

알칼리형 연료전지용 수소극의 촉매 특성과 조촉매의 영향

윤 선 호 · 이 홍 기 · 이 주 성

한양대학교 공업화학과
(1993년 2월 16일 접수, 1993년 4월 2일 채택)

Characteristics of Catalyst and Influence of Promotor for Hydrogen Electrode in Alkaline Fuel Cell

Sun Ho Yun, Hong Ki Lee, and Ju Seong Lee

Dept. of Industrial Chem., College of Engineering,
Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received February 16, 1993 Accepted April 2, 1993)

요 약 : 알칼리형 연료전지의 수소극 촉매로 사용되는 Raney 니켈의 제조방법과 조촉매 첨가에 따른 전극특성을 전기화학적 방법을 통하여 고찰하였다. Raney 니켈은 소결온도를 700°C로 하고 니켈 대 알루미늄의 함량비를 중량비 60:40으로 하여 제조한 것이 전극성능이 우수하였다. 조촉매로 티타늄을 첨가하면 촉매활성과 전극특성이 증가함을 알았으며 특히 2w/o의 티타늄이 첨가된 전극이 2.4A/g의 가장 우수한 질량활성을 갖고 있었고 이때의 촉매의 평균 입자크기는 5.8 μ m였다. 임피던스법에 의해 전극반응의 거동을 평가하였으며 티타늄이 2w/o 첨가된 전극에서의 저항값과 capacity를 측정된 결과 0.3 Ω cm², 0.42F/cm²을 나타내었다.

Abstract: The preparation method of Raney nickel catalyst and the effect of promotor for the hydrogen electrode in alkaline fuel cell were investigated with electrochemical methods. The best electrode performance was observed with the Raney nickel which was obtained at 700°C of sintering temperature and 60:40 of nickel:aluminum. As titanium was added for promotor, the activity of catalyst and characteristic of electrode was improved. Especially, the electrode containing 2w/o of titanium showed the maximum mass activity of 2.4A/g and its mean particle size was 5.7 μ m. The resistance and capacitance of the electrode containing 2w/o of titanium, measured with AC impedance spectroscopy, were calculated to the 0.3 Ω cm² and 0.42F/cm², respectively.

1. 서 론

연속적으로 공급되는 연료의 화학에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 발전장치인 연료전지는 1939년 영국의 Grove가 H₂-O₂ 전지모델실험을 통하여 화학반응의 에너지를 전기에너지로 변환시킬 수 있는 가능성을 처음 제시한 후 [1] Bacon에 의해 1955년 5kW급 연료전지가 개발

되었으며[2] 이 Bacon형 연료전지가 개량 발전되어 1960년대 초부터 제미니, 아폴로 등 우주선의 전원으로 사용하기 시작하여 현재는 콜롬비아호의 전원은 물론 차세대 무공해 발전장치로 각광을 받고 있다[3-5]. 수산화칼륨수용액을 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 균용, 우주선의 전원장치로서 독특한 영역을 구축하고 있다[6-12].

연료전지는 전극재료로 사용되는 촉매의 활성에 따라 전극성능이 달라지므로 활성이 우수한 촉매를 제조하는 것이 중요하다[13, 14]. 초기에는 알칼리형 연료전지의 수소극의 촉매로 카본에 백금을 담지시켜 사용하였지만 현재는 알칼리용액에서 내식성이 좋은 니켈이 널리 사용되고 있다[15-17]. 이러한 추세는 니켈이 백금에 비해 비록 활성은 수십배 떨어지지만 높은 표면적을 갖는 Raney 니켈을 제조하거나, 많은 양을 담지시킴으로써 이러한 단점을 극복하고 백금촉매로 제조한 것과 마찬가지로의 전극특성을 나타낼 수 있기 때문이다.

본 연구에서는 전보에 이어[18-20] 알칼리형 연료전지용 수소극의 촉매제조에 따른 특성을 고찰하였다. 즉 소결온도와 니켈함량을 변화시켜 얻은 Raney 니켈 촉매의 입도분포, 기공률 및 Ni-Al합금의 XRD pattern을 비교한 뒤 실제로 이러한 촉매들을 이용해 전극을 제작하여 그 특성을 검토하였고, 조촉매로 티타늄을 첨가하였을 때의 영향도 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 재료

전해질 제조에 사용한 수산화칼륨과 Raney 니켈 제조시 사용된 알루미늄 분말은 일본 Shinyo사의 특급 시약을 그대로 사용했으며 기타 시약은 Aldrich사의 특급 시약을 정제없이 사용하였고 결합제로 사용된 PTFE(polytetrafluoroethylene)는 미국 Du Pont사의 Teflon 30J(0.2-0.4 μ m)를 사용하였다. Raney 니켈 촉매 제조에 사용된 니켈 분말은 미국 INCO사의 INCO. 255(평균 입자 크기: 2.3-2.8 μ m)를 직접 구입하여 사용하였으며 전극구조의 보강 및 current collector로서 60mesh의 stainless steel net를 이용하였다. 전극제작시 기체확산층은 일본 Toray사의 carbon paper TGP-H-060(두께: 0.2mm, 다공도: 72%)을 사용하였다.

2.2. 분석 및 장치

제작된 다공성 전극의 전기화학적 특성은 전보[18]에 나타낸 측정 시스템을 이용하였으며 AC impedance분석은 Schlumberger사의 SI 1255 frequency response analyzer(FRA)를 연결하여 사용하였

다. 촉매의 표면구조를 관찰하기 위하여 주사 전자현미경(Scanning electron microscope, JSM 350, Jeol; 이하 SEM으로 표기)을 이용하였고, 촉매의 입자크기 및 Ni-Al alloy 생성 pattern은 X-ray diffractometer(Rigaku Co.; 이하 XRD로 표기)로 살펴보았다. Raney 니켈상의 잔존 알루미늄 함량은 energy dispersive X-ray spectrometer(Link sys. 560; 이하 EDS로 표기)를 이용하여 측정하였으며, 용출시킨 뒤 여액에 존재하는 알루미늄양의 분석은 직류 플라즈마 발광분광광도계(Direct current argon plasma emission spectrometer: Spectrometrics사 spectraspan 3; 이하 DCP로 표기)를 이용하였다. 기공분포와 기공률은 Porosimeter(Micrometrics사, Poresizer 9320)를 사용하였고 Raney 니켈의 입도분포는 droplet particle size analyzer(Malvern series 2600)로 확인하였다.

2.3. 촉매제조 및 전극제작

Raney 니켈은 니켈 분말의 함량과 소결온도를 변화시켜가며 얻은 Ni-Al 합금을 6N 수산화나트륨용액에서 알루미늄을 용출시키고 세척하여 제조하였다.

다공성 전극은 기체확산층과 촉매층으로 나누어 제작한 후 다시 결합시키는 방법을 사용하였고, 전보[18]와 같은 방법으로 제조하였다. 촉매층에서의 지지체역할 및 발수정도를 부여하기 위해 첨가한 PTFE의 양은 10w/o였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결온도에 따른 촉매의 특성

전극에서 우수한 성능을 나타내기 위한 Raney 니켈 촉매의 조건으로는 입자의 미립화와 적당한 기공구조, 그리고 넓은 표면적을 갖고 있어 촉매의 반응 site가 많아야 된다. 이와 같이 우수한 촉매활성을 나타내는 Raney 니켈의 제조방법을 확립하기 위해 먼저 소결온도를 변화시켜가며 얻은 촉매의 입도분포, 표면적, 기공분포 및 기공률을 측정하고 그 결과를 비교하여 최적의 소결온도를 구하였다.

우선 소결온도를 변화시켜 얻은 Ni-Al 합금으로부터 제조한 Raney 니켈의 입자크기 분포를 조사하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었고 이에 따른 촉매의 물성값과 이 Raney 니켈로 다공성 전극을

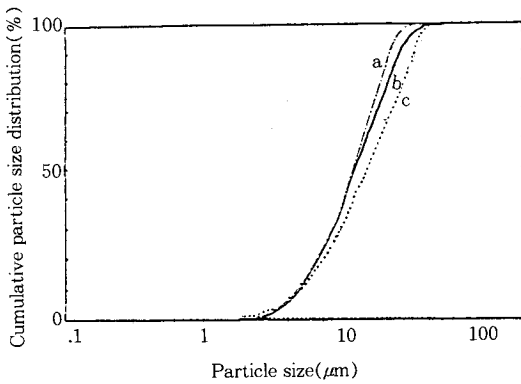


Fig. 1. Cumulative particle size distribution of Raney nickel catalyst according to the sintering temperatures for Ni-Al alloy.
(a)---600°C (b) —700°C (c) …800°C

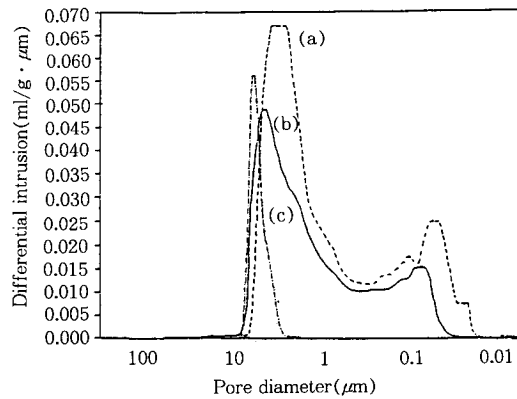


Fig. 2. Pore size distribution of Raney nickel powder according to the sintering temperatures for Ni-Al alloy formation.
(a) …600°C (b) —700°C (c)---800°C

Table 1. Physical Properties and Electrode Performances of Raney Nickel Catalyst obtained from Ni-Al Alloy with Different Sintering Temperatures

Sintering temperature (°C)	Mean particle size (μm)	Surface area (m ² /cc)	Porosity (%)	Pore area (m ² /g)	Current density (mA/cm ²) 0.7V vs.NHE
600	10.68	0.6903	52.28	0.652	407
700	12.11	0.6436	48.45	0.432	450
800	14.10	0.6137	26.95	0.166	421

만들고, 6N 수산화칼륨용액중에서 측정된 수소극의 전류밀도를 Table 1에 표시하였다. Raney 니켈촉매의 입자크기는 소결온도가 증가할수록 서서히 커지는 경향을 보였으며 600°C에서 소결했을 때의 평균입자크기는 10.68μm, 700°C는 12.11μm, 그리고 800°C는 14.10μm를 나타내었다. 반대로 촉매의 표면적은 소결온도가 600°C에서 800°C로 증가하면 0.6903m²/cc에서 0.617m²/cc로 감소하였다. 촉매의 입자크기가 증가하면 유효표면적은 작아지게 되고 이로 인해 동일 담지량에 대한 촉매반응 site의 감소로 전극성능은 떨어지게 된다.

연료인 수소가스는 전극 기공안을 확산하여 촉매, 전해액 및 수소가스가 만나게 되는 삼상계면대 부근에 도달한 뒤 촉매에 의해 활성화된 수소원자로 되어 전극반응이 일어나게 된다. 촉매입자가 갖고 있는 미

세 기공의 존재여부가 전극성능에 중요한 요인이 되므로 소결온도를 변화시켜 얻은 Raney 니켈촉매의 기공분포를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 소결온도가 증가할수록 큰 기공들은 증가되며 미세기공들은 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 기공률은 600°C나 700°C로 소결시켰을 때는 52.28%와 48.45%로 비슷한 값을 갖고 있지만 800°C의 소결온도에서는 기공률이 급격히 하락하여 26.95%를 나타내었고 600°C나 700°C에서와는 달리 800°C에서는 2 μm 이하의 미세기공이 전혀 존재하지 않아 수소극용 Raney 니켈 제조의 소결온도로는 적당하지 않았다.

위의 실험결과로 얻은 입자크기, 표면적과 기공률 등으로부터 전극특성을 검토한다면 600°C의 경우가 가장 우수하게 나타나야 되지만 700°C로 소결하여 얻어진 촉매로 전극을 제작했을 때 가장 좋은 전류밀도를 나타내었다. 그래서 각 소결온도에서 얻어진 Ni-Al 합금의 XRD pattern을 살펴보았으며 이를 Fig. 3에 나타내었다. 600°C에서 소결시킨 Ni-Al 합금의 경우 Raney 니켈 제조시에 꼭 필요하다고 알려진 Ni₂Al₃와 NiAl₃의 특성피크가 거의 형성되지 않았으며, 700°C에서는 Ni₂Al₃ 및 NiAl₃의 특성피크가 잘 발달되어 있음을 볼 수 있었다. 800°C 이상에서는 Ni₂Al₃에 해당하는 피크가 감소하면서 NiAl₃의 피크가 증가되었지만 이 온도 이상에서는 합금의 일부분이 액상이 되어 고밀도의 합금이 제조되어 촉매의 표면적을 감소시키게 된다. 그리고 800°C 이상의 소결온도에서 얻어진 합금을 mortar에 갈아서 분말로 만들 때 일부

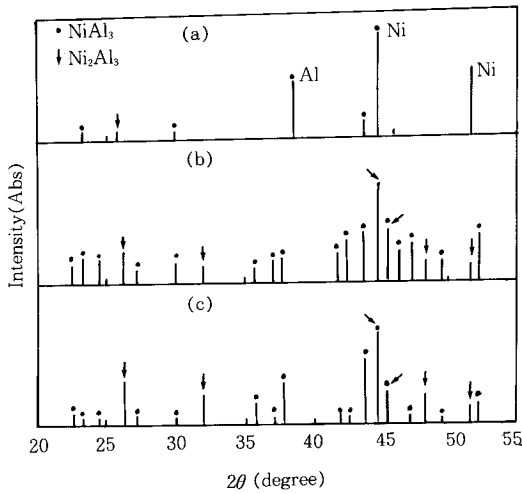


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Ni-Al alloy.
 (a) sintered at 600°C (b) sintered at 700°C
 (c) sintered at 800°C

분이 분말로 되지 않고 덩어리로 남아 알루미늄을 용출시키기 곤란하였으므로, 소결온도는 700°C가 가장 적당하다고 판단되어 이후의 실험은 700°C에서 소결시켜 촉매를 제조하였다.

3. 2. 니켈함량 변화에 따른 촉매특성

Raney 니켈 제조시 니켈함량을 60w/o, 50w/o, 40w/o로 변화시켜 얻은 촉매의 입자크기 등 제반물성을 측정하여 Table 2에 나타내었다. 입자크기의 변화를 살펴보면 니켈 함량이 많아질수록 큰 입자들의 존재율이 상대적으로 많아져 평균 입자크기가 증가하고 있으나 큰 차이는 없었다.

니켈과 알루미늄의 함량을 변화시켜가며 700°C에서 소결한 뒤 여기에서 얻어진 촉매로 전극을 제작하여 전류밀도를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서와 같이 전극성능은 니켈 함량이 증가함에 따라 전류밀도가 증가하였으며 니켈 함량이 60w/o인때의 촉매를 사용한 전극이 450mA/cm²의 가장 큰 전류밀도를 나타내었다.

이러한 경향은 다음과 같이 두 가지 이유로 설명될 수 있다.

첫째는 기공분포의 영향을 들 수 있다. 즉, 큰 기공들은 원료가스의 공급통로가 되고 미세기공은 전해질에 둘러싸여 삼상계면을 형성하는 반응 site가 되지만

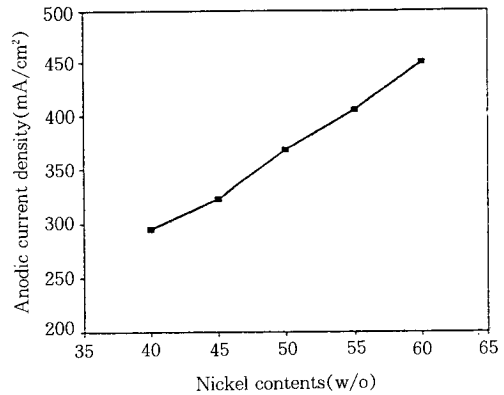


Fig. 4. Current density at the hydrogen electrode produced with various Ni contents for Ni-Al alloy formation sintered at 700°C. (at 0.7V vs. NHE)

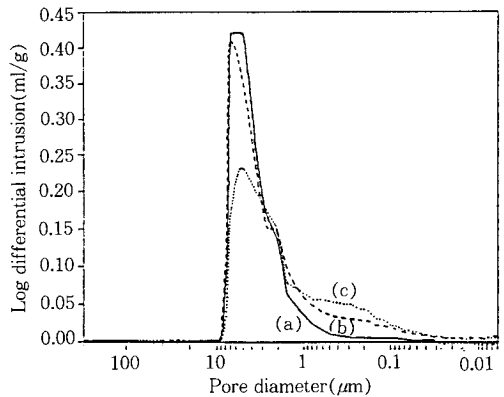


Fig. 5. Pore size distribution of Raney nickel powder obtained from the Ni-Al alloy with different Ni content sintered at 700°C.
 (a) —Ni(60w/o)-Al(40w/o)
 (b) ---Ni(50w/o)-Al(50w/o)
 (c) ...Ni(40w/o)-Al(60w/o)

너무 작은 기공이 많이 존재하게 되면 수소이온의 확산이 어려워져서 저항이 커지게 된다. 그래서 니켈함량 변화에 따른 Raney 니켈 분말의 기공분포곡선을 살펴보았으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 니켈함량이 감소할수록 상대적으로 1μm~0.1μm의 작은 기공이 잘 발달되어 있음을 알 수 있다. 이를 더 자세히 검토하기 위해 촉매들의 기공크기별로 구성비율을 계산하여 Fig. 6에 나타내었다. 니켈함량 60w/o에서 얻

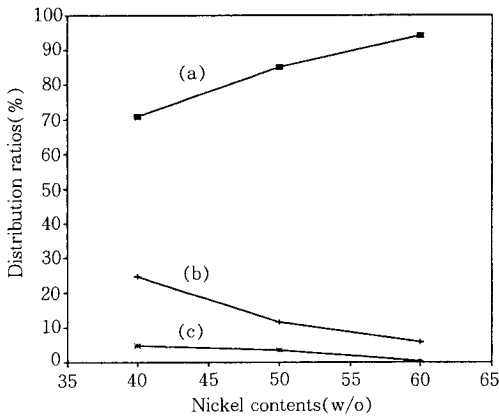


Fig. 6. Distribution ratios of pore size at the Raney nickel obtained from various Ni portion for Ni-Al alloy.

- (a) 10µm~0.1µm of pore size
- (b) 1µm~0.1µm of pore size
- (c) below 0.1µm of pore size

은 촉매입자의 기공크기는 10µm~1µm의 영역에 94%가 존재하고 1µm 이하의 영역은 5.68%, 0.1µm 이하의 영역은 0.2%이지만 50w/o일 때는 85%, 11.58%, 3.42%가 각각 존재하여 기공이 전반적으로 작아짐을 알 수 있었고 40w/o일 때는 그 경향이 더욱 뚜렷해져서 70.7%, 24.5%, 4.7%가 존재하였다. 즉 니켈함량이 감소할수록 0.1µm 이하의 미세기공이 많이 생겨 있음이 확인되었고 이로 인해 전류밀도가 감소하게 됨을 알 수 있었다. 한편 실제 전극을 제작하기 위해서는 촉매분말에 PTFE를 10w/o 첨가한 뒤 열처리과정을 거쳐 제작하게 되는데 이 때 PTFE에 의해 촉매의 기공크기가 일부 조절되지만 전반적으로 PTFE가 첨가되지 않았을 때와 거의 같은 경향을 나타냄을 실험에 의해 확인하였다.

둘째는 수산화나트륨 용액중에서 알루미늄을 용출시켜 Raney 니켈을 제조하는 과정중에 남게되는 잔존 알루미늄양에 의해 설명할 수 있다. Raney 니켈 제조시 NiAl₃와 Ni₂Al₃가 1:1로 존재하기 위해서는 화학양론적으로 계산할 때 니켈과 알루미늄의 함량을 거의 중량비 50:50 정도 혼합하여 제조하여야 한다. Phase diagram에 의하면[21] Ni함량이 60w/o 이상이면 Ni₂Al₃의 영역이 되고 Ni함량이 50w/o일 때는 NiAl₃와 Ni₂Al₃가 함께 존재하게 되며 Ni함량이 40w/o 이하가 되면 NiAl₃의 영역이 된다. 또한 니켈 함

Table 2. Physical Properties and Residual Al Contents of Raney Nickel Catalyst obtained from Ni-Al alloy with Different Nickel Contents

Mixture for Ni-Al alloy	Mean particle size (µm)	Specific surface area (m ² /cc)	Porosity (%)	Residual Al contents (%)
Ni(60w/o) + Al(40w/o)	12.11	0.6436	48.45	3.6
Ni(50w/o) + Al(50w/o)	11.61	0.6830	51.14	4.8
Ni(40w/o) + Al(60w/o)	11.08	0.6554	39.70	7.8

량이 70w/o 이상일 때는 NiAl₃의 영역이 되지만 이때는 Raney 니켈의 촉매 특성이 나타나지 않는다. 이러한 phase diagram은 액상에서 혼합하여 평형상태에 이르게 한 뒤 냉각시켜가며 얻어진 결과이므로 분말 형태와는 다른 경향을 나타낼 수도 있지만 본 실험에서 얻어진 Ni-Al 합금의 XRD pattern도 phase diagram과 거의 일치하고 있었다. 즉 니켈함량이 증가할수록 NiAl₃의 피크의 크기는 감소하고 있다. 보통 NiAl₃는 Ni₂Al₃에 비해 알루미늄을 용출시키기 어렵다고 알려져 있으므로[22], NiAl₃가 많이 생성되는 경우 용출되지 않는 알루미늄의 양이 많아지고 이러한 잔존 알루미늄은 전극에서 불순물로 존재하게 되어 전극성능을 저하시키게 된다. 실제로 Table 2에서와 같이 Raney 니켈에 존재하는 알루미늄의 양을 EDS로 측정하고 여액에서의 용출된 알루미늄양을 DCP로 측정하여 비교해 보면 니켈함량이 적어질수록, 즉 NiAl₃양이 상대적으로 많이 생성된 경우 잔존 알루미늄의 양이 많아짐을 알 수 있었다.

그러므로 니켈함량이 60w/o인 경우의 촉매로 제작한 전극의 전류밀도가 가장 높은 점으로 보아 0.1µm 이하의 미세기공의 존재비율과 잔존 알루미늄의 함량이 전극성능에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 이와 같은 결과로 높은 활성을 가진 Raney 니켈 촉매를 제조하기 위해서는 소결온도는 700°C, 니켈과 알루미늄의 중량비는 60:40이 가장 적합함을 알 수 있었다.

3. 3. 조촉매 첨가에 대한 영향

Raney 니켈촉매 제조시 티타늄을 조촉매로 첨가하여 그 영향을 살펴보았다. 먼저 티타늄 첨가량을 변화시켜 얻어진 촉매의 입자크기 분포를 측정하여 Fig. 7에 나타내었는데 티타늄이 첨가됨에 따라 촉매 입자크기가 감소하는 경향을 보였으며 특히 1.5~2.0w/o의 티타늄을 첨가하였을때는 기율기가 거의 수직에 가까워 대체로 균일한 입자크기가 많음을 알 수 있었다. 즉 조촉매로 1.5w/o의 티타늄을 첨가하게 되면 티타늄이 첨가되지 않은 Raney 니켈만의 평균 입자크기가 11.61 μ m인데 비해 상당히 작은 6.57 μ m를 나타내었고 1.93 μ m 이하의 입자도 4.7% 정도 존재하는 것으로 보아 티타늄이 소결억제제로 작용하여 촉매가 미립화되어 있음을 알았다. 한편, 티타늄 첨가에 따른 Raney 니켈의 수소흡착실험과 표면적도 측정하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 즉 티타늄이 1.5w/o 첨가된 Raney 니켈이 가장 높은 수소흡착능을 나타내어 높은 활성을 갖고 있음을 알았고, 표면적도 티타늄이 첨가되지 않았을때는 0.6436m²/cc를 나타냈지만 티타늄의 첨가량이 많아질수록 계속 증가하는 것을 확인하였고 특히 1.5w/o 첨가시는 1.3129m²/cc를 나타내었다.

티타늄의 첨가량을 0에서 2.5w/o까지 변화시켜가면서 제조한 Raney 니켈을 촉매로 전극을 제작하여 전류밀도를 측정하였으며 그 전류밀도값을 질량활성값으로 환산하여 Fig. 9에 나타내었다. 티타늄의 첨가에 따라 전극성능은 향상되었으나 2.0w/o의 티타늄이 첨가된 촉매로 제작한 전극이 최고 2.38A/g의 질량활성값을 나타낸 후 감소하는 경향을 보였다. 이는 화학흡착실험에서 티타늄이 1.5w/o 첨가되었을때 최고값을 나타내었지만 실제 전극상에서는 촉매만의 특성이외에 PTFE에 의해 형성된 전극의 기공분포 등에도 영향을 받기 때문이라 생각되어진다. 따라서 5.7 μ m 정도의 평균 입자크기를 갖는 촉매로 전극을 제작하면 전극성능이 우수해짐을 알 수 있었다. 2.0w/o의 Ti을 첨가하여 제조한 Raney 니켈 촉매에 PTFE을 10w/o의 PTFE을 섞어 제작한 전극이 가장 우수한 성능을 나타내었으므로 이 전극의 경시변화를 살펴본 결과 2시간 이후에는 거의 안정한 값을 나타내었다.

3. 4. 교류 임피던스법에 의한 전극성능 측정

전극, 전해질 계면은 저항, 용량, 유도체 성분들이 복합되어 있는 전기회로와 유사하므로 여기에 대응하

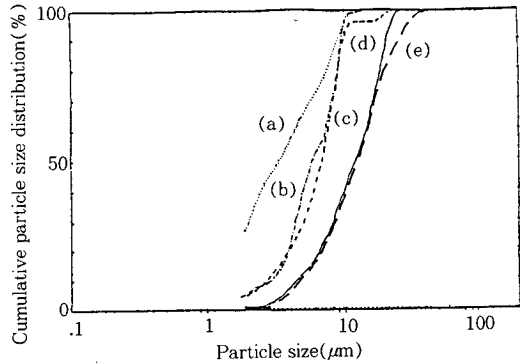


Fig. 7. Cumulative particle size distribution of Raney nickel catalyst according to the Ti contents during Ni-Al alloy formation.

- (a) ... alloy form Ni(47.5w/o)-Al(50w/o)-Ti(2.5w/o) mixture
- (b) --- alloy from Ni(48.0w/o)-Al(50w/o)-Ti(2.0w/o) mixture
- (c) ---- alloy from Ni(48.5w/o)-Al(50w/o)-Ti(1.5w/o) mixture
- (d) — alloy from Ni(49.0w/o)-Al(50w/o)-Ti(1.0w/o) mixture
- (e) --- alloy from Ni(60w/o)-Al(40w/o) mixture

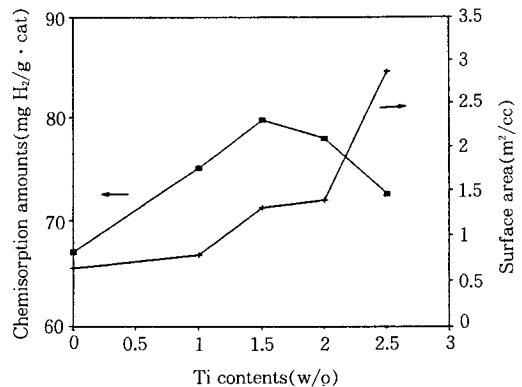


Fig. 8. Chemisorption amounts and surface area of Raney nickel according to the Ti contents.

는 등가회로를 설정하고 주어진 등가회로에 교류전압을 가할 경우 회로 내의 저항 성분들의 구성 및 크기에 따라 응답하는 전류파형의 진폭과 위상의 차이가

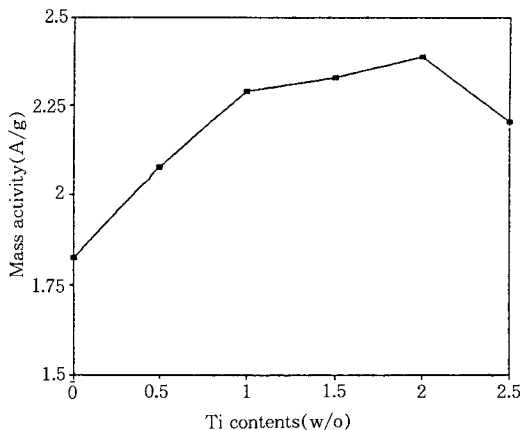


Fig. 9. Mass activity at the hydrogen electrode according to the Ti contents.

있게 된다. 인가전압과 응답전류의 파형을 비교하여 임피던스의 크기와 위상차를 구할 수 있고, 따라서 임피던스 벡터를 복소평면에 나타낼 수 있다. 이러한 교류 임피던스법에 의해 전극반응에서의 ohmic, faradaic 및 물질이동저항과 같은 모든 저항을 구할 수 있고 계면저항값에서 용액저항을 분리하는 등 연료전지의 전기화학적 거동을 고찰할 수 있다.

Raney 니켈만으로 만든 전극보다는 티타늄을 첨가하여 제조한 Raney 니켈로 제작한 전극이 성능이 더 우수하였으므로 이를 임피던스법에 의해 고찰하여 보았다. 실수부 임피던스값과 고주파 영역이 만나는 점을 용액저항이라 할 수 있고, 이 값으로부터 저주파수 영역에서 임피던스곡선이 실수축과 만나는 Z를 빼주면 전하이동저항을 구할 수 있다. Fig. 10에 80°C, 6N 수산화칼륨 수용액상에서 측정된 Raney 니켈로 제작한 전극과 조촉매로 티타늄을 첨가한 Raney 니켈로 제작한 수소극의 Kronigs-Kramer plot을 나타내었다. 또한 가장 간단한 등가회로 모델을 설정하여 이를 Fig. 10의 상단에 나타내었다. 두 개의 반원형의 궤적을 얻을 수 있었으며 그림에서 몇 개의 점은 실험상의 오차로 보여지며 이를 고려하여 반원을 설정한 뒤 데이터의 수치와 비교하여 정점을 갖는 주파수를 결정하였다. 티타늄이 조촉매로 첨가된 전극에서의 임피던스궤적을 살펴보면 158Hz에서 정점을 갖는 앞의 반원은 전해질 저항과 전극에서의 이중층의 capacity를 나타내고 0.25Hz에서 최고점을 갖는 낮은

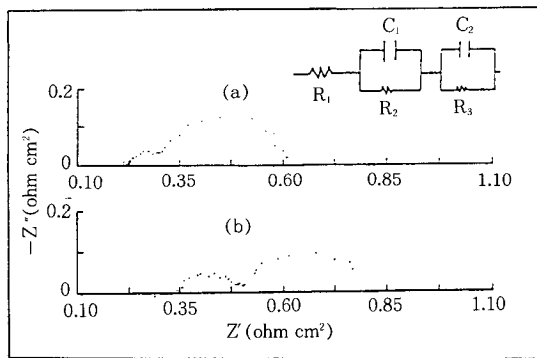


Fig. 10. Impedance spectra of Raney nickel electrodes.

(a) Raney nickel

(b) Raney nickel containing 2w/o of Ti

주파수영역에서는 기공 안에서의 수소의 이동에 따른 임피던스와 전극 외부에서의 수산이온의 이동에 의해 나타나는 임피던스이다.

낮은 주파수영역에서의 저항값과 전기이중층 용량을 계산하여 비교하면 티타늄이 첨가되지 않은 Raney 니켈로 제작한 전극의 저항값이 0.35Ωcm²을 나타내는데 반해 티타늄이 조촉매로 첨가된 Raney 니켈로 만든 전극에서는 0.3Ωcm²을 나타내어 저항이 감소하였음을 알았고, 전해질과 전극의 접촉면적의 정도를 평가할 수 있는 capacity는 0.307F/cm²에서 0.42F/cm²으로 증가하였다. 티타늄을 조촉매로 첨가하여 촉매를 제작한 뒤 이를 이용하여 전극을 제작하게 되면 Raney 니켈만으로 전극을 제작한 경우보다 전기이중층 용량이 커짐을 알 수 있었으며 이는 전기이중층 용량은 전극/전해질계면의 면적에 비례하므로 촉매가 미립화되고 균일한 입도분포를 갖게되며 이에 따라 전극반응이 일어날 수 있는 삼상계면이 증가하여 전극성능이 우수하게 나타난다고 판단하였다.

4. 결 론

1. 수소극의 촉매로 사용되는 Raney 니켈은 소결 온도를 700°C, 니켈과 알루미늄의 함량비는 60:40으로 하여 제조한 경우 촉매활성 및 전극특성이 가장 우수하였다.

2. Raney 니켈에 티타늄을 조촉매로 첨가하면 전

극의 질량활성이 증가하였다.

3. 2w/o의 티타늄이 첨가된 촉매로 제작한 수소극이 가장 우수한 490mA/cm²의 전류밀도를 나타내었고, 촉매의 평균입자크기는 5.79 μ m이었다.

4. 이의 경우 저주파수영역에서의 저항값은 0.3 Ω cm² 이었으며 0.42F/cm²의 capacity를 나타내었고 임피던스법에 의해서 전극성능을 평가할 수 있었다.

감 사

본 연구는 국방부 국방과학연구소에서 시행한 장기 기초연구과제수행에 의한 연구결과이며 연구비를 지원해주신 국방과학연구소에 감사드리는 바입니다.

참고문헌

1. A. A. Adams, F. T. Bacon, and R. G. H. Watson, "Fuel Cells", W. Mitchell, Jr., Academic Press, NY(1963).
2. A. J. Appleby and F. R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook" Von Nostrand Reinhold, NY(1989).
3. A. J. Appleby, B. E. Conway, and J. O'M. Bockris "Electrocatalysis in Modern Aspects of Electrochemistry" Vol. 9, p. 369(1974).
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, 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**(3), 533 (1983).
11. K. Strasser, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 1000(1990).
12. K. Prater, *J. Power Source*, **29**, 239(1990).
13. J. P. Orchard, A. Tomsett, and D. Ypung, *J. Catal.*, **84**, 189(1983).
14. R. B. Levy and M. Boudart, *Science*, **181**, 547 (1973).
15. J. Freel, W. J. M. pietres, and R. B. Abderson, *J. Cat.*, **16**, 281(1970).
16. A. R. Despic, D. M. Diaz, C. B. petrovic, and V. Li. Vujcic, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 1109(1964).
17. T. Kenjo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2553(1981).
18. H. K. Lee and J. S. Lee, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **3**(2), 189(1992).
19. H. K. Lee and J. S. Lee, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **3**(3), 230(1992).
20. H. K. Lee and J. S. Lee, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **3**(4), 471(1992).
21. J. L. Murray, L. H. Bennett, and H. Baker, "Binary Alloy Phase Diagram" American Society for Metals, Vol. 1., p. 142(1986).
22. S. Sane, J. M. Bonnier, J. P. Damon, and J. Masson, *Appl. Catal.*, **9**, 69(1984).