

수소 생산을 위한 SPE-전극촉매의 제조법에 따른 성능비교

강문식 · 한학수 · 설용건 · 조영일* · 채재근* · 오정훈** · 심규성***

연세대학교 공과대학 화학공학과

*한화에너지(주) 연구소

**동양폴리에스터주식회사

***한국에너지기술연구소

(1996년 5월 2일 접수, 1996년 11월 1일 채택)

A Comparison of Properties of SPE-Composites with Preparation Method for Hydrogen Production

Mun-Sik Kang, Hak-Soo Han, Yong-Gun Shul, Yung-il Joe^{*}, Jae-Keun Chae^{*},
Jeong-Hun Oh^{**} and Kyu-Sung Sim^{***}

Dept. of Chem. Eng., Yonsei Univ.

*Hanwha Energy Co., Ltd.

**Tongyang Polyester Co., Ltd.

***Korea Institute of Energy Research

(Received 2 May 1996; accepted 1 November 1996)

요 약

수소 생산을 위한 SPE-composites를 환원제 투과법과 함침-환원법으로 제조하여 형태학적 특성, 전기화학적 특성 그리고 물 전기분해실험을 통해 전극의 성능을 평가하였다. 제조 방법에 따른 담지특성이 환원제 투과법은 막 외부쪽으로 백금이 담지되었으며, 함침-환원법은 막 내부쪽으로 담지가 일어났다. 실험결과로부터 환원제 투과법이 함침-환원법보다 전기화학적 성능이 우수함을 알 수 있었으며 물 전기분해실험을 통하여 이를 확인할 수 있었다.

Abstract—We were prepared SPE-composites with reductant penetrating method and impregnation-reduction method. And its characteristic properties were investigated by morphological analysis, electrochemical experiment and water electrolysis. As a result of the morphological analysis, Pt of SPE-composites prepared by reductant penetrating and impregnation-reduction method was deposited outward, inward respectively. From the electrochemical experiment, reductant penetrating method is better than impregnation-reduction method. As a result of water electrolysis, we confirmed that reductant penetrating method is better.

Key words: SPE-Composites, Reductant Penetrating Method, Impregnation-Reduction Method, Morphological Analysis, Water Electrolysis

1. 서 론

SPE를 이용한 물 전기분해에 사용되는 전극 제조 방법에는 기계적 방법, 금전체를 이용한 방법 그리고 화학적 환원법이 있다. 기계적 방법은 미리 조정된 촉매미립자와 PTFE(polytetrafluoroethylene) 등의 결합제를 Nafion 위에 분산시킨 후 열압착에 의해서 전극을 제조하는 방법으로 이 방법은 연료전지의 소수성 전극의 제조법에서 파생된 기술로 물을 전기분해할 경우 소수성일 필요가 없기 때문에 물 전기분해용 전극 제조에서는 많이 이용되지 않는다[3-5]. 금전체를 이용한 방법은 막 위에 귀금속을 침적시키는 대신에 금전체 위에 귀금속을 침적시켜 막과 밀착시켜 전극의 역할을 할 수 있게 하는 방법으로 여기에는 금전체에 전기 화학적으로 귀금속을 침적시키는

방법과 귀금속을 스퍼터링하는 방법 그리고 금전체에 귀금속을 증착하는 방법이 있다[7].

화학적 환원법에는 환원제 투과법과 함침-환원법이 있다. 환원제 투과법은 백금 음이온 시약을 화학적으로 환원시켜 백금전극을 제조하는 방법으로 Nafion을 두 개의 방이 있는 두 개의 반응기에 끼워 놓고 한쪽 실에는 백금 음이온 시약을, 다른 쪽 실에는 환원제를 채워 전극을 제조하는 방법이다[9, 11, 12]. 함침-환원법은 백금 양이온 시약을 화학적으로 환원시켜 백금전극을 제조하는 방법으로 전처리가 끝난 Nafion을 일정시간 동안 백금 양이온 시약에 담근 후 꺼내어 물로 세척한 후 환원제 수용액에 담겨 원하는 전극을 제조하는 방법이다.

이 전극촉매를 제조하는 기술은 물 전기분해 성능을 지배하는 가

장 중요한 인자의 한 가지로 접합력이 약하면 높은 전류밀도에서 전극층의 박리나 촉매입자의 탈락이 일어나기 쉽고, 또한 막-전극간의 접촉저항이 높아지게 되어 SPE composites을 사용함으로써 얻어지는 특징을 전혀 활용할 수 없게 된다[6]. 이처럼 전극촉매 제조의 중요함에 착안을 하여 본 연구는 일반적으로 널리 이용되고 있는 전극 제조방법인 환원제 투과법과 함침-환원법으로 제조한 백금전극들의 백금시약 농도와 환원제 농도의 변화에 따른 형태학적 특성 분석을 통해 전극 남지 형태의 차이점을 알아보고, 전기화학적 특성 실험을 통해서 제조 방법에 따른 전기화학적 성능을 비교 평가하며, 최종적으로 제조된 전극의 물 전기분해실험을 통해 두 가지 방법의 남지 특성을 비교하여, 물 전기분해에 있어서 보다 효율적인 전극 제조 방법에 대하여 알아보고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 실험물질

본 실험에서 사용한 실험물질은 다음과 같다.

고체고분자전해질(SPE)로는 미국 Dupont사에서 제조한 상용막인 Nafion 117(equivalent weight 1100, 두께 0.178 mm)을 사용하였으며 백금시약은 환원제 투과법에서는 백금 음이온 화합물인 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chem. Co.)를 사용하였고, 함침-환원법에서는 백금 양이온 화합물인 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (Aldrich Chem. Co.)를 사용하였다. 그리고 백금 시약을 환원시킬 환원제로는 NaBH_4 를 사용하였으며 실험에서 사용한 물은 $1 \text{ M}\Omega\text{cm}$ 이상의 비저항을 갖는 증류수를 사용하였다.

2-2. 백금 전극 제조

2-2-1. 환원제 투과법

이전의 논문에서와 같은 방법으로 전처리한 막은 함수율이 매우 낮기 때문에 다시 증류수에 끓여 함수율을 조절하여 주었다[1, 2]. Fig. 1에서와 같이 Cell 사이에 막을 끼워 넣고 한쪽에는 환원제로써 NaBH_4 수용액을 넣고 다른 쪽에는 염화백금산 수용액을 넣어 1시간 동안 반응을 시켰다. 환원제로는 NaBH_4 를 사용하여 환원제와 백금시약의 농도를 변수로 하여 실험을 하였고, 이때 사용한 환원제의 pH는 NaOH 수용액을 이용하여 $\text{pH}=13$ 으로 맞추어 주었다. 함침시킨 막은 적당한 처리를 한 후 질량을 측정하였다[1, 2]. Fig. 2는 함침 순서를 보여준다[9, 10, 18, 19].

2-2-2. 함침-환원법

전처리가 끝난 막을 0.5 mol/L NaCl 수용액에 끓여 Na 형의 막으로 바꾼 후, 50°C 의 증류수에서 12시간 항온으로 유지하였다. 서로 다른 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 수용액에 시간을 변화시키면서 담근다. 여기에 사용되는 용매는 H_2O 와 CH_3OH (vol% 3:1)의 혼합액을 사용하였다. 환원제

로는 NaBH_4 를 사용하였고 농도를 변화시키면서 NaOH 수용액으로 $\text{pH}=10$ 으로 맞추었다. 환원시간은 1시간으로 고정하였으며 환원이 끝난 막을 H^+ 형으로 바꾸어 건조 무게를 측정하였다[1, 2, 5, 11, 12].

막 한쪽에만 백금을 함침하려면 위에서와 같은 조건으로 백금시약에 담가 백금 양이온 화합물로 이온교환시킨 후 Fig. 1의 cell에 걸고 한쪽은 환원제를 다른 쪽에는 H_2O 와 CH_3OH (vol% 3:1)의 혼합액을 순환시켜 환원제가 있는 쪽에 백금을 함침시켰다[13]. Fig. 3은 함침 순서를 보여준다.

2-3. 제조전극 특성분석

2-3-1. 형태학적 분석

제조된 물 전기분해용 전극은 SEM(scanning electron microscope, JSM 5410LV)을 통해 표면을 분석하였고, TEM(transition electron microscope, HITACHI H-600 electron microscope)를 통해 막 단면에서 함침된 귀금속들의 분포 상태와 particle의 크기를 알아보았다. 함침된 막의 단면에서의 성분의 분석과 농도 분포는 EDS(electron dispersive microanalysis spectroscopy, JSM 6400)를 통해 분석하였다[1, 2].

2-3-2. 전기화학적 분석

제조된 전극들의 전기화학적 특성은 Fig. 4의 cell에서 실시하였다. 각 전극의 전류-전압도(cyclic voltammogram) 측정시 양쪽 실에는 0.5 mol/L H_2SO_4 를 지지전해질로 사용하였고, 기준전극(reference electrode)으로는 포화카로멜전극(SCE, TOA electronics Ltd.)을 사용하였다. 막에 함침된 귀금속은 작동전극(working electrode)으로 작용하였고, 대전극(counter electrode)은 2.25 cm^2 의 백금 판을 사용하였다. 금고리를 이용하여 작동전극에 전류를 공급하였다. 측정하기 전 아르곤 가스를 양쪽 용액에 불어넣어 용존산소를 제거하였다. 모든 측정은 Potentio-Galvano-Scan(Wenking PGS 81)을 이용하여 25°C 에서 실시하였고, 측정결과는 X-Y recorder(YOKOGAWA)를 이용하여 기록하였다[14-16].

백금 전극의 활성비표면적 및 거칠기 인자는 전류-전압도를 통해

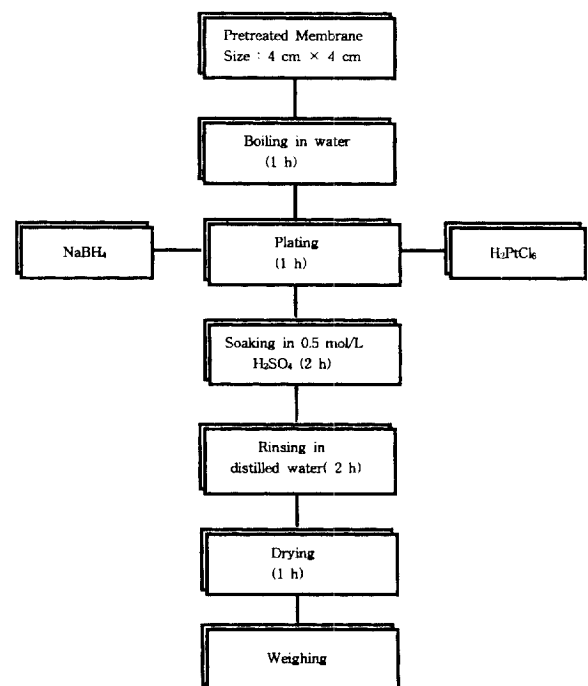


Fig. 2. Procedure to prepare Pt electrode by reductant penetrating method.

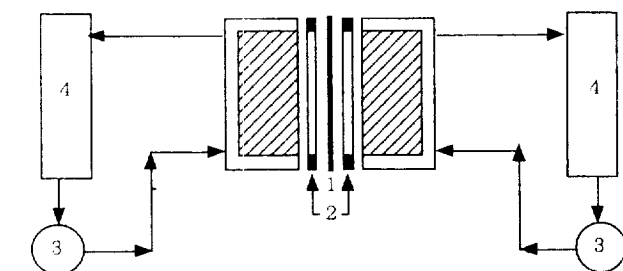


Fig. 1. The cell used to fabricate Pt-Nafion composite.

1. SPE
2. Teflon gasket tape
3. Circulating pump
4. Solution container

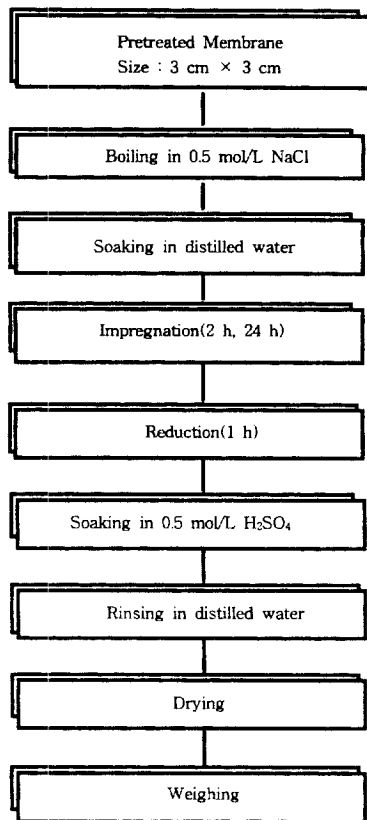


Fig. 3. Procedure to prepare Pt electrode by impregnation-reduction method.

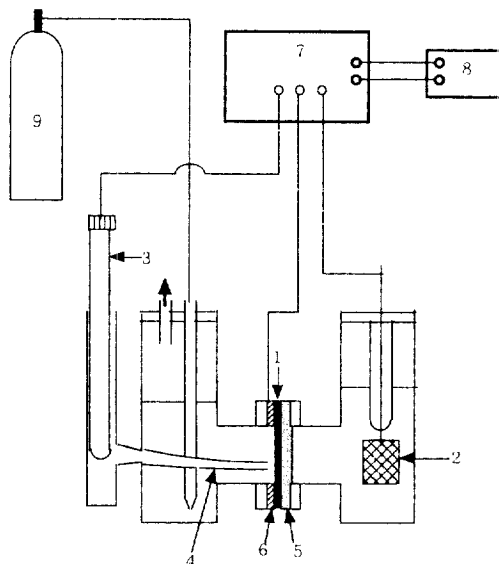


Fig. 4. The schematic diagram of the cell in the electrochemical measurements.

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

구했다. 전류-전압도로부터 전기량을 구하여 백금 전극의 활성표면적을 구할 수 있다[1, 2, 5, 7, 8, 17, 18].

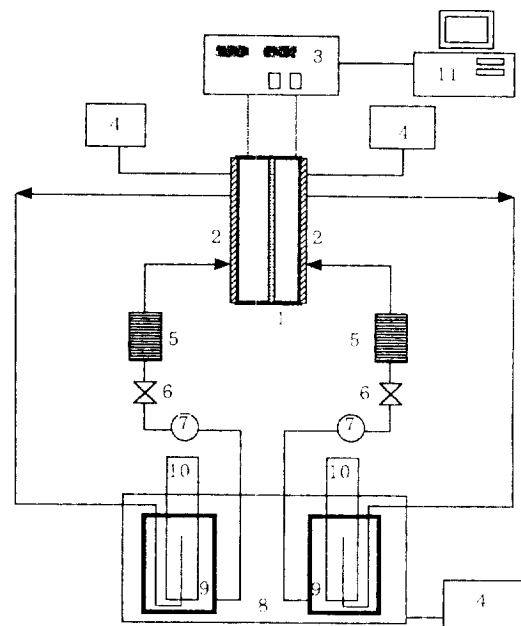


Fig. 5. The schematic diagram of SPE water electrolyzer.

- | | |
|-----------------------------|-------------------------|
| 1. Electrolysis unit cell | 7. Circulating pump |
| 2. Heater | 8. Water bath |
| 3. Potentio-Galvanostat | 9. Water reservoir |
| 4. Temperature control unit | 10. Gas vol. integrater |
| 5. Flow meter | 11. P.C. |
| 6. Valve | |

2-3-3. 물 전기분해실험

물 전기분해실험을 통해 제조된 전극들을 전류 밀도에 따른 조 전압을 측정하였다. 이때 사용한 측정 장치는 Fig. 5와 같다. 측정은 Potentio-Galvanostat을 사용하여 정전류법으로 실시했다. 물 전기분해에 사용한 물은 비저항이 $1 \text{ M}\Omega\text{cm}$ 이상인 증류수를 사용하였다. 물의 유속은 50 ml/min 이었고, 이때의 반응 면적은 5.06 cm^2 이었다. 제조된 전극과 cell의 전류 분포를 일정하게 유지하기 위하여 Ti mesh를 사용하여 전류를 공급하였다[1, 2].

3. 결과 및 고찰

3-1. 제조전극의 담지 특성

화학적 환원법으로 Nafion 막에 백금을 함침시켜 제조한 백금 전극의 제조방법에 따른 특성을 분석하였다. 환원제 무과법으로 제조한 백금 전극은 H_2PtCl_6 의 농도를 2 mmol/L , 5 mmol/L , 10 mmol/L 로 변화시키고 환원제를 $0.01\text{-}1.0 \text{ mol/L}$ 로 변화시키면서 백금을 함침시켰다. 함침-환원법으로 제조한 백금 전극은 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 의 농도 1 mmol/L 과 1.6 mmol/L 에 대해 백금식약농도의 의존성을 환원제 농도 0.01 mol/L , 0.05 mol/L , 0.1 mol/L , 0.5 mol/L 로 변화시켜 알아보고, 백금식약농도 1 mmol/L 과 1.6 mmol/L 에 대해 2, 24시간 함침시켜 함침시간 의존성을 고찰하였다.

Fig. 6은 환원제 무과법에 의한 백금식약 농도와 환원제 농도에 대한 담지량과의 관계를 나타내었다. 1시간 동안 함침시켰을 때 백금 담지량은 최대 4 mg/cm^2 이었으며, 일정한 환원제 농도에 대해 백금식약농도가 증가함에 따라 담지된 백금의 양은 증가하는 것을 볼 수 있으며, 또한 일정한 백금식약농도에서 환원제 농도가 증가함에 따라 담지된 백금의 양도 증가함을 확인했다. 그러나, 백금식약농도 2 mmol/L 에서는 담지된 백금의 양이 최대 1 mg/cm^2 을 보였으며, 5

mmol/L, 10 mmol/L에서는 각각 3.56 mg/cm², 4 mg/cm²이었다. 이로 부터 백금시약농도의 증가에 대한 담지된 백금의 양을 고려해 볼 때 백금시약농도 5 mmol/L의 경우가 가장 경제적이라고 생각되며 이후의 실험은 백금시약농도 5 mmol/L에서 실시했다. 백금시약의 농도와 환원제의 농도가 증가함에 따라 담지량이 급격히 증가하였으며, 특히 환원제의 농도가 0.01 mol/L이나 0.05 mol/L로 낮을 경우 담지량이 매우 적었다.

Fig. 7은 함침-환원법에 의한 백금시약 농도와 환원제 농도에 대한 담지량과의 관계를 나타낸 것으로 담지량은 0.7-2.2 mg/cm² 정도였다. 담지량에 대한 백금시약농도의 의존성을 백금시약농도 1 mmol/L과 1.6 mmol/L에 대해 실험한 결과, 담지량은 백금시약농도가 높을 때 더 많은 양의 백금이 담지됨을 볼 수 있었고, 함침시간의 영향을 백금시약농도 1.6 mmol/L에서 2시간과 24시간 함침시켜 알아본 결과, 백금 담지량은 함침시간이 증가하면 더 많은 양이 담지된다는 것을 확인했다. 따라서 담지량은 백금 시약의 농도와 Nafion 막에 백금 양이온 화합물의 이온교환시간이 증가함에 따라 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 환원제 투과법에서와는 달리 환원제의 농도 변화에 따른 담지량의 차이는 크지 않았다.

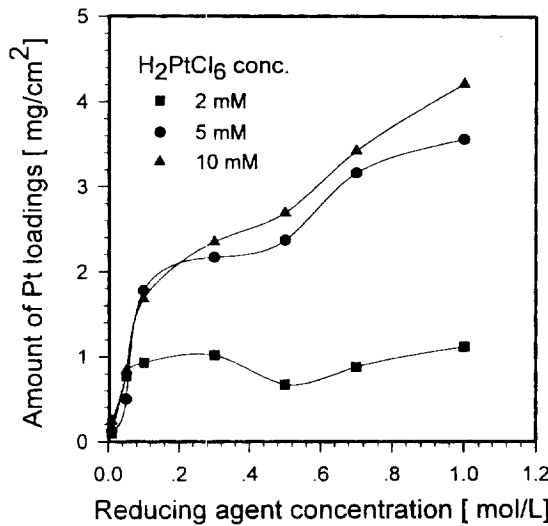


Fig. 6. Pt loadings by reductant penetrating method.

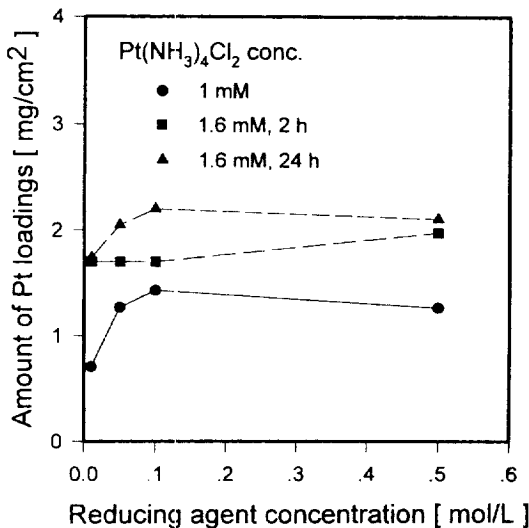


Fig. 7. Pt loadings by impregnation-reduction method.

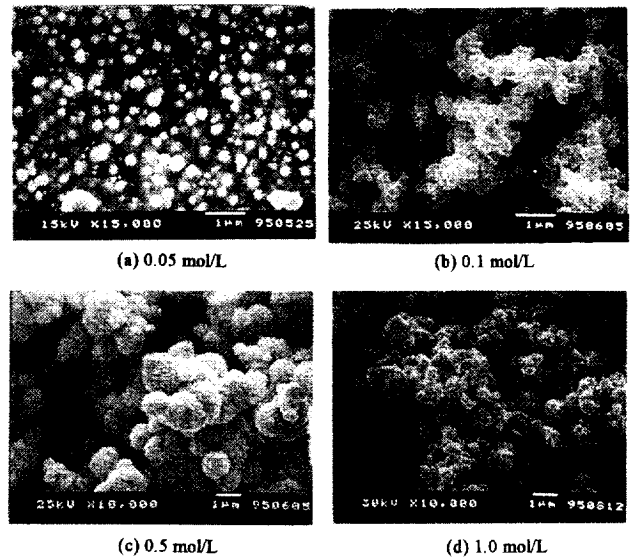


Fig. 8. SEM of the surface of Pt layer plated to the membrane by reductant penetrating method.

3-2. 제조전극의 형태학적 특성

Fig. 8은 백금시약농도 5 mmol/L에 대해 환원제 투과법으로 제조한 백금 전극의 표면 SEM 사진이다. (a)는 환원제의 농도가 0.05 mol/L일 때의 사진으로 약 0.3 μm 크기의 백금 particle들이 막 위에 고르게 분포함을 볼 수 있었다. 그러나, 백금 particle들이 서로 연결되어 있지 않는 것을 볼 수 있다. (b)에서 환원제의 농도가 0.1 mol/L로 증가함에 따라 0.3-1.0 μm로 particle의 크기가 증가하였고 1-2 μm 크기의 pore가 존재함을 알 수 있었다. (c)와 (d)는 환원제의 농도가 각각 0.5 mol/L와 1.0 mol/L로서 0.1-0.3 μm 크기의 particle들이 두꺼운 층으로 덩어리(aggregation)를 형성하여 묻쳐있는 다공성 구조임을 알 수 있다.

Fig. 9는 백금시약농도 1.6 mmol/L에 대한 함침-환원법으로 제조한 백금 전극의 SEM 사진이다. (a), (b), (c), (d)는 각각 환원제의 농도가 0.01 mol/L, 0.05 mol/L, 0.1 mol/L, 0.5 mol/L로서 약 0.1 μm 이하의 크기를 갖는 백금 particle들과 0.2 μm 이하의 pore들이 존재하는 다공성 구조임을 볼 수 있었다. 그러나 환원제 투과법으로 제조한 백금 전극들과는 달리 환원제의 농도 변화에 대한 백금 particle의 크기와 백금층의 형태에 커다란 변화는 없었다.

Fig. 10은 백금 전극의 단면을 찍은 TEM 사진이다. (a)는 H₂PtCl₆ 5 mmol/L과 NaBH₄ 0.5 mol/L일 때 환원제 투과법으로 제조한 전극으로 백금층의 두께가 3-5 μm 정도로 백금 particle들이 서로 연결되어 있음을 알 수 있다. 또한 백금층이 형성된 부분에서는 Nafion 막의 내부 쪽으로는 고립된 백금이 아주 미량있는 것을 볼 수 있다. 또한, 백금 particle들이 막 외부쪽으로 담지되어 있음을 볼 수 있다. 외부로 담지된 백금 particle들이 전류 급전체로서 유효하게 작용할 것으로 사료된다[12]. (b)는 Pt(NH₃)₄Cl₂ 1.6 mmol/L과 NaBH₄ 0.5 mol/L일 때 함침-환원법으로 제조한 전극이다. 사진에서 보면 1.5 μm 두께의 밀집된 백금층이 형성되어 있는 것을 볼 수 있으며 백금층 경계면에서 막 내부로는 미세한 백금 particle들이 분산되어 있는 것을 볼 수 있다. 또한, 백금 particle들의 수밀도와 크기는 막 내부로 들어갈수록 감소함을 알 수 있다. 함침-환원법에 의한 백금의 담지 형태는 막 내부쪽에서 일어났음을 확인할 수 있다.

위의 SEM과 TEM의 결과에서 보면, 백금 전극의 제조방법에 따라 백금 particle들의 표면에서의 형태와 단면에서의 분포가 상당히 큰 차이가 있는 것으로 생각된다. 그 이유로는 사용한 백금 시약의

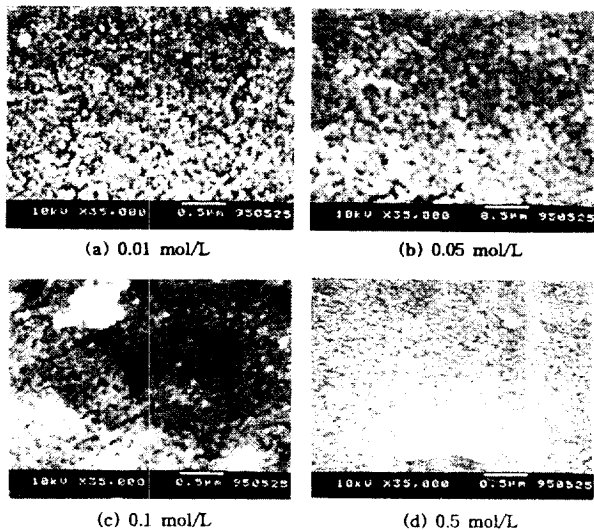


Fig. 9. SEM of the surface of Pt layer plated to the membrane by impregnation-reduction method.

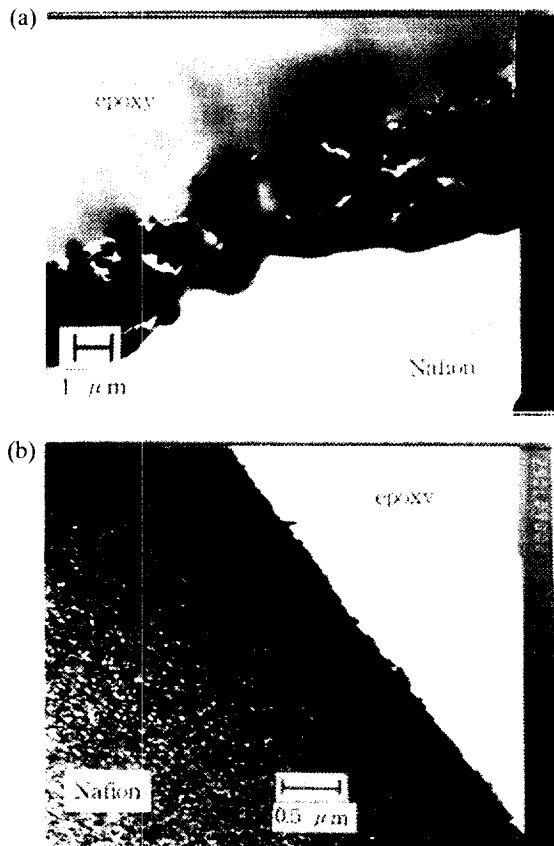


Fig. 10. TEM of the cross section of Pt electrodes.

(a) Reductant penetrating method. (b) Impregnation-reduction method.

종류와 환원 방법의 차이 때문이었다. 환원제 투과법에서 사용한 시약은 백금(IV) 음이온 화합물이기 때문에 양이온교환막인 Nafion 막을 투과하지 못한다. 대신 막 한쪽에는 백금 화합물을 다른 쪽에는 환원제를 순환시켜 환원제가 막을 투과하여 백금 화합물이 있는 막 표면에서 용액쪽으로 백금이 함침된다. 따라서 막 내부로 들어가는

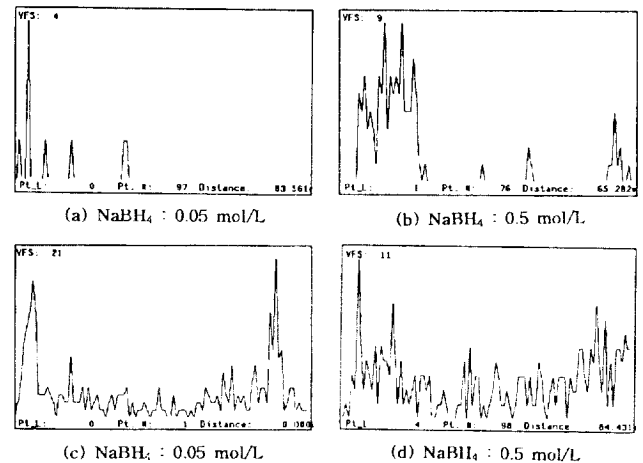


Fig. 11. Pt concentration profile for prepared composites.

(a), (b) Reductant penetrating method. (c), (d) Impregnation-reduction method.

백금양은 매우 적다. 그리고 환원제가 투과해야 하기 때문에 일정 농도 이상이 되어야 환원 반응이 순조롭게 일어날 수 있을 것으로 생각된다. 함침-환원법에서는 백금(II) 양이온 화합물을 사용하며, 전극을 제조하기 위해서는 먼저 막을 백금 양이온 화합물로 이온교환시킨 후 환원제로 환원시키기 때문에 환원제 투과법과는 다르다. 백금 이온이 이온교환된 막은 환원제가 표면에 접하면 막 표면에서부터 백금이 함침되기 시작하여 막 내부로 백금층이 형성된다. 따라서 표면에서 수 μm 미만의 얇은 두께의 밀집된 백금층이 있고 내부로는 미세한 백금 particle이 분산되는 형태가 되어 있는 것을 볼 수 있다.

Fig. 11은 환원제 투과법과 함침-환원법으로 제조한 전극의 단면에서의 백금 농도 분포를 EDS로 분석한 결과이다. 두 방법에서 공통적으로 환원제 농도가 낮은 경우 백금층의 형상이 같아 보이지 않았음을 볼 수 있으며 환원제 투과법으로 제조한 백금 전극은 백금의 분포가 막 표면에서 매우 밀집되어 있고 막 내부로는 희박해지는 것을 볼 수 있다. 함침-환원법으로 제조한 전극들의 농도 분포는 환원제 투과법에 비해 담지된 백금이 막내에 고루 분포함을 볼 수 있으며, 막내에 분포된 많은 양의 백금들은 대부분 쓸모없는 것으로서 함침-환원법에 의해 제조된 전극은 환원제 투과법보다 백금의 낭비가 많을 것으로 생각된다[12]. 이 결과는 Fig. 10의 TEM 사진에서의 백금의 함침 형태와 비교하면 일치함을 알 수 있다. 이로부터 환원제 투과법과 함침-환원법의 담지 형태가 다를 수 있음을 확인할 수 있었다.

3-3. 제조전극의 전류-전압도

Fig. 12는 백금시약농도 5 mmol/L에 대해 환원제 투과법으로 제조된 백금 전극의 각각의 수소, 산소 흡탈착에 대한 전기화학적 특성을 살펴보기 위한 전류-전압도이다.

환원제의 농도가 증가함에 따라 수소 흡착 피크의 면적이 커지는 것을 볼 수 있으며 이로부터 구한 전기량과 거칠기 인자도 증가하는 것을 알 수 있다. 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 커지는 것은 반응 속도가 빠르다는 것이라고 말할 수 있으므로 면적이 클수록 성능이 우수한 전극이라고 할 수 있다[20].

전류-전압도로부터 구한 값들을 표로 나타내면 Table 1과 같다. 전류-전압도에서 환원제의 농도가 증가함에 따라 수소흡착이 일어나는 부분의 면적이 커지는 것을 볼 수 있는데, 면적이 커지면 동일한 시간 동안의 전위 주사로부터 전극의 성능이 향상되었음을 보여준

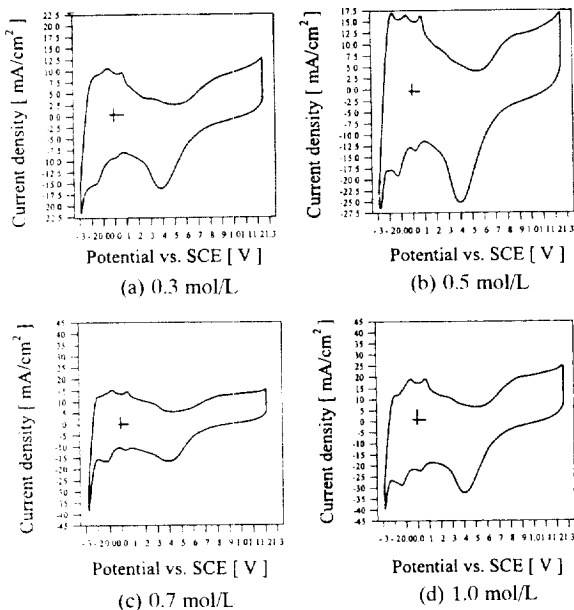


Fig. 12. Cyclic voltammogram for Pt prepared with reductant penetrating method at 25 °C, 0.5 mol/L H_2SO_4 . (geometrical area: 1.0 cm^2 , scan rate: 10 mV/s).

Table 1. Amount of deposited Pt, electricity, roughness factor and active surface area with reducing agent concentration by reductant penetrating method

Reducing agent concentration (mol/L)	Amount of deposited Pt (mg/cm^2)	Electricity (mC)	Roughness factor	Active 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

다. 또한 Table 1에서처럼 면적으로부터 구한 전기량과 거칠기 인자로부터 제조된 전극의 성능을 평가할 수 있다. Table 1에서 환원제 농도가 증가함에 따라 담지된 백금의 양도 증가하며 또한 거칠기 인자도 증가함을 볼 수 있다. 그러나, 활성비표면적은 거칠기 인자와 담지된 백금의 양의 함수로서 환원제 농도 0.7 mol/L와 1.0 mol/L에서는 거칠기 인자는 크지만 담지된 백금의 양이 너무 많아 상대적으로 백금의 활성비표면적은 떨어진 것을 볼 수 있다. 그러므로 촉매이 용량을 높이기 위해서는 거칠기 인자를 크게 하는 동시에 담지량을 줄여야 할 것으로 생각된다. 이들 결과로부터 제조된 전극들 중에서 환원제 농도 1.0 mol/L에서 가장 좋은 성능을 가질 것으로 생각된다.

Fig. 13은 함침-환원법으로 백금시약농도 1.6 mmol/L, 24시간 함침시켜 제조된 백금 전극의 각각의 수소, 산소 흡탈착에 대한 전기화학적 특성을 살펴보기 위한 전류-전압도이다. 환원제 투과법에 의한 전류-전압도보다는 수소의 흡착 피크의 면적이 훨씬 작음을 볼 수 있는데 이로부터 함침-환원법에 의해 제조된 전극의 전기화학적 성능이 떨어지는 것을 알 수 있다. 또한, 전류-전압도로부터 구한 값들을 Table 2에 나타내었다.

환원제 농도의 변화에 대한 전기화학적 성능이 환원제 투과법보다 환원제의 의존성이 작은 것으로 생각된다. 전극 표면에서의 거칠기 인자는 환원제 투과법보다 20-60배 정도 작고, 전기량은 10-20배 정도의 차이가 있었다. 또한, 활성비표면적도 환원제 투과법의 경우

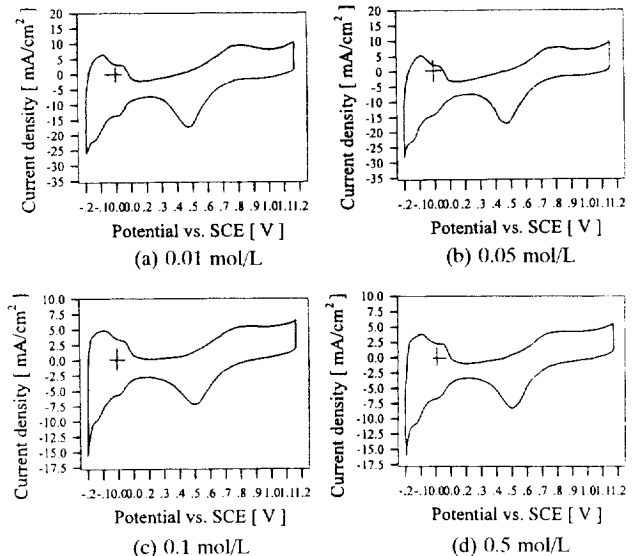


Fig. 13. Cyclic voltammogram for Pt prepared with impregnation-reduction method at 25 °C, 0.5 mol/L H_2SO_4 . (geometrical area: 3.14 cm^2 , scan rate: 20 mV/s).

Table 2. Amount of deposited Pt, electricity, roughness factor and active surface area with reducing agent concentration by impregnation-reductant method

Reducing agent concentration (mol/L)	Amount of deposited Pt (mg/cm^2)	Electricity (mC)	Roughness factor	Active surface area (cm^2/mg)
0.01	1.74	12.54	19.01	10.93
0.05	2.05	14.20	21.55	10.51
0.1	2.20	7.31	11.08	5.03
0.5	2.11	7.31	11.08	5.25

가 함침-환원법에 비해 30배 정도의 차이가 나타났다. 이로부터 전극의 성능은 환원제 투과법이 월등히 우수한 것으로 생각된다. 백금의 효율적인 이용이라는 면에서 활성비표면적이 높을수록 좋을 것으로 생각되며 이로부터 환원제 투과법이 바람직하다고 생각된다. 그러나, 백금 담지량이 많은 경우에 거칠기 인자는 크나 활성비표면적은 상대적으로 떨어지는 것을 볼 수 있는데 앞으로의 연구는 전기화학적 성능은 그대로 유지하면서 백금의 담지량을 줄이는 연구가 필요할 것으로 생각된다. 결과적으로, 백금의 담지 형태가 다름으로써 전기화학적 성능의 차이가 현저한데, 그 이유는 함침-환원법의 경우 백금이 막 내부에서 담지되기 때문에 전류 급전체로서의 역할을 하지 못해 막 내부에 담지된 백금으로의 전류 공급을 원활하게 하지 못하였기 때문인 것으로 사료된다[12].

3.4. 물 전기분해실험

함침-환원법으로 제조한 전극에 대한 물 전기분해실험을 25 °C에서 실시한 결과를 Fig. 14에 나타내었다. 이 방법에 의해 제조된 전극은 전류밀도가 증가함에 따라 조 전압이 현저히 증가함을 볼 수 있다. 낮은 전류밀도에서의 값도 상당히 높은 값이 나왔으며, 전류밀도를 증가시키에 따라 급격한 조 전압의 상승을 보여 더 이상의 측정이 불가능했다. 이러한 이유로는 전극 담지 형태의 차이에 기인한 것으로 막에 담지된 백금이 막내부에 대부분 분포하고 있기 때문에 전류 급전체로서 역할을 할 수 있는 백금이 막표면쪽에는 거의 분포하고 있지 않음으로 해서 조 전압이 현저히 상승한 것으로 생각된다.

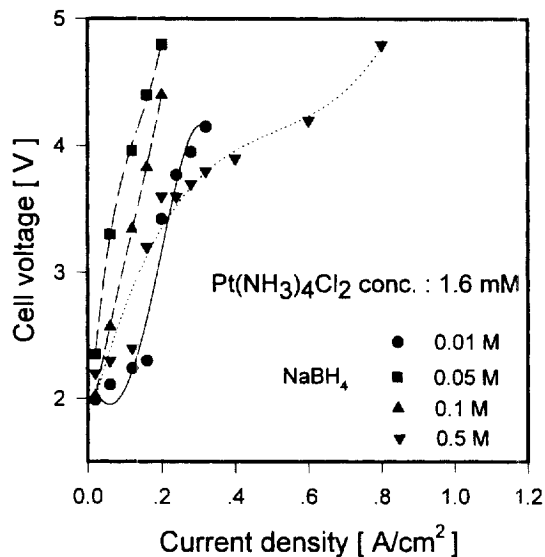


Fig. 14. Cell voltage-current density relation for Pt prepared with impregnation-reduction method.

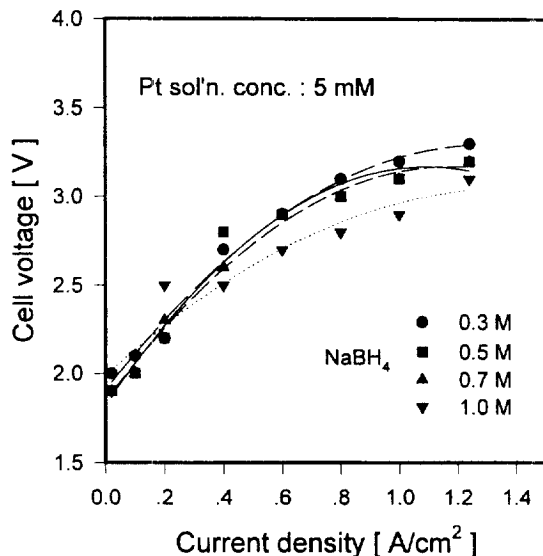


Fig. 15. Cell voltage-current density relation for Pt prepared with reductant penetrating method.

Fig. 15는 환원제 투과법으로 제조한 전극의 물 전기분해실험을 25 °C에서 실시한 결과를 나타낸 것이다. 전류밀도가 0.2 A/cm²까지는 조 전압의 증가폭이 상당히 크지만 전류밀도가 계속해서 증가함에 따라 증가폭이 감소함을 볼 수 있다. 또한, 환원제 농도가 증가함에 따라 조 전압이 감소하는 것을 볼 수 있으며 환원제 농도 1.0 mol/L에서 최소값을 보였으며 그 값은 전류밀도 1 A/cm²에서 2.9 V를 나타내었다.

전류밀도에 대한 조 전압의 결과는 제조된 전극들의 형태학적 분석과 전기화학적 실험을 통해 얻은 결과들과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 이로부터 수소 생산을 위한 물 전기분해실험에 사용되는 전극의 제조 방법은 환원제 투과법이 유리한 것으로 판단된다.

4. 결 론

SPE 물 전기분해용 백금 전극을 환원제 투과법과 함침-환원법의

로 제조하여 전극의 형태학적 특성, 전기화학적 특성, 물 전기분해 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 환원제 투과법으로 제조한 백금 전극은 백금 시약의 농도와 환원제의 농도가 증가함에 따라 담지량이 증가하였고, 함침-환원법으로 제조한 백금 전극은 백금 시약의 농도가 증가함에 따라 담지량이 증가하였으나 환원제의 농도에 대해서는 큰 영향이 없었다.

(2) 형태학적 분석으로부터 환원제 투과법은 백금의 담지가 막 외 부쪽으로 일어났으며, 함침-환원법에서는 막 내부쪽에서 일어났음을 알 수 있었다.

(3) 전기화학적 실험으로부터 환원제 투과법이 함침-환원법보다 일정한 성능향상을 보였다.

(4) 물 전기분해실험으로부터 환원제 투과법으로 제조한 전극의 성능이 뛰어났음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 1995년도 한국에너지기술연구소의 위탁연구와 연세대학교 학술연구비에 의하여 수행된 결과로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 강분식, 오정훈, 심규성, 한학수, 설용건, 조영일: *J. of the Korean Hydrogen Energy Society*, **6**(2), 75(1995).
2. 채재근, 오정훈, 강분식, 한학수, 설용건, 조영일: *화학공학의 이론과 응용*, **1**(2H), 725(1995).
3. 竹中啓基: *ソートと鹽素*, **8**, 15(1986).
4. Bockris, J. O'M.: "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", edited by Ralph, E. White, Plenum Press, New York, **2**(1981).
5. Millet, P., Durand, R. and Pineri, M.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **15**, 245(1990).
6. Appleby, A.J. and Foulkes, F.R.: "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold(1989).
7. Millet, P., Alleau, T. and Durand, R.: *J. Applied Electrochem.*, **23**, 322(1993).
8. Nakajima, H., Takakuwa, Y., Kikuchi, H., Fujikawa, K. and Kita, H.: *Electrochimica Acta*, **32**, 791(1987).
9. 鳥養榮: Japan Pat., 昭53-110267(1980).
10. Takenaka, H., Torikai, E., Kawami, Y. and Wakabayashi, N.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **7**, 397(1982).
11. Holze, R. and Ahn, H.: *J. Membrane Science*, **73**, 87(1992).
12. Liu, R., Her, W. W. and Fedkiw, P. S.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 15(1992).
13. Millet, P. and Pineri, M.: *J. Applied Electrochem.*, **19**, 162(1989).
14. Aramata, A., Koder, T. and Masuda, M.: *ibid.*, **18**, 577(1988).
15. Katayama-Aramata, A., Nakajima, H., Fujikawa, K. and Kita, H.: *Electrochimica Acta*, **28**, 777(1983).
16. Katayama-Aramata, A. and Ohnishi, R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 658(1983).
17. 藤嶋 昭, 相澤 隆男, 井上 徹: "電気化学測定法(上)", 技報堂出版株式会社(1988).
18. Xing, X. K. and Fiu, C. C.: *Electroanalysis*, **3**, 111(1991).
19. Kita, H., Fujikawa, K. and Nakajima, H.: *Electrochimica Acta*, **12**, 1721(1984).
20. Scott, K.: "Electrochemical Reaction Engineering", Academic Press Ltd., London(1991).