

물 전기분해용 SPE-composites의 제조 및 특성 고찰

강문식, 오정훈*, 심규성**, 한학수, 설용건, 조영일

* 동양 폴리에스터

** 한국에너지기술연구소

연세대학교 공과대학 화학공학과, 120-749

A Study on Preparation and Characteristics of SPE-Composites for Water Electrolysis

Mun-Sik Kang, Jeong-Hun Oh*, Kyu-Sung Sim**, Hak-Soo Han, Young-Gun Shul,
Yung-il Joe

* Tongyang polyester Co., LTD.

** Korea Institute of Energy Research

Dpt. of Chem. Eng., Yonsei Univ, 120-749

Abstract-SPE-composites which was prepared with impregnation-reduction method for hydrogen production were investigated with morphological and electrochemical analysis. As Pt reagent's concentration increased, Pt loadings increased. However, reductant's concentration had a little effect on Pt loadings. By the morphological analysis, it was found that Pt was deposited inside of SPE. Furthermore, with electrochemical analysis, we found that Pt loading, electricity, roughness factor and active surface area were 2.05 mg/cm², 14.20 mC, 21.55, 10.51 cm²/mg respectively at reducing agent concentration 0.05 mol/L. Therefore, we found the deposited Pt inside of SPE would give an effect on electrical characteristics of SPE-composites.

1. 서 론

SPE(Solid polymer electrolyte)를 이용한 물

전기분해는 높은 전류밀도에서도 고효율로 전기 분해가 가능한 획기적인 프로세스이다. 전해질로

는 perfluorosulfone산계 이온 교환막을 사용하고 전극은 양극(anode)반응 및 음극(cathode)반응에 적당한 전극촉매를 막 양면에 접합시킨다^[1,2,3,4].

SPE를 사용하므로써 얻어지는 잇점으로는 알칼리 등의 부식성 용액이 필요 없고, 물만이 유일한 순환액이기 때문에 장치재료의 선택이 용이해서 보수 유지가 쉬우며, 양쪽 극실이 비다공 질막으로 떨어져 있으므로 차압에 견디고 장치의 고압화가 용이하고, 발생 기체는 전극에서 급전체쪽으로 빼낼 수 있기 때문에 전극간의 기체 저항이 없고 고전류밀도에 대해서도 저항손실을 적게 받는다는 것이다. 또한, 전해질의 부피 변화를 허용하거나 긴 수명을 보장하기 위해 전해질 저장조(reservoir)를 필요로 하는 matrix PAFC 구조 등과 같은 다른 어떤 전해질 형태보다도 단순하며 간단하다는 것이다^[5].

SPE는 보통 양이온이나 음이온을 교환할 수 있는 작용기가 붙어 있는 고분자 구조로 이루어져 있다. 현재 SPE 물 전기분해에 많이 이용되는 막은 NAFION[®](Dupont Co. Ltd.)으로 슬론기를 가진 산으로서 matrix를 구성하고 있으며 실용적으로 중요한 모든 SPE 막은 산성이며 hydronium이온을 운반할 수 있다. 전체적으로 볼 때 SPE의 대부분은 간단히 고분자 구조에 의해 음이온(anion)을 붙잡아두는 산성 전해질로 볼 수가 있다^[6].

현재 많이 이용되는 Nafion은 강산성이기 때문에 막에 접합시키는 전극촉매 재료는 내산성이 요구되고, 동시에 촉매 활성이라는 면에서 백금족 금속 및 이들의 합금과 그 산화물로 한정된다^[5]. 이 전극촉매를 제조하는 기술은 물 전기분해 성능을 지배하는 가장 중요한 인자의 한가지로 접합력이 약하면 높은 전류밀도에서 전극층의 박리나 촉매입자의 탈락이 일어나기 쉽고, 또한 막-전극간의 접촉저항이 높아지게 되어 SPE 복합막

을 사용함으로써 얻어지는 특징을 전혀 활용할 수 없게 된다^[6]. 이처럼 전극촉매 제조의 중요함에 착안을 하여 본 연구는 Nafion에 함침-환원법으로 제조한 백금 전극들의 백금시약 농도와 환원제 농도의 변화에 따른 형태학적 특성 분석을 알아보고, 전기화학적 특성 실험을 통해서 전기화학적 성능을 평가하여 전극의 담지특성을 알아보고자 한다^[5,11].

2. 장치 및 방법

2-1. 실험물질

본 실험에서 사용한 실험물질은 다음과 같다.

1. 고체고분자전해질(SPE)로는 미국 Dupont사에서 제조한 상용막인 Nafion 117 (equivalent weight 1100, 두께 0.178 mm)을 사용하였다.

2. 백금시약은 환원제 투과법에서는 백금 음이온 화합물인 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Aldrich Chem. Co.)를 사용하였고, 함침-환원법에서는 백금 양이온 화합물인 $Pt(NH_3)_4Cl_2$ (Aldrich Chem. Co.) 사용하였다. 그리고 이 백금 시약을 환원시킬 환원제로는 $NaBH_4$ 를 사용하였다.

3. 실험에서 사용한 물은 1 MΩ cm 이상의 비저항을 갖는 증류수를 사용하였다.

2-2. 장치 및 방법

2-2-1. 백금 전극 제조

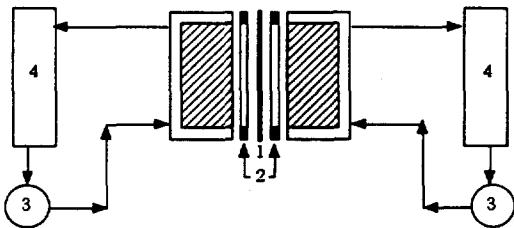
2-2-1-1. 막의 전처리

전해질로 사용되는 Nafion 막은 여러 가지 불순물이 들어있기 때문에 백금을 함침시키기 전에 이것들을 제거해야 한다. 따라서 적당한 크기로 자른 막은 H_2O 와 HNO_3 (vol. % 1:1) 혼합액에 1시간 정도 끓여서 막 표면 또는 막 내부에 존재

하는 불순물을 제거하였고 증류수에 1 시간 끓여 남아있는 질산기와 불순물을 제거함으로써 깨끗한 막을 얻을 수 있다. Nafion 막의 함수율은 증류수에 끓여 조절하였다. 막에 담지된 백금량을 구하기 위해서 Nafion 막의 건조 질량을 측정하였다. 건조 조건은 진공건조기로 100 °C, 진공 하에서 한 시간 건조하였다^[5].

2-2-1-2. 합침-환원법

전처리가 끝난 막을 0.5 mol/L NaCl 수용액에 끓여 Na 형의 막으로 바꾼 후, 50 °C의 증류수에 서 반나절 정도 항온으로 유지하였다. 1 mmol/L 과 1.6 mmol/L의 Pt(NH₃)₄Cl₂ 수용액에 시간을 변화시키면서 담근다. 여기에 사용되는 용매는 H₂O와 CH₃OH(vol % 3 : 1)의 혼합액을 사용하였다. 환원제로는 NaBH₄를 사용하였고 농도는 0.01 mol/L~0.5 mol/L로 변화시켰고 NaOH 수용액으로 pH = 10으로 맞추었다. 환원시간은 1 시간으로 고정하였다. 환원이 끝난 막은 0.5 mol/L H₂SO₄ 수용액에 2시간 담가 Na 형으로 바뀐 막을 처음 상태인 H 형으로 다시 바꿔 진공건조기로 100 °C, 진공 하에서 1 시간 건조 후 건조 무게를 측정하였다^[5,13,14,15].



1. SPE
2. teflon gasket tape
3. circulating pump
4. solution container

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

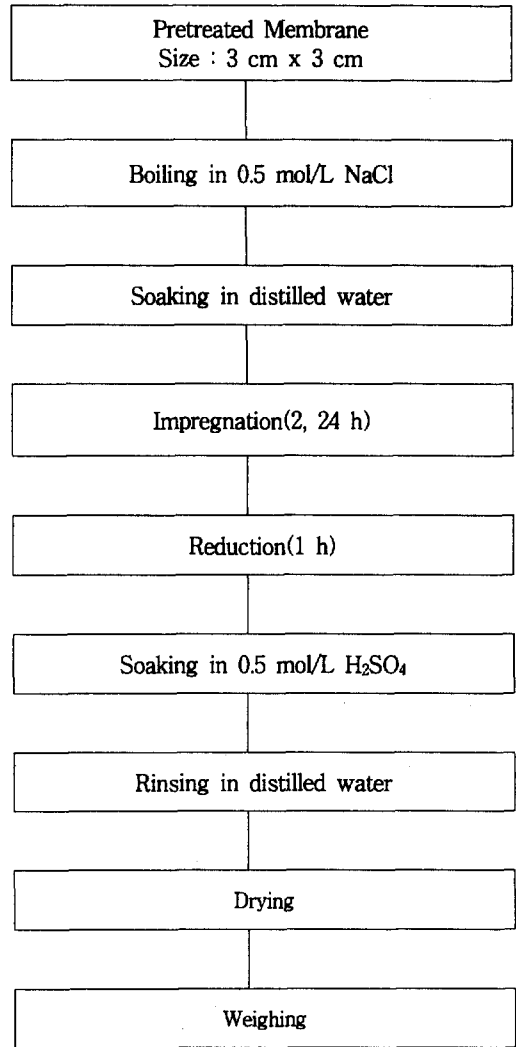


Fig. 2. Procedure to prepare Pt electrode by impregnation-reduction method.

막 한쪽에만 백금을 함침하려면 위에서와 같은 조건으로 백금시약에 담가 백금 양이온 화합물로서 이온교환시킨 후 Fig. 1의 cell에 걸고 한쪽은 환원제를 다른 쪽에는 H₂O와 CH₃OH(vol % 3 : 1)의 혼합액을 순환시켜 환원제가 있는 쪽에 백금을 함침시켰다^[16]. Fig. 2는 함침 순서를 보여

준다.

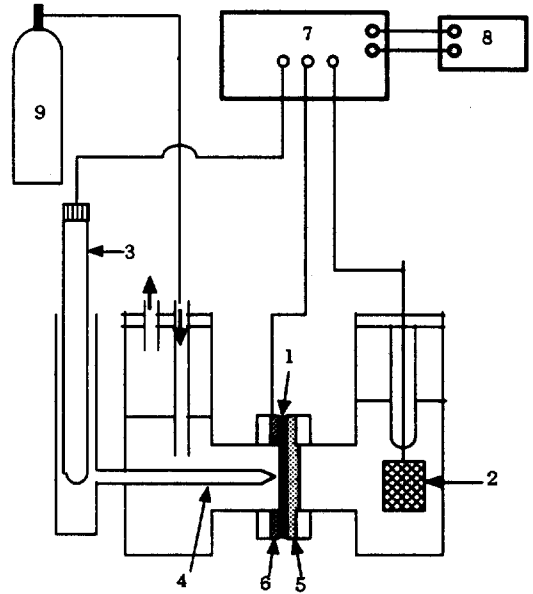
2-3. 제조전극 특성분석

2-3-1. 형태학적 분석

제조된 물 전기분해용 전극은 SEM(Scanning Electron Microscope, JSM 5410LV)를 통해 표면을 분석하였고 EM(Transition Electron Microscope, HITACHI H-600 electron microscope)를 통해 막 단면에서 합침된 귀금속들의 분포 상태와 particle의 크기를 알아보았다. TEM을 이용하여 합침 막 단면을 분석하기 위해서는 막을 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 아주 얇은 두께로 잘라야 분석을 할 수 있다. 따라서 전자현미경용 수지인 EMBED 812 KIT(Electron Microscopy Sciences)를 이용하여 제조전극들을 embedding하고 ultramicrotome(MT-2B)으로 약 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 두께로 잘라 TEM 사진을 찍었다. 합침된 막의 단면에서의 성분분석과 농도 분포 ES(Electron Dispersi vicroanalysis Spectroscopy, JSM 6400)를 통해 분석하였다.

2-3-2. 전기화학적 분석

제조된 전극들의 전기화학적 특성은 Fig. 3의 cell에서 실시하였다. 각전극의 전류-전압도(cyclic voltammogram) 측정시 양쪽 실에는 $0.5\ \text{mol/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 를 지지 전해질로 사용하였고, 기준전극(reference electrode)으로는 포화카로멜전극(SCE, TOA electronics Ltd.)을 사용하였다. 막에 합침된 귀금속은 작동전극(working electrode)으로 작용하였고, 대전극(counter electrode)은 2.25cm^2 의 백금 판을 사용하였다. 금고리를 이용하여 작동전극에 전류를 공급하였다. 측정하기 전 아르



- | | |
|------------------------|--------------------------|
| 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 | |

Fig. 3. The schematic diagram of the cell in the electrochemical measurements.

곤 가스를 양쪽 용액에 넣어넣어 용존산소를 제거하였다. 모든 측정은 Potentio-Galvano-Scan (Wenking PGS 81)을 이용하여 $25\ \text{C}$ 에서 실시하였고 측정결과는 X-Y recorder(YOKOGAWA)를 이용하여 기록하였다^[19,20,21].

백금 전극의 활성비표면적 및 거칠기 인자는 전류-전압도를 통해 구했다. 전류-전압도로부터 전기량을 구하여 백금 전극의 활성비표면적을 구할 수 있다. 수소 대 백금원자가 1 : 1로 결합한다는 가정에서 단위면적의 전극에서 수소의 단일 층 흡착에 이용되는 전하량은 $210\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이 된다^[5,7,22,23]. 또한 다음 식을 통해 거칠기 인자(R)를 구했다^[20]. 거칠기 인자는 전극의 특성을 평가

하는 중요한 인자로서 거칠기 인자의 값이 클수록 좋은 전극이라고 할 수 있다^[9].

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

Q : 전류-전압도를 통해 구한 전하량

Q_m : 210 μC/cm²

A : 전극의 기하학적 표면적

3. 결과 및 고찰

3-1. 제조전극의 담지 특성

합침-환원법으로 제조한 백금 전극은 Pt(NH₃)₄Cl₂의 농도 1 mmol/L과 1.6 mmol/L에 대해 백금시약 농도의 의존성을 환원제 농도 0.01 mol/L, 0.05 mol/L, 0.1 mol/L, 0.5 mol/L로 변화시켜 알아보고, 백금시약농도 1 mmol/L과 1.6 mmol/L에 대해 2, 24 시간 합침시켜 합침시간 의존성을 고찰하였다. Fig. 4는 백금시약 농도와 환원제 농도에 대한 담지량과의 관계를 나타낸 것으로 담지량은 0.7 ~ 2.2 mg/cm² 정도였다. 담지량에 대한 백금시약농도의 의존성을 백금시약 농도 1 mmol/L과 1.6 mmol/L에 대해 실험한 결과, 담지량은 백금시약 농도가 높을 때 백금이 더 많이 담지됨을 볼 수 있었으며 그 때의 값은 환원제 농도 0.1 mol/L에서 각각 1.43 mg/cm², 1.70 mg/cm²이었다. 또한, 합침시간의 영향을 백금시약 농도 1.6 mmol/L에서 2 시간과 24 시간 합침시켜 알아보았다. 이로부터 백금 담지량은 합침시간이 증가하면 더 많은 양이 담지된다는 것을 확인했다. 그 때의 값은 환원제 농도 0.1 mol/L에서 각각 1.70 mg/cm², 2.20 mg/cm²이었다. 따라서 담지량은 백금 시약의 농도와 Nafion 막에 백금 양이온 화합물의 이온 교환시간이 증가함에 따라 증가하는 것으로 생각

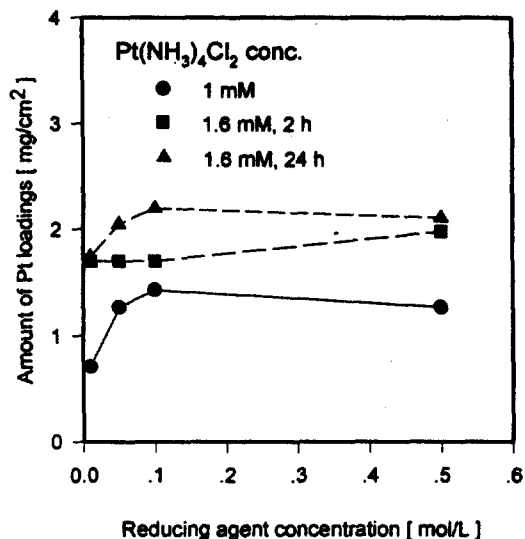


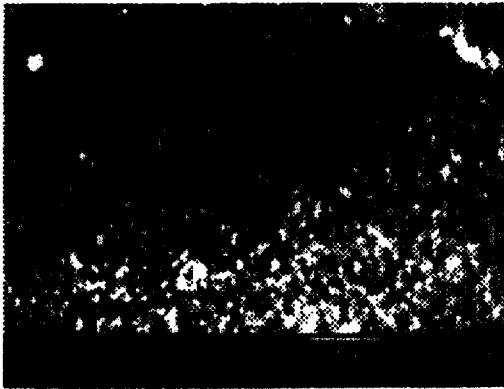
Fig. 4. Pt loadings-reducing agent concentration relation with Pt concentration

된다. 그러나 환원제 투과법에서와는 달리 환원제의 농도 변화에 따른 담지량의 차이는 크지 않았다^[27].

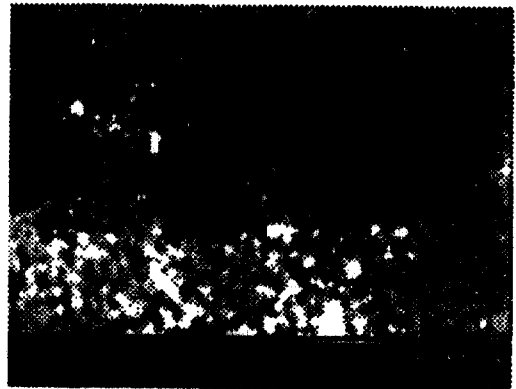
3-2. 제조전극의 형태학적 특성

Fig. 5는 백금시약농도 1.6 mmol/L에 대한 합침-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 침투법으로 제조한 백금 전극들과는 달리 환원제의 농도 변화에 대한 백금 particle의 크기와 백금층의 형태에 커다란 변화는 없었다.

Fig. 6은 백금 전극의 단면을 찍은 TEM 사진



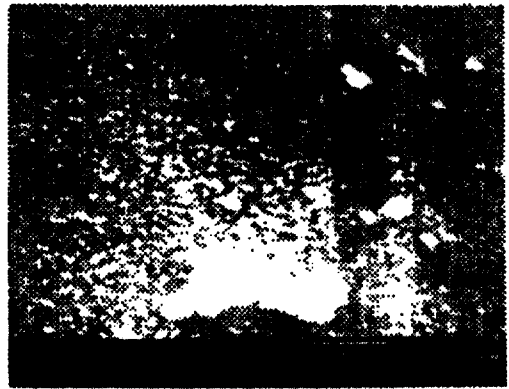
(a) 0.01 mol/L



(b) 0.05 mol/L



(c) 0.1 mol/L



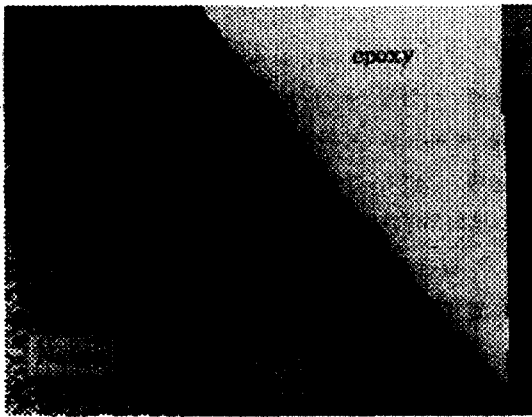
(d) 0.5 mol/L

Fig. 5. SEM of the surface of Pt layer plated to the membrane

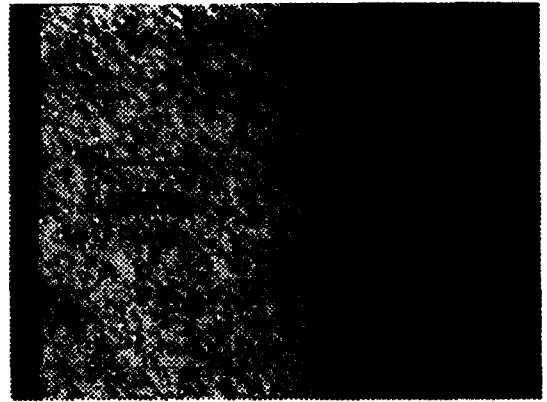
이다. (a)는 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 1.6 mmol/L과 NaBH_4 0.5 mol/L일 때의 막 표면을 나타낸 것이고, (b)는 막 내부쪽을 나타낸 것이다. (a)로부터 막 표면에서 내부쪽으로 형성된 백금들은 electrocatalyst로 작용할 것으로 생각되며 표면쪽에 밀집되어 있음을 볼 수 있다. 또한, 밀집된 백금층의 두께는 약 $1.5 \mu\text{m}$ 정도로 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. (b)로부터 백금층 경계면에서 막 내부로는 미세한 백금 particle 들이 분산되어 있는 것을 볼 수 있다. 또한, 백금 particle들의 수밀도와 크기는 막 내부로 들어갈수록 감소함을 알 수

있다. 백금의 담지 형태는 막 내부쪽에서 일어났음을 확인할 수 있다.

Fig. 7은 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 1.6 mmol/L로 고정시키고 그때의 NaBH_4 농도를 0.01 mol/L, 0.05 mol/L, 0.1 mol/L, 0.5 mol/L로 변화시켜 제조한 전극들의 농도 분포를 EDS 분석한 결과이다. 담지된 백금이 막내에 고루 분포함을 볼 수 있으며 환원제 농도가 증가할수록 막 내부에서의 농도 분포가 증가함을 알 수 있었다. 결과적으로 막 내부에 깊숙히 담지된 백금은 대부분 쓸모없는 것으로서 백금의 낭비가 많은 것으로 생각된

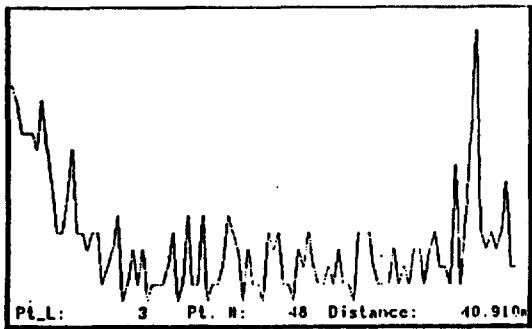


(a)

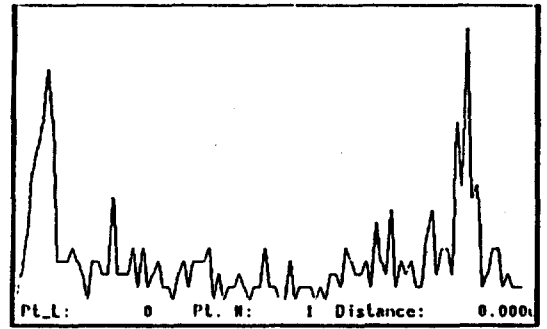


(b)

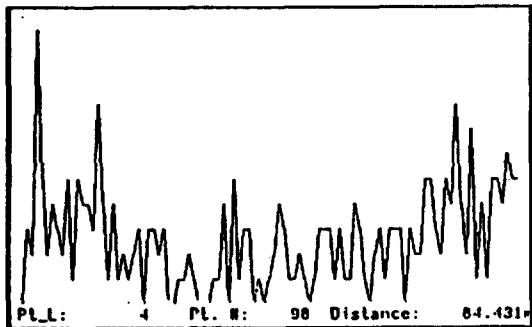
Fig. 6. TEM of the cross section TEM Pt electrodes.



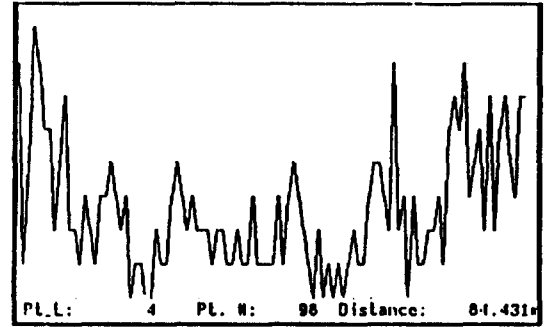
(a) 0.01 mol/L



(b) 0.05 mol/L



(c) 0.1 mol/L



(d) 0.5 mol/L

Fig. 7. Pt concentration profile for composites prepared with impregnation-reduction method.

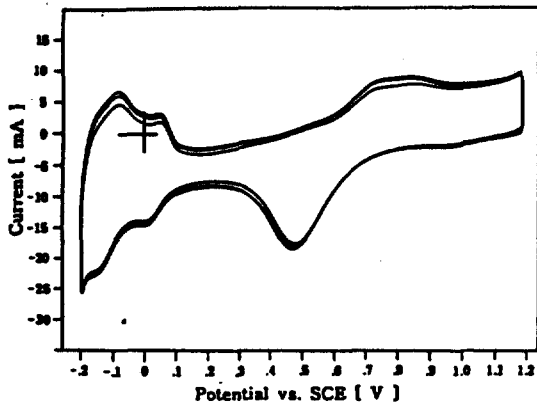
다. 백금의 막을 통한 분포 결과는 Fig. 6의 TEM 사진에서의 백금의 함침 형태와 비교하면 일치함을 알 수 있다.

3-3. 제조전극의 전류-전압도

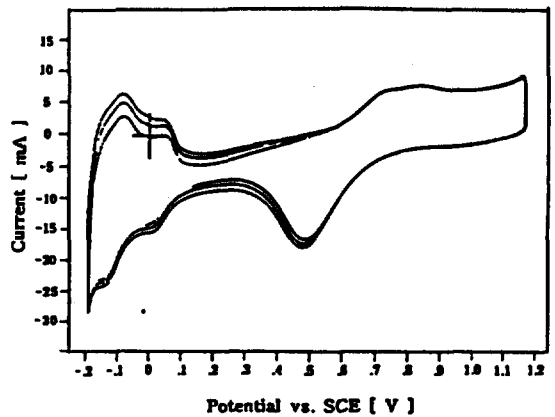
Fig. 8은 함침-환원법으로 백금시약농도 1.6 mmol/L, 24 시간 함침시켜 제조된 백금 전극의

각각의 수소, 산소 흡탈착에 대한 전기화학적 특성을 살펴보기 위한 전류-전압도이다. 양의 방향으로 전위를 주사시키면 산화반응이 일어나고 반대 방향으로 전위를 주사시키면 환원반응이 일어난다. 전류-전압도로부터 수소이온의 흡착 피크, 전기 이중층 영역, 산소의 흡착 피크를 관찰할 수 있었다.

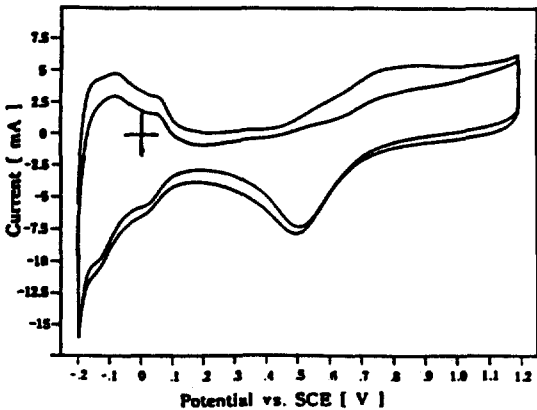
환원제 농도 0.01 mol/L와 0.05 mol/L로 낮은



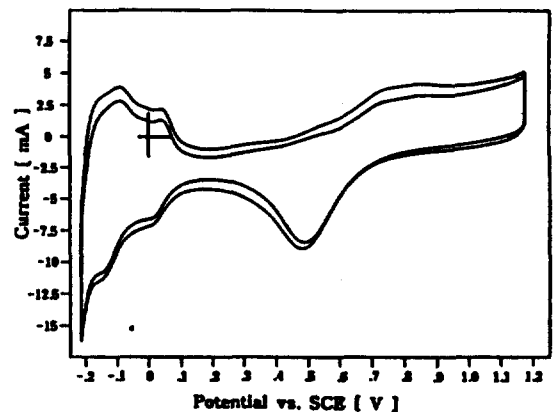
(a) 0.01 mol/L



(b) 0.05 mol/L



(c) 0.1 mol/L



(d) 0.5 mol/L

Fig. 8. Cyclic voltammogram for Pt prepared with impregnation-reduction method at 25°C, 0.5 mol/L H₂SO₄ (scan rate : 20 mV/s, geometrical area : 3.14cm²)

Table 1. Amount of Pt loading, electricity, roughness factor and active surface area with reducing agent concentration by impregnation-reduction method

Reducing agent concentration (mol/L)	Amount of Pt loading (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

경우의 수소 흡착 피크 면적이 환원제 농도 0.1 mol/L와 0.5 mol/L의 수소 흡착 피크 면적보다 큰 것을 볼 수 있으며 이로부터 구한 전기량과 거칠기 인자도 환원제 농도가 낮을때의 값이 더 큰 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 크다는 것은 반응 속도가 빠르다는 것이라고 말할 수 있으므로 면적이 클수록 성능이 우수한 전극이라고 할 수 있다^[26]. 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^[27]. 또한, 전류-전압도로부터 구한 값들을 Table 1에 나타내었다.

수소흡착이 일어나는 부분의 면적으로부터, 면적이 커지면 동일시간 동안의 전위 주사로부터 전극의 성능이 향상되었음을 보여준다. 또한 Table 1에서처럼 면적으로부터 구한 전기량과

거칠기 인자로부터 제조된 전극의 성능을 평가할 수 있다. 전극 표면에서의 거칠기 인자는 6 ~ 22 정도, 전기량은 20 ~ 70 mC으로 상당히 낮은 값을 나타내었는데, 이는 환원제 투과법과 비교하여보면 거칠기 인자는 20 ~ 60 배, 전기량은 10 ~ 20 배 정도의 차이가 있었다. 또한, 활성비표면적도 환원제 투과법의 경우가 함침-환원법에 비해 30 배 정도의 차이가 나타났다^[27]. 이와같은 차이가 생기는 것은 백금의 담지 형태가 다르기 때문에 일어난 것으로 생각되며, 함침-환원법에 의해 담지된 백금은 앞에서의 형태학적 분석 결과에서 확인된 것처럼 대부분 막 내부에 존재하여 전극촉매의 성능에 영향을 주는 백금의 막표면으로의 담지가 거의 일어나지 않아 표면 전도성이 떨어지게 된다. 이로 인해 막 내부에 담지된 백금으로의 원활한 전류 공급을 하지 못한 것으로 사료된다.

4. 결 론

수소 생산을 위한 SPE 물 전기분해용 백금 전극을 함침-환원법으로 제조하여 전극의 형태학적 특성, 전기화학적 특성 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 제조한 백금 전극은 백금시약의 농도가 증가함에 따라 담지량이 증가하였으나 환원제의 농도에 대해서는 큰 영향이 없었으며, 형태학적 분석으로부터 백금의 담지가 막 내부쪽에서 일어났음을 확인했고, 전기화학적 실험으로부터 환원제 농도 0.05 mol/L에서 백금 담지량, 전기량, 거칠기 인자 및 활성비표면적은 각각 2.05 mg/cm², 14.20 mC, 21.55, 10.51 cm²/mg이었다.

감 사

본 연구는 1995년도 한국에너지기술연구소의

위탁연구에 의하여 수행된 연구로서 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 남석우, 홍성만: 한국에너지공학회지, 3,10(1994)
2. LU, P. W. T. and Srinivasan, S.: *J. Applied Electrochem.*, 9, 269 (1979)
3. 竹中啓恭: ソーダと鹽素, 8, 15 (1986)
4. J. O'M Bockris : "Comprehensive treatise of electrochemistry", edited by Ralph E. White, Vol. 2, Plenum press, New York (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. William, Y.H. and Timothy, D. G.: *J. Membrane Science*, 13, 307 (1983)
9. Nakajima, H., Takakuwa, Y., Kikuchi, H., Fujikawa, K. and Kita, H.: *Electrochimica Acta*, 32, 791 (1987)
10. Richard, S. Y.: *J. Electrochem. Soc.*, 130, 533 (1983)
11. 鳥養榮一: Japan Pat., 昭53-110267 (1980)8
12. Takenaka, H., Torikai, E., Kawami, Y. and Wakabayashi, N.: *Int. J. Hydrogen Energy*, 7, 397 (1982)
13. Holze, R. and Ahn, H.: *J. Membrane Science*, 73, 87 (1992)
14. Liu, R., Her, W. W. and Fedkiw, P. S.: *J. Electrochem. Soc.*, 139, 15 (1992)
15. Millet, P., Durand, R., Dartyge, E., Tourillon, G. and Fontaine, A.: *ibid*, 140, 1374 (1993)
16. Fedkiw, J.: U.S. Pat., 4959132 (1990)
17. Michas, A. and Millet, P.: *ibid*, 61, 157 (1991)
18. Millet, P. and Pineri, M.: *J. Applied Electrochem.* 19, 162 (1989)
19. Aramata, A., Kodera, T. and Masuda, M.: *ibid*, 18, 577 (1988)
20. Katayama-Aramata, A., Nakajima, H., Fujikawa, K. and Kita, H.: *Electrochimica Acta*, 28, 777 (1983)
21. Katayama-Aramata, A. and Ohnishi, R.: *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 658 (1983)
22. 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)
23. Xing, X. K. and Eiu, C. C.: *Electroanalysis*, 3, 111 (1991)
24. Kita, H., Fujikawa, K. and Nakajima, H.: *Electrochimica Acta*, 12, 1721 (1984)
25. Takenaka, H., Torikai, E., Kawami, Y., Wakabayashi, N. and Sakai, T.: *Denki Kagaku*, 52, 351 (1984)
26. K. Scott : "Electrochemical Reaction Engineering", ACADEMIC PRESS LIMITED, London (1991)
27. 채재근 외 5명 : 화학공학의 이론과 응용, 제 1권 제2호(1), 725 (1995)