

알칼리형 연료전지의 수소극 Raney Ni 촉매에 관한 연구

조원일 · 조정운 · 김형진

한양대학교 공과대학 화학공학과
(1992년 1월 16일 접수, 1992년 5월 22일 채택)

The Study on Raney Ni Used as the Catalyst of Hydrogen Electrode in Alkaline Fuel Cell

Won-Ihl Cho, Jeong-Yoon Cho and Hyung-Jin Kim

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.
(Received 16 January 1992; accepted 22 May 1992)

요 약

평균 입자 크기와 겉보기 밀도가 작은 Ni 촉매가 우수한 촉매능을 보여주었으며, 이 Ni로 제조된 Raney Ni이 역시 뛰어난 촉매능을 나타내었다. Raney Ni의 제조온도로는 750°C가 적당하였다. CO 화학흡착과 벤젠의 수소화 반응에서는 Ni과 Raney Ni의 최적 PTFE 혼합량은 각각 10 wt%, 5 wt%였으나, 전극반응 실험에서 Raney Ni의 경우는 10 wt%이었다. Raney Ni의 촉매능은 수소 활성화처리에 의해 상당한 영향을 받았다.

Abstract—Ni with a small average particle size and apparent density showed a good catalytic activity, and Raney Ni prepared from these Ni powders also exhibited an excellent catalytic activity. It was found that the best preparation temperature of Raney Ni catalyst was about 750°C. For the chemisorption of CO and the hydrogenation of benzene, the optimal weight ratio of PTFE-binder to Ni and Raney Ni was 10 wt% and 5 wt%, respectively. For electrode reaction experiments, however, 10 wt% PTFE-bonded Raney Ni hydrogen electrode showed the best electrode performance. The catalytic activity of Raney Ni was considerably affected by the treatment of H₂ activation.

1. 서 론

알칼리형 연료전지(Alkaline Fuel Cell; 이하 AFC)는 연료의 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 원리에 의해서 작동되는, 고효율(high efficiency)의 발전시스템이다. 연료전지가 1839년 Grove에 의해서 발견된 이래, 1932년에 이르러 Bacon은 처음으로 획기적인 연료전지 발전을 이루어냈는데, 그는 산성 전해질 하에서 사용되고 있던 값비싼 백금촉매가 연료전지의 상업적 이용을 저해하는 요인임을 들어, 이를 극복하기

위해 전해질 용액을 알칼리(KOH)로 대체하고, 이 용액 속에서 안정하고, 활성이 우수한 값싼 니켈 촉매를 다공성 전극에 사용함으로써 AFC 연구가 본격적으로 진행되도록 하였다[1]. 이 연구를 바탕으로 Pratt & Whitney Division of UTC에 의해 개발된 PC3A AFC가 아폴로 우주선에 장착되어 전원과 식수를 제공하였다. 한편, 독일에서는 Justi가 Bacon이 개발한 것과는 다른 형태의 촉매와 전극을 사용한 AFC를 1959년에 개발하였는데, 그는 Raney Ni과 Ag를 촉매로 사용한 DSK(in English, Double Skeleton Catalyst) 전극을 제작하였

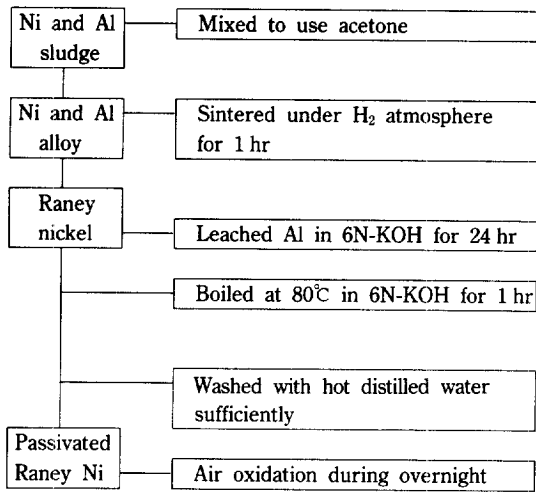


Fig. 1. Flow chart of the preparation of Raney Ni catalyst.

Table 1. Physical characteristics of INCO # 255 and 287 Ni powder

Characteristics	# 255	# 287
Structure	filamentary	filamentary
Average particle size (Fisher subsieve size)-microns	2.2-2.8	2.6-3.3
Apparent density-g/cc	0.5-0.65	0.75-0.95
Specific surface area-BET m ² /g	0.68	0.58

으며[2], 이 전극은 Varta, Siemens사 등에 의해 제작된 15 kW, 7 kW H₂/O₂ Battery에 사용되었다[3]. 이와 같이 AFC는 특수 군사용으로 사용될 목적으로 개발되어 현재 소규모 전원으로 사용되고 있다.

반응물질(H₂, O₂ 등)로서 기체를 사용하고 있는 AFC에서, 반응기체는 기체와 액체 전해질 계면에서 용해되어 전해질을 통하여 고체전극의 반응위치(reaction site)인 전극촉매로 확산 이동한다. 여기서 반응기체는 흡착(adsorption), 전하이동(charge transfer)에 이은 표면반응(surface reaction)의 3단계를 통하여 반응한 후, 반응생성물은 액체와 기체계면으로 다시 이동하게 된다. 이와 같은 전극반응에서 전해질은 쉽게 전극내부로 범람(flooding)을 일으켜 이 반응의 물질이동저항(mass transfer resistance)을 크게 상승시킨다. 따라서 이것을 방지하기 위해서 전극 제조시 소수성(hydrophobicity)을 갖고 있는 PTFE(polytetrafluoroethylene)를 적당량 사용하면, 전극에서 반응이 일어나기 위한 필수조건인, 기체·액체·고체의 삼상계면(three-phase boundary)이 적절하게 형성되어 전극성능이 현저히 향상될 수 있다. 이러한 이유로 연료전지 전극의 촉매층 제조시 PTFE의

첨가량은 매우 중요한 변수로 작용하고 있다고 볼 수 있다[4-6].

한편 AFC의 수소극 삼상계면에서의 반응 메커니즘을 Tafel mechanism[7][수소기체의 해리흡착(dissociative adsorption)]과 Volmer mechanism[8][수소원자의 산화반응(oxidative reaction)]에 의해 설명할 수 있는데, 이 두 메커니즘 중에서 수소극의 반응결정단계는 수소기체의 해리흡착이라는 연구결과가 Ross와 Stoneheart[9], 그리고 Vogel[10] 등에 의하여 보고된 바 있다.

따라서 본 연구에서는 PTFE를 사용하여 제작하는 수소극의 전극성능에 중요한 영향을 미치는 전극촉매의 촉매능(catalytic activity)과 이 촉매가 가장 적절하게 분산될 수 있는 PTFE양을 알아보기 위해서, 첫째, PTFE의 혼합비를 변화시키면서 제조한 Ni과 Raney Ni 혼합촉매(PTFE-bonded Ni & Raney Ni catalyst)에 CO의 화학흡착[11]을 행하였으며, 둘째, 벤젠(benzene)으로부터 싸이클로헥산(cyclohexane)으로의 수소화 반응을 모형 반응(model reaction)으로 설정하여 실험을 행하였는데, 이 반응의 설정 배경은, 일반적으로 수소화와 탈수소화 반응(hydrogenation & dehydrogenation)에 효과적인 촉매가 수소 해리흡착에 유용하다는 사실과, 벤젠의 수소화 반응의 속도결정단계는 Ni 촉매표면에 수소기체의 해리흡착이라는 Aben 등[12]의 연구 결과 보고에 의한 것이다.

2. 실험방법

2-1. 촉매의 제조

2-1-1. Raney Ni 촉매의 제조

Ni 촉매보다 표면적이 크고 반응성도 우수한 Raney Ni 촉매를[13, 14] 분말야금법(powder metallurgy)에 의해 제조하였는데[15], 제조방법은 Fig. 1과 같다. 먼저 Table 1과 같은 물리적 특성을 갖고 있는 Ni(INCO Co. #255, 287 Ni)과 Al(Shinyo pure chemicals Co. Ltd.)을 1:1의 무게비로[16] 막자사발에서 아세톤을 사용하여 잘 섞어 Ni와 Al의 slurry를 만든 후, 수소분위기 하에서 소결시켜 Ni과 Al의 합금(alloy)을 만들었다. 이 합금을 6 N KOH 용액에 넣어 Al을 용출(leaching)시켜 Raney Ni를 제조하였으며, 이 Raney Ni의 자연발화성을 없애기 위해서 공기 중에서 서서히 산화시켰다. 이후부터는 INCO #255 Ni 분말로부터 제조된 Raney Ni는 'Raney Ni-1'으로, INCO #287은 'Raney Ni-2'로, Aldrich Co.에서 제조한 것은 'Raney Ni-A'로 표시하기로 하겠다.

2-1-2. PTFE와 혼합된 Ni과 Raney Ni 촉매의 제조

60 wt% PTFE 현탁액과 Ni, Raney Ni 촉매를 원하는

무게비로 평량하여 이소프로필 알콜을 사용, 30분 정도 교반하여 gum 상태의 혼합물로 된 것을 CO 흡착 실험과 벤젠의 수소화 반응에 사용하였다.

2-2. 기기 분석

2-2-1. X-선 회절분석(XRD)

알루미늄이 용출되기 전인 Raney Alloy와 Al을 용출시켜 만든 Raney Ni의 합금상태 및 구조를 확인하기 위해서 XRD 분석을 행하였다. X-선원은 CuK α , X-선관의 전류는 15 mA, 전압은 30 kV이었다. 분석 결과의 주 피크(peak)를 line broadening하여 아래와 같은 식을 사용하여 이 피크의 반극대폭(half-maximum breadth)에 따른 평균 Raney Ni 미세 결정의 크기(crystallite size), $d(\text{\AA})$ 를 구하였다.

$$t = k\lambda / \beta \cos \theta$$

$$d = gt$$

k =형성인자(0.89)

λ =X선의 $k\alpha$ 파장(Cu, 1.542 \AA)

β =회절 peak의 반극대폭(radian)

θ =Bragg 각

g =구조적 인자(4/3)

t =결정의 두께

여기서 $\beta = (B^2 - b^2)^{1/2}$ 인데, B는 시료의 관측된 반극대폭 값, b는 Si 표준시료의 반극대폭 값이다. 구조적 인자 g 값은 촉매의 미세결정(crystallite)을 구(sphere)로 생각하여 택하였다[17].

2-2-2. 주사 전자현미경 분석(SEM)

제조된 Raney Ni 촉매의 표면상태 및 PTFE와 Ni 그리고 Raney Ni 촉매의 혼합상태를 알아보기 위해서 적절한 배율로 SEM 분석을 행하였다.

2-2-3. 적외선 흡수 분광분석(FT-IR)

Ni과 Raney Ni 촉매상에서 CO 화학흡착을 행한 후 이들 촉매상에 화학흡착 되어 있는 CO-stretching vibration band를 조사하기 위해서 2250-1900 cm^{-1} wave number 범위에서 자체 제작한 in-situ IR cell을 이용하여, FT-IR 분석을 행하였다[18].

2-3. 촉매능 및 최적 PTFE양 측정

2-3-1. CO의 화학흡착

CO는 적절한 조건(moderate condition)일 때 촉매상에서 해리되지 않는 높은 안정성을 갖고 있기 때문에 기초적인 화학흡착연구에 알맞은 기체라고 생각되어, 본 실험에서는 CO 화학흡착 실험을 상온에서 행하였다.

우선 Cahn 2000 Micro-Balance의 시료용 접시쪽에

Table 2. Gas chromatograph conditions

Item	Conditons
Column	3 mm×2 m stainless steel
Packing material	PEG 1500
Column Temperature	100°C
Injection Temperature	120°C
Carrier gas	Helium
Carrier gas pressure	2.0 kg/m ²
Filament current	110 mA

촉매를 일정량 걸고, 진공 조작상태에서 2시간 동안(300°C) 가열하였으며, Cahn 장치 내부의 진공이 1×10^{-3} Torr에 도달한 후 CO 흡착 실험을 시작하였다. 헬륨 및 CO의 유량은 mass flow controller(MFC)를 사용하여 조절하였고, CO 화학흡착시 시료용 접시쪽의 무게 증가가 없을 때를 CO의 흡착(adsorption)이 완결된 것으로 간주하였으며, 물리흡착된 CO는 Cahn 장치 내부를 실험전과 같은 진공상태로 만드는 과정 중에 모두 탈착된 것으로 간주하여[19], 최종의 CO 화학흡착량을 구하였다.

Raney Ni의 경우는 250°C에서 수소 활성화(H₂ activation) 처리를 한 다음, 미량의 산소를 헬륨에 동반시켜 안정화(passivation) 시킨 후, 시료용 접시쪽에 걸어 사용하였다.

2-3-2. 벤젠으로부터 사이클로헥산의 수소화 반응

본 실험은 연속적인 flow system을 이용하여 상압(1 atm)하에서 수행하였다. 촉매는 반응전에 수소 활성화 처리를 3시간 동안 시켜서 사용하였다. 벤젠은 항온조에서 기화시켜 H₂ 기체에 동반하여 공급하였으며, 공급량은 Wagner식[20]을 사용하여 계산하였는데, 공급한 H₂의 양은 화학양론적인 양보다 과잉으로 공급하였다. H₂의 유량은 needle valve로 조절한 후 보정된 rotameter를 사용하여 측정하였다.

반응관은 직경 12 mm, 길이 23 cm인 pyrex로 제작하였으며 촉매는 반응관의 중간부분에 위치한 glass filter 위에 500 mg을 충전하였다. 반응관은 소형 전기로 내에 설치하였고, 전기로의 온도는 온도조절기로 조절하였으며, 촉매층의 온도측정은 chromel-alumel 열전대를 이용하였다. 반응기 출구에는 gas sampler를 달아, 미반응의 반응물과 반응생성물을 포집하여 gas chromatography(Shimadzu G. C.-6A)를 이용하여 분석하였으며, 분석조건은 Table 2에 있는 바와 같다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 촉매의 결정구조

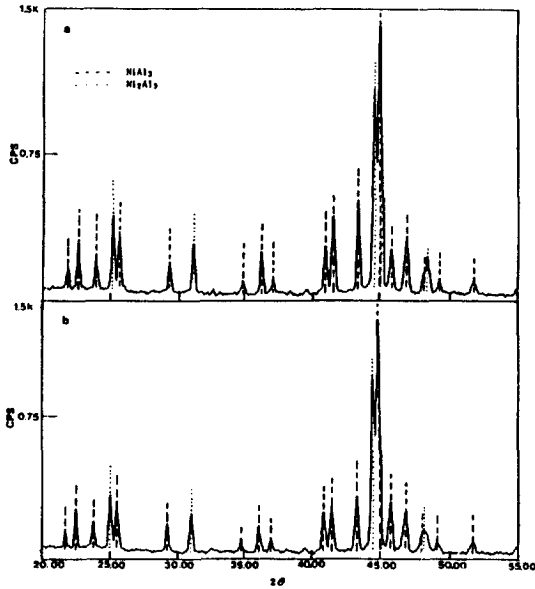


Fig. 2. X-ray diffraction spectra of Raney alloys.

(a) INCO #255 Ni and Al alloy, (b) INCO #287 Ni and Al alloy

3-1-1. Raney Alloy의 XRD 분석

Fig. 2는 소결온도 750°C에서 제조된 Raney alloy의 XRD spectra인데, Raney Ni을 만드는데 필요한 Ni_3Al peak가 2θ 값 25.02, 31.02, 44.34, 44.78, 48.34에 나타나 있고, NiAl_3 는 나머지 peak에 해당된다[21, 22]. 본 실험에서는 소결온도 550°C, 650°C, 750°C, 850°C, 1000°C에서 Raney Ni을 제조하였고, 벤젠의 수소화 반응으로 촉매능을 비교해 보았는데, 550°C에서 제조된 sample은 전혀 Raney alloy가 형성되지 않았으며, 650°C에서 제조된 sample은 750°C, 850°C에서 제조한 것보다 합금이 이루어진 상태와 촉매능이 좋지 않았다. 750°C에서 제조된 sample은 850°C에 비해서 촉매능이 우수하였으며, 1000°C에서 제조된 Raney alloy는 XRD분석 결과 NiAl_3 peak가 현저히 줄어들어 있고, KOH와 반응시켰을 때, Al 용출반응 정도가 다른 온도에서 제조된 것에 비해 활발치 못하였으며, 촉매능 또한 우수하지 못하였다(Fig. 16). 따라서 Raney Ni의 제조온도를 750°C로 고정하여 이후의 실험을 행하였다[14, 23].

3-1-2. Raney Ni의 XRD 분석

Fig. 3은 Aldrich Co. 제품의 Raney Ni과, 소결온도 750°C에서 제조된 Raney alloy로부터 Al을 용출시켜 만든 Raney Ni의 XRD peak로 모두 2θ 값 44.28, 51.28에서 비교적 broad한 Raney Ni의 특성 peak를 보여주고 있으므로, 제조된 촉매는 모두 Raney Ni의 구조를 가

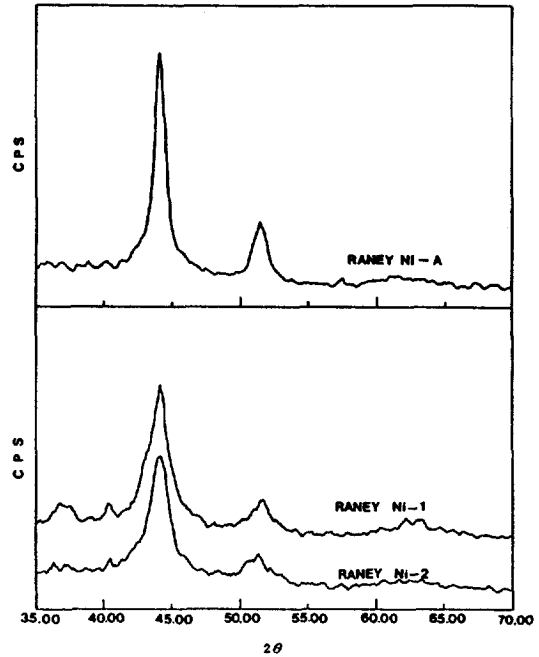


Fig. 3. X-ray diffraction spectra of Raney Ni.

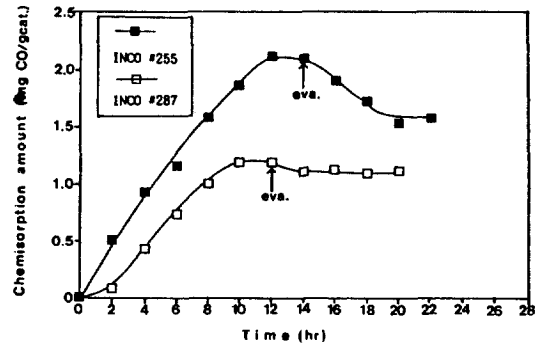


Fig. 4. Co chemisorption amount of INCO #255 and 287 Ni catalyst mixed with 10 wt% PTFE.

지고 있다고 생각된다[22].

3-2. CO의 화학흡착량 측정

3-2-1. Ni 촉매의 CO 화학흡착

Bead & chain 구조를 가지고 있는 INCO #255와 287 Ni에 PTFE를 10 wt%로 혼합시켜 만든 촉매에 CO 화학흡착 실험을 행한 결과를 Fig. 4에 나타내었는데, 헬륨에 CO를 소량 동반시켜 실험을 시작한 지 10-14 시간 정도 지나, CO의 흡착량이 최대값에 도달하여 더 이상 흡착량의 증가를 보이지 않으면, gas의 공급을 중단하고 이 때부터 처음의 진공상태까지 evacuation

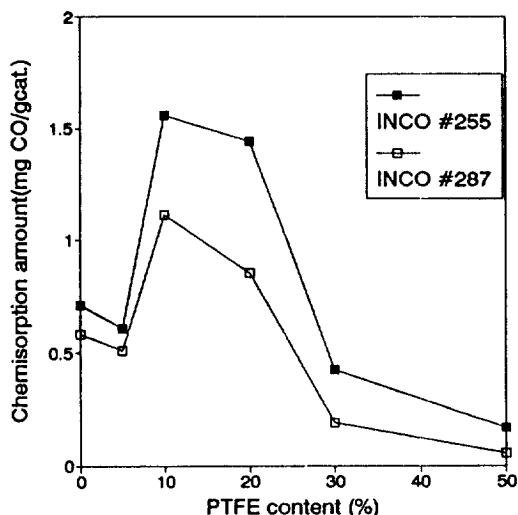


Fig. 5. Comparison of CO chemisorption amount on INCO #255 and #287 Ni catalyst.

하여 물리흡착된 CO를 탈착시킴으로써 CO의 화학흡착량을 구하였다. 이와 같은 방법으로 0, 5, 20, 30, 50 wt%로 PTFE양을 변화시켜 만든 INCO #255, 287 Ni

촉매에 CO 화학흡착 실험을 행하였다.

Fig. 5는 INCO #255와 287 Ni 촉매의 PTFE의 함량 변화에 따른 CO 화학흡착 결과를 비교한 것으로, PTFE가 혼합되어 있지 않을 때나, 혼합되어 있을 때나 모두 255가 287보다 우수한 CO 화학흡착능을 보여주었는데, 이러한 현상은 Table 1에 나타난 것처럼 평균 입자크기와 겉보기 밀도가 작은 255가 287보다 화학흡착에 유리하기 때문이고, 특히 PTFE와 혼합되어 있을 때가 혼합되어 있지 않았을 때보다 CO의 화학흡착능의 차이가 커지는 것은 255의 겉보기 밀도(apparent density)가 287에 비해서 작아, 255가 PTFE에 분산이 더 잘 될 수 있는 조건을 갖고 있기 때문에 나타나는 결과라고 생각한다.

본 실험에서 최대의 CO 화학흡착량을 보일 때는 255, 287 모두 PTFE가 전체 무게의 10 wt%로 섞여있을 때였으며 20 wt% 이상 증가할 때부터는 화학흡착량의 급격한 감소를 보여 주었다. 이런 결과는 Fig. 6의 SEM 사진 및 EDS 분석 결과에서도 관찰되듯이, PTFE가 10 wt% 이상으로 섞여있을 경우 과잉의 PTFE가 Ni 입자를 둘러싸기 시작하여 화학흡착 site를 감소시킴으로 인해, 10 wt% 이하의 경우는 PTFE의 양이 너무 적어서

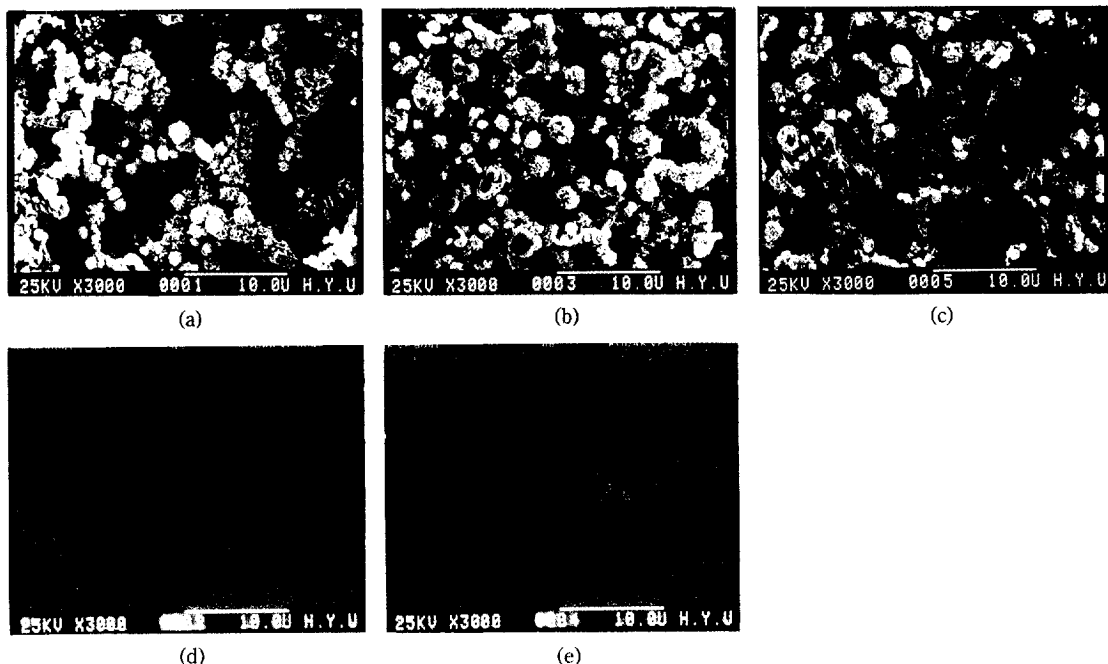


Fig. 6. SEM photography and EDS analysis of the PTFE-bonded INCO #255 catalyst.

(a) 5 wt% PTFE-bonded INCO #255 Ni, (b) 10 wt% PTFE-bonded INCO #255 Ni, (c) 20 wt% PTFE-bonded INCO #255 Ni. (d) X-ray image of INCO #255 Ni shown in (a), (e) X-ray image of INCO #255 in shown in (b)

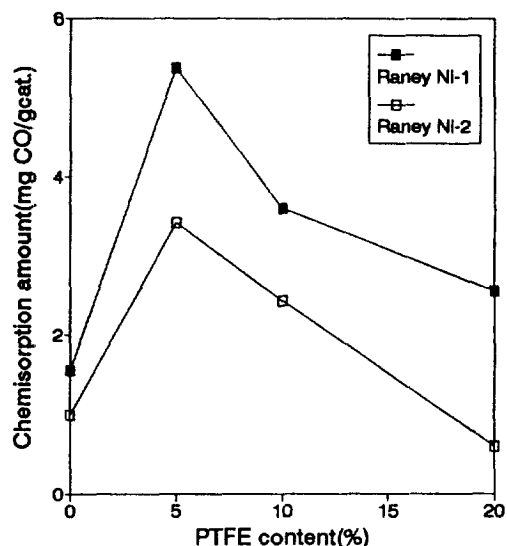


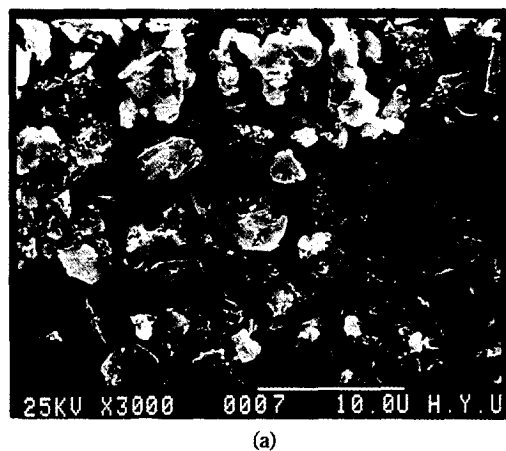
Fig. 7. CO chemisorption amount of Raney Ni catalysts by changing in PTFE contents.

Ni 촉매를 적절하게 분산시키기 보다는 오히려 부분적으로 뭉쳐지게 함으로 인해, Ni 촉매의 화학흡착량이 감소하는 결과를 나타낸 것으로 보여진다.

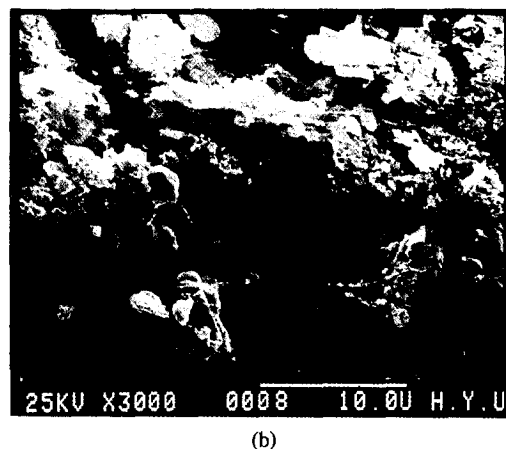
3-2-2. Raney Ni 촉매의 CO 화학흡착

Fig. 7은 Raney Ni에 PTFE가 0, 5, 10, 20 wt%로 섞여있을 때의 CO 화학흡착 실험결과인데 두 촉매 중에서 Raney Ni-1이 가장 좋은 화학흡착능을 보임으로써, 이 촉매가 우수한 촉매능을 갖고 있다고 생각된다. Raney Ni-1과 2 모두 5 wt%로 PTFE가 섞여있을 때 최대의 화학흡착량을 나타냈으므로, 이 때가 Raney Ni이 가장 적절하게 분산되어 있는 것으로 사려된다. 여기서 INCO type Ni과 Raney Ni의 최적 PTFE양의 차이는 두 촉매의 구조, 겉보기 밀도 그리고 입자크기의 차이에 기인된 것이라고 생각되어지는데, 5 wt%에서 10 wt%로 PTFE양이 증가되면서, 증가된 PTFE 양에 의해 Raney Ni 촉매가 뭉쳐지고, 동시에 촉매 표면에 발달되어 있는 pore의 입구를 막아 CO의 흡착 site를 감소시켰기 때문인 것으로 추측되며[6], 이것은 Fig. 8의 SEM 사진 결과로부터도 뒷받침된다.

Ni 촉매와 Raney Ni 촉매의 CO 화학흡착량을 비교하면, PTFE가 혼합되어 있지 않을 때나 혼합되어 있을 때나 모두 Raney Ni이 Ni보다 훨씬 높은 화학흡착량을 보여주고 있는데, 이러한 결과는 Fig. 9의 SEM 사진에서도 관찰되듯이 Raney Ni촉매의 넓은 표면적과 CO 흡착전에 실시하는 evacuation 시 Raney Ni 촉매상에서 NiH 형태로 존재하는 수소가 떨어져 나간 자리에 CO 흡착이 효과적으로 일어날 수 있었기 때문인 것으로



(a)



(b)

Fig. 8. SEM photography of the PTFE-bonded Raney Ni catalyst.

(a) 5 wt% PTFE-bonded Raney Ni-1, (b) 10 wt% PTFE-bonded Raney Ni-1

사려된다[24].

3-2-3. Raney Ni의 CO 흡착시 수소 활성화처리(H_2 Activation Treatment)의 영향

Table 3은 10 wt%로 PTFE를 혼합한 Raney Ni에 CO를 화학흡착시키기 전에 먼저 250°C에서 수소로 활성화시킨 후 상온까지 냉각하여 미량의 산소로 약 10분 정도 안정화시킨 것과 이 단계를 거치지 않은 촉매로 CO 화학흡착시킨 결과를 비교한 것으로, 활성화와 안정화 처리가 된 촉매가 그렇지 않은 것보다 월등히 높은 화학흡착량을 보이는 것으로 보아, Raney Ni의 촉매능이 수소전처리 단계에 의해 상당한 영향을 받는다는 松田好晴 등[25, 26]의 보고와 일치된 결과를 얻을 수 있었다.

3-2-4. CO 화학흡착 특성 Band

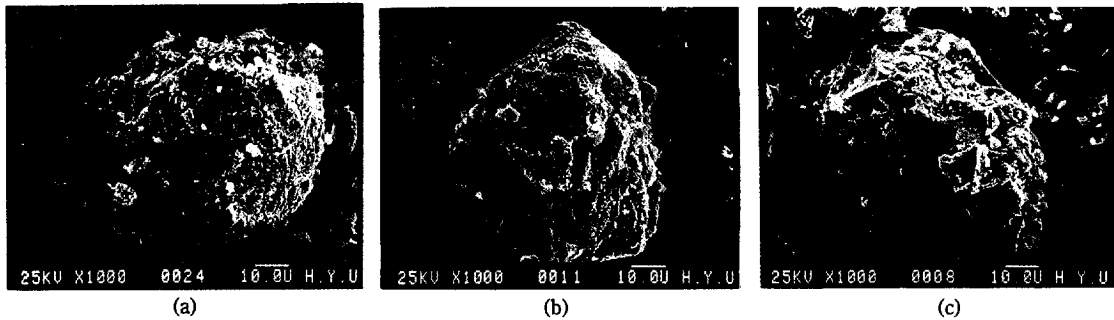


Fig. 9. SEM photography of Raney Ni catalyst.

(a) Raney Ni-1 sintered at 750°C, (b) Raney Ni-2 sintered at 750°C, (c) Raney Ni-A

Table 3. Comparison of Hydrogen activated catalyst with non-hydrogen activated catalyst

(mg CO/g cat.)		
Treatment Catalyst	Hydrogen activation	Non-Hydrogen activation
Raney Ni-1	3.59	2.28
Raney Ni-2	2.43	1.77

Fig. 10은 10 wt% PTFE가 섞여있는 INCO #287 Ni 촉매에 CO 화학흡착 실험을 행한 촉매의 FT-IR spectra이다. INCO type Ni 촉매의 경우 bridged, linear, subcarbonyl의 CO-stretching vibration band가 나타났고, Raney Ni의 경우는 bridged, linear, subcarbonyl, Ni^{2+} 특성 band가 나타나 있음을 확인하였다[27, 28].

3-3. 벤젠의 수소화 반응

3-3-1. 용어의 정의

본 실험결과와 해석에 사용한 용어는 각각 다음과 같이 정의하였다.

- 접촉시간(Contact time)

$$\frac{W}{F} = \frac{\text{촉매의 g 수}}{\text{단위시간당 공급된 Benzene의 총 mole수 [gcat.-hr/mol]}}$$

- 전환율(Conversion)

$$\text{Conversion} = \frac{\text{반응한 Benzene의 mole 수}}{\text{공급한 Benzene의 mole 수}} \times 100 \quad [\text{mole\%}]$$

본 반응은 접촉시간을 57.7 gcat.-hr/gmol로 고정하여 실험하였다.

3-3-2. Ni 촉매의 수소화 반응

Fig. 11은 PTFE와 혼합되어 있지 않은 INCO #255와

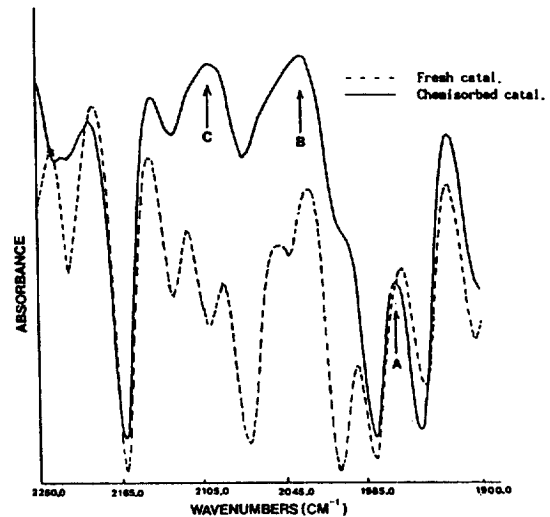


Fig. 10. FT-IR spectra of 10 wt% PTFE-bonded INCO #287 Ni catalyst.

A : bridge band, B : linear band, C : subcarbonyl band

287 Ni 촉매상에서 벤젠의 수소화 반응을 80-300°C의 반응온도 범위에서 행한 결과인데, 300°C를 제외하고는 255가 287 Ni 촉매보다 나은 촉매능을 보여주었다.

두 촉매 모두 250°C에서 최대의 전환율을 보였고, 이 온도 이상부터는 급격하게 전환율이 감소하고 있는데 이것은 촉매 표면에 흡착되는 수소의 양이 이 온도 부근에서 현저히 줄어들어 반응에 참여하는 수소 양이 감소하기 때문인 것으로 사려된다[29].

Fig. 12은 INCO #255와 287 Ni 촉매에 여러 무게 비로 PTFE를 혼합하여 반응온도를 200°C로 고정하고 [16] 실험한 결과이다. 255가 287 Ni 촉매보다 우수한 전환율을 나타내었으며, 두 촉매 모두 PTFE가 10 wt %일 때 가장 높은 전환율을 보였고, 50 wt%일 때는

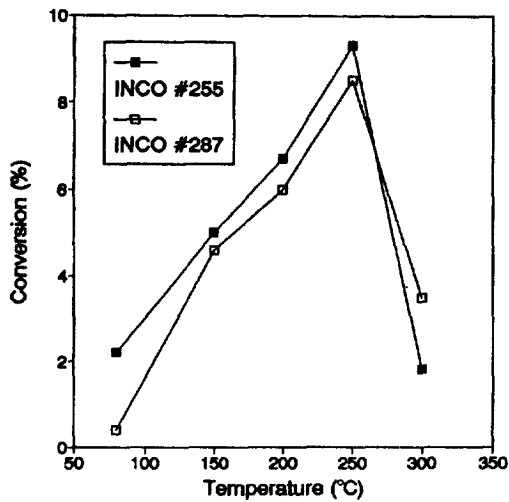


Fig. 11. Effect of reaction temperature on hydrogenation of benzene to cyclohexane over INCO #255 and 287 Ni catalyst.

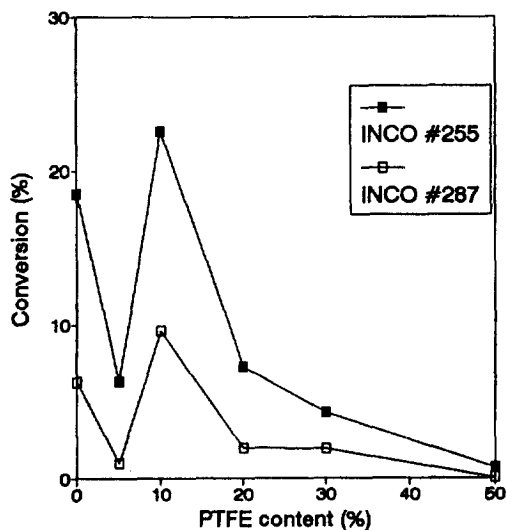


Fig. 12. Comparison of conversion by changing in PTFE contents on INCO #255 and 287 Ni catalysts at reaction temperature 200°C.

아주 미미한 전화율을 보였는데, 이는 촉매입자가 PTFE에 의해 거의 완전히 둘러 쌓여 나타난 결과라고 생각된다. 이와 같은 실험결과는 CO 화학흡착 실험결과와 일치됨을 보여주었다.

3-3-3. Raney Ni 촉매의 수소화 반응

Raney Ni 촉매에 PTFE를 10 wt% 혼합시켜 만든 촉매상에서 반응온도를 80-300°C로 변화시키면서 반응시킨 결과가 Fig. 13이다. 두 촉매 모두 150°C에서 100

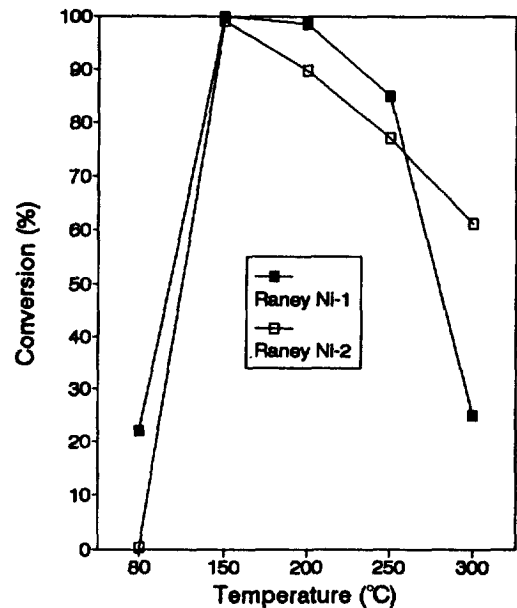


Fig. 13. Effect of reaction temperature on hydrogenation of benzene to cyclohexane over Raney Ni catalysts mixed with 10 wt% PTFE.

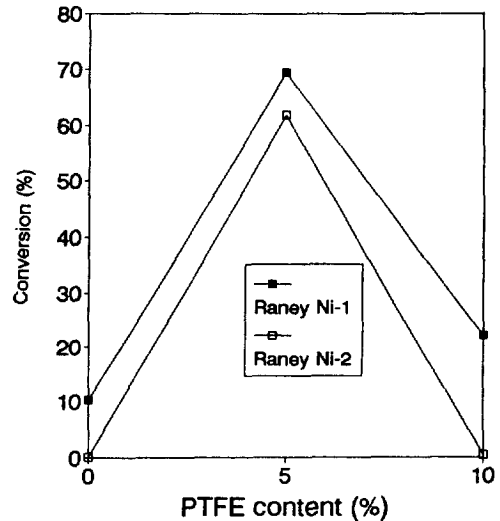


Fig. 14. Comparison of conversion by changing in PTFE contents over Raney Ni catalysts at reaction temperature 80°C.

%의 전화율을 보여주었으나, 80°C에서는 미미하였다. 그리고 250°C 이후부터는 Ni과 마찬가지로 두 촉매 모두 급격히 전화율이 감소하는 결과를 보였다. Fig. 14는 반응온도를 80°C로 고정하고 PTFE양을 0, 5, 10 wt%로 변화시키면서 실험한 결과인데, PTFE가 5 wt%로 섞여

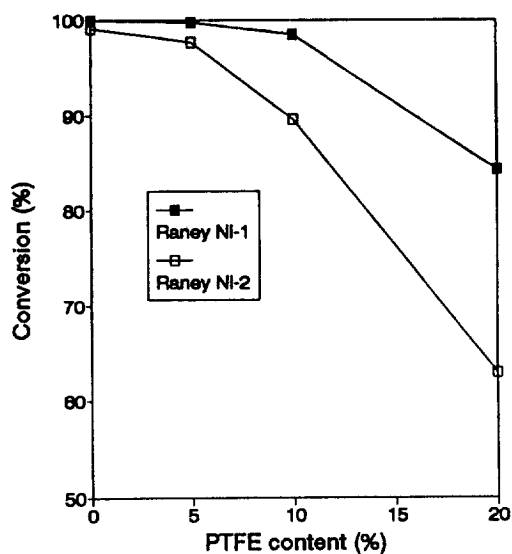


Fig. 15. Comparison of conversion by changing in PTFE contents over Raney Ni catalysts at reaction temperature 200°C.

있을 때 가장 높은 전환율을 보였으며, 이보다 PTFE 혼합량이 증가되면 급격한 전환율의 감소가 나타났다. 따라서 이 실험결과와 CO 화학흡착 실험을 미루어 볼 때, 저온형 연료전지(운전온도 100°C 미만)인 AFC의 수소극 촉매로 Raney Ni-1을 사용하는 것이 타당할 것으로 생각된다.

Fig. 15는 반응온도 200°C에서[16] 반응실험한 결과인데, PTFE가 섞여있지 않을 때 두 촉매 모두 거의 100% 전환율을 보였고, 촉매능의 차이도 근소하였으나, PTFE가 증가되면서 전환율의 차이가 나타났다. 본 실험에서도 PTFE와 혼합되어 있는 경우, 두 촉매 모두 PTFE가 5 wt% 섞여 있을 때 가장 우수한 전환율을 보였고, 이 이상으로 혼합되었을 때부터 벤젠의 전환율 감소폭이 증가하고 있음을 알 수 있었다. 여기서 PTFE가 섞여 있지 않았을 경우 CO 화학흡착 실험결과와 비교할 때 촉매능에 있어서의 상이함이 나타나게 되는데, 이는 CO 화학흡착과 벤젠의 수소화 반응을 행한 온도차이로 나타난 결과라고 생각된다(Table 4).

한편 Ni과 750°C에서 제조한 Raney Ni 촉매의 입자 크기(particle size)가 전환율에 미치는 영향을 반응온도 80, 200°C에서 벤젠의 수소화 반응으로 고찰한 결과를 Table 4에 나타내었다. 200°C에서 INCO type 255를 제외하고는 INCO type Ni 촉매는 입자크기의 영향이 미미한 편이나, Raney Ni의 경우는 80°C에서 입자크기가 전환율에 상당한 영향을 끼침을 알 수 있었다. 그러나

Table 4. Effect of particle size of Ni and Raney Ni catalyst on hydrogenation of benzene to cyclohexane (conversion: %)

Catalyst	Type of particle	80°C	200°C
INCO # 255	powder	0.03	18.35
	coarse granule	2.2	6.7
INCO # 287	powder	0.01	6.34
	coarse granule	0.4	6.0
Raney Ni-1	powder	10.37	99.9
	coarse granule	42.98	99.9
Raney Ni-2	powder	0.03	99.7
	coarse granule	33.09	99.7

Table 5. Average crystallite size of Raney Ni by X-ray diffraction analysis

Temperature	Catalyst	Particle size(Å)
650°C	Raney Ni-1	71
	Raney Ni-2	75
750°C	Raney Ni-1	79
	Raney Ni-2	84
850°C	Raney Ni-1	91
	Raney Ni-2	97
1000°C	Raney Ni-1	96
	Raney Ni-2	117

반응온도 200°C에서는 이러한 영향이 거의 없음을 확인함으로써, 알칼리형 연료전지에 사용되는 Raney Ni 촉매의 입자크기가 수소극 성능에 영향을 미칠 수 있음을 알 수 있었다[30].

여기서 Ni과 Raney Ni의 전환율을 PTFE의 함량변화에 따라 비교하면, PTFE가 섞여있지 않았을 때나 PTFE가 5, 10, 20 wt%로 증가할 때나 모두 Raney Ni이 Ni 촉매보다 우수한 벤젠의 전환율을 나타내었는데, 서론에서도 언급하였듯이 벤젠의 수소화 반응 전환율이 촉매의 수소 해리흡착능력과 비례하는 것으로 생각하면, AFC 수소극 촉매로 Raney Ni이 Ni보다 뛰어난 촉매능을 보여줄 수 있을 것으로 사려된다.

일반적으로 다공성 구조를 가지고 있는 금속촉매(spongy metal catalyst)는 제조 온도에 의해서 그 구조가 영향을 받는다는 사실은[31], X-선 회절분석 결과를 line broadening하여 계산한 촉매의 평균 미세 결정 입자크기를 나타낸 Table 5로부터 알 수 있는데, 이 결과는 Fouilloux 등[25]과 Tracey[32] 실험결과와 유사함을 보이고 있다. 또 벤젠의 수소화 반응으로 Raney Ni 제조온도의 영향을 살펴보기 위해서, 반응온도를 200°C로 고정하여 실험한 결과가 Fig. 16이다. 소결온도에 따라 촉매능의 상당한 차이를 보이고 있는데, 이는 촉

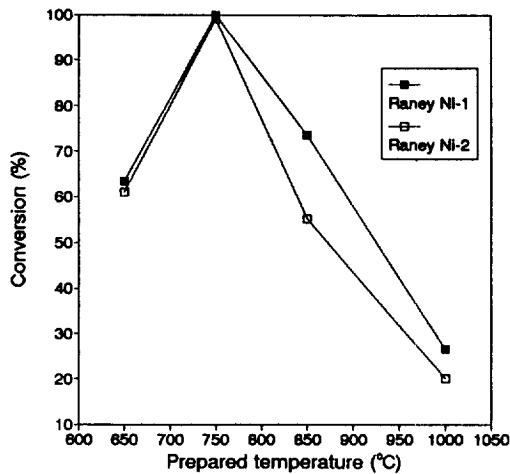


Fig. 16. Change of conversion according to prepared temperature of Raney Ni at reaction temperature 200 °C.

매제조 온도에 따른 다공성 정도의 영향에 의한 것으로 생각되며[15], 반응온도 750°C에서 Raney Ni-1과 2 모두가 가장 높은 전환율을 보임으로써, 이 온도가 Raney Ni의 제조온도로 가장 적절함을 알았다.

3-3-4. 전극 성능 실험

제작한 다공성 전극의 전기화학 성능을 측정하기 위한 실험장치로 Potentiostat/Galvanostat(EG & G PARC, Model 273)와 IBM AT computer를 연결하여 사용하였고, 전극 성능 측정에 필요한 half cell은 직접 제작하여 사용하였다. 이 cell에 사용한 기준 전극으로는 NHE를, 상대전극으로는 백금망을 사용하였으며, 작업 전극의 전극면이 전해질과 접촉하는 면적은 1 cm²가 되도록 하였다. 또한 전해질 용액과의 혼합을 방지하고 액간 접촉 전위 제거 및 IR 강하를 낮추기 위해서 기준전극의 luggin 모세관을 작업전극에 되도록 밀착시켰으며, IR 강하의 보정은 Potentiostat/Galvanostat에서 자동 보정하여, Ni과 Raney Ni의 PTFE 함량 변화에 따른 다공성 전극의 전류 밀도의 변화를 측정하여 Fig. 17에 비교하였다. 두 촉매 모두 PTFE가 10 wt%로 혼합되어 있을 때 가장 높은 전류 밀도를 보임으로써, 이때가 전극 반응이 가장 효율적으로 일어날 수 있도록 삼상계면이 형성된 것으로 생각된다. 본 실험결과 INCO #255가 287보다, Raney Ni-1이 2보다 우수한 전극 촉매로서 작용한다는 것을 알 수 있었으며, 이것은 CO 흡착 및 벤젠의 수소화 반응 결과와 거의 일치하였다.

그러나, 여기서 Raney Ni의 경우는 예견된 상이함이 나타났는데, 이는 이상계(기-고계)에서는 앞선 실험결과로부터 Raney Ni 촉매가 무게비 5 wt%로 혼합된 PTFE에

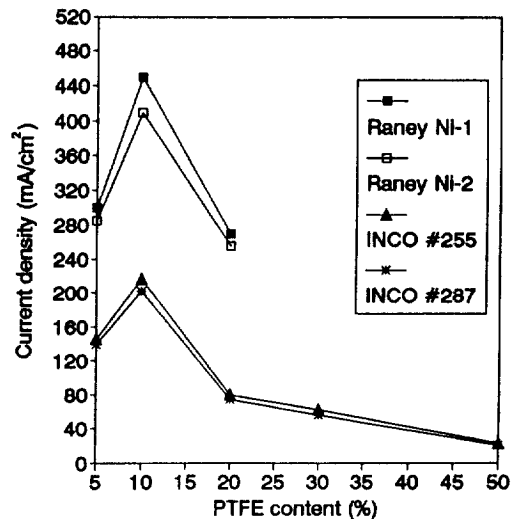


Fig. 17. Effect of PTFE content on the current density.

의해 적절하게 분산되어져 촉매 표면에 미세하게 발달되어 있는 pore가 반응 site로 작용할 수 있으나, 삼상계면에서는 전해질 범람과 부적절한 수소가스 공급가능성을 배제하기에는 이 PTFE양이 부족하여 이들 pore가 적절하게 반응 site로 작용하지 못하기 때문이 아닌가 추측된다. 반면 Fig. 6의 SEM 사진에서도 보았듯이, INCO type Ni의 경우는 무게비 10 wt%로 혼합된 PTFE에 의해 적절히 분산되어져 있고, 이 정도의 PTFE양에 의해서는 위에서 지정한 것과 같은 전극반응에서의 문제가 발생할 가능성이 적을 것으로 생각할 수 있어, 이것은 곧이어 최고의 전류 밀도로 나타났다고 사려된다.

4. 결 론

(1) 평균 입자 크기와 겉보기 밀도가 작은 Ni 촉매가 우수한 촉매능을 보여 주었으며, 최적의 PTFE 혼합량은 10 wt%였다.

(2) 분말야금법에 의한 Raney Ni 촉매 제조시 소결 온도 750°C가 이 촉매의 제조 온도로 적당함을 알았고, 촉매능은 수소 활성화처리에 의해서 영향받았다.

(3) Raney Ni의 최적 PTFE 혼합량은 CO 화학흡착과 벤젠의 수소화반응시에는 5 wt%이고, 전극반응 실험시에는 10 wt%였다.

(4) AFC 수소극 촉매로 Raney Ni-1이 적당하였다.

감 사

본 연구는 1990년 국방과학연구소에서 시행한 장기

기초연구 사업의 일환으로 이루어진 바 이에 감사드립니다.

사용기호

Raney Ni-1 : Raney Ni prepared from INCO Co. #255
Ni powder
Raney Ni-2 : Raney Ni prepared from INCO Co. #287
Ni powder
Raney Ni-A : Raney Ni prepared from Aldrich Co.
H : atom of hydrogen
H₂ : molecule of hydrogen
CO : carbon monoxide
 λ : wave length of the X-ray beam
 θ : Bragg angle
B : observed half-line width
b : line correction due to instrumental factor
k : Scherrer constant
t : thickness of the crystal
g : geometric factor
d : crystallite size [\AA]
W : weight of catalyst [gcat.]
F : flow rate [mole/hr]

참고문헌

- Appleby, A. J. and Foulkes, F. R.: "Fuel Cell Handbook", p. 10, Van Nostrand Reinhold, New York, NY(1989).
- Justi, E. and Kalberlah, A.: "Fuel Cell System-II", p. 1-12, American Chemical Society, Washington D. C.(1969).
- Strasser, K.: *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2172(1980).
- Watanabe, M., Tomikawa, M. and Motoo, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **182**, 193(1985).
- Watanabe, M., Tomikawa, M. and Motoo, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 81(1985).
- Kenjo, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2553(1981).
- Vetter, K. J.: "Electrochemical Kinetics", p. 522, Academic Press(1967).
- Erdey-Gruz, T. and Volmer, M.: *Z. Phys. Chem.*, **150** A, 203(1930).
- Ross, P. N. and Stonehart, P.: *J. Res. Inst. Catal. (Hokkaido)*, **22**, 22(1974).
- Vogel, W., Lundquist, J., Ross, P. N. and Stonehart, P.: *Electrochim. Acta*, **20**, 79(1975).
- Lohrengel, G. and Baerns, M.: *Appl. Catal.*, **1**, 3 (1981).
- Aben, P. C., Platteeuw, J. C. and Stouthamer, B.: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **89**, 449(1970).
- Mund, K., Richter, G. and Von Sturm, F.: *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1(1977).
- Tomida, T. and Nakabayashi, I.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**(11), 3296(1989).
- Dousek, E. P. and Jansta, J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **36**, 2115(1971).
- LE Page, J.-F., Cosyns, J., Courty, P., Freund, E., Franck, J.-P., Jacquin, Y., Juguin, B., Marcilly, C., Martino, G., Miquel, J., Montarnal, R., Sugier, A. and Van Landeghem, H.: "Applied Heterogeneous Catalysis", p. 300-301, Editions Technip, Paris(1978).
- Lemaitre, J. L., Menon, P. G. and Delannay, F.: "Characterization of Heterogeneous Catalysts" (Delannay, F., Eds.), p. 324, Marcel Dekker, New York, NY(1984).
- O'Neill, L. E. and Yates, D. J.: *J. Phys. Chem.*, **65**, 901(1961).
- Bartholomew, C. H. and Pannell, R. B.: *J. Catal.*, **65**, 390(1980).
- Reid, R. L., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases and Liquids", 4th Ed., p. 212, McGraw-Hill, New York, NY(1986).
- Taylor, A. and Floyd, R. W.: *J. Inst. Metals*, **81**, 25 (1952).
- Jenseit, W., Khalil, A. and Wendt, H.: "Proc.-Electrochem. Soc. 1989, 89-14" (Proc. Symp. Fuel Cells, 1989), p. 234-51, The Electrochemical Society, Inc.
- Winsel, A.: *Chemie-Ingenieur-Technik*, **43**, 191(1971).
- Fouilloux, P., Martin, G. A., Renouprez, A. J., Moraweck, B., Imelik, B. and Prettre, M.: *J. Catal.*, **25**, 212(1972).
- 松田好晴, 濠田敏之, 森田昌行: 電氣化學, **51**, 921 (1983).
- 松田好晴, 濠田敏之, 森田昌行: 電氣化學, **52**, 825 (1984).
- Primet, M., Dalmon, J. A. and Martin, G. A.: *J. Catal.*, **46**, 25(1977).
- Rochester, C. H. and Terrell, R. J.: *J. Chem. Soc. Trans. Faraday*, **173**, 609(1977).
- Badilla-Ohlbaum, R., Neuburg, H. J., Graydon, W. F. and Phillips, M. J.: *J. Catal.*, **47**, 273(1977).
- Fouilloux, P.: *Applied Catalysis*, **8**, 1(1983).
- Freel, J., Pieters, W. J. M. and Anderson, R. B.: *J. Catal.*, **14**, 247(1969).
- Tracey, V. A.: *Powder Metallurgy*, **2**, 45(1979).