

## 이중골격 촉매전극을 이용한 저온 수소-산소 연료전지에 관한 연구 (전극기공구조의 변화에 따른 전지성능의 평가)

윤정현 · 노용우 · 조영일 · 이태희

연세대학교 화학공학과  
(1989년 6월 25일 접수, 1989년 11월 6일 채택)

### Low Temperature Hydrogen-Oxygen Unit Fuel Cell with Double Porous Electrode (Unit Fuel Cell Performance of Different Electrode Structures)

Jeong-Hyun Yun, Yong-Woo Rho, Yung-il Joe and Tae-Hee Lee

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea  
(Received 25 June 1989; accepted 6 November 1989)

#### 요 약

저온 저압에서 작동되는 실험용 단위 연료전지를 제작하여 전극의 구조변화에 따른 전지의 성능을 비교 검토하였다. 전지의 연료로는 수소, 산화제로는 산소 그리고 전해액으로는 KOH 를 사용하였다. 수소전극과 산소전극은 동일한 방법으로 제조하였는 바 carbonyl nickel 과 ammonium bicarbonate 의 함량을 변화시켜서 기공구조가 달라지게 하였다. 실험결과 전기화학적 반응속도는 전기화학반응이 일어나는 비표면적 뿐만 아니라 대기공과 소기공의 적절한 조합에도 크게 의존함을 알 수 있었다.

**Abstract**—An experimental low-temperature hydrogen-oxygen fuel cell was constructed and its performance was tested for various electrode structures. Both electrodes for hydrogen and oxygen were made by the same method and various double porous structures of the electrode were obtained by changing the contents of carbonyl nickel and ammonium bicarbonate. Experimental results show that electrochemical reaction velocity depends not only on the specific surface area where electrochemical reaction occurs but also on the ratio of large pores and small pores of the electrode.

#### 1. 서 론

연료전지는 천연가스 또는 석탄가스 등의 연료가 가진 화학에너지를 전기화학 반응에 의하여 연속적으로 직접 전기에너지로 변환시키는 장치로서 그 특징을 열거하면 (1) 소용량으로도 대용량에 필적하는 높은 발전 효율, (2) 부분부하 뿐만 아니라 전부하 사용시에도 높은 발전효율, (3) 대기오염 물질이 거의 생기지 않는 깨끗한 발전시스템, (4) 전기와 열을 동시에 사용할 수

있는 열병합 발전시스템, (5) 연료로 천연가스, 알코올, 석탄가스 등을 사용함으로써 석유 대체에너지 시스템, (6) 모듈화에 의한 건설기간 단축 등을 들 수 있다.

그러나 연료전지를 통해 높은 전류밀도를 얻는데에는 다음의 몇 가지 문제점을 해결해야 된다. 즉 (1) 단순한 평판전극의 전기화학 반응으로부터 얻어지는 전류밀도가 낮다는 문제와 (2) 전극에서 물질전달이 낮아서 반응가스가 반응장소까지 충분히 도달되지 못하는 문제

그리고 (3) 전기화학 촉매로 사용되는 Pt 계의 귀금속 촉매가 고가여서 사용량을 최소화해야 된다는 것 등이다.

이러한 문제를 부분적으로 극복할 수 있는 방법으로 제안된 전극이 바로 다공성 기체확산 전극(porous gas diffusion electrode)의 사용이다. 다공성 기체확산 전극을 사용함으로써 실제 단위 면적당 전류밀도를 평판 귀금속 전극의 경우보다 1000배 또는 그 이상으로 높일 수 있으며 반응기체의 물질전달율을 높일 수 있다. 기체는 다공성 판을 통하여 전해액쪽으로 확산되며 전해액은 다공성 판 속으로 스며들어 이들이 다공성 판 안에서 만나게 된다. 이 때 전자를 주고 받는 반응은 전자도전체인 다공성 전극 구성재에 전해액 및 기체가 동시에 존재하는 삼상대(three phase zone)에서 일어나게 된다.

따라서 연료전지의 성능을 높이기 위하여는 다공성 기체확산 전극의 사용이 필수적이며 이 다공성 기체확산 전극 내에서 삼상이 가장 안정하게 형성하는 구조를 요구하게 된다. 이러한 문제를 해결하는 방법 중의 하나가 이중 다공구조를 갖는 전극을 사용하는 것으로 대기공과 소기공이 만나는 곳에서 안정한 삼상대가 형성되는 것으로 알려져 있다[1]. 이와 같이 연료전지의 성능은 전극 구조에 크게 의존하는데 특히 전극기공, 비표면적, 입자의 연소 정도 및 친수성 등의 특성에 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다[2]. 그러나 다공성 기체확산 전극에서의 거동을 정확히 묘사하는데는 실제 다공성 전극의 구조가 너무 복잡하여 어떤 간단한 모델로서 완벽하게 예측할 수는 없다[3, 4]. 이러한 이중층 전극의 작동기구를 정확히 이해하는데 필요한 것은 무엇보다 수소와 산소전극에서 일어나는 전기화학 속도론적 과정에서 이중 다공성 전극의 양 층인 기공크기가 큰 층과 작은 층의 역할에 대한 구분과 전기화학적 특성값, 즉 전극구조에 따른 관계를 규명하는 것이다.

본 연구에서는 carbonyl nickel 분말과 발포제인 ammonium bicarbonate의 함량을 변화시키면서 전극을 제작하여 연료로는 수소, 산화제로는 산소, 그리고 전해질로는 수산화칼륨(KOH) 용액을 사용하여 전극의 성능실험을 수행하고 전극의 다공도 및 표면적 등 기공구조 변화에 의한 성능의 변화를 거시적으로 규명하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 전극의 제조

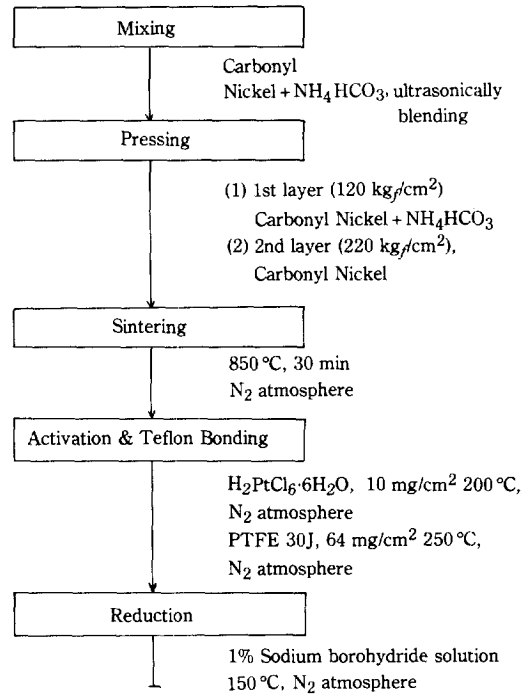


Fig. 1. Process flow chart for the preparation of electrodes.

본 실험에서는 이중 다공성 전극의 재료로 carbonyl nickel 분말(입자크기 3-7  $\mu\text{m}$ , 순도 99.9%, 일본 Rare Metallic Co.)를 사용하여 수소전극과 산소전극을 동일한 방법으로 제조하였다. 전극은 Fig.1 과 같은 공정을 통해 제조하였다.

#### 2-1-1. 혼합

기공크기가 작은 층은 carbonyl nickel 분말만을 사용하였으며 기공크기가 큰 층은 carbonyl nickel 분말에 기포제 역할을 하는 ammonium bicarbonate(일본 Junsei Chemical Co.)를 중량비로 각각 5 wt%, 10 wt%, 20 wt%, 40 wt%씩 혼합하였다. 먼저 carbonyl nickel 분말은 200 mesh 체를, ammonium bicarbonate는 50 mesh 체를 사용하여 거르고 난 후 이를 기계적으로 혼합시켰으며 이 때 균일한 혼합을 위해 초음파를 이용하였다[5].

#### 2-1-2. 가압

원형 몰드에 먼저 ammonium bicarbonate와 carbonyl nickel 분말의 혼합분말을 3.5g 넣고 편편하게 만든 후, 가압기를 이용하여 약 120  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 5분간 가압하고 그 위에 다시 carbonyl nickel 분말의 혼합분말을 3.5g 넣고 220  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 5

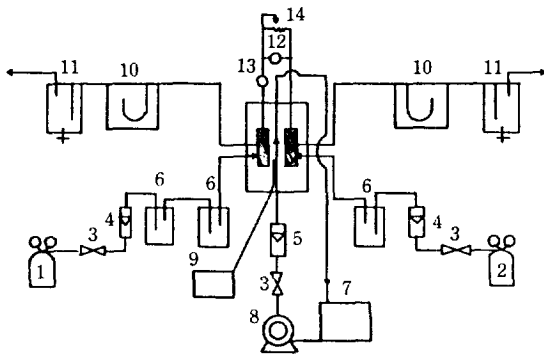


Fig. 2. Schematic flow diagram of hydrogen-oxygen unit fuel cell experimental apparatus.

- |                          |                       |
|--------------------------|-----------------------|
| 1. Hydrogen              | 2. Oxygen             |
| 3. Valve                 | 4. Gas flowmeter      |
| 5. Liquid flowmeter      | 6. Trap               |
| 7. Electrolyte(KOH)      | 8. Microtubing pump   |
| 9. Temperature indicator |                       |
| 10. Manometer            | 11. Backpressure trap |
| 12. Voltmeter            | 13. Amperemeter       |
| 14. Variable resistance  |                       |

분간 가압하였다. 이 때 결합제 역할을 하는 4% polyvinyl alcohol 수용액을 증량비로 2-3% 첨가하였다.

#### 2-1-3. 소결

성형된 원형 전극판을 전기로 속에서 소결시켰다. 승온속도 300°C/h로 하여 850°C까지 승온시키고 이 온도에서 약 30분간 유지시킨 후 서서히 냉각시켰으며, 전극판의 산화를 방지하기 위하여 질소 분위기 하에서 진행시켰다. 소결과정에서 기공변화를 무시하기 위해 모든 전극을 같은 조건에서 제작하였다.

#### 2-1-4. Activation 과 발수처리

소결된 전극을 활성화시키기 위하여 염화 백금산을 사용하여 백금을 진공 함침법에 의해 담지시켰다. 이 때 백금함량에 의한 영향을 무시하기 위해 모든 전극에 균일한 백금함량(10 mg/cm<sup>2</sup>)을 담지시켰다. 여기에 발수제 역할을 하는 PTFE 에멀존(Dupont, Teflon 30 J)을 전극의 기공크기가 큰 층에 붓으로 균일하게 칠한 다음 250°C로 30분간 질소분위기하에서 소결시켜서 PTFE 양이 64 mg/cm<sup>2</sup>이 되게 하였다.

#### 2-1-5. 환원

전극재료인 carbonyl nickel 분말과 함침된 Pt를 환원시키기 위해 sodium borohydride의 1% 수용액에 전극을 담근 다음 질소분위기하 150°C에서 전극을 건조시켰다.

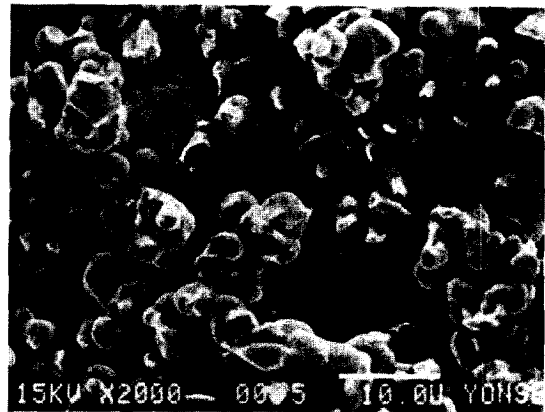


Fig. 3. SEM photomicrograph of micropore layer of carbonyl nickel electrode.

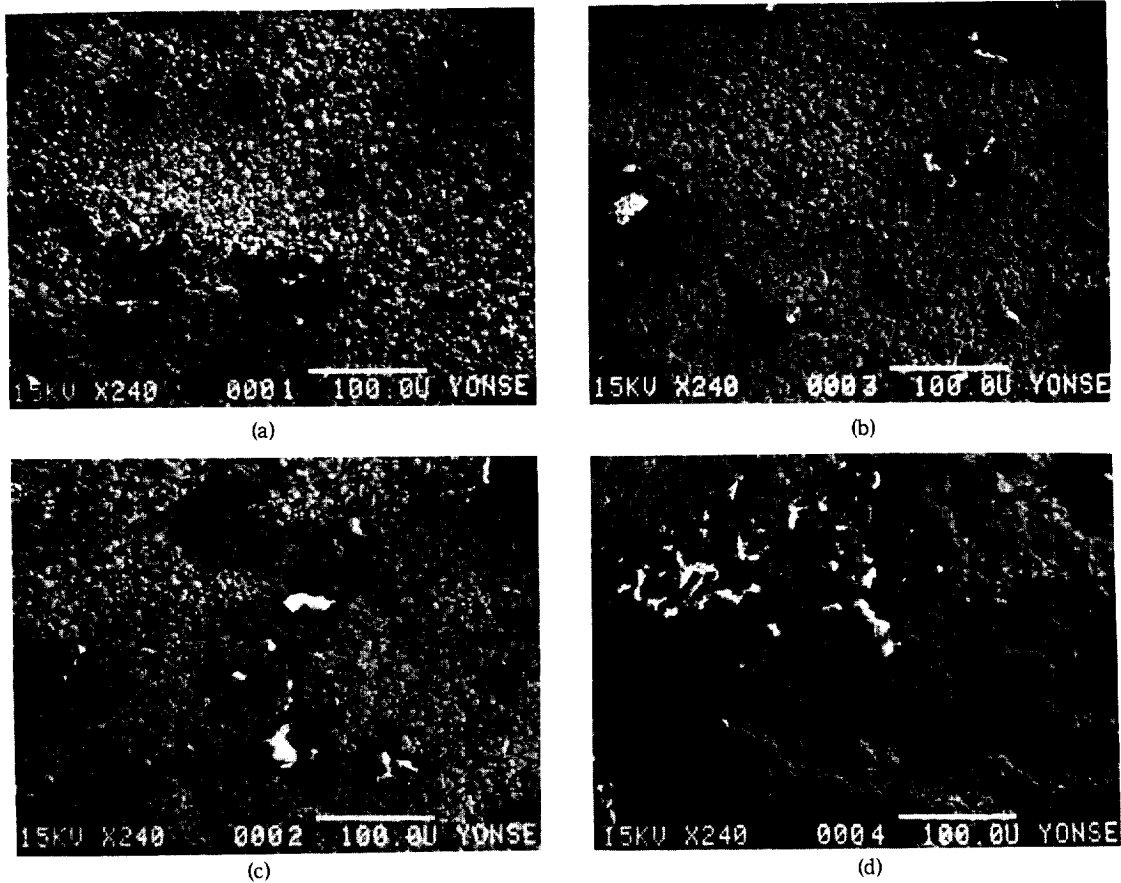
상기의 절차를 거쳐 발포제 함량이 5 wt%, 10 wt%, 20 wt%, 40 wt%로 기공구조가 각각 다른 전극을 완성하였다. 이들 전극의 두께는 1.5 mm-1.8 mm 이고 지름은 3.2 cm 이었다.

#### 2-2. 단위 연료전지의 성능실험

본 연구에 사용된 KOH를 전해질로 한 수소-산소 단위 연료전지 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다. 수소의 전처리에는 실리카겔 담체에 manganese acetate를 함유시킨 탈산소 촉매층과 제올라이트 5A와 실리카겔이 충전된 트랩을 통과시켜 수분을 제거하였으며 산소의 전처리에도 수소와 같은 방법으로 수분을 제거하였다. 전해액인 KOH 용액은 미량 펌프를 이용하여 순환시켰으며 반응가스 압력은 수두를 이용하여 조절하였으며 유량계를 설치하여 가스의 유량을 조절하였다. 전류와 전압은 전류 집진망에 300 ohm의 가변저항기, 전압계와 전류계를 설치하여 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

발포제 함량변화에 따른 전극구조를 전자현미경(SEM)을 통하여 살펴 보았는 바 전해질층 즉 nickel 입자만으로 된 전극의 전자현미경 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 이 경우 기공은 nickel 입자간의 사이에 생기는 것을 볼 수 있다. 발포제 함량을 5 wt%, 10 wt%, 20 wt%, 40 wt%로 하여 제작된 기체층 전극의 전자현미경 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 사진을 통해 보면 기공은 크게 두 영역으로 대별되는데 그 하나는 nickel 입자간 사이의 작은 기공이며 기공크기는 대략 3 μm

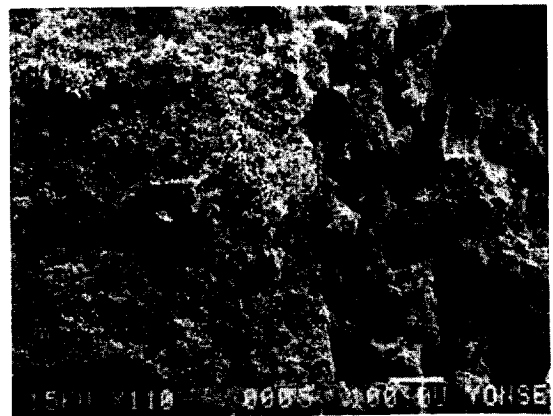


**Fig. 4. SEM photomicrograph of electrodes with ammonium bicarbonate content.**

(a) 5 wt% ammonium bicarbonate    (b) 10 wt% ammonium bicarbonate  
(c) 20 wt% ammonium bicarbonate    (d) 40 wt% ammonium bicarbonate

이하가 되는 것으로 나타난다. 다른 하나는 발포제가 제거된 부분 때문에 생긴 기공으로 발포제 함량이 증가할수록 큰 기공이 많이 생기는 것을 볼 수 있으며 그 크기는 대략  $30\mu\text{m}$  정도가 되는 것으로 나타나는 것을 볼 수 있다. 기체층 전극과 전해질층 전극이 맞닿는 부분, 즉 안정된 삼상대가 형성되는 부분의 전자현미경 사진을 Fig. 5에 나타내었다.

이중구조를 갖는 전극의 내부 기공크기를 좀 더 정확하게 측정하기 위해 기공이 parallel bundle 형태로 가정된 Washburn 식에 근거를 둔 수은 침투법에 의한 기공분석기(Micromeritics Pore Sizer 9305)를 이용하여 측정한 결과를 Fig. 6과 Table 1에 나타내었다. 기공분포 곡선을 보면 전자현미경 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 두 개의 기공분포를 갖는데, 작은 쪽 기공이



**Fig. 5. SEM photomicrograph of double porous electrode cross section.**

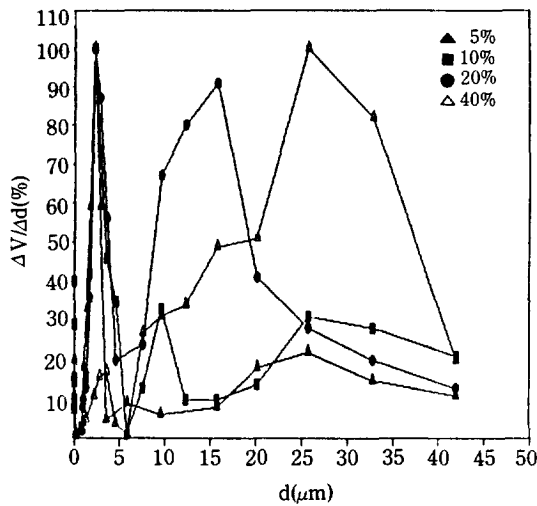


Fig. 6. Pore size distribution of electrodes with ammonium bicarbonate content.

Table 1. Mercury porosimeter data of electrodes with ammonium bicarbonate content

	Ammonium bicarbonate (wt%)			
	5	10	20	40
Total porosity ( $v_0$ )	0.534	0.608	0.625	0.764
Porosity of wide pores ( $v_1$ )	0.096	0.146	0.45	0.649
Porosity of narrow pores ( $v_2$ )	0.438	0.462	0.175	0.115
Specific surface area ( $m^2/g$ )	4.549	6.125	9.767	10.05
Average pore diameter ( $\mu m$ )	2.39	2.87	10.33	25.21

위치한 첫번째 기공분포는 니켈입자간 거리에 따른 것이고 큰 쪽 기공이 위치한 두번째 기공분포는 발포제가 제거될 때 형성된 대기공에 해당하는 것임을 알 수 있다. 발포제 양이 5wt%로 적은 전극의 경우 대기공이 적게 생김에 따라 두번째 피크는 거의 알아 볼 수 없고 발포제 양이 40wt%인 경우에는 이와 반대로 첫번째 피크가 완만함을 볼 수 있다. Fig. 8에서 보면 소기공의 크기는 약  $7\mu m$  이하이고 대기공의 크기는 약  $10\mu m$ 에서  $50\mu m$  사이가 됨을 알 수 있다. 또한 Table 1에서 볼 수 있듯이 발포제 양이 증가함에 따라 기공반경이 증가하지만 그에 따른 대기공의 표면적은 줄어 들지 않고 총 다공성( $v_0$ )의 증가 때문에 오히려 늘어난 것을 알 수 있다.

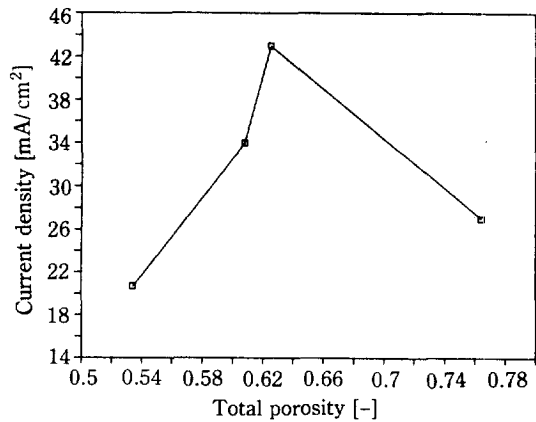


Fig. 7. Plot of total porosity vs. current density at 0.1 V cell voltage. Experimental conditions are 90°C temperature and 1 atm pressure and 40 wt% KOH electrolyte.

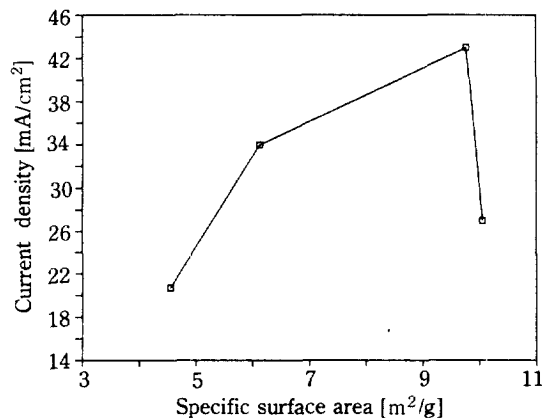


Fig. 8. Plot of specific surface vs. current density at 0.1 V cell voltage. Experimental conditions are 90°C temperature and 1 atm pressure and 40 wt% KOH electrolyte.

이들 전극제조 변수들에 대한 연료전지의 성능을 알아보기 위해 Fig. 2의 실험장치를 통해 90°C, 상압에서 수행한 성능실험 결과를 Fig. 7-10에 나타내었다.

Fig. 7은 총 다공도에 대한 전지 성능값을 나타낸 것이고 Fig. 8은 표면적에 대한 성능값을 나타낸 것인데 여기서 보면 발포제 함량이 20wt%인 전극까지는 표면적과 다공도의 증가에 따라 전류밀도도 증가하였으나 40wt%의 전극에 대해서는 표면적의 증가에도 불구하고 전류밀도가 감소함을 보였다. 그 원인은 침투 전해액 양을 침투 전 전극 무게와 침투 후 전극 무게의 차이로부터 구하여 발포제 함량변화에 대한 전극의 단위 무게당 침투 전해액 부피를 보인 Fig. 9와 소기공의 다

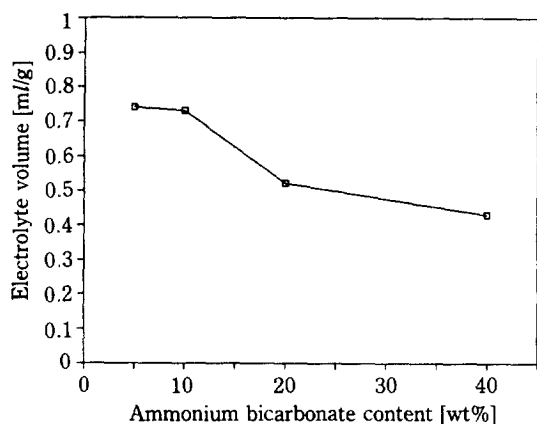


Fig. 9. Effect of ammonium bicarbonate content on the electrolyte volume of the electrodes.

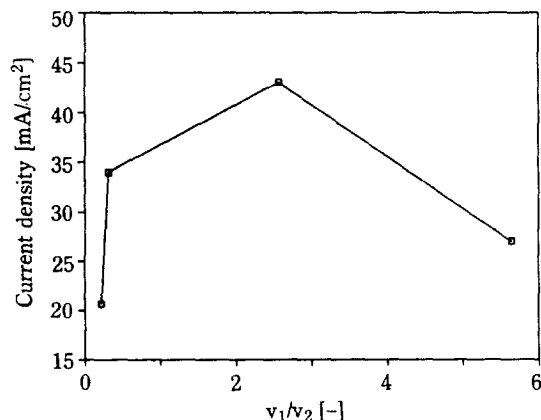


Fig. 10. Ratio of wide pore porosity and narrow pore porosity vs. current density at 0.1 V cell voltage. Experimental conditions are 90°C temperature and 1 atm pressure and 40 wt% KOH electrolyte.

공도에 대한 대기공의 다공도의 분율과 성능값과의 관계를 나타낸 Fig.10에서 찾을 수 있다.

즉 기공크기가 작으면 모세관 압이 커져서 전해질이 많이 침투하게 되므로 기공이 작을수록 젖기 쉽게 된다. 발포제 함량이 적어서 소기공의 다공도인  $v_2$ 가 큰 경우에는 침투 전해액 양이 많아져서 전극의 많은 부분이 전해질로 젖게 되어 반응기체가 반응장소까지 도달하는 확산이 큰 저항으로 작용하여 전류밀도가 적으나 소기공의 다공도가 점점 줄어들수록 즉 발포제 함량이 늘어날수록 Fig.9에서 볼 수 있듯이 침투 전해액이 감소하고 그로 인해 안정된 삼상대가 유지되어 반응기체의 물질전달이 쉽게 되어 전류밀도가 늘어나는 것으로

생각된다. 그러나 발포제 함량이 약 30 wt% 이상이 되면 심한 소기공의 감소로 인해 침투 전해액이 감소하고 그로 인해 기체, 액체, 고체의 접촉부분인 삼상대가 현저히 줄어든다고 볼 수 있다. 따라서 Fig.10에서 볼 수 있듯이 소기공의 다공도인  $v_2$ 가 많이 줄어 들게 되어 증가된 표면적에도 불구하고 전류밀도가 다시 크게 떨어지게 된다. 이 결과로부터 전기화학적 반응속도는 전기화학 반응이 일어나는 표면적 뿐만 아니라  $v_1/v_2$ , 즉 대기공과 소기공의 적절한 분율에도 크게 의존한다고 생각되는데 이는 가장 안정된 삼상대의 형성은 기공 구조에 의존하며 이 중 하나로 소기공과 대기공의 최적의 분율이 존재함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

전극재료로 carbonyl nickel 과 발포제로 ammonium bicarbonate 를 사용하여 구조가 서로 다른 이중 다공성 전극을 제조하여 KOH 를 전해질로 사용한 단위 연료전지에서 성능실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 발포제 함량을 각각 5 wt%, 10 wt%, 20 wt%, 40 wt%로 변화시켜 기공구조가 다른 전극을 만든 후 성능실험을 한 결과 발포제 함량이 20 wt%일 때에 가장 좋은 성능을 나타내었다.

2. 전기화학적 활동도는 전기화학 반응이 일어나는 표면적 뿐만 아니라 대기공의 다공도와 소기공의 다공도간의 적절한 분율에도 크게 의존한다.

#### 감 사

본 연구의 수행을 위하여 학술연구 조성비를 지원하여 주신 한국학술진흥재단에 감사드립니다.

#### NOMENCLATURE

- d : average pore diameter [ $\mu\text{m}$ ]
- I : current density [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]
- V : voltage [mV]
- $v_o$  : total porosity
- $v_1$  : porosity of wide pore
- $v_2$  : porosity of narrow pore

#### REFERENCES

1. Justi, E.W. and Winsel, A.W.: *J. of Electrochem. Soc.*, **108**(11), 1073 (1961).

2. Burshtein, R.C., Markin, V.S., Pshenichnikov, A.G., Chismadjev, V.A. and Chirkov, Y.G.: *J. Electrochim. Acta*, **9**, 773 (1964).
3. Will, F.G.: *J. Electrochem. Soc.*, **110**(2), 145 (1963).
4. Giner, J. and Hunter, C.: *J. Electrochem. Soc.*, **116**(8), 1124 (1969).
5. Watanabe, M., Makita, K., Usami, H. and Motoo, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **197**, 195 (1986).
6. Matsuda Yoshiharu, Nukuda Toshiyuki and Morita Masayuki: *Denki Kagaku*, **51**(12), 921 (1983).
7. Yasuda, H., Fujita, Y. and Hori, M.: *일본 화학회지*, **8**, 1489 (1988).