

## 물 전기분해용 Pt-SPE 전극촉매 제조에 관한 연구(II) - 표면 처리의 영향(산소 이온빔) -

김지윤 · 박종호 · 강문식\* · 조영일<sup>†</sup> · 최성창\*\* · 고석근\*\*

연세대학교 공과대학 화학공학과, \*산업기술연구소

\*\*한국과학기술연구원 박막기술센터

(1998년 11월 26일 접수, 1999년 1월 13일 채택)

## A Study on Preparation of Pt-SPE Electrocatalyst for Water Electrolysis(II) - The Effect of Surface Treatment(Oxygen Ion Beam) -

Ji-Yun Kim, Jong-Ho Park, Mun-Sik Kang\*, Yung-il Joe<sup>†</sup>,  
Sung-Chang Choi\*\* and Seok-Keun Koh\*\*

Dept. of Chem. Eng., \*Eng. Res. Ins., Col. of Eng., Yonsei University

\*\*Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology

(Received 26 November 1998; accepted 13 January 1999)

### 요 약

고체고분자전해질(SPE)로 Nafion 117을,  $H_2PtCl_6$ 와  $NaBH_4$ 를 전극물질과 환원제로 각각 사용하여 Pt-SPE 복합체를 제조하였다. 담지 전에 막과 전극촉매간의 접합력을 향상시키기 위해서 산소 기체를 이용하여 이온을 발생시킨 후 막을 표면처리 하였다. 이온 조사량은  $5 \times 10^{15} - 1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, 이온빔 에너지는 1 keV였으며 산소 기체를 8 sccm(ml/min)으로 공급하였다. 표면처리를 한 후에 Pt-SPE 복합체를 제조하였다. 제조한 Pt-SPE 복합체의 형태학적 특성은 SEM을 통하여 알아보고, 전기화학적 특성은 순환전류전압도(cyclic voltammogram, CV)와 교류임피던스 분광법(a.c. impedance spectroscopy)으로 분석하였다. 표면처리는 막과 전극촉매 간의 접합력을 향상시키고 접촉저항을 감소시켰다. 정전류 법(galvanostatic method)에 의한 물 전기분해 실험에서 이온 조사량이 증가할수록 조건압은 감소하였다. 전류밀도 1 A/cm<sup>2</sup>(온도 25 °C)에서 조건압은 비처리한 막에 제조한 Pt-SPE 복합체의 경우 3.0 V를 나타내었다. 산소 이온빔으로 처리된 후 제조한 Pt-SPE 복합체는 이온 조사량이  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>일 때 가장 낮은 값을 나타냈으며 이때의 조건압은 2.8 V를 나타냈다.

**Abstract**—Pt-SPE composite using the Nafion 117 membrane as a solid polymer electrolyte(SPE) were prepared by counter current method.  $H_2PtCl_6$  and  $NaBH_4$  were used as the electrode material and reducing agent, respectively. For additional improvement of adhesion property between the membrane and electrocatalyst, we etched surface of the Nafion 117 membranes with ion beam by oxygen gas prior to platinum plating. Ion doses were varied from  $5 \times 10^{15}$  to  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, ion beam energy was 1 keV and amount of blowing oxygen gas was 8 sccm(ml/min). After surface treatment, we fabricated Pt-SPE composite. Surface morphology of the prepared Pt-SPE composite was examined with a SEM(scanning electron microscope) and their electrochemical property of Pt-SPE composite was characterized by cyclic voltammetry and a.c. impedance analysis. Surface treatment showed improvement of adhesive property and reduced contact resistance between the membrane and electrocatalyst. In water electrolysis performance using galvanostatic method, the cell voltage decreased as the ion doses increased. For non treated Pt-SPE composite, the cell voltage showed 3.0 V at a current density 1 A/cm<sup>2</sup> and 25 °C. At ion doses of  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, the cell voltage of treated Pt-SPE composite with oxygen ion beam showed a minimal value of 2.8 V.

**Key words:** Pt-SPE Composite, Solid Polymer Electrolyte(SPE), Ion Beam, Surface Treatment, Water Electrolysis, Cyclic Voltammetry, A.C. Impedance Spectroscopy

### 1. 서 론

고체고분자전해질(Solid Polymer Electrolyte, SPE)을 이용한 물 전

기분해시 가장 중요한 인자의 하나는 막 표면 위에 전극촉매를 접합하는 방법이다. 전극촉매를 접합하는 기술은 전해성능을 지배하는 가장 중요한 인자의 하나로서 접합력이 약하면 고 전류밀도에서 전극층의 부분적 박리나 촉매입자의 탈락이 일어나기 쉽고, 막과 전극촉매간의 접촉 저항이 높아져 조건압의 증가를 일으키게 된다[1, 2]. 또

<sup>†</sup>E-mail : biorxn@bubble.yonsei.ac.kr

한 물 전기분해시 기체 발생과정 동안 높은 기계적 장력을 견디기 위해서 SPE에 접합하는 전극촉매의 안정한 구조와 접합에 대한 많은 관심이 요구되었고 활성 표면적의 증가는 과전압을 줄이는데 큰 영향을 끼치게 된다. 이러한 관심에서 막 표면과 전극촉매간의 접합력의 증가, 접촉저항의 감소 및 표면적을 증가시키기 위해 Lawrance 등[3]은 silicon carbide paper를 이용하여 표면처리를 행하였다. Holtz 등[4]은 sandblasting의 방법을 사용하였으나 이 경우에 막은 sand 입자들의 기계적 마찰에 의해 손상을 입고 이로 인해 오히려 저항을 높이는 결과를 얻었다. 이러한 기계적으로 표면을 처리하는 방법의 단점과 재현성의 문제를 극복하기 위하여 Sakai 등[5]은 sand-blasting과 oxygen/argon plasma sputter etching 등의 방법을 사용하였다. 이 방법으로부터 표면 처리 후 제조한 Pt-SPE 복합체는 계면 반응 면적이 증가되고, 합침시 발생하는 기체의 방출이 용이한 다공성(porous) 구조를 이루어 조건압(cell voltage)과 저항손실(IR drop)을 감소시켰다. Millet[2, 6]과 Takenaka 등[7]은 gas plasma를 이용하여 막 표면을 에칭(etching)한 후 제조한 Pt-SPE 복합체는 활성 비표면적과 접합력이 증가하여 유효저항과 내부저항이 감소하고 젖음성(wettability)이 향상된다는 것을 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 막과 전극촉매간의 활성 표면적을 높이고 접합력을 향상시켜 접촉저항을 감소시키기 위해서 산소 기체를 이용하여 이온을 발생시킨 후 막을 표면처리하였다. 이온빔 표면처리를 한 후에 백금을 담지시켜 Pt-SPE 복합체를 제조하고, SEM을 통해 이온 조사량의 영향에 따른 형태학적 특성을 알아보았으며, 전기화학적 특성은 순환 전류-전압도(cyclic voltammogram)와 교류 임피던스 분광법(A.C. impedance spectroscopy)으로 분석하였다.

제조한 Pt-SPE 복합체의 성능은 정전류법(galvanostatic method)에 의한 물 전기분해 실험으로부터 조건압 및 발생한 수소 생산량을 측정하여 평가하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2-1. 실험물질

본 실험에서 사용한 실험물질은 고체고분자전해질(SPE)로 미국 Dupont사에서 제조한 상용막인 Nafion 117(equivalent weight 1100, thickness 0.178 mm)을 사용하였고, 백금 시약은 백금 음이온 화합물인  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chem. Co.)를 사용하였다. 백금 시약을 환원시킬 환원제로는  $\text{NaBH}_4$ (Dusank)를 사용하였다. 모든 실험에서 1 MΩcm(Elgastat UHQ)의 비저항을 갖는 물을 사용하였으며, CV와 임피던스 측정을 위해서 지지전해질 용액으로 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 사용하였다.

### 2-2. Pt-SPE 복합체의 제조

전해질로 사용되는 Nafion막은 여러 가지 불순물이 들어있기 때문에 백금을 합침시키기 전에 이것들을 제거하여야 한다. 따라서 적당한 크기로 자른 막을  $\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{HNO}_3$ (vol% 1:1) 혼합액에 1시간 정도 끓여서 막 표면 또는 막 내부에 존재하는 불순물을 제거하였고 증류수에 100 °C, 1시간 동안 끓였다[1, 2, 6]. 이와 같은 수열처리는 남아 있는 질산기와 불순물을 제거할 뿐 아니라 막 저항을 감소시켜 저항손실을 줄이고 고온에서 처리하면 전해온도 변화에 대한 구조적 안정성이 증가하게 된다. 또한 접합과정에서 환원제의 합침량, 침투속도가 증가하게 되어 접합이 용이하고 접합력도 향상된다[8]. 수열 처리 후 막에 담지된 백금의 양을 구하기 위하여 진공건조기에서 80 °C, 2시간 건조하여 Nafion막의 건조 질량을 측정하였다.

표면 처리를 위한 이온빔의 조사는 직경 5 cm grid가 부착된 cold-hollow cathode 이온원(ion source)을 사용하였으며, 이온빔 조사시 부반응과 시료의 오염을 피하기 위하여 순도 99.99%의 산소 기체를

사용하여 이온빔을 발생시켰다. 산소 분위기를 만들기 위해 산소 8 sccm(ml/min)을 mass flow controller(MFC, Sierra Instrument Inc.)를 이용하여 공급하였다. 이온빔 에너지는 막의 손상을 줄이기 위해 1 keV의 저 에너지로 고정하였고, 이온 조사량은 일반적인 이온빔 표면개질시 사용하는  $5 \times 10^{15}$ – $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 영역에서 변화시켰다[9].

이온빔을 사용한 표면 처리는 건조상태에서 이루어져 수열처리로 얻을 수 있는 이온전달 효과의 증대를 얻을 수 없으므로 반드시 이온빔 처리 후에 수열 처리를 해 주어야 한다[7].

전처리가 끝난 막은 합수율이 낮기 때문에 다시 증류수에 넣고 끓여 막을 충분히 팽윤시켜 주었다. Cell 사이에 막을 끼워 넣고 한 쪽에는 환원제로서  $\text{NaBH}_4$  수용액을 넣고 다른 쪽에는 염화백금산 수용액( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ )을 넣어 향류확산시켜 Pt-SPE 복합체를 제조하였다.

백금시약 농도는 5 mM, 환원제 농도는 1 M, 합침 시간은 1시간으로 고정하여 제조하였다[10-12]. 이때의 pH는 NaOH 수용액을 사용하여 pH=13으로 맞추어 주었다. 전극 면적은 6.25 cm<sup>2</sup>였다. 합침시킬 때 환원제의  $\text{Na}^+$ 이온이 양이온 교환막인 Nafion으로 침투하여 Na 형의 막으로 변하였기 때문에 합침이 끝난 막은 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액에 2시간 담가 H 형의 Nafion막으로 바뀌 주었다. 그리고 증류수에 2시간 담근 후 건조기에서 80 °C에서 2시간 건조시켜 합침된 백금의 질량을 측정하였다. 위와 같은 과정으로 한 쪽 면에 Pt를 담지시킨 후 다른 면에도 Pt를 입히기 위하여 위의 과정을 반복하였다. Fig. 1에 Pt-SPE 복합체의 제조과정을 나타내었다.

### 2-3. SPE 물 전기분해

이온빔 처리하여 제조한 면을 anode로, 비처리된 면을 cathode로 하여 전기분해 실험을 행하였다. 전원 공급은 Potentio-Galvanostat(Imace)를 사용하여, 정전류법(galvanostatic method)으로 전기분해시 조건압을 측정하였다. 물은 비저항 1 MΩcm 이상의 증류수를 사용하여 항온조안에 있는 물 저장조로부터 peristaltic pump(Watson Marlow)를 이용하여 밸브와 유량계를 거쳐 순환시켰다. 생성되는 기체들은 물과 함께 전해셀 밖으로 배출시켜 물 저장조 안의 포집병 안에서 수상치환으로 모았다[13].

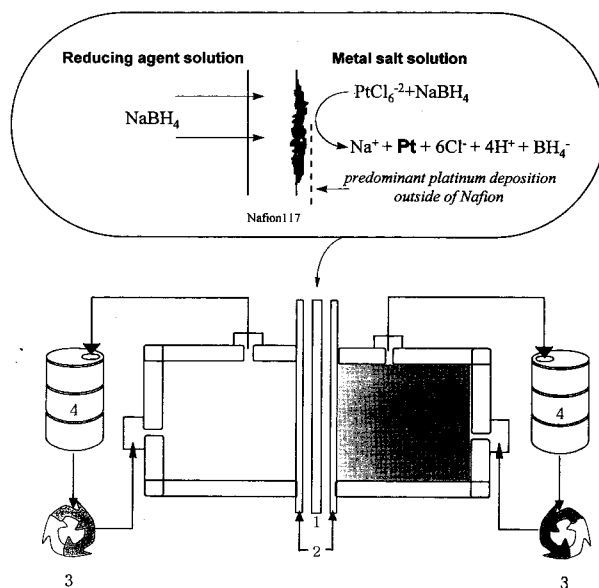


Fig. 1. The cell used to fabricate Pt-SPE composite by counter-current diffusion.

1. SPE composite
2. Gasket
3. Peristaltic pump
4. Solution containers

## 2-4. 특성 분석

이온빔 조사량에 따른 막 표면에서의 거칠기 변화와 표면 처리 후 제조한 물 전기분해용 Pt-SPE 복합체 표면에서 백금 입자들의 분포 상태를 SEM(scanning electron microscope, JSM 5410LV)을 통해 알아보았다.

순환전류전압도(cyclic voltammograms)는 지지전해질 용액으로 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하여 3전극 방식으로 이루어진 cell에서 주사속도(scan rate) 20 mV/s로 측정하였다. 기준전극(reference electrode)으로는 포화 칼로멜전극(SCE, TOA electronics Ltd.)을 사용하였다. 제조된 Pt-SPE를 작동전극(working electrode)으로, 대전극(counter electrode)으로는 2.25 cm<sup>2</sup>의 백금판을 사용하였고, 금고리를 이용하여 작동전극에 전류를 공급하였다. 모든 측정은 Potentio-Galvano-Scan(Wenking PGS81)을 이용하여 25 °C에서 행하였고 응답전류는 X-Y recorder(Yokogawa 3025)로 측정하여 수소흡착 부분에 흐른 전기량을 계산하였다.

거칠기인자(R; roughness factor)는 Pt-SPE 복합체에 담지된 백금의 활성비표면적 및 전극 반응시 반응에 관여하는 전극의 표면적을 기하학적 표면적으로 나눈 것으로 CV를 통해 구했다. 백금 전극의 활성비표면적은 정상상태 순환전류전압도에서 이중층 전하영역을 제외한 수소의 흡착과 탈착 피크가 -0.3~+0.1 V vs. SCE에서 일어나므로 단위 시간과 면적당 이 부분에 흐른 전기량과 거칠기인자를 구하고 이로부터 수소의 담지량에 대한 백금 전극의 활성비표면적을 구할 수 있다. 이때 수소 대 백금 원자가 1:1로 결합한다는 가정에서 단위 면적의 전극에서 수소의 단일층 흡착에 이용되는 전기량은 210 μC/cm<sup>2</sup>가 된다[5, 14]. 거칠기인자는 아래의 식으로부터 구했다[4, 15, 16].

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

여기서, Q : CVs를 통해 구한 전기량

$Q_m$  : 210 μC/cm<sup>2</sup>

A : 전극의 기하학적 표면적

교류임피던스 측정은 비처리된 막과 이온빔 처리된 막 위에 제조한 Pt-SPE 복합체에 대하여 각각 지지전해질로 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하여 측정하였다. 임피던스 측정 장치는 IM6(Zahner elektrik)를 사용하였으며, 직류 전위를 0.0 V로 설정하였다. 측정 방식은 3전극 식으로 상용 포화 칼로멜전극을 기준전극으로 사용하여 측정하였다. 측정에 사용된 주파수 영역은 1 mHz-100 kHz, 교류신호 ±5 mV의 단일 싸인파(single sine wave) 인가(perturbation)에 따른 전류응답을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 담지 특성 및 형태학적 특성

Fig. 2에 산소 분위기 하에서 산소 기체의 이온 조사량에 따른 백금 담지량의 변화를 나타내었다. 같은 실험조건(백금시약 농도 5 mM, 환원제 농도 1 M, 함침 시간 1시간)에서 비처리한 막에 제조한 Pt-SPE 복합체의 담지량은 1.12 mg/cm<sup>2</sup>를 나타냈지만 이온빔 조사량이 증가할수록 점차 증가하여 이온 조사량이 1×10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup>일 때의 경우는 1.76 mg/cm<sup>2</sup>를 나타내었다. 이는 산소 이온의 크기와 질량 및 표면 거칠기에 의한 함침 과정 중 반응면적의 증가 때문이라고 생각된다.

Fig. 3은 이온빔 처리를 하기 전의 Nafion막과 산소 분위기 하의 산소 기체를 이용한 이온빔으로 거칠기를 부여한 막 표면에서의 이온 조사량에 따른 형태학적인 그림이다. 그림들로부터 이온빔 처리 후 막 표면은 이온 조사량이 증가함에 따라 점차로 거칠어지고 표면적도 증가하는 것을 알 수 있다. Walls[17]는 일반적으로 이온의 조

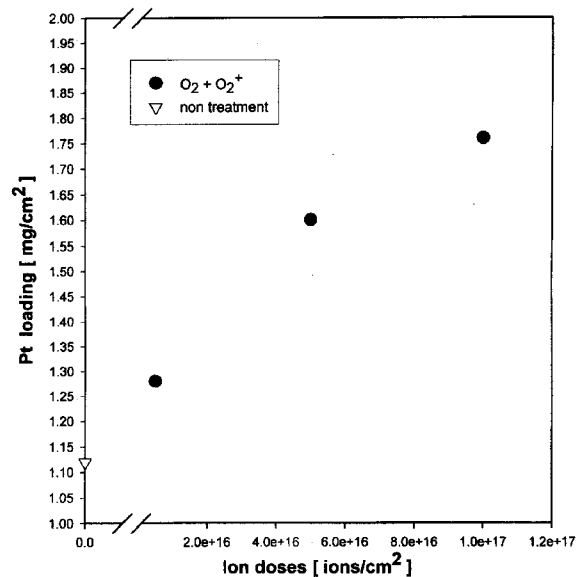


Fig. 2. The Pt loading as a function of O<sub>2</sub><sup>+</sup> ion doses.

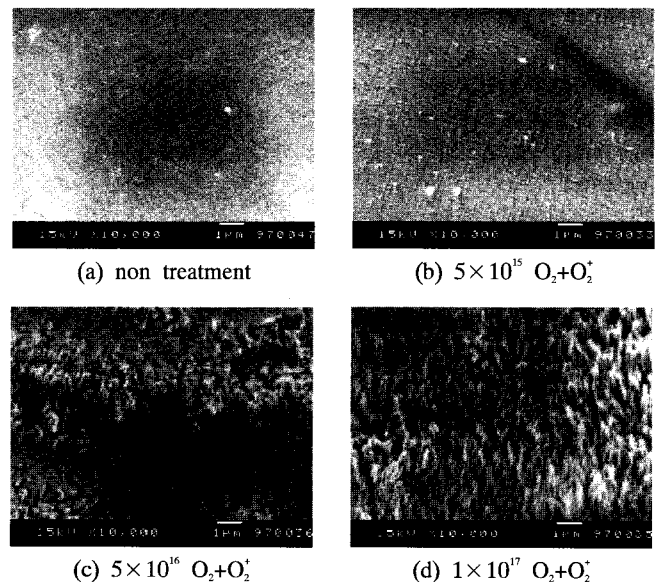


Fig. 3. SEM of surface roughening of SPE according to O<sub>2</sub><sup>+</sup> ion doses.

사에 의해 표면이 sputtering되면, sputtering된 표면의 구조는 원추형 구조(conical structure)나 피라미드 구조를 갖는다고 하였는데 이러한 결과를 간접적으로 확인할 수 있었다. 표면 거칠기의 증가는 이온 조사량이 증가함에 따라 원추형 골의 깊이가 점점 깊어지는 것에 기인한다.

Fig. 4는 막 표면을 이온빔 처리한 후 제조한 Pt-SPE 복합체에서 백금 입자가 막 표면에서 담지되는 형태를 나타낸 것이다. 비처리된 막에 담지한 백금 입자들의 형성과 비교해 볼 때 이온빔 표면 처리 후 이온 조사량이 증가할수록 백금 입자들이 점차로 작아지며 분산이 잘 되어 다공성이 점차 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 동일한 조건에서 제조한 Pt-SPE 복합체의 경우 분산이 잘 되고 입자의 크기가 작을수록 촉매의 활성이 좋다고 보고한 Blurton 등[18]과 성능이 우수한 Pt-SPE 복합체의 경우 낮은 전기 저항을 갖기 위해서는 내부 입자간의 접촉성이 좋고, 다공성의 구조를 가지며, 높은 활성 표면적을 위한 전극과 막사이의 양호한 접촉성이 필요하

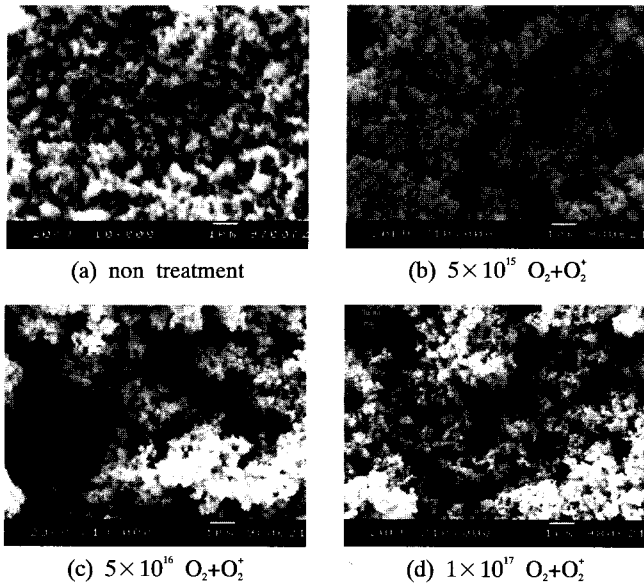


Fig. 4. SEM of surface of Pt-SPE composite according to  $\text{O}_2^+$  ion doses ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ; 5 mM,  $\text{NaBH}_4$ ; 1 M).

다고 보고한 Liu 등[19]의 결과와도 일치하고 있다. 즉 이온빔 처리 후 제조한 Pt-SPE 복합체는 이온 조사량이 증가함에 따라 백금 담지량이 증가하고, 미세하게 분산된 백금 촉매층이 형성되어 표면적이 증가하는 것을 확인할 수 있어 보다 우수한 성능을 나타낼 것이라 생각된다.

### 3-2. 전기화학적 특성

Fig. 5는 산소 기체의 이온빔에 의해 표면처리된 막 표면에 제조한 Pt-SPE 복합체의 수소, 산소 흡·탈착에 대한 전기화학적 특성을 살펴보기 위한 전류-전압도이다. 모든 전극에서 수소의 흡착과 탈착 피크가  $-0.3 \sim +0.1 \text{ V vs. SCE}$  나타난 것을 확인할 수 있었다. 이온빔 조사 후 제조한 Pt-SPE 복합체가 비처리된 막에 제조한 것보다 수소 흡착 피크의 면적이 커졌다. 이 피크의 면적으로부터 단위시간당 단

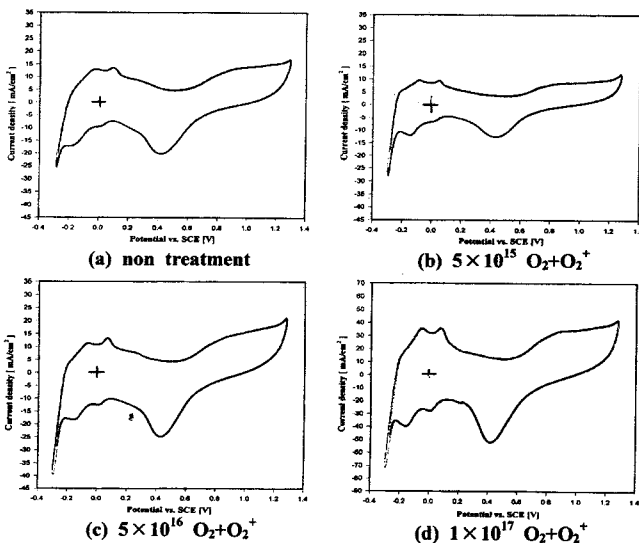


Fig. 5. Cyclic voltammograms for Pt-SPE composite vs.  $\text{O}_2^+$  ion doses at  $25^\circ\text{C}$ ,  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (geometrical area;  $1.0 \text{ cm}^2$ , scan rate;  $20 \text{ mV/s}$ ).

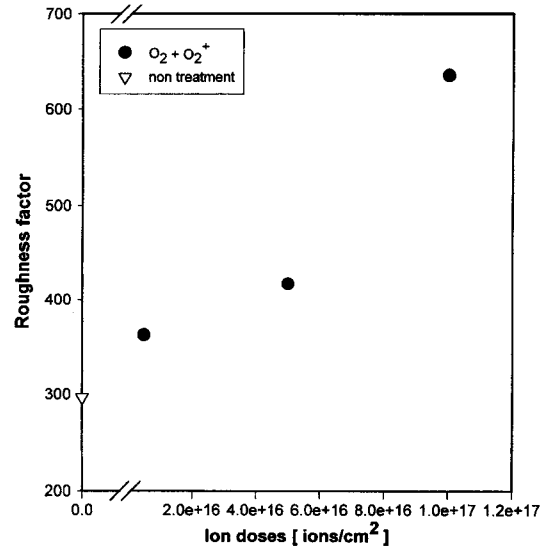


Fig. 6. Roughness factor vs.  $\text{O}_2^+$  ion doses for Pt-SPE composite.

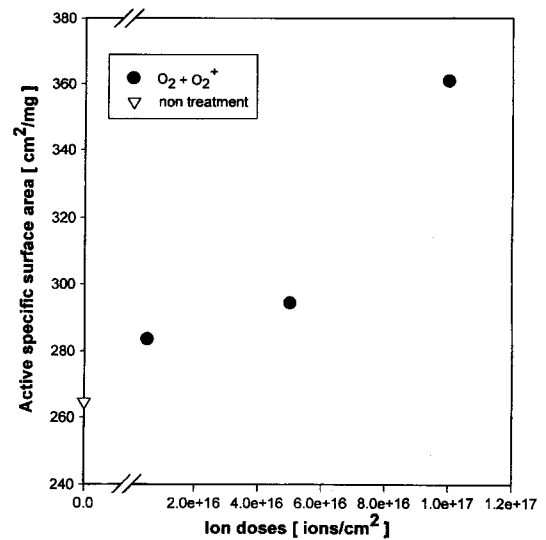


Fig. 7. Active specific surface area vs.  $\text{O}_2^+$  ion doses for Pt-SPE composite.

위면적당 흐른 전기량과 거칠기 인자를, 그리고 앞에서 측정한 담지량으로부터 백금의 활성비표면적을 구할 수 있다.

Fig. 6은 각각의 이온 조사량에 대한 거칠기 인자를 나타낸 그림이며 Fig. 7은 전기화학적 실험결과로써 흐른 전기량으로부터 계산한 백금의 활성비표면적을 나타낸 그림이다. 이온 조사량이  $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 일 때 가장 큰 값을 보였으며, 이때의 전기량, 거칠기인자와 활성비표면적은 각각  $133.41 \text{ mC/cm}^2$ ,  $635.28$ ,  $360.96 \text{ cm}^2/\text{mg}$ 으로 표면처리전의 값  $62.24 \text{ mC/cm}^2$ ,  $296.38$ ,  $264.63 \text{ cm}^2/\text{mg}$  보다 큰 값을 나타내고 있다. 처리 전의 거칠기인자와 활성비표면적을 비교해 볼 때 산소 이온을 조사한 것의 최대 거칠기인자는 각각  $214.3\%$ , 활성비표면적은  $129.7\%$  증가를 나타내고 있다.

전기량과 거칠기인자가 크다는 것은 같은 시간 동안 반응을 시킨 경우 단위면적당 흐른 전류가 크다는 것을 말하고, 이는 반응속도가 빠르다는 것을 보여준다. 이로부터 흡착피크의 면적이 크다는 것은 수소 발생반응속도가 빠르다는 것이라고 말할 수 있으므로 활성비표면적이 클수록 성능이 우수한 Pt-SPE 복합체라고 할 수 있다.

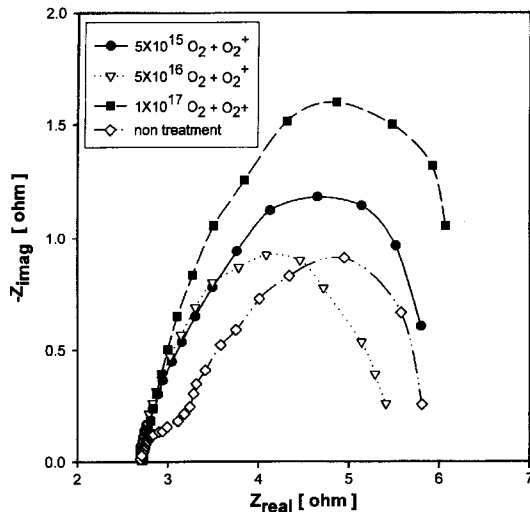


Fig. 8. Cole-Cole plots of Pt-SPE composite vs.  $O_2^+$  ion doses.

이온빔 조사 후의 Pt와 SPE간의 계면저항의 변화를 확인하기 위하여 교류임피던스 측정을 행하였다. Fig. 8은 각각의 이온 조사량의 변화에 따른 Cole-Cole plot을 나타낸다. 이온빔으로 처리하지 않은 Pt-SPE 복합체의 경우 고 주파수 부분에서 작은 반원과 저 주파수 부분에서 반지름이 큰 반원이 겹친 형태의 임피던스 결과를 얻을 수 있었다. 처음에 나타나는 반원은 전극물질과 막과의 계면저항 때문에 나타나는 것으로 이온빔 처리 후 제조한 Pt-SPE 복합체는 이온 조사량이 많아질수록 고 주파수 부분의 반원이 점차 작아져 하나의 반원을 보이고 있다. 저 주파수 부분에서도 반원이 작아질 것으로 예상하였으나 임피던스 측정이 지지전해질 용액과 발생기체의 순환 없이 고정상에서 이루어졌기 때문에 전극반응에 따른 지지전해질 용액의 농도 변화에 의한 영향과 이온빔을 조사한 Pt-SPE 복합체의 경우 비처리된 막에 제조한 Pt-SPE 복합체보다 반응면적의 증가로 전극표면에서 발생하는 기체의 양이 증가하여 전하의 전달을 방해하기 때문에 상대적으로 다소 크게 나타난 것으로 생각된다. 하지만 접촉 저항은 이온빔을 조사한 후 제조한 Pt-SPE 복합체의 경우 접촉저항에 기인한 두 개의 반원이 점차 작아져 하나의 반원으로 나타나므로 이온빔 조사후 접합력이 향상되었음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

순환전류전압도와 교류 임피던스 측정과 같은 전기화학적 성능평가로부터 이온빔을 조사하여 막 표면의 거칠기를 증가시킨 Pt-SPE 복합체는 접합력이 향상되어 접촉 저항이 작아지고 활성비표면적이 커지는 것을 알 수 있었다.

### 3-3. 조건압 및 수소생산량

제조한 Pt-SPE 복합체에 대한 물 전기분해 실험을 25 °C에서 수행하였다. Fig. 9에 조건압과 전류밀도의 관계를 나타내었다. 비처리된 막에 제조한 Pt-SPE 복합체는 낮은 전류밀도에서 조건압은 이온빔 처리 후 제조한 Pt-SPE 복합체와 별 차이가 없지만, 이온빔 처리한 후 제조한 Pt-SPE 복합체의 경우 전류밀도가 높아질수록 조건압의 증가폭이 점차 감소하여 안정된 조건압 성능을 보이고 있다. 이는 고 전류밀도에서 접합력이 증가하여 백금입자의 박리나 탈락현상이 일어나지 않아 전류밀도의 증가에 따른 조건압의 증가가 크지 않은 것으로 생각되고 전기화학적 특성평가에서 알 수 있듯이 막과 전극 촉매간의 접합력의 향상으로 인한 접촉저항의 감소로 조건압이 감소되었음을 알 수 있었다.

전류밀도 1 A/cm<sup>2</sup>의 전기분해 실험에서 조건압과 수소생산량을 각각의 Pt-SPE 복합체에 대해 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 볼 수

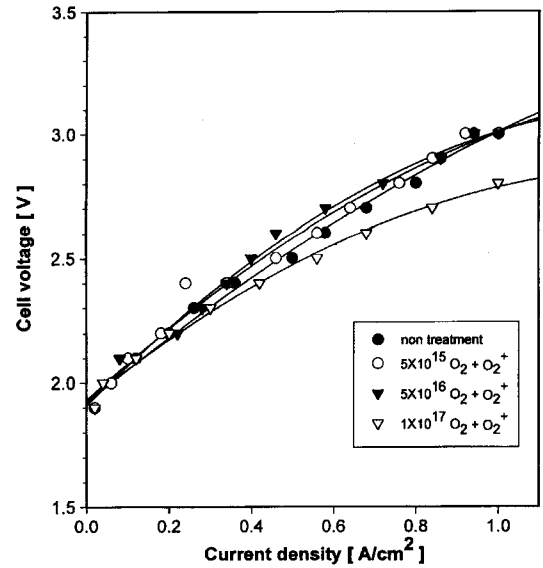


Fig. 9. Cell voltage-current density relation for  $O_2^+$  ion doses(at 25 °C).

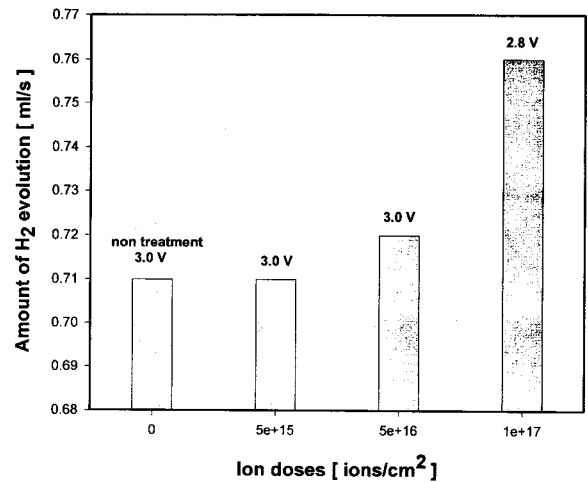


Fig. 10. The amount of  $H_2$  evolution vs.  $O_2^+$  ion doses for water electrolysis.

있듯이 전류밀도 1 A/cm<sup>2</sup>에서의 조건압은 비처리 막과 이온 조사량이 적을 때 제조한 Pt-SPE 복합체에서는 동일하게 3.0 V를 보이지만  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>의 산소 이온으로 처리하여 제조한 Pt-SPE 복합체의 경우 조건압은 2.8 V를 얻었다. 수소생산량은 이온빔 처리하지 않은 비처리막에 제조한 Pt-SPE 복합체에서 0.71 ml/s였고,  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>의 산소 이온을 조사하여 제조된 Pt-SPE 복합체는 0.76 ml/s로써 가장 큰 값을 나타내었다.

물 전기분해에 의한 수소 생산에서는 전해시 필요한 조건압을 낮추고 수소 생산량을 증가시키는 것이 담지된 백금의 효율적 이용을 위해 가장 중요한데 이온빔으로 Nafion막을 처리하여 제조한 Pt-SPE 복합체는 동일한 조건에서 전기분해 시 비처리된 막에 제조한 Pt-SPE 복합체보다 접합력의 증가와 접촉저항의 감소로 인해 보다 낮은 조건압으로 수소의 생산량을 증가시킬 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 막과 전극촉매간의 접합력을 향상시켜 접촉저항을 감소시키기 위하여 막의 표면을 산소 기체를 이용한 이온빔으로 표

면처리하였다. 표면처리 후 제조한 Pt-SPE 복합체의 형태학적, 전기 화학적 특성 및 수소 생산량을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 형태학적 분석으로부터 이온빔을 조사한 막의 표면은 이온 조사량이 증가함에 따라 점차로 거칠어졌으며, 제조한 Pt-SPE 복합체는 담지된 백금 입자가 미세하게 분산된 다공성 백금 촉매층을 형성하여 활성비표면적이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

(2) 전기화학적 평가로부터 표면처리 후 제조한 Pt-SPE 복합체는 이온 조사량이 증가함에 따라 거칠기인자 및 활성 비표면적이 증가하였고, 막과 백금의 접촉저항이 작아지는 것을 알 수 있었다.

(3) 물 전기분해 실험으로부터 산소 이온으로 처리한 후 제조한 Pt-SPE 복합체는 이온 조사량이 증가함에 따라 전류밀도에 따른 조전압의 증가폭이 작아지는 것을 알 수 있었다. 제조한 복합체 중 이온 조사량이  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>일 때 가장 우수한 성능을 나타내었으며 그때의 조전압은 1 A/cm<sup>2</sup>, 25 °C에서 2.8 V, 수소생산량은 0.76 ml/s였다.

## 참 사

본 연구는 1998년도 한국과학재단 지정 수소에너지 연구센터와 삼양사 수당장학회의 연구비 지원에 의하여 수행된 연구결과의 일부분으로, 이에 깊이 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Millet, P. and Pineri, M.: *J. Applied Electrochem.*, **19**, 162(1989).
2. Millet, P., Durand, R., Dartyge, E., Tourillon, G. and Fontaine, A.: *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 5(1993).
3. Lawrance, R.J., Hampslead, N.H., Wood, L.D. and Mass, A.: U.S. Pat., 4,272,353(1981).
4. Holze, R. and Ahn, J.: *J. Membrane Science*, **73**, 87(1992).
5. Sakai, T., Kawami, Y., Takenaka, H. and Torikai, E.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 12(1990).
6. Millet, P., Alleau, T. and Durand, R.: *J. Applied Electrochem.*, **23**, 322(1993).
7. Takenaka, H., Torikai, E., Kawami, Y. and Wakabayashi, N.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **7**, 5(1982).
8. Sakai, T., Takenaka, H. and Torikai, E.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1(1986).
9. Seok, J.W., Choi, S.C., Jang, H.G., Jung, H.J., Choi, W.K. and Koh, S.K.: *J. the Korean Vacuum Soc.*, **6**, 200(1997).
10. Kang, M.S.: Ph. D. Thesis, Yonsei Univ., Seoul, Korea(1997).
11. Kang, M.S. and Joe, Y.I.: *J. of Power Sources, Accepted*.
12. Chae, J.K., Kang, M.S., Han, H.S., Shul, Y.G. and Joe, Y.I.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 706(1996).
13. Lu, P.W.T. and Srinivasan, S.: *J. Applied Electrochem.*, **9**, 269(1979).
14. Xing, X.K. and Liu, C.C.: *Electroanalysis*, **3**, 111(1991).
15. Nakajima, H., Takakuwa, Y., Kikuchi, H., Fujikawa, K. and Kita, H.: *Electrochimica Acta.*, **32**, 5(1987).
16. Kita, H. and Nakajima, H.: *Electrochimica Acta.*, **31**, 2(1986).
17. Walls, J.M.: "Methods of Surface Analysis", Cambridge Univ., Cambridge(1987).
18. Blurton, K.F., Greenberg, P., Oswin, H.G. and Rutt, D.R.: *J. Electrochem Soc.*, **119**, 5(1972).
19. Liu, R., Her, W.W. and Fedkiw, P.S.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1(1992).