

인산형 연료전지에 있어서 전극 성능에 미치는 인자의 영향

현정혁·오기한·노용우·설용건·이태희

연세대학교 공과대학 화학공학과
(1989년 9월 7일 접수, 1990년 1월 14일 채택)

Effects of Influencing Parameters on the Electrode Performance in Phosphoric Acid Fuel Cell

Jung-Hyug Hyun, Ki-Han Augh, Yong-Woo Rho, Yong-Gun Shul and Tae-Hee Lee

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received 7 September 1989; accepted 14 January 1990)

요 약

전극의 백금함량과 PTFE 함량 및 조작온도가 인산형 연료전지의 다공성 탄소전극 성능에 미치는 영향을 85 wt% 인산전해질 중에서 반쪽전지 실험을 통하여 연구하였다. 전극의 백금 담지량이 5, 10, 15, 20 wt%로 변함에 따라 Tafel 기울기는 221, 176, 170, 145 mV/decade로, 교환전류밀도는 1.866×10^{-7} , 1.307×10^{-7} , 9.206×10^{-8} , 4.874×10^{-8} A/cm²로 변하였다. 최적 PTFE 함량은 20-30 wt% 이었으며 전극반응의 겉보기 활성화에너지는 탄소전극 재료에 관계없이 평형전위에서 약 110 kJ/mol로 나타났다.

Abstract—Effects of loading density of Pt and PTFE and operation temperature on the performance of carbon electrode were studied by a half cell in 85 wt% phosphoric acid. As the Pt loading was varied to 5, 10, 15, and 20 wt%, the Tafel slope was changed to 221, 176, 170, and 148 mV/decade, respectively, and the exchange current density was changed to 1.866×10^{-7} , 1.307×10^{-7} , 9.206×10^{-8} , and 4.874×10^{-8} A/cm², respectively. The optimum content of PTFE was found to be 20-30 wt%, and the apparent activation energy of the cathode reaction was found to be approximately 110 kJ/mol at the equilibrium potential, regardless of the electrode carbon materials.

1. 서 론

연료전지는 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환하는 무공해 고효율 발전장치로서 현재까지 저온형(< 200°C), 중온형(-650°C) 및 고온형(-1000°C)의 각종 연료전지가 연구되고 있다. 이들 중 저온형에 속하는 인산전해질형 연료전지는 거의 실용화 단계에 있다. 그러나 이 인산형 연료전지가 널리 실용화 되기 위하여는 전극특성의 향상과 장수명화가 필수적으로 따라야

하며, 이를 위하여는 고효성 촉매전극 특히 산소전극의 개발과 전극구조의 개선이 필요하다.

이상적인 전극구조를 실현하기 위하여는 (1) 촉매층 중의 촉매점이 전부 반응에 관여하도록 하는 것과 (2) 촉매점 상의 전극반응이 활성화 지배하에 진행되도록 하는 것 등의 조건을 충족시켜야 한다. 다공성 기체 확산 전극은 반응이 일어나는 촉매층과 그곳에 반응기체를 공급 또는 여기서 생긴 생성기체를 배출하는 기체 공급층까지를 말하며 지금까지 주로 백금 담지 전극이

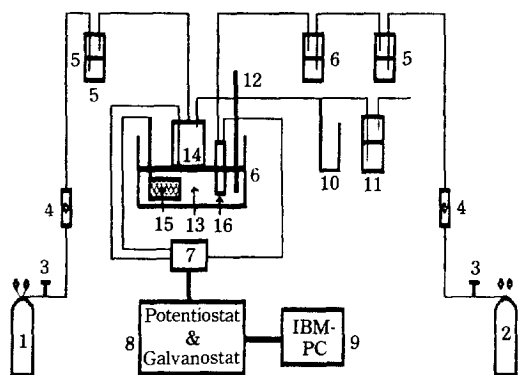


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- | | |
|-----------------------|-------------------------|
| 1. Oxygen | 9. Personal computer |
| 2. Hydrogen | 10. Manometer |
| 3. Valve | 11. Back pressure trap |
| 4. Flow meter | 12. Thermometer |
| 5. Water removal trap | 13. Electrolyte |
| 6. De-oxygen trap | 14. Working electrode |
| 7. Electrometer | 15. Counter electrode |
| 8. Measuring device | 16. Reference electrode |

많이 연구되었다. 백금 담지 탄소전극에 관하여 Appleby[1] 및 Vogel과 Lundquist[2]는 실험적으로 Tafel 기울기값의 정량적 검토를 하였고 Bregoli[3]는 백금촉매의 활성과 백금의 표면적에 관한 연구를 행하였다. Kunz와 Gruver[4, 5]는 Tafel 기울기, 백금의 활성, 백금 담지량 및 전해질농도가 촉매의 활성에 미치는 영향 등을 연구하였다. Giner와 Hunter[6]는 테프론 결합 탄소전극에 관한 충만응집체(flooded agglomerate) 모델을 개발하였으며 Watanabe 등[7-10]은 고성능 전극을 개발하였다.

본 논문에서는 인산형 연료전지의 전극 제조에 관한 기초연구로서 백금 담지량 및 테프론양을 변수로 하여 제작한 전극의 조작온도에 따른 분극곡선을 측정하여 효율적인 전극설계의 조건을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치

전극성능 측정을 위한 실험장치는 Fig. 1과 같으며 반쪽전지의 상세도는 Fig. 2에 나타내었다. 산소는 유량계를 거쳐 제올라이트 5A와 실리카 겔이 충전된 탈수트랩을 통과하여 작동전극(working electrode)에 주입되도록 하였다. 기준전극용 수소는 미량 밸브로 유

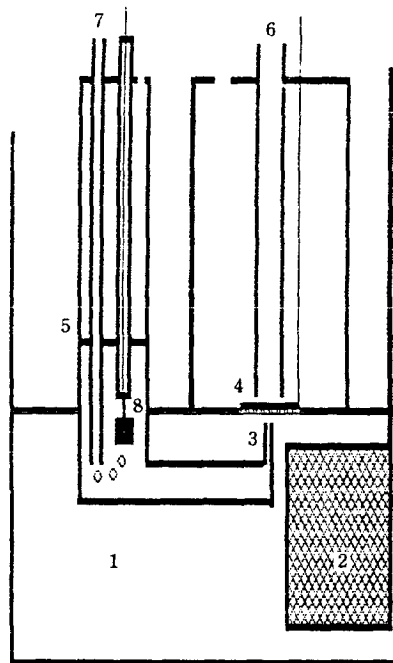


Fig. 2. Detailed diagram of the half cell.

- | | |
|----------------------|------------------------|
| 1. Electrolyte | 5. Reference electrode |
| 2. Counter electrode | 6. Oxygen inlet |
| 3. Luggin capillary | 7. Hydrogen inlet |
| 4. Working electrode | 8. Platinized platinum |

량이 조절되어 실리카 겔을 담체로 하고 manganese acetate를 담지시킨 탈산소 트랩을 거쳐 산소의 경우와 마찬가지로 탈수트랩을 연속적으로 통과하여 기준전극에 주입되도록 하였다. 기준전극은 산세한 백금촉(Platinized platinum)판 1cm²를 사용하였으며 기준전극의 점검을 위하여 상용 포화카로멜전극(SCE)과 상온에서 비교한 바 약 0.01 V 정도의 오차가 나타났으며 상대전극(counter electrode)은 백금망으로 구성하였다. 이들 전극들로 구성된 반쪽전지에서 전극반응에 의한 전류-전압 변화관계는 electrometer를 통하여 potentiostat(EG & G Model 273)로 측정되고 이 값들은 IBM-PC로 출력되도록 하였다.

2-2. 전극제조

전반적 전극 제조공정을 Fig. 3에 나타내었다. 전극 재료로는 Vulcan XC-72R, Denka Black(Acetylene Black) 그리고 전처리 및 백금 담지 공정이 필요 없는 Vulcan XC-72(Engelhard)를 사용하였다. 즉 500°C 질소분위기 하에서 카본블랙을 열처리한 후 3시

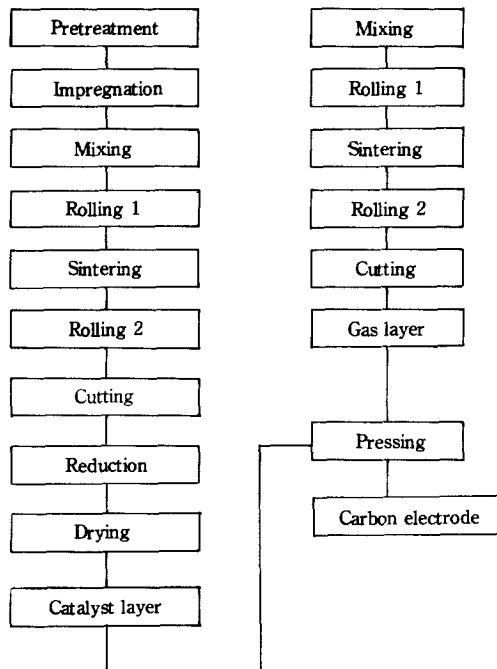


Fig. 3. Preparation procedure of Teflon-bonded carbon electrode.

간 동안 교반하면서 platinum acid 용액에 함침시킨다. 백금을 함침시킨 카본블랙과 발수제 겸 결합제 역할을 하는 PTFE 30J 에멀전 그리고 전극 보강재인 카본섬유(카본블랙의 1%)를 isopropyl alcohol 과 증류수를 1:1로 섞은 용액에 혼합하여 저어준다. 위의 과정에서 만든 카본블랙을 약 0.3-0.4 mm 정도의 두께로 조절하여 rolling 한 다음 110°C에서 2시간 정도 건조시킨 후 290°C, 질소분위기 하에서 2시간 동안 소결시켜 준다. 소결시킨 전극의 두께를 조절하고 강도를 부여하기 위하여 다시 한번 rolling 한다. 위의 과정에 의해 만들어진 전극을 1% sodium borohydride 용액 중에서 1시간 동안 환원시킨 후 건조시킴으로서 촉매층을 완성하고 촉매층과 기체층 전극을 약 20 kg/cm²의 압력으로 가압하여 줌으로써 탄소전극을 완성하였으며 실험에 사용한 전극의 크기는 1 cm²로 하였다.

2-3. 실험방법

다음의 절차에 의하여 산소전극의 반쪽전지 실험을 행하였다.

(1) 수소와 산소를 각각 1 kg/cm²의 압력으로 공급한다.

(2) 전지내의 전해질은 전처리한 85% 인산을 사용

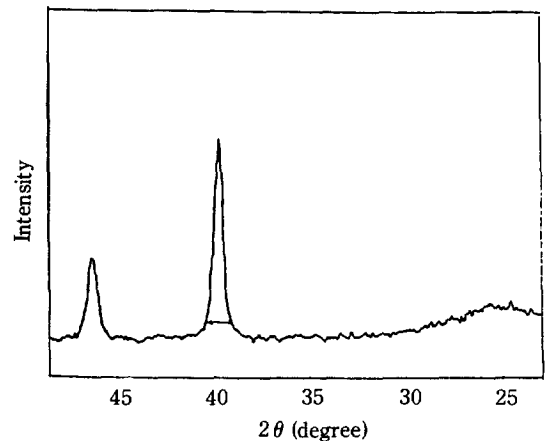


Fig. 4. XRD profile for 15 wt% Pt supported on Vulcan XC-72R with 30 wt% PTFE.

Table 1. Particle size of Pt with loading

Pt loading wt%	Pt particle size Å
5	180
10	210
15	170
20	190

하며 기준전극은 platinization 시킨 1 cm²의 백금전극을 전해질 속에 담그어 1초에 3방울 정도의 수소를 백금표면에 bubbling 하여 준다.

(3) 기준전극은 작동전극(working electrode)과 Luggin 모세관을 통하여 접근시키며 IR 강하는 전류단절법(current interrupt method)으로 보정한다.

(4) 반응기체를 전극내에 공급함에 따라 전기화학반응이 시작되면 개회로에서 시간변화에 따른 전압변화를 측정하여 정상상태에 도달한 상태를 확인한다.

(5) 정상상태에 도달하면 potentiodynamic 기법을 사용하여 개회로 전압까지 전압을 변화시키면서 전류값을 측정한다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 백금 담지량 변화

백금 담지량에 따른 백금입자의 크기를 Fig. 4와 같은 XRD 자료로부터 Scherrer 법에 의하여 산출하였으며 그 값은 Table 1과 같다. Table 1에서 보면 제조된 카본전극의 백금입자 크기는 백금 담지량에 관계없이 180-210 Å의 크기를 갖는다고 할 수 있다. 따라

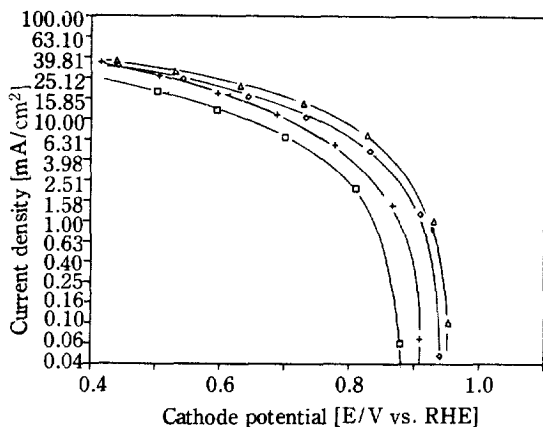


Fig. 5. Performance of cathode electrodes which supported on Vulcan XC-72R containing 39 wt% PTFE in 85 wt% H_3PO_4 at 413 K.
 \square 5 wt% Pt, \circ 10 wt% Pt, \diamond 15 wt% Pt, \triangle 20 wt% Pt

Table 2. Effect of Pt loading on the Tafel slope and exchange current density

Pt loading (wt%)	Tafel slope (mV/decade)	Exchange current density (A/cm^2)
20	145	1.866×10^{-7}
15	170	1.367×10^{-7}
10	176	9.206×10^{-8}
5	221	4.847×10^{-8}

서 백금 담지량의 증가에 따라 백금의 표면적은 비례하여 증가된다고 볼 수 있다.

Fig. 5는 백금 담지량에 따른 분극곡선으로써 이로부터 백금 담지량에 따른 Tafel 기울기와 교환전류밀도를 산출할 수 있다. 백금 담지량이 5, 10, 15, 20 wt% 인 경우의 Tafel 기울기와 교환전류밀도를 Table 2에 나타내었다. Vogel과 Lundquist[2]는 120°C, 85% 인산에서 백금촉의 Tafel 기울기가 60 mV/decade, Appleby[1]는 116°C 85% 인산에서 백금망의 Tafel 기울기가 80 mV/decade 그리고 Kunz와 Gruver[4]는 160°C 96 wt% 인산에서 Tafel 기울기가 90 mV/decade로 보고하고 있다. 이와 같이 인산전해질에서 산소의 전기화학적 환원반응의 Tafel 기울기에 대한 상당한 양의 실험이 행하여졌으나 탄소 담체에 담지된 백금의 상태에 대한 불확실성 때문에 일치된 값을 보이지 못하고 있다. 불확실성에 대한 이유로, 첫째 Tafel 기울기에 대한 실험 측정조건이 일치하지 않으며, 둘째로 Tafel 기울기에 대한 온도효과가 서로 일치하지 않

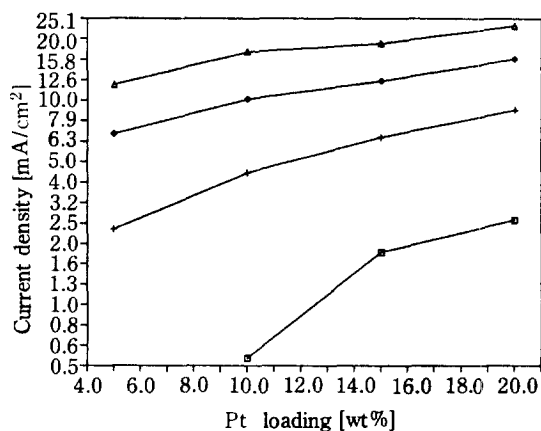


Fig. 6. The relation between oxygen reduction current at constant potential and Pt loading variation for 30 wt% PTFE at 413 K in 85 wt% H_3PO_4 with Vulcan XC-72R.
 \square $E = 0.9V$, \circ $E = 0.8V$, \diamond $E = 0.7V$, \triangle $E = 0.6V$

으며, 셋째로 기울기를 정한 전위가 서로 약간씩 다르다는 점 즉 0.9 V 이상에서는 좀 더 작은 Tafel 기울기값을 보이는 반면 0.9 V 이하에서는 좀더 큰 Tafel 기울기값을 보일 수 있기 때문이다. 그리고 0.9 V 이상에서 Tafel 기울기의 측정은 매우 어려운데 이는 전위가 0.9 V 이상에서는 백금과 탄소의 산화로 혼합전위 (mixed potential)가 생기기 때문이다[4].

Fig. 6은 백금 담지량에 따른 전류밀도의 그림으로서 과전압이 적은 부분에서는 백금 담지량에 따라 대체로 큰 전류의 증가를 보이나 과전압이 증가할수록 완만한 증가를 보인다. 이는 과전압이 적은 부분에서 백금 담지량의 영향이 더 큼을 알 수 있다.

3-2. PTFE 함량변화

PTFE 함량변화에 따른 전류의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 이 그림으로부터 PTFE 함량이 20-30 wt% 인 경우에 전극은 가장 좋은 성능을 나타내는 것을 알 수 있다. Fig. 8은 전극의 젖음도(wettability)를 측정하여 상대흡수도[전해질의 무게(g)/전극무게(g)]로 나타낸 것인데, PTFE 10, 20, 30, 40 wt%에 대하여 각각 5.21, 4.24, 3.10, 2.31의 상대흡수도 값을 보여주고 있다. 이 결과로부터 전해질의 상대흡수도가 전극특성의 향상에 비례적인 관계를 갖는 것이 아니며 기-액-고 삼상대를 가장 잘 유지하는 최적점이 존재함을 알 수 있으며 본 실험에서는 PTFE 20-30 wt% 범위에 존재하는 것으로 나타났다.

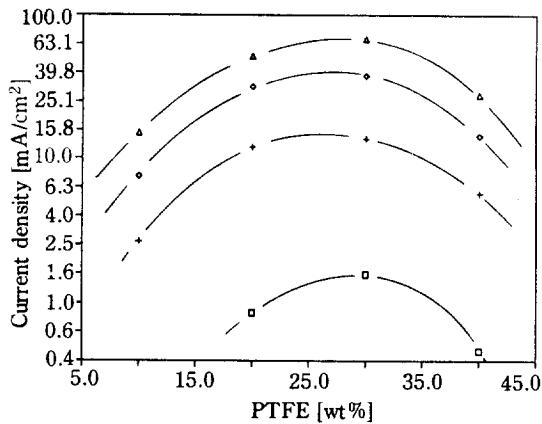


Fig. 7. The relation between oxygen reduction current and PTFE wt% variation for 10 wt% Pt supported on Vulcan XC-72 in 85 wt% H_3PO_4 at 403 K.

□ $E = 0.9V$, + $E = 0.8V$, ◇ $E = 0.7V$, △ $E = 0.6V$

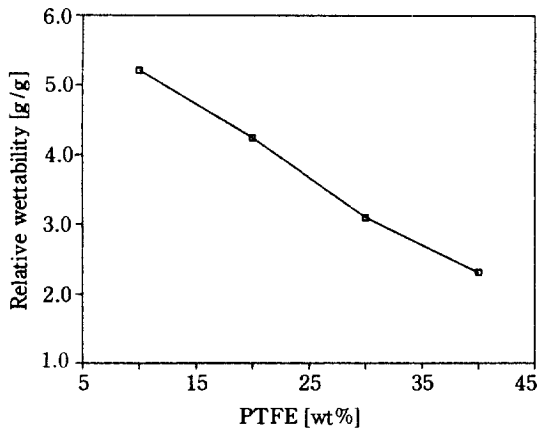


Fig. 8. The relation between relative wettability and PTFE wt% variation for 10 wt% Pt supported on Vulcan XC-72 in 85 wt% H_3PO_4 at 343 K.

3-3. 온도변화

10 wt% 백금, 30 wt% PTFE를 포함하는 기체화 산 전극의 온도효과를 보여주는 분극곡선을 Fig. 9에 나타내었다. 여기서 전극성능은 온도증가에 따라 상승함을 알 수 있다. 또한 한계전류밀도값에 접근할수록 성능의 차이가 작아짐을 알 수 있는데, 이것은 Fig. 10에서 과전압이 증가함에 따라 온도변화에 따른 전류의 변화가 완만해지는 것으로서 보다 명확히 알 수 있다. 따라서 조작온도의 영향은 활성화 과전압 영역에서 크고 기체화산저항 영역으로 접근함에 따라 작아짐을 알

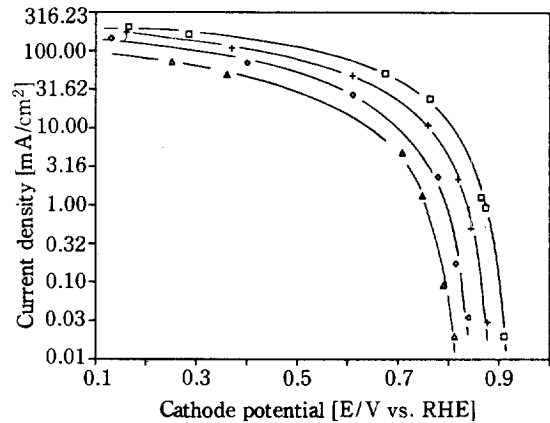


Fig. 9. Temperature dependence of cathode performance for 10 wt% Pt supported on Vulcan XC-72 containing 30 wt% PTFE in 85 wt% H_3PO_4 .

□ $T = 399K$, + $T = 382K$, ◇ $T = 366K$, △ $T = 353K$

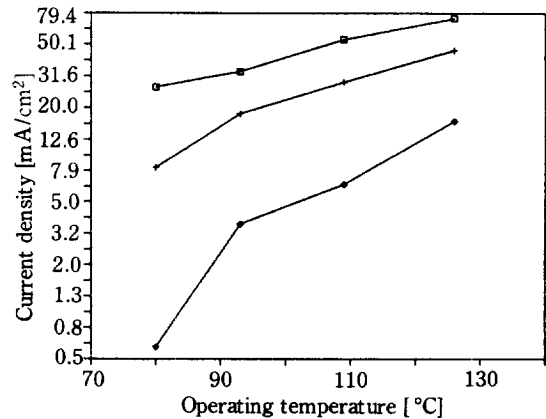


Fig. 10. Temperature dependence of oxygen reduction current at constant potential for 10 wt% Pt supported on Vulcan XC-72 containing 30 wt% PTFE in 85 wt% H_3PO_4 .

□ $0.6V$, + $0.7V$, ◇ $0.8V$

수 있다.

Fig. 11은 Fig. 10의 자료를 근거로 하여 각각 일정 전위에서 Arrhenius 도식을 한 그림이다. 여기서 구한 활성화에너지는 0.8 V에서 54,473 kJ/mol, 0.7 V에서 43,490 kJ/mol, 그리고 0.6 V에서 28,234 kJ/mol로서 전압이 증가함에 따라 활성화에너지가 증가함을 알 수 있다. 또 이러한 결과는 탄소의 종류를 달리한 Denka black에 대한 실험에서도 0.9 V에서

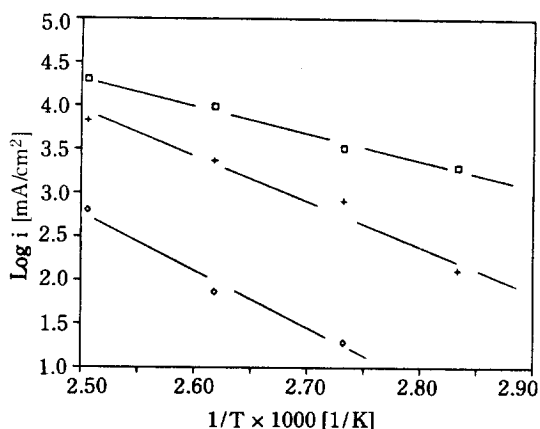


Fig. 11. Logarithm of oxygen reduction current at constant potential as a function of reciprocal temperature for 10 wt% Pt supported on Vulcan XC-72 containing 30 wt% PTFE in 85 wt% H_3PO_4 .
□ 0.6V, + 0.7V, ◇ 0.8V

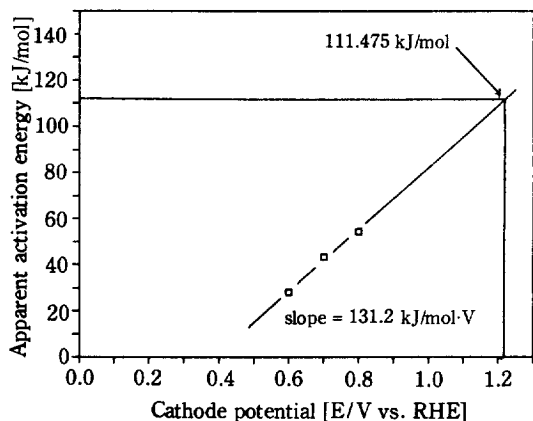


Fig. 12. Potential dependence of apparent activation energy for electrochemical oxygen reduction for 10 wt% Pt supported on Vulcan XC-72 containing 30 wt% PTFE in 85 wt% H_3PO_4 .

65.972 kJ/mol, 0.8 V에서 54.19 kJ/mol, 0.7 V에서 35.79 kJ/mol 그리고 0.6 V에서 28.05 kJ/mol로 Vulcan XC-72와 동일한 경향을 보여주었다.

Fig. 12 및 13은 Vulcan XC-72 및 Denka black에 대하여 평형전위값 1.229 V로 외삽하여 구한 겉보기 활성화에너지가 각각 111.475 kJ/mol 및 109.464 kJ/mol임을 보여준다. 따라서 탄소의 종류는 활성화 에너지 자체에는 큰 영향이 없음을 알 수 있다.

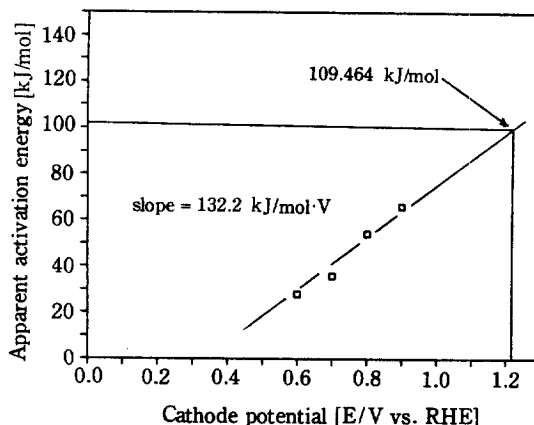


Fig. 13. Potential dependence of apparent activation energy for electrochemical oxygen reduction for 10 wt% Pt supported on Denka Black containing 30 wt% PTFE in 85 wt% H_3PO_4 .

4. 결 론

인산형 연료전지에서 테프론을 함유한 탄소전극의 산소환원특성 실험결과 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1. 140°C, 85 wt% 인산 중에서 전극의 백금 담지량이 5, 10, 15, 20 wt%로 증가함에 따라 Tafel 기울기는 221, 176, 170, 145 mV/decade로 교환전류밀도는 1.866×10^{-7} , 1.367×10^{-7} , 9.206×10^{-8} , 4.874×10^{-8} A/cm²로 변화하였다.
2. 85 wt% 인산전해질에서 탄소전극의 최적 PTFE 함량은 20-30 wt%이다.
3. 평형전위에서 산소환원반응의 전기화학적 활성화 에너지는 탄소전극 재료에 거의 무관하며 그 값은 약 110 kJ/mol이다.

감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원하여 주신 (주)유공에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Appleby, A.J.: *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 328 (1970).
2. Vogel, W.M. and Lundquist, J.T.: *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1512 (1970).

3. Bregoli, L.J.: *Electrochimica Acta*, **23**, 489 (1978).
4. Kunz, H.R. and Gruver, G.A.: *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 12 (1975).
5. Kunz, H.R. and Gruver, G.A.: *Electrochimica Acta*, **23**, 219 (1978).
6. Giner, J. and Hunter, C.: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1124 (1969).
7. Motoo, S., Watanabe, M. and Furuya, N.: *J. Electroanal. Chem.*, **182**, 193 (1985).
8. Watanabe, M., Tozawa, M. and Motoo, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **183**, 391 (1985).
9. Watanabe, M., Tomikawa, M. and Motoo, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 81 (1985).
10. Watanabe, M., Makita, K., Usami, H. and Motoo, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **197**, 195 (1986).