 걸친 데이터가 필요하다고 보았다. 그밖의 촉매들에 대해 실험한 보고에 의하면, 우선 Pt-Ti촉매의 경우 Beard와 Ross[10]는 Pt-Ti촉매가 합금상으로 존재함을 밝혔으며 그 대부분은 Pt<sub>3</sub>Ti상 ((111), (100))이라고 하였다. 그리고 전지에 사용하였을 경우 Pt<sub>3</sub>Ti상에 Ti가 상대적으로 빨리 손실이 일어났으며 190°C에서 산소와 격렬히 반응하여 표면 근처에 titanium oxide overlayer가 생성되었다고 보고하였다. 또한 Gottesfeld[11-12] 등은 Pt-Cr합금 촉매가 상대적으로 온도가 낮은 인산에 사용되었을 때 Cr이 near surface region에서 선택적으로 용해되는 부식이 일어난다고 보고하였다. 그밖의 합금촉매에 대해서도 많은 보고가 되어 있으나 아직까지 정립이 되어 있지 않은 상태이며 본 실험에서, 산소 분위기, 150°C 인산용액에서 200시간 동안 관찰한 결

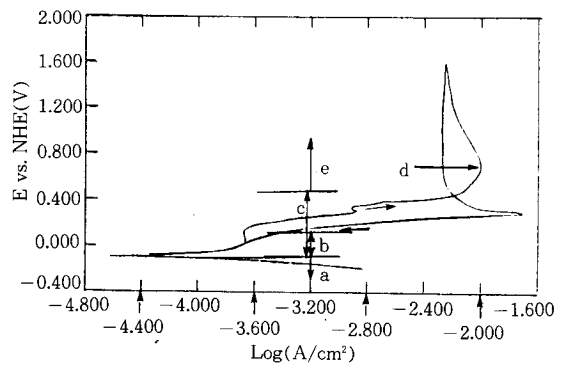


Fig. 5. Cyclic polarization plot of Fe electrode. In 100% P. A, at 100°C, in air, scan rate 5mV/sec.  
a: H<sub>2</sub> evolution b: H<sub>2</sub> oxidation  
c: active region d: passive begin  
e: on set of passivation

과 아무런 이상이 없음을 확인할 수 있었다.

3.2. 촉매의 특성 및 전극 성능

Cyclic polarization diagram과 Chronoamperogram을 이용하여 각 촉매의 OCP와 Tafel 기울기, 교환전류 밀도 그리고 다공성 전극에서의 전류밀도값들을 측정하여 비교하였다.

Fig. 6은 Cyclic polarization diagram을 이용하여 공기와 산소 분위기 하에서의 OCP에 대한 Tafel값들을 도시한 그림이다. OCP와 Tafel 기울기의 측정 조건은 보다 정확한 값을 얻기 위하여 공기 또는 산소 분위기에서 scan rate를 1mV/sec로 낮추어 측정하였다. 이때 산소 분위기에서의 OCP와 Tafel 기울기 값은 공기중에서의 값들보다 우수한 값을 나타내었으며 이는 산소 분압의 차이 때문이었다. 공기 분위기에서 Pt-Cr/carbon 촉매가 가장 낮은 Tafel값과 가장 높은 OCP를 보였으나 산소 분위기 하에서는 Pt-Fe-Co와 Pt-Cr이 가장 높은 OCP를, Pt-Cu/carbon가 가장 낮은 Tafel 기울기 값을 보였다. OCP와 Tafel 기울기만으로 보았을 때 대체적으로 Pt-Fe-Co와 Pt-Cr, Pt-Fe, Pt-Cu가 순수 백금보다 우수한 특성을 나타내어 산소의 환원전류밀도가 높으리라 예상되었다. 그리고 전극 성능에 영향을 미치는 또 하나의 중요한 요소가 교환전류밀도이다. 따라서 각 촉매의 교환전류밀도와 OCP, Tafel 기울기값과 다공성 전극에 대한 반쪽전지에서 나타나는 전류밀도를 비교하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 8은 백금 촉매가 담

지된 다공성 전극의 전류밀도를 측정하기 위한 전형적인 Chronoamperogram이다. 이와 같은 방법으로 공기를 주입시키면서 0.7V/NHE에서 장시간 두었을 때 나타나는 전류값을 그 산화 환원 전류밀도값으로 하였다.

그 결과 Pt-Fe-Co, Pt-Cu, Pt-Fe, Pt-Ti, pure Pt, Pt-Co, Pt-Cr-Co, Pt-Cr, Pt-Ni 순으로 높은 교환전류밀도값을 보였으나 전류밀도값은 Pt-Fe-Co, Pt-Cr-Co, Pt-Fe, Pt-Cu...순으로 나타났다.

여기서 Pt-Fe-Co와 Pt-Cr-Co의 3원 합금 촉매는 2원 합금 촉매와 순수 백금보다 우수한 전극 성능을 보였으며 보고[8]에 나타난 결과와 매우 잘 일치하

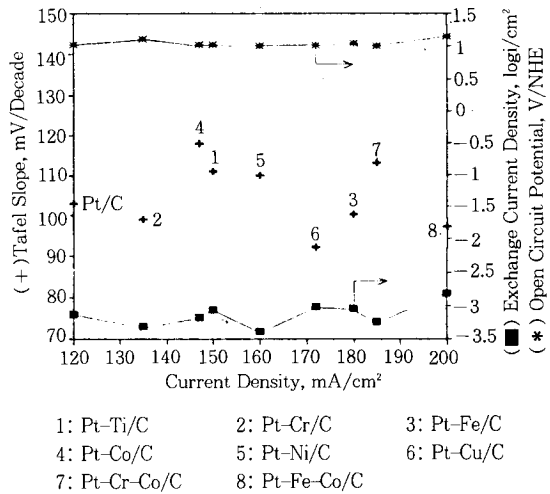


Fig. 7. Plots of Tafel slope and exchange C. D as to C. D of Pt-alloys: at 0.7V/NHE, in 100% P.A, O<sub>2</sub>.

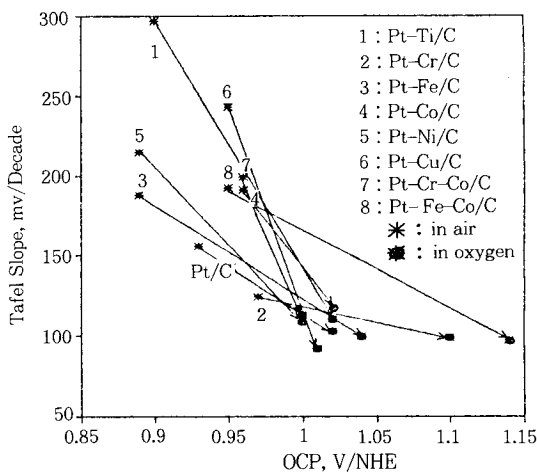


Fig. 6. Plots of Tafel slope and OCP of various Pt-alloys.

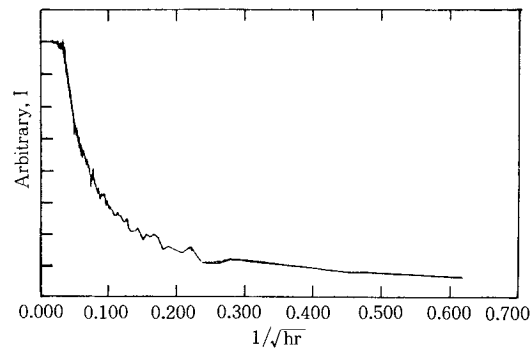


Fig. 8. Chronoamperogram for oxygen reduction on Pt/C electrode. In 100% P. A, at 100°C, in air, at 0.7V/NHE.

었다. Fig. 7에서 Pt-Fe-Co 촉매가 우수한 전류밀도를 나타내는 원인은 Tafel 기울기와 교환전류밀도 및 OCP값이 우수함을 보아 촉매능이 증가되었기 때문이라고 생각되었으며, 이와 같이 전기화학적 촉매 특성이 증가하여 반쪽전지에서 산소의 환원전류밀도에 높은 값을 나타낸 촉매들로서는 Pt-Fe-Co촉매 외에 Pt-Fe와 Pt-Cu였다.

Pt-Cr-Co촉매는 백금보다 촉매능이 훨씬 좋지 못함에도 불구하고 전류밀도값이 높음은 Cr과 Co 전이 금속이 첨가됨으로써 백금의 반응표면적을 증대시켰기 때문이라 생각되었다.

촉매의 활성은 증가하지 않고 촉매의 반응면적이 증가하였기 때문에 전극성능이 증가하였다고 생각되는 또다른 합금촉매로서 Pt-Co와 Pt-Ni를 들 수 있었다. 특히 Pt촉매와 비슷한 OCP를 가지면서 교환전류밀도값과 Tafel 기울기가 보다 우수하지 못한 Pt-Ni촉매의 경우 단전지에서의 전극성능이 Pt촉매보다 우수한 값을 보임은 촉매의 활성의 증가가 아닌 반응면적의 증가로 생각되었다[13]. 또한 Pt-Co촉매의 경우 Beard와 Ross는 Pt-Co촉매는 질량 활성과 백금입자의 크기와의 관계에서 Pt-Co촉매가 순수 Pt보다 활성이 높지 않다고 주장하였다. 특히 합금시 백금입자의 크기를 고려하지 못했기 때문에 잘못 판단할 수 있다고 주장하였으며 합금화가 되어 입자의 (100) 결정면이 증가하였기 때문이라고 하였다.

본 연구에서 제조된 2원 합금촉매 중 전류밀도가 가장 낮은 Pt-Cr 촉매는 전류밀도는 순수 백금촉매보다 조금 증가하였다. 그러나 교환전류밀도값은 순수 백금촉매보다 낮은 값을 보이고 OCP나 Tafel 기울기 값은 우수함을 보였다. 따라서 촉매능은 어느 정도 증가 되었다고 생각되며 전류밀도가 크게 증가하지 않은 것으로 보아 다른 요인이 있을 것이라 보았다.

Jalan 등[14]은 interatomic spacing과 산소환원 반응간의 비활성과의 관계가 비례함을 보여 최근접거리(nearest neighbor distance)가 가장 작은 Pt-Cr의 경우가 비활성이 높다고 주장하였으며, Gottesfeld[11~12] 등은 Pt-Cr 합금촉매가 부식이 일어나 합금표면을 거칠게 만드는 raney-형태의 효과를 가져와 표면적을 증대시킴으로써 산소의 환원반응이 증가되었으며 산소 환원의 kinetics를 증가시키지는 않았다고 하였다. 또한 Glass나 Tayer는 Pt-Cr 합금은 순수 백금보다 촉매 성능이 좋지 않으며 Pt-Cr 촉매

가 산소 환원 반응성이 높은 이유는 합금시 산화물이 생성되어 백금결정이 커지는 것을 막아 주거나 산화물이 wettability를 증가시키는 flux로 작용한다고 보고하였다.

결론적으로 전기화학적인 방법으로 고찰한 결과 본 연구에서 제조된 2원 합금촉매(Pt-Mo/carbon촉매를 제외한) 또는 3원 합금촉매 모두가 순수 백금촉매보다 산소의 환원에 우수한 전류밀도를 나타내었으며, 특히 그중에서 Pt-Fe-Co 촉매가 가장 우수한 촉매였음을 알 수 있었다. 단전지에서의 전류밀도는 순수 백금촉매를 사용하였을 경우 0.7V에서 약 120mA/cm<sup>2</sup>인데 비하여 Pt-Fe-Co 촉매를 사용할 경우 200mA/cm<sup>2</sup> 이상의 산소 환원 촉매를 제조할 수 있었다.

### 3. 3. 촉매의 XRD분석

제작된 촉매를 공기 분위기에서 150°C, 100w/o 인산용액에 200시간 이상을 실험한 후 백금과 전이 금속과의 합금상태 여부를 XRD로 분석하였다. Fig. 9는 순수백금(a)과 백금과 전이금속과의 합금촉매에 대한 XRD pattern들을 나타내었다. Fig. 9에서 알

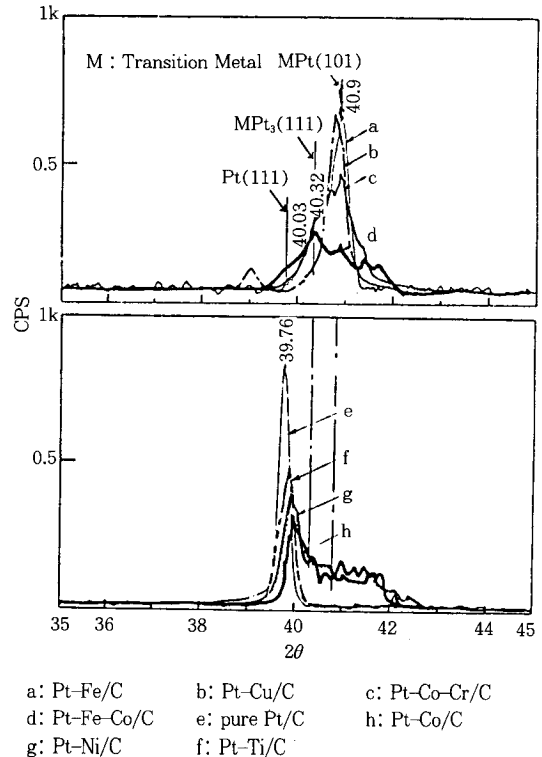


Fig. 9. XRD pattern of Pt or Pt-alloys.

수 있는 특이한 사실은 XRD pattern이 크게 두 가지의 형태로 나타나고 있다는 것이다. 하나는 백금금속의 (111)면( $d=2.25\sim 2.26$ , X-ray target: Cu)에 대한 peak인  $39.76^\circ\text{C}$ 의 우측 부근에서 주 peak를 보이는 촉매들(Pt-Ti, Pt-Co, Pt-Ni)이고 다른 하나는 순수 백금금속의 peak가 아닌, 백금합금 MPt(M; 전이금속)의 (101)면으로 생각되어지는  $40.9^\circ\text{C}$ ( $d=2.202$ )부근에서 주 peak를 보이는 촉매들(Pt-Fe, Pt-Fe-Co, Pt-Co-Cr, Pt-Cu)로 크게 나누어져 있다. 그 밖에  $39.76^\circ\text{C}$ 와  $40.9^\circ\text{C}$ 사이의 MPt3 합금금속의 (111)면으로 보이는 peak(Pt-Fe-Co/C, Pt-Co-Cr/C 촉매)도 보였다.  $39.76^\circ\text{C}$ 와  $40.9^\circ\text{C}$ 사이의 MPt3 합금금속으로 생각되어지는 촉매와 후자의 경우에서 격자 상수( $d$ )가 감소되었다는 것은 전이금속이 백금 격자속에 침투하여 결정면 간의 거리가 짧아진 것으로 이는 합금화(MPt3; M=transition metals)가 되었다고 볼 수 있었으며 또한 전자의 경우는 전이금속이 합금화가 이루어지지 않은 상태인 고용화 상태로 보였다. Fig. 9에서 알 수 있는 또 하나의 중요한 사실은 앞서 서술한 바를 참고하면 전극활성이 증가하여 전극 성능이 우수하였다고 한 촉매들이 모두 합금상태로 보아지는  $40.9^\circ\text{C}$  peak 부근에 나타났으며 촉매의 표면적이 증가하여 전극 성능이 향상된 촉매(Pt-Co-Cr를 제외한)는  $39.76^\circ\text{C}$  부근에 나타났다는 것이다. 따라서 고용화로 보여지는 촉매들은 백금촉매의 표면적을 넓히는데, 합금상태로 보아지는 촉매들은 촉매의 활성을 증가시켰다고 볼 수 있었으나 Pt-Co-Cr 촉매의 경우는 이같은 사실과 모순이 됨을 알 수 있었다. 또한 Pt-Ni, Pt-Co 촉매의 경우도 어느 정도 합금이 이루어졌으리라 보아지는 peak가 보이고 있으므로 반드시 촉매의 표면적을 증가하였기 때문에 전극성능이 증가하였다고 볼 수 없었다. 그러므로 본 연구에서 산소의 환원촉매로 우수하다고 알려져 있는 백금합금촉매는 활성의 증가만으로 또는 표면적의 증대 효과만으로 그 이유를 설명하기에는 매우 어려우며 어느 정도 두 가지의 양면성을 다 갖고 있다고 사려되었다.

#### 4. 결 론

합금촉매의 촉매능을 정확하게 측정한다는 것은 서론에서 서술한 바와 같이 매우 어렵고 제조방법에 따라 각기 다른 경향을 나타낸다.

따라서 본 연구는 촉매의 kinetic에 대해 깊이 거론하지 않았으나 동일조건에서 촉매의 전기화학적 특성들의 차이점을 비교하여 백금촉매보다 산소환원반응을 많이 일으킬 수 있는 촉매의 제조와 촉매의 합금여부 및 부식거동을 인산 전해질에서 200시간 동안 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 내렸다.

1. 순수 백금촉매보다 백금과 전이금속(Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu)과의 고용체 또는 합금촉매가 전극 성능을 보다 향상시킬 수 있었다.

2. Pt-Mo 촉매는 PAFC 작동조건에서 부식이 일어남을 관찰할 수 있었으며, 부동태 영역을 나타내는 Pt-Fe 촉매를 비롯해 다른 전이금속을 사용한 백금합금촉매는 작동시간 200시간 동안 부식현상은 일어나지 않았다. 그러나 단시간이 아닌 장시간 즉, 연료 전지용으로 사용가능할 수 있는 40,000시간 이상의 운전조건에서 부식의 여부 및 안정성에 대해서는 더 많은 고찰이 필요하다고 생각하였다.

3. 제작된 합금촉매 중 Pt-Fe-Co, Pt-Fe, Pt-Cu 촉매는 백금촉매보다 활성이 뛰어나 전극 성능이 향상되었다고 생각하였으며 그 이외의 촉매는 활성이 증가하였다기보다 전극 반응면적의 증가로 인해 전극 성능이 향상되었다고 생각하였다.

4. Pt-Fe-Co 3원 합금촉매는 단전지 운전시  $200\text{mA}/\text{cm}^2/0.7\text{V}$  이상의 높은 전류값을 나타내었다.

5. 본 실험에서의 제조방법상 백금과 전이금속(Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu)과의 합금여부를 XRD분석으로 확인한 결과 고용화로 이루어졌다고 생각되는 촉매로는 Pt-Ti, Pt-Co, Pt-Ni이었으며 합금화가 되었다고 생각되어지는 촉매들로서는 Pt-Fe, Pt-Fe-Co, Pt-Co-Cr, Pt-Cu이었다.

#### 감 사

본 연구는 동력 자원부에서 시행한 대체에너지 기술 개발사업비 지원에 의해 수행된 결과이며, 이에 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

1. D. Linden, "Handbook of Batteries and Fuel Cells", D. Linden(ed), 43-6 McGraw-Hill Book Company, New York(1984).
2. R. P. Iczkowski and M. B. Cutlip, *J. Electrochem.*



- Soc., **127**, 1433(1980).
3. G. A. Gruver, R. F. Pascoe, and H. K. Kunz, *ibid.*, **127**, 1219(1980).
  4. J. F. Connolly, R. J. Flannery, and B. L. Meyers, *ibid.*, **114**, 241(1967).
  5. J. A. S. Bett, K. Kinoshita, and D. Stonehart, *J. Catalysis*, **41**, 124(1976).
  6. Lansman et al., U. S. P 4,316,944(1982).
  7. F. J. Luczak and D. A. Landsman, U. S. P 4, 447,506(1984).
  8. F. J. Luczak, U. S. P 4,677,092(1986).
  9. V. M. Jalan and C. L. Bushnell, U. S. P 4,136, 059(1979).
  10. B. C. Beard and P. N. Ross, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 839(1986).
  11. M. T. Paffett, K. A. Daube, Gottesfeld, and C. T. Campbell, *J. Electroanal. Chem.*, **220**, 269 (1987).
  12. S. Gottesfeld, M. T. Paffett, and A. Redondo, *ibid.*, **205**, 163(1986).
  13. 鶴見 和則 J. P64-45061(1989).
  14. V. Jalan and E. J. Taylor, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2299(1983).
  15. J. I. Park, D. Y. Yoo, and J. S. Lee, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **28**, 395(1990).
  16. J. I. Park, J. W. Kim, and J. S. Lee, *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **1**, 224(1990).
  17. J. W. Kim, Y. W. Kim, and J. S. Lee, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **29**, 513(1991).
  18. J. W. Kim, Y. W. Kim, and J. S. Lee, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **24**, 162(1991).