

전구체 치환 속도 조절을 통한 산소환원반응용 PtNiN/C 촉매의 나노구조 제어

김동건¹, 김성섭¹, 유성종², 김필^{1*}¹전북대학교 화학공학부
54896 전라북도 전주시 덕진구 백제대로 567
²한국과학기술연구원 연료전지 연구센터
02792 서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

(2024년 1월 22일 투고; 2024년 2월 8일 수정본 접수; 2024년 2월 11일 채택)

Nanostructure Control of PtNiN/C Catalysts for Oxygen Reduction Reaction by Regulating Displacement Rate of Precursor

Dong-gun Kim¹, Seongseop Kim¹, Sung Jong Yoo², and Pil Kim^{1*}¹Department of Chemical Engineering, Jeonbuk National University
567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do 54896, Republic of Korea
²Center for Hydrogen Fuel Cell Research, Korea Institute of Science and Technology (KIST)
5 Hwarang-ro 14-gil, Seongbuk-gu, Seoul 02792, Republic of Korea

(Received for review January 22, 2024; Revision received February 8, 2024; Accepted February 11, 2024)

요약

연료전지의 산소환원반응용 백금 촉매의 높은 비용을 극복하기 위하여 나노 구조 제어를 통한 고성능의 백금 합금 촉매 개발 연구가 활발히 수행되고 있다. 본 연구에서는 탄소에 담지된 니켈-니켈 질화물 복합체와 백금 이온 간의 갈바닉 치환 반응 시 용액의 pH 조절을 통한 촉매의 나노구조를 중공형이나 코어-셸 구조로 제어하는 방법을 제시하였다. X선 회절 분석과 투과전자현미경, 유도결합 플라즈마를 이용한 분석을 통해 합성 조건에 따른 금속의 상태와 함량 및 합금 입자의 형상에 대한 물리적 특성 평가를 수행하였다. 제조된 촉매를 산소환원반응 촉매로 적용하였으며 상용 백금 촉매 대비 1.7배(중공형 촉매) 및 1.9배(코어-셸 구조 촉매) 개선된 전기화학적 활성 면적 당 활성을 나타내었다.

주제어 : 연료전지, 산소환원반응, 백금 합금 촉매, 코어-셸 촉매, 중공형 촉매

Abstract : Efforts are actively underway to address the issues related to the high cost of Pt-based catalysts for oxygen reduction reactions by designing high-performance Pt-based alloys through the control of their nanostructures. In this study, a method was proposed to control the nanostructure of Pt-based alloys, either hollow or core-shell, by adjusting the pH of the solution during the galvanic replacement reaction between the carbon-supported nickel-nickel nitride composite and the Pt ions. The physical characteristics, including the state, quantity, and morphology of the metal particles under different preparation conditions, were evaluated through X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and inductively coupled plasma. When the prepared catalysts were employed for the oxygen reduction reaction, they exhibited an improvement in area specific-activity compared to a commercial Pt/C, with a 1.7 and 1.9-fold enhancement for the hollow and core-shell structured catalysts, respectively.

Keywords : Fuel cell, Oxygen reduction reaction, Pt alloy catalyst, Core-shell catalyst, Hollow catalyst

1. 서론

연료전지는 화학에너지를 전기에너지로 직접 전환하는 전기화학적 에너지 변환 장치로, 기계적인 움직임이 없어 소음과 진동이 적을 뿐 아니라 운전과정에서 오염물질을 배출하지

않고 에너지 변환 효율이 높기 때문에 무공해 차량의 전력원으로 주목받고 있다[1,2]. 연료전지의 전극반응은 음극의 수소 산화반응과 양극의 산소환원반응으로 구분되는데, 산소환원반응은 상대적으로 느리고 복잡한 반응이다. 산소환원반응 속도를 증가시키기 위해 다량의 백금 촉매가 사용되는데, 이는 연

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail:kimpil1@jbnu.ac.kr, Tel: +82-63-270-2433, Fax: +82-63-270-2306

doi: 10.7464/ksct.2024.30.1.55 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

료전지 시스템의 가격을 높이는 원인이 되고 있다[3,4]. 전극촉매 비용을 줄이기 위해 비귀금속 기반의 전극 촉매가 제안되고 있으나 연료전지 스택에 직접 적용하기에는 성능이 부족하기 때문에 백금기반 촉매의 성능 증대를 통한 백금 사용량 절감이 현실적이다[5-7].

산소환원반응용 백금 촉매의 성능은 비귀금속과의 합금화를 통해 크게 증대되는 것으로 보고되었다[8-11]. 백금 합금 촉매는 표면의 백금과 내부의 백금-비귀금속 합금으로 구성된 코어-셸 구조를 지니는데, 표면의 백금 원자는 코어를 구성하는 금속에 의해 전자구조 및 원자간 거리의 변형이 발생한다. 이와 같은 변형은 산소종의 흡착세기를 낮추어 표면 백금의 산소환원반응 활성을 증대시킨다[12,13]. 백금 합금 촉매의 산소환원반응 성능은 백금과 합금화 하는 금속의 종류 및 조성에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 다양한 비귀금속 중에서 니켈은 성능 개선 정도, 가격 및 안정성 측면에서 유리한 점이 많아 백금 합금 촉매를 위한 금속으로 많은 연구가 수행되었다. 특히, 암모니아 열처리를 통해 형성된 백금-니켈 질화물 합금 촉매는 백금-니켈 합금 촉매에 비해 높은 산소환원반응 활성과 내구성을 나타내는 것으로 보고되었다[14-16]. 이는 합금 촉매 내부에 형성된 니켈 질화물은 니켈 금속에 비해 전기화학적으로 안정적이며 표면 백금의 전자구조를 산소환원반응에 더욱 유리하도록 변형하기 때문이다.

백금 촉매의 산소환원반응 활성은 나노구조를 제어함으로써 개선될 수 있다고 보고되었다. 나노튜브나 나노로드 구조는 구형 입자 형태에 비해 산소환원반응에 더 유리한 백금 구조로 알려져 있다[17,18]. 이는 나노튜브나 나노로드 구조에서는 구형 입자 형태의 경우에 비해 표면 백금 원자 간의 간격이 줄어들어 산소의 흡착세기가 감소하기 때문으로 밝혀졌다. 같은 이유로 중공형 백금 촉매 설계에 대한 연구도 활발히 수행되고 있다. 중공형 입자에서는 내부가 비어 있기 때문에 표면 백금층의 격자 간격의 변화가 발생하고 이로 인해 산소환원반응 과정 중에 발생하는 산소종의 흡착에너지를 감소로 인해 활성이 증대된다[19-21]. 중공형 구조에 기인하는 표면 백금 원자간 거리 변형을 유도하기 위해서는 형성되는 중공형 입자가 너무 크게 성장하지 않도록 해야 한다. 중공형 입자가 너무 커지면 비어 있는 내부로 인한 표면 백금 원자의 변형 효과가 줄어들기 때문이다.

코어-셸 구조의 백금 합금 촉매와 고분산된 중공형 백금 입자 합성을 위해 갈바닉 치환반응이 자주 이용된다. 백금 촉매 제조를 위한 갈바닉 치환반응에서는 표준전위가 백금에 낮은 금속(희생금속)을 미리 형성한 후 백금 이온을 주입하여 백금 이온과 희생금속 간의 전자교환에 의해 백금 입자가 형성된다[22-24]. 치환반응 조건에 따라 코어-셸 구조의 백금 합금 입자나 중공형 백금 입자가 형성될 수 있다. 희생금속과 백금 이온 간의 치환반응이 빠르게 지속적으로 일어나면 중공형 입자가 형성되는 반면 치환반응이 느리고 제한적으로 발생하면 코어-

셸 구조의 백금 합금 입자가 형성된다[25].

본 연구에서는 탄소에 담지된 니켈-니켈 질화물 복합체와 백금 이온과의 갈바닉 치환반응을 통해 나노구조가 제어된 백금-니켈 질화물 촉매를 제조하고 이를 산소환원반응용 촉매로 응용하였다. 백금 이온과 니켈-니켈 질화물 복합체 간의 치환반응 조건 조절을 통해 제조되는 백금-니켈 질화물 합금 촉매의 구조가 코어-셸이나 중공형으로 제어될 수 있음을 규명하였다.

2. 실험 방법

2.1 촉매 합성

Ni/C는 50 mL 아세톤에 4 M 황산 및 1 M 질산 혼합 용액에서 산 처리된 탄소 담체 0.1 g을 분산시키고 질산화 니켈 0.12 g을 녹인 후 회전 증발 건조를 통하여 탄소 담체 표면에 니켈 이온을 함침하였다[26]. 이후 80 °C 오븐에서 건조하여 아세톤 용매를 완전히 제거하고 전기로에서 10% 수소 혼합기체 분위기로 300 °C에서 1시간 동안의 열처리를 통해 니켈 이온을 환원시켜 Ni/C (20 wt%)를 제조하였다.

NiN@Pt/C 코어-셸 촉매의 제조를 위해 단일 반응기에서 열처리와 치환반응을 통해 촉매를 제조하였다. Ni/C를 수직형 전기로에서 암모니아 기체 분위기로 600 °C에서 2시간 동안 열처리를 한 후 150 °C에서 질소 기체 분위기로 바꿔주어 상온까지 냉각하였다. 열처리가 끝난 Ni/C를 NiN/C로 명명하였다. 상온에서 50 mL의 3차 증류수 또는 200 mM 수산화 포타슘 용액을 반응기로 넣어 NiN/C를 분산시키고 50% 수소 혼합기체로 용액을 퍼징하며 빠른 교반과 함께 50 mL의 염화백금산 포타슘 수용액을 첨가하여 치환반응을 하였다. 이 때 넣는 백금 전구체의 양은 치환 후 촉매의 백금의 함량이 10 wt%가 되도록 하였다. 제조된 촉매는 합성조건에 따라 중성 용액에서 제조한 촉매는 NiN@Pt/C-H, 알칼리 용액에서 제조한 촉매는 NiN@Pt/C-C로 명명하였다.

2.2 물리적 특성 분석

촉매의 결정구조를 확인하기 위하여 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)을 하였다. 분석 장비는 다기능 엑스선 회절기로 PANalytical 사의 X'pert pro powder 모델을 이용하여 분말 형태의 촉매를 유리판에 압착시켜 제작한 시료를 측정하여 분석하였다. 장비의 작동 조건은 1.5406 Å(Cu K- α) wavelength, 40 kV generator voltage, 30 mA tube current, 0.033° scan step size, 5 ~ 90° scan range, 80.01 time per step이다.

촉매의 구조와 담지 형상을 확인하기 위하여 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)으로 상관찰 분석을 하였다. 장비는 HITACHI 사의 H-7650 모델을 사용하였으며, 200 mesh copper grid 위에 에탄올에 분산된 분말 형태의 촉매를 떨어뜨리고 건조하여 시료를 제작하여 분석하였다.

촉매 내 금속 입자의 함량의 정량 분석을 위하여 유도결합 플

라즈마 분광 분석(inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, ICP-OES)을 하였다. 장비는 SIMAZU 사의 ICPS-7500 모델을 사용하였으며, 분말 형태의 촉매를 왕수에 분산시켜 금속 입자를 녹인 후 원심분리를 통해 금속을 포함하는 상층액을 증류수에 희석하여 분석 시료를 제작하였다.

2.3 전기화학적 특성 분석

촉매의 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 3전극 시스템의 장치를 사용하였다. 작업 전극은 회전 원판 고리 전극(rotating ring disk electrode, RRDE)이며 전극의 표면은 유리질 탄소로 구성되어 있다. 기준 전극은 BASi® 사의 RE-5B Ag/AgCl 전극을 사용하였으며, 대전극은 Pt-gauze 전극을 사용하였다. 10 mg의 촉매를 50 µL의 증류수, 50 µL의 나피온 이오노머, 4 mL의 아이소 프로필 알코올(IPA)에 15분 동안 초음파 처리하여 분산시켜서 전극용 잉크를 제조하였다. 제조된 촉매 분산 용액을 피펫을 이용하여 계산된 양을 작업 전극에 도포하고 상온에서 건조하였다.

순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)은 질소 기체로 포화시킨 0.1 M 과염소산 용액에서 0.05 ~ 1.2 V (vs. RHE) 범위에서 100 mV s⁻¹ 속도로 수행되었다. 순환전압전류곡선에서 백금 표면에서 일어나는 수소의 탈착 곡선 면적을 통해 전기화학적 활성표면적(electrochemical surface area, ECSA)을 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$ECSA = \frac{Area_{Pt}}{L_{Pt} \times 0.21 \text{ mC cm}^{-2} \times \text{Scan rate}} \quad (1)$$

Area_{Pt}는 백금 표면에서의 수소 탈착에 의한 CV 면적이고, L_{Pt}는 전극에 도포된 백금의 양이다. 0.21 mC cm⁻²은 백금 표면에서의 수소 흡탈착을 위한 전하량이다. 선형주사전위법(Linear sweep voltammetry)은 산소환원 반응 성능을 측정하기 위해 수행되었다. 산소 기체로 포화된 0.1 M 과염소산 용액에 진행하였으며, 작업 전극 분당 1,600회의 회전속도로 0.115 ~ 1.15 V (vs. RHE) 범위에서 10 mV s⁻¹ 스캔속도로 측정하였다. 촉매의 양은 백금을 기준으로 15 µg_{Pt} cm⁻² 또는 전체 촉매 양을 기준으로 197 µg cm⁻²으로 도포하였다. 산소환원 반응 분극 곡선을 통해 0.9 V (vs. RHE)에서의 kinetic current (i_k)를 다음 식과 같이 계산하였다.

$$i_k = \frac{i_{0.9V} \times i_l}{i_{0.9V} - i_l} \quad (2)$$

i_{0.9V}는 0.9 V (vs. RHE)에서의 전류이고, i_l는 한계 전류이다. 구해진 값을 이용하여 백금 질량과 비표면적 당 활성인 mass activity와 specific activity는 아래 식을 이용하여 계산되었다.

$$Mass \ activity = \frac{i_k}{L_{Pt}} \quad (3)$$

$$Specific \ activity = \frac{Mass \ activity}{ECSA} \quad (4)$$

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 탄소에 담지된 니켈-니켈 질화물 복합체와 백금 이온 간의 치환 반응 시 반응조건(수산화 포타슘 유무)에 따라 제조되는 촉매의 나노 구조가 중공형과 코어-셸 구조로 제어 되는 것을 나타내는 모식도이다. 합성 용액에 수산화 포타슘을 추가한 경우, 용액의 pH가 높아져서 니켈-니켈 질화물 복합체 표면이 수산화이온과 상호작용을 하게 된다. 이 경우, 도입된 백금 이온과 니켈의 치환반응이 제한되는 한편 도입되는 수소 기체에 의해 니켈-니켈 질화물 표면에서 백금 이온이 백금으로 환원되기 때문에 니켈-니켈 질화물 복합체 코어-백금 셸 입자가 형성된다[27]. 반면에, 수산화 포타슘이 없을 때는 니켈-니켈 질화물과 도입된 백금 이온 간의 갈바닉 치환반응이 빠르고 지속적으로 일어나기 때문에 중공형 구조의 백금 합금 입자가 형성된다.

Figure 2에는 전구체와 제조된 백금 촉매 및 상용 백금 촉

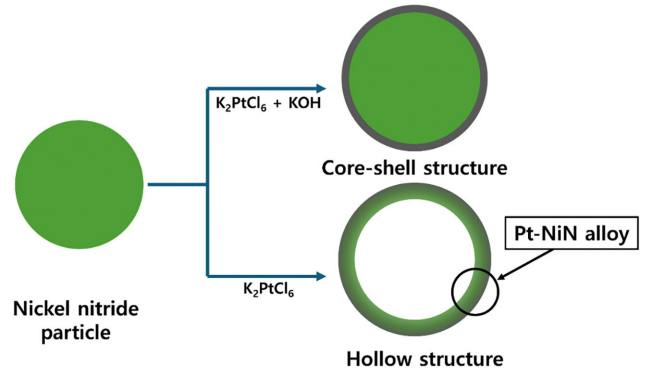


Figure 1. Scheme of hollow or core-shell catalyst preparation by galvanic replacement.

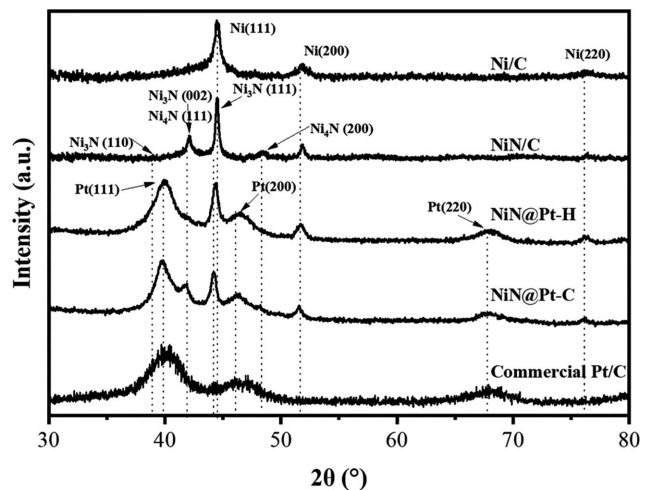


Figure 2. XRD patterns of NiN@Pt/C.

매의 X-선 회절분석(XRD) 결과를 나타내었다. Ni/C는 $2\theta = 44.5^\circ, 51.8^\circ, 76.3^\circ$ 에서 Ni의 (111), (200), (220) 결정면 피크(JCPDS No. 04-0850)만 관찰되는데, 탄소 담체 표면의 Ni 이온이 수소 열처리를 통해 환원되어 니켈 입자로 성장한 결과이다. NiN/C의 XRD 패턴에서는 Ni의 특성 피크와 함께 $2\theta = 38.9^\circ, 42.1^\circ, 44.4^\circ, 58.5^\circ$ 에서 Ni_3N 의 (110), (002), (111) 결정면에 해당하는 피크(JCPDS No. 10-0280)와 $2\theta = 42.1^\circ, 48.5^\circ$ 에서 Ni_4N 의 (111), (200) 결정면 피크(JCPDS No. 36-1300)가 관찰된다. NiN/C에서 관찰된 질화 니켈의 특성 피크는 고온의 암모니아 처리 과정에서 Ni/C의 Ni 결정에 N가 도핑 되어 부분적으로 Ni_3N 과 Ni_4N 의 결정이 형성되기 때문이다. NiN@Pt/C-H의 XRD 패턴에서는 Pt와 Ni의 결정 피크가 모두 관찰된다. 하지만 질화 니켈의 결정 피크는 보이지 않는데, 암모니아 처리 과정에서 형성된 Ni_3N 과 Ni_4N 결정이 백금 이온과의 반응 과정에서 산화되어 질화 니켈 결정 피크가 감소하였기 때문이다. NiN@Pt/C-H의 XRD 패턴에서 관찰되는 백금 결정 피크는 상용 백금 촉매의 특성 피크와 비교하여 높은 각도로 이동하였는데, 약산성 환경에서 니켈 금속 종과 백금 이온이 만나면 빠른 갈바닉 치환반응이 진행되어 니켈과 합금화 된 백금 결정이 형성되기 때문이다. NiN@Pt/C-C의 XRD 패턴에서는 NiN@Pt/C-H의 경우와는 달리 Ni_3N , Ni, Pt의 결정 피크가 모두 관찰되며, Pt 특성 피크의 각도 이동이 매우 작게 나타난다. NiN@Pt/C-C가 제조되는 알칼리 용액에서는 질화 니켈 입자 표면에 백금 이온과의 반응성이 낮은 수산화 니켈이 형

성되기 때문에 산화되어 희생되는 니켈의 양이 적어 Ni_3N 결정을 유지하는 것으로 보인다. Ni_3N 결정과 다르게 Ni_4N 의 결정 피크는 나타나지 않는데, 이는 Ni_4N 는 백금 이온과의 반응에서 희생되기 때문으로 보인다. 알칼리 전해질에서 질화 니켈 입자 표면에서의 수소산화반응으로 백금 이온이 환원되기 때문에 백금은 질화 니켈 입자 표면에 증착 된다. 따라서 니켈과 백금의 합금화가 많이 일어나지 않아 백금 결정의 특성 피크 이동이 상대적으로 작게 나타나는 것으로 판단된다. 제조된 NiN@Pt/C-H, NiN@Pt/C-C와 상용 백금 촉매의 백금 입자 크기는 Scherrer equation에 XRD 패턴에서 관찰되는 Pt(220) 특성 피크를 적용하여 계산되었다. 계산된 백금 입자 크기는 상용 백금 촉매, 증공형 촉매, 코어-셸 촉매가 각각 2.3 nm, 4.5 nm, 3.8 nm로 나타났다. NiN@Pt/C-H와 NiN@Pt/C-C 촉매의 입자 크기가 더 큰 것은 질화 니켈 입자 표면에서 백금 합금 층이 형성되기 때문에 나타난 결과이다. 더 큰 백금 입자가 형성됨에 따라 작아진 면적은 뒤에 나오는 Table 2의 ECSA의 경향과 일치한다.

Figure 3(a)는 수소 열처리를 통해 제조된 Ni/C의 TEM 이미지로, 탄소 담체 표면에 약 10 nm 크기로 분산된 니켈 입자들이 관찰된다. 반면, NiN/C의 TEM 이미지(Figure 3(b))에서는 Ni/C에 비해 상대적으로 큰 20 ~ 25 nm 크기의 입자가 담체에 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 고온의 암모니아 열처리를 통해 니켈이 질화되는 과정에서 응집되기 때문에 나타나는 결과이다. NiN@Pt/C-H의 TEM 이미지(Figure 3(c))에서

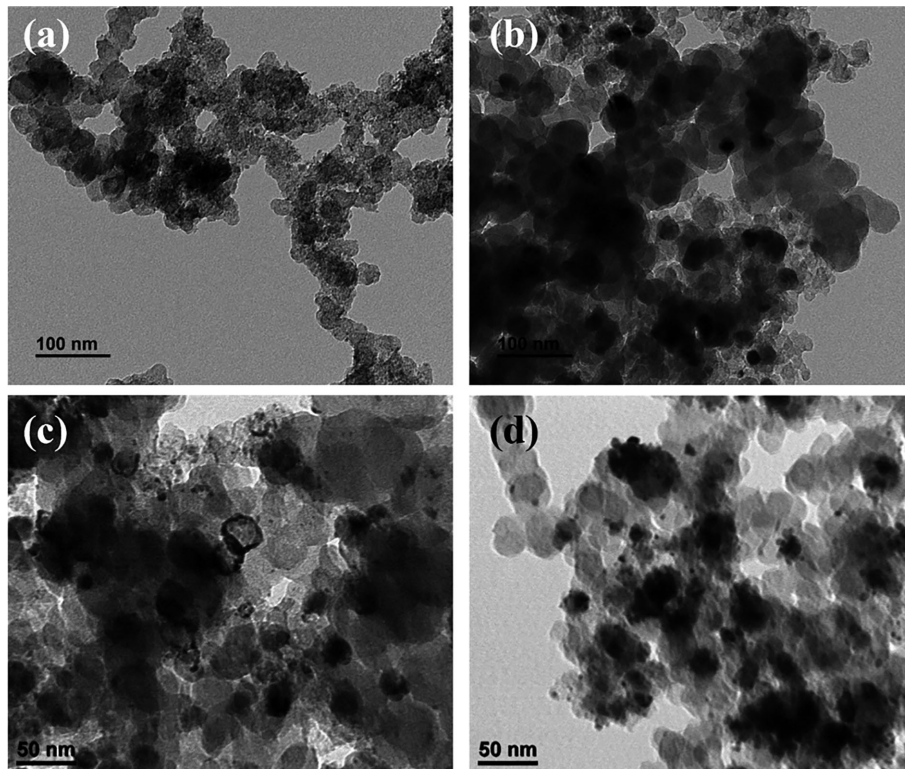


Figure 3. TEM images of (a) Ni/C, (b) NiN/C, (c) NiN@Pt/C-H and (d) NiN@Pt/C-C.

는 20 ~ 30 nm의 구형 금속 입자와 증공형 입자가 함께 관찰된다. K_2PtCl_6 수용액에서 니켈과 백금 이온의 활발한 치환반응에 의하여 니켈 입자 표면에 백금 층이 형성되어 구형의 코어-셸 입자가 형성한 것으로 보이며, 약산성 용액에서의 빠른 치환반응으로 일부 입자에서는 코어의 니켈이 바깥으로 확산되는 과정에서 공극이 입자 내부로 이동하는 kirkendall 효과로 인해 증공형 입자가 형성된 것으로 보인다[28,29]. NiN@Pt/C-C의 TEM 이미지(Figure 3(d))에서는 NiN@Pt/C-H와 비슷한 크기의 구형 입자가 형성되었지만 증공형 입자는 관찰되지 않는다. 알칼리 용액에 노출된 니켈 금속 종이 반응성이 낮은 수소화 니켈을 형성하며 백금 이온과의 치환반응이 억제되고, 반응 속도가 느려졌기 때문에 증공형 입자가 형성되지 않은 것으로 보인다. 특히, 질화 니켈 표면에서의 수소산화반응에 의하여 백금 층이 생성되었기 때문에 코어-셸 구조의 입자가 형성된 것으로 판단된다. NiN@Pt/C-H와 NiN@Pt/C-C의 서로 다른 백금 층 형성 메커니즘은 제조된 촉매의 니켈과 백금 함량에도 영향을 주었다. Table 1은 ICP-OES를 이용하여 측정된 각 촉매의 니켈, 백금 함량이다. 니켈과 백금 이온의 활발한 갈바닉 치환반응으로 제조된 NiN@Pt/C-H는 제한된 니켈의 희생으로 제조된 NiN@Pt/C-C 대비 낮은 니켈 함량과 높은 백금 함량을 나타낸다.

Figure 4는 상용 백금 촉매와 제조된 NiN@Pt/C 촉매의 전기화학 분석 결과이다. Figure 4(a)에는 질소로 포화된 산성 전해

Table 1. Metal contents of NiN@Pt/C measured by ICP-OES

Sample	Metal contents (wt%)	
	Ni	Pt
NiN@Pt/C-H	13.7	10.1
NiN@Pt/C-C	18.7	8.6

Table 2. ECSA, mass activity and specific activity of prepared catalysts

	ECSA ($m^2 g_{Pt}^{-1}$)	Mass activity ($A mg_{Pt}^{-1}$)	Specific activity ($\mu A cm^{-2}$)
Commercial Pt/C	70.7	0.22	318
NiN@Pt/C-H	55.8	0.29	528
NiN@Pt/C-C	45.8	0.28	608

질에서의 cyclic voltammetry 실험 결과이다. 전체적으로 모든 촉매들이 비슷한 전압-전류 거동을 보이고 있다. 0.05 ~ 0.45 V (vs. RHE) 구간에서 백금 입자의 표면에 발생되는 수소의 흡-탈착에 의한 전하 이동 결과에 따른 전류가 관찰된다. 이 구간의 수소 탈착 과정의 전하량을 Equation (1)을 통해 계산함으로써 촉매의 전기화학적 활성면적(ECSA)을 계산할 수 있다. 계산된 결과를 Figure 4(b)와 Table 2에 나타내었다. NiN@Pt/C-H와 NiN@Pt/C-C의 ECSA는 $55.8 m^2 g_{Pt}^{-1}$, $45.8 m^2 g_{Pt}^{-1}$ 로 상용 백금 촉매의 $70.7 m^2 g_{Pt}^{-1}$ 보다 작다. 이는 이들 촉매가

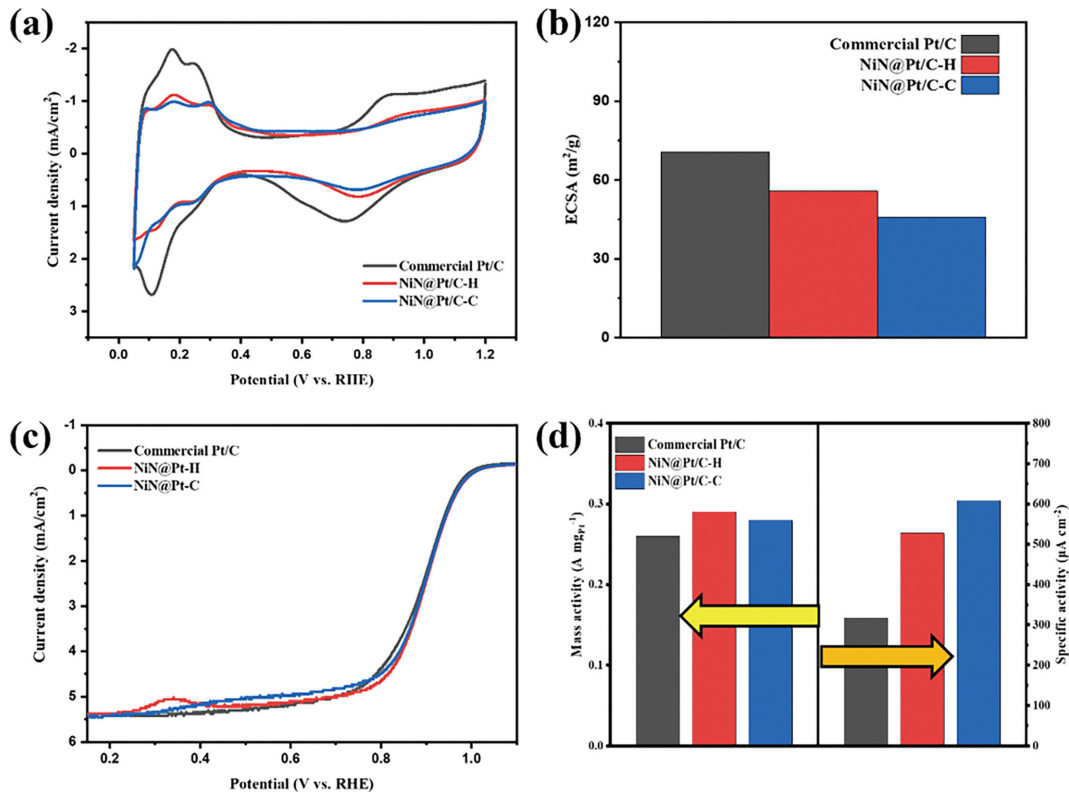


Figure 4. (a) Cyclic voltammogram, (b) ECSA bar graph, (c) oxygen reduction reaction linear sweep voltammogram and (d) mass activity and specific activity of prepared catalysts.

상용 백금 촉매 대비 큰 입자의 크기를 지니고 있기 때문이다. 0.45 ~ 0.7 V (vs. RHE) 구간에서는 전위 변화에 따라 전류의 변화가 없는 것을 특징으로 하는 전기이중층을 나타내는데, 이는 전극과 전해질 계면에서 전하이동이 없다는 것을 의미한다 [30]. 상용 백금 촉매를 기준으로 0.9 V (vs. RHE) 부근에서 산화 피크가 관찰되는데, 이 피크는 백금 표면에서 산소 종이 흡착하며 발생하는 피크이다. 환원 부근 곡선에서는 0.75 V (vs. RHE) 부근에서 피크가 관찰된다. 이 피크는 산소 종이 흡착된 백금 표면이 환원되며 나타나는 피크이다. 백금 표면에서 흡탈착되는 산소 종에 의한 피크 구간이 짧을수록 백금의 활성점 회복이 빠른 것을 의미한다. 제조된 NiN@Pt/C-H와 NiN@Pt/C-C는 0.8 V (vs. RHE) 부근에서 환원 피크를 나타내는데, 상용 백금 촉매 대비 높은 전압에서 활성점이 회복되기 때문에 개선된 산소환원반응 성능을 기대할 수 있다. Figure 4(c)는 촉매의 산소환원반응 성능을 평가하기 위하여 산소로 포화된 산성 용액에서 측정된 LSV이다. 일반적으로 반파전위($E_{1/2}$)가 클수록 산소환원반응을 위한 과전위가 낮기 때문에 활성이 높은 것으로 평가된다. NiN@Pt/C-H와 NiN@Pt/C-C는 상용 백금 촉매 대비 5 mV 정도 낮은 과전위를 나타내어 우수한 성능을 나타내는 것으로 판단된다. 촉매의 LSV를 통해 특정한 전압에서의 활성을 확인할 수 있는데, Koutecký-Levich 식을 이용하여 계산된 각 촉매의 kinetic current로부터 Equation (2)와 Equation (3)을 이용하여 백금 질량당 활성과 전기화학적 활성 면적당 활성을 계산하였다. 계산된 결과를 Figure 4(d)와 Table 2에 나타내었다. NiN@Pt/C-H와 NiN@Pt/C-C의 백금 질량당 활성은 각각 $0.29 \text{ A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 와 $0.28 \text{ A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 이고 전기화학적 활성 면적당 활성은 각각 $528 \mu\text{A cm}^{-2}$ 와 $608 \mu\text{A cm}^{-2}$ 이다. 반면 상용촉매의 백금 질량당 활성과 전기화학적 활성 면적당 활성은 각각 $0.22 \text{ A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 과 $308 \mu\text{A cm}^{-2}$ 으로 계산되었다. 이는 제조된 촉매의 산소환원반응 활성이 상용 촉매에 비해 우수하다는 것을 의미한다. 합성된 촉매는 큰 입자 크기와 작은 활성 면적에도 불구하고, 상용촉매 대비 높은 산소환원반응 성능을 나타내었는데, 이는 촉매를 구성하는 니켈 및 니켈질화물과 표면 백금 간의 상호작용과 제어된 나노 구조가 산소종의 흡착세기에 영향을 준 결과로 보인다. NiN@Pt/C-H의 경우 중공형 구조와 백금-니켈 합금층으로 인해 표면 백금의 격자구조의 변화를 유발하였기 때문에 산소종의 흡착세기가 감소하여 산소환원반응 성능이 증대된 것으로 보이며, NiN@Pt/C-C는 니켈 질화물 표면에 형성된 얇은 백금 셸 층과 코어의 상호작용으로 인해 산소종의 흡착 세기가 감소하였기 때문에 산소환원반응 활성이 개선된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 탄소에 담지된 니켈-니켈 질화물 복합체와 백금 이온 간의 갈바닉 치환 반응을 통해 서로 다른 나노 구조

의 백금 합금 촉매를 제조하였다. 치환 반응 용액의 pH에 따라 최종 촉매의 나노구조가 결정되었다. 높은 pH 조건에서 치환 반응을 통해 제조된 촉매는 느리고 제한된 갈바닉 치환반응으로 인해 코어-셸 입자형태의 나노구조를 형성하였으며 상대적으로 낮은 pH에서 제조된 촉매는 빠르고 지속적인 갈바닉 치환반응에 의해 중공형 나노구조가 생성되었다. 제조된 촉매는 나노구조와 니켈 및 니켈 질화물과의 합금화에 의한 산소종의 흡착세기가 감소하여 상용 백금 촉매에 비해 높은 산소환원반응 활성을 나타내었다.

감 사

본 과제는 2023년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과입니다(2023RIS-008).

References

- Bing, Y., Liu, H., Zhang, L., Ghosh, D., and Zhang, J., "Nanostructured Pt-Alloy Electrocatalysts for PEM Fuel Cell Oxygen Reduction Reaction," *Chem. Soc. Rev.*, **39**(6), 2184-2202 (2010).
- Zou, L., Li, J., Yuan, T., Zhou, Y., Li, X., and Yang, H., "Structural Transformation of Carbon-Supported Pt₃Cr Nanoparticles from a Disordered to an Ordered Phase as a Durable Oxygen Reduction Electrocatalyst," *Nanoscale*, **6**(18), 10686-10692 (2014).
- Liu, M., Zhao, Z., Duan, X., and Huang, Y., "Nanoscale Structure Design for High-Performance Pt-Based ORR Catalysts," *Advanced Materials*, **31**(6), 1802234 (2019).
- Lu, X. F., Xia, B. Y., Zang, S. Q., and Lou, X. W., "Metal-Organic Frameworks Based Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction," *Angewandte Chemie*, **132**(12), 4662-4678 (2020).
- Li, K., Li, X., Huang, H., Luo, L., Li, X., Yan, X., Ma, C., Si, R., Yang, J., and Zeng, J., "One-Nanometer-Thick PtNiRh Trimetallic Nanowires with Enhanced Oxygen Reduction Electrocatalysis in Acid Media: Integrating Multiple Advantages into One Catalyst," *J. Am. Chem. Soc.*, **140**(47), 16159-16167 (2018).
- Li, J., Sharma, S., Liu, X., Pan, Y. T., Spendelov, J. S., Chi, M., Jia, Y., Zhang, P., Cullen, D. A., Xi, Z., Lin, H., Yin, Z., Shen, B., Muzzio, M., Yu, C., Kim, Y. S., Peterson, A. A., More, K. L., Zhu, H., and Sun, S., "Hard-Magnet L1₀-CoPt Nanoparticles Advance Fuel Cell Catalysis," *Joule*, **3**(1), 124-135 (2019).
- Yang, W., Zou, L., Huang, Q., Zou, Z., Hu, Y., and Yang, H., "Lattice Contracted Ordered Intermetallic Core-Shell PtCo@Pt Nanoparticles: Synthesis, Structure and Origin for Enhanced Oxygen Reduction Reaction," *J. Electrochem. Soc.*, **164**(6), H331-H337 (2017).
- Bu, L., Guo, S., Zhang, X., Shen, X., Su, D., Lu, G., Zhu, X., Yao,

- J., Guo, J., and Huang, X., "Surface Engineering of Hierarchical Platinum-Cobalt Nanowires for Efficient Electrocatalysis," *Nat. Commun.*, **7**, 11850 (2016).
9. Antolini, E., Salgado, J. R. C., and Gonzalez, E. R., "The Stability of Pt-M (M=First Row Transition Metal) Alloy Catalysts and its Effect on the Activity in Low Temperature Fuel Cells," *J. Power Sources*, **160**(2), 957-968 (2006).
 10. Gong, M., Deng, Z., Xiao, D., Han, L., Zhao, T., Lu, Y., Shen, T., Liu, X., Lin, R., Huang, T., Zhou, G., Xin, H., and Wang, D., "One-Nanometer-Thick Pt₃Ni Bimetallic Alloy Nanowires Advanced Oxygen Reduction Reaction: Integrating Multiple Advantages into One Catalyst," *ACS Catal.*, **9**(5), 4488-4494 (2019).
 11. Kim, J. and Kim, Y., "Effect of Co-catalyst CeO₂ on NO_x Reduction in PtNi/W-TiO₂ Catalysts for Low-temperature H₂-SCR," *Clean Technol.*, **29**(4), 313-320 (2023).
 12. Kattel, S. and Wang, G., "Beneficial Compressive Strain for Oxygen Reduction Reaction on Pt (111) Surface," *J. Chem. Phys.*, **141**(12), 124713 (2014).
 13. Hyman, M. P. and Will Medlin, J., "Effects of Electronic Structure Modifications on the Adsorption of Oxygen Reduction Reaction Intermediates on Model Pt (111)-Alloy Surfaces," *J. Phys. Chem. C*, **111**(45), 17052-17060 (2007).
 14. Zhao, X., Xi, C., Zhang, R., Song, L., Wang, C., Spendelow, J. S., Frenkel, A. I., Yang, J., Xin, H. L., and Sasaki, K., "High-Performance Nitrogen-Doped Intermetallic PtNi Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction," *ACS Catal.*, **10**(18), 10637-10645 (2020).
 15. Kuttiyiel, K. A., Sasaki, K., Choi, Y. M., Su, D., Liu, P., and Adzic, R. R., "Nitride Stabilized PtNi Core-Shell Nanocatalyst for High Oxygen Reduction Activity," *Nano Lett.*, **12**(12), 6266-6271 (2012).
 16. Song, L., Cai, Y., Liu, Y., Zhao, X., Kuttiyiel, K. A., Marinkovic, N., Frenkel, A. I., Kongkanand, A., Choi, Y. M., Adzic, R. R., and Sasaki, K., "One-Step Facile Synthesis of High-Activity Nitrogen-Doped PtNiN Oxygen Reduction Catalyst," *ACS Appl. Energy Mater.*, **5**(4), 5245-5255 (2022).
 17. Jin, H., Xu, Z., Hu, Z. Y., Yin, Z., Wang, Z., Deng, Z., Wei, P., Feng, S., Dong, S., Liu, J., Luo, S., Qiu, Z., Zhou, L., Mai, L., Su, B. L., Zhao, D., and Liu, Y., "Mesoporous Pt@Pt-skin Pt₃Ni Core-Shell Framework Nanowire Electrocatalyst for Efficient Oxygen Reduction," *Nat. Commun.*, **14**(1), 1518 (2023).
 18. Hu, S., Wang, Z., Chen, H., Wang, S., Li, X., Zhang, X., and Shen, P. K., "Ultrathin PtCo Nanorod Assemblies with Self-Optimized Surface for Oxygen Reduction Reaction," *J. Electroanal. Chem.*, **870**, 114194 (2020).
 19. Li, Z., Zeng, R., Wang, L., Jiang, L., Wang, S., and Liu, X., "A Simple Strategy to form Hollow Pt₃Co Alloy Nanosphere with Ultrathin Pt Shell with Significant Enhanced Oxygen Reduction Reaction Activity," *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**(46), 21394-21403 (2016).
 20. Lai, W. H., Zhang, B. W., Hu, Z., Qu, X. M., Jiang, Y. X., Wang, Y. X., Wang, J. Z., Liu, H. K., and Chou, S. L., "The Quasi-Pt-Alloy Catalyst: Hollow PtCo@single-atom Pt₁ on Nitrogen-Doped Carbon Toward Superior Oxygen Reduction," *Adv. Funct. Mater.*, **29**(13), 1807340 (2019).
 21. Jung, J. Y., Kim, D., Jang, I., Kim, N. D., Yoo, S. J., and Kim, P., "Synthesis of Hollow Structured PtNi/Pt Core/Shell and Pt-Only Nanoparticles via Galvanic Displacement and Selective Etching for Efficient Oxygen Reduction Reaction," *JIEC*, **111**, 300-307 (2022).
 22. Gruzeł, G., Arabasz, S., Pawlyta, M., and Parlinska-Wojtan, M., "Conversion of Bimetallic PtNi₃ Nanopolyhedra to Ternary PtNiSn Nanoframes by Galvanic Replacement Reaction," *Nanoscale*, **11**(12) 5355-5364 (2019).
 23. Kang, Y. S., Jung, J. Y., Choi, D., Sohn, Y., Lee, S. H., Lee, K. S., Kim, N. D., Kim, P., and Yoo, S. J., "Formation Mechanism and Gram-Scale Production of PtNi Hollow Nanoparticles for Oxygen Electrocatalysis through In Situ Galvanic Displacement Reaction," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**(14), 16286-16297 (2020).
 24. Gong, L., Liu, J., Li, Y., Wang, X., Luo, E., Jin, Z., Ge, J., Liu, C., and Xing, W., "An Ultralow-Loading Platinum Alloy Efficient ORR Electrocatalyst Based on the Surface-Contracted Hollow Structure," *J. Chem. Eng.*, **428**, 131569 (2022).
 25. Park, H. Y., Park, J. H., Kim, P., and Yoo, S. J., "Hollow PdCu₂@Pt Core@shell Nanoparticles with Ordered Intermetallic Cores as Efficient and Durable Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **225**(5), 84-90 (2018).
 26. Kwon, M. K., Jung, J. H., and Kim, J. B., "Improvement of Catalyst Supporting Characteristic on MWCNTs with Different Thermal Treatment for PEMFC," *J. Korean Electrochem. Soc.*, **14**(4), 245-252 (2011).
 27. Jeong, H. Y., Kim, D., Akpe, S. G., Paidi, V. K., Park, H. S., Lee, S. H., Lee, K. S., Ham, H. C., Kim, P., and Yoo, S. J., "Hydrogen-Mediated Thin Pt Layer Formation on Ni₃N Nanoparticles for the Oxygen Reduction Reaction," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**(21), 24624-24633 (2021).
 28. Nie, Y., Deng, J., Jin, W., Guo, W., Wu, G., Deng, M., Zhou, J., Yang, R., Zhang, S., and Wei, Z., "Engineering Multi-Hollow PtCo Nanoparticles for Oxygen Reduction Reaction via a NaCl-Sealed Annealing Strategy," *J. Alloys Compd.*, **884**, 161063 (2021).
 29. Byeon, J. H., Park, D. H., Lee, W. J., Kim, M. H., Lee, H. J., and Park, K. W., "Kirkendall Effect-Driven Formation of Hollow PtNi Alloy Nanostructures with Enhanced Oxygen Reduction Reaction Performance," *J. Power Sources*, **556**, 232483 (2023).
 30. Son, M. and Ryu, J., "Recent Research Trends of Supercapacitors for Energy Storage Systems," *Clean Technol.*, **27**(4), 277-890 (2021).