

알칼리형 연료전지용 산소극의 전기화학적 특성고찰 — 콜로이드 방법에 의한 카본블랙상 은촉매담지 —

이 흥 기 · 이 주 성

한양대학교 공과대학 공업화학과
(1992년 9월 15일 접수, 1992년 10월 9일 채택)

Electrochemical Characteristics of the Oxygen Electrode for Alkaline Fuel Cells — Impregnation of silver catalyst on carbon black with colloidal method —

Hong-Ki Lee and Ju-Seong Lee

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering
Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received September 15, 1992, Accepted October 9, 1992)

요 약 : 콜로이드 방법에 의해 은입자를 카본블랙에 담지시켜 알칼리형 연료전지의 산소극의 촉매로 사용하였다. AgNO_3 와 NaBH_4 의 혼합용액에 sodium dodecyl benzenesulfonate를 첨가하여 콜로이드 용액을 만들었고 이를 전기영동법으로 확인하였다. 입자크기에 대한 전극성능의 영향과 화학흡착을 고찰한 결과 200 Å의 촉매로 제조한 전극이 가장 우수하였으므로 이를 위해 계면활성제의 첨가효과, 담지시의 교반시간과 담체로 사용되는 카본의 분산성에 따른 은입자의 응집현상을 검토하였다. 열처리 효과에 의한 입자 크기의 증가를 고려할 때 계면활성제의 첨가량을 10mg/l로 하고 9시간 교반하여 100 Å의 입자크기를 갖는 촉매를 제조한 뒤 이를 이용하여 전극을 제작하는 것이 가장 좋았다. 또한 카본블랙을 초음파 분산기로 분산시키는 경우 30초 이후에는 재응집현상이 일어남을 알 수 있었다.

Abstract: Silver particles were impregnated on carbon black with colloidal method and used as catalyst for oxygen electrode in alkaline fuel cell. With the addition of sodium dodecylbenzenesulfonate in AgNO_3 and NaBH_4 solution, colloidal solution was made and confirmed with electrophoresis test. Effects of particle size on electrode performance were studied and 200 Å of silver particle size shown the highest value of mass activity. The agglomeration of silver particle was influenced with surfactant amount, stirring time and heat treatment. Considering the increase of particle size caused of operating temperature, recommendable particle size of silver catalyst for manufacturing the electrode was 100 Å. Dispersity of carbon black was investigated and reagglomeration was appeared after homogenizing 30 sec.

1. 서 론

연료전지는 연속적으로 공급되는 연료의 화학에너지를 전기화학 반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 발전장치로서 1839년 영국의 Grove가 H_2 - O_2 전지 모델실험을 통하여 화학반응의 에너지를 전기에

너지로 변환시킬 수 있는 가능성을 처음 제시한 후 Bacon에 의해 1955년 5kW급 연료전지가 개발되었으며 이 Bacon형 연료전지가 개발발전되어 1960년대 제미니, 아폴로 등 우주선의 전원으로 사용되기 시작하여 현재는 콜롬비아호의 전원은 물론 차세대 무공해 발전장치로 각광을 받고 있다[1-5].

KOH 수용액을 전해질로 하는 알칼리형 연료전지는 적용가능한 촉매범위가 넓어 귀금속인 백금촉매를 사용하지 않고도 높은 출력전압을 얻을 수 있으며 인산형 연료전지에 비해 수명이 길고 에너지 효율이 높은 장점이 있어 군사용, 우주선의 전원장치로서 독특한 영역을 구축하고 있다[6-12]. 이러한 알칼리형 연료전지의 산소극의 촉매로는 현재 Raney silver [13], doped silver[14] 또는 카본을 지지체로 하여 여기에 백금을 담지시켜 사용하고 있다[15].

본 연구는 기존의 촉매담지 방법과는 달리 콜로이드 방법에 의하여 은촉매를 카본상에 담지시키는 실험적 방법을 개발 확립하였으며 이 은촉매를 사용하여 만들어진 전극이 알칼리형 연료전지용 전극으로 매우 우수함을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시약 및 재료

전해질로 사용한 KOH는 일본 Shinyo사의 특급 시약을, AgNO₃와 계면활성제 및 기타 시약은 Aldrich사의 특급 시약을 정제없이 사용하였으며 결합제로 사용된 PTFE(polytetrafluoroethylene)은 미국 Du Pont사의 Teflon 30J(0.2-0.4 μm)를 사용하였다. 또한 전극제작시 기체확산층은 일본 Toray사의 카본페이퍼 TGP-H-060(두께:0.2mm, 다공도:72%)을 사용하였고 산소극에서 전도체로 사용된 카본 블랙은 미국 Cabot사의 Vulcan XC-72(비표면적 254m²/g)를 전기로에서 900℃로 5시간 동안 환원성 분위기에서 가열 처리하여 사용하였다. 전 실험에 걸쳐 사용한 증류수는 3회 증류한 이온수를 사용하였다.

2.2. 실험 장치

2.2.1. 전기화학적 측정 장치

제작된 다공성 전극의 전기화학적 측정은 전보 [16]에 서술한 장치를 사용하였다. 먼저 전극성능측정에 필요한 half cell은 직접 제작하였으며 여기에 Potentiostat/Galvanostat(EG & G PARC, Model 273A)를 computer와 연결하였다. 기준전극으로는 NHE를, 상대전극은 백금망전극을 사용하였고 작업전극인 다공성 전극은 전보[16]에 나타낸 그림과 같이 위치시켰으며 촉매층이 전해질과 접촉하는 면적은 1cm²이 되도록 하였다. 전해질 용액과의 혼합을 방지하고 액간 접촉전위 제거 및 IR강하를 낮추기 위하

여 기준전극의 Luggin모세관을 작업전극에 가까이 되도록 밀착시켰고 IR강하의 보정은 Potentiostat/Galvanostat에서 자동보정하였다.

콜로이드입자의 생성 확인과 등전점을 확인하기 위한 전기 영동 시험은 U자관법을 이용하였다. 양단에 5V의 직류전압을 걸어준 뒤 액의 표면으로부터 2cm 되는 지점까지 콜로이드입자가 이동하는 시간을 측정하였으며 Smoluchowski의 식에 의하면[17] 아래의 식과 같이 입자의 zeta potential은 이동속도에 비례하므로 이동속도를 측정하여 상대적인 전하의 크기를 비교하였다.

$$u = \frac{E\epsilon\zeta}{4\eta} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 u는 입자의 이동 속도(cm/sec)이며, ε은 액의 유전율, ζ는 zeta potential, 그리고 η는 액의 점도이다.

2.2.2. 분석 장치

콜로이드 은을 카본블랙에 담지시킬 때의 담지 수율은 담지후 여과시킨 여액의 일정량을 DCP(direct current argon plasma emission spectrometer)로 측정하여 이를 전체 여액의 양으로 환산하였다. 은 촉매의 분포는 주사전자현미경(scanning electron microscope, JSM 350, Jeol; 이하 SEM으로 표기)으로 관찰하였고 은 촉매의 입자크기는 X선 회절기(X-ray diffractometer)로 촉매의 XRD pattern을 그린 다음 이것을 line broadening하여 peak의 반극대폭을 계산한 후 Scherrer의 식을 이용하여 구하였다. 사용된 계면활성제의 분해온도는 thermal gravimetric analyzer(Du Pont 2100;이하 TGA로 표기)로 측정하였다.

2.3. 촉매 및 산소극 제조

2.3.1. 촉매 제조

Doped silver는 Hohne의 방법[14]에 따라 제조했으며 Raney silver는 Ag분말(50w/o)과 Al분말(50w/o)을 1시간 동안 mortar에서 잘 섞어 질소 분위기에서 2℃/min의 승온속도로 1100℃까지 상승시킨 뒤 수소분위기에서 한 시간동안 소결한 후 상온까지 냉각시켰다. 생성된 Ag-Al 합금을 mortar에서 분말형태로 만든 다음 6N NaOH, 80℃의 용액에서 24시간 leaching시킨 후 생성된 Raney silver를 증류수로 세척하여 사용하였다. 한편 콜로이드 방법에 의

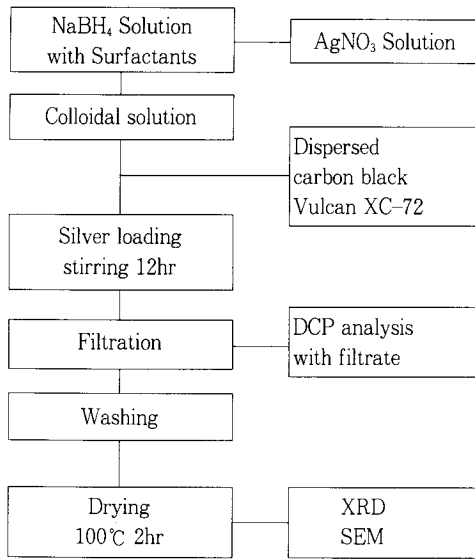


Fig. 1. Flow diagram of manufacturing process of catalyst with colloidal method.

한 카본상에서의 은입자 담지는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 먼저, 0.04mole $AgNO_3$ 용액을 만든 뒤 이를 계면활성제가 첨가된 $NaBH_4$ 용액에 교반시키면서 서서히 적하시켜 콜로이드용액을 만든 후 생성된 콜로이드 용액에 카본블랙 분산액을 넣고 교반하여 카본상에서 은촉매를 담지시켰다. 이를 1시간에서 24시간동안 교반시킨 뒤 여과하고 증류수로 세척한 후 오븐에서 건조하여 촉매를 제조하였다. 한편 백금입자의 카본상에서의 담지는 염화백금산을 물에 녹여 60-65°C로 맞춘 후 환원제인 sodium hydrosulfite를 적하시키면서 염화백금산을 백금으로 환원시켜 백금입자를 콜로이드화 시켰다. 이렇게 만든 백금 콜로이드용액을 카본블랙 분산액과 혼합하여 12시간 이상 교반하여 카본블랙에 백금을 담지시킨 후 여과, 수세한 뒤 120°C에서 3시간동안 건조하여 제조하였다.

2.3.2. 다공성 산소극 제조

다공성 전극은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 기체확산층과 촉매층으로 나누어 제작한 후 다시 결합시키는 방법을 사용하였다. 먼저, 기체확산층은 카본페이퍼에 PTFE현탁액을 40w/o첨착시킨 후 상온에서 건조하여 제조하였고 촉매층의 경우는 콜로이드 제조방법에 의해 은촉매가 담지된 카본블랙에 소정의 PTFE분산액을 넣은 뒤 몰과 암모니아수의 비율이

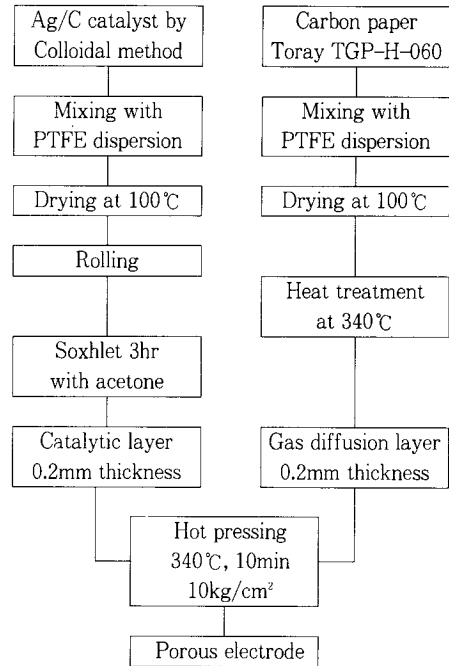


Fig. 2. Flow diagram of manufacturing process of porous cathode electrode.

1:1이 되도록 각각을 섞어 분산시킨 다음 건조시켜 paste상태로 만들고 여기에 소량의 isopropyl alcohol을 넣은 뒤 rolling법에 의해 제작하였다. 이렇게 제작된 촉매층을 hot press에서 가스확산층과 접합시킨 후 수소분위기에 열처리하여 전극을 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 콜로이드용액의 생성과 담지수율 측정

전하를 띤 콜로이드입자는 그 전하와 반대부호의 전극쪽으로 이동하게 되므로 경계면 또는 입자의 움직이는 방향을 통하여 입자전하의 플러스, 마이너스를 결정할 수 있게 된다. 한편, 입자의 전하는 pH의 변화에 따라 플러스가 되거나 마이너스가 되며 이 경계선상의 pH에서는 전하가 없게되는 등전점을 갖게 되는데 전기영동측정의 한 방법인 U자관 실험을 통하여 이를 확인하였다. 일반적으로 입자의 이동속도는 전장강도, 계면전위(zeta potential)에 비례하고 액의 점도에 역비례하므로 일정거리에 대한 입자의 이동시간을 측정하여 상대적인 이동속도를 비교하였다. $AgNO_3$ 의 농도가 증가함에 따라 입자의 이동속

도는 감소하는 경향을 보이며 NaBH_4 와 AgNO_3 의 물수가 같은 경우 입자의 이동현상을 관찰할 수 없었으나 6시간 이후 침전하는 것으로 보아 이때의 pH, 즉 9.1의 pH에서 등전점을 나타내었다. 이후 AgNO_3 의 농도가 계속 증가하여도 입자전하는 플러스의 전하만을 갖고 있었다.

한편, 은촉매의 담지량을 최소화시키고 백금 촉매를 사용해서 제작한 전극과 동일한 전극특성을 얻기 위해서는 카본에 담지되는 은촉매의 양을 정량화 할 필요가 있다. 따라서 콜로이드화된 은촉매에 카본블랙을 넣어 교반시간에 따른 은담지수율을 DCP로 측정하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 카본블랙에 은촉매를 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 담지시키는 경우($1\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 표시함) 반응 초기부터 100%의 수율을 나타냈으나 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 은촉매를 담지시키는 경우에는 1시간을 교반시켰을 때, 95%의 수율을 보였지만 9시간 이상 교반시키면 100%의 수율을 얻을 수 있었다. 따라서 은촉매입자를 카본블랙에 담지시킬 때에는 시간경과에 따라 거의 100%담지된다고 생각되어 이후의 실험을 진행하였다.

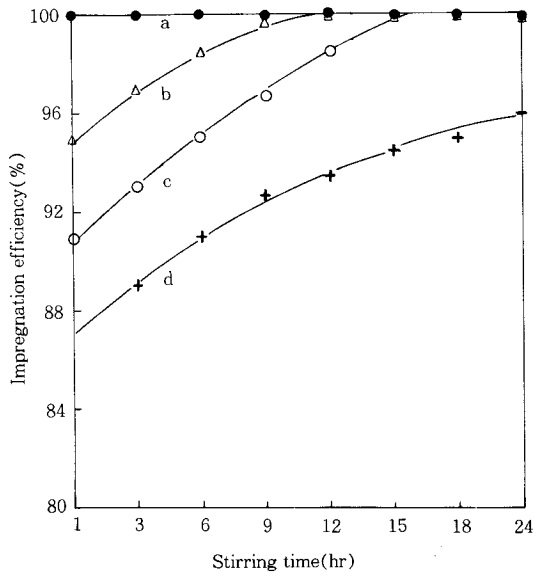


Fig. 3. Impregnation efficiency of colloidal silver particle on carbon black with various loading amount and stirring time.

(a) $1\text{mg}/\text{cm}^2$, (b) $5\text{mg}/\text{cm}^2$, (c) $11\text{mg}/\text{cm}^2$, (d) $20\text{mg}/\text{cm}^2$.

3.2. 교반시간에 따른 입자크기의 변화

먼저 생성된 콜로이드용액을 이용해 카본상에 은촉매입자를 담지시킬 때 100% 담지시키기 위해서는 교반이 필요하나 교반시간에 따라 입자크기가 변화하므로 이를 검토하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 은촉매의 평균입자 크기 측정은 X-선 회절 분석기를 이용하여 구하였다. X-선 회절 분석기에 따른 은촉매(111)면의 회절피크를 line broadening하고 Scherrer의 식을 이용하여 은촉매(111)면의 반구대폭에 따른 평균 은촉매입자의 크기를 구하였다.

1시간 교반시켰을 경우, 은촉매의 특성피크가 무정형의 피크와 같이 거의 나타나지 않았으며 이는 일반적으로 평균입자크기가 30\AA 이하일 때는 X-선 회절기로 측정하기 어려우므로 이 경우 은촉매입자의 평균 크기는 30\AA 이하로 판단되었다. 한편, 20시간 교반시켰을 경우는 200\AA 이상의 입자크기를 갖고 있으므로 카본블랙에 은촉매를 담지시킬 때 교반시간에 따라 입자의 크기가 매우 달라짐을 알 수 있었다. 표면 morphology를 SEM으로 살펴본 결과 1시간 교반시킨 경우는 흰색반점으로 나타나는 은입자가 미립화되어 분산되어 있었으나 20시간 교반시킨 경우에는

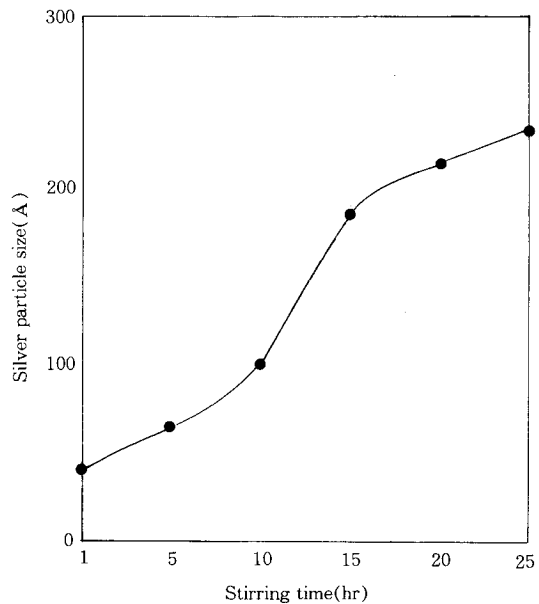


Fig. 4. Changes of silver particle size with various stirring time (loading amount: $5\text{mg}/\text{cm}^2$) on carbon black.

약간의 응집현상을 관찰할 수 있었고 계면활성제의 영향도 매우 큼을 알았다. 계면활성제를 첨가하지 않았을 때는 콜로이드입자가 생성되지 않았다. 계면활성제에 대한 영향은 다음에 고찰하였다.

3.3. 입자크기에 대한 전극성능의 영향

은촉매 입자의 크기가 미립화됨에 따라 입자의 전체표면적은 커지며 이에 따라 촉매의 활성도 증가하게 된다. 이를 위해서는 미립화된 촉매를 최대로 균일하게 담지시켜야 하는데 필요한 미세촉매입자가 촉매상호간의 응집현상을 일으켜 촉매의 활성표면적을 감소시키는 경우도 있어 이때에는 전극의 활성을 저하시키는 원인이 된다. 따라서 콜로이드 방법에 의해 제조한 은촉매를 사용하여 산소흡착 실험을 행한 결과와 실제 전극을 제작하였을 때의 전기화학적 특성과를 비교하여 이를 근거로 가장 우수한 특성을 나타내는 입자의 크기를 측정하였다. 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

촉매의 표면적은 입자가 미립화될수록 커져야되나 산소흡착실험 결과 이와는 반대로 입자가 커질수록 촉매의 표면적이 서서히 증가하다가 200Å의 평균입자 크기를 갖는 촉매의 표면적은 40m²/g의 최고값을 나타내었으며 이 후 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 Watanabe등이 설명한 입자크기효과[18]에 의함이라 생각되며 입자간의 거리를 계산한 결과 450Å정도가 되었으므로 입자의 반경을 뺀 실제거리

는 250Å정도가 되어 카본에 백금을 담지시키는 경우 입자간의 거리가 200Å일 때 최대의 촉매활성을 나타낸다는 보고와 거의 일치함을 알 수 있었다. 또한 실제로 전극성능 실험결과도 위와 동일하게, 200Å 정도의 크기를 갖는 5mg/cm²의 은입자가 담지된 촉매에 30w/o의 PTFE를 섞어 전극을 제작한 경우에 가장 큰 82A/g이상의 높은 질량활성을 나타냈으며, 평균 입자크기가 30Å인 경우의 전극에서 질량활성이 적은 것은 입자가 미립화되어 표면적은 커지나 입자간의 거리가 너무 가까워 유효 표면적이 감소하기 때문이라 생각되고 입자크기가 200Å 이상인 경우 질량활성이 감소하는 것은 입자크기가 커져서 즉, 입자의 응집에 의해 표면적이 작아지기 때문이라 생각된다. 따라서, 콜로이드 방법에 의해 카본상에 은촉매를 담지시켜 전극을 제작하는 경우 은촉매의 평균 입자 크기를 200Å 정도로 유지하는 것이 필요하다.

3.4. 입자크기에 미치는 계면활성제의 영향

카본에 담지되는 은촉매는 교반시간 이외에도 계면활성제의 첨가량, 카본의 분산성, 열처리 시간에 따라 증가하는 경향이 있으리라 예상되어 이들에 대한 영향을 검토하였다.

Table 1에 본 실험에서 콜로이드 용액을 형성시킬 때 첨가한 대표적인 계면활성제를 표시하였다. 이들 계면활성제를 이용하여 실험한 결과 모두 콜로이드용

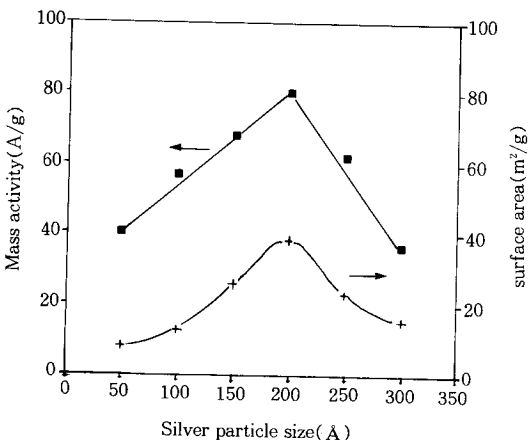


Fig. 5. Mass activity for oxygen reduction and O₂ chemisorption surface area versus silver particle size.

Table 1. Comparison of the Properties of Surfactant Used for Colloidal Method

Surfactant	Degradation Temperature(°C)	Residual solid portion (%)	Solubility	CMC value (mole)
Sodium dodecyl benzene sulfonate	256	10	○	1.3×10 ⁻³
Ammonium lauryl sulfate	267	12.2	△	7×10 ⁻³
Sodium lauryl sulfate	215	10.4	×	8.2×10 ⁻³
Sodium lauryl ethoxy sulfate	253	13.4	○	2.5×10 ⁻³
α-Olefin sulfonate(C ₁₂)	471	18	○	—
α-Olefin sulfonate(C ₁₆)	354	10.35	△	—

액의 생성을 확인할 수 있었으며 각 계면활성제의 물성을 Table 1에 나타내었다. 먼저 전극 제작시 340°C에서 열처리를 하게 되므로 이 온도보다 낮은 분해 온도를 갖고 있으며 잔류고형분이 적어야 전극의 성능을 저하시키는 계면활성제 등의 불순물이 없게 된다. 또한 높은 용해도와 낮은 CMC값을 가져야 되므로 이들을 고려할 때 sodium dodecyl-benzenesulfonate(이하 SDBS로 약칭)가 가장 적절한 음이온 계면활성제임을 알 수 있었다. 또한 SDBS의 경우 256°C에서 분해가 시작되는 것으로 보아 전극제작 후의 열처리 온도가 340°C이므로 전극성능에 대한 계면활성제의 영향은 없는 것으로 판단하였다. 계면활성제인 SDBS를 첨가하지 않았을 때에는 콜로이드 입자가 생성되지 않았다. 일반적으로 콜로이드용액에 계면활성제가 첨가되면 해리된 계면활성제 음이온은 계면활성제 본래의 흡착성과 정전기력에 의하여 입자에 흡착하게 되고 흡착층의 zeta potential을 감소시키게 되며 계속 계면활성제의 농도를 증가시키면 2층흡착이 일어나 zeta potential의 부호가 역전되어 마이너스로 된다. 이와 같은 현상은 매우 낮은 농도에서 일어나게 되므로 적정의 계면활성제 첨가량을 얻기 위해 음이온 계면활성제인 SDBS의 첨가량을 변화시켜 가며 콜로이드용액을 만든 뒤 카본상에 담지시켜 이때의 은축매의 입자크기를 구하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 계면활성제가 2mg/l 이상 첨가하였을 때 얻은 입자크기는 약 120Å의 콜로이드 입자크기를 나타냈으며 그 이상 첨가하여도 입자의 크기에는 큰 변화가 없었다. 또한, DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)식에 의하면 [19] 계면활성제가 첨가되면 이중층의 전하가 작아지고 입자의 반발에너지가 감소하게 되어 이로인해 입자간의 반발력이 작아져 응집 현상이 커지게 된다. 따라서, 적은 양의 첨가 쪽이 바람직하다고 생각되나 너무 작으면 콜로이드의 안정화에 문제가 있을 것이라 생각되어 10mg/l의 계면활성제를 첨가하여 콜로이드용액을 제조하였다. 한편 초음파 분산기로 분산시키지 않은 카본에 은입자를 담지시켰을 때는 위의 130Å와는 달리 최고 250Å의 입자 크기를 나타내어서 카본의 분산정도에 대해서도 검토하여 보았다. 이 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7의 기공분포곡선에서와 같이 분산되지 않은 카본의 경우인 실선에서는 macropore와 transitional pore만이 관찰되었으며 이 때의 기공표면적은 17m²/g을 나타내었다. 그러나

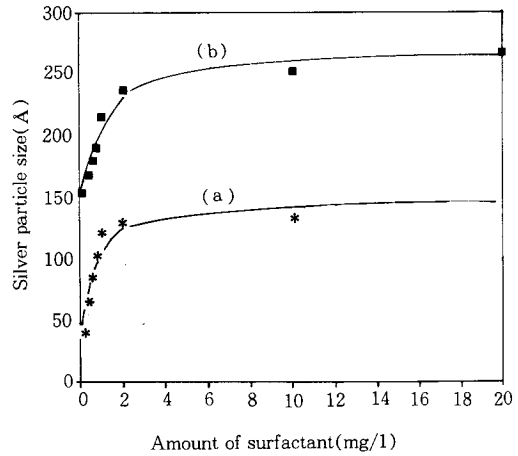


Fig. 6. Effects of surfactant amount on particle size a) loaded on carbon black dispersed with ultrasonic homogenizer and b) loaded non-dispersed carbon black.

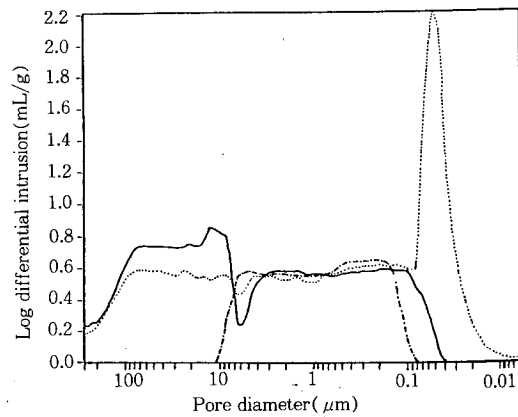


Fig. 7 Pore size distribution of the carbon black powder versus homogenizing time.
 (---): non-dispersed, 17m²/g of pore surface area
 (—): 30sec dispersed with ultrasonic homogenizer; 88m²/g of pore surface area
 (- - -): 50sec dispersed with ultrasonic homogenizer, 9m²/g of pore surface area

분산이 시작됨에 따라 macropore가 감소하면서 0.1μm에서 0.01μm의 micropore가 나타나기 시작하여 30초

간 분산시킬 때까지 micropore가 계속 증가하여 기공표면적의 현저한 증가가 관찰되었으며 특히 30초간 초음파 분산기로 분산시킨 경우인 점선에서는 최대 88m²/g의 기공표면적을 나타내었다. 그러나 30초보다 긴 시간 분산시키면 다시 micropore는 사라지고 오직 0.1-10 μ m의 기공만이 존재하게 되는데 이는 30초까지는 어느 정도 응집되어 있던 카본이 분산효과에 의해 고르게 분산되지만 긴 시간 초음파 분산기를 작동시키면 분산된 활성이 큰 입자가 재응집현상을 일으켜 micropore가 사라지게 되는 것이라 생각된다. 따라서 본 실험에 사용한 분산기로는 30초 정도가 가장 적당한 분산시간임을 알 수 있었다.

3.5. 열처리에 따른 입자크기의 변화

앞의 실험결과 200 \AA 의 입자 크기를 갖는 촉매로 제조한 전극의 특성이 가장 우수하므로 이를 만족하기 위해서는 최종적으로 장시간 운전하여도 200 \AA 정도로 입자크기가 유지되어야 한다. 알칼리형 연료전지는 보통 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 운전되므로 우선 이 온도보다 높은 온도에서 촉매를 열처리하는 것이 안정화에 필요하므로 110 $^{\circ}\text{C}$ 산소 분위기에서 열처리하였으며 이때의 입자크기의 증가를 Fig. 8에 나타내었다. 초기에 100 \AA 의 입자크기를 갖는 촉매를 열처리한 경우 40

시간이 경과하여도 180 \AA 정도를 나타내었고(Fig. 8-b) 열처리 전에 150 \AA 의 입자크기를 갖는 촉매를 열처리한 경우 최고 260 \AA 의 입자크기를 갖게 되었다(Fig. 8-a). 즉 100 \AA 의 입자크기를 갖는 촉매로 전극을 제작한 경우 열처리에 의해 입자크기가 약 200 \AA 정도로 증가함을 예상할 수 있었다. 이를 확인하기 위해 실제로 초기에 100 \AA 과 150 \AA 의 입자크기를 갖는 촉매로 전극을 각각 제작하여 80 $^{\circ}\text{C}$, 6N KOH용액중에서 half cell로 산소극의 전극 특성을 살펴본 결과 Fig. 9(a)의 150 \AA 의 경우는 전류 밀도가 증가한 후 다시 감소하는 경향을 보였으며 0.1V vs NHE에서 최고 420mA/cm²의 전류밀도를 나타내었을 때의 입자크기는 200 \AA 임을 확인하였다. 또한 100 \AA 의 촉매로 전극을 제작한 경우는 전류밀도가 서서히 증가하여 10시간 이상이 지나면 포화값을 갖게 되는데 이때의 입자크기 역시 200 \AA 정도였다. 따라서 카본에 은입자를 담지시켜 촉매를 제조한 뒤 전극을 제작하는 경우 은촉매의 입자크기는 열처리에 따른 입자크기의 증가를 고려할 때 최대 100 \AA 을 넘지않는 것이 좋으며 이를 위해서는 10mg/l의 계면활성제를 첨가하여 9시간 정도 교반시켜 촉매를 제조하는 것이 좋다.

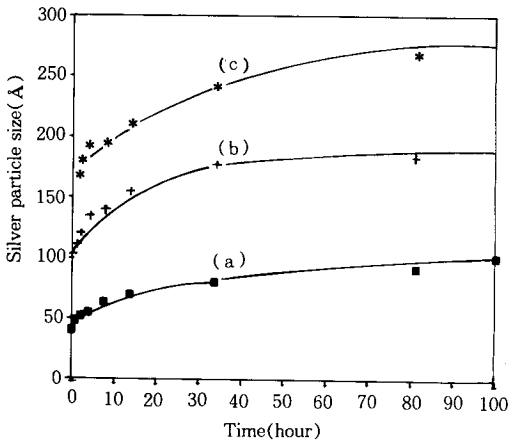


Fig. 8. Changes of silver particle size with heat-treatment time in O₂ atmosphere at 110 $^{\circ}\text{C}$.
 (a) for initial particle size of 50 \AA ,
 (b) for initial particle size of 100 \AA ,
 (c) for initial particle size of 150 \AA .

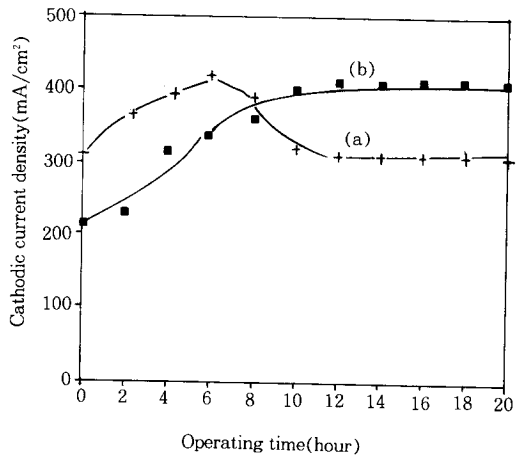


Fig. 9 Changes of cathodic density with operating time at 80 $^{\circ}\text{C}$, 6N KOH electrolyte.
 (a) for initial particle size of 150 \AA ,
 (b) for initial particle size of 150 \AA .

3. 6. 다양한 촉매의 전기화학적 성능 비교

현재 알카리형 연료전지의 산소극의 촉매로는 카본상에 백금을 담지시키거나 Raney silver, doped silver 등이 사용되고 있으므로 위와 같은 촉매를 직접 제조하여 전극을 제작한 뒤 전극성능을 살펴보았으며 이를 Table 2에 나타내었다. Pt/C의 경우는 $1\text{mg}/\text{cm}^2$

Table 2. Comparison of Cathodic Current Density with Different Catalyst at 80°C , 6N KOH Electrolyte

Catalyst	Loading amount (mg/cm^2)	PTFE content (w/o)	Current density (mA/cm^2)
Platinum impregnated on carbon black	0.5	40	380
Platinum impregnated on carbon black	1	40	450
Raney Silver	100	10	250
Doped Silver	50	10	330
Silver impregnated on carbon black	1	40	200
Silver impregnated on carbon black	5	40	420

의 백금이 담지된 경우이고 Ag/C는 본 실험에서 채택한 콜로이드 방법에 의해 카본상에 은촉매입자를 담지시킨 경우이다. 이때 은촉매의 담지량은 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 이며 $420\text{mA}/\text{cm}^2$ 이상의 우수한 전극특성을 나타내는 것으로 보아 이 방법은 기존에 있는 방법과 달리 새로운 촉매제조방법으로 생각된다. 한편, Raney silver 및 doped silver의 경우는 촉매량이 $50\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 많은 양이었으나 앞의 두 경우의 전극보다는 약간 전극성능이 떨어지는 것을 알 수 있었다. 이는 전극성능에 영향을 주는 인자로서 촉매의 활성이외에도 촉매층의 PTFE변화량에 대한 영향 및 입자크기 등도 고려해야 되기 때문이라 생각되나, 전반적인 경향은 카본에 콜로이드 방법에 의해 은촉매를 담지시켜 전극을 제작한 경우 백금입자를 카본에 담지시킨 경우와 마찬가지로 우수한 전극성능을 갖게된다는 것을 뚜렷하게 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구결과를 종합하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 첫째, 음이온 계면활성제의 첨가에 의한 콜로이드 용액의 생성을 확인할 수 있었고 카본블랙상에 담지시키는 경우 100%의 담지수율을 얻었다.

둘째, 산소흡착 및 전기화학적 특성을 검토한 결과 200\AA 의 입자 크기를 갖는 촉매로 전극을 제작하는 경우 가장 우수했으며 장시간 운전시 연료 전지내의 열에 의한 열처리 효과를 고려할 때 100\AA 의 입자 크기를 갖는 촉매로 전극을 제작하는 것이 적당함을 알았다.

셋째, 카본블랙은 초음파 분산기로 30초 정도 분산시키는 경우 가장 넓은 기공표면적을 나타내었으며 시간경과에 따라 재응집 현상이 일어남을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 국방부 국방과학연구소에서 시행한 장기 기초연구 과제수행에 의한 연구 결과이며 연구비를 지원해주신 국방과학연구소에 감사드리는 바입니다.

참고문헌

1. A. Adams, F. T. Bacon, and R. G. H. Watson, "Fuel Cells", W. Mitchell, Jr., Academic Press, N. Y. (1963).
2. A. J. Appleby, B. E. Conway, and J. O'M. Bockris, "Electrocatalysis in Modern Aspects of Electrochemistry", Vol. 9, p. 369(1974).
3. A. J. Appleby and F. R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook", Von Nostrand Reinhold, N. Y. (1989).
4. H. Ewe, E. W. Justi, and H. J. Selbach, *Energy Convers. Manage.*, **24**, 97(1984).
5. K. Mund, G. Richter, and F. von Strum, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1(1977).
6. V. W. Adams, *J. Power Source*, **37**, 181(1992).
7. B. Rohland, J. Niysch, and H. Wendt, *J. Power Source*, **37**, 271(1992).
8. R. E. Post, NASA Tech. Note TN-D-8341 (1977).
9. P. Zegers, *J. Power Source*, **29**, 133(1990).

10. R. S. Yeo, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 533(1983).
11. K. Strasser, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 1000(1990).
12. K. Prater, *J. Power Source*, **29**, 239(1990).
13. A. Winsel and G. J. Richter, Report of Varta, 1988.
14. K. Hohne, *Simmens Forsch.-u. Entwinckl Ber. Bd.*, 3(1974).
15. H. H. Ewe and E. W. Justi, *Ger. Often.*, 2,315, 9570(1974).
16. H. K. Lee and J. S. Lee, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **3**, 189(1992).
17. P. C. Hiemenz, "Principles of Colloid Surface Chemistry", Marcel Dekker Inc., N. Y. (1986).
18. M. Watanabe, H. Sei, and P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.*, **261**, 375(1989).
19. 北原文雄, 早野茂夫, 原 一郎, "界面活性劑の 分析と 試験法", 講談社(1981).

" " 0 0