

## AFC용 Raney 니켈 촉매의 크롬 첨가 특성

이 홍 기

우석대학교 이공대학 화학공학과

### Characteristics of Chromium Addition on Raney Nickel Catalyst for AFC

Hong-Ki Lee

Dept. of Chemical Engineering, Woosuk University, Chonbuk 565-701

(2001년 6월 26일 받음, 2001년 8월 6일 최종수정본 받음)

**초 록** 크롬의 첨가에 따른 Raney 니켈의 특성을 파악하여 우수한 성능을 나타낼 수 있는 알칼리형 연료전지용 수소극의 촉매를 제조하였다. 또한 제조된 촉매를 이용, 실제 전극으로 제작하여 전류밀도를 측정된 뒤 최적의 전극재료의 제조조건을 확립하였다. 먼저 Ni-Al 합금 제조 시 크롬의 첨가량을 달리하여 Raney 니켈을 제조한 뒤 이를 이용하여 수소극을 제작, 전기화학적 특성을 고찰한 결과 크롬 첨가량이 증가함에 따라 mass activity도 증가하여 크롬 첨가량이 1 wt%인 경우 최고 3.588 A/g을 나타내었다. 전기화학적 측정시 half cell의 운전온도는 80°C이었으며 전해질은 6N KOH이었다. Raney 니켈 촉매의 입자크기와 비표면적을 조사한 결과 크롬의 첨가량이 증가함에 따라 Raney 니켈 촉매의 입자크기는 12.11  $\mu\text{m}$ 에서 크롬의 첨가량이 1.25 wt%인 경우 11.07  $\mu\text{m}$ 로 감소하였고 비표면적은 0.653  $\text{m}^2/\text{g}$ 에서 0.685  $\text{m}^2/\text{g}$ 로 증가함을 알 수 있었다. 평균입자 크기가 커짐에 따라 잔존 알루미늄 함량은 증가함을 알 수 있었다.

**Abstract** The effects of chromium addition on the catalytic activity of Raney nickel in alkaline fuel cell (AFC) have been studied. When the catalysts are prepared from various contents of chromium, the electrochemical characteristics shows the highest mass activity of 3.588 A/g. Operating temperature and electrolyte concentration of half cell were 80°C and 6N KOH, respectively. With the addition of chromium, the particle size is diminished from 12.11  $\mu\text{m}$  to 11.07  $\mu\text{m}$  and the decrease of particle size contributes to the enlargement of the specific surface area from 0.653  $\text{m}^2/\text{g}$  to 0.685  $\text{m}^2/\text{g}$ . The residual aluminium contents of Raney nickel surface are considerably influenced by the particle size and chromium acts as sintering inhibitor.

**Key words:** fuel cell, AFC, Raney nickel, catalyst.

### 1. 서 론

인류에게 없어서는 안될 전기는 대부분 수력, 화력, 원자력 발전에 의해서 얻고 있으나 이들 대부분의 발전방식은 전기에너지로의 변환과정에서 carnot cycle의 제한을 받는다. 그러나 연속적으로 공급되는 연료인 수소와 산소의 화학에너지를 전기화학적 반응에 의해 직접 전기에너지를 발생시키는 고효율의 에너지 변환장치인 연료전지는 carnot cycle의 제한을 받지 않아 50-60% 정도의 높은 발전효율을 낼 수 있으며 열병합 발전까지 고려할 경우 그 효율이 80%가 된다.

연료전지는 보통 사용하는 전해질의 종류에 따라 알칼리형, 인산형, 용융탄산염, 고체산화물형 그리고 고체고분자 전해질형 연료전지로 분류된다.<sup>1,2)</sup> 수산화칼륨 용액을 전해질로 하는 알칼리형 연료전지는 현재 순수 수소와 순수 산소를 사용하여 미국의 유인 우주선의 전원 겸 음료수 제조용으로 실용되고 있다. 이 전지는 다른 연료전지에 비해 비교적 높은 효율을 기대할 수 있고 저온에서 기동과 작용이 가능한 것이 특징이다.<sup>3)</sup> 또한, 전기 자동차용의 동력원 전

지로서 검토되고 있는데 이는 각종 수송력의 증강에 따라 자동차, 항공기 등에 의한 화석 연료의 소비도 증가되어 화석 연료에서 얻는 2차 에너지 중 12%가 운수 부문에 소비되고 있기 때문이다. 이러한 화석 연료 사용에 의한 각종 환경 오염 및 이것이 가져오는 최종적인 열 오염에 의한 기상이변과 의외로 빨리 닳쳐올지도 모르는 화석 연료의 고갈로 인하여 전기 자동차의 개발에 많은 노력이 경주되고 있다. 그러나 2차 전지에 의한 전기 자동차에서는 충전 시간에 난점이 있게 되어 연료 전지가 가장 이상적인 것으로 생각되며, 특수용으로는 물론 일반용으로서도 각광을 받게 될 것이다.

에너지 변환장치로서의 연료전지의 반응거동과 실용성은 전극의 효율과 밀접한 관련이 있다. 연료전지에서의 전기화학적 변환은 촉매활성이 큰 전극재료를 사용하는 한편 전극의 기공구조를 적절히 조절해야 하며, 전해질에서의 내식성이 있어야 하므로 촉매선택 범위는 상당히 제한을 받게 된다.<sup>4)</sup>

상온 알칼리형 연료전지의 수소극의 재료로는 내식성과 고전도성이 필요하다는 점에서 전극재료도 카본과 니켈이 사용되고 있다. 탄소전극은 그 자체의 활성이 약하므로 일

반적으로는 촉매로 금속의 특징을 갖는 귀금속 촉매가 이용되고 있다. 또한 경제성의 관점에서 사용하는 촉매의 양을 줄여야 된다는 과제가 생기게 되어 귀금속 촉매를 사용하지 않고도 니켈을 재료로 사용하여 높은 출력전압을 얻고 있다.<sup>5-8)</sup>

수소극의 촉매로는 카본상에 백금을 담지시켜서 사용하거나 Raney 니켈이 가장 많이 사용되고 있으며 특히 Raney 니켈의 경우 Ti, WC 등을 조촉매로 사용하게 되면 수소과전압을 줄이고 전극의 활성을 향상시킬 수 있다고 알려져 있다.<sup>9,10)</sup>

본 연구에서는 우수한 성능을 나타낼 수 있는 Raney 니켈을 제조하기 위하여 크롬의 첨가에 따른 입자크기와 비표면적을 조사하였으며 이에 따른 Raney 니켈 촉매능을 비교하였고 실제 전극으로 만들어서 전류밀도를 측정하여 최적의 전극재료의 제조조건을 확립하였다.

## 2. 실험 방법

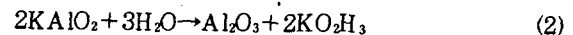
전해질 제조에 사용한 KOH와 Raney 니켈 제조 시 사용된 알루미늄 분말은 일본 Shinyo사의 특급시약을 사용하였다. 기타 시약은 Aldrich사의 특급시약을 정제 없이 사용하였으며 결합제로 사용한 PTFE (polytetrafluoro-ethylene)는 미국 Du Pont사의 Teflon 30J (0.2-0.4  $\mu\text{m}$ )를 사용하였다. 전극 제작 및 촉매 제조 시 사용되는 니켈분말은 미국 INCO사의 INCO 255 (평균입자크기: 2.3-2.8  $\mu\text{m}$ )를 사용하였으며 전극의 열처리과정 및 수소극 연료에 쓰이는 수소가스와 질소 가스는 순도 99.99%인 것을 사용하였다. 전극 제작 시 기체확산층은 일본 Toray사의 carbon paper TGP-H-060 (두께: 0.2 mm, 다공도: 72%)를 사용하였다.

제작된 다공성 전극의 전기화학적 특성을 고찰하기 위하여 전극성능 측정에 필요한 half cell은 실험실에서 직접 제작하였으며 여기에 Potentiostat/Galvanostat (EG & G Parc, Model 273A)를 IBM computer와 연결하였다.<sup>9)</sup> 기준전극으로는 RHE (Reference Hydrogen Electrode)를 사용하였고 상대전극은 백금망 전극을 사용하였다. 촉매층과 전해질이 접촉하는 면적은 1cm<sup>2</sup>가 되도록 하였고 액간 접촉전위 제거 및 IR강하를 낮추기 위하여 기준전극의 Luggin모세관을 작업전극에 되도록 가까이 밀착시키고 IR강하의 보정은 Potentiostat/Galvanostat에서 자동 보정하였다. 전기화학적 측정 시 half cell의 운전온도는 80°C 이었으며 전해질은 6N KOH이었다.

니켈금속과 알루미늄 금속과의 합금상태를 확인하기 위하여 X선 회절기(X-Ray diffractometer, Rigaku Co.)를 이용하였으며, 촉매층에서 촉매의 분포 및 입자크기, 전극의 구조를 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscope, JSM 350, Jeol: 이하 SEM으로 표시)을 이용하였다. Raney 니켈 표면에 있는 잔존 알루미늄의 함량은 Energy Dispersive X-ray Spectrometer (Link Sys 560: 이하 EDX로 표시)를 이용 측정하였고, KOH용액으로 알루미늄을 용출시킨 뒤, 여액에 존재하는

알루미늄 양의 분석은 직류 플라즈마 발광분도계 (Direct current argon plasma emission spectrometer: Spectrometrics사 spectraspan 3: 이하 DCP로 표기)를 이용하였다. Raney 니켈의 입도 분포는 Droplet Particle Size Analyzer (Marvern series 2600)를 이용하였다.

수소극의 촉매는 INCO 255의 니켈 분말을 이용하여 Raney 니켈을 제조해 사용하였다. 먼저, 니켈 분말과 알루미늄 분말, 그리고 크롬은 원하는 무게비로 아세톤을 사용하여 mortar에서 한 시간 동안 균일하게 섞은 다음 이를 질소분위기에서 2°C/min의 승온 온도로 700°C까지 상승시킨 뒤 한 시간 동안 수소분위기에서 처리한 후 상온까지 냉각시킨다. 이렇게 하여 제조된 Ni-Al의 alloy를 mortar에서 갈아 분말상태로 만든 뒤 6N KOH용액과 반응시켜 Al을 용출시킴으로써 Raney 니켈 촉매를 제조하였다.<sup>10)</sup> 용출에 따른 반응식은 다음과 같다.



(1)반응에서 Al과 KOH가 반응하여 KAlO<sub>2</sub>로 되면서 알루미늄이 용출 되지만, 만일 KOH가 끊어지면, KAlO<sub>2</sub>는 H<sub>2</sub>와 반응, 가수분해되어 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 형성하는 (2)의 반응이 발생하므로 알루미늄 용출 시 반드시 과량의 진한 KOH용액을 사용하는 것이 필요하다. 이렇게 제조한 Raney 니켈의 자연발화성(pyrophoric property)을 없애기 위해서 공기 중에서 서서히 산화시켰다.

다공성 전극은 기체 확산층과 촉매층으로 나누어 제작한 후 다시 결합시키는 방법을 사용하였다.<sup>9)</sup> 먼저, 기체 확산층은 carbon paper에 PTFE 현탁액을 40 wt% 침적시킨 후 70°C에서 건조하여 사용하였다. 한편, 촉매층은 10 wt%의 PTFE 현탁액을 초음파분사기(Model US-300T, 일본 Nissei사)로 분산시킨 후 여기에 Raney 니켈 촉매를 첨가하고 isopropyl alcohol를 넣어 분산시킨 다음 상온에서 방치하여 paste형태가 될 때까지 혼합하여 만들었다. 이 paste를 rolling method로 0.5-1.0 mm 두께로 제작하였다. 준비된 기체확산층과 촉매층을 일정한 압력에서 cold press법으로 밀착시킨 후 이 밀착된 전극을 340°C 수소분위기에서 한시간 동안 열처리하여 직경 2 cm 두께 0.7-1.2 mm의 다공성 수소극을 완성하였다.

## 3. 결과 및 고찰

일반적으로 Raney 니켈을 제조하기 위한 Ni-Al합금을 얻기 위해서는 니켈과 알루미늄함량을 1:1로 하여 제조한다고 알려져 있다. Ni-Al phase diagram에 의하면 니켈의 함량이 42 wt% 이하이면 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>가 주로 생성되며 42-56 wt% 일때는 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>와 NiAl<sub>3</sub>가 생성되고 56 wt% 이상이면 NiAl<sub>3</sub>가 주로 생성된다.<sup>11)</sup> 따라서 조촉매 첨가 시 니켈의 함량은 알루미늄의 함량 45 wt%를 기준으로 하고 조촉매와 니켈을 합한 함량이 55 wt%가 되도록 조절하였다. 크롬이 첨가된 원료분말을 700°C에서 소결하여 합금을

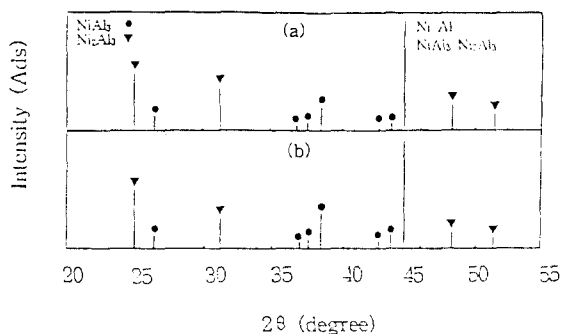


Fig. 1. XRD patterns of Ni- Al alloy (a) without Cr, (b) with 1 wt% of Cr.

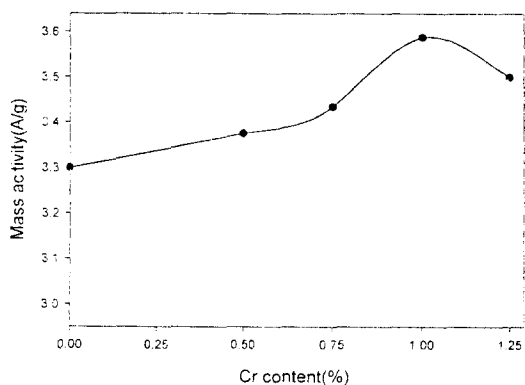


Fig. 2. Mass activity of a hydrogen electrode with various Cr contents.

제조한 뒤 이의 XRD 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. Raney 니켈을 만드는데 필요한  $Ni_2Al_3$  피크와  $NiAl_3$  피크가 관찰되었다.

먼저 크롬 첨가에 따른 Raney 니켈 촉매의 수소극 특성을 검토하기 위하여 크롬의 첨가량을 변화시켜가며 제조한 Raney 니켈을 촉매로 사용하여 수소극을 제작하였고 그 특성을 Fig. 2에 나타내었다. 촉매 담지량은  $8.5 \text{ mg/cm}^2$  정도가 되도록 하였으며 약간의 담지량 차이는 이후 보정 계산하여 비교하였다.

수소극의 mass activity는 크롬이 첨가되지 않은 Raney 니켈로 제작한 수소극의 경우  $3.28 \text{ A/g}$ 을 나타내었으나 이후 크롬 첨가량이 증가함에 따라 수소극의 mass activity도 증가하여 크롬 첨가량이 1 wt%인 경우에 최고  $3.588 \text{ A/g}$ 을 나타내었고 이후 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이를 통해 크롬을 첨가하여 Raney 니켈을 제조하여 수소극의 촉매로 사용할 경우 전극 성능의 향상을 확인할 수 있었으며 수소극의 촉매로 사용하는 Raney 니켈 제조시의 크롬 첨가량은 1 wt%가 최적임을 확인할 수 있었다.

니켈과 알루미늄의 합금으로부터 알루미늄을 용출시키게 되면 미용출된 잔존 알루미늄은 전극에서 불순물로 작용하게 되고 전체적으로 전극반응에 참여하는 촉매의 상대적 양이 감소함에 따라 전극성능은 저하되리라고 예상된다. 또한 촉매의 입자크기가 작아지면 Raney 니켈에 존재하는 알루미늄의 양도 감소하는데 이는 입자크기가 작아짐에 따

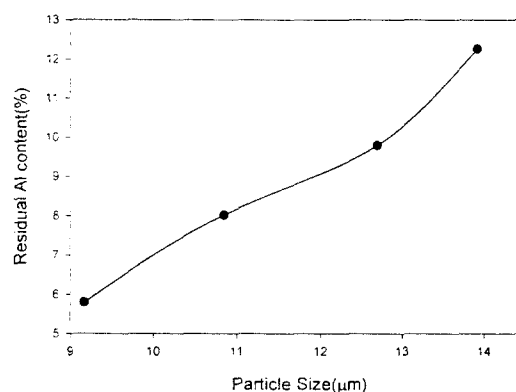


Fig. 3. Residual aluminium contents according to the particle size of Raney nickel.

라 촉매의 표면적이 증가하고 단위시간당 KOH용액과 접촉하게 되는 면적이 상대적으로 넓어져서 용출되는 알루미늄의 양이 많아지기 때문이다.

과량의 알루미늄 잔류는 촉매의 활성에 좋지 않은 영향을 미치지만 Lohrberge, Kohl은 Raney 니켈에 잔류하는 소량의 Al을 Mo, Ti, Co 등의 dopant와 같이 니켈입자의 재결정화 (recrystallization)를 방해하는 역할을 한다고 말하였다.<sup>14)</sup> 따라서 적절한 양의 알루미늄이 촉매 격자 내에 잔류함으로써 Raney 니켈 촉매의 활성에 긍정적인 영향을 미칠 것이다. Raney 니켈의 입자크기에 따른 잔존 알루미늄의 함량을 Fig. 3에 나타내었다. 입자 크기가 커짐에 따라 잔존 알루미늄의 함량이 증가함을 알 수 있으나 직선상으로 증가함을 나타내지 않는 것으로 보아 입자크기 이외의 다른 영향이 있으리라 판단되었다. 먼저 크롬을 첨가하여 제조한 Raney 니켈 촉매의 표면 조성을 EDX로 분석한 결과 원료분말에 첨가한 크롬의 무게비보다 많은 양의 크롬이 Raney 니켈표면에 주로 존재하였으며 1 wt%의 크롬이 첨가된 경우 표면에 존재하는 크롬의 양은 1.9 wt%였다. 즉 크롬이 첨가됨에 따라 니켈입자의 재결정화를 억제하여 촉매입자의 크기를 감소시킴과 동시에 촉매의 활성을 향상시킴을 알 수 있었다.

Raney 니켈의 특성상 촉매표면에는 다양한 크기의 기공이 존재하는데 이로 인하여 입자크기와 표면적의 상관관계가 일정한 경향을 나타낼 수 없게 된다. 비록 입자크기가 크더라도 작은 크기의 기공이 존재하면 표면적은 증가하게 된다. 그러나 적은 기공은 모세관현상에 의해 KOH용액이 침투할 수 없게되고 이로 인해 알루미늄의 용출이 어려워질 뿐만 아니라 전극 반응시 촉매, KOH 전해질, 반응수소기체가 이루게 되는 삼상계면이 적어짐에 따라 전극성능도 감소하게 된다. 대표적인 Raney 니켈촉매의 기공분포곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서와 같이 기공 크기는 대체적으로  $0.03 \mu\text{m}$ 부터  $10 \mu\text{m}$ 까지 분포되어 있으며,  $1 \mu\text{m}$ 부근의 미세 기공이 표면적 크기증가와 전극활성의 향상에 기여한다고 판단할 수 있다.

Raney 니켈은 불안정한 HCP구조에 기인하여 활성이 큰 전극의 표면성질을 갖지만 이러한 HCP구조는 열역학적

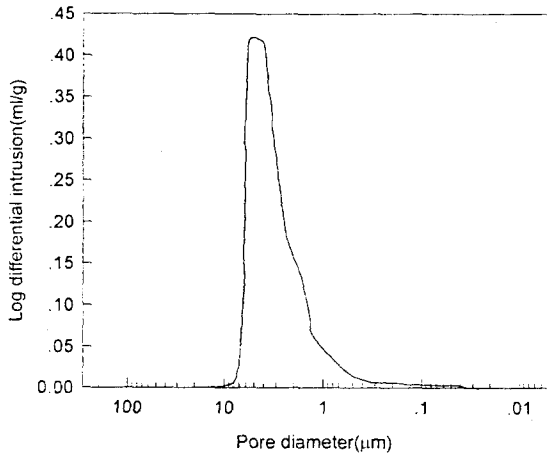


Fig. 4. Pore size distribution of Raney nickel.

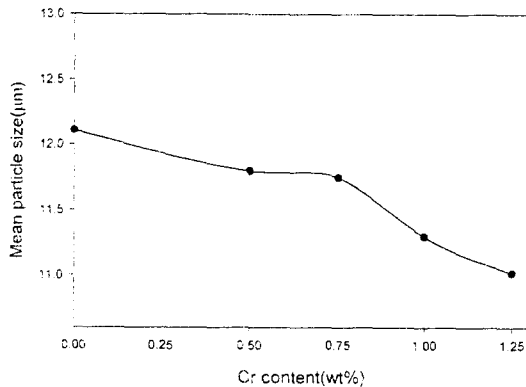


Fig. 5. Mean particle size of Raney nickel with various Cr contents.

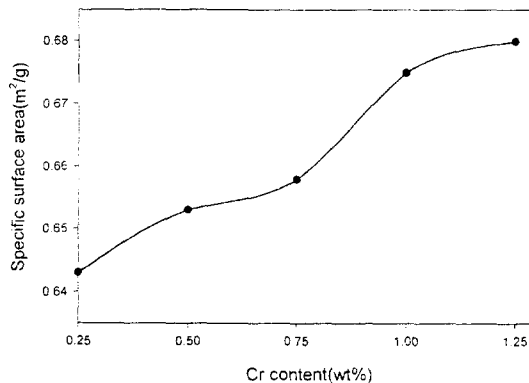


Fig. 6. Specific surface area of Raney nickel with various Cr contents.

으로 불안하기 때문에 안정한 FCC구조로 가려는 경향을 가지며, 또한 니켈의 grain size 증가 등의 재결정현상으로 인하여 전극표면의 활성을 잃게 되어 결국은 전극 성능의 저하의 원인이 된다. 재결정현상은 100°C 이상의 온도에서 상당한 속도로 일어난다. 따라서 소결 및 재결정 방지제로 소량의 전이금속이 첨가되어 사용되어진다.<sup>12,13)</sup>

니켈 알루미늄합금 제조시 조촉매로 첨가되는 크롬의 양에 따른 평균입자크기와 비표면적을 Fig. 5와 Fig. 6에 각

각 나타내었다. Fig. 5에서와 같이 크롬의 첨가량이 증가함에 따라 Raney 니켈 촉매의 입자크기는 감소하였으며 크롬이 첨가되지 않았을 때는 Raney 니켈의 평균입자 크기가 12.11  $\mu\text{m}$ 를 나타내었다. 이후 크롬의 첨가량이 0.5 wt%에서 1.25 wt%로 증가함에 따라 평균입자 크기는 11.85  $\mu\text{m}$ 에서 11.07  $\mu\text{m}$ 로 감소하였고 감소하는 기울기는 완만한 직선상을 나타내었다. 비표면적은 크롬이 첨가되어 입자크기가 작아짐에 따라 Fig. 6에서와 같이 0.653  $\text{m}^2/\text{g}$ 에서 0.685  $\text{m}^2/\text{g}$ 로 증가함을 알 수 있었다. 즉 크롬이 소결 억제제로서의 역할을 하였다고 생각된다.

#### 4. 결 론

우수한 성능을 나타낼 수 있는 알칼리형 연료전지용 수소극의 촉매를 제조하기 위하여 크롬의 첨가에 따른 Raney 니켈의 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Ni-Al 합금제조시 크롬의 첨가량을 달리하여 제조한 Raney 니켈을 이용하여 수소극을 제작, 전기화학적 특성을 고찰한 결과 크롬 첨가량이 증가함에 따라 mass activity가 최고 3.588 A/g을 나타내었다.

2) Raney 니켈 촉매의 평균 입자크기는 크롬이 첨가되지 않은 경우 12.11  $\mu\text{m}$ 에서 크롬의 첨가량이 1.25 wt%인 경우 11.07  $\mu\text{m}$ 로 감소하였다.

3) 크롬의 첨가량이 증가함에 따라 Raney 니켈 촉매의 비표면적은 0.653  $\text{m}^2/\text{g}$ 에서 0.685  $\text{m}^2/\text{g}$ 로 증가하였고 잔존알루미늄의 함량은 감소하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 우석대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 연구됨.

#### 참 고 문 헌

1. F.T. Bacon, *Electrochemica Acta*, **14**, 569 (1969).
2. F.T. Bacon, *ibid*, **126**(1) 7C (1979).
3. A.J. Appleby and F.R. Foulk, "Fuel Cell Handbook" von Nostrand Reinhold NY. (1990).
4. T. Tomida, and I. Nakabayashi, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3296 (1989).
5. T. Kenjo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2553 (1981).
6. P. Vasudevan, N. Mann and Santosh, *J. Power Source*, **28**, 317 (1989).
7. K. Strasser, *ibid.*, **29**, 149 (1990).
8. B. Rohland, J. Nitsch and H. Wendt, *ibid*, **37**, 271 (1992).
9. H.K. Lee, E.E. Jung and J.S. Lee, *Mater. Chem. and Phys.*, **55**(2), 89 (1998).
10. E.E. Jung, H.K. Lee, K.J. Lee, Y.S. Yang, S.G. Park and J.S. Lee, *J. Ind. & Eng. Chemistry*, **3**, 24 (1997).
11. J.L. Murray, Loh. Bennett and H. Baker, "Binary alloy phase diagram", American Society for Metal, vol. 1, p.

- 142 (1986).  
12. H. Ewe, E.W. Just, *ibid.*, **24**, 849 (1984).  
13. K. Mund, G. Richter and F. von Sturm, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1 (1977).  
14. K. Lohrberg and P. Kohl, *Electrochimica Acta.*, **29**, 1557 (1984).  
13. K. Mund, G. Richter and F. von Sturm, *J. Electrochem.*