

## 수전해용 Pt/PEM/Pt-Ru MEA의 전기화학적 특성

권오환\*, 김경언\*, 장인영\*, 황용구\*, 정장훈\*\*, 문상봉\*\*\*, 강안수\*†

\*명지대학교 화학공학과, \*\*명지대학교 화학과, \*\*\*㈜엘켐텍

## Electrochemical Characteristics of Pt/PEM/Pt-Ru MEA for Water Electrolysis

Oh-Hwan Kweon\*, Kyung-Eon Kim\*, In-Young Jang\*, Yong-Koo Hwang\*,  
Jang-Hoon Chung\*\*, Sang-Bong Moon\*\*\*, An-Soo Kang\*†

\*Department of Chemical Engineering, Myongji University

\*\*Department of Chemistry, Myongji University,  
38-2 Nam-dong Cheoin-gu Yongin-si Gyeonggi-do 449-728, Korea

\*\*\*Elchem Tech Co., Ltd.,  
New T Castle #1001 429-1 Gasan-dong Geumchun-gu Seoul 153-803, Korea

### ABSTRACT

The membrane electrode assembly(MEA) was prepared by a nonequilibrium impregnation-reduction(I-R) method. Nafion 117 and covalently cross-linked sulfonated polyetherether with tungsto-phosphoric acid(CL-SPEEK/TPA30) prepared by our laboratory, were chosen as polymer electrolyte membrane(PEM). Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, RuCl<sub>3</sub> and reducing agent(NaBH<sub>4</sub>) were used as electrocatalytic materials.

Electrochemical activity surface area(ESA) and specific surface area(SSA) of Pt cathodic electrode with Nafion 117 were 22.48 m<sup>2</sup>/g and 23.50 m<sup>2</sup>/g respectively under the condition of 0.8 M NaBH<sub>4</sub>. But Pt electrode prepared by CL-SPEEK/TPA30 membrane exhibited higher ESA 23.46 m<sup>2</sup>/g than that of Nafion 117. In case of Pt-Ru anodic electrode, the higher concentration of Ru was, the lower potential of oxygen reduction and region of hydrogen desorption was, and Pt-Ru electrode using 10 mM RuCl<sub>3</sub> showed best properties of SSA 34.09 m<sup>2</sup>/g with Nafion 117. In water electrolysis performance, the cell voltage of Pt/PEM/Pt-Ru MEA with Nafion 117 showed cell property of 1.75 V at 1 A/cm<sup>2</sup> and 80°C. On the same condition, the cell voltage with CL-SPEEK/TPA30 was the best of 1.73 V at 1 A/cm<sup>2</sup>.

**KEY WORDS :** PEM electrolysis(PEME, 고분자전해질 수전해), membrane electrode assembly(MEA, 막 전극 접합체), nonequilibrium impregnation-reduction method(비평형 함침환원법), Pt-Ru anodic electrode(Pt-Ru 양전극), cell voltage(조전압)

### 1. 서 론

†Corresponding author : askang@mju.ac.kr

## 수전해용 Pt-PEM-Pt-Ru MEA의 전기화학적 특성

고분자전해질막 수전해(polymer electrolyte membrane electrolysis : PEME)법은 고분자 전해질의 양면에 전극촉매를 접합시켜 물을 전기분해하는 공정으로, 높은 전류밀도에서도 고효율로 전기분해가 가능하고 순수를 사용하여 고순도의 수소를 제조 할 수 있고 전해효율도 높은 장점이 있다<sup>1)</sup>.

현재까지 개발된 전극촉매로서 백금(Pt)이 가장 많이 사용되고 있으며, 낮은 온도에서 높은 활성을 보이는 장점을 가지고 있으나 양극(anode)에서의 산소발생시 높은 과전압을 갖게 된다<sup>2)</sup>.

본 연구에 사용한 촉매의 함침환원(I-R, impregnation reduction)법은 평형 및 비평형 함침환원법으로 구분할 수 있으며 전자는 전해질막 내부에 골고루 촉매가 존재함으로 cross-over되는 기체와 반응하여 생성된 물을 막내에 공급할 수 있기 때문에 연료전지용 MEA 제조에 이용되며, 후자는 물의 전기분해 시 외부로부터 인가되는 전류가 막내부보다 표면에 형성된 금속 층의 활성을 높이기 때문에 수전해용 MEA 제조에 적합한 이용 방법이다.

본 실험에 사용한 비평형 (nonequilibrium) 함침환원법에 관한 연구로 Liu 등<sup>3)</sup>은 T-T (Takenaka-Torikai)방법, 평형 및 비평형 함침환원법으로 나누어 Pt 용액으로는  $H_2PtCl_6$ 와  $Pt(NH_3)_4Cl_2$ , 환원제로는 hydrazine과  $NaBH_4$ 를 이용하여 함침 시켰으며 전기화학적 표면적 측정법과 I-V 분극 특성을 이용 비평형 I-R 방법이 우수하다고 보고하였으며, 장 등<sup>4)</sup>은 Pt 전극을 평형 및 비평형 함침환원법으로 제조하여 환원시간과 환원제의 농도를 변화시켜 형태학적 분석과 전기화학적 분석을 통해 비평형 함침환원법의 우수성을 보고하였다.

본 연구에서는 고분자 전해질 막(PEM)으로 Nafion 117과 비교 막으로 본 연구실에서 공유 가교 결합하여 제조한 SPEEK(CL-SPEEK)에 tungstophosphoric acid(TPA) 30 wt.%를 첨가하여 제조한 CL-SPEEK/TPA30 막<sup>5)</sup>을 사용하며, 전극촉매 재료는 내산성이 있고, 동시에 촉매활성이 큰 백금족 금속을 사용하고자 한다. 그 중 음극

에는 화학적으로 안정하고 수소 과전압이 낮은 Pt를 사용하며, 양극에는 산소에 의한 과전압을 줄이기 위해 Pt-Ru 합금을 사용하여 제조한 Pt/PEM/Pt-Ru MEA를 전류-전압곡선(cyclic voltammogram, CV)으로 촉매의 전기화학적 활성 면적(electrochemical activity surface area, ESA)과 거칠기 인자를 파악하고, XRD를 이용하여 비표면적(specific surface area, SSA), 구조, 결정성, 입자크기 등을 확인하며, 수전해 셀에 적용하여 물의 전기분해 시의 조전압 특성을 고찰하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 Pt 전극의 제조

금속촉매 시약은 Pt 양이온 화합물인 tetraammine-platinum chloride hydrate ( $Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot xH_2O$ , 98% pure, Aldrich)를 사용하였고, Pt 시약을 환원시킬 환원제로는 sodium borohydride ( $NaBH_4$ , 98% pure, Aldrich)를 사용하였다. Nafion 117막과 CL-SPEEK/TPA30 막을 본 연구실에서 제작한 반응기 셀<sup>4)</sup>에 고정한 다음, 5 mM  $Pt(NH_3)_4Cl_2$  수용액을 1시간 동안 담가 Pt 입자가 대부분 막표면에 분포하는 비평형 함침 환원법을 이용 하였다. Pt 수용액을 제거한 후 90분 동안 환원제  $NaBH_4$ 의 농도를 0.3~1.0 M로 변화시켜 환원하였다<sup>6)</sup>.

### 2.2 Pt-Ru 전극의 제조

금속촉매 시약은 Pt 양이온 화합물인  $Pt(NH_3)_4Cl_2$ 와 Ru 화합물인 ruthenium chloride hydrate ( $RuCl_3 \cdot xH_2O$ , 99.98% pure, Aldrich)를 사용하였으며 금속촉매 시약을 환원시킬 환원제로는  $NaBH_4$ 를 사용하였다. 제조된 Pt 전극의 반대편에 5 mM  $Pt(NH_3)_4Cl_2$  수용액을 넣고 1시간 동안 함침시킨 후 40분 동안 3~13 mM로  $RuCl_3$ 의 농도를 변화시켜 침투시킨 후 Pt 전극에서의 최적의  $NaBH_4$ 농도를 사용하여 환원하였다.

### 2.3 Pt/PEM/Pt-Ru MEA의 특성 분석

제조된 MEA는 SEM(scanning electron micro-scope, Horiba EMAX)을 통해 단면에서 함침된 Pt의 분포 상태와 형태를 조사하였고, CV를 이용하여 식(1)에 의해 전기화학적 활성표면적(ESA)을 측정하였다<sup>7)</sup>.

$$\text{ESA} = \frac{Q_{\text{ads/des}} [\mu\text{C cm}^{-2}]}{Q_{\text{norm}} [\mu\text{C cm}^{-2}] \times \text{electrode loading} [\text{g cm}^{-2}]} \quad (1)$$

여기서  $Q_{\text{ads/des}}$ 은 전기화학분석을 통해 흡착 또는 탈착에 수반된 전하량이며  $Q_{\text{norm}}$ 은 정규화(normalization)를 위한 상수로  $\text{H}^+$ 에 대해  $210 \mu\text{C/cm}^2$ 라는 값을 갖게 되는데 이는 다결정 Pt 표면에서의 수소의 흡착에 필요한 전류의 양이다.

X 선 회절(x-ray diffraction, XRD) 분석을 통해 전극촉매의 합금여부와 다음의 Scherrer 식(2)을 이용해 평균입자크기와 식(3)을 이용해 비표면적(SSA)을 계산하였다<sup>8)</sup>.

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (2)$$

$$\text{SSA} = \frac{6000}{\rho D} \quad (3)$$

여기서 D는 촉매의 입자크기(nm)를 나타내며  $\lambda$ 는 X선의 파장(Å),  $\theta$ 는 입사 X선과 반사평면의 수직간의 각(degree), B는 FWHM(full width at half maximum)이며  $\rho$ 는 촉매의 밀도( $\text{g/cm}^3$ )이다.

또한 제조된 MEA를 수전해 셀에 적용하여 물 전기분해시의 조전압<sup>6)</sup>을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Pt 전극의 특성

Fig. 1은 Pt 시약 농도 5 mM, 함침시간 60분, 환원시간 90분으로 고정시키고<sup>6)</sup> 환원제 농도에 따라 비평형 함침환원 방법으로 제조한 Pt 전극 단면의 SEM사진이며 하단의 괄호 안에 평균 두께를 나타내었다. 환원제 농도가 증가할수록 Pt 입자

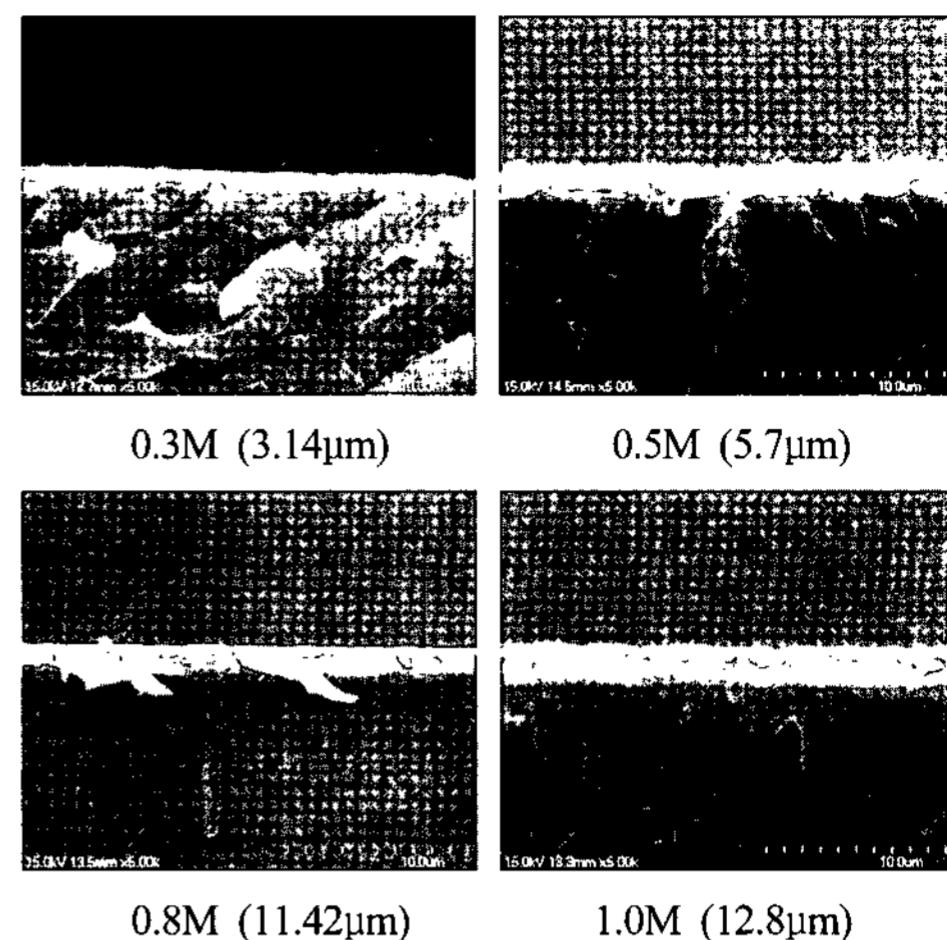


Fig. 1 SEM images of Pt electrode prepared with various  $\text{NaBH}_4$  concentration.

군들이 유기적으로 결합하여 입체적으로 층을 이루어 Pt 층의 두께가 3~13  $\mu\text{m}$ 까지 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 2는 환원제의 농도에 따라 제조된 Pt 전극의 CV 곡선을 나타낸 것으로 환원제 농도가 0.3, 0.5 및 0.8 M로 증가함에 따라 수소 흡착 피크의 면적이 증가하여 0.8 M인 경우 최대치를 나타내었으며 1.0 M의 경우 오히려 감소하였다. 또한, Nafion 117 막보다 CL-SPEEK/TPA30막이 더 큰 면적을 나타내었다. 이것은 전기량과 거칠기 인자가 큰 즉, 전기량이 증가한다는 것은 같은 시간동안 반응을 시킨 경우에 흐르는 전류가 크다는 것을 말하고, 이는 반응속도가 빠르다는 것을 말할 수 있으며, 이로부터 수소흡착 피크의 면적이 크다는 것은 우수한 성능의 전극이라 할 수 있다. 수소 흡착 피크의 면적이 환원제의 농도가 1.0 M인 경우 면적이 작아진 이유는 환원제 농도가 증가하면서 백금이 고밀도로 담지 되어 비표면적이 감소했기 때문으로 사료된다. CV 실험을 통해 얻은 전기량과 Pt 담지량을 통해 계산한 전기화학적 활성표면적(ESA) 및 MEA의 단위 면적당 유효 Pt 면적을 의미하는 거칠기 인자(roughness factor)<sup>16)</sup>를 Table 1에 나타내었다.

CV로부터 수소이온의 흡착과 탈착 피크에서 전

## 수전해용 Pt-PEM-Pt-Ru MEA의 전기화학적 특성

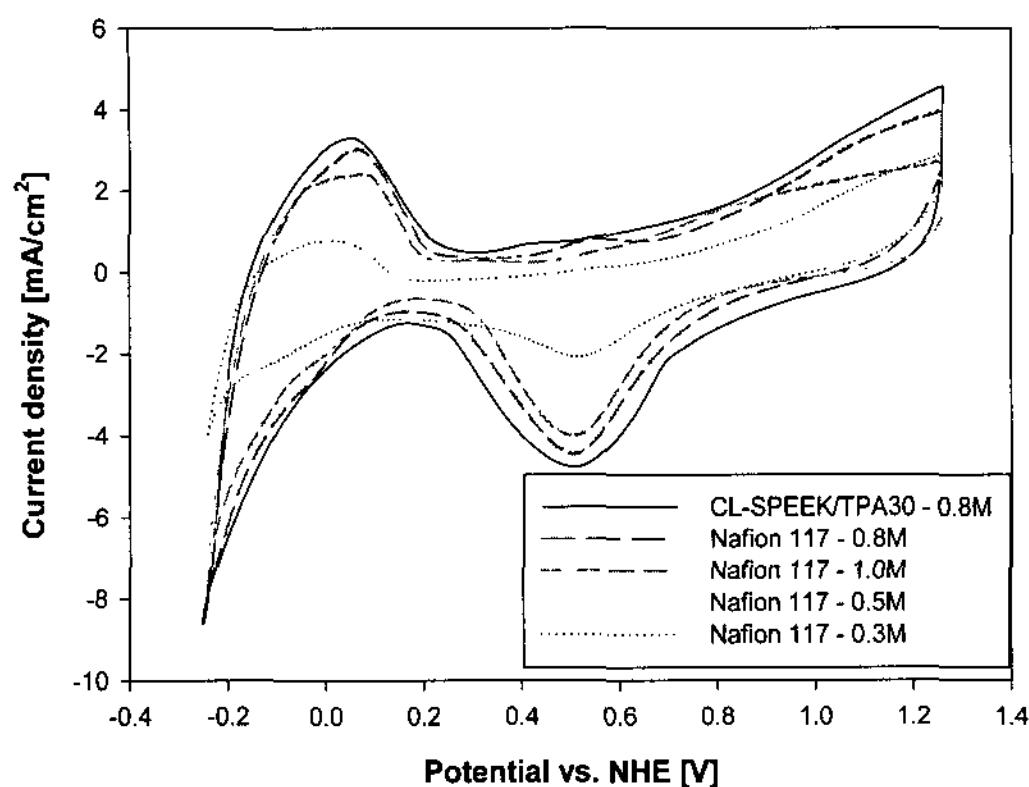


Fig. 2 Cyclic voltammograms of Pt electrocatalysts prepared with various  $\text{NaBH}_4$  concentration.

기량을 구하여 ESA를 계산한 결과 환원제의 농도가 증가할수록 높은 활성면적을 보였으며 Nafion 117의 경우  $\text{NaBH}_4$ 의 농도 0.8 M으로 환원시켜 제조한 Pt 전극이  $57.13 \text{ mC}/\text{cm}^2$ 으로 가장 높은 전기량과  $22.48 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 우수한 ESA를 보였고, 거칠기 인자 272.05의 우수한 특성을 나타내었다. 이는 환원제 농도 0.8 M에서는 오히려 막에 어느 정도 Pt 가 담지된 후에 Pt 층이 염화암모늄 백금산 용액으로의 환원제 투과를 억제하기 때문에 환원제의 투과속도가 낮아져서 입자크기가 작아지고, 따라

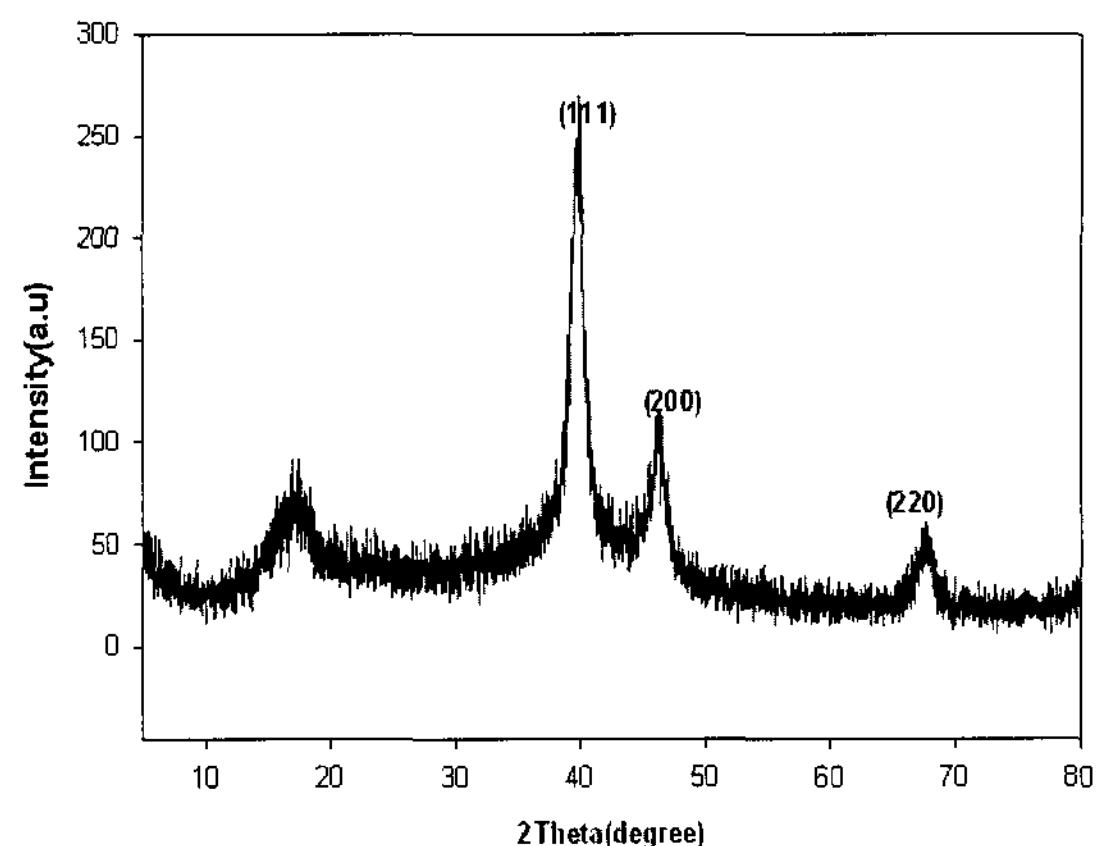


Fig. 3 XRD pattern of Pt electrocatalyst

서 활성면적이 증가한 것으로 사료된다.

본 연구실에서 제조한 CL-SPEEK/TPA30 막을 Nafion 117의 비교상대 막으로써 위의 조건과 동일한 방법으로 5 mM의 Pt 시약으로 함침시킨 후 0.8 M의  $\text{NaBH}_4$ 로 환원하여 전극을 제조한 결과 ESA  $25.11 \text{ m}^2/\text{g}$ , 입자의 크기 11.95 nm 및 거칠기 인자 321.42로 Nafion 117의 ESA  $22.48 \text{ m}^2/\text{g}$  보다 우수한 결과를 나타내었다. 이것은 막의 종류에 따라 Pt loading 정도가 달라지기 때문에 ESA도 커지는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 Pt 전극의 XRD분석 결과를 나타낸 것으로 diffraction peak들의 miller index 값은 각각 (111), (200) 및 (220)이며, 이러한 peak들을 통해 Nafion 117에 담지 되어 있는 Pt 입자들은 면심입방체(face-centered cubic, fcc) 구조로 존재함을 알 수 있었다<sup>9)</sup>.

또한 환원제의 농도에 따라 담지된 Pt 결정의 평균입자 크기와 활성면적을 Scherrer 식을 이용하여 구한 결과를 Table 2에 나타내었는데 CV를 통해 얻은 ESA와 동일하게  $\text{NaBH}_4$ 의 농도가 0.8 M일 때 SSA  $21.85 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 가장 우수한 특성을 나타내어 MEA 제조에 적합한 환원제 농도를 확인하였다. Pozio 등<sup>10)</sup>은 환원제의 농도를 변화시켜 카본에 백금을 담지 시켜 제조한 Pt/C 측매를 CV 통해 얻어진 ESA와 XRD에 의하여 얻어진 SSA

Table 1 Amount of Pt loading, quantity of electricity, ESA and roughness factor of Pt electrodes

|   | Nafion 117 |        |        |       | CL-SPEEK/TPA30 |
|---|------------|--------|--------|-------|----------------|
| NaBH <sub>4</sub> concentration (M)                     | 0.3        | 0.5    | 0.8    | 1.0   | 0.8            |
| Pt loading (mg/cm <sup>2</sup> )                        | 0.76       | 0.96   | 1.21   | 1.18  | 1.28           |
| Electricity Quantity (mC/cm <sup>2</sup> )              | 11.68      | 29.92  | 57.13  | 55.44 | 67.50          |
| ESA (m <sup>2</sup> /g)                                 | 7.36       | 14.78  | 22.48  | 22.37 | 25.11          |
| Roughness factor (cm <sup>2</sup> -Pt/cm <sup>2</sup> ) | 55.61      | 142.48 | 272.05 | 264.0 | 321.42         |

Table 2 Particle size and SSA of Pt electrocatalysts prepared with various NaBH<sub>4</sub> concentration

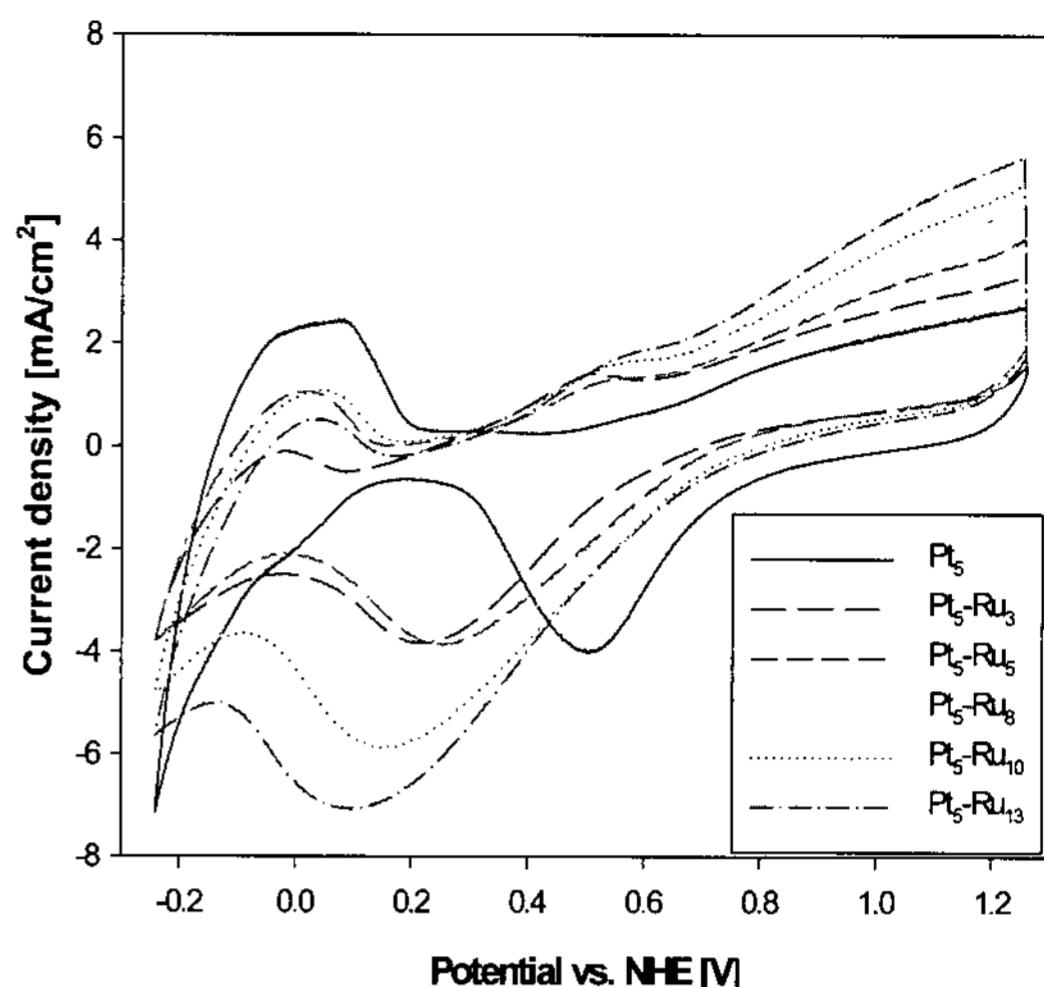
| NaBH <sub>4</sub> concentration(M) | Mean particle size(nm) | SSA(m <sup>2</sup> /g) |
|------------------------------------|------------------------|------------------------|
| 0.3                                | 33.10                  | 8.47                   |
| 0.5                                | 16.57                  | 16.92                  |
| 0.8                                | 12.80                  | 21.85                  |
| 1.0                                | 12.42                  | 22.57                  |

를 비교한 결과 두 활성면적 값이 일치하다고 보고하였다. 본 연구에서도 마찬가지로 CV를 통해 구한 Table 1의 활성면적과 거의 비슷한 값을 나타내었다.

### 3.2 Pt-Ru 전극의 특성

Fig. 4는 Pt 시약 농도를 5 mM(Pt<sub>5</sub>)로 60분 침투 후 Ru 시약을 3~13 mM(Ru<sub>3</sub>~Ru<sub>13</sub>)로 40분 동안 침투시킨 후 0.8 M NaBH<sub>4</sub>로 90분 환원시킨 Pt-Ru 전극촉매의 CV를 나타내었다. 여기에서 하첨자는 mM을 나타낸 것이다. Pt-Ru 전극의 CV 패턴의 변화는 크게 세 가지로 구분할 수 있다.

첫째, background current의 변화이다. Pt 전극의 약 0.25 V 구간에서는 전기화학반응이 일어나지 않는 구간이지만 작은 전류가 흐르는 것을 볼 수 있다. 이것은 전기 이중층 성분에 의한 것으로 각각 전기 이중층의 충전전류와 방전전류이며 background current가 형성 된다. Pt-Ru 전극에서 Ru의 증가에 따라 background current의 증가가 관찰되며 이것은 Pt-Ru 전극의 Ru에 의해서 발생하는 것으로 잘 알려져 있다<sup>11)</sup>. 둘째, 수소 탈착영역의 감소이다. Pt-Ru 전극에서 Ru의 농도가 증가할수록 약 -0.24~0.2V 사이의 수소 탈착영역의 면적이 감소하고 있다. 수소는 Ru보다 Pt와 강한 상호작용을 하기 때문에 수소 탈착은 일반적으로 Ru의 함량이 증가할수록 감소한다<sup>12)</sup>. 마지막으로 산소환원피크의 전위 감소를 들 수 있다<sup>13)</sup>. Pt 전극의 경우 0.5 V의 산소 환원피크의 전위를 유지

Fig. 4 Cyclic voltammograms of Pt-Ru electrocatalysts prepared with various RuCl<sub>3</sub> concentration

하고 있으나, Ru의 농도가 증가할수록 그 값은 0.3 V이하로 감소하였다.

CV 결과에서 Pt의 비율은 줄어들고 Ru의 비율이 증가함에 따라 Pt-Ru 전극에서 수소 탈착영역의 감소, 산소 환원전위의 감소를 확인할 수 있었다<sup>13)</sup>.

XRD를 이용하여 합금촉매가 형성되었음을 확인할 수 있으며 합금촉매의 평균 입자크기 및 활성면적을 계산할 수 있었다. 일반적으로 순수 Pt는 면심입방체(fcc) 구조를 가지고 순수 Ru은 조밀육방격자(hexagonal close-packed, hcp) 구조를 갖는다. 그러나 Fig. 5에서 보면 면심입방체 구조만 나타난다는 것을 볼 수 있다. 이것은 곧 Ru이 Pt 격자 구조 속에 포함되었기 때문이다<sup>14)</sup>.

Table 3은 X선 회절분석에 의하여 Pt 및 Pt-Ru의 조성변화에 따른 평균입자크기, 비표면적(SSA) 및 격자상수를 나타낸 것으로 Ru의 농도가 증가할수록 평균입자크기는 감소하였으며 비표면적은 앞에서 언급한 바와 같은 이유로 증가하였으며 격자상수는 감소하고 있음을 알 수 있었다.

결과적으로 입자크기와 SSA가 Ru의 농도 10 mM 및 13 mM인 경우 거의 동일하기 때문에 10 mM이 최적 값임을 확인할 수 있었다. Wang 등<sup>8)</sup>은 NaBH<sub>4</sub>를 이용하여 화학적 환원 방법에 의해

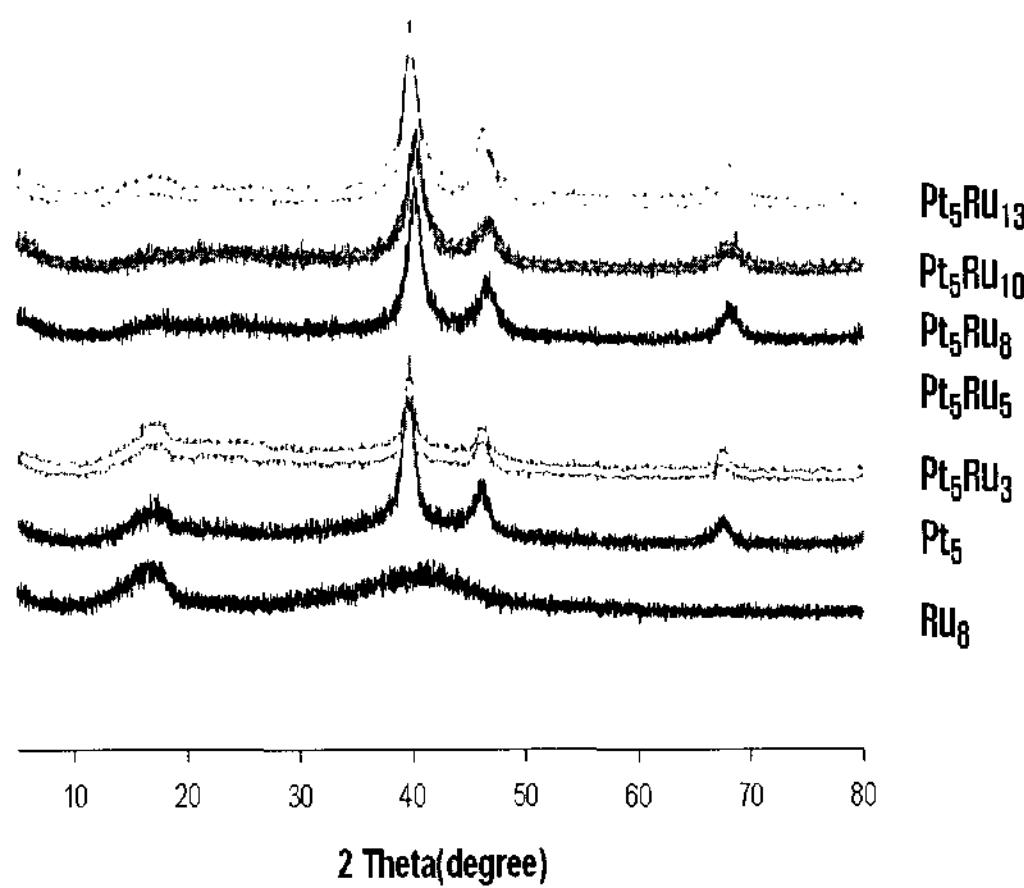


Fig. 5 XRD patterns of Pt-Ru electrocatalysts prepared with various  $\text{RuCl}_3$  concentration

제조한 Pt/C 촉매와 Pt-Ru/C 촉매를 제조하여 XRD를 이용하여 격자상수를 비교한 결과 Ru의 첨가가 격자 상수의 감소를 나타냈으며, 이를 Ru과 Pt가 합금되었기 때문이라고 설명하였다.

또한 Ru의 농도가 증가할수록 합금촉매의 입자크기는 감소하고 이에 따라 활성면적이 증가함을 볼 수 있다. 이러한 현상은 Pt에 Ru의 함량을 변화시켜 제조한 PtRu/C 촉매를 Scherrer 식을 이용하여 평균입자크기를 구한 Jiang 등<sup>15)</sup>의 연구결과에서도 확인할 수 있었으며, 이러한 현상은 Ru

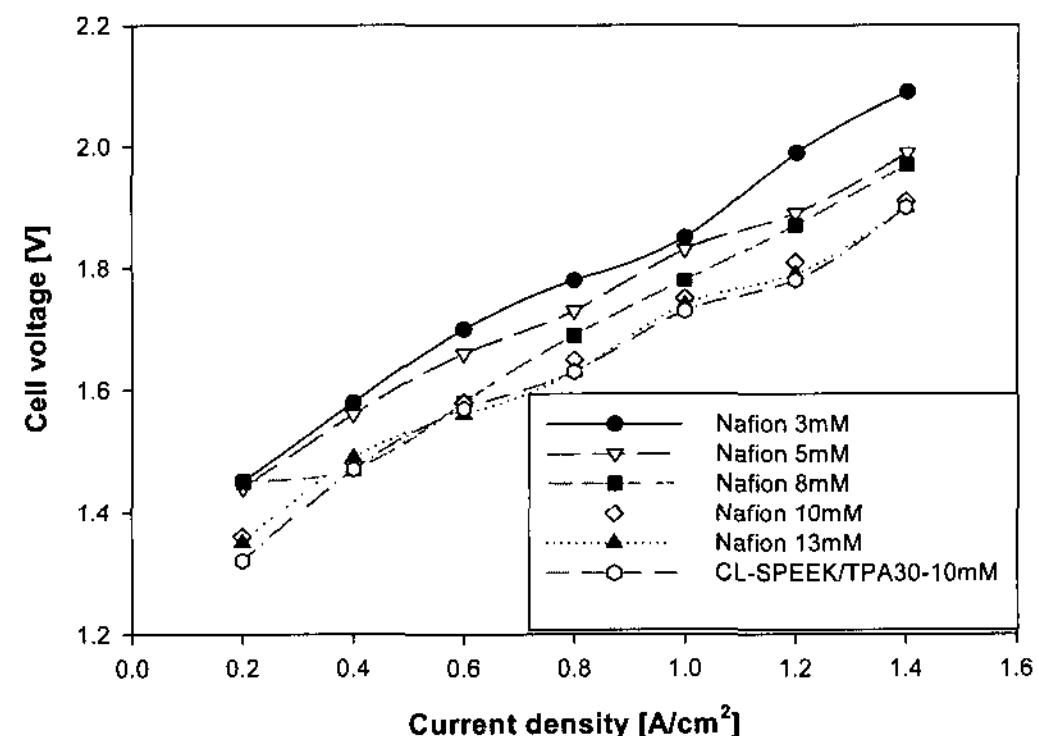


Fig. 6 Cell voltage-current density relation of Pt/PEM/Pt-Ru MEA prepared with various  $\text{RuCl}_3$  concentration

의 첨가가 Pt 입자의 응집작용을 억제하는 특성이 있기 때문이라고 밝혔다. 특히 X선 회절에 의한 Pt의 비표면적(SSA)과 Table 1의 전기화학적 활성면적(ESA)을 비교한 결과 거의 비슷한 값으로, ESA값의 신뢰성을 확인할 수 있었다.

### 3.3 Pt/PEM/Pt-Ru MEA의 조전압 특성

Fig. 6에 Ru의 농도를 3~13 mM로 변화시켜 제조한 Pt/PEM/Pt-Ru MEA의 조전압 특성 결과를 나타내었다. Nafion 117의 경우 80°C에서 Pt/PEM/Pt-Ru MEA의 조전압 실험 결과 Ru의 농도가 증가할수록 우수한 특성을 나타냈으며, 촉매의 사용량을 고려하면 전류밀도 1  $\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 10 mM의 Ru을 함침시켜 제조한 MEA가 1.75 V의 우수한 조전압 특성을 나타내었다. 이는 수소극에서의 수소 흡착/탈착영역의 증가, 산소극에서의 Ru 함량의 증가에 따른 활성면적의 증가와 산소환원전위의 감소로 인해 산소 발생 시 과전압이 감소하였기 때문이라 사료된다.

10 mM의 Ru을 사용하여 위와 동일한 조건으로 CL-SPEEK/TPA30 막에 적용시킨 결과 80°C, 1  $\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 1.73 V의 조전압 특성과 85.5%의 전압효율로 Nafion 117에 적용했을 때 보다 우수한 특성을 나타내어 수전해 셀에서 기존의 Nafion 117을 대체할 수 있음을 확인하였고, Ru의 농도가 10

Table 3 Lattice constant, surface area and atomic ratio of Pt and Pt-Ru electrocatalysts prepared with various  $\text{RuCl}_3$  concentration

| Electrode                        | Mean particle size(nm) | SSA ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Lattice constant (nm) |
|----------------------------------|------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| Pt <sub>5</sub>                  | 12.8                   | 21.85                         | 0.25                  |
| Pt <sub>5</sub> Ru <sub>3</sub>  | 12.8                   | 22.59                         | 0.2496                |
| Pt <sub>5</sub> Ru <sub>5</sub>  | 12.7                   | 23.07                         | 0.2495                |
| Pt <sub>5</sub> Ru <sub>8</sub>  | 11.6                   | 25.77                         | 0.2484                |
| Pt <sub>5</sub> Ru <sub>10</sub> | 8.8                    | 34.09                         | 0.2479                |
| Pt <sub>5</sub> Ru <sub>13</sub> | 8.8                    | 34.1                          | 0.2479                |

mM, Pt의 농도가 5 mM, 그리고 환원제의 농도가 0.8 M 일 때 수전해 전극 제조로서 적합함을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

Pt 전극의 형태학적 분석 결과, 환원제의 농도가 증가할수록 Pt 층의 두께가 증가 하였으며, NaBH<sub>4</sub>의 농도가 0.8 M일 때 ESA 22.48 m<sup>2</sup>/g 및 SSA 21.85 m<sup>2</sup>/g으로 신빙성을 갖는 높은 활성면적을 보였으며, 동일한 조건에서 TPA 30 wt.%를 첨가하여 공유가교 시킨 CL-SPEEK/TPA30 막에서 ESA 25.11 m<sup>2</sup>/g으로 Nafion 117보다 좋은 특성을 나타내었다. Pt-Ru 전극은 Ru의 농도가 증가할수록 수소 탈착 영역과 산소환원전위의 감소를 확인하였으며 Ru의 농도가 증가할수록 Pt-Ru 합금촉매의 입자크기가 감소하여 이에 따라 활성면적은 증가하였고 RuCl<sub>3</sub>의 농도가 10 mM일 때 SSA 34.09 m<sup>2</sup>/g로 우수한 특성을 나타내어 산소극 촉매로서 적합함을 확인하였다. 수전해시 전압 효율을 평가하기 위해 조전압을 측정한 결과 Ru의 농도가 증가할수록 조전압이 낮아 졌으며, 촉매 사용량을 고려 할 때 Ru의 농도 10 mM, 환원제의 농도 0.8 M 및 전류밀도 1 A/cm<sup>2</sup>, 80°C에서 조전압 1.75 V의 우수한 특성을 나타냈으며, CL-SPEEK/TPA30 막에 위의 조건을 적용한 결과 조전압 1.73 V로 수전해 셀에서 Nafion 117을 대체할 수 있음을 확인하였다.

## 후 기

본 연구는 과학기술부 21C 프론티어 “고효율 수소제조·이용·저장 연구 개발사업”의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 1) 심규성, 김창희, 박기배, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 15, 2004, pp. 324-332.
- 2) J. O. Bockris, "Comprehensive treatise of

electrochemistry", Plenum press, New York, Vol. 2, 1981.

- 3) R. Liu, W. H. Her, and P. S. Fedkiw, "In Situ Electrode Formation on a Nafion Membrane by Chemical Platinization", J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 1, 1992, pp. 15-23.
- 4) 장두영, 장인영, 권오환, 김경언, 황갑진, 강안수, "Characterizations of Pt-SPE Electrocatalysts Prepared by an Impregnation-Reduction Method for Water Electrolysis", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 17, No. 4, 2006, pp. 440-447.
- 5) I. Y. Jang, O. H. Kweon, K. E. Kim, G. J. Hwang, S. B. Moon, and A. S. Kang, "Covalently Cross-Linked Sulfonated Poly(Etheretherketone)/Tungstophosphoric Acid Composite Membranes for Water Electrolysis Application", J. Power Sources, in submitted.
- 6) 장두영, “수전해용 Pt-SPE 전극촉매의 제조 및 특성”, 명지대학교 대학원, 석사학위논문, 용인, 2007, pp. 6-21.
- 7) M. Soggaard, M. Odgaard, and E. M. Skoi, "An Improved Method for the Determination of the Electrochemical Active Area of Porous Composite Platinum Electrodes", Solid State Ionics, Vol. 145, No. 31, 2001, pp. 31-35.
- 8) Z. B. Wang, G. P. Yin and Y. G. Lin, "Synthesis and Characterization of PtRuMo/C Nanoparticle Electrocatalyst for Direct Ethanol Fuel Cell", J. Power Sources, Vol. 170, 2007, pp. 242-250.
- 9) D. Y. Lee, S. W. Hwang and I. S. Lee, "A study on composite PtRu(1:1)-PtSn(3:1) anode catalysts for PEMFC", J. Power Sources, Vol. 145, 2005, pp. 147-153.
- 10) A. Pozio, M. D. Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, and L. Giorgi, "Comparison of High Surface Pt/C Catalysts by Cyclic Voltammetry", J. Power Sources, Vol. 105, No.

## 수전해용 Pt-PEM-Pt-Ru MEA의 전기화학적 특성

- 1, 2002, pp. 13-19.
- 11) S. Lj. Gojkovic, T. R. Vidakovic and D. R. Durovic, "Kinetic Study of Methanol Oxidation on Carbon-Supported PtRu Electrocatalyst", *Electrochim. Acta*, Vol. 48, 2003, pp. 3607-3617.
- 12) S. Szabo, I. Bakos and F. Nagy, "Investigation of Ruthenium Deposition onto a Platinum Electrode in Hydrochloric Acid Media", *J. Electroanal. chem.*, Vol. 271, 1989, pp. 267-277.
- 13) T. Frenlink, W. Visscher and J. A. R. Van Veen, "On the Role of Ru and Sn as Promotors of Methanol Electro-Oxidation over Pt", *Surf. Sci.*, Vol. 335, 1995, pp. 353-360.
- 14) X. Xue, C. Liu and W. Xing, T. Lu, "Physical and Electrochemical Characterization of PtRu/C Catalysts by Spray Pyrolysis for Electrocatalytic Oxidation of Methanol", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 153, No. 5, 2006, pp. 79-80.
- 15) L. Jiang, G. Sun, X. Zao, Z. Zhou, S. Yan, S. Tang, G. Wang, B. Zhou and Q. Xin, "Preparation of Supported PtRu/C Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells", *Electrochim. Acta*, Vol. 50, No. 12, 2005, pp. 2371-2376.
- 16) L. Li, Y. Zhang, J. F. Drillet, R. Dittmeyer, and K. M. Jüttner, "Preparation and Characterization of Pt Direct Deposition on Polypyrrole Modified Nafion Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Applications", *Chem. Eng. J.*, Vol. 133, 2007, pp. 113-119.