

알칼리형 연료전지에서 산소환원에 대한 은촉매의 활성

조정윤 · 김영우* · 김형진 · 이주성*

한양대학교 화학공학과, *공업화학과
(1993년 2월 19일 접수, 1993년 4월 10일 채택)

Catalytic Activity of Silver on Oxygen Reduction for Alkaline Fuel Cell

Jeong-Yoon Cho, Yeong-Woo Kim*, Hyung-Jin Kim and Ju-Seong Lee*

*Dept. of Chem. Eng., *Dept. of Industrial Chem., Hanyang Univ.*
(Received 19 February 1993; accepted 10 April 1993)

요 약

은염의 환원법으로 순수한 은(Ag)과 전이금속을 첨가한 은(이하, doped Ag)촉매를 제조하여, 산소 화학흡착법과 전기화학적 측정(산소의 환원 전류 측정)법으로 촉매능을 비교한 결과 이 두 실험결과가 비교적 잘 일치하였으며, 순수 은보다 doped Ag촉매가 보다 우수한 촉매능을 나타내었다. Doped Ag촉매를 사용한 전극에서 전극성능의 주된 향상원인은 dopant에 의한 촉매 입자의 응집억제 효과 때문이었다. 은촉매중 Ag-Fe, Ag-Pt 그리고 Ag-Bi-Ni-Ti가 우수한 산소 환원 전류밀도를 나타내었는데, 순수 은촉매를 사용한 산소전극의 전류밀도는 약 63 mA/cm²이었고, Ag-Fe는 160 mA/cm²이었다.

Abstract—Pure silver catalyst and silver catalysts doped with transition metals were prepared by reduction of the silver salt. Oxygen chemisorption and electrochemical measurement(to measure oxygen reduction current) methods were employed to investigate the activity of catalysts, and two experimental results showed a good agreement relatively. In the aspect of catalytic activity, doped Ag catalysts were superior to pure silver catalyst. It was thought that the improvement of electrode performance on doped Ag catalysts was mainly due to the reaction region increase by adding dopant. Among the Ag catalysts, Ag-Fe, Ag-Pt and Ag-Bi-Ni-Ti showed better electrode performance than the others. The current density of Ag catalyst was about 63 mA/cm², but that of Ag-Fe was about 160 mA/cm².

1. 서 론

인산형 연료전지와 더불어 저온형 연료전지인 알칼리형 연료전지(Alkaline Fuel Cell, 이하 AFC)는 전해액의 낮은 부식성 및 낮은 작동온도조건하에서 운전할 수 있는 장점을 갖고 있어 비귀금속 촉매와 다양한 전지구성 재료(값싼 합성수지 등)를 사용할 수 있음으로 인해, 가장 먼저 실용화연구가 시작되었다. 일찍이 Bacon이

Ni촉매상에서 산소의 환원과 수소의 산화를 이용하여 처음으로 실용적인 AFC를 제작한 이래, AFC의 연구가 거듭되어 1960년대 Praff & Whitney Aircraft, Division of United Aircraft Corporation에 의해 우주선의 동력원으로 장착된 이후 각종 특수목적의 전원 공급원으로 이용되어 왔다[1-4]. 이러한 AFC는 전지효율면에서 인산형 연료전지보다 우수하다는 장점을 가지고 있어 수력이 풍부한 국가에서는 인산형 만큼 대중적인 전기

공급원으로서 사용될 수 있는데[5], 현재는 특히 유럽 쪽에서 잠수함의 전원용으로 사용할 목적으로 활발한 연구가 진행되고 있다[6]. 한편 우수한 AFC의 제작을 위해서 무엇보다도 전지성능을 향상시킬 수 있는 각 요소에 대한 연구가 필수적이며, 이 중 전지성능의 가장 큰 저하원인중의 하나인 산소극에 대한 연구가 중요하다고 생각되고 있다[7, 8]. 따라서 본 연구는 AFC 개발의 일환으로 우수한 산소극촉매의 제조를 목적으로, 산소의 환원 반응에 비교적 우수한 활성을 보이고 백금보다 경제성이 뛰어나다고 알려진 은촉매(순수 Ag 및 doped Ag)를 제조하여[9, 10], 각각의 촉매가 나타내는 특성 및 성능에 대하여 고찰하였는데, 먼저 전기 화학적 방법으로 촉매에 대한 안전성(부식) 및 전극성능을 측정한 후, 이를 산소의 화학흡착 실험을 통하여 비교검토하여 보았다.

2. 실험방법

2-1. 시약 및 재료

순수 Ag 및 doped Ag촉매를 제조하기 위해서 사용된 precursor는 $AgNO_3$ (Showa Chemical Co.), $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Kojima Chemical Co.), $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Aldrich Chemical Co.), $Ni(NO_3)_2$ (Junsei Chemical Co.), TiO_2 (Kokusen Chemical Works.), $Fe(NO_3)_3$ (Junsei Chemical Co.)이었다. 촉매 담체로는 Toray(일본)사의 카본종이(TGP-H-060)를 사용하였으며, 전극의 binder로서는 PTFE 현탁액(Du Pont 30-J)을 사용하였고, 그 외의 시약은 모두 특급시약을 사용하였다.

2-2. 분석방법

2-2-1. 전극 성능 측정

제작된 다공성 전극의 전기화학적 특성을 고찰하기 위하여 측정 cell을 Potentiostat/Galvanostat(EG & G Parc, Model 273A) 및 IBM computer와 연결하여 측정하였다. 전극성능측정을 위해 직접 제작한 half cell[Fig. 1의 (a), (b)]장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반쪽전지의 참조전극으로서는 백금을 도금시켜 만든 백금선(백금촉)이 AFC의 전해액인 KOH수용액(pH 12) 속에서, 수소의 가역 전위를 나타내는 전극(Pt/ H_2 in KOH sol. : $-0.8985V$ vs. SHE; 이하, Alkaline hydrogen electrode(AHE))을 직접 제작하여 사용하였고, 상대전극은 백금망전극을 사용하였다. 작업전극은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 A형 전극시편일 경우는 Fig. 1(a), B형 시편을 사용할 경우는 Fig. 1(b)와 같은 형태로 만들어 설치하였다(설명, 3-1절). B형 전극의 사용시 촉매층이 전해질과 접촉하는 면적은 1 cm^2 가 되도록 하였으며, IR강

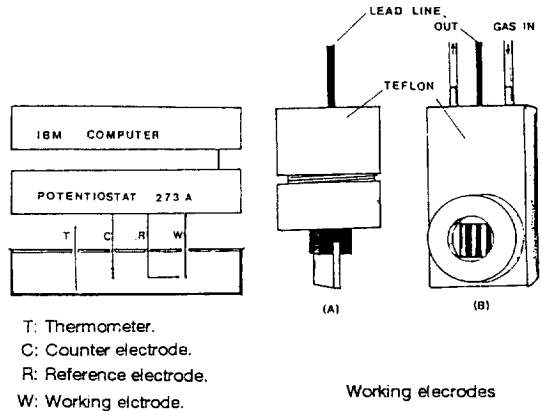


Fig. 1. Scheme of electrochemical apparatus.

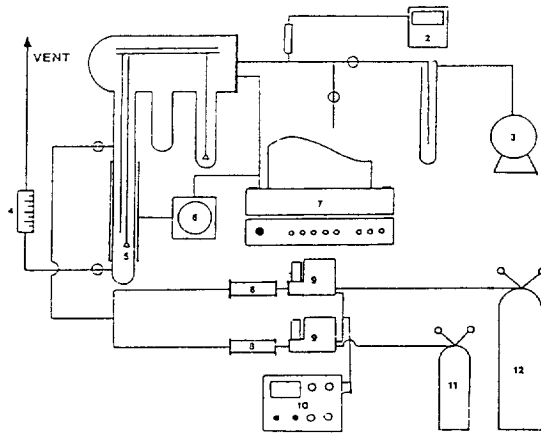


Fig. 2. Apparatus of O₂ chemisorption.

- 1. Microbalance 7. Temp. controller
- 2. Pirani gauge 8. Recorder
- 3. Vacuum pump 9. Trap
- 4. Flow meter 10. MFC
- 5. Sample 11. O₂ gas
- 6. Tare 12. H₂ gas

하의 보정은 Potentiostat/Galvanostat에서 자동보정되도록 하였다. 본 실험에서의 측정 조건은, 반응 온도는 80°C, 전해질 수용액은 6 N KOH, 반응기체는 순수 산소이었으며, 가스 유속은 약 50 cc/min이었다.

2-2-2. 산소의 화학 흡착량 측정

은염의 환원으로 제조된 은촉매를 Fig. 2에 나타낸 장치로써 산소화학흡착량을 측정하여 촉매의 활성을 비교 검토하였는데, 이것은 산소환원 반응의 속도결정단계가 산소의 화학흡착이라는 Tseung 등의 보고에 기반한 것이다[11]. 먼저 시료를 Fig. 2에 나타낸 Microbalance

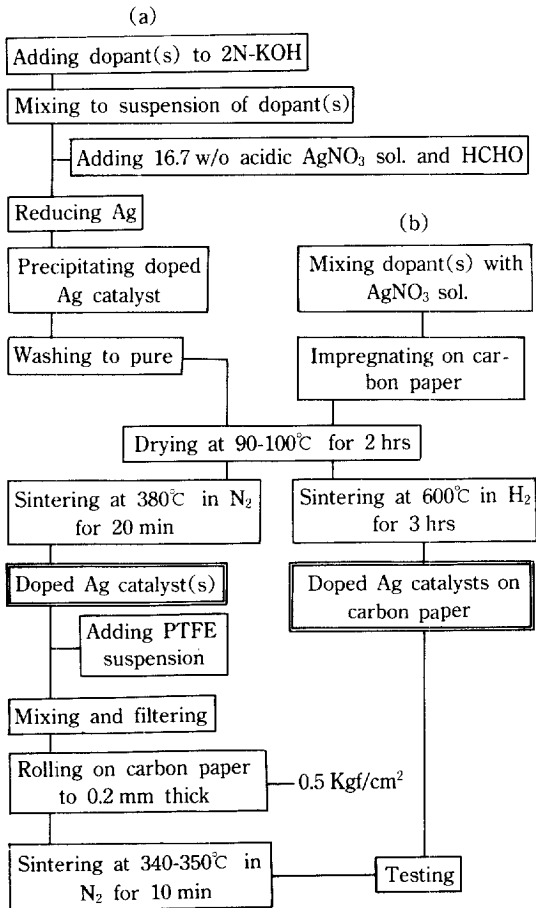


Fig. 3. Flow chart of the preparation of Ag and doped Ag catalysts.

의 sample용 접시에 걸고, 250°C 에서 2 hr 동안 H₂기류하에서 환원시킨 다음 Microbalance 내부를 1×10⁻³ Torr의 진공상태로 만들었다. 곧이어 He가스를 주입시켜 Microbalance 내부를 대기압 상태로 만든 후, 산소를 서서히 주입하였다. 승온 속도를 7°C/min으로 하여 화학흡착온도 200°C 까지 상승시키면서, 실험을 행하였는데 시료의 무게 증가가 없는 정상상태에 도달하면, 다시 진공 조작을 하여 과잉으로 흡착된 산소를 제거하여, 산소의 화학흡착량을 구하였다[12-14].

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 전극 및 촉매 제조

촉매 및 전극제작은 다음과 같은 방법으로 하였다.

3-1-1. 촉매담지형 전극(A형 전극)

촉매 분말을 직접 사용하여 전극을 제작할 경우, 제작

Table 1. Composition of Ag and doped Ag catalysts

Catalyst name	Dopants(wt%)
Ag	
Ag-Bi	2% Bi(NO ₃) ₃
Ag-Ni	2% Ni(NO ₃) ₂
Ag-Ti	2% TiO ₂
Ag-Bi-Ni-Ti	2% Bi(NO ₃) ₃ , 2% Ni(NO ₃) ₂ , 2% TiO ₂
Ag-Fe	2% Fe(NO ₃) ₃
Ag-Pt	2% H ₂ PtCl ₆

조건에 따라 촉매의 밀도(loading density : g/cm²)가 균일하지 않아, 촉매성능의 정확한 비교가 되지 않을 것임을 우려하여, 각 촉매의 성능측정시 보다 균일한 조건을 만들기 위해서 일정한 겉보기면적(2 cm²)의 카본종이위에 일정한 양의 촉매를 담지하여 제조하였다. 담지방법은 Fig. 3(b)에 나타내었다. 먼저 사용될 질산은 속의 은만의 무게에 대하여 dopant의 첨가량이 2 wt%가 되도록 혼합용액을 만든 후(Table 1), 이 혼합용액을 카본종이상에 침적시켜 일정한 양의 촉매가 담지되도록 하였다. 촉매가 담지된 카본종이를 90-100°C의 오븐에서 건조한 후, 600°C 수소분위기에서 3시간 동안 환원 소결하여 전극을 제조하였다. 이렇게 만든 전극으로, Tafel 기울기, 교환 전류밀도 그리고 개로전위(이하, OCP : open circuit potential)를 측정하여 촉매의 성능을 비교하였다.

3-1-2. 다공성 전극(B형 전극)

(A)형 전극과 같이 촉매의 특성을 고찰하고자 제작된 전극과는 달리 실제 단전지에 사용되는 전극을 제작하여 전류밀도를 측정하고자 Fig. 3(a)와 같이 다공성 전극을 제작하였다. 다공성 전극제작에 앞서 먼저 은촉매의 제조방법을 소개하면 첫째, 은염용액(silver salt solution)을 화학적으로 환원시키는 방법과, 둘째로 은염을 열분해하는 방법, 셋째, Raney method을 이용한 방법 등이 있는데, 본 실험에서는 가장 많이 쓰이고 있으며 또한 보다 넓은 표면적의 촉매를 얻을 수 있는 첫째 방법을 이용하였다. 우선 dopant를 미리 KOH용액에 넣어 충분히 교반, 고른 현탁액(suspension)이 되게 한 다음, 서서히 AgNO₃와 환원제인 HCHO를 KOH에 첨가하여 은촉매를 제조하였는데 이 때 dopant들이 Ag와 공침되었다. 이와 같은 방법으로 제조한 촉매는 Table 1에 나타낸 조성으로부터 출발한 것이다.

제조한 촉매 분말로 다공성 은전극을 제작하자, 일정한 양의 촉매를 취하여 혼합 수용액(H₂O : isopropyl alcohol = 1 : 1)에 분산시켰다. 분산된 혼합 수용액에 PTFE를 10 w/o되게 첨가하여, 다시 초음파 분산기로 30초간 분산시킨 후 촉매와 PTFE를 응집시키고자 60-80°C 은

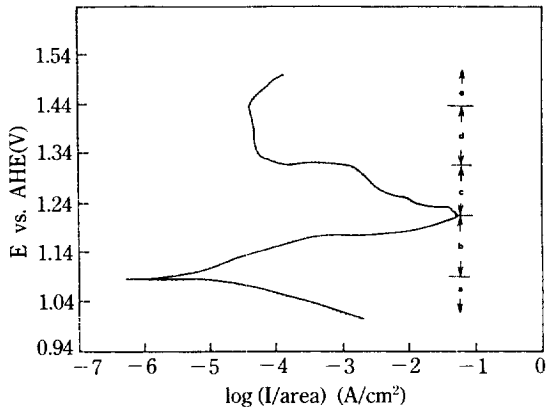


Fig. 4. Potentiodynamic polarization diagram of Ag in 6 N KOH at 90°C.

a : oxygen reduction, b : active region, c : passivation begin, d : passivation region, e : trapassivation.

도에서 충분히 교반하였다. 교반이 끝난 후 촉매와 PTFE의 응집체가 수용액과 분리가 되면 상등액을 제거하고, 이 촉매와 PTFE의 응집체를 two rolling방법으로 0.2 mm 두께의 촉매 sheet가 되도록 제작하였다. 이 때 촉매와 PTFE의 응집체가 액과의 분리가 뚜렷하지 않을 경우에는, 더 높은 온도에서 교반하거나 isopropyl alcohol을 더 첨가하였다. 제작된 촉매 sheet를 PTFE가 40 w/o 미리 첨가된 카본 종이위에 올려 놓고 0.5 kg/cm²의 압력으로 압착한 후, 340-350°C의 질소 분위기에서 30분간 소결, 다공성 전극을 제작하였다. 다공성 전극은 0.70 V/AHE에서의 전류밀도만을 측정하는데 사용하였다.

3-2. 전기화학적 촉매 성능

촉매의 전기화학적 특성을 연구할 때 고려하는 여러 인자중 산소의 환원 반응성을 비교하는데 있어서 중요한 것들로는, Tafel기울기와 OCP 그리고 OCP에서의 교환전류밀도이다[5]. 따라서 Ag전극에 대한 전기화학적 실험방법은 Fig. 4에서 나타난 바와 같이 Potentiodynamic diagram을 이용하여 분석하였다. 이러한 방법으로 산화환원전류가 같아지는 전위인, OCP를 측정하고 0.70 V/AHE에서의 산소의 환원 전류를 측정하였다. 또한 OCP-0.70 V/AHE영역에서의 직선상의 기울기, 즉 Tafel기울기(mv/logi)를 구하여 각 doped Ag촉매의 특성을 측정 비교하였다.

Fig. 4는 촉매담지형 전극(A형 전극)인 Ag전극에서 전위를 1.0-1.54 V/AHE까지 주사하였을 때 나타난 polarization diagram이다. a부분은 산소의 환원부분이며

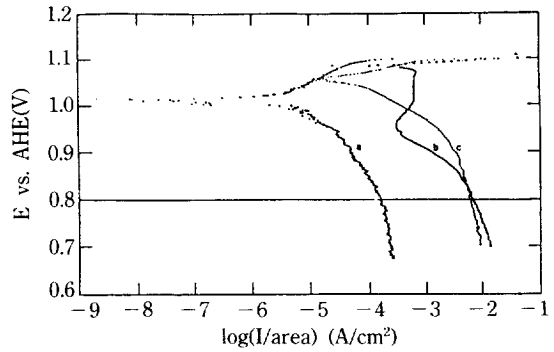


Fig. 5. Potentiodynamic polarization diagram of pure Ag, Ag-Pt and Ag-Fe.

a : pure Ag, b : Ag-Fe, c : Ag-Pt.

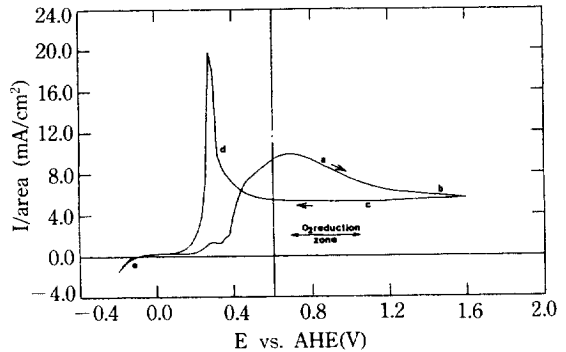


Fig. 6. Cyclic polarization of Fe in 6 N KOH at 80°C in air.

Scan rate : 5 mV/sec.

(O₂ → OH⁻), b부분은 Ag전극의 부식활성영역으로 부식이 일어나는 전위인데(Ag → Ag₂O), 여기서 산소의 산화가 일어난다(OH⁻ → O₂). b와 c사이의 peak는 부식이 가장 활발하게 일어나는 전위로서 한계 부식전위(critical corrosion potential)라고 부른다. c부분은 Ag전극이 산화층이 형성되어 부동태를 이루는 영역이며(Ag₂O → AgO), d부분은 Ag전극이 완전한 부동태 피막을 이루어 전극반응이 일어나지 않는 영역이다(AgO → Ag₂O₃). e부분은 과부동태영역에 해당한다[15]. 따라서 알칼리 용액에서 산소의 환원전위가 1.08 V/AHE 이하이므로 Ag촉매는 산소환원전위에서 부식이 일어날 염려가 없어 알칼리형 연료전지의 촉매로 사용될 수 있음을 보여주고 있다.

Fig. 5는 본 실험에서 제조한 doped Ag촉매들중 순수 Ag와 Ag-Pt, Ag-Fe전극에 대한 polarization diagram의 특성을 비교하고자 나타난 그림이다[16]. 측정 전극은 A형 전극을 사용하여 실험하였는데, 순수 Ag와 Ag-Pt 전

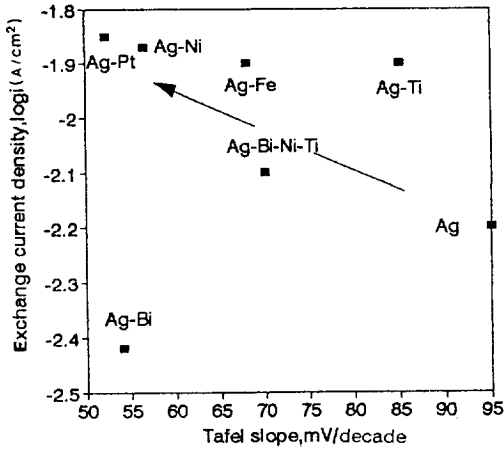


Fig. 7. Plots of exchange current density to Tafel slope.

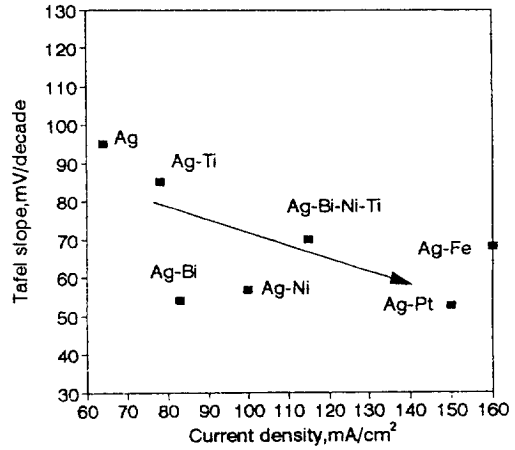


Fig. 8. Plots of Tafel slope and current density.

극의 분극현상은 비슷한 거동을 나타내었으나, Ag-Fe 전극의 경우 0.95 V-1.1 V/AHE에서 앞의 경우와 다른 형태의 분극현상을 보이고 있다. 따라서 Ag-Fe의 이러한 다른 형태의 분극현상을 고찰하고자 순수 Fe에 대한 부식거동을 우선 고찰하여 보았으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 e전위는 수소의 발생 영역이다. 약 0.2 V/AHE 이상에서 Fe의 산화가 일어나기 시작하여 0.6 V/AHE(그림상의 일점쇄선) 이상의 a영역에서는 부동태가 형성됨을 볼 수 있었으며 전위를 역방향으로 하였을 때 약 0.5 V/AHE까지(c영역) 부동태가 계속 유지되다가 0.2 V-0.4 V/AHE에서 부동태 피막이 깨지고(d영역) 부식이 일어나는 peak를 관찰할 수 있었다. 따라서 알칼리형 연료전지용 산소전극의 작동 전위조건에서 안정한 촉매로 사용될 수 있음을 알 수 있었고, Fig. 5의 0.95 V-1.1 V/AHE 사이에서 Ag-Fe전극의 특이한 분극 특성은 Fe의 부동태 형성에 의한 것이라고 생각되었다.

Fig. 7은 Fig. 5와 같은 방법으로 측정하여 각 전극에 대해 교환전류밀도와 Tafel 기울기값을 나타낸 그림이다. 대체적으로 그림에 나타난 화살표 방향 쪽의 촉매가 보다 우수한 촉매능을 갖고 있다. 그림에서 Ag-Bi 촉매를 제외한 doped Ag촉매들은 Ag촉매보다 대체적으로 교환전류밀도가 증가하였음을 보이고, Tafel기울기가 감소되었음을 나타내었다. 따라서 dopant를 첨가함으로써 Ag촉매보다 촉매의 활성이 상당히 증가되었음을 알 수 있었으며, 제조된 doped Ag촉매중 Ag-Pt, Ag-Ni, Ag-Fe촉매 순으로 우수한 촉매 활성을 나타내었다. Bi를 dopant로 첨가하였을 경우 Tafel기울기값은 순수 Ag촉매보다 상당히 감소하였지만, 교환 전류밀도값은 오히려 낮아지는 현상도 볼 수 있었다.

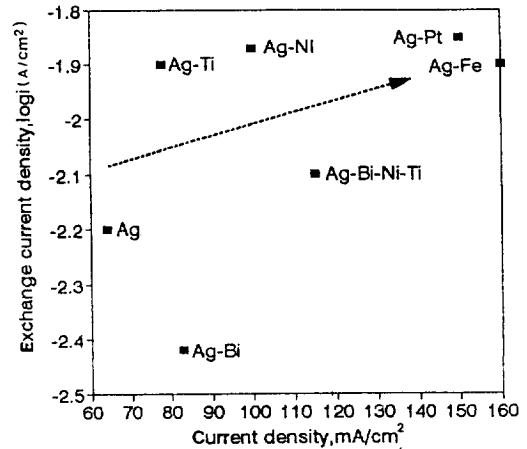


Fig. 9. Plots of exchange current densities to current density.

다음은 다공성 전극(B형 전극)에서의 전류밀도(vs. 0.70 V/AHE)를 측정하여 Tafel 기울기값, 교환전류밀도값과 비교하여 Fig. 8, 9에 각각 나타내었다. Fig. 8은 대체적으로 Tafel 기울기값 감소함에 따라 전류밀도값이 증가하는 정상적인 경향을 보여주고 있으며, Fig. 9에서는 교환전류밀도값이 큰 촉매가 전류밀도값도 큰 값을 보이거나 Ag-Bi와 Ag-Bi-Ni-Ti 경우와 같이 반드시 그렇지 않은 경우도 볼 수 있었다. Fig. 7에서 나타난 바와 같이 Tafel 기울기값과 교환전류밀도값으로 보아 Ag-Pt촉매가 가장 우수한 활성을 보여 전류밀도값도 가장 높리라 예상하였으나, Ag-Fe촉매가 160 mA/cm²으로 가장 좋은 전류밀도값을 보였으며 그 다음으로 Ag-Pt, Ag-Bi-Ni-Ti 그리고 Ag-Ni 순으로 나타났다.

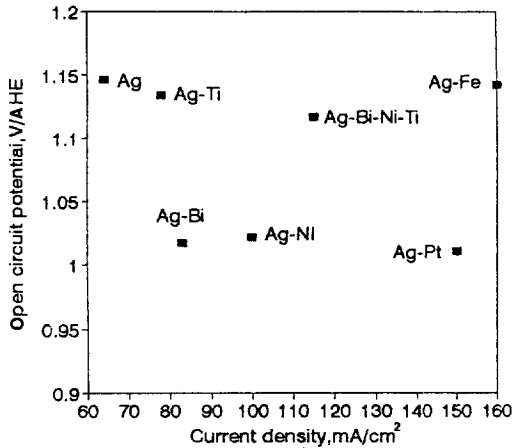


Fig. 10. Plots of OCP to current density.

일정한 전위에서 산소의 환원전류에 미치는 영향중 Tafel 기울기와 교환전류밀도에 의해 OCP가 또한 중요할 것이라고 보아, 전류밀도와 OCP를 비교하여 Fig. 10에 나타내었는데, Ag, Ag-Ti, Ag-Bi-Ni-Ti 및 Ag-Fe촉매는 1.1-1.15 V/AHE의 높은 값을 보이고, Ag-Bi, Ag-Ni 및 Ag-Pt는 1-1.05 V/AHE의 값을 나타내었다. 일반적으로 산소환원 및 산화전류의 OCP값이 이론상 1.23 V/AHE로 알려져 있고, 이 값에 가까울수록 그 전극의 활성은 우수하다고 볼 수 있다. 그러나 본 연구에서는 Fig. 10에 나타난 바와 같이 순수 Ag촉매에 대한 OCP가 약 1.15 V/AHE를 보이고 Bi, Ni, Pt를 첨가함으로써 다소 떨어짐을 볼 수 있었다. 특히 Pt와 Fe를 조촉매로 사용하였을 경우를 비교하여 보면, Pt를 첨가하였을 때 교환전류밀도 및 Tafel 기울기가 Fe의 경우보다 우수하였음에도 불구하고 전류밀도가 다소 낮아짐은 OCP값의 저하요인이 그 이유의 일부분으로 보았다. 한편 보고[9]에 의하면 Ag-Bi-Ni-Ti촉매가 Ag-Bi, Ag-Ni 그리고 Ag-Ti보다 우수한 촉매로 알려져 있는데, 이러한 이유는 Fig. 8-10에서 알 수 있는 바와 같이 Tafel 기울기값은 Bi를, 교환전류밀도값은 Ni를, OCP는 Ti를 첨가하였을 경우가 가장 우수함을 보임으로 각각의 특성을 조합하여 촉매능을 증가시키려고 Ag-Bi-Ni-Ti촉매를 제조하였으리라 생각되어진다. 또한 본 연구에서도 Ag-Bi-Ni-Ti촉매의 활성을 측정하여 본 결과 활성이 매우 증가되었음을 확인할 수 있었다. 이상과 같이 전기화학적 방법으로 촉매특성을 고찰한 결과 순수 Ag촉매보다 dopant를 첨가한 촉매의 활성이 더욱 증가됨을 볼 수 있었고, 그 중 Ag-Fe와 Ag-Pt 그리고 Ag-Bi-Ni-Ti가 전류밀도면에서 매우 우수한 값을 나타내었으므로, 이들 촉매가 우수한 산소극 촉매라 생각되었다. 한편 전기

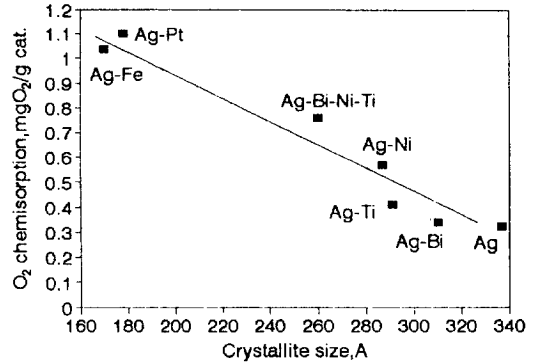


Fig. 11. Plots of O₂ chemisorption to crystallite size.

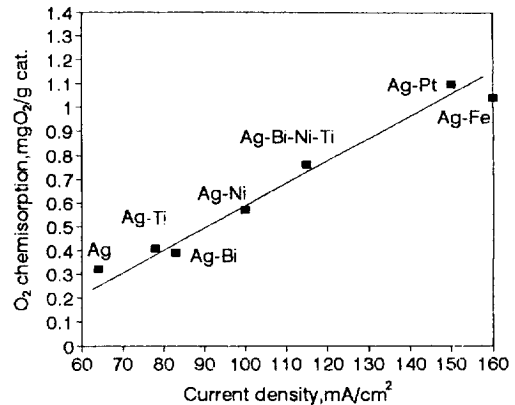


Fig. 12. Plots of O₂ chemisorption amount to current density.

화학적 측정 결과를 뒷받침하고자 촉매의 산소 화학흡착량을 측정하여 전극성능과 비교하여 보았다.

3-3. 화학흡착량에 따른 촉매성능

산소극의 Ag촉매 제조시 첨가한 dopant의 촉매능에 대한 영향을 더욱 자세히 고찰하고자 산소 화학흡착과 XRD분석을 행하였는데, 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 산소 화학흡착의 경우 Ag-Bi-Ni-Ti는 순수 Ag보다 약 2배 이상이 증가한 화학흡착량을 나타내었고, Ag-Fe 및 Ag-Pt는 이보다 훨씬 큰 값을 나타내었다. 따라서 전극 반응실험에서 doped Ag촉매가 순수 Ag촉매보다 높은 전류밀도를 나타낸 결과와 잘 일치하였으며, 높은 전류밀도를 나타낸 Ag-Pt, Ag-Fe는 역시 높은 산소 화학흡착량을 나타냄을 알 수 있었다.

XRD분석을 통하여 구한 crystallite size와 산소의 화학흡착량의 관계를 검토한 Fig. 11에서 은촉매입자의 크기가 작아짐에 따라 산소의 화학흡착량이 대략 선형

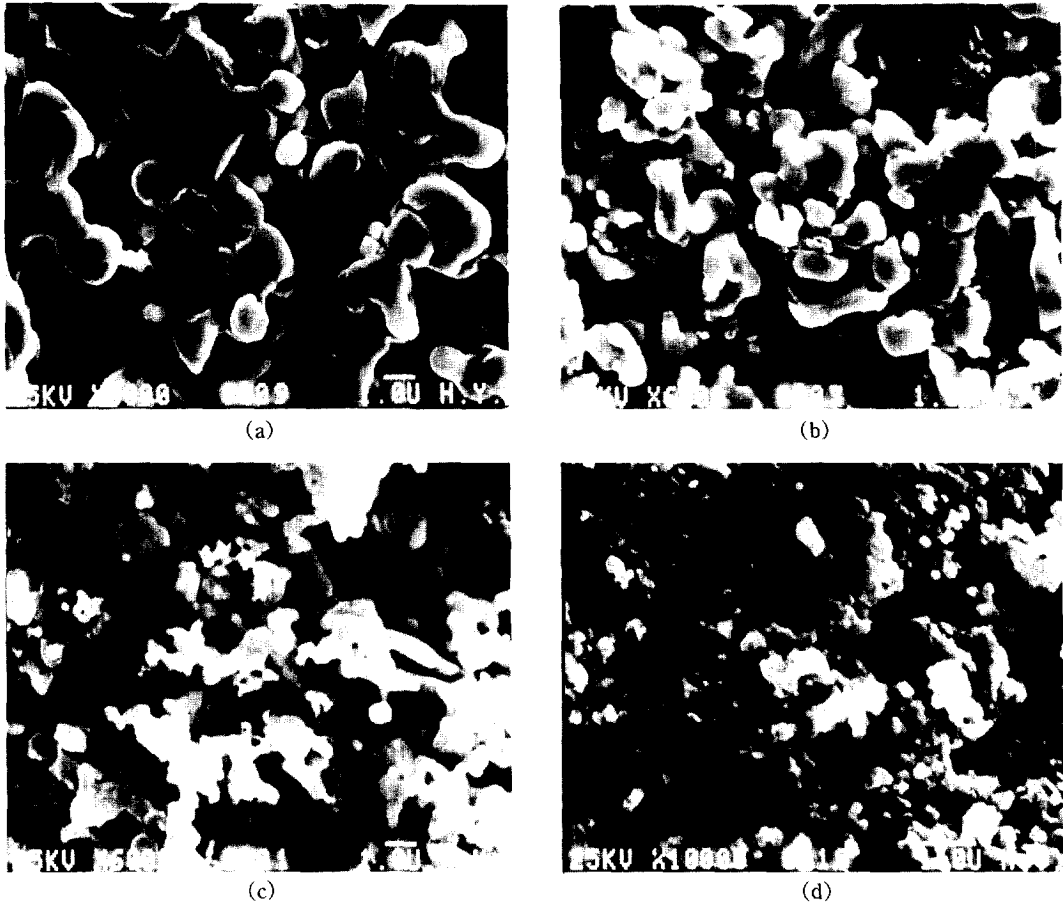


Fig. 13. SEM photographs of Ag and doped Ag catalysts.
(a) Ag, (b) Ag-Ti, (c) Ag-Ni, (d) Ag-Bi-Ni-Ti

적으로 증가함을 알 수 있었으며, Fig. 12는 산소 화학흡착량과 전극성능과의 관계를 나타낸 그림으로서, 산소 화학흡착량과 전류밀도가 거의 비례적인 경향을 보임을 잘 알 수 있었다. 따라서 이 두 그림과 앞서 서술한 전기화학적 측정 결과로부터, 순수한 은촉매에 dopant를 첨가함으로써 dopant 그 자체가 전적으로 촉매의 활성을 도와 전극성능을 증가시켰기 때문이라고만 보기 어렵고, 은촉매에 dopant를 첨가함에 따라 촉매능의 증가와 더불어 촉매의 표면적 증가가 전극성능에 보다 큰 영향을 미쳤다고 생각되었다[17]. Fig. 13은 Ag 및 doped Ag촉매를 6,000배 또는 10,000배로 찍은 SEM 사진이다. Dopant첨가에 따라 촉매입자의 크기가 감소하였는데, 이 중 Ag-Bi-Ni-Ti가 가장 작은 입자크기를 나타냄으로써, XRD분석결과와 일치하는 경향을 볼 수 있었다[18].

4. 결 론

알칼리 용액에서 우수한 산소환원촉매를 제조하고 은촉매에 여러 가지의 dopant를 첨가하여 촉매의 환원능을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 순수 Ag보다 doped Ag촉매가 보다 우수한 산소의 환원전류밀도값을 나타내었다.

(2) Ag-Bi, Ag-Ni, Ag-Ti촉매보다 Ag-Bi-Ni-Ti촉매가 우수함을 확인할 수 있었다.

(3) 산소의 환원전류밀도값 및 화학흡착량 측정결과는 서로 비례하였으며, 첨가한 dopant 중 Fe와 Pt가 가장 우수한 촉매활성을 보였다.

(4) Doped Ag촉매에서 전극성능의 주된 향상 원인은 dopant첨가에 따른 crystallite size의 감소이었다.

(5) Ag-Pt 및 Ag-Fe전극은 0.70/AHE에서 각각 150

mA/cm², 160 mA/cm²이었으며, 이 때의 산소 환류속
 착량은 각각 1.1, 1.03 mgO₂/g·cat.이었다.

감 사

본 연구는 1990년 국방과학연구소에서 시행한 장기
 기초 연구 사업의 일환으로 이루어진 바 이에 감사드
 립니다.

참고문헌

1. Bacon, F. T. : *Electrochim. Acta*, **14**, 569(1969).
2. Cameron, D. S. : *Platinum Metal Rev.*, **34**(1), 26 (1990).
3. 高村 勉, 城上 保 : *化學總說*, **12**, 103(1976).
4. Appleby, A. J. : *J. Power Source*, **29**, 3(1990).
5. Couturier, G., Kirk, D. W., Hyde, P. J. and Srinivasan, S. : *Electrochim. Acta*, **32**(7), 995(1987).
6. Strasser, K. : *J. Power Source*, **29**, 149(1990).
7. Yeager, E. : *Electrochim. Acta*, **29**(11), 1527(1984).
8. Mcdougall, A. O. : "Fuel Cell", p. 54, Macmillan Press Ltd., London(1976).
9. Höhne, K. : *Siemens Forsch. -u. Entwickl. Ber. Bd.*, **1**, 3(1974).
10. 見城忠男, 清水一志 : *日本化學會誌*, **12**, 1705(1986).
11. Tseung, A. C. C., Hobbs, B. S. and Tantram, A. D. S. : *Electrochim. Acta*, **15**, 473(1970).
12. Backx, C., Moolhuysen, J., Geenen, P. and Van santen, R. A. : *J. Catal.*, **72**, 364(1981).
13. Wu, J. C. and Harriott, P. : *J. Catal.*, **39**, 395(1975).
14. Lemaitre, J. L., Menon, P. G. and Delannay, F. : "Characterization of Heterogeneous Catalysts" (Delannay, F., Eds.), p. 314, Marcel Dekker, NY (1984).
15. Lu, P. W. T. and Srinivasan, S. : *J. Electrochem. Soc.*, **125**(2), 265(1978).
16. Dirkse, T. P. : *Electrochim. Acta*, **34**(5), 647(1989).
17. Bevan, H. L. and Tseung, A. C. C. : *Electrochim. Acta*, **9**, 201(1974).
18. Winsel, A. and Richter, G. J. : "Electrochemical Hydrogen Technologies" (Wendt, H., Eds.), p. 381-393, Elsevier, Amsterdam(1990).