

알칼리형 연료전지에서 은촉매를 사용한 산소전극 성능에 관한 연구

조정윤 · 김지혁 · 김영우* · 김형진 · 이주성*

한양대학교 화학공학과, *공업화학과
(1993년 7월 12일 접수, 1993년 9월 21일 채택)

An Investigation on Performance of Oxygen Electrode with Silver Catalyst for Alkaline Fuel Cell

Jeong-Yoon Cho, Ji-Hyuk Kim, Yeong-Woo Kim*, Hyung-Jin Kim and Ju-Seong Lee*

Dept. of Chem. Eng., *Dept. of Industrial Chem., Hanyang Univ.
(Received 12 July 1993; accepted 21 September 1993)

요 약

은염의 환원으로 제조한 촉매와 PTFE 분말을 사용하여 이중구조를 갖는 다공성 산소전극을 제작하였다. 촉매층의 최적 PTFE 분말 첨가량은 15 wt%였다. Ag-Bi-Ni-Ti 촉매 제조시 Bi, Ni, Ti dopant의 첨가량은 각각 2 wt%가 가장 적절하였으며, 이 촉매로 제조한 전극은 상당히 안정한 전극성능을 보였다. 촉매층의 기공도를 향상시키기 위해서 ammonium bicarbonate(ABC)를 첨가하였다. ABC의 첨가로 전극성능이 향상되었는데, 최적첨가량은 2 wt%였다.

Abstract—Double-layered porous oxygen electrode was manufactured with silver catalyst made by reduction of the silver salt and PTFE powder. The optimum PTFE powder content in catalyst layer was 15 wt%. Ag-Bi-Ni-Ti catalyst containing dopants of 2 wt% Bi, Ni, Ti showed the best catalytic activity, and this electrode exhibited stable electrode performance. In order to increase the porosity of catalyst layer, ammonium bicarbonate(ABC) was added. The electrode performance was improved by addition of ABC, and the optimum amount of ABC to catalyst layer was 2 wt%.

1. 서 론

지구환경 보전과 화석연료 고갈문제를 동시에 해결할 수 있는 대체에너지원으로 수소가 가장 유력할 것으로 생각되고 있는데[1-3], 화학에너지의 형태로 저장되어 있는 수소의 에너지를 전기에너지로 전환할 수 있는 저공해, 고효율 에너지 전환장치로 연료전지가 특히 많은 연구자들에게 각광받고 있다[4]. 현재까지 개발된 연료전지는 사용하는 전해질 또는 운전온도에 의해서 구분되어 질 수 있으며, 이 중 전해액으로 KOH를 사용하는

알칼리형 연료전지(Alkaline Fuel Cell, 이하 AFC)는 저온형 연료전지라고 부른다. AFC는 1960년대 NASA의 Apollo계획 추진기간 동안 우주선에 적합한 전원장치로 명성을 얻었고(20 Kw급이 제작되어 탑재됨), 현재에도 우주선의 전원으로 사용되고 있다. AFC가 순수한 수소와 산소를 사용해야 하는 약점에도 불구하고, 소형화(compactness), 비귀금속 촉매를 사용함으로써 인한 낮은 제작단가, 전지구성품의 단순함(simplicity), 그리고 경제성있는 전지수명(reasonable life)을 갖고 있기 때문에, 이동용 발전기(특히, -40°C 에서 $+40^{\circ}\text{C}$ 의 주변 환경

Table 1. Compositions of Ag and doped Ag catalysts

Catalyst names	Dopants(wt%)
Ag	
Ag-Ni	2% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
Ag-Bi	2% $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$
Ag-Bi-Ni-Ti1	1% $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 1% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 1% TiO_2
Ag-Bi-Ni-Ti2	2% $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 2% TiO_2
Ag-Bi-Ni-Ti3	3% $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 3% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 3% TiO_2
Ag-Bi-Fe	2% $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
Ag-Bi-Pt	2% $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 2% H_2PtCl_6

에서 사용 가능한 휴대용 동력원), 지상설치형 동력장치 그리고 전기차량의 전원으로 타 지역에 비해 유럽과 캐나다에서 활발하게 연구가 진행되고 있다[5-9]. 이러한 특징을 가지고 있는 AFC 개발에 있어서 가장 중요한 요소기술은 우수한 전극촉매 제조 및 작은 세공과 큰 세공이 적절하게 분포되어, 3상대(three-phase zone)가 잘 형성될 수 있는 구조를 갖는 수소, 산소전극 제작기술이며, 이 중 산소전극 성능은 AFC의 성능을 결정하는 가장 중요한 변수이다[10]. 따라서 본 연구에서는 AFC 작동 전위와 온도에서 안정하며, 산소의 환원촉매로 상당히 효과적이라고 보고되고 있는 은촉매를 환원법으로 제조하여[11], PTFE 분말을 사용, 건조법(dry-method)[12]으로 제작한 산소전극의 성능실험을 통하여 은 촉매의 활성을 살펴 보았으며, 산소극 성능향상을 위한 전극 제조조건도 고찰해 보았다.

2. 실험방법

2-1. 시약 및 재료

순수 은 및 dopant를 첨가한 은촉매를 제조하기 위해서 사용된 precursor는 AgNO_3 (Showa chemical Co.), $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Kojima chemical Co.), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich chemical Co.), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Junsei chemical Co.), TiO_2 (Kokusan chemical works.), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Junsei chemical Co.)이었고, 전극표면의 macroscopic structure를 변화시키는 ammonium bicarbonate(Duksan pharmaceutical Co.)과 asbestos fiber(Kanto chemical Co.)를 전극의 촉매층 제조시 첨가하였다. 집전체(current collector)와 전극지지체(structural support)로 60 mesh stainless steel 망을, 전극의 binder로 PTFE powder(Du pont 7A-J)를 사용하였다. 그외의 시약은 모두 특급시약을 사용하였다.

2-2. 촉매 및 전극 제작

2-2-1. 촉매 제조

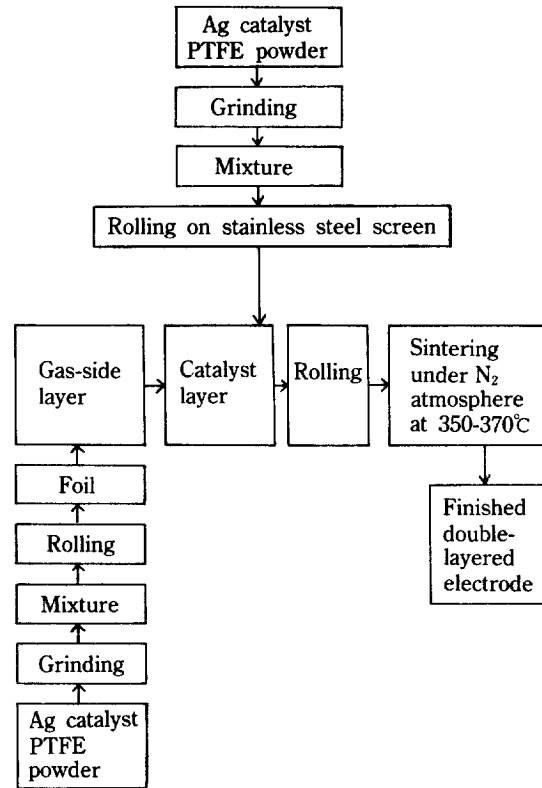


Fig. 1. Flow sheet for production of double-layered electrode.

산소극 촉매로 사용된 은촉매는 전고[13]에서 보고한 바와 같이 은염(AgNO_3)의 환원법으로 제조하였으며, 제조된 촉매의 종류는 Table 1에 나타난 바와 같다. AgNO_3 의 환원시 dopant의 loading방법은 2N KOH에 Bi와 Ni의 질산염을 제조하려는 촉매의 종류에 따라 일정량 첨가하여 이들의 수산화물을 형성시키고, 여기에 TiO_2 를 첨가하여 KOH와 dopant들의 현탁액(suspension)을 만든 다음, 포르말린이 혼합되어 있는 질산은을 KOH 현탁액에 적하, AgNO_3 을 환원시키면서 이 때 dopant의 입자들과 공침되도록 하여 doped Ag를 제조하였다.

2-2-2. 전극 제작

이층구조를 갖는 다공성 전극 제작방법은 Fig. 1에 나타난 바와 같이, 일정량의 은촉매에 PTFE의 함량을 달리하여 촉매층, 가스층을 제작할 촉매와 PTFE의 혼합물을 만든 다음, two rolling 방법으로 stainless steel 망위에 먼저 촉매층을 만들었다[14-15]. 반대면에 가스층을 같은 방법으로 접합시켜 이층구조(double-layer)를 갖도록 하였는데, 전체 전극의 두께는 약 0.6 mm정도로

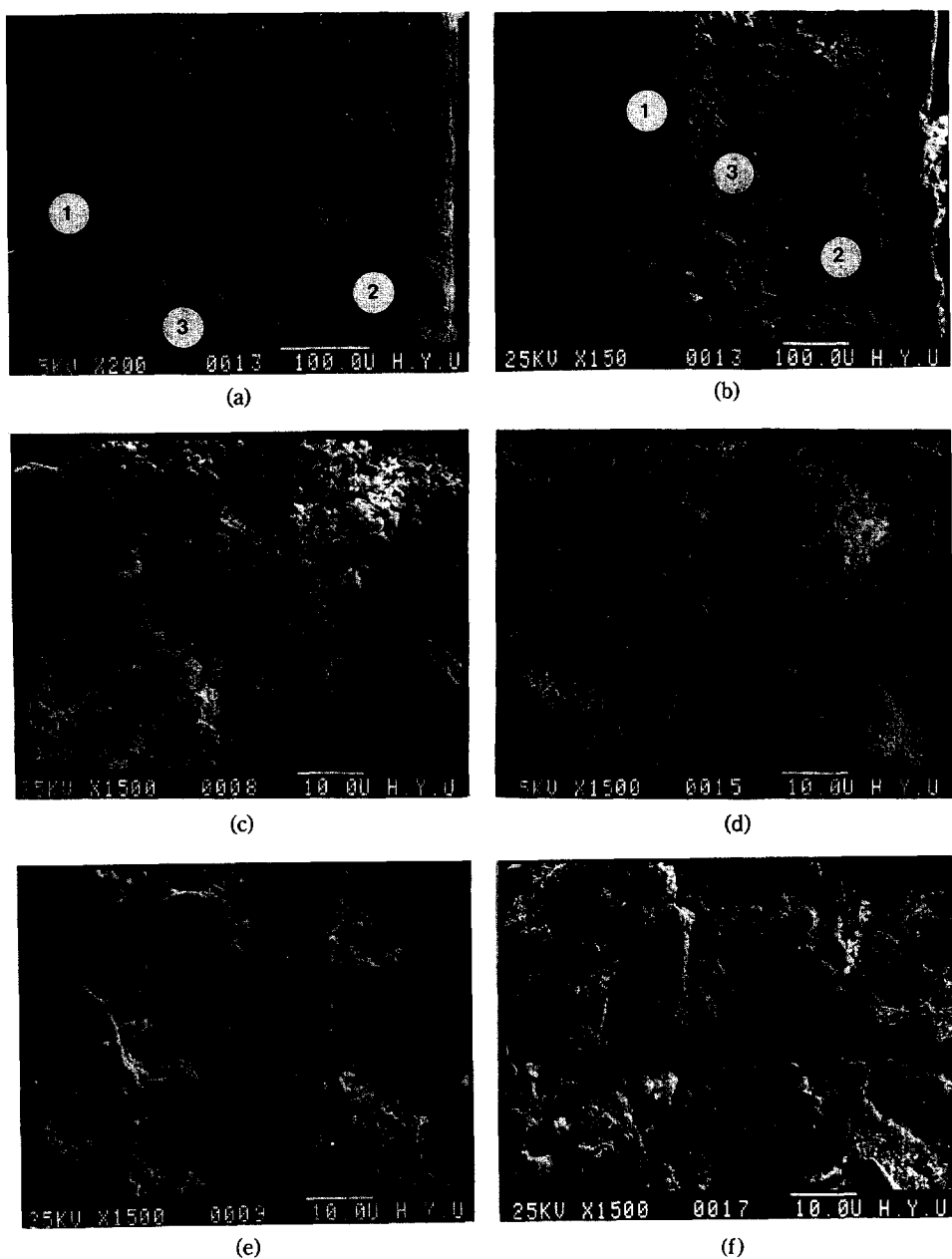


Fig. 2. Morphology of silver electrodes.

- (a) Cross section of Ag electrode sintered at 350°C.
- (b) Cross section of Ag-Bi-Ni-Ti₂ electrode sintered at 370°C.
 - (1) Gas diffusion layer
 - (2) Catalyst layer
 - (3) Stainless steel screen
- (c) Catalyst layer of Ag electrode.
- (d) Catalyst layer of Ag-Bi-Ni-Ti₂ electrode.
- (e) Gas diffusion layer of Ag electrode.
- (f) Gas diffusion layer of Ag-Bi-Ni-Ti₂ electrode.

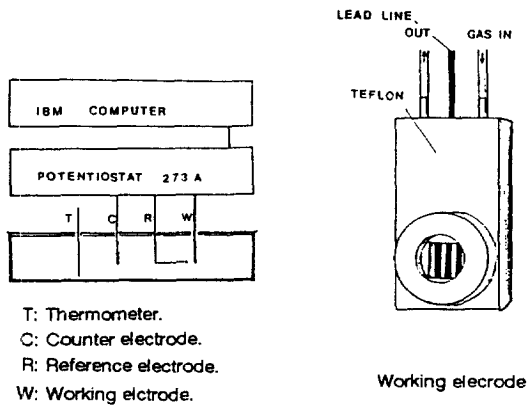


Fig. 3. Scheme of electrochemical cell.

제작하였으며, 촉매의 loading density는 약 60 mg/cm^2 가 되도록 하였다. Fig. 2는 Ag 및 Ag-Bi-Ni-Ti2 촉매를 사용하여 각각 350°C , 370°C 에서 소결하여 제작한 전극의 단면(cross-section), 촉매층(PTFE 15 wt% 포함), 가스층(PTFE 35 wt% 포함)의 SEM사진으로, 전극반응후의 morphology이다. 두 전극의 단면사진으로부터 촉매층과 가스층이 구별됨을 볼 수 있었는데, 이러한 가스층의 경계면에서 전해질의 일부가 침투가 일어나며, 전극반응이 촉매층과 가스층의 경계면 부근에서 일어난다고 알려져 있다[16]. Ag와 Ag-Bi-Ni-Ti2 전극의 촉매 및 가스층의 morphology에서 촉매와 PTFE와의 혼합상태 및 PTFE의 분산상태를 비교해 보면, Ag-Bi-Ni-Ti2 촉매를 사용하여 제작한 전극은 순수 Ag촉매를 사용한 전극에 비해, PTFE와 촉매입자가 잘 혼합되어 있음을 볼 수 있으며, 또한 PTFE가 뭉쳐 있지 않고 비교적 잘게 나누어져 분산되어 있음을 볼 수 있다. 이러한 전극구조의 차이는 두 촉매의 crystallite size(Ag: 338 \AA , Ag-Bi-Ni-Ti2: 261 \AA)와 ductility가 다르므로 인해, 촉매와 PTFE powder와의 혼합상태, rolling시 촉매입자의 눌림정도에 차이가 생겼고, 그리고 전극소결온도의 차이가 남으로써 나타난 결과라고 생각한다.

2-2-3. 전극성능 측정

이층구조로 제작된 다공성 산소전극의 전류밀도-전압 특성(current density-voltage characteristics)을 chronoamperometry 방법으로 고찰하기 위하여, 측정할 반쪽전지(half cell)를 Potentiostat/Galvanostat(EG & G Parc, Model 273A) 및 IBM computer와 연결하여 측정하였다. 전극성능측정에 사용한 장치는 Fig. 3에 나타내었다. 반쪽전지의 참조전극으로서는 백금을 도금시켜 만든 백금촉선이 AFC의 전해액인 KOH 수용액(pH 12)속에서, 수소의 가역 전위를 나타내는 전극(Pt/ H_2

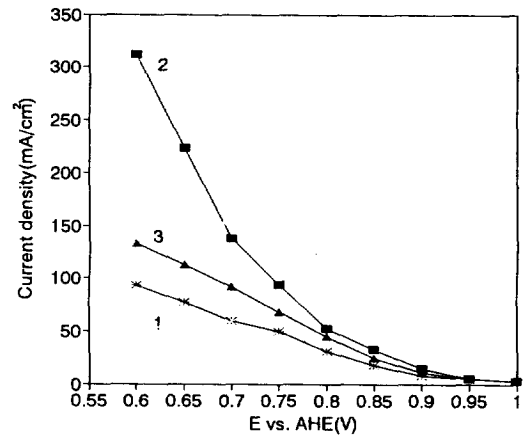


Fig. 4. Effect of PTFE content in Ag catalyst layer on the polarization.

PTFE content of the catalyst layers: (1) 9 wt%, (2) 15 wt%, (3) 21 wt%

in KOH sol.: -0.8985 V vs. SHE; 이하, alkaline hydrogen electrode(AHE))을 직접 제작하여 사용하였고, 상대전극은 백금망전극을 사용하였다. 전극성능 측정시 촉매층이 전해질과 접촉하는 면적은 1 cm^2 가 되도록 하였으며, IR강하의 보정은 Potentiostat/Galvanostat에서 자동보정 되도록 하였다. 본 실험에서는 산소를 공급하면서 cell을 작동시킨후 1시간 이내에 순수 은촉매를 사용한 전극을 제외한 대부분의 전극이, $1.0\text{--}0.6 \text{ V}$ vs. AHE 전위에서 안정한 전류밀도값을 보였으므로, 본 실험에서는 2시간후의 전류밀도값을 측정하여 촉매와 전극성능을 비교하였다. 측정조건으로, 반응온도는 70°C , 전해질 수용액은 6N KOH, 반응기체는 99% 산소를 사용하였으며, 가스 유속은 50 cc/min 으로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 4는 순수 은촉매를 사용한 전극의 전극성능을 PTFE의 함량변화에 따라 나타낸 것이다. 전극 제작시 가스층의 경우 30 wt%를 첨가하여 제작한 전극의 경우는 가스 공급층이 약간 젖는 현상을 볼 수 있었으나, 35 wt%인 경우는 젖음현상을 볼 수 없었다. 따라서 가스층은 PTFE의 함량을 35 wt%로 고정시켰고, 촉매층은 9-21 wt%까지 변화시키면서 전극성능을 비교하였다. 실험결과 15 wt%의 PTFE를 혼합한 촉매층이 가장 우수한 전극성능을 보였는데, 이러한 결과는 15 wt%로 첨가한 PTFE는 이것의 소수성으로 말미암아 은 전극에서 적절한 3상대(three-phase zone)를 구성할 수 있는 양으로 생각하여, 이후의 실험에서 촉매층 제조시 PTFE의

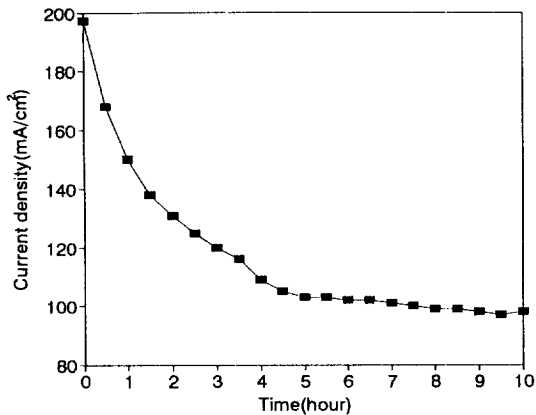


Fig. 5. Current density according to operation time with Ag electrode at 0.7 V/AHE.

첨가량을 15 wt%로 고정하였다.

15 wt%의 PTFE를 첨가한 촉매층과 35 wt%를 첨가한 가스층으로 제작한 전극을 사용하여 시간에 따른 전류 밀도의 변화를 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었는데, 순수 은촉매를 사용한 경우이다. 반응시작후 5시간 까지 전류밀도의 지속적인 감소가 일어났으며 그 이후에는 전류밀도값의 감소가 매우 낮음을 볼 수 있었다. 그리고 10시간이후의 전류밀도는 약 100 mA/cm²의 비교적 안정한 전류밀도값을 보였다. 여기서 반응초기의 급격한 전류밀도의 감소는, 소결억제효과를 나타낼 수 있는 dopant의 부재로 인한 순수 은촉매의 심한 소결(sintering)과 이에 따른 전극구조의 불안정에 의한 것이라고 생각되며, 반응후 5시간이후에는 반응초기의 심한 소결 영향으로 촉매의 소결현상이 둔화되면서 3상계면도 안정화 되어 비교적 안정한 전극성능을 보였다고 생각된다.

Fig. 6은 Ag-Bi-Ni-Ti 촉매 제조시 dopant의 첨가량에 따른 촉매의 활성변화를 보기 위한 것인데, 이 때 dopant의 첨가목적은 소결억제 효과와 촉매성능 향상을 얻기 위함이다. Table 1에 나타낸 바와 같이 Ag-Bi-Ni-Ti1, 2, 3 촉매를 제조하여 이 촉매를 사용, 제작한 전극성능을 비교한 것으로 dopant 첨가량 2 wt%일 때 가장 우수한 전극성능을 나타낼 수 있었다. 3 wt%첨가시는 2 wt%일 때보다 약간 전극성능이 감소되는 경향을 볼 수 있었는데, 이는 과량의 dopant가 오히려 은의 표면을 둘러싸서 은촉매의 반응 참여빈도를 감소시켰기 때문이라고 볼 수 있었으며, 1 wt%의 dopant를 첨가하였을 때는 촉매의 소결현상을 막기에는 dopant의 첨가량 부족으로 그 중 낮은 전극성능을 보였으나 순수 은촉매를 사용하였을 때보다 우수한 결과를 보였다.

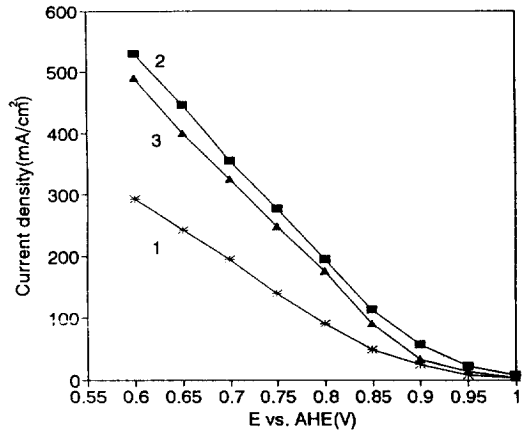


Fig. 6. Cathodic polarization curves for Ag-Bi-Ni-Ti electrodes as to dopant content variation sintered at 370°C.

(1) 1 wt%, (2) 2 wt%, (3) 3 wt%

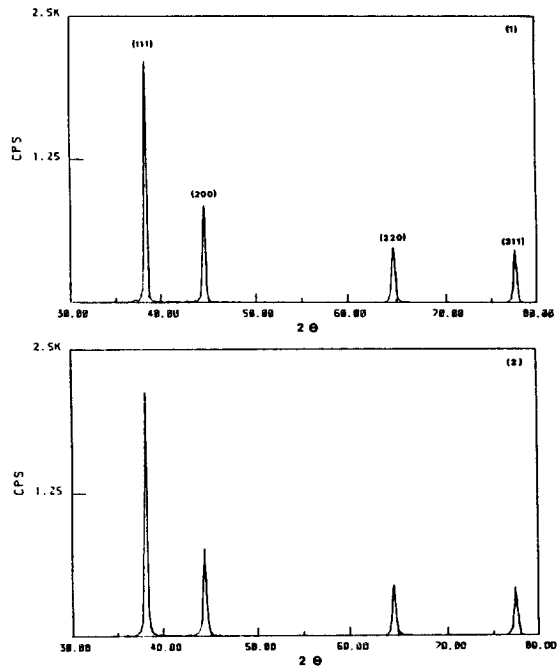


Fig. 7. X-ray diffraction spectra of Ag and Ag-Bi-Ni-Ti2 catalyst layer.

(1) Ag catalyst, (2) Ag-Bi-Ni-Ti2 catalyst.

여기서 dopant 3 wt%이상 첨가시 dopant가 은의 환원 반응시 공침되지 않고 남게 되므로 이 이상의 dopant를 포함한 촉매는 제조할 수 없었다.

순수 은촉매로 제작한 전극과 Ag-Bi-Ni-Ti2 촉매로

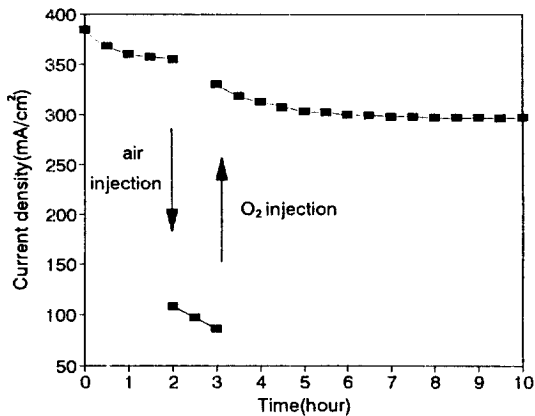


Fig. 8. Current density according to operation time with Ag-Bi-Ni-Ti₂ electrode at 0.7 V/AHE.

Table 2. Comparison of BET of silver catalyst and silver electrode catalyst layer

	BET(m ² /g)
Ag powder	1.7
Ag catalyst layer	1.1
Ag-Bi-Ni-Ti ₂ powder	3.2
Ag-Bi-Ni-Ti ₂ catalyst layer	2.9

제작한 전극의 X-ray 회절 분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Dopant 첨가로 인한 회절 peak의 shift를 거의 볼 수 없었으므로 dopant의 첨가가 은의 결정격자구조에 영향을 주지 않았음을 알 수 있었다. 여기서 Ag-Bi-Ni-Ti₂ 촉매의 주 peak를 line broadening하여 전극반응 전후의 촉매입자의 crystallite size를 측정해 보았는데, 반응전에는 crystallite size의 크기가 260-265 Å이었으며, 10시간 전극반응후에도 crystallite size의 변화가 거의 없었다. 따라서 이를 근거로 이 촉매로 제작한 전극이 안정한 전극성능을 보일 것이라는 것을 예상할 수 있었다.

Fig. 8은 Ag-Bi-Ni-Ti₂촉매를 사용하여 제작한 전극으로 반응을 시키면서, 시간에 따른 전극성능의 변화와, 실험중간에 산소대신 공기를 주입하여 전류밀도의 감소정도를 알아보기 위한 실험이다. 0.7 V vs. AHE 전위에서 실험시작 1시간이후부터는 안정적인 전류값을 보임을 알 수 있었다. 2시간후 공기 주입시 전류밀도가 산소때의 안정적인 값의 1/3이하로 감소됨을 알 수 있었고 1시간이후에는 거의 1/4정도로 감소하였다. 산소 재주입시 전류밀도값은 공기 주입전의 상태보다 약 30 mA/cm² 낮은 값으로 회복되어 서서히 감소하다가, 5시간이후의 전류밀도값은 비교적 안정적인 경향을 보여주었다. 따라서 순수 은촉매로 제작한 전극에 비하여

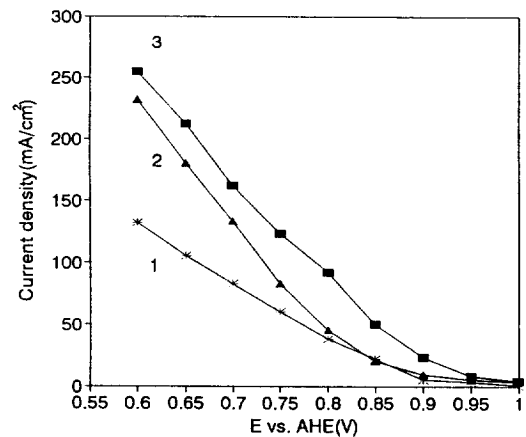


Fig. 9. Cathodic polarization curves for Ag-Bi(1), Ag-Bi-Fe(2), Ag-Bi-Pt(3) electrodes sintered at 350°C.

Bi, Ni, Ti dopant가 2 wt% 첨가된 Ag-Bi-Ni-Ti₂ 촉매로 제작한 전극이 성능이 우수하고 안정한 전극이라고 판단된다. 이러한 실험결과를 순수 Ag와 Ag-Bi-Ni-Ti₂ 촉매 분말 및 촉매층의 표면적을 측정한 Table 2의 실험결과로도 뒷받침 될 수 있는데, 즉 후자의 촉매 및 촉매층의 표면적이 전자에 비해서 넓음으로 인해 후자가 전자에 비해 우수한 전극성능을 나타낼 수 있는 조건을 갖고 있다고 생각되기 때문이다. 표면적 측정은 -196 °C에서 흡착기체로 질소를 사용, BET방법으로 측정하였으며, 사용한 기기는 ASAP 2000(Micromeritics)이었다. 지금까지의 논의를 바탕으로 이미 언급한 Fig. 2의 SEM사진에서 Ag-Bi-Ni-Ti₂의 겉보기 전극구조가 전극반응에 적절한 구조라고 생각된다.

Fig. 9는 Ag-Bi촉매에 Fe와 Pt를 첨가함에 의해서 전극성능이 향상되었음을 보여 주는 그림으로, 이 때의 소결온도는 350°C 이었다. 실험한후 전극의 X-ray 분석 결과 crystallite size가 Ag-Bi>Ag-Bi-Fe>Ag-Bi-Pt순으로 작아짐으로써, 작은 crystallite size를 갖을수록 전극성능이 향상됨을 알 수 있었는데, 이는 전고[13]의 경향과 일치하였다. 그러나 세 촉매 모두 Ag-Bi-Ni-Ti₂ 촉매보다는 낮은 전극성능을 보여주었다.

Fig. 10은 Ag-Bi-Ni-Ti₂ 촉매 제조시 초음파 처리하여 제조한 촉매와, 전극 제작시 촉매질량에 대해 0.4 wt%의 asbestos fiber를 첨가하여 제작한 전극성능실험결과인데, 전자의 경우는 초음파 처리를 하지 않은 Ag-Bi-Ni-Ti₂ 촉매보다 촉매능이 떨어졌음을 알 수 있었으며, 후자의 경우는 어느정도 증가되었음을 알 수 있었다. 이로부터 초음파 처리는 촉매 제조에 유리하지 못하다는 사실을 알았다. 그리고 후자는 asbestos fiber의 친수성으로 인해 전해액을 잘 흡수하여 촉매층 내부까지 전해액의

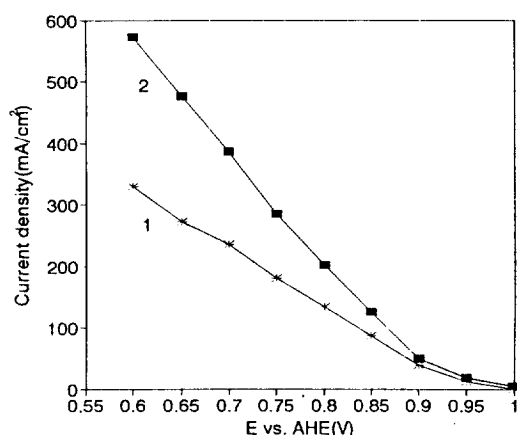


Fig. 10. Cathodic polarization curves for Ag-Bi-Ni-Ti2 electrodes with different manufacturing conditions.
(1) Catalyst layer treated with ultrasonic generator, (2) Catalyst layer contained asbestos fiber.

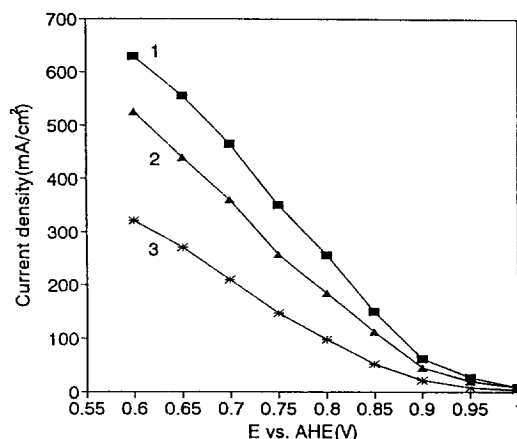


Fig. 12. Effect of ammonium bicarbonate(ABC) addition on Ag-Bi-Ni-Ti2 electrode performance.
ABC content used: (1) 2 wt%, (2) 6 wt%, (3) 10 wt%

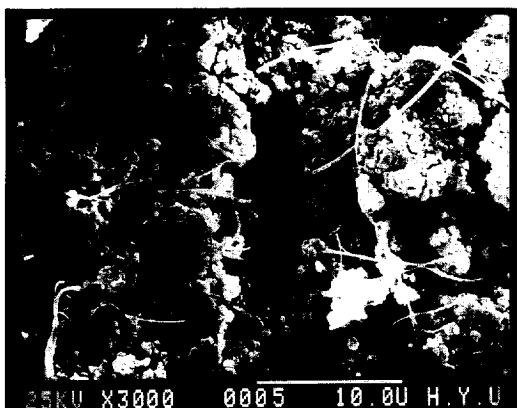


Fig. 11. Morphology of Ag-Bi-Ni-Ti2 electrode contained asbestos fiber.

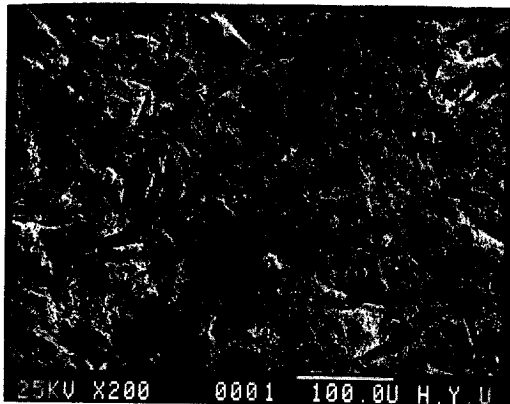
공급이 원활하게 이루어지게 한 결과라고 생각한다. Fig. 11은 Ag-Bi-Ni-Ti2 촉매에 asbestos fiber를 혼합하여 제작한 전극의 SEM 사진이다. Asbestos fiber가 은촉매와 적절히 분산되어 있음을 볼 수 있으며, asbestos fiber가 촉매입자를 둘러싸고 있음으로 촉매층의 기계적 강도가 증가, 전극구조가 더욱 안정되었다고 볼 수 있다.

다공성 전극의 전극성능은 전극촉매의 활성과 3상계면이 효과적으로 형성될 수 있는 전극구조에 의존한다 [17]. 따라서 다공성 전극구조내에 형성된 3상대에서의 전극반응을 액막모델(thin film model)로 살펴볼 때, 수산화이온(OH^-) 확산통로의 단면적이 크면, 확산저항이 작게 되고, 평형전위(equilibrium potential)의 구배가 완만하게 되어, 반응대(reactive zone)의 폭이 증

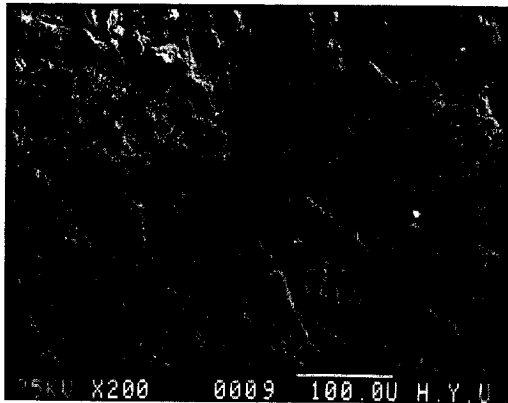
대됨으로써, 전류밀도가 증가될 수 있다고 생각된다 [18]. 결국 산소극 한계전류밀도값이 전해액막을 통한 수산화이온의 확산저항에 의해 결정되므로 한계전류밀도값의 증대를 위해서는 전극의 촉매층 내부의 표면적(microscopic surface area)보다 전극의 촉매층 표면의 표면적(macroscopic outside surface area)을 넓히는 것이 중요하다[19]. 왜냐하면 후자가 수산화이온의 이동에 중요하기 때문이다[9]. 따라서 본 실험에서는 전극제작시 ammonium bicarbonate(이하, ABC)를 첨가, 전극이 소결되면서 ABC를 열분해시켜 전극의 촉매층 표면의 표면적을 증대, 수산화이온의 확산이 용이하도록 하였다.

Fig. 12에서 위의 생각을 확인하기 위해 Ag-Bi-Ni-Ti2의 촉매에 ABC의 첨가량을 달리하여 제작한 전극의 성능을 비교하였다. ABC를 촉매질량에 대해서 2 wt%를 첨가하였을 때에, ABC를 첨가하지 않았을 때와 비교하여 상당히 전류밀도가 상승했음을 알 수 있었고, 6 wt%이상 초과 첨가한 경우는 오히려 첨가하지 않은 것보다 전극성능이 감소함을 알 수 있었다. 이 현상은 전극내부에 전해액의 침투가 용이하여 전해액의 flooding 현상이 일어나 생긴 결과라고 사료되었다. 따라서 본 실험을 통해서 적당량의 ABC 첨가에 의한 전극의 촉매층 표면구조의 적절한 변화로 전극성능이 향상되어 있음을 알 수 있었다.

ABC의 첨가량을 달리하여 제작된 전극의 morphology를 Fig. 13의 SEM 사진으로 관찰하였다. ABC첨가로 인해 만들어진 크고 작은 pore와 그 주변의 creep들에 의해서 전극표면구조가 변화되었음을 볼 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 13. Scanning electron micrographs of Ag-Bi-Ni-Ti₂ electrode treated with various ammonium bicarbonate(ABC) content.

ABC content used: (a) 2 wt%, (b) 10 wt%

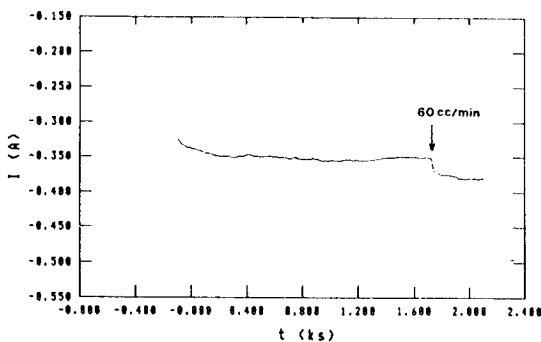


Fig. 14. Chronoamperometry for Ag-Bi-Ni-Ti₂ electrode treated with 6 wt% ABC at 0.7 V/AHE.

Fig. 14는 Ag-Bi-Ni-Ti₂ 촉매에 6 wt%의 ABC를 첨가하여 제작한 전극으로 0.7 V vs. AHE에서 전류밀도의

변화를 관찰한 실험결과인데, 반응시작후 5시간부터 30 분동안에 전극성능변화를 나타낸 것으로, 대단히 안정적인 전극성능을 보여 주었다. 반응시작후 1700초 정도 지날 무렵, 가스공급 유속을 50에서 60 cc/min으로 증가시켜 반응가스의 유속이 전극성능에 미치는 영향을 살펴보았는데, 전류밀도가 약 30 mA/cm² 정도 상승한 결과를 나타내어, 본 실험조건하에서 가스의 유속증가가 전극성능의 향상으로 이어질 수 있음을 알았다.

4. 결 론

(1) 순수 은촉매를 사용하여 전극의 촉매층 제작시 최적 PTFE량은 사용촉매 질량에 대해 15 wt%였다.

(2) Ag-Bi-Ni-Ti 촉매 제조시 최적 dopant의 첨가량이 2 wt%이고, Ag-Bi-Ni-Ti₂ 촉매로 제작한 전극에서 산소의 환원반응은 안정한 전극성능을 보였다.

(3) Ag-Bi촉매에 Fe와 Pt를 첨가함으로써 촉매활성이 향상되었다.

(4) 촉매층에 asbestos fiber와 ABC의 첨가는 전극성능을 향상시켰는데 후자가 전극 성능에 더욱 큰 영향을 주었으며, 최적 ABC의 첨가량은 2 wt%였다.

(5) 가장 우수한 전극성능을 보여준 전극은 Ag-Bi-Ni-Ti₂ 촉매를 사용하고, 2 wt%의 ABC를 첨가하여, 370 °C에서 소결한 전극이었다.

감 사

본 연구는 1990년 국방과학연구소에서 시행한 장기 기초 연구 사업의 일환으로 이루어진 바 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Walsh, M. P.: *J. Power Source*, **29**, 13(1990).
- Lemons, R. A.: *J. Power Source*, **29**, 251(1990).
- Seip, K. L., Thorstensen, B. and Wang, H.: *J. Power Source*, **35**, 37(1991).
- Rohland, B., Nitsch, J. and Wendt, H.: *J. Power Source*, **37**, 271(1992).
- Broeck, H. V. D.: *J. Power Source*, **29**, 201(1990).
- Strasser, K.: *J. Power Source*, **29**, 149(1990).
- Ward, C. A., Sranga, D., Pataki, L. and Ventor, R. D.: *J. Power Source*, **41**, 335(1993).
- Davenport, R. I., Schubert, F. H. and Grigger, D. J.: *J. Power Source*, **36**, 235(1992).
- Tomantschger, K., Findlay, R., Hanson, M., Korde-sch, K. and Srinivasan, S.: *J. Power Source*, **39**, 21

- (1991).
10. McDougall, A. O.: "Fuel Cell", p. 54, Macmillan Press LTD, London(1976).
 11. Höhne, K.: Siemens Forsch.-u. Entwickl.-Ber. Bd., **1**, 3(1974).
 12. Kivisaari, J., Lamminen, J., Lampinen, M. J. and Viitanen, M.: *J. Power Source*, **32**, 233(1990).
 13. Cho, J. Y., Kim, Y. W., Kim, H. J. and Lee, J. S.: *Korean J. Chem. Eng.*, in press(1993).
 14. Schnurnberger, W. and Gültow, E.: "Hysolar" (Grasse, W. and Oster, F. Eds), p. 131-137, Deutsche Bibliothek Cataloguing-in-Publication Data (1990).
 15. Tomatschger, K., McClusky, F., Oporto, L. and Reid, A.: *J. Power Source*, **18**, 317(1986).
 16. Kenjo, T. and Kawatsu, K.: *Electrochim. Acta*, **30** (2), 229(1985).
 17. Kiros, Y. and Schwartz, S.: *J. Power Source*, **36**, 547(1991).
 18. Kenjo, T. and Shimizu, H.: *The Chemical Society of Japan*, **12**, 1705(1986).
 19. Overbeek, J. Th. G.: "Electrochemistry(vol. 3)", Chap. 40, p. 15, Massachusetts Institute of Technology(1981).