

수소 생산을 위한 SPE-composites의 제조법에 따른 형태학적 및 전기화학적 특성 고찰

강문식, 박종호, 심규성*, 한학수, 설용건, 조영일

* 한국에너지기술연구소

연세대학교 공과대학 화학공학과

A Study on Morphological and Electrochemical Characteristics of SPE-Composites with Preparation Method for Hydrogen Production

Mun-Sik Kang, Jong-Ho Park, Kyu-Sung Sim*, Hak-Soo Han, Young-Gun Shul, Yung-il Joe

* Korea Institute of Energy Research

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

서론

SPE-composites를 제조하여 물 전기분해에 의해 수소를 생산할 경우 Nafion위에 전극을 접합하는 기술이 SPE-composites의 성능을 결정하는 중요한 인자가 된다. 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 복합막을 사용함으로써 얻어지는 특징을 전혀 활용할 수 없게 된다[3]. 현재 많이 이용되는 Nafion은 강산성이기 때문에 막에 접합시키는 전극 촉매 재료는 내산성이 요구되고, 동시에 촉매 활성이라는 면에서 백금족 금속 및 이들의 합금과 그 산화물로 한정된다[1,2,3]. 이처럼 전극촉매 제조의 중요함에 착안을 하여 본 연구는 환원제 침투법과 합침-환원법을 이용하여 형태학적 특성을 백금시약 농도와 환원제 농도의 변화에 따라서 전극 제조방법의 차이점을 알아보고, 전기화학적 특성 실험을 통해서 제조 방법에 따른 전기화학적 성능을 평가하여 제조방법에 따른 성능을 알아보고자 한다[2,4].

실험방법

(1) 실험물질

본 실험에서 사용한 실험물질은 고체고분자전해질(SPE)로는 미국 Dupont사에서 제조한 상용막인 Nafion 117 (equivalent weight 1100, 두께 0.178 mm)를 사용하였으며 백금시약은 환원제 투과법에서는 백금 음이온 화합물인 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Aldrich Chem. Co.)를 사용하였고, 합침-환원법에서는 백금 양이온 화합물인 $Pt(NH_3)_4Cl_2$ (Aldrich Chem. Co.) 사용하였다. 그리고 환원제로는 $NaBH_4$ 를 사용하였다. 물은 $1 M\Omega \text{ cm}$ 이상의 비저항을 갖는 증류수를 사용하였다.

(2) 전극제조방법

환원제 투과법을 이용한 전극제조는 반응기 사이에 막을 끼워 넣고 한쪽에

는 환원제로써 NaBH_4 수용액을 넣고 다른 쪽에는 염화백금산 수용액을 넣어 1 시간 동안 반응을 시켰다. 환원제의 농도와 백금시약 농도를 변화시키면서 함침시켰다. 함침이 끝난 막은 0.5 mol/L H_2SO_4 수용액에 2 시간 담가 H 형의 Nafion 막으로 바꿔 증류수에 2 시간 담근 후 진공건조기에서 100 °C, 진공 하에서 한 시간 건조한 후 무게를 측정하였다.

함침-환원법은 전처리가 끝난 막을 1 mmol/L과 1.6 mmol/L의 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 수용액에 담근다. 여기에 사용되는 용매는 H_2O 와 CH_3OH (vol % 3 : 1)의 혼합액을 사용하였다. 또한, 환원제 농도도 변화시켰고 환원시간은 1 시간으로 고정하였다. 환원이 끝난 막은 진공건조기로 100 °C, 진공 하에서 1 시간 건조 후 건조 무게를 측정하였다[1,2,5,6,7].

실험 결과

Fig. 1은 백금시약농도 5 mmol/L에 대해 환원제 침투법으로 제조한 백금 전극의 표면 SEM 사진이다. (a)는 환원제의 농도가 0.05 mol/L일 때의 사진으로 약 0.3 μm 크기의 백금 particle들이 막 위에 고르게 분포함을 볼 수 있었다. 그러나, 백금 particle들이 서로 연결되어있지 않는 것을 볼 수 있다. (b)에서 환원제의 농도가 0.1 mol/L로 증가함에 따라 0.3 ~ 1.0 μm 로 particle의 크기가 증가하였고 1 ~ 2 μm 크기의 pore가 존재함을 알 수 있었다. (c)와 (d)는 환원제의 농도가 각각 0.5 mol/L와 1.0 mol/L로서 0.1 ~ 0.3 μm 크기의 particle들이 두꺼운 층으로 덩어리(aggregation)를 형성하여 묻쳐 있는 다공성 구조임을 알 수 있다.

Fig. 2는 백금시약농도 1.6 mmol/L에 대한 함침-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. 3은 백금 전극의 단면을 찍은 TEM 사진이다. (a)는 H_2PtCl_6 5 mmol/L과 NaBH_4 0.5 mol/L일 때 환원제 침투법으로 제조한 전극으로 백금층의 두께가 3 ~ 5 μm 정도로 백금 particle들이 서로 연결되어 있음을 알 수 있다. 또한 백금층이 형성된 부분에서는 Nafion 막의 내부 쪽으로는 고립된 백금이 아주 미량 있는 것을 볼 수 있다. 또한, 백금 particle들이 막 외부쪽으로 담지되었음을 볼 수 있다. 외부로 담지된 백금 particle들이 전류 급전체로서 유효하게 작용할 것으로 사료된다. (b)는 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 1.6 mmol/L과 NaBH_4 0.5 mol/L일 때 함침-환원법으로 제조한 전극이다. 사진에서 보면 1.5 μm 두께의 밀집된 백금층이 형성되어 있는 것을 볼 수 있으며 백금층 경계면에서 막 내부로는 미세한 백금 particle들이 분산되어 있는 것을 볼 수 있다. 또한, 백금 particle들의 수밀도와 크기는 막 내부로 들어갈수록 감소함을 알 수 있다. 함침-환원법에 의한 백금의 담지 형태는 막 내부쪽에서 일어났음을 확인할 수 있다.

위의 SEM과 TEM의 결과에서 보면, 두 백금 전극의 제조방법에 따라 백금 particle들의 표면에서의 형태와 단면에서의 분포가 상당히 큰 차이가 있는 것으로 생각된다. 그 이유로는 사용한 백금 시약의 종류와 환원 방법의 차이 때문이었다. 환원제 투과법에서 사용한 시약은 백금(IV) 음이온 화합물이기 때문에 양이온교환막인 Nafion 막을 투과하지 못한다. 대신 막 한쪽에는 백금 화합물을

다른 쪽에는 환원제를 순환시켜 환원제가 막을 투과하여 백금 화합물이 있는 막 표면에서 용액 쪽으로 백금이 함침된다. 따라서 막 내부로 들어가는 백금양은 매우 적다. 그리고 환원제가 투과해야 하기 때문에 일정 농도 이상이 되어야 환원 반응이 순조롭게 일어날 수 있을 것으로 생각된다. 함침-환원법에서는 백금(II) 양이온 화합물을 사용하며, 전극을 제조하기 위해서는 먼저 막을 백금 양이온 화합물로 이온교환시킨 후 환원제로 환원시키기 때문에 환원제 투과법과는 다르다. 백금 이온이 이온교환된 막은 환원제가 표면에 접하면 막 표면에서부터 백금이 함침되기 시작하여 막 내부로 백금층이 형성된다. 따라서 표면에서 수 μm 미만의 얇은 두께의 밀집된 백금층이 있고 내부로는 미세한 백금 particle이 분산되는 형태가 되어 있는 것을 볼 수 있다.

결론

환원제 투과법과 함침-환원법으로 제조하여 전극의 형태학적 특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 환원제 침투법으로 제조한 백금 전극은 백금 시약의 농도와 환원제의 농도가 증가함에 따라 담지량이 증가하였고, 함침-환원법으로 제조한 백금 전극은 백금시약의 농도가 증가함에 따라 담지량이 증가하였으나 환원제의 농도에 대해서는 큰 영향이 없었다. 전극제조에 있어서 환원제 투과법에서는 환원제의 농도가 전극제조에 중요한 변수이나 함침-환원법에서는 중요한 변수가 아닌 것으로 생각되어진다. 형태학적 분석으로부터 환원제 침투법은 백금의 담지가 막 외부쪽으로 일어났으며, 함침-환원법에서는 막 내부쪽에서 일어났음을 확인했다. 또한 전기화학적 실험에 의해 측정된 전류-전압도로부터 환원제 침투법으로 제조한 전극이 거칠기 인자, 촉매활성비표면적이 월등한 것으로부터 환원제 침투법으로 제조한 전극이 더 우수할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. 오정훈 : "SPE를 이용한 물 전기분해용 전극제조에 관한 연구", 연세대학교 대학원, 석사학위논문, 서울 (1995)
2. 채재근 외 5명 : 화학공학의 이론과 응용, 제1권 제2호(I), 725 (1995)
3. 竹中啓恭: ソ-ダと鹽素, 8, 15 (1986)
4. Millet, P., Alleau, T., Mathonnet, P., Pineri, M. and Durand, R.: Proceedings of the European Space Power Conference held in Madrid, Spain, 245 (1989)
5. Nakajima, H., Takakuwa, Y., Kikuchi, H., Fujikawa, K. and Kita, H.: *Electrochimica Acta*, 32, 791 (1987)
6. Richard, S. Y.: *J. Electrochem. Soc.*, 130, 533 (1983)
7. 鳥養榮一: Japan Pat., 昭53-110267 (1980)

감사

본 연구는 1995년도 한국에너지기술연구소의 위탁연구에 의하여 수행된 연구로서 이에 감사드립니다.

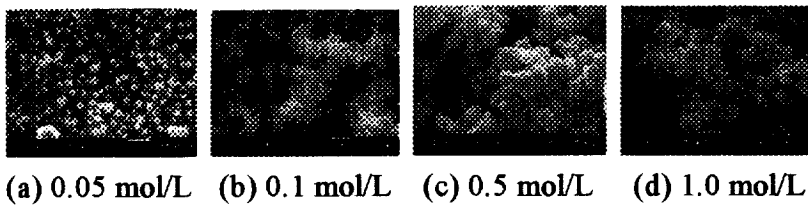


Fig. 1. SEM of the surface of Pt layer plated to the membrane according to NaBH_4 concentration for H_2PtCl_6 5 mmol/L by reductant penetrating method.

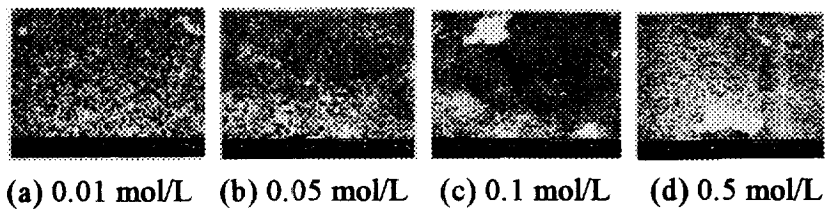


Fig. 2. SEM of the surface of Pt layer plated to the membrane according to NaBH_4 concentration for $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 1.6 mmol/L by impregnation-reduction method.

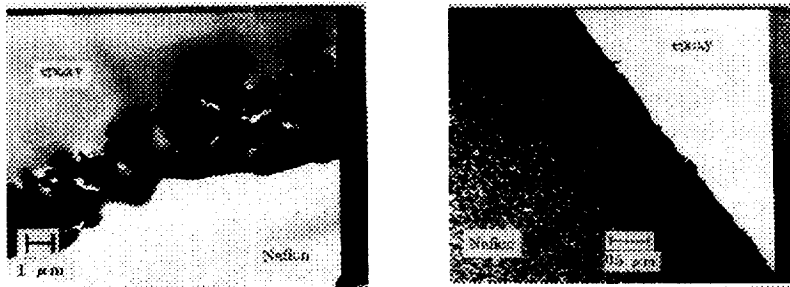


Fig. 3. TEM of the cross section of Pt layer plated to the membrane.