

전극 촉매 Pt-Ni 및 Pt-Co를 이용한 수전해용 공유가교 CL-SPEEK/HPA 막전극의 특성

우재영*, 이광문*, 지봉철*, 정장훈**, 문상봉***, 강안수*[†]
*명지대학교 화학공학과, **명지대학교 화학과, ***(주)엘켄텍

Characteristics of CL-SPEEK/HPA Membrane Electrodes with Pt-Ni and Pt-Co Electrocatalysts for Water Electrolysis

JEYOUNG WOO*, KWANGMUN LEE*, BONGCHUL JEE*, JANGHOON CHUNG**,
SANGBONG MOON***, ANSOO KANG*[†]

*Dept. of Chemical Engineering, Myongji Univ., 38-2 Nam-dong, Cheoin-gu,
Yongin-si, Gyeonggi-do 449-728, Korea

**Dept. of Chemistry, Myongji Univ., 38-2 Nam-dong, Cheoin-gu,
Yongin-si, Gyeonggi-do 449-728, Korea

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

ABSTRACT

The electrocatalytic properties of Pt-Co and Pt-Ni with heteropolyacids (HPAs) entrapped in covalently cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) (CL-SPEEK)/HPA membranes were investigated for water electrolysis. The HPAs, including molybdophosphoric acid (MoPA), and tungstophosphoric acid (TPA) were both used as membrane additives and electrocatalysts. The membrane electrode assembly (MEA) was prepared by a nonequilibrium impregnation-reduction (I-R) method. Pt(NH₃)₄Cl₂, NiCl₂ and CoCl₂ as electrocatalytic materials and NaBH₄ as reducing agent were used. In order to enhance electrocatalytic activity, the catalyst layer prepared above was electrodeposited (Dep) with HPA. Surface morphologies and physico-chemical properties of MEA were investigated by means of SEM, EDX and XRD. The electrocatalytic properties of composite membranes such as the cell voltage and coulombic charge in CV were in the order of magnitude: CL-SPEEK/MoPA40 (wt%) > CL-SPEEK/TPA30 > Nafion117. In the optimum cell applications for water electrolysis, the cell voltage of Pt/CL-SPEEK-MoPA40/Pt-Co (Dep-MoPA) and Pt/CL-SPEEK-TPA30/Pt-Co (Dep-TPA) was 1.75 V at 80°C and 1 A/cm² and voltage efficiency was 87.1%. Also, the observed activity of Pt-Co (84:16 atomic ratio by EDX) is a little higher than that of Pt-Ni (86:14). The current density peak of electrodeposited electrodes were better a little than those of unactivated electrodes based on the same membranes.

KEY WORDS : Heteropolyacid(헤테로폴리산), Pt-Co and Pt-Ni catalysts(Pt-금속 촉매), Electrodeposite(전착), CV(순환-전류법), Cell voltage(조전압), Nonequilibrium impregnation-reduction(I-R) method(비평형 함침-환원법)

[†] Corresponding author : askang@mju.ac.kr

[접수일 : 2009.12.28 수정일 : 2010.2.5 게재확정일 : 2010.2.16]

1. 서 론

고분자 전해질 막 수전해(polymer electrolyte membrane electrolysis: PEME)법은 고분자 전해질 막의 양면에 전극 촉매를 접합하여 제조한 막-전극 접합체(membrane electrode assembly: MEA)를 이용하여 물을 전기분해하는 공정이다. 이 공정은 순수를 사용하여 고순도의 수소를 제조할 수 있으며, 고효율의 전기분해가 가능하고, 소형화, 경제성, 안정성 및 높은 친환경성을 가지는 장점이 있다¹⁾.

전극 촉매로서 Pt는 낮은 온도에서 높은 활성을 보이는 장점을 가지고 있어 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 가역반응인 음극(cathode)에 비해 비가역반응인 양극(anode)에서 산소발생시 높은 과전압을 나타내는 단점이 있으며²⁾, 상당히 고가로 상용화하기에는 어려운 면도 있다. 따라서 본 연구실에서는 양극에 비백금계의 금속을 전극 촉매로 첨가하여 Pt의 의존도를 낮추면서 과전압을 감소시키는데 주력하였다^{3,4)}.

촉매의 함침-환원(impregnation-reduction, I-R) 방법에 대한 연구로서 Takenaka 등⁵⁾은 Nafion 125를 이용하여 최초로 T-T법(Takenaka-Torikai 방법)을 개발하였다. 그리고 양극과 음극의 과전압에 대한 영향을 연구를 통해 $\text{Ir} < \text{Rh} < \text{Pt-Rh} < \text{Pt-Ru} < \text{Pt} < \text{Pd}$ 의 순서로 양극 과전압이 발생한다고 보고하였다. Liu 등⁶⁾은 T-T 방법, 평형 및 비평형 I-R 방법으로 나누어 백금용액으로는 H_2PtCl_6 와 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, 환원제로는 hydrazine과 NaBH_4 를 이용하여 함침-환원시켰다. 전기화학적 표면적 측정법과 I-V 분극 특성을 이용한 결과 수전해시 비평형 I-R 방법이 적합하다고 보고하였다. 권 등⁷⁾은 Pt 전극을 평형 및 비평형 함침-환원법으로 제조하여 환원시간과 환원제의 농도를 변화시켜 형태학적 및 전기화학적 분석을 통해 수전해시 비평형 함침환원법의 적합성을 보고하였다. 또한 비평형 I-R 방법에 의해 제조된 MEA는 금속 cluster가 막 표면에 침착되어 있어 훌륭한 접착성과 내구성을 갖는다고 보고하였다⁸⁾.

Keggin 타입 heteropoly acid(HPA)를 이용하여 촉매의 활성 및 백금을 대체한 연구로는 Herring

등⁹⁾이 tungstophosphoric acid(TPA), tungstosilicic acid(TSiA) 및 molybdophosphoric acid(MoPA)에서 Mo 대신 V을 일부 치환시킨 18종의 Keggin, Wells-Dawson 및 Wells-Dawson sandwich 형태의 HPA를 이용하여 순환전류법(CV)으로 HPA loading, OCV(open circuit voltage), power, 저항 및 Tafel plot을 발표하였다. 또한 Savadogo¹⁰⁾는 HPA의 synergetic system을 정의하였고 active site의 영향을 광범위하게 연구하였으며 Ni-MoO_4^{2-} 이 전기화학촉매작용이 제일 높다고 보고하였다.

금속 촉매 및 전착(electrodeposition)에 관한 연구로는 Saejung 등¹¹⁾이 Pt-Co alloy를 통해 Co가 oxygen reduction reaction(ORR)에서 촉매로 효과가 있었다고 보고하였다. Savadogo 등^{12,13)} Pt-Co, Ni-Co 금속 촉매에 HPA를 전착시켜 전극 촉매의 성능이 향상되었다고 보고하였다.

본 연구에서는 저가 금속인 Ni 및 Co의 촉매적 성능을 기대하여 Pt 전극의 대체 촉매로 선택하였다. 본 연구실에서 제조한 공유가교 CL-SPEEK 막에 HPA(TPA, MoPA)를 첨가한 CL-SPEEK/HPA 막을 사용하여 음극에는 화학적으로 안정하고 수소 과전압이 낮은 Pt, 양극에는 Pt-Ni, Pt-Co 합금을 사용하여 비평형 함침-환원법으로 MEA를 제조하였다. 그리고 HPA의 촉매적 효과를 고려하여⁴⁾ HPA를 전착하여 Pt-금속 촉매-HPA의 3상 촉매의 효과여부에 대해 실험을 진행하였다. 제조된 MEA 전극을 CV측정 및 수전해 셀에서의 물 전기분해 시의 조건압을 통해 전기화학적 특성과 전압 효율을 조사하고자 하였다.

2. 실 험

2.1 Pt 음전극의 제조

금속 촉매 시약으로 Pt 양이온 화합물인 tetraammine-platinum chloride hydrate ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 98% pure, Aldrich)를 사용하였고, Pt 시약을 환원시킬 환원제로는 sodium borohydride(NaBH_4 , 98% pure, Aldrich)를 사용하였다. 연구실에서 제조된 CL-SPEEK/

TPA30(wt%), CL-SPEEK/MoPA40(wt%) 복합막을 전처리 후 제작한 반응기 셀⁷⁾에 고정된 다음, 비평형 함침-환원법을 적용하여 5mM Pt(NH₃)₄Cl₂ 수용액을 반응기 셀에 넣고 1 시간 동안 담가 Pt 이온의 농도가 대부분 막 표면에 분포하도록 함침을 한 뒤, Pt 수용액을 제거한 후 0.8 M NaBH₄ 환원제로 90 분 동안 환원하였다³⁾.

2.2 Pt-Ni 및 Pt-Co 양전극의 제조

금속 촉매 시약은 Pt 양이온 화합물인 Pt(NH₃)₄Cl₂와 Ni 화합물인 nickel chloride hexahydrate(NiCl₂·6H₂O, 99.9% pure, Aldrich Chem.), Co 화합물인 cobalt chloride hexahydrate(CoCl₂·6H₂O, 99% pure, Wako Pure Chem.)를 사용하였으며, 금속 촉매의 환원제로는 NaBH₄를 사용하였다. 제조된 Pt 음전극의 반대편에 5mM Pt(NH₃)₄Cl₂ 수용액과 8mM NiCl₂ 수용액 또는 CoCl₂ 수용액을 교반하여 넣고 1시간동안 함침을 한 다음, 수용액을 제거한 후 90 분 동안 0.8M NaBH₄ 환원제로 환원하였다³⁾.

2.3 전착을 이용한 MEA의 제조

비평형-함침 환원법에 의해 제조된 MEA에 HPA를 전착(electrodeposition: Dep)시켰다. HPA는 10mM의 TPA(H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O, Fluka)와 MoPA(H₃PMo₁₂O₄₀·nH₂O, Aldrich Chem.)를 사용하였으며, 3전극을 구성하여 working electrode에 MEA, counter electrode에 백금 plate, reference electrode는 SCE를 각각 연결하여 사용하였다. 그리고 효과적인 실험을 위해 reference electrode는 따로 분리하여 옆다리로 연결하였다. 전해질로 0.5M의 H₂SO₄를 사용하였으며, 반응되는 MEA의 면적은 6cm², 전기활성 시 적용된 전류는 200mA, 25°C의 실온에 2 시간 동안 전착 하여 제조하였다.

2.4 Pt/PEM/Pt-Ru MEA의 특성 분석

제조된 MEA는 SEM(scanning electron microscope, Horiba EMAX)을 통해 단면에서 함침된 금속 촉매의 분포 상태와 형태를 조사하였다. 함침된 막에서 금

속 촉매의 성분의 분석과 농도분포는 EDX(Energy Dispersive X-ray, Horiba EMAX)를 통해 분석하였다. 그리고 XRD(X-Ray Diffractometer, PANalytical, X'pert-Pro)를 이용하여 금속 촉매의 구조, 결정성 및 크기를 확인할 수 있었다.

또한 CV를 이용하여 다음 식 (1)에 의해 전기화학적 활성표면적(ESA)을 측정하였다¹⁴⁾.

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

여기서 Q_{ads/des}은 전기화학분석을 통해 흡착 또는 탈착에 수반된 전하량이다. Q_{norm}은 정규화(normalization)를 위한 상수로 Pt에 대해 210 μC/cm² 라는 값을 갖게 되는데 이는 단일 층의 Pt 표면에서의 수소의 흡착에 필요한 전류의 양이다.

수전해 cell에 적용하기 위해서 MEA의 양면에 manifold path가 있는 Ir으로 도금된 순도 99% 이상의 Ti expanded plate, Teflon gasket tape(ASF-110, Chukoh Chem., Ltd.) 그리고 Ti expanded plate 사이에 제조된 MEA 전극을 고정한다. 이는 MEA 전극에 전류를 고르게 공급하며, 생성된 기체들을 분리하고 배출하는 급전체 역할을 한다. 전원 공급 장치로 DC power supply(Hewlett Packard, 6541A)를 사용하여 정전류법으로 조건입¹⁵⁾을 측정하였으며, 엔탈피에 기초한 전압효율을 계산하여 비교하여 보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Pt/PEM/Pt-Ni, /Pt-Co 전극표면의 특성

Fig. 1의 (a)는 Pt/PEM/Pt-Ni 전극의 표면, (b)는 Pt/PEM/Pt-Co 전극 표면의 SEM사진이다. 비평형 함침-환원법에 의해 제조된 막 표면을 200,000배로 확대한 결과 3차원적 입체 구조를 가지고 있으며, 촉매 층이 넓고 고른 판 형태로 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 사진에 나타난 일반적인 입자의 크기를 측정한 결과 평균 14.2nm 정도였다. 일반적으로 비평형 I-R법에 의한 입자의 크기는 분말 상태

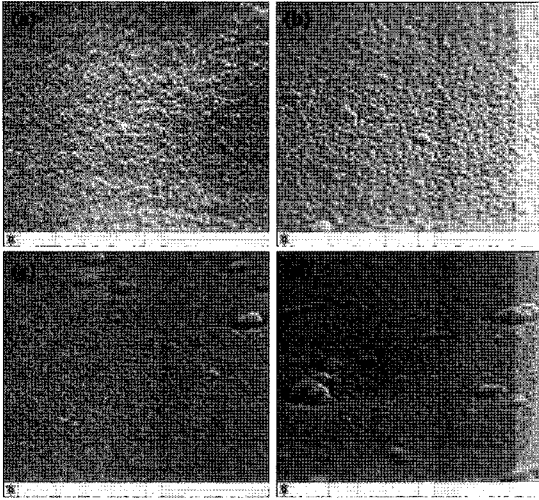


Fig. 1 SEM images of the surface of Pt/PEM/Pt-Ni, Pt-Co (a), (b) without and (c), (d) with MoPA electrodeposition prepared by nonequilibrium I-R method magnified 200,000 times.

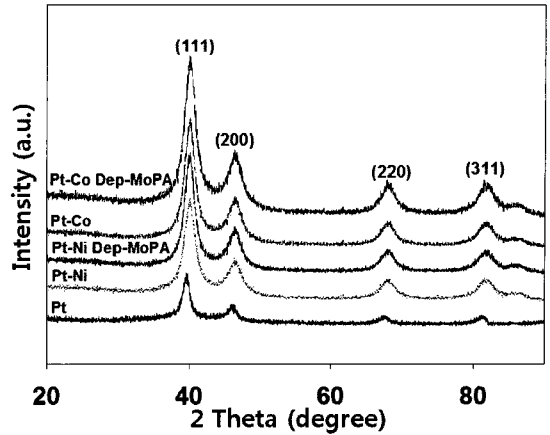


Fig. 3 XRD patterns of the MEA, PEM/Pt-Ni, Pt-Co, prepared by non-equilibrium I-R method.

의 금속 촉매보다 좀 더 크게 측정된다¹⁶⁾. 그리고 (c)는 (a), (d)는 (b)에서 HPA 중 MoPA를 전극 표면에 전착한 이후의 SEM사진이다. 이 사진의 경우 (a) 및 (b)와는 다른 크기와 형태를 가진 입자가 확인되었다. 크기를 측정한 결과 평균 122nm 정도로 주변의 일반적인 입자에 비해 8배정도 크기를 보였다. Zaidi 등¹⁷⁾ HPA의 입자크기가 50~150nm 정도의 크기인 것으로 볼 때, 이 입자는 HPA로 판단할 수 있었다.

Fig. 2의 (a)는 Pt/PEM/Pt-Ni, (b)는 Pt/PEM/Pt-Co 막-전극의 양극 표면에서 금속 촉매의 분포를 측정하기 위한 EDX 실험 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Pt의 피크가 다른 금속 촉매에 비해 비교적 높게 나오는 것으로 보아, Pt가 다른 금속 촉매보다 표면에 고르게 분포하고 있음을 알 수 있었다. 원자 비율의 분포는 5mM Pt와 8mM Ni의 경우 86 : 14, 5mM Pt와 8mM Co의 경우 84 : 16으로 Pt의 분포가 Ni, Co 보다 5배 정도 큰 것을 확인하였다.

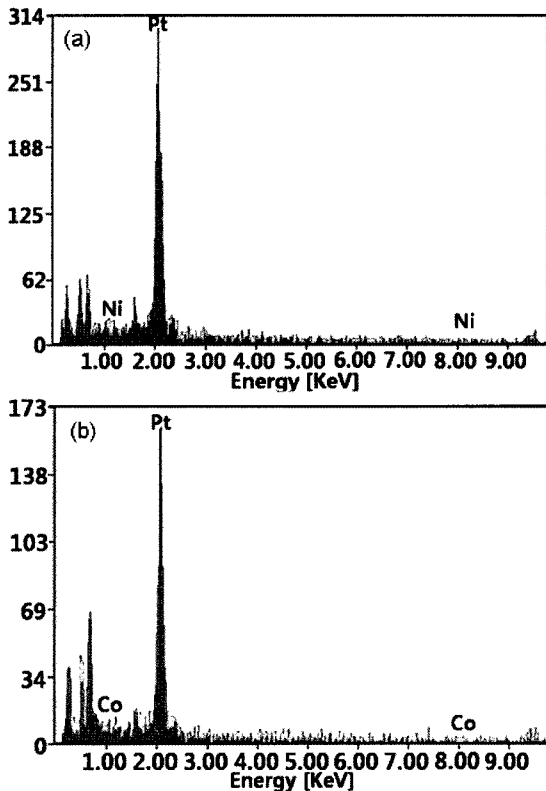


Fig. 2 EDX spectra of the MEA, (a) Pt-Ru-Ni (b) Pt-Ru-Co, prepared by non-equilibrium I-R method.

3.2 Pt/PEM/Pt-Ni, /Pt-Co의 XRD 특성

Fig. 3은 Pt/PEM/Pt-Ni, /Pt-Co 막-전극의 XRD 실험 결과이다. Peak들의 miller index 값은 각각 (111), (200), (220), 및 (311)이며, 이러한 peak들을

Table 1 Data of mean particle size, lattice parameter and SSA of Pt/PEM/Pt-Ni, Pt-Co prepared by nonequilibrium I-R method

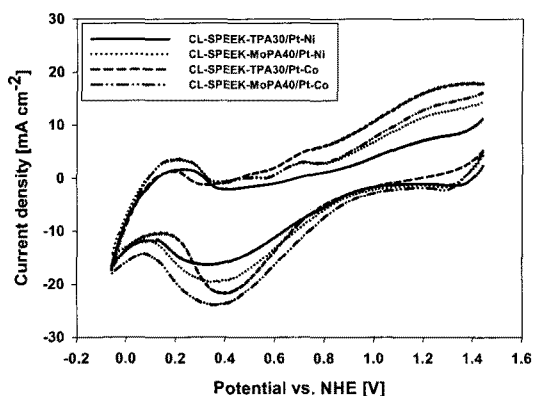
MEA		Mean particle size [nm]	Lattice parameter [nm]	SSA [m ² /g]
Catalyst	Membrane			
Pt-Ni	TPA30 (wt%)	10.1	0.3880	30.7
	MoPA40 (wt%)	9.93	0.3878	31.2
Pt-Co	TPA30 (wt%)	9.39	0.3877	33.4
	MoPA40 (wt%)	9.28	0.3875	33.8
	Nafion117	9.37	0.3881	33.5

통해 PEM에 담지 되어 있는 Pt 입자들은 면심입방체(face-centered cubic, fcc) 구조로 존재하는 것을 확인하였다^{18,19)}. 일반적으로 Ni은 Pt와 동일한 면심입방체 구조를 가지고 있다. Co는 Ru과 같은 조밀육방격자(hexagonal close-packed, hcp) 구조를 가지고 있다. Fig. 3에 의하면 면심입방체 구조만 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 Ni은 Pt와 같은 구조이기 때문이고, 같은 구조를 가진 Co와 Ru의 경우 Pt 격자 구조 속에 포함되기 때문이다^{20,21)}. 그리고 Pt을 사용한 MEA와 비교해 보았을 때, Pt-Ni 및 Pt-Co를 사용한 MEA가 (111) 피크에서 약 1° 정도 증가하여 XRD 그래프에서 우측으로 쉬프트가 일어난 것을 확인하였다²²⁾.

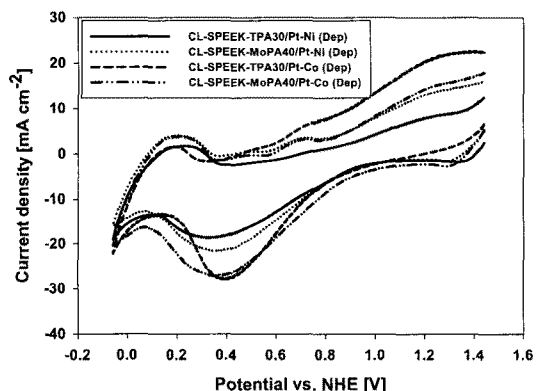
XRD를 통해 얻은 자료에서 Scherrer 식을 적용하여 평균 입자의 크기와 격자상수를 구하였고^{20,23)}, 전극의 비표면적(SSA)을 계산한 것을 Table 1에 나타내었다²³⁾.

3.3 Pt/PEM/Pt-Ni, /Pt-Co의 CV 특성

Fig. 4의 (a)는 CL-SPEEK/TPA30막과 CL-SPEEK/MoPA40막에 Pt-Ni 및 Pt-Co 금속 촉매를 입힌 MEA의 양극을 CV로 측정된 그래프이다. 산화, 환원 peak를 통해 나타나는 전극의 활성을 확인한 결과, 같은 막을 사용하였을 경우 Pt-Co 금속 촉매를 입힌 MEA가 Pt-Ni 금속 촉매의 MEA보다 우수하였다. 그리고 같은 금속 촉매를 사용하였을 경우 CL-SPEEK/



(a) Pt/PEM/Pt-Ni and /Pt-Co based on CL-SPEEK/TPA30 and CL-SPEEK/MoPA40 without electrodeposition at cathode



(b) Pt/PEM/Pt-Ni and /Pt-Co based on CL-SPEEK/TPA30 and CL-SPEEK/MoPA40 with electrodeposition at cathode

Fig. 4 Cyclic voltammograms of MEA prepared by nonequilibrium I-R method; geometrical area: 1.0 cm², scan rate : 20 mV/s.

MoPA40막이 CL-SPEEK/TPA30막보다 Table 2에서 알 수 있듯이 Pt로 환산한 활성표면적(ESA)이 크게 나타났다²⁰⁾.

Fig. 4의 (b)는 CL-SPEEK/TPA30막과 CL-SPEEK/MoPA40막에 Pt-Ni 및 Pt-Co 금속 촉매를 입힌 MEA에 HPA를 전착하여 양극을 CV로 측정된 그래프이다. CL-SPEEK/MoPA40막에 Pt-Co 금속 촉매를 입힌 다음 전착시킨 MEA가 가장 높은 전기량을 보였다. 전기량이 증가한다는 것은 활성표면적이 커지고, 또한 전류량이 크다는 것을 의미하며 이는 반응속도가 빠르게 진행된다는 것을 보여주는 것이다. 즉, 수소 흡착 피크의 면적은 반응속도와

Table 2 The result of Pt/PEM electrocatalysts

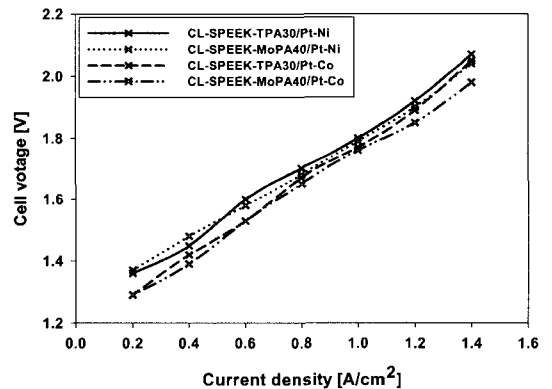
MEA		Electrocatalyst loading [mg/cm ²]	Electricity Quantity [mC/cm ²]	Roughness factor [m ² -Pt/m ²]	ESA [m ² -Pt/g-Pt]	Cell voltage [V, at 1 A/cm ²]	Voltage efficiency [%]
Catalyst	Membrane						
Pt-Ni	TPA30	1.39	58.6	27.9	20.1	1.80	82.2
	MoPA40	1.41	61.7	43.8	20.9	1.79	82.7
Pt-Co	TPA30	1.40	65.3	46.6	22.2	1.77	83.6
	MoPA40	1.42	67.3	47.4	22.6	1.76	84.1
Pt-Ni (Dep)	TPA30	1.42	60.1	42.3	20.2	1.79	82.7
	MoPA40	1.41	63.4	44.9	21.4	1.78	83.1
Pt-Co (Dep)	TPA30	1.40	68.1	48.7	23.2	1.75	84.6
	MoPA40	1.41	69.9	49.6	23.6	1.75	84.6
	Nafion117	1.40	64.1	30.5	21.8	1.78	83.1

관련이 있으며, 피크가 클수록 반응속도가 빠르고 성능이 우수한 전극이라는 것을 뜻한다. 그리고 (a)와 비교했을 경우 Table 2에서 알 수 있듯이 전착한 MEA가 활성표면적이 증가하는 것으로 보아 HPA의 전착이 막의 성능향상에 도움을 주었다고 판단할 수 있다.

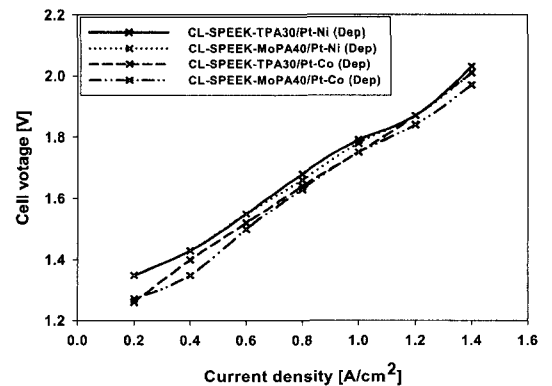
CV를 통해 얻은 전기량과 백금 담지량으로 전기화학적 활성표면적(ESA)을 계산하였고³⁾, 전극의 단위 면적당 유효 백금 면적을 의미하는 거칠기 인자(roughness factor)를 Table 2에 나타내었다. 전극의 전기화학적 활성표면적은 CL-SPEEK-MoPA40/Pt-Co 막에 MoPA를 전착한 MEA가 23.6m²/g으로 다른 MEA에 비해 우수한 전극 특성을 보였으며 Saejung 등²⁴⁾도 82 : 12의 비율을 사용한 Pt-Co 합금 촉매에 전착을 한 경우 성능이 우수하게 나타난다는 것을 제시하였다.

3.4 Pt/PEM/Pt-Ni, /Pt-Co의 조건압 특성

Fig. 5의 (a)는 CL-SPEEK/TPA30막과 CL-SPEEK/MoPA40막에 Pt-Ni, Pt-Co 금속 촉매를 사용한 MEA의 조건압 특성을 나타낸 실험 결과이다. 같은 막의 경우 Pt-Co가 Pt-Ni보다 좀 더 낮은 조건압 경향이 보였으며, 같은 금속 촉매를 사용한 경우에는 CL-SPEEK/MoPA40막이 CL-SPEEK/TPA30막보다 조건압이 감소하는 경향을 나타내었다. 따



(a) Pt/PEM/Pt-Ni and /Pt-Co based on CL-SPEEK/TPA30 and CL-SPEEK/MoPA40 without electrodeposition



(b) Pt/PEM/Pt-Ni and /Pt-Co based on CL-SPEEK/TPA30 and CL-SPEEK/MoPA40 with electrodeposition

Fig. 5 Cell voltage-current density relations of MEA prepared by nonequilibrium I-R method.

라서 CL-SPEEK/MoPA40막에 Pt-Co 금속 촉매를 사용한 MEA가 전류밀도 1.0A/cm²에서 1.76V로 전압 특성이 가장 좋았다.

(b)는 (a)와 같은 조건으로 제조한 MEA에 HPA를 전착하여 조건압 특성을 측정된 결과를 나타낸 그래프이다. 같은 막의 경우 Pt-Co가 Pt-Ni보다 좀 더 향상된 조건압 특성을 보이고 있으나, 같은 금속 촉매의 경우에는 CL-SPEEK/TPA30막과 CL-SPEEK/MoPA40막이 모두 비슷한 경향을 보였다. 그리고 전착하지 않은 (a)의 결과와 비교해 보면 모두 조건압 특성이 향상되었다. 이 결과로 판단해 볼 때 HPA의 전착으로 인해 조건압 특성이 향상되었으나, 조건압이 어느 정도의 수준에 도달하면 상승효과가 둔해져서 큰 효과를 얻기는 어렵다는 것을 확인할 수 있었다. 결론적으로 CL-SPEEK/TPA30 및 /MoPA40막에 Pt-Co 금속 촉매를 사용한 뒤 HPA를 전착한 MEA가 전류밀도 1.0A/cm²에서 1.75 V로 전압 특성이 가장 좋았다. MEA에 따른 조건압의 비교는 Table 2에 나타내었다.

3.5 Pt/PEM/Pt-Ni, /Pt-Co의 전압효율

Table 2에서 CL-SPEEK/TPA30 및 /MoPA40막에 Pt-Ni 및 Pt-Co 금속 촉매를 비평형 함침-환원법을 이용하여 제조한 MEA의 엔탈피를 기초로한 전압 효율을 나타내었다. XRD, CV 및 조건압을 통해 전기화학적 특성을 판단한 결과 최적의 수전해용 막-전극 접합법과 제조 조건을 확인하였으며, 실험 결과 Pt/CL-SPEEK-MoPA40/Pt-Co 전극과 Pt/CL-SPEEK-TPA30/Pt-Co에 HPA의 전착을 적용한 MEA가 84.6%의 전압효율로 가장 우수한 특성을 보여 수전해 셀에 적용 가능성을 확인하였다.

4. 결 론

비평형 함침-환원법을 사용하여 Pt 시약 농도 5mM 및 Ni과 Co 시약 농도 10mM, 함침시간 1시간, 환원제 농도 0.8M, 환원시간 90분의 조건에서 전기화학적 및 MEA의 형태학적 분석 결과 표면에 금속 촉매들이 3차원 입자를 이루어 형성되었으며, HPA

의 전착이 전극의 성능을 향상시킨다는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 조건을 토대로 CL-SPEEK에 TPA 및 MoPA를 첨가한 막을 사용하여 Pt-Ni 및 Pt-Co 금속 촉매를 입힌 MEA를 제조한 결과, CL-SPEEK-MoPA40/Pt-Co 전극이 조건압 1.76V로 우수하였다. 그리고 HPA를 전착한 결과 CL-SPEEK-TPA30/Pt-Co 전극과 CL-SPEEK-MoPA40/Pt-Co 전극의 조건압은 1.75 V로 감소하였고, 전압효율은 84.6%로 가장 우수한 특성을 보였다.

그러나 MoPA40의 경우 Fenton 실험 결과 산화 내구성이 23hr으로 낮아 SPEEK에 HPA의 고정화 (immobilization)가 확실하게 되지 않는다는 단점이 있다²⁴⁾. 그리고 Liu 등^{6,25)}에 의하면 좋은 Pt/PEM 복합체의 조건은 낮은 전기 저항에 필수적인 입자간의 접촉성이 좋고 다공성의 구조를 가지며, 높은 활성비표면적을 갖는 전극과 막 사이의 양호한 접촉성 그리고 막 표면에서의 금속의 침적 등이라고 보고하였다. 따라서 담지 특성, 형태학적 특성 그리고 전기화학적 특성과 산화 내구성 및 인장강도 등의 막의 성능을 고려하여 볼 때 CL-SPEEK/TPA30 전해질 막을 사용하고 음전극에 Pt, 양전극에 Pt-Co 금속 촉매를 입힌 뒤 TPA를 전착하여 제조한 MEA를 수전해에 적용하는 것이 가장 실용성이 있는 것으로 판단된다.

후 기

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

참 고 문 헌

- 1) P. Millet, F. Andolfatto, and R. Durand : “Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 21, No. 2, 1996, pp. 87-93.
- 2) J. O. Bockris : “Comprehensive treatise of electrochemistry, Vol. 2”, Plenum press, New York, 1981.

- 3) I. Y. Jang, O. W. Kweon, K. E. Kim, G. J. Hwang, S. B. Moon, and A. S. Kang : "Covalently cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone)/tungstophosphoric acid composite membranes for water electrolysis application", J. Power Sources, Vol. 181, No. 1, 2008, pp. 127-134.
- 4) 황용구, 우제영, 이광문, 정장훈, 문상봉, 강안수 : "수전해용 Pt/공유가교 SPEEK-HPA 복합막/Pt-Ru MEA의 전기화학적 특성", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol 20, No. 3, 2009, pp. 194-201.
- 5) H. Takenaka, E. Torikai, Y. Kawami, and N. Wakabayashi : "Solid polymer Electrolyte Water Electrolysis", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 7, No. 5, 1982, pp. 397-403.
- 6) 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.
- 7) 권오환, 김경연, 장인영, 황용구, 정장훈, 문상봉, 강안수 : "수전해용 Pt/PEM/Pt-Ru MEA의 전기화학적 특성", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 19, No. 1, 2008, pp. 18-25.
- 8) P. Millet, M. Pineri and R. Durand : "New solid polymer electrolyte composites for water electrolysis", J. Appl. Electrochem., Vol. 19, No. 2, 1989, pp. 162-166.
- 9) R. J. Stanis, Mei-Chen Kuo, A. J. Rickett, J. A. Turner and A. M. Herring : "Investigation into the activity of heteropolyacids towards the oxygen reduction reaction on PEMFC cathodes", Electrochimica Acta, Vol. 53, No. 28, 2008, pp. 8277-8286.
- 10) O. Savadogo : "On the concept of synergetic systems of composite or modified materials and their electrocatalytic properties: (1) General approach", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 27, No. 2, 2002, pp. 157-169.
- 11) Y. Saejeng and N. Tantavichet : "Preparation of Pt-Co alloy catalysts by electrodeposition for oxygen reduction in PEMFC", J Appl Electrochem, Vol. 39, No. 1, 2009, pp. 123-134.
- 12) O. Savadogo and E. Ndzebet : "Influence of $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ on the electrocatalytic behaviour of Pt-Co alloy supported on carbon for water electrolysis in 3 M KOH aqueous solution", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 26, No. 3, 2001, pp. 213-218.
- 13) E. Ndzebet and O. Savadogo : "Electrocatalytic activity of the hydrogen evolution reaction in 3 M KOH on nickel electrodeposited with Co^{2+} and $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ or $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 17, No. 10, 1992, pp. 751-756.
- 14) 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.
- 15) 장두영, 장인영, 권오환, 김경연, 황갑진, 강안수 : "합침-환원법으로 제조된 수전해용 Pt-SPE 전극촉매의 특성", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 17, No. 4, 2006, pp. 440-447.
- 16) V. Ramani, H. R. Kunz and J. M. Fenton : "Investigation of Nafion[®]/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation", J. Memb. Sci., Vol. 232, No. 1-2, 2004, pp. 31-44.
- 17) S. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson and M. D. Guiver : "Proton Conducting Composite Membrane from Polyether ether ketone and Hetero-polyacids for Fuel Cell Applications", J. Memb. Sci., Vol. 173, No. 1, 2000, pp. 17-34.
- 18) 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, No. 2, 2005, pp. 147-153.
- 19) J. W. Guo, T. S. Zao, J. Prabhuram, R. Chen,

- and C. W. Wong : "Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, No. 4, 2005, pp. 754-763.
- 20) X. Xue, C. Liu, W. Xing and 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. 79-84.
- 21) H. Nitani, T. Nakagawa, H. Daimon, Y. Kuroboe, T. Ono, Y. Honda, A. Koizumi, S. Seino and T. A. Yamamoto : "Methanol Oxidation Catalysis and Substructure of PtRu Bimetallic Nanoparticles", *Appl. Catal. A*, Vol. 326, No. 2, 2007, pp. 194-201.
- 22) K. W. Park et al. : "Chemical and Electronic Effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni Alloy Nanoparticles in Methanol Electrooxidation", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106, 2002, pp. 1869-1877.
- 23) 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, No. 2, 2007, pp. 242-250.
- 24) 황용구 : "수전해용 SPEEK 전해질 막의 제조시 HPA 첨가제의 영향", 명지대학교 대학원, 박사학위논문, 용인, 2008, pp. 122-126.
- 25) F. Liu and C. Y. Wang : "Variations in Interfacial Properties During Cell Conditioning and Influence of Heat-Treatment of Ionomer on the Characteristics of Direct Methanol Fuel Cells", *Electrochim. Acta*, Vol. 50, 2005, pp. 1413-1422.