

항류확산법으로 제조한 Pt-SPE 복합체에서의 백금의 농도분포

강문식* · 조영일†

*플로리다 대학교 화학과
연세대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 11월 23일 접수, 1999년 8월 24일 채택)

The Pt Concentration Profiles in Pt-SPE Composite Made by Counter-current Diffusion

Mun-Sik Kang* and Yung-il Joe†

* Department of Chemistry, University of Florida
Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Yonsei University
(Received 23 November 1998; accepted 24 August 1999)

요 약

항류확산법에 의해 염화백금산 수용액과 환원제인 붕소산나트륨을 사용하여 제조한 Pt-SPE의 막(membrane)내에서의 백금의 농도 분포를 설명하기 위한 수학적 모델식으로부터 구한 값과 실험에 의해 제조한 Pt-SPE의 막내 농도 분포를 비교하였다. 모델식의 해석에 필요한 확산계수는 투과실험을 통하여 측정하였다. 이로부터 전극물질의 담지위치를 예측할 수 있으며, Pt-SPE 복합체는 전극물질과 환원제의 상대적 확산계수가 작은 전극물질쪽에서 형성되는 것으로 나타났다.

Abstract – The theoretical data, from the model equations for the description of the metallic platinum concentration profiles across the membrane, have been compared with experimental results obtained by electron dispersive microanalysis spectroscopy. The diffusivity data for the model analysis are obtained from permeation test using diffusion cell consisted by two compartments. From the results, we could be predict the location of deposition of electrode material. The Pt-SPE composites were deposited at the location where relative diffusivity between electrode material and reductant is lower.

Key words: Hydrogen Production, Pt-SPE, Mathematical Model, Electrode Material, Concentration Profile

1. 서 론

전극촉매와 SPE를 결합하는 기술은 물 전기분해 성능을 지배하는 가장 중요한 인자의 한 가지로, 접합력이 약하면 높은 전류밀도에서 전극층의 박리나 촉매 입자의 탈락이 일어나기 쉽고, 막-전극간의 접촉 저항이 높아지게 되어 SPE 복합체를 사용함으로써 얻어지는 특징을 전혀 활용할 수 없게 된다. 이러한 SPE 복합체를 제조하는 방법은 Millet, Durand 등이 많이 사용한 양이온 금속염을 이용하는 화학적 환원법[1, 2], Takenaka와 Torikai가 주로 사용한 음이온 금속염에 의한 화학적 환원법[3, 4], PTFE에 촉매층을 결합시키는 방법[5, 6], 전기화학적 침적법, sputtering, vapor deposition법 등이 있다[7, 8]. 이러한 방법들은 각각 사용하는 용도에 따라 장단점을 가지고 있으며 물 전기분해를 목적으로 하는 전극의 제조는 실험 특성상 건조 조건에서 전극을 제조하는 것보다 습한 조건에서 전극을 제조하는 것이 보다 더 유리하다. 이러한 방법 중의 한 가지가 항류확산법을 이용하는 것이다. 항류확산법은 전극촉매물질과 환원제를 항류시켜서 직접 막 위에 접합시키기 때문에 건조상태에서 만든 전극-SPE 복합체와는 달리 물에 접촉하

여도 전극층의 박리가 일어나지 않으며, 막에서의 전극 제조 반응을 제어할 수 있다는 등의 장점이 있다.

Van Oss 등에 의하면 항류확산에서는 침적반응이 확산속도와 결합되기 때문에 형태학적으로 복잡한 구조가 형성된다고 하였다[9]. Manring 등은 Nafion®과 cellulose막에서 질산은과 염산의 항류확산에 의한 침적을 연구하였으며, 확산속도를 알면 침적위치와 성장속도를 예측할 수 있다고 보고하였다[10].

Mazur 등은 전기화학적 방법과 무전해 침적법에 의하여 polyimide film 내부에 금속층을 침적시켰다[11-13]. 또한 Dee 등은 polyimide film 내부에 은의 침착을 속도론적으로 해석하였다[14, 15]. Mueller 등도 고분자 막내에서의 항류확산에 의한 금속층의 침적에 대한 연구에서 확산속도에 의한 침적 위치의 조절 가능성을 보고하였다[16, 17].

이러한 장점을 이용하여 본 연구에서는 음이온 금속염을 사용하는 화학적 환원법 중에서 항류확산법에 의하여 Pt-SPE 복합체 제조에 있어서 백금의 담지 위치를 결정하기 위한 모델링을 하였다. 즉 막의 한쪽 표면으로 전극금속이온이 확산되고, 동시에 막의 반대쪽에서 환원제가 확산되는 항류확산에 의하여 막에서 금속층이 형성된다. 또한 항류확산법에 의한 Pt-SPE 복합체의 제조 메커니즘을 규명하기 위하여 PtCl_2 와 BH_4^- 의 확산계수로부터 농도 프로필을 구하였다.

†E-mail: biorxn@bubble.yonsei.ac.kr

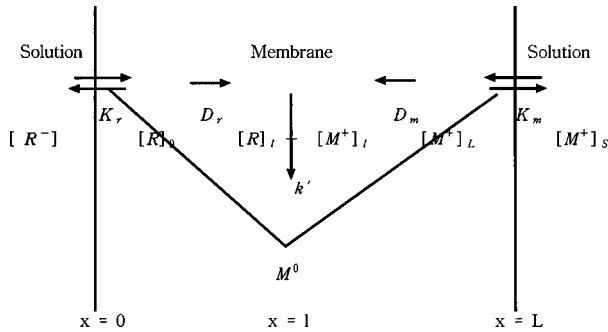


Fig. 1. Dynamics involved in counter-current diffusion experiment.

2. 확산반응모델

내부층 침적의 두 가지 기본적인 변수는 Fig. 1에 대략적으로 나타내었다. 향류확산에서 막은 한 쪽면($x=0$)으로는 환원제 용액(R^-)과 반대면($x=L$)에서는 금속이온 용액(M^+)을 분리하고 있다. 막은 두 시약이 막내로 확산되어 0가의 금속을 형성할 수 있도록 충분히 용매에 의해 팽윤되어 있다. 향류확산은 두 시약이 막에 동시에 노출되어 반응이 시작된다. 여기서, 확산만이 유일한 transport mechanism이라고 가정하면 time-dependent concentration profile은 반응 속도법칙과 Fick의 제2법칙의 연립방정식이 적용되며, 또한 막에 대해 평행인 면을 따라 농도가 일정하다고 가정하면 아래와 같은 편미분 연립방정식을 얻을 수 있다[18].

$$\frac{\partial [M^+]}{\partial t} = D_m \frac{d^2}{dx^2} [M^+] - k' [M^+] [R^-] \quad (1)$$

$$\frac{\partial [R^-]}{\partial t} = D_r \frac{d^2}{dx^2} [R^-] - k' [M^+] [R^-] \quad (2)$$

여기서, D_m : 용매에 팽윤된 고분자에서 금속이온의 확산계수
 D_r : 용매에 팽윤된 고분자에서 환원제의 확산계수
 K_m : 용액과 막 사이의 금속이온의 평형흡착계수
 K_r : 용액과 막 사이의 환원제이온의 평형흡착계수
 $[R^-]_s$: 용액내 금속이온 농도
 $[M^+]_s$: 용액내 환원제 이온 농도

3. 실험방법

3-1. 단일성분 확산계수 측정

막을 통한 H_2PtCl_6 와 $NaBH_4$ 의 향류 확산실험에 사용한 실험장치는 Fig. 2와 같다. 각 실에 공급되는 용액은 용액의 부피를 충분히 크게 하여 농도는 변하지 않는다고 가정하였다. 용액에 노출된 막의 면적은 5.06 cm^2 이었다. 실험시간 동안 각 실의 용액의 농도 분극을 없애기 위하여 impeller로 교반하여 주었으며, 온도는 25°C 로 유지하여 실험하였다. $PtCl_6^{2-}$ 의 투과실험은 다음과 같은 방법으로 실시하였다. 왼쪽 실에는 $0.040 \text{ M } PtCl_6^{2-} (\text{pH}=1)$ 을, 오른쪽 실에는 1 M HCl 을 넣는다. HCl에서 막을 통해 투과한 $PtCl_6^{2-}$ 의 농도가 $4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 에 도달할 때까지 일정시간 간격으로 시료를 채취하였다. Linear diffusion하에서 용액에 대한 정상상태 flux J 는

$$J = \frac{DKC_0}{d} \quad (3)$$

가 된다[19-21].

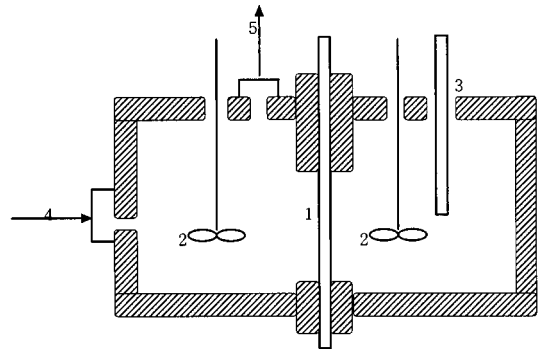


Fig. 2. Cell used for membrane ionic flux measurement.

1. Membrane
2. Impeller
3. Sampling port
4. Solution input
5. Solution output

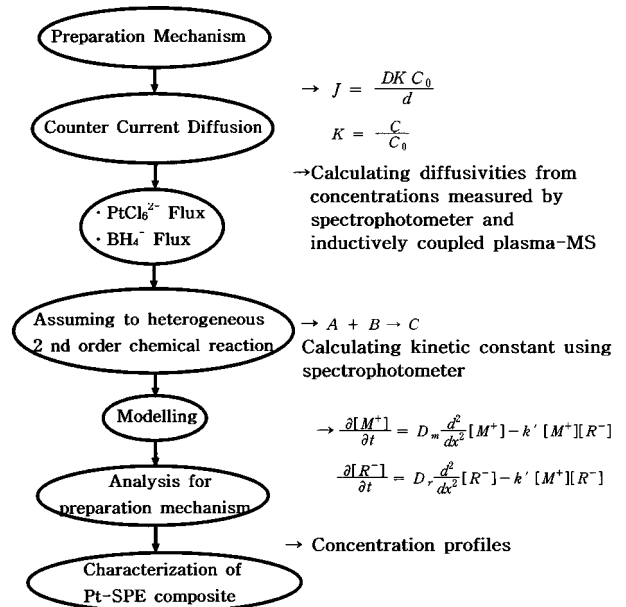


Fig. 3. The mechanism, governing equation and measurement apparatus for Pt-SPE composite.

여기서, K : 수용액과 막 사이의 $PtCl_6^{2-}$ 의 분배계수
 d : 막 두께
 D : 막에서 $PtCl_6^{2-}$ 의 확산계수

수용액과 막 사이의 $PtCl_6^{2-}$ 의 분배계수는 $0.040 \text{ M } PtCl_6^{2-}$ 에서 72 h 동안 막을 담근 후에 분광학적으로 측정하였다[22]. BH_4^- 의 실험도 위와 같은 방법으로 실험하여 농도를 구하였다. Fig. 3에 향류확산법에 의한 전극제조기구를 해석하기 위해 지배되는 수식과 분석장치를 간단하게 나타내었다.

3-2. 반응속도상수 측정

$PtCl_6^{2-}$ 와 BH_4^- 사이의 반응속도는 반응물들을 혼합하여 콜로이드 백금입자가 나타나는 것을 monitoring하여 결정하였다. 용액속에 현탁된 작은 백금입자($< 200 \text{ \AA}$)들이 $200-600 \text{ nm}$ 범위 가운데서 260 nm 내에서 최대를 갖는 optical absorption을 나타낸다[23]. 따라서 적분된 흡수도(흡수도 스펙트럼아래의 면적)는 존재하는 백금 금속의 양에 선형적으로 비례해야만 한다. 낮은 초기반응농도에서 이 흡수도는

PtCl_6^{2-} 와 BH_4^- 의 반응에 의해 생성된 백금을 monitoring하는데 사용된다. 실험방법은 다음과 같다.

석영관에 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ H_2PtCl_6 1 cm³을 넣고 고무마개로 덮고 바늘(needle) 두 개를 끼운다. 바늘 하나는 주사기에 연결하고, 다른 것은 압력을 균일하게 하는 작용을 하도록 한다. 주사기를 이용하여 석영관속으로 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ NaBH_4 1 cm³을 첨가하고 혼합용액 2 cm³을 주사기속으로 빨리 빼낸후 석영관속으로 집어 넣고 두 용액을 철저히 혼합한다. 마지막으로 260 nm에서의 absorption의 출현을 관찰하여 속도 상수를 결정한다.

3.3. 모델링

Pt-SPE 복합체 제조를 모델링하기 위해 필요한 변수값-확산속도, 반응물의 초기 농도, 속도 상수-들은 앞에서의 실험방법에 의해 구하였으며 막내에서의 전극물질과 환원제의 확산-반응을 지배하는 2차 편미분 연립 방정식을 세웠다. 이 연립 방정식은 상용 IMSL 프로그램을 사용하여 풀었다[24]. 이로부터 구한 농도 프로파일과 실험결과를 비교하였다.

3.4. 분석

합침된 막의 단면에서의 성분의 분석과 농도 분포는 EDS(electron dispersive microanalysis spectroscopy, JSM 6400)를 통해 분석하였다. 막을 통해 투과된 PtCl_6^{2-} 의 농도는 최대 흡광도인 260 nm에서 spectrophotometer(Shimadzu 160)를 사용하여 이미 농도를 알고 있는 시료의 흡광도를 측정하여 이로부터 검량곡선을 구하고, 이에 따라 막을 투과한 PtCl_6^{2-} 의 농도를 검량곡선으로부터 구하였다. 또한 BH_4^- 의 실험에 의해 투과된 BH_4^- 의 농도는 유도결합플라즈마(inductively coupled plasma-MS)로 분석하여 구하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. PtCl_6^{2-} 의 확산계수

향류확산에 의한 Pt-SPE 복합체의 제조 모델링을 위하여 PtCl_6^{2-} 의 확산계수를 다음과 같은 방법으로 구하였다.

확산된 PtCl_6^{2-} 의 분배계수는 분광광도계(SHIMADZU UV-160 A)를 사용하여 260 nm에서 absorptivity를 측정하고 검량곡선을 사용하여 PtCl_6^{2-} 의 농도로 환산하여 구하였다. Fig. 4에 시간에 따라 막을 통해 투과된 PtCl_6^{2-} 의 농도를 백금시약농도 3 mM, 5 mM, 10 mM에

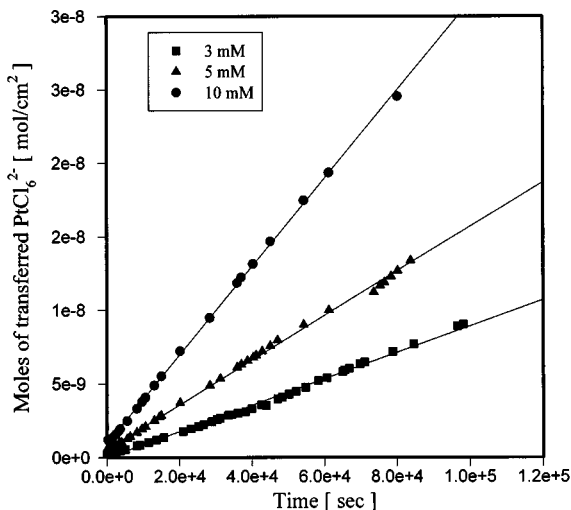


Fig. 4. Moles of transferred PtCl_6^{2-} as a function of time.

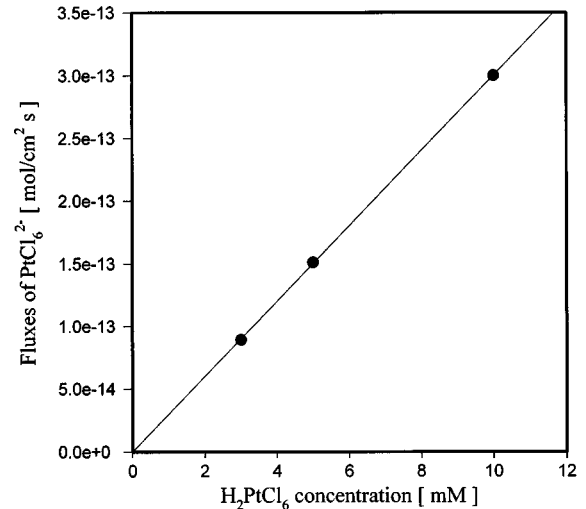


Fig. 5. Fluxes of transferred PtCl_6^{2-} to H_2PtCl_6 concentration.

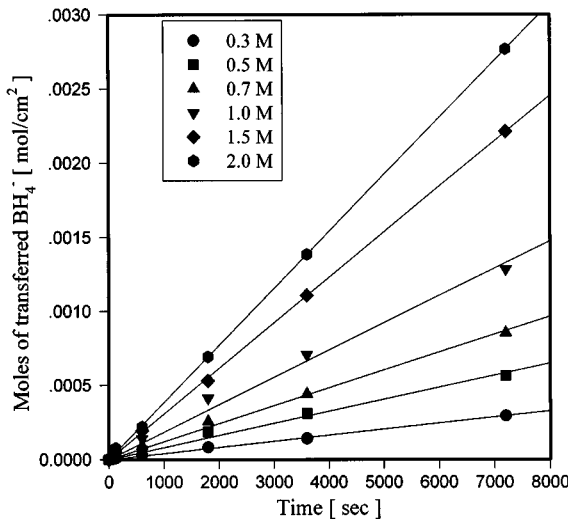
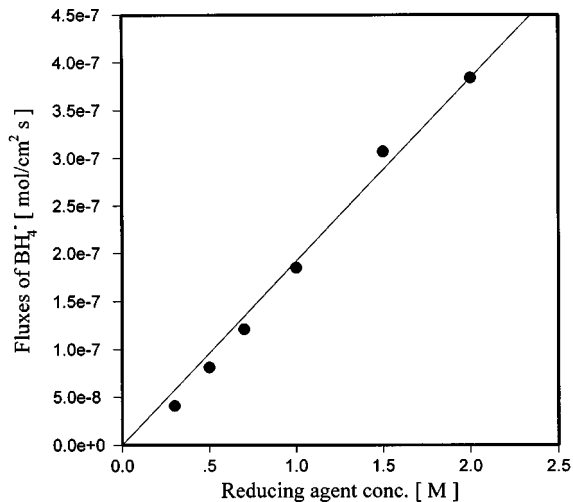
대하여 나타내었다. 백금시약의 농도가 증가함에 따라 막을 통해 투과한 PtCl_6^{2-} 의 농도도 비례해서 증가함을 보여주고 있다. 여기서 linear diffusion하의 용액에 대한 정상상태 flux는 $J = DK C_0/d$ 가 된다. 선형 부분은 정상상태조건을 나타내고, 선의 기울기는 정상상태 flux J 이다. Fig. 5는 백금시약의 농도에 대한 flux를 나타낸 것이다. Figure로부터 백금시약농도에 대하여 투과된 flux는 백금시약의 초기 농도에 비례함을 알 수 있었다. 한편, 수용액과 Nafion사이의 PtCl_6^{2-} 의 분배계수는 260 nm, 0.04 M PtCl_6^{2-} 에서 72 h 동안 막을 담근 후에 spectroscopic 하게 측정하여 검량선으로부터 구하였다. 0.178 mm 두께의 Nafion막에서의 absorptivity는 0.127이었고, PtCl_6^{2-} 에 가라 앉힌 막의 absorptivity는 0.645였다. 만약 Nafion에서 PtCl_6^{2-} 의 molar absorptivity가 물에서의 값과 같은 값을 가진다면 평형농도는 검량곡선으로부터 $1.54 \times 10^{-3} \text{ M}$ 이 되고 분배계수 K 는 $K = [\text{PtCl}_6^{2-}]_{\text{Naf}}/[\text{PtCl}_6^{2-}]_{\text{aq}}$ 에서 0.0385가 된다[21]. 이러한 값들로부터 확산계수, D 는 식 (3)으로부터 구할 수 있으며 그 값은 3 mM, 5 mM, 10 mM에 대하여 각각 $1.376 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, $1.396 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, $1.387 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이다. 이 값들로부터 백금시약의 초기농도 변화에 무관하게 확산계수는 거의 일정한 값을 가짐을 알 수 있었다. PtCl_6^{2-} 의 flux와 확산계수를 구한 결과를 Table 1에 나타내었다.

4.2. BH_4^- 의 확산계수

향류확산에 의한 Pt-SPE 복합체의 제조에서 NaBH_4 와 H_2PtCl_6 의 비가역적인 화학 반응에 따라 복합체가 제조될 때 이 반응을 지배하는 주 인자는 BH_4^- 라는 것이 Aramata 등에 의하여 보고되었다[25, 26]. 이로부터 Pt-SPE 복합체 제조기구 해석을 위한 변수의 하나인 BH_4^- 의 확산계수를 구하기 위해 먼저 NaBH_4 의 농도변화에 따른 BH_4^- 의 투과량을 유도결합플라즈마를 이용하여 측정하였다. Fig. 6에 막을 통해 투과된 BH_4^- 의 농도를 시간에 따라 측정한 결과를 나타내었다. Fig. 6으로부터 환원제 농도가 증가함에 따라 막을 투과하는 BH_4^- 의 양이

Table 1. Flux and diffusivity of PtCl_6^{2-} with H_2PtCl_6 concentrations

Partition coefficient	H_2PtCl_6 concentration [mM]	Flux [mol/cm ² · s]	Diffusivity [cm ² /s]
$K = \frac{[\text{PtCl}_6^{2-}]_{\text{Naf}}}{[\text{PtCl}_6^{2-}]_{\text{aq}}} = 0.0385$	3	8.93×10^{-14}	1.38×10^{-8}
	5	1.51×10^{-13}	1.40×10^{-8}
	10	3.00×10^{-13}	1.39×10^{-8}

Fig. 6. Moles of transferred BH_4^- as a function of time.Fig. 7. Fluxes of transferred BH_4^- to reducing agent concentration.

증가함을 볼 수 있었다. 이로부터 농도에 비례하여 막을 통해 투과하는 BH_4^- 의 양도 증가함을 알 수 있다. Fig. 7은 앞에서 구한 투과량을 시간으로 나눈 값, 즉 이 그래프의 기울기로서 투과한 flux를 나타낸 것이다. 환원제 농도가 증가함에 따라 flux의 증가가 선형적임을 볼 수 있었으며 그 값들은 대략 10^{-7} 의 차수를 가진다. 이 값들은 PtCl_6^{2-} 의 값보다 10^6 정도 더 큰 값을 가짐을 알 수 있으며, 이 값의 차이로 인하여 백금의 담지는 환원제 쪽에서 일어나는 것이 아니라 백금시약실쪽에서 환원반응이 일어나 백금입자가 성장하는 결과를 나타낸다. 이를 모델화하여 Figure로 나타낸 것이 Fig. 8이다. 즉 환원제의 확산속도가 훨씬 크기 때문에 백금실쪽에서 반응이 일어난다. 이 결과는 Mueller가 고분자 막내에서의 침적 연구에서 확산속도가 너무 크면 침적은 보다 희석 용액 쪽의 막 외부에서 일어난다고 보고한 것과 잘 일치하는 것이다[27]. 또한 환원제 농도가 너무 크면 백금시약의 flux보다 환원제의 flux가 많아져 막에서의 반응을 일으키지 않고 백금시약실에 있는 백금시약까지 환원시켜 버리게 된다. Liu 등은 환원제 농도가 높으면, Nafion막내로 환원제의 확산이 빨라져 백금 수용액이 충분히 확산되기 전에 반응이 일어나 백금으로 환원되어 백금의 농도 분포는 넓어지고, 반대의 경우는 백금 수용액이

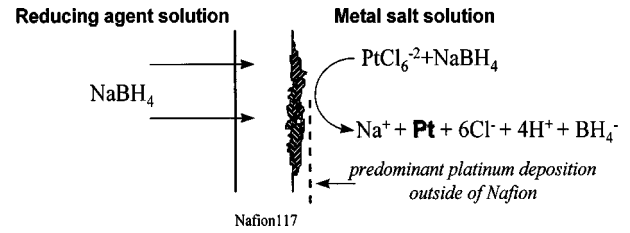


Fig. 8. The schematic of preparation of the Pt-SPE composite.

Table 2. Flux and diffusivity BH_4^- with NaBH_4 concentrations

Partition coefficient	NaBH_4 concentration [M]	Flux [mol/cm ² · s]	Diffusivity [cm ² /s]
$K = \frac{[\text{BH}_4^-]_{\text{Naf}}}{[\text{BH}_4^-]_{\text{aq}}} = 0.0619$	0.3	4.09×10^{-8}	3.92×10^{-5}
	0.5	8.11×10^{-8}	4.66×10^{-5}
	0.7	1.21×10^{-7}	4.97×10^{-5}
	1.0	1.84×10^{-7}	5.29×10^{-5}
	1.5	3.07×10^{-7}	5.89×10^{-5}
	2.0	3.84×10^{-7}	5.52×10^{-5}

Nafion계면으로 충분히 확산할 수 있기 때문에 결과적으로 막 표면 근처에 밀집된 층을 얻을 수 있다고 하였다[27]. 이로부터 flux 즉, 확산계수를 조절하면 막내에서의 담지위치를 결정할 수 있을 것으로 생각된다. 이러한 연구에 대한 결과는 Schelly, Manring, Dee, Mazur 등에 의하여 보고되고 있다[9-12, 14, 15]. 이들의 결과를 바탕으로 확산계수에 따른 담지 위치를 결정하기 위한 본 실험에서 구한 환원제 농도 변화에 대한 확산계수의 변화는 환원제 농도가 증가함에 따라 확산계수는 증가하다가 1.5 M을 기준으로 줄어들고 있음을 알 수 있다. 이는 환원제 농도 증가폭에 비하여 상대적으로 flux의 증가폭이 작아졌기 때문이라고 생각된다. 이들 결과를 Table 2에 정리하여 나타내었다.

4.3. 반응속도상수

고분자막내에서의 반응속도상수는 직접적으로 측정할 수 없다[28]. Schelly 등에 의하면 용액에서 빠른 비가역 과정의 경우 속도상수를 결정하는 방법은 가역 과정과는 다르고, 초기 농도가 10^{-4} 로부터 10^{-7} M의 범위에 있을 경우에만 측정 가능하다고 보고하였다[29]. 이로부터 초기 농도를 1.0×10^{-4} M로 해서 속도상수를 측정하였다. DeWulf 등에 의하면 Mazur와 Reich의 전기화학적 침적 연구에서는 반응속도상수가 너무 크기 때문에 백금의 생성속도는 환원제와 백금시약의 물질전달이 유효할 것이며 따라서, morphology는 환원제와 백금시약의 농도에 크게 의존할 것으로 생각된다고 보고하였다[23]. 따라서 담지 시간은 백금의 morphology에 영향을 거의 끼치지 않는 것을 실험으로부터 알 수 있었다.

반응속도상수 k는 분광학적 방법에 의해 다음과 같은 식으로부터 구하였다.

$$-\frac{\Delta[\text{PtCl}_6^{2-}]}{\Delta t} = k[\text{PtCl}_6^{2-}]_0[\text{BH}_4^-]$$

여기서, k: 반응속도상수[L/(mol · s)]

t: 반응시간[s]

$-\Delta[\text{PtCl}_6^{2-}]$: 시간 Δt 사이에 반응하는 동안 소모된 $[\text{PtCl}_6^{2-}]$ 의 농도

$[\text{PtCl}_6^{2-}]_0$, $[\text{BH}_4^-]_0$: 초기의 반응물 농도

이로부터 계산한 속도상수 k 는 $1.51 \times 10^6 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 이다.

4.4. 농도 프로파일

Pt-SPE 복합체의 제조기구 해석은 앞에서 구한 확산계수, 속도상수, 초기 농도 등을 모델식에 대입하여 농도 프로필을 구한다. 여기서는 두 물질의 농도가 너무 낮기 때문에 각 물질의 초기 농도로 나누어 비교하였다. 두 반응 물질간의 확산계수 차이는 10^3 배, 농도 차이는 10^2 배 이상 차이가 나기 때문에 모델식에 의해 구한 반응영역은 모두 백금시약이 있는 곳으로 한정된다. 백금시약 농도에 대한 확산계수의 변화는 거의 없기 때문에 백금시약의 농도는 5 mM로 고정하고 환원제 농도 0.3, 1.0, 2.0 M에 대한 농도 프로필을 시간에 따라 구하였다. 여기서의 속도상수는 반응이 너무 빨리 일어나기 때문에 정확한 값을 측정하는 것은 불가능하지만 spectrophotometric한 방법을 사용하여 대략적인 값을 구한 것이다. Fig. 9부터 11까지는 앞에서 언급된 환원제 농도 R_0 를 0.3 M, 1.0 M, 2.0 M로 변화시키면서 구한 농도 프로필을 나타낸 것이다. 그림에서 실선은 1s 후의 농도 프로필을 나타내고 점선은 정상상태조건을 나타낸다. 그림들로부터 앞에서 제조한 Pt-SPE 복합체에서 담지된 백금의 반응위치가 모두 백금시약 실쪽에서 일어났으며 이 결과는 모델식에서 구한 농도 프로필과도 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 각각 환원제 농도가 증가함에 따라 반응 속도가 정상상태에 도달하는 시간이 빨라지는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 12는 환원제 농도에 따라 제조된 Pt-SPE 복합체 막내에서의 금속 백금의 담지두께를 EDS로 나타낸 것이다. Figure로부터 환원제의 농도가 증가함에 따라 막내에서의 금속 백금의 담지 두께가 증가함을 알 수 있다. 이는 환원제 농도가 증가함에 따라 막내에서의 투과 속도가 증가하여 백금의 분포가 넓어진 것으로 생각된다. 또한 환원제 농도 1 M에서 일정한 두께의 백금 분포를 볼 수 있었다. 즉 환원제 농도가 높을수록 전극의 담지위치는 백금시약쪽에 가까워질 것으로 생각되며, 결과적으로 실제 반응에서도 환원제 농도가 증가함에 따라

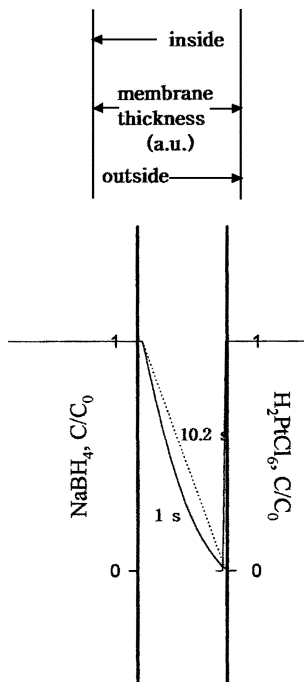


Fig. 9. The concentration profile with reaction.

[$R_0=0.3 \text{ M}$, $M_0=5 \text{ mM}$, $D_r=3.92 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_m=1.40 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, $k=1.52 \times 10^6 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$]

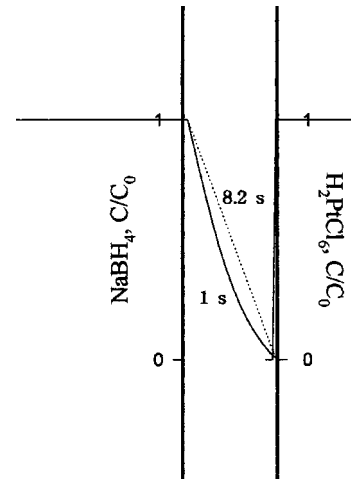


Fig. 10. The concentration profile with reaction.

[$R_0=1.0 \text{ M}$, $M_0=5 \text{ mM}$, $D_r=5.92 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_m=1.40 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, $k=1.52 \times 10^6 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$]

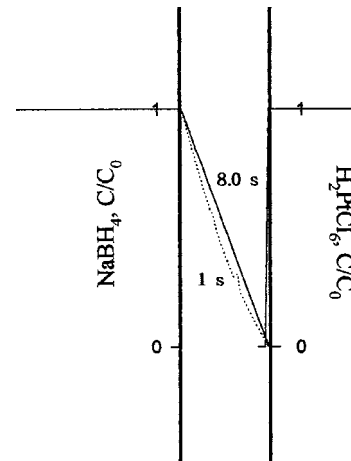


Fig. 11. The concentration profile with reaction.

[$R_0=2.0 \text{ M}$, $M_0=5 \text{ mM}$, $D_r=5.52 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_m=1.40 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, $k=1.52 \times 10^6 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$]

담지된 백금의 두께도 증가하는 것으로부터 모델식과 일치함을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 확산계수를 조절함으로써 담지위치의 조절이 가능할 것으로 생각되며 또한 농도의 영향은 반응속도상수에 영향을 주게 되며 농도를 변화시키면 반응속도상수를 변화시키게 되고, 그 결과로 백금의 담지위치가 변하게 된다. 즉 반응속도상수를 크게 하면 백금의 담지가 오른쪽으로 이동하여 일어나며 작게 하면 반응이 왼쪽으로 이동하여 일어나게 된다. 그러므로 막내에 금속의 담지는 서로 비슷한 확산계수를 갖는 물질을 사용하거나 용매를 사용하여 확산계수를 조절하므로써 가능할 것으로 생각된다. 결국 담지위치를 조절하기 위해서는 확산계수와 반응속도상수를 조절하면 원하는 위치에 금속을 담지시키는 것이 가능할 것으로 생각된다. 본 실험에서는 반응물 사이의 농도와 확산계수 차이가 너무 커서 실험결과와 모델식과의 정확한 비교는 하지 못하였다. 환원제 농도변화에 따른 모델식의 정상상태 도달시간을 Table 3에 나타내었다. 환원제 농도가 증가함에 따라 정상상태 도달 시간은 짧아지는 것을 볼 수 있으며, 이는 환원제의 투과 속도가 농도에 의존하고 있음을 보여주는 것이다.

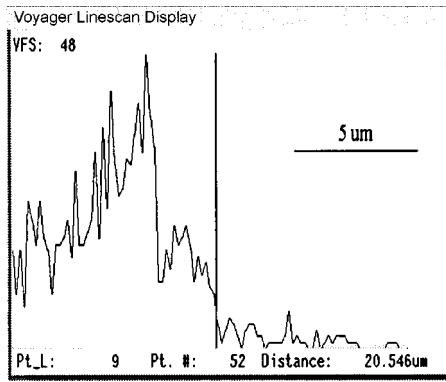
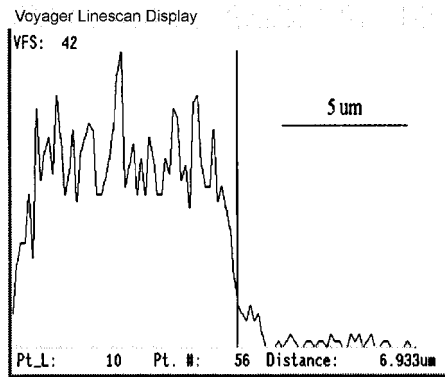
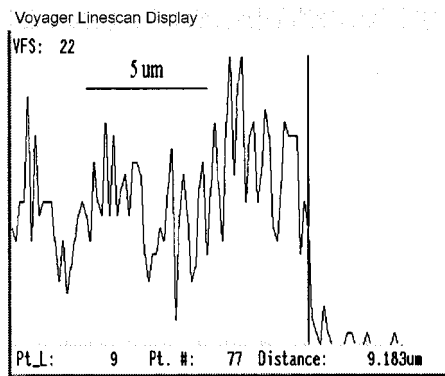
(a) NaBH₄:0.3 M(b) NaBH₄:1.0 M(c) NaBH₄:2.0 M

Fig. 12. The EDS of Pt concentration profile for the cross section of Pt-SPE composite to various reducing agent concentration.
(25 °C, time; 1 h, H₂PtCl₆; 5 mM)

Table 3. Simulation parameters and approach time to steady state with reaction

	Concentration [M]	Diffusivity [cm ² /s]	Condition	Approach time to steady state with reaction [sec]
NaBH ₄	0.3	3.92×10 ⁻⁵	H ₂ PtCl ₆ =0.005 M D _m =1.40×10 ⁻⁸ cm ² /s	10.2
	0.5	4.66×10 ⁻⁵		9.5
	0.7	4.97×10 ⁻⁵		8.7
	1.0	5.29×10 ⁻⁵		8.2
	1.5	5.89×10 ⁻⁵		7.6
	2.0	5.52×10 ⁻⁵		8.0
H ₂ PtCl ₆	0.003	1.38×10 ⁻⁸	NaBH ₄ =1 M D _f =5.29×10 ⁻⁵ cm ² /s	10.0
	0.005	1.40×10 ⁻⁸		8.2
	0.01	1.39×10 ⁻⁸		8.0

5. 결 론

항류확산법에 의한 Pt-SPE 복합체 제조에 대한 모델식과 실험결과를 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 전극물질과 환원제의 SPE 내에서의 확산 및 반응에 기초하여 Pt-SPE 복합체에 관한 모델식을 제안하였고 모델식으로부터 SPE에서 전극물질의 담지 위치를 추정할 수 있었다. 또한 Pt-SPE 복합체는 전극물질과 환원제의 상대적 확산 계수가 작은 전극물질쪽에서 형성되는 것으로 나타났다.

참고문헌

- Millet, P., Durand, R. and Pineri, M.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **15**, 245(1990).
- Millet, P., Alleau, T. and Durand, R.: *J. Applied Electrochem.*, **23**, 322(1993).
- Sakai, T., Kawami, Y., Takenaka, H. and Torikai, E.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 12(1990).
- Takenaka, H., Torikai, E., Kawami, Y. and Wakabayashi, N.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **7**, 5(1982).
- Eames, D. J. and Newman J.: *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 11(1995).
- Bjornbom, P.: *Electrochimica Acta.*, **32**, 1(1987).
- Her, W. H. and Fedkiw P. S.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3(1989).
- Holze, R. and Ahn, J.: *J. Membrane Science*, **73**, 87(1992).
- Manring, L. E. and Mazur, S.: *J. Physical Chemistry*, **90**, 14(1986).
- Manring, L. E.: *Polymer Communications*, **28**, 68(1987).
- Manring, L. E., Dee, G. T. and Mazur, S.: *Polymer Preprint*, **27**, 50 (1986).
- Mazur, S. and Reich, S.: *J. Physical Chemistry*, **90**, 7(1986).
- Reich, S., Mazur, S., Avakian, P. and Wilson, F. C.: *J. Applied Phys.*, **62**, 1(1987).
- Dee, G. T.: *Physical Review Letters*, **57**, 3(1986).
- Dee, G. T., Manring, L. E. and Mazur, S.: *J. Physical Chemistry*, **91**, 27(1987).
- Mueller, K. F.: *Science*, **225**, 1021(1984).
- Pucar, Z., Pokric, B. and Graovac, A.: *Analytical Chemistry*, **46**, 3 (1974).
- Kang, M. S. and Joe, Y. I.: *J. Power Sources*, **77**, 49(1999).
- Ogumi, Z., Takehara, Z. and Yoshizawa, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 4(1984).
- Yeo, R. S. and McBreen, J.: *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 10(1979).
- Lopez, M., Kipling, B. and Yeager, H. L.: *Analytical Chemistry*, **49**, 4(1977).
- Paul, D. R., Garcin, M. and Garmon W. E.: *J. Applied Polymer Science*, **20**, 609(1976).
- Dewulf, D. W. and Bard, A. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 8(1988).
- IMSL MATH/LIBRARY, Problem-Solving Software Systems, Vol. 2-2.
- Aramata, A., Nakajima, H., Fujikawa, K. and Kita, H.: *Electrochimica Acta.*, **28**, 6(1993).
- Aramata, A. and Ohnishi, R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3(1983).
- Liu, R., Her, W. W. and Fedkiw, P. S.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1(1992).
- Kita, H., Fujikawa, K. and Nakajima, H.: *Electrochimica Acta.*, **29**, 12(1984).
- Schelly, Z. A., Szamosi, J. and Liesegang, G. W.: *J. Physical Chemistry*, **89**, 9(1985).