HWAHAK KONGHAK Vol. 34, No. 6, December, 1996, pp. 706-715
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

수소 생산용 SPE 전극촉매의 제조 및 특성화

채재근 · 강문식 · 한학수 · 설용건 · 조영일†

연세대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 1월 13일 접수, 1996년 8월 7일 채택)

SPE Electrocatalyst for Hydrogen Production-Its Preparation and Characterization

Jae Keun Chae, Mun Sik Kang, Hak Soo Han, Yong Gun Shul and Yung il Joe†

Department of Chemical Engineering, Yonsei University
(Received 13 January 1996; accepted 7 August 1996)

요 약

환원제 침투법으로 Solid Polymer Electrolyte(이하 SPE)에 백금을 담지시켜서 SPE 전극촉매(이하 전극촉매)를 제조하고 백금의 담지량 및 형태학적 특성, 전기화학적 특성, 그리고 물 전해조에서의 조전압 특성을 조사하였다. 그 결과, 환원제 농도를 증가시키면, 백금 담지량이 증가하다 감소하였는데, 환원제 농도 1.0 mol/L일 때 담지량이 가장 많아서 3.56 mg/cm²이었고 이때, 가장 두꺼운 촉매층이 형성되었다. 제조한 전극촉매의 전류-전압도에서 수소 흡착 피크로부터 계산한 전기량과 거칠기 인자는 환원제 농도 1.0 mol/L에서 284.92 mC, 1356.75로 가장 컸지만, 활성 비표면적은 다소 작아졌다. 한편, 전극촉매의 전류 밀도에 따른 조전압 변화를 실험한 결과, 백금 담지량이 많을수록 조전압이 감소하는 현상을 보였는데, 담지량이 3.56 mg/cm², 전류 밀도 1 A/cm², 전해조 온도 25℃일 때, 조전압은 3.0 V이었다. 또한, 온도가 올라갈수록 조전압은 낮아지며 담지량이 3.56 mg/cm², 전류 밀도 1 A/cm² 하에서 50℃, 80℃일 때, 각각 2.9 V, 2.7 V를 나타내었다. 이때, 환원제 농도는 1.0 mol/L이었다.

Abstract—SPE electrocatalysts were made by reducing agent penetrating method. Pt loading, morphological, and electrochemical characteristics and cell voltage properties were investigated. The amount of Pt loading increased upto the reducing agent concentration of 1.0 mol/L and then decreased. At that concentration, the amount of Pt loading was the most, 3.56 mg/cm² and Pt layer was the thickest. The largest electricity and roughness factor from cyclic voltammogram were 284.92 mC and 1356.75 respectively at the reducing agent concentration 1.0 mol/L. But surface area per unit weight of Pt was somewhat lower. As the amount of Pt loading increased, cell voltage became lower. At the amount of Pt loading 3.56 mg/cm², current density 1 A/cm², and temperature 25℃ it was the lowest, 3.0 V. As temperature increased, cell voltage became lower. Cell voltages at 50℃, 80℃ were 2.9 V, 2.7 V respectively under the condition of 3.56 mg/cm², 1 A/cm². It was at the reducing agent concentration 1.0 mol/L.

Key words: *SPE, Reducing Agent Penetrating Method, Cyclic Voltammogram, Cell Voltage*

1. 서 론

SPE를 이용한 물 전기분해로 생산한 산소와 수소는 고순도이므로 산소는 의료용으로, 수소도 여러 가지 용도로 사용할 수 있다. SPE 물 전기분해는 또한 우주선에도 응용된다. 낮은 지구 궤도의 우주선이 햇빛에 노출된 동안 광전지셀로부터 일차 전기력을 유도하여, 이 힘의 일부분이 SPE 물 전해조로 전달되어서 수소 및 산소를 만들고 이 기체들은 어두워질 때까지 저장된다. 그 후 수소와 산소를 연료전지에 공급하여 전력 수급을 맞춘다. 최근에는 잉여 전력 저장 시스템으로 주목받고 있다[1, 2].

25℃, 1기압에서 이론적인 물 전기분해 전압은 1.23 V이나 실제 전기 분해 반응이 일어날 때에는 이보다 높은 전압을 가하여야 하는데 그 이유는 전극에서의 반응저항 및 전해 장치의 내부저항 등으로 인한 전압손실(과전압)이 발생되기 때문이다. 이 과전압의 크기는 물 전기분해 장치의 운전비용에 큰 영향을 미치며 작동 전류밀도는 장치비와 관련이 있다. 따라서, 물 전기분해는 과전압이 낮으면서 높은 전류밀도로 운전 가능하고 고효율을 기대할 수 있어야 한다[2-5].

SPE를 이용한 물 전기분해는 SPE의 양면에 전극촉매를 접합시켜 전해셀에 걸어서 물을 전기분해시키는 공정이며, 높은 전류밀도에서도 고효율의 전기분해가 가능하다[1, 3, 6, 7]. SPE로는 Nafion® (Dupont Co. Ltd.)을 사용하는데, 이것은 술폰기를 가진 산으로서 matrix를 구성하고 있다. 또한, 우수한 화학적 · 기계적 안정성, 높은 이온 전도성, 그리고 기체 불투과성과 같은 고유 성질을 지니고 있어서 SPE로 널리 사용된다.

기존의 알칼리 물 전기분해에 대한 SPE 물 전기분해의 잇점은 부식성이 없고 기체 투과를 막는 Nafion®의 안전성, 생성 기체의 높은 순도, 전해조의 소형화 그리고, 전해조의 부식이 없다는 점 등이며 또한 전해조의 고온 고압화가 용이하고 전극간의 기체 저항이 없고 고전류밀도에서도 저항손실이 적다는 잇점이 있다[8]. Nafion®은 표면의 술폰산기에 의해 강산성을 띠기 때문에 막에 접합시키는 전극촉매 재료는 내산성이 있고, 동시에 촉매 활성이 큰 백금족 금속 및 이들의 합금과 그 산화물로 한정된다[3, 4]. 그 중 백금은 화학적으로 안정하고 수소 과전압이 낮은 특징이 있다. 전극촉매 접합 기술은 물 전기분해 성능을 지배하는 중요한 인자로 접합력이 약하면 막-전극간의 접촉저항이 높아지고 촉매 입자의 탈리가 일어나 SPE를 사용함으로 해서 얻어지는 잇점을 활용할 수 없게 된다[6, 9]. 이와 같이 전극촉매 접합기술의 중요성을 감안하여 효율적인 전극촉매를 제조하기 위하여 본 연구에서는 환원제 농도가 전극촉매의 성능에 큰 영향을 미치는 것으로 확인되었으며 이에 따른 전극촉매의 성능 변화를 알아보기 위하여 Nafion® 117에 백금산 용액 농도를 5 mmol/L, 함침 시간을 1시간으로 고정하고 환원제 침투법으로 제조한 Pt 전극들의 환원제 농도의 변화에 따른 형태학적 특성을 SEM, EDS를 통해 알아본다[6, 10]. 또한 전류-전압도(cyclic voltammogram, CV)와 내부저항(internal resistance)으로 전기화학적 특성을 파악한다. 이로부터 전극촉매의 접합성능 등을 파악하고, 최종적으로 물 전기분해조에서 정전류법에 의한 조전압을 측정하여 제조된 전극촉매의 성능을 알아보며, 이들 결과로부터 최적의 전극 제조 조건을 확립하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. SPE 전극촉매 제조

2-1-1. 막의 전처리

SPE로는 미국 Dupont 사에서 제조한 상용막인 Nafion® 117(equivalent weight 1100, 두께 0.178 mm)을 사용하였고, 물은 1 MΩ·cm 이상의 비저항을 갖는 증류수를 사용하였다. Nafion® 막에는 여러 가지 불순물이 들어있기 때문에 백금을 함침시키기 전에 이것들을 제거해야 한다. 이를 위해 적당한 크기로 자른 막을 H_2O와 HNO_3 (vol% 1:1) 혼합액에 1시간 정도 끓여서 막 표면 또는 막 내부에 존재하는 불순물을 제거하였고 증류수에 1시간 끓여 남아있는 질산기와 불순물을 제거함으로서 깨끗한 막을 얻을 수 있다. 막에 담지된 백금량을 구하기 위해서 Nafion® 막의 건조 질량을 측정하였다. 건조 온도와 건조 시간은 각각 90℃와 두 시간이었다[8, 11].

2-1-2. 환원제 침투법

백금시약으로는 백금 음이온 화합물인 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$(Aldrich Chem. Co.)를 사용하였고, 환원제로는 $NaBH_4$를 사용하였다. 전처리가 끝난 막은 함수율이 매우 낮기 때문에 다시 증류수에 끓여 막을 충분히 팽윤시켜 주었다. Fig. 1에서와 같이 반응기 사이에 막을 끼워 넣고 한쪽에는 환원제로써 $NaBH_4$ 수용액을 넣고 다른 쪽에는 염화백금산 수용액을 넣어 1시간 동안 반응을 시켰으며 백금시약은 5 mmol/L로 고정하여 함침시켰다[6, 10]. 이때 환원제는 막을 통과하여 백금시약이 있는 실로 확산된다. 확산된 환원제는 막 표면 근처에 있는 백금시약부터 환원시켜 백금층을 형성하게 된다[12]. 환원제의 농도는 0.1-3.0 mol/L로 변화시켰고 이때의 pH는 NaOH 수용액을 이용하여 pH=13으로 맞추어 주었다. 반응면적은 5.06 cm^2였다. 함침시킬 때 환원제의 Na^+ 이온이 양이온 교환막인 Nafion® 막으로 침투하여 Na 형의 막으로 변하였기 때문에 함침이 끝난 막은 0.5 mol/L H_2SO_4 수용액에 2시간 담가 H형의 Nafion® 막으로 바꿔주었다. 그리고 증류수에 2시간 담근 후 건조기에서 90℃로 두 시간 건조한 후 질량을 측정하였다. Fig. 2는 함침 순서를 보여준다[12-15].

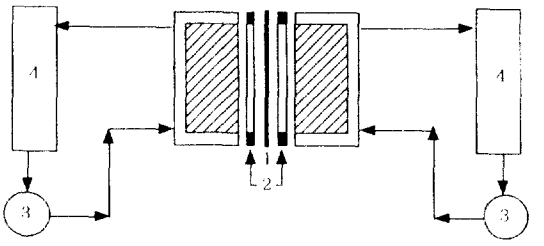


Fig. 1. The cell used to fabricate Pt-Nafion composite.
1. SPE
2. Teflon gasket tape
3. Circulating pump
4. Solution container

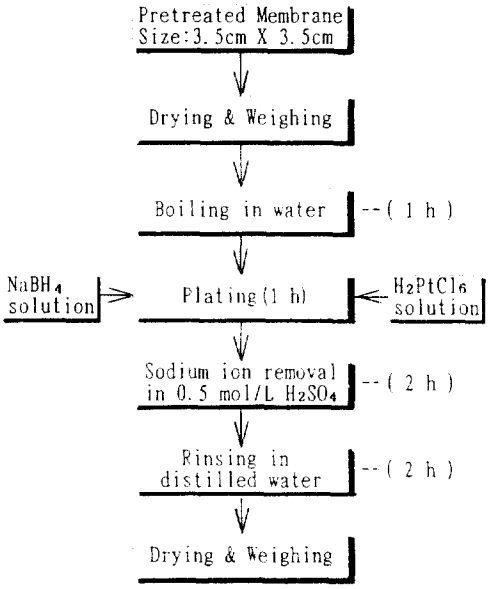


Fig. 2. Flowchart of preparing SPE electrocatalyst.

2-2. 전극촉매 특성분석

2-2-1. 형태학적 분석

제조된 전극촉매는 SEM(Scanning Electron Microscope, JSM 5410-LV)을 통해 함침된 백금입자들의 표면 분포 상태와 입자의 크기를 알아보았다. 함침된 막의 단면에서의 성분의 분석과 농도 분포는 EDS(Electron Dispersive Microanalysis Spectroscope, JSM 6400)를 통해 분석하였다.

2-2-2. 전기화학적 분석

(1) 내부저항 측정

제조된 SPE 전극촉매를 포화 KCl에 2일 이상 담궈둔 후 반응기에 걸어서 일정시간이 지난 다음 측정하였다. 측정 셀은 Fig. 3에서처럼 백금선과 연결한 백금판을 약 5 mm 간격으로 부착한 2개의 아크릴 셀로, 셀의 가운데에 SPE 전극촉매를 고정하였다. LCR meter (Escort ELC 2260)를 이용하여 25℃에서 전기저항을 측정하였다. SPE 전극촉매의 내부저항은 다음 식 (1)에 의하여 구하였다[16].

$$R_i = (r_2 - r_1) \cdot A \quad (1)$$

여기서, R_i : 내부저항(Ωcm^2)

r_2 : 전극촉매를 걸어서 측정시의 전기저항(Ω)

r_1 : SPE만을 걸었을 때의 전기저항(Ω)

A : 전극촉매의 기하학적 표면적(1 cm^2)

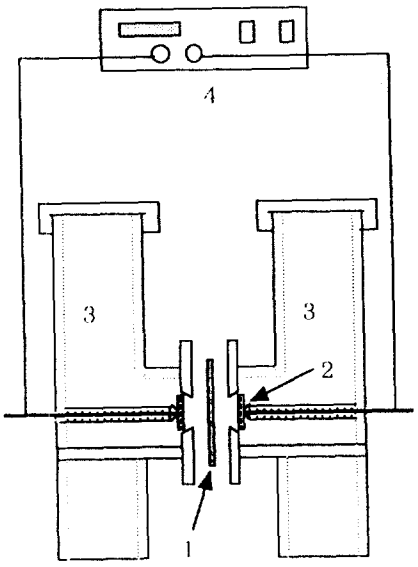


Fig. 3. Schematic diagram of internal resistance measuring equipment.

1. SPE electrocatalyst
2. Pt plate
3. Test cell
4. LCR meter

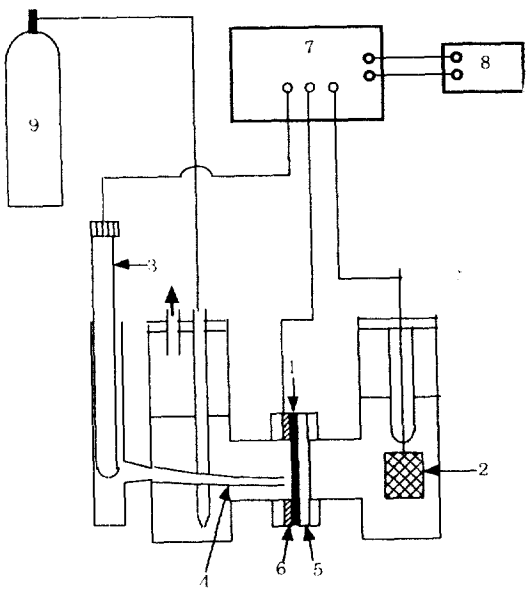


Fig. 4. Schematic diagram of cyclic voltammogram measuring equipment.

1. Working electrode
2. Counter electrode
3. Reference electrode
4. Luggin capillary
5. Nafion
6. Au
7. Potentio-Galvano-Scan
8. X-Y recorder
9. Argon tank

(2) 전류-전압도

제조된 전극들의 전기화학적 특성은 Fig. 4의 반응기에서 실시하였다. 각 전극의 전류-전압도 측정시 양쪽 실에는 0.5 mol/L H_2SO_4를 지지전해질로 사용하였고, 기준전극(reference electrode)으로는 포화카로멜전극(saturated calomel electrode, TOA electronics Ltd.)을 사용하였다. 막에 함침된 백금은 면적 1 cm^2로서 작동전극(working electrode)으로 작용하였고 금고리를 이용하여 작동전극에 전류를 공급하였으며, 대전극(counter electrode)은 2.25 cm^2의 백금판을 사용하였다.

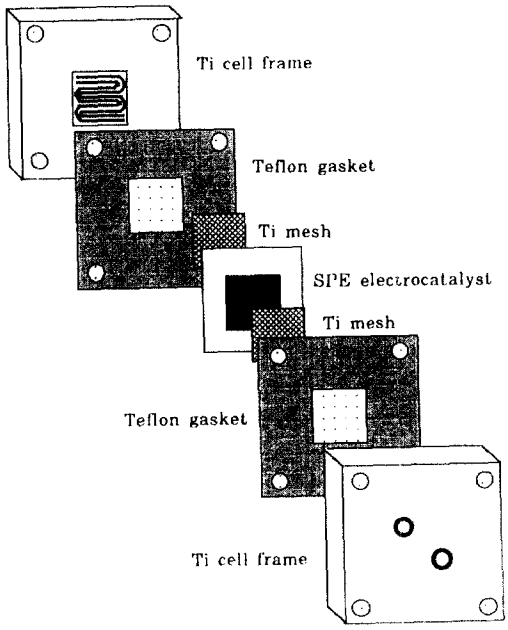


Fig. 5. Schematic diagram of SPE electrolysis unit cell.

측정하기 전 아르곤 가스를 양쪽 용액에 불어넣어 용존산소를 제거하였다. 모든 측정은 Potentio-Galvano-Scan(Wenking PGS 81)을 이용하여 25℃에서 실시하였고 측정결과는 X-Y recorder(YOKOGAWA 3025)를 이용하여 기록하였다[17-19].

백금 전극의 활성 비표면적 및 거칠기 인자(roughness factor, R)는 이 CV를 통해 구했다. 다음 식 (2)를 통해 거칠기 인자의 값을 구했다[8, 11, 14, 18, 20].

$$R = \frac{Q}{Q_m A} \tag{2}$$

여기서, Q : 전류-전압도를 통해 구한 전하량

Q_m: 210 μC/cm^2

A : 전극촉매의 기하학적 표면적(1 cm^2)

2-3. SPE 물 전기분해

SPE 물 전기분해 반응기는 Fig. 5와 같이 SPE 전극촉매를, 중심부에 면적 5.06 cm^2의 manifold path가 있는 순도 99% 이상의 Ti cell frame, Teflon gasket tape(ASF-110, CHUKOH CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 그리고 Ti mesh 사이에 걸어서 고정한다. Ti cell frame과 Ti mesh는 SPE 전극촉매에 전류를 고르게 공급하며 생성된 기체들을 분리하고 배출하는 급전체 역할을 한다.

전원 공급장치로 Potentio-Galvano-stat(IMACE)을 사용하여, 정전류법으로 조전압을 측정하였다. 물은 비저항 1 MΩ·cm 이상의 증류수를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 전극촉매의 담지특성

1시간 동안의 환원제 침투법으로 제조한 백금 전극은 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$의 농도를 5 mmol/L로 고정시키고 환원제 농도를 0.1-3.0 mol/L로 변화시키면서 백금을 함침시켰는데 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$의 농도는 2-10

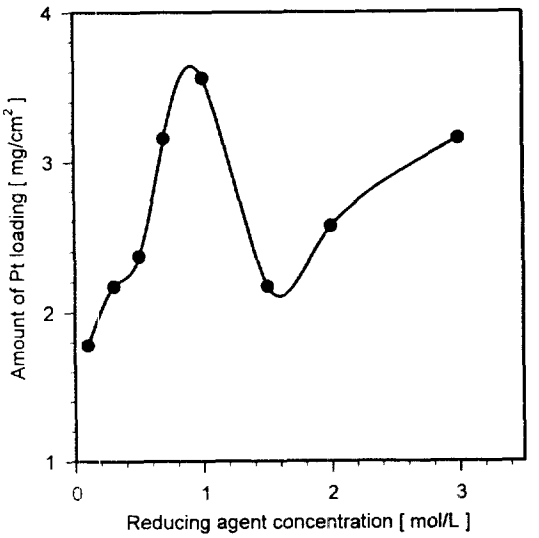


Fig. 6. Changes of Pt loading with reducing agent concentration.

mmol/L에 대한 담지량 실험으로부터 백금시약농도 증가에 대한 백금 담지량의 증가를 고려해 볼 때 5 mmol/L의 경우가 담지량의 증가폭이 상대적으로 크므로 가장 효율적일 것으로 간주되어 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$의 농도를 5 mmol/L로 고정하였다[6, 10].

Fig. 6은 일정한 백금시약 농도에서 환원제 농도의 변화에 대한 담지량의 관계를 나타내었다. 1시간 동안 함침시켰을 때 백금 담지량이 1.8-3.7 mg/cm^{2}이었으며, 환원제의 농도가 낮을 때 환원제의 투과량이 적고 투과속도도 낮아서 담지량이 적은 것으로 생각되며 0.1 mol/L에서는 함침조차 균일하게 되지 않았다. 하지만, 환원제의 농도가 증가함에 따라 환원제의 투과량이 많아지고 투과속도도 증가하여 담지량이 증가하다가 1.0 mol/L에서 최대를 나타내고 그 이상의 농도로 가면서 환원제의 투과량과 투과속도가 매우 증가하여 막을 투과해 백금산용액 중에서 환원이 일어난다. 그래서 담지량은 감소하는 것으로 사료된다. 환원제 농도 3.0 mol/L에서 담지량이 다시 증가하는 경향을 보이지만, 이는 백금산용액 중에서 환원된 백금이 막면에 달라붙어 담지량을 증가시킨 것으로 사료된다.

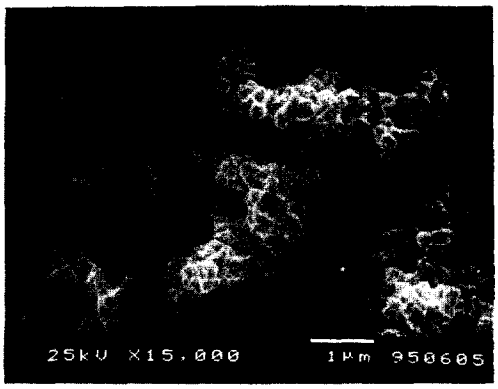
3-2. 전극촉매의 형태학적 특성

3-2-1. SEM 분석

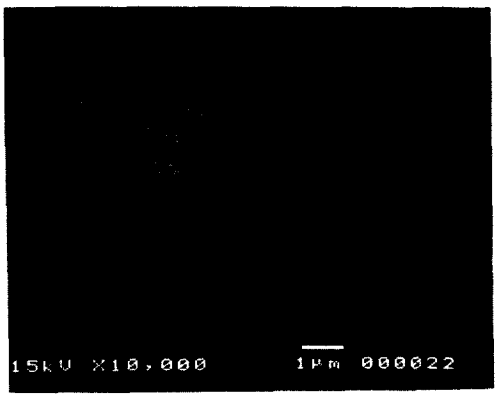
백금전극 표면의 SEM을 Fig. 7(A)와 (B)에 나타내었다. 0.1 mol/L에서는 환원제의 투과량과 투과속도가 낮아서 1차 입자가 형성되어 표면의 입자들이 충분히 클 수 있는 시간이 있었고, 환원제 농도가 증가할수록 환원제의 투과량과 투과속도가 증가하여 2차 입자들이 형성되어 서로 엉김이 일어나는 것을 볼 수 있으며 입자들 사이의 상호접촉이 원활해졌다. 또한, 표면 입자크기가 작아지다가 1.5 mol/L 이상에서는 환원제의 투과량과 투과속도가 매우 증가하여 막을 투과해 백금산용액 중에서 환원이 일어나서 0.1 mol/L에서처럼 입자크기가 커졌으나, 3.0 mol/L에서 다시 작아졌는데 이는 막에 어느정도 백금이 담지된 후에 백금층이 백금산용액으로의 환원제 투과를 억제하기 때문에 환원제의 투과속도가 낮아져서 입자크기가 작아진 것으로 사료된다.

3-2-2. EDS 분석

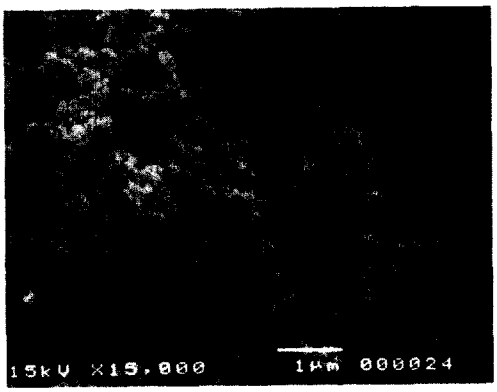
막에 담지된 백금의 농도 분포를 알아보기 위하여 EDS 분석을 실시하였다. Fig. 8(A)와 (B)에 환원제 농도 변화에 따른 담지된 백금의 막 단면을 통한 농도 분포를 나타내었다. 그림의 가운데 세로선은 막 표면을 나타내며 이를 기준으로 왼쪽과 오른쪽이 각각 막 표면과



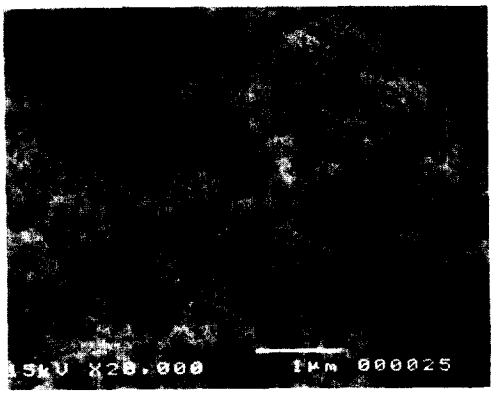
(a)



(b)



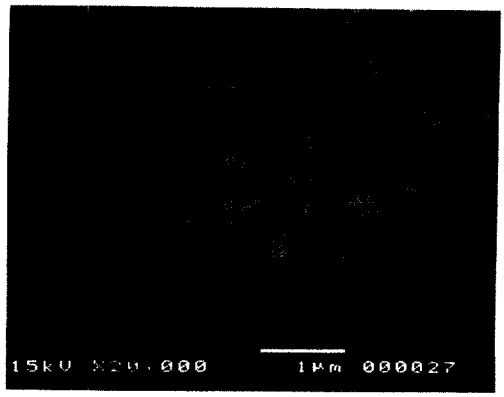
(c)



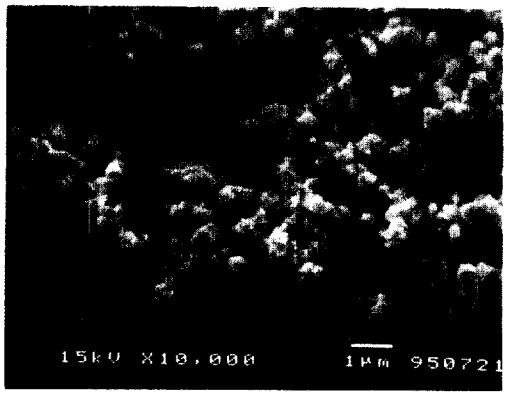
(d)

Fig. 7(A). SEM photographs of the surface of Pt-SPE with reducing agent concentration.
$NaBH_4$: (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7 mol/L

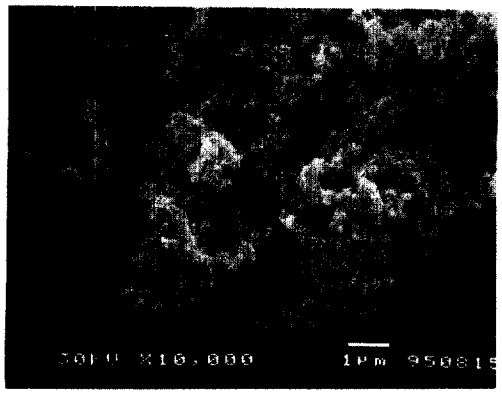
(a)



(b)

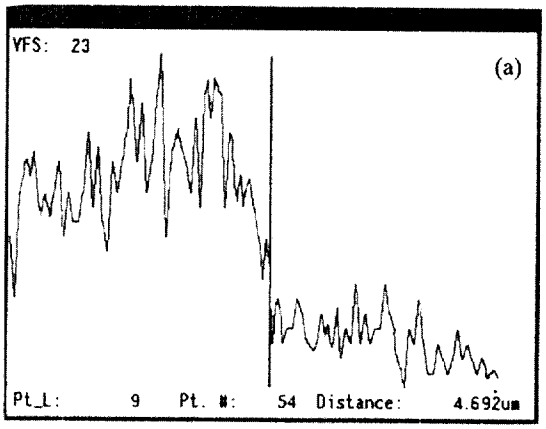


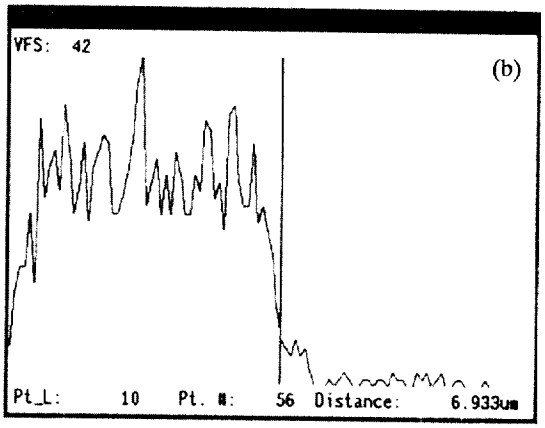
(c)

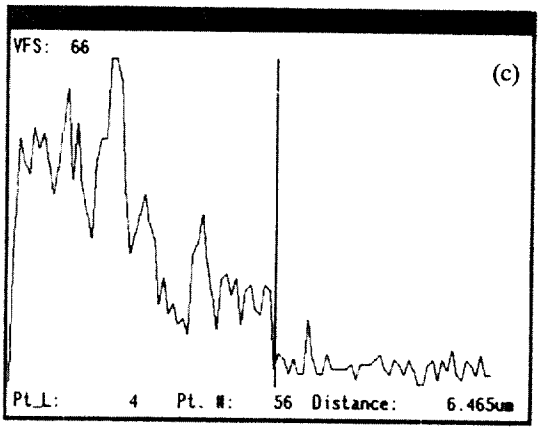


(d)

Fig. 7(B). SEM photographs of the surface of Pt-SPE with reducing agent concentration.
$NaBH_4$: (a) 1.0, (b) 1.5, (c) 2.0, (d) 3.0 mol/L







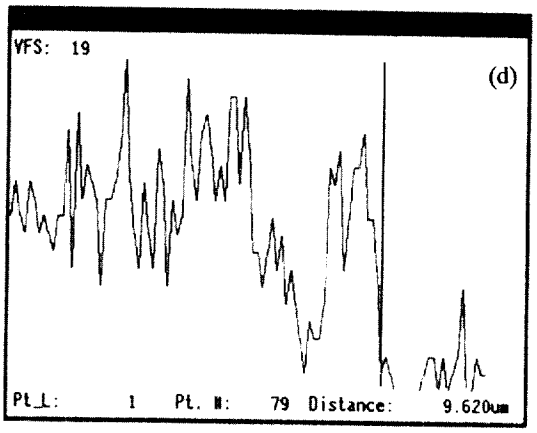


Fig. 8(A). Pt concentration profile for the cross section of Pt-SPE.
$NaBH_4$: (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.7 mol/L

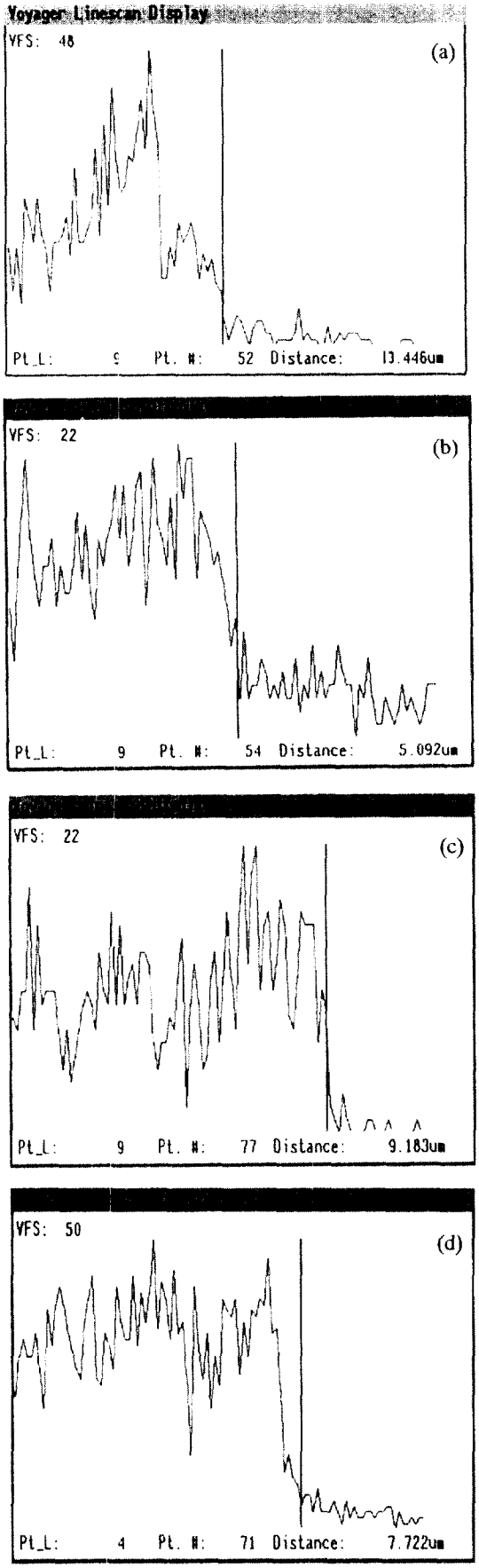


Fig. 8(B). Pt concentration profile for the cross section of Pt-SPE. $NaBH_4$: (a) 1.0, (b) 1.5, (c) 2.0, (d) 3.0 mol/L

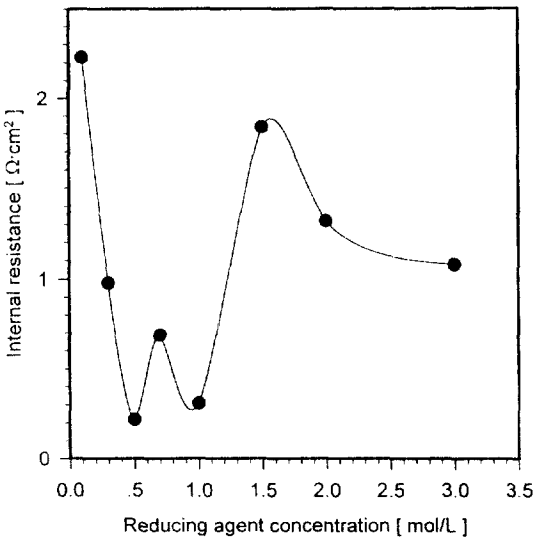


Fig. 9. Internal resistance with reducing agent concentration.

내부의 농도 분포를 나타내고 있다. 그림에서 환원제 농도 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 mol/L에서는 담지된 백금전극의 두께가 4.6-9.6 μm였고 1.0 mol/L에서 약 13 μm로 가장 두꺼웠다. 환원제 농도 1.5, 2.0, 3.0 mol/L에서는 5-9.2 μm였다. 환원제 농도 1.0 mol/L를 기준으로 저농도의 환원제에서는 환원제의 투과량과 투과속도가 낮아서 담지되는 백금의 양이 적어 두께가 얇아졌으며, 1.0 mol/L 이상인 고농도의 환원제에서는 환원제의 투과량과 투과속도가 높아서 백금산 용액으로 확산되어 백금 용액과 반응하여 백금 용액내에서 백금 입자가 형성되어 버리기 때문에 담지된 백금의 두께가 얇아졌다. 막 내부에서의 백금의 분포는 막 표면에 비해 아주 적은 양만이 분포하고 있음을 알 수 있다. 막 내부에 존재하는 백금 입자들은 전극촉매로 작용하지 않는 쓸모없는 입자들이다[21]. 그림으로부터 환원제 농도 0.1과 0.5 mol/L에서는 막 내부에 상당량의 백금입자들이 존재하는 것으로 보아 전극촉매로서 바람직하지 않은 것으로 생각되며, 막 표면의 전극촉매의 두께로 볼 때 환원제 농도 1.0 mol/L의 경우, 전극촉매들 중 가장 두꺼운 층을 볼 수 있었다.

3-3. 전극촉매의 전기화학적 특성

3-3-1. 내부저항

Fig. 9는 환원제 농도에 따른 내부저항을 나타낸 것이다. 내부저항은 전극촉매와 SPE와의 접촉저항과 전극촉매의 저항값의 합이며 접촉성질이 접촉저항으로 나타난다[13]. 따라서 이 값이 낮을수록 접촉저항과 촉매 저항이 작아서 보다 나은 성능을 나타낼 것으로 생각되며 백금전극은 저항이 매우 낮아 접촉저항이 큰 비중을 차지한다. 환원제 농도 0.3 mol/L 이하에서는 환원제의 투과량이 적어서 입자들의 상호 접촉이 불균일해져 저항이 커졌고, 1.5 mol/L 이상에서는 환원제의 투과 속도가 커 입자의 형성이 빨라 입자들 사이의 상호 접촉이 불균일해져 저항이 커졌고, 이로부터 막과 전극의 접촉저항이 높아진 것으로 생각된다. 환원제 농도 0.5, 0.7, 1.0 mol/L에서는 내부저항이 각각 0.27, 0.69, 0.31 Ωcm^2로서 낮은 저항값을 나타냈는데, 이로부터 백금의 담지가 균일하게 잘 된 것으로 생각된다.

3-3-2. 전류-전압도

Fig. 10(A)와 (B)는 제조된 백금 전극의 전류-전압도를 나타낸 것으로 −0.3 V vs. SCE에서 +1.3 V vs. SCE의 방향으로 전위를 주사시키면 산화반응이 일어나고 반대 방향으로 전위를 주사시키면 환원반응이 일어난다[22].

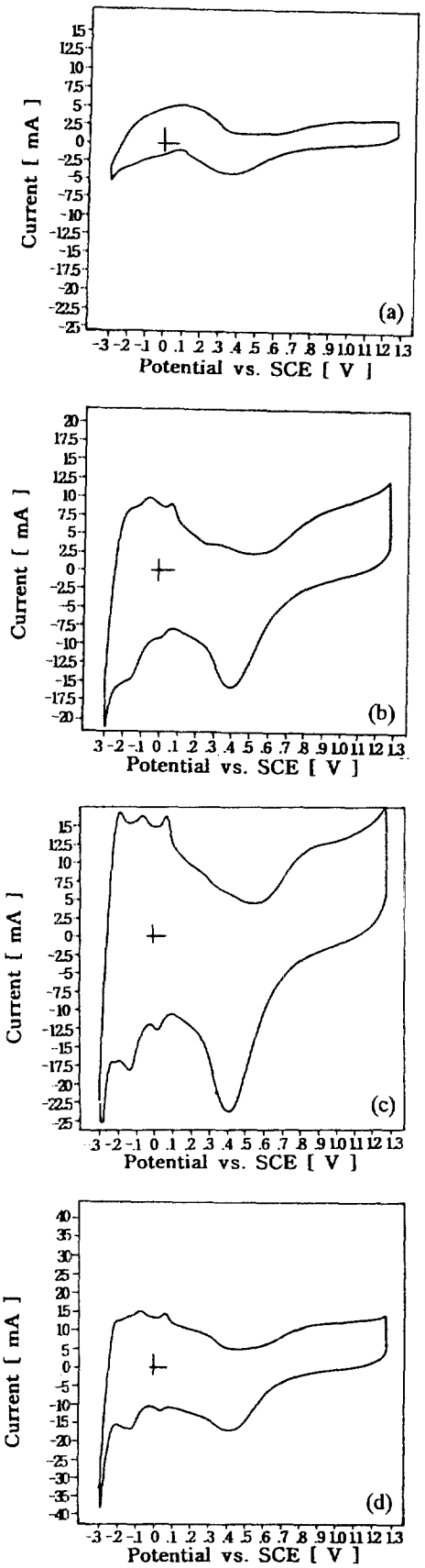


Fig. 10(A). Cyclic voltammogram for Pt with reducing agent concentration at 25℃, 0.5 mol/L H_2SO_4(geometrical area: 1.0 cm^2, scan rate: 10 mV/s).
$NaBH_4$: (a) 0.1, (b) 3, (c) 0.5, (d) 0.7 mol/L

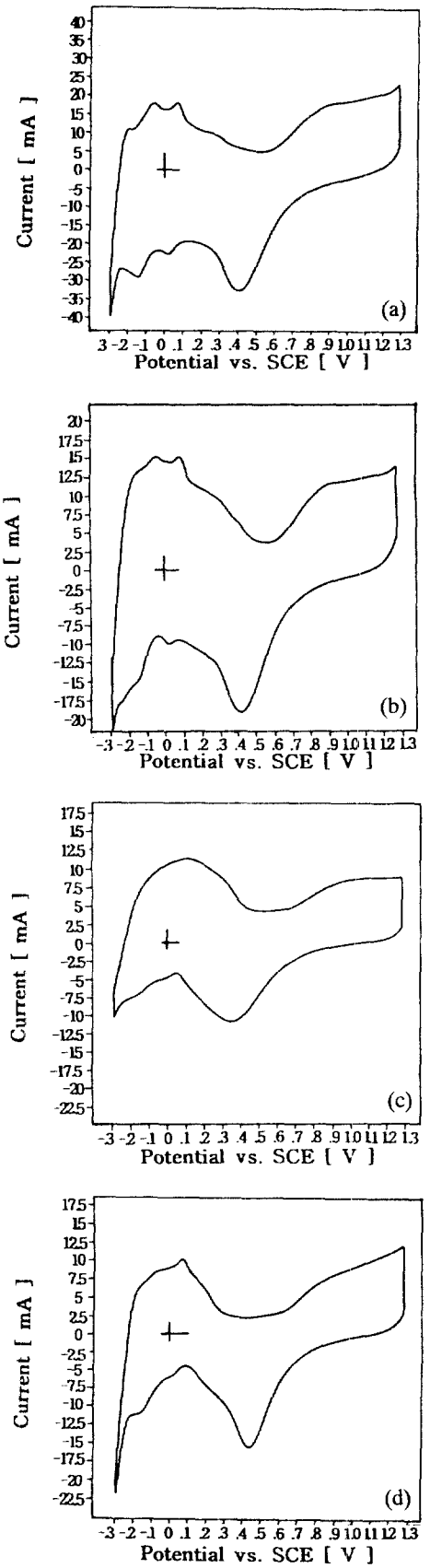


Fig. 10(B). Cyclic voltammogram for Pt with reducing agent concentration at 25℃, 0.5 mol/L H_2SO_4(geometrical area: 1.0 cm^2, scan rate: 10 mV/s).
$NaBH_4$: (a) 1.0, (b) 1.5, (c) 2.0, (d) 3.0 mol/L

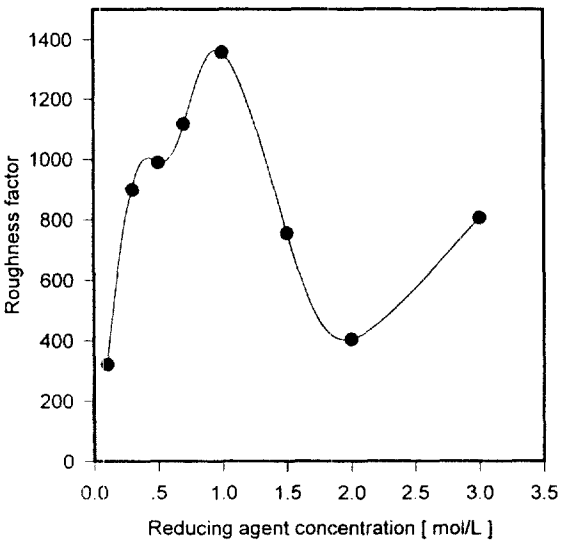


Fig. 11. Roughness factors with reducing agent concentration.

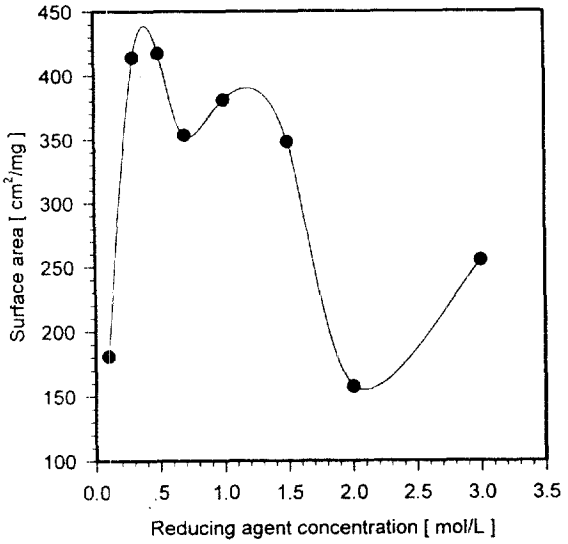


Fig. 12. Surface area per unit weight of Pt as a function of reducing agent concentration.

환원 곡선의 −0.3 V-+0.1 V vs. SCE 사이에서 두 개의 봉우리가 있는 수소의 흡착 피크가 관찰되었다. 환원제 농도 0.1 mol/L일 때 수소 흡착 피크의 면적이 가장 작았고 이로부터 계산한 전기량과 거칠기 인자도 가장 작았다. 수소 흡착 피크의 면적으로부터 구한 거칠기 인자를 Fig. 11에 환원제 농도에 따라 도시했다. 환원제 농도 0.3, 0.5, 0.7 mol/L로 증가함에 따라 전류-전압도의 수소 흡착 피크의 면적이 증가해 전기량과 거칠기 인자가 증가한다. 1.0 mol/L에서 가장 컸으며 계속해서 환원제의 농도가 증가함에 따라 수소 흡착 피크의 면적이 작아져서 전기량과 거칠기 인자도 작아지는데 3.0 mol/L에서는 표면입자크기가 작아져서 수소 흡착 피크의 면적이 커지므로 전기량과 거칠기 인자도 커졌다. 3.0 mol/L에서의 이런 현상은 막에 어느 정도 백금이 담지된 후에 백금층이 백금산용액으로의 환원제 투과를 억제하기 때문으로 사료된다. 수소 흡착 피크의 면적의 증감에 따라 전기량과 거칠기 인자도 같은 증감 추이를 보였다. 전기량이 증가한다는 것은 같은 시간동안 반응을 시킨 경우에 흐른 전류가 크다는 것을 말하고, 이는 반응 속도가 빠르다는 것을 보여주는 것이다. 이로부터 수소 흡착 피크의 면적이 크다는 것은 반응 속도가 빠르다는 것이라고 말할 수 있으므로 면적이 클수록 성능이 우수한 전극이라고 할 수 있다[22].

Table 1. Amount of Pt loading, electricity, roughness factor and surface area per unit weight of Pt with reducing agent concentration

Reducing agent concentration(mol/L)	Pt loading (mg/cm^2)	Electricity (mC)	Roughness factor	Surface area(cm^2/mg)
0.1	1.78	67.63	322.06	180.93
0.3	2.17	188.78	898.95	414.26
0.5	2.37	207.77	989.36	417.45
0.7	3.16	234.60	1117.15	353.53
1.0	3.56	284.92	1356.75	381.11
1.5	2.17	158.76	756.01	348.39
2.0	2.57	84.98	404.68	157.46
3.0	3.16	169.56	807.42	255.51

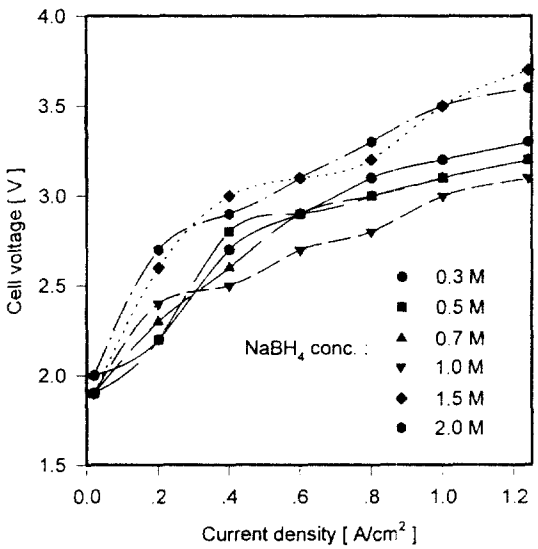


Fig. 13. Cell voltage-current density relation with reducing agent concentration(Temperature: 25℃).

활성 비표면적을 거칠기 인자와 담지량으로부터 구하여 Fig. 12에 환원제농도에 따라 도시했다. 활성 비표면적은 촉매 단위 질량(mg) 당의 활성 표면적(cm^2)으로서, 환원제 농도 0.3, 0.5 mol/L에서 410 cm^2/mg 이상을 나타내 높은 값을 보였으며, 성능이 가장 좋을 것으로 예상되던 환원제 농도 1.0 mol/L의 경우는 실제 거칠기 인자는 제일 큰 값을 나타내었으나 담지량의 영향으로 활성 비표면적은 다소 떨어졌으며 그 값은 381.11 cm^2/mg이었다. 또한, 3.0 mol/L에서 2.0 mol/L보다 높은 활성 비표면적을 보였는데 이는 환원제 농도 3.0 mol/L은 오히려 막에 어느 정도 백금이 담지된 후에 백금층이 백금산용액으로의 환원제 투과를 억제하기 때문에 환원제의 투과속도가 낮아져서 입자크기가 작아지고, 따라서 활성 비표면적이 증가한 것으로 사료된다. 이들 결과를 정리해 보면 Table 1과 같다.

3-4. 전극촉매의 조전압 특성

Fig. 13은 백금시약의 농도 5 mmol/L에 대하여 환원제 농도를 0.3-2.0 mol/L로 변화시켜 제조한 전극의 전류밀도에 따른 조전압 변화를 상온에서 실험한 결과이다. 그림에서 0.3 mol/L와 0.5 mol/L일 때는 환원제 농도가 낮아 확산속도가 떨어지기 때문에 동일 시간 환원

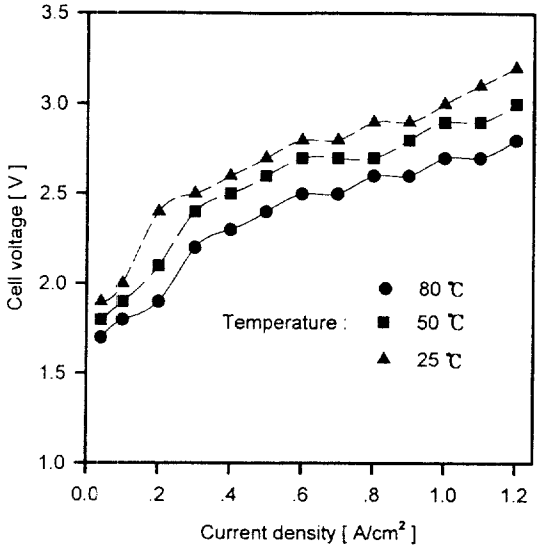


Fig. 14. Cell voltage-current density relation with temperature(H_2PtCl_6: 5 mmol/L, $NaBH_4$: 1 mol/L).

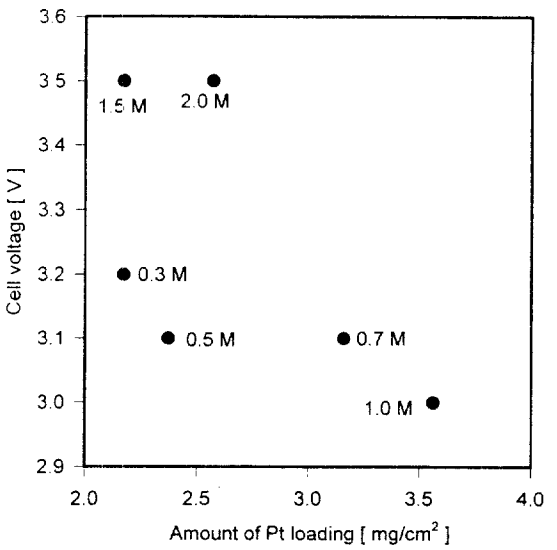


Fig. 15. Cell voltage-amount of Pt loading relation with reducing agent concentration(25℃, 1 atm, 1 A/cm²).

시킬 경우 막을 통해 투과하는 환원제의 양이 적어 백금이온의 환원이 늦어져서 담지량이 적었다. 또한, 백금입자의 형성이 불균일하게 되어 백금입자의 접촉이 상호 원활하지 못하게 된다. 따라서, 전류분포가 나쁘게 되어 전류밀도에 대한 조전압이 갑작스러운 변화를 나타내었다. 그러나 환원제 농도가 증가함에 따라 백금입자의 형성이 원활하게 되어 전류밀도에 따른 조전압이 안정적인 값을 가짐을 확인할 수 있었다. 환원제 농도 0.7 mol/L와 1.0 mol/L 중에서 백금 담지량이 많은 1.0 mol/L일 때, 전류밀도 변화에 따른 조전압이 더 낮은 것을 볼 수 있으며, 0.4 A/cm² 이하의 낮은 전류밀도에서는 조전압이 불안정하게 나타났지만 전류밀도가 높아짐에 따라 전류밀도에 대한 조전압이 안정한 값을 가지는 것을 볼 수 있었다. 환원제 농도 1.5 mol/L와 2.0 mol/L에 대해서는 환원제 농도가 너무 높아 막을 통해 투과하는 양이 많기 때문에 막 표면에서 함침되는 양보다 백금산용액 중에서 환원되는 백금량이 많아 담지량이 적고, 백금입자의 형성이 빨리 일어나 입자의 크기가 커져서 조전압이 증가했다. 백금 담지량이 가장 많은 환원제 농도 1.0 mol/L에서 활성 비표면적은 좀 떨어지고 접촉성질도 약간 떨어지나 전류밀도에 따른 조전압의 변화는 최소를 보였으며, 이로부터 성능이 가장 뛰어났음을 확인할 수 있었다.

가장 뛰어난 성능을 나타낸 환원제 농도 1.0 mol/L에 대한 온도의 영향을 살펴본 결과를 Fig. 14에 나타내었다. 25℃, 50℃, 80℃에서 실험한 결과, 온도가 올라갈수록 조전압은 낮아져, 전류밀도 1 A/cm²에서 25℃, 50℃, 80℃에 대해 조전압은 각각 3.0 V, 2.9 V, 2.7 V를 나타냈다. 이는 온도가 증가할수록 이온전도가 잘 되기 때문이라 생각된다. 80℃, 1 A/cm²일 때 수소생성속도는 0.71 ml/s였다.

Fig. 15는 백금 담지량에 대한 조전압을 나타낸 것으로서 담지량이 많을수록 조전압이 낮은 현상을 보였으며, 환원제 농도 1.0 mol/L에서 가장 낮은 조전압을 보였다.

4. 결 론

수소 생산을 위한 물 전기분해용 SPE 전극촉매의 형태학적, 전기화학적 분석과 물 전기분해 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 제조전극의 담지량 또는 담지특성이 환원제 농도에 의존함을 알 수 있었다. 환원제 농도 1.0 mol/L에서 표면의 백금입자크기가 가장 작았고 입혀진 백금층 두께가 약 13 μm, 백금 담지량이 3.56 mg/cm², 또한 거칠기 인자가 1356.75로 가장 컸으며, 활성 비표면적은 381.11 cm²/mg이었다. 그리고, 내부저항은 0.31 Ωcm²였다.

(2) 25℃, 1기압에서 물 전기분해 실험에서 백금 담지량이 많을수록 조전압이 감소하는 현상을 보였으며, 백금 담지량 3.56 mg/cm², 환원제 농도 1.0 mol/L일 때, 전류밀도 1 A/cm²에서 3.0 V로 가장 낮은 값을 나타내었다. 1 A/cm²에서 조전압이, 50℃ 경우 2.9 V, 80℃일 때 2.7 V로 온도가 높을수록 조전압이 낮아짐을 알 수 있었다.

(3) 함침 시간 1시간, 백금농도 5 mmol/L에서는 환원제 농도 1.0 mol/L 일 때가 최적전극 제조 조건임을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국에너지기술연구소 위탁연구에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Lu, P. W. T. and Srinivasan, S.: *J. Applied Electrochem.*, **9**, 269 (1979).
2. 太田 時男: "水素 エネルギ - 最先端 技術", NTS(1995).
3. 남석우, 홍성안: 한국에너지공학회지, **3**, 10(1994).
4. Bockris, J. O'M.: "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", edited by Ralph E. White, Vol. 2, Plenum Press, New York(1981).
5. Geoffrey Prentice: "Electrochemical Engineering Principles", Prentice-Hall Inc. (1991).
6. 오정훈: "SPE를 이용한 물 전기분해용 전극제조에 관한 연구", 연세대학교 대학원, 석사학위논문, 서울(1995).
7. 竹中啓恭: ソ-ダと鹽素, **8**, 15(1986).
8. Millet, P., Durand, R. and Pineri, M.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **15**, 245(1990).
9. Appleby, A. J. and Foulkes, F. R.: "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold(1989).
10. 채재근, 오정훈, 강문식, 한학수, 설용건, 조영일: 화학공학의 이론과 응용, **1**(2I), 725(1995).

11. Millet, P., Alleau, T. and Durand, R.: *J. Applied Electrechem.*, **23**, 322(1993).
12. 鳥養榮一 : Japan Pat., 昭53-110267(1980).
13. Takenaka, H., Torikai, E., Kawami, Y. and Wakabayashi, N.: *Int. J. Hydrogen Energy,* **7**, 397(1982).
14. Xing, X. K. and Eiu, C. C.: *Electroanalysis,* **3**, 111(1991).
15. Kita, H., Fujikawa, K. and Nakajima, H.: *Electrochimica Acta,* **12**, 1721(1984).
16. 이용욱, 김용열, 강현춘, 신석재, 이병철, 강안수 : 멤브레인, **5**(3), 109(1995).
17. Aramata, A., Kodera, T. and Masuda, M.: *J. Applied Electrechem.*, **18**, 577(1988).
18. Katayama-Aramata, A., Nakajima, H., Fujikawa, K. and Kita, H.: *Electrochemica Acta,* **28**, 777(1983).
19. Katayama-Aramata, A. and Ohnishi, R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 658(1983).
20. 藤嶋 昭, 相澤益男, 井上 徹 : "電氣化學測定法(上)", 技報堂出版株式會社(1988).
21. David, W. D. and Allen, J. B.: *J. Electrochem. Soc.,* **135**, 1977 (1988).
22. Scott, K.: "Electrochemical Reaction Engineering", Academic Press Ltd., London(1991).