

인산형 연료전지에 관한 연구 — 다공성전극의 전기화학적 산소환원 —

박정일 · 유덕영 · 이주성

한양대학교 공업화학과
(1989년 12월 12일 접수, 1990년 5월 17일 채택)

Studies on Phosphoric Acid Fuel Cell — Electrochemical Reduction of Oxygen on Porous Electrode —

Jung Il Park, Duck Young Yoo and Ju Seong Lee

Department of Industrial Chemistry, Hanyang University
(Received 12 December 1989; accepted 17 May 1990)

요 약

인산형 연료전지용 다공성전극에 대한 전기화학적 산소환원 특성을 고찰하였다.

테프론 양은 카본블랙 무게비로 환산하여 기체확산층은 40%, 촉매층에서는 30%인 때가 적당하였다. 기체확산층에 사용된 발포제인 탄산수소암모늄의 양은 카본블랙 무게비에 대하여 600%일 때가 좋았으며 이 때 다공율 60-65%, 평균구경 20-30 μm 이었다. 촉매층의 카본블랙에 함침시킨 백금촉매의 최적량은 전극단위 면적당 0.5 mg이었다.

이 조건에서 만든 전극의 산소환원 전류밀도는 0.7V(vs. NHE)에서 20 mA/cm²를 나타냈다.

Abstract — The electrochemical characteristics of oxygen reduction of a porous electrode for phosphoric acid fuel cell have been studied.

The best result for the manufacturing of fuel cell electrode was obtained when the amounts of PTFE contained in the catalytic layer and in the gas diffusion layer were 30% and 40%, respectively. The gas diffusion layer had the porosity of 60-65% and mean pore-diameter of 20-30 μm when the foaming agent(ammonium bicarbonate) to the carbon black was 600wt%. The optimum amount of platinum catalyst impregnated in carbon black was 0.5mg/cm².

At these conditions, cathode current density was 240mA/cm² at 0.7V(vs. NHE).

1. 서 론

1839년 Grove[1]에 의하여 제시된 연료전지가 광범위하게 알려진 것은 1960년 이후에 제미니와 아폴로 우주선의 전원으로 사용되면서 부터이다. 연료전지 중 인산형 연료전지는 작동온도가 낮고 순수연료가 아닌 천연가스나 납사 등의 개질기체도 이용할 수 있는 장점이 있어 가장 빨리 실용화되고 있다[2].

일반적으로 인산형 연료전지에 사용되는 전극은 백금담지 탄소전극으로 이에 대한 연구가 활발하다[3-10]. Kunz 등[3]과 Maoka[7]는 백금의 함량에 따른 Tafel 기울기를 고찰하였으며 Holze와 Vielstich[4]은 교류 임피던스를 이용하여 테프론 함량에 따른 이중층 충전용량을 측정하였다. 또한 Pebler[6]와 Honji 등[8]은 투과전자현미경을 이용하여 백금촉매의 형태 및 입자분포를 관찰하였다.

인산형 연료전지의 전극은 기체확산층과 촉매층으로 구성되는데 기체확산층은 기체가 촉매까지 빠른 속도로 확산하여 도달할 수 있는 충분한 다공성을 가져야 한다. 또한 촉매층의 반응에 필요한 원활한 전자이동을 위해 좋은 전도도를 가져야 하며 촉매층을 지지할 수 있는 내구력도 가져야 한다. 촉매층에는 기체상태의 산소산화제 또는 수소연료, 액체상태의 전해질 및 고체상태의 촉매가 동시에 접할 수 있는 3상계면이 구성되어야 한다. 또한 촉매층에서의 백금촉매의 양을 최소화하기 위하여 전해질과의 접촉면적이 넓어야 하며 전극의 내부저항을 줄이기 위하여 이들 기체확산층과 촉매층을 되도록 얇게 제작하여야 한다.

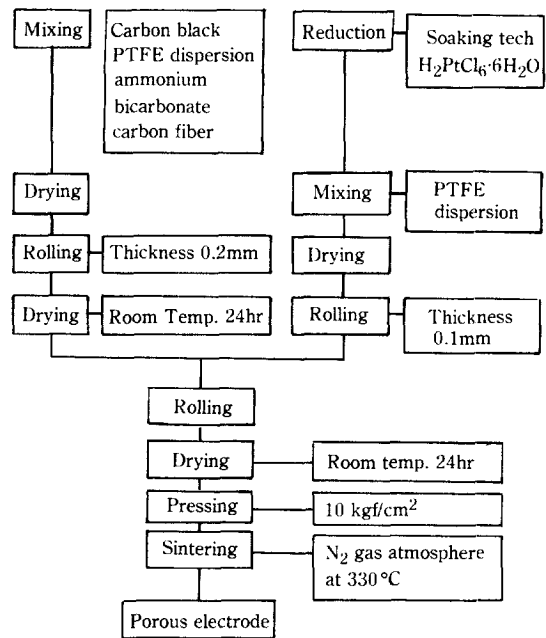
이런 조건을 만족시키는 고성능의 다공성전극을 제작하기 위해서는 전극제작에 따른 공정특성과 전극재료의 각 성분함량비율이 고찰되어야 하기 때문에 본 연구에서는 3상계면이 잘 발달되어 백금촉매의 사용량을 최소화시킬 뿐만 아니라 고밀도의 전류를 얻을 수 있는 다공성전극의 제작방법 및 성능 개선을 목적으로 하였다.

전보[11]에서 확립된 인산전해질의 최적온도(190℃)와 농도(100%)조건에서 전극의 제작공정과 전극재료 성분비의 변화에 따른 다공성전극의 특성을 전기화학적으로 고찰하였다.

2. 실험방법

2-1. 재료 및 시약

전도체로 사용된 카본블랙은 미국 Cabot 사제 Vulcan XC-72(비표면적 254 m²/g)를 전기로에서 900-950℃로 5시간 가열 처리하여 사용하였고 전극의 내구력과 전도도 효과를 주는 카본섬유는 일본 Mitsubishi Rayon사의 중탄성 카본섬유를 약 1mm로 절단하여 사용하였다. 결합제로 사용된 PTFE(polytetrafluoroethylene 테프론) 현탁용액은 미국 Dupont사의 30-J(0.2-0.4 μm)를 사용하였고 기체확산층의 다공성을 주기 위하여 발포제로 탄산수소암모늄(ammonium bicarbonate)을 325 mesh 체에 통과시켜 사용하였다. 촉매의 함침은 먼저 카본블랙을 종류수에 완전히 분산시킨 용액에 염화백금산(Inuisho Precision Metal사)용액을 천천히 교반하면서 서서히 첨가하였다. 이 혼합용액을 70℃에서 서서히 건조한 후 다시 120℃ 오븐에서 2시간 동안 건조시켰으며 이 시료를 수소기체 분위기에서 450℃로 1시간 동안 환원시켰다. 전해질에 사용된 시약은 일본 Shinyo Pure Chemical사의 1급 o-H₃PO₄와 P₂O₅



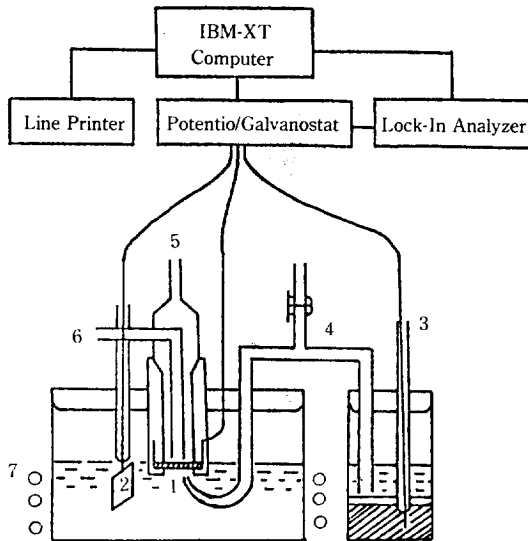


Fig. 2. Schematic diagram of the half cell for fuel cell.

1. Porous electrode
2. Pt counter electrode
3. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{HPO}_4$ reference electrode
4. Salt bridge
5. Gas inlet
6. Gas outlet
7. Heater

Potentiostat/Galvanostat(EG & G Parc. Model 273), LOCK-In Analyzer(EG & G Parc. Mode 15208), Line Printer(EPSON FX-86e) 및 Computer(IBM-XT)가 연결된 Electrochemical Impedance System을 사용하였다.

기준전극은 전위가 +0.638V(vs. NHE)인 mercury-mercurous phosphate($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{HPO}_4/85\% \text{H}_3\text{PO}_4$) 전극[12]을 사용하였으며 상대전극은 백금평판전극(8cm^2)를 사용하였다. 작용전극인 다공성전극은 Fig. 2에서와 같은 형태의 테프론 기구를 이용하여 산소기체가 기체확산층만 흐르도록 하고 촉매층이 전해질과 접촉하는 면적은 1cm^2 가 되도록 하였다. 기준전극은 온도변화에 따른 전극전위오차를 방지하기 위하여 상온(25°C)으로 항온시켰다. 그리고 전해질용액과의 혼합을 방지하고 액간의 접촉전위제거 및 IR 강하를 낮추기 위하여 Luggin 모세관을 통하여 작업전극에 되도록 접근시켰으며 한정된 IR 강하의 보정은 Potentiostat/Galvanostat에서 자동 보정시켰다. 본문의 전위는 모두 NHE 기준을 택하였다.

다공성전극에 공급된 산소의 유량은 $300\text{ cc}/\text{cm}^2 \cdot$

min이었으며 압력은 상압이었다. 전기화학적 특성은 전해질의 최적조건인 190°C , 100%인산을 택하여 Tafel 기울기와 산소환원전류밀도를 관찰하였다.

2-4. 다공성전극의 morphology 관찰

발포제인 탄산수소암모늄에 의한 기체확산층의 다공성과 촉매층에서의 테프론 표면분포 상태 및 전극 파단면을 관찰하기 위하여 Jeol 사의 JSM 350 SEM을 이용하였다. 백금촉매의 분포상태는 백금촉매가 함침된 카본블랙을 분산매에 잘 분산시키고 이 현탁용액을 마이크로 글라이드에 고정하여 Jeol 사의 JEM-100CX TEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 기체확산층의 다공성 영향

기체확산층은 되도록 두께가 얇고 전극 자체의 유연성, 내구력, 전극 제작의 용이성 등이 좋아야 한다. 또한 촉매층에 기체를 원활히 공급해 주므로써 촉매층에 있는 3상계면구역의 반응유효 표면적을 넓혀 반응속도를 빠르게 하는 보조적 기능도 하게 되므로 다공성이 우수하여야 한다. 그래서 기체확산층의 다공율을 높이고 구멍의 크기를 균일하게 하기 위하여 발포제인 탄산수소암모늄을 사용하여 다공성의 효과를 검토하였다.

우선 기체확산층의 결합제 역할을 하는 테프론의 조성비를 고정시키기 위하여 탄산수소암모늄을 카본블랙의 무게비에 대하여 300%로 고정하고 테프론을 20, 25, 30, 35, 40, 45 및 50%로 변화시켜 기체확산층을 제작하였다. 그리고 촉매층은 함침법으로 백금촉매를 카본블랙의 무게비에 대하여 10% ($0.5\text{mg}/\text{cm}^2$)를 담지시키고 테프론 30%, 카본섬유 10%로 고정시켜 제작하였다. 100% 이상의 고농도 인산 중에서도 전극 전위가 0.8V 이상이 되면 백금촉매의 용출이 많아지고 백금촉매의 뭉침 현상이 커지기 때문에 실용화된 연료전지의 작동전위는 0.7V이다. 그래서 전극 전위 0.7V를 기준하여 기체확산층의 테프론 함량변화에 따른 산소환원전류밀도의 변화를 검토하여 Fig. 3에 나타냈다. 테프론 함량이 20-40%까지는 산소환원전류밀도가 거의 같은 값을 나타내나 30% 이하에서는 카본블랙에 대한 테프론의 상대량이 부족하여 카본블랙의 결합제 역할을 완전히 하지 못하여 기체확산층의 제작상 어려움이 있으며 전극의 유연성, 내구력 등이 불안정하였다. 카본블랙에 대하여 테프론의 양이 많아지면 테

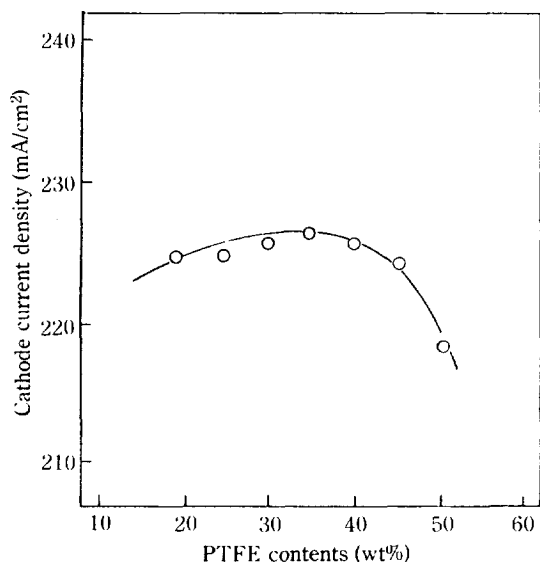


Fig. 3. Oxygen reduction current density with PTFE contents in gas diffusion layer at 0.7V vs. NHE.

Electrolyte temp.; 190 °C, H₃PO₄ conc.; 100 wt%

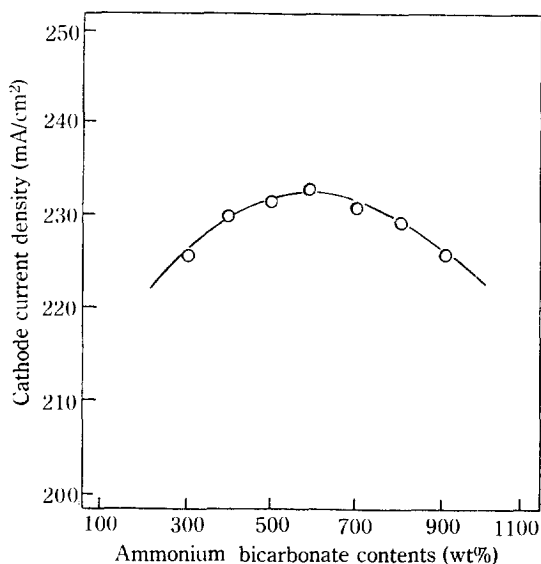


Fig. 4. Oxygen reduction current density at with ammonium bicarbonate contents in gas diffusion layer at 0.7V vs. NHE.

Electrolyte temp.; 190 °C, H₃PO₄ conc.; 100 wt%

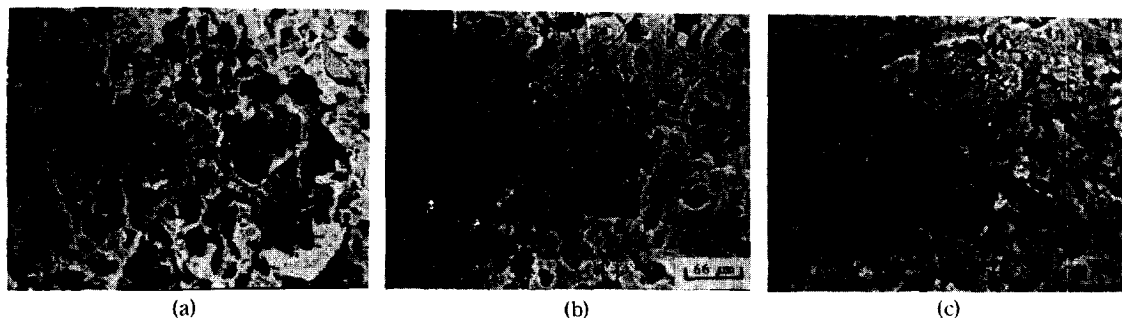


Photo. 1. Scanning electron micrograph (×300) of gas diffusion layer with ammonium bicarbonate contents.

(a) 400%, (b) 600%, (c) 800%

프론이 카본블랙들간의 공간을 막아 테프론 함량이 40% 이상에서는 전도성이 낮아지고 다공성도 떨어져 산소환원전류밀도가 감소한다고 생각하였다. 그래서 전극의 안전성을 유지하면서 다공성을 높여 전극의 성능을 향상시키기 위하여 촉매층의 조성은 변화시키지 않고 기체확산층의 테프론 양을 40%로 고정시키고 탄산수소암모늄의 양을 카본블랙 무게비에 대하여 300, 400, 500, 600, 700, 800 및 900%로 변화시켜 이에 따른 산소환원전류밀도의 영향을 검토하여 Fig. 4에 나타냈다. 탄산수소암모늄의 양 변화에 대하여 산소환원전류 밀도는 크게 영향을 미치지 않으나 그 중에서 600%일

때 산소환원전류밀도의 효과가 가장 좋았다. 탄산수소암모늄 첨가량변화에 따라 제작한 기체확산층 중 탄산수소암모늄 양이 400, 600 및 800%에 해당하는 것을 SEM 사진으로 관찰하여 Photo. 1에 나타냈다. Photo. 1에서 구멍이 균일하게 잘 발달된 것을 알 수 있으며 탄산수소암모늄의 함량이 많아지면 다공성이 커지고 있는 것을 볼 수 있었다. 이 중에서 600%일 때 다공율이 60-65%, 평균구경이 20-30 μm 이었으며 이 때의 기체확산층은 촉매층을 지지해 주는 내구력과 유연성도 양호하였다.

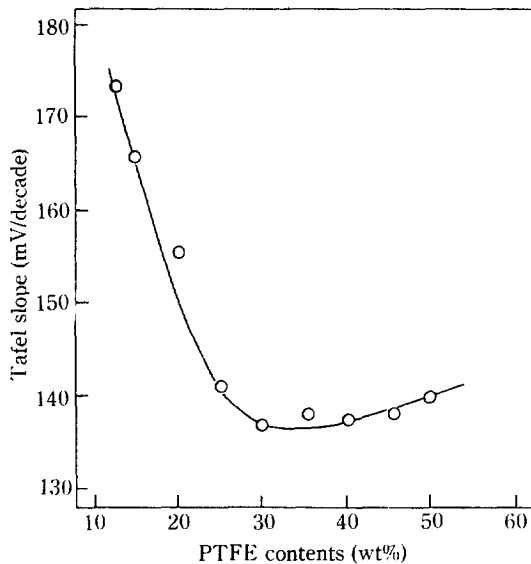


Fig. 5. Tafel slope with PTFE contents of 0.5mg Pt/cm² (10 wt% Pt/C) catalyst layer.
Electrolyte temp.: 190°C, H₃PO₄ conc.: 100 wt%

3-2. 촉매층의 테프론 영향

촉매층에서의 테프론은 기체확산층의 테프론역할과는 달리 전도체인 카본블랙을 결합해 주는 결합제 역할뿐만 아니라 촉매층으로 침투하는 전해질에 대하여 발수역할을 동시에 함으로써 다공성전극의 성능에 영향을 크게 미친다. 그래서 촉매층의 테프론이 다공성전극의 전기화학적 특성변화에 어떤 영향을 미치는가를 관찰하기 위하여 기체확산층의 조성을 앞절의 3-1에서 얻어진 함량비율로 고정시켰다.

촉매층은 카본블랙의 무게비에 대하여 백금촉매의 양을 10%로 담지시켜 고정하고 카본섬유도 10%로 고정하였다. 여기에 테프론 양을 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 및 50%로 변화시켜 다공성전극을 제작하였다. 테프론 함량변화에 따른 Tafel 기울기의 영향을 검토하여 Fig. 5에 나타냈다. 테프론 양이 25%까지 증가할 때는 Tafel 기울기 값이 급격히 감소하여 Tafel 기울기의 변화기울기가 심하나 30%에서부터는 Tafel 기울기의 변화기울기가 아주 완만한 경향을 나타내며 30%일 때 Tafel 기울기 값이 가장 낮아 137 mV/decade를 나타냈다. 이 Tafel 기울기 값은 단위 전류밀도를 증가시키는데 필요한 전위를 나타내는 값이다. 그러나 전극성능이 우수하려면 Tafel 기울기 값이 낮아야 할 뿐만 아니라 전류밀도도 높아야 하므로 테프론의 함량변화에 따른 산소환원전류밀도영향을 검토하

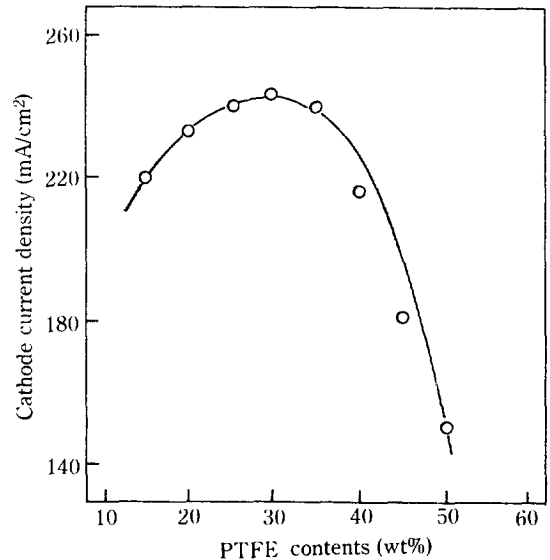


Fig. 6. Oxygen reduction current density with PTFE contents in catalyst layer at 0.7V vs. NHE.
Electrolyte temp.: 190°C, H₃PO₄ conc.: 100 wt%

였으며 그 결과를 Fig. 6에 표시하였다. 전류밀도는 Tafel 기울기의 경향과는 반대로 테프론 함량이 증가함에 따라 서서히 증가하여 30%일 때 240 mA/cm²의 전류밀도를 나타냈으나 테프론 함량이 35% 이상이 되면 전류밀도가 급격히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이상의 Tafel 기울기와 전류밀도의 결과를 종합해 볼 때 테프론 함량이 25% 이하에서 전류밀도가 낮고 Tafel 기울기 값이 높은 것은 촉매층에 전해액의 침투가 과잉되어 3상계면의 반응유효표면적이 좁아졌기 때문이라 생각된다. 또한 테프론의 함량이 35% 이상으로 증가함에 따라 전류밀도가 떨어지고 Tafel 기울기 값이 서서히 상승하였다. 이것은 단위면적당 테프론 양의 증가로 백금촉매의 실제 반응면적이 작아져 3상계면의 반응유효표면적이 좁아짐과 동시에 촉매층의 발수도가 커져서 전해질의 침투가 어려워 실제 3상계면의 반응 위치가 전해질 쪽의 촉매층 표면 가까스로 이동하게 될 것이며 전도도도 떨어지게 될 것이 예상된다. 따라서 산소기체는 기체확산층을 통과하여 전해질 쪽 촉매층까지 확산되어가야 하나 촉매층이 기체확산층보다 미세 구멍이기 때문에 산소기체의 확산이 늦게 됨과 동시에 3상계면의 반응유효표면적도 좁아졌기 때문에 전류밀도가 감소하고 Tafel 기울기 값이 상승하게 되는 것이라 생각하였다[13].

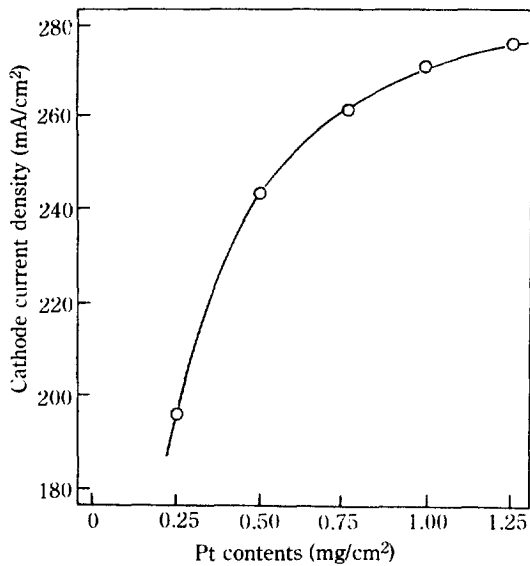


Fig. 7. Oxygen reduction current density with Pt contents of carbon black used in catalyst layer.

Electrolyte temp.: 190 °C, H₃PO₄ conc.: 100 wt%

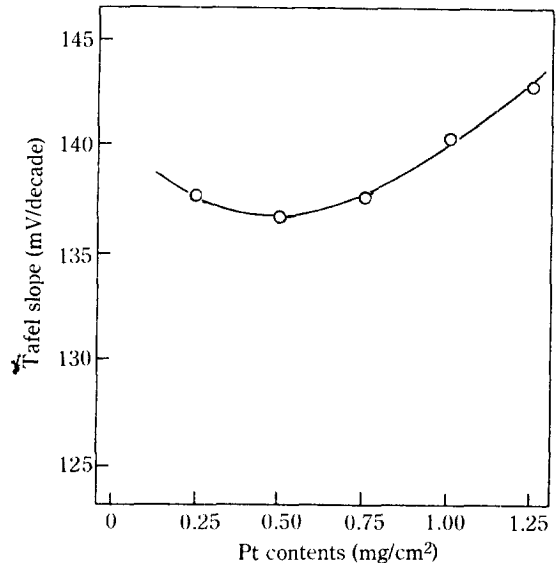


Fig. 8. Tafel slope with Pt contents of carbon black used in catalyst layer.

Electrolyte temp.: 190 °C, H₃PO₄ conc.: 100 wt%

3-3. 백금촉매의 활성효과

인산형 연료전지의 전해질은 저항을 낮추고 반응속도를 높이기 위하여 100% 이상의 고농도인산을 190°C 이상에서 사용하기 때문에 이런 조건에서 견딜 수 있고 고활성의 촉매로는 현재 백금이 가장 많이 사용되고 있다. 백금을 촉매로 하는 경우 백금의 사용량이 발전 코스트에 큰 영향을 주기 때문에 촉매량의 극소화가 경제적인 면에서 중요한 문제이다. 백금촉매의 사용량을 줄이고 소량의 촉매로 고활성을 발휘시키기 위해서는 백금촉매의 미립화와 균일분산화에 대한 연구가 확립되어야 한다. 그래서 다공성전극에서의 최적 백금촉매의 사용량을 고찰하기 위하여 기체화산층의 조성과 촉매층의 테프론의 양을 고정시키고 촉매층의 백금양을 카본블랙 무게비에 대하여 5, 10, 15, 20 및 25%로 변화시켜 제작된 다공성전극의 산소환원전류밀도와 Tafel 기울기의 특성을 검토하여 Fig. 7 및 Fig. 8에 나타냈다. Fig. 7에서 백금촉매가 단위면적당 0.25 mg 이하에서는 전류밀도가 아주 낮아 백금촉매의 활성효과를 기대할 수 없었으나 0.25-0.5 mg/cm²의 범위에서 전류밀도의 상승기울기가 아주 급격하여 백금촉매증가에 따른 촉매활성효과가 우수하였다. 그러나 0.75 mg/cm² 부터는 전류밀도의 상승기울기가 완만하여 백금촉매의 양 증가에 따른 촉매활성효과는 그다지 높지 않았다.



Photo. 2. Transmission electron micrograph of Pt (0.5 mg/cm²) on Vulcan XC-72 (×100k).

Fig. 8에서 Tafel 기울기가 0.5 mg/cm² 범위를 기준으로 완전히 감소하다 다시 증가하는 경향을 나타내며 0.5 mg/cm²일 때 Tafel 기울기 값이 가장 낮았다. 산소환원전류밀도와 Tafel 기울기의 영향에 따른 백금촉매의 활성효과와 경제성을 고려할 때 본 연구에서 제작된 다공성전극에서는 최적의 백금촉매의 사용량이 단위면적당 0.5 mg이었다.

3-4. 다공성전극의 morphology 관찰

백금촉매의 사용량이 효율적이고 단위면적당 촉매활성이 높았던 백금입자의 분포도를 관찰하기 위하여



Photo. 3. Scanning electron micrograph of PTFE-bonded electrode ($\times 300$).

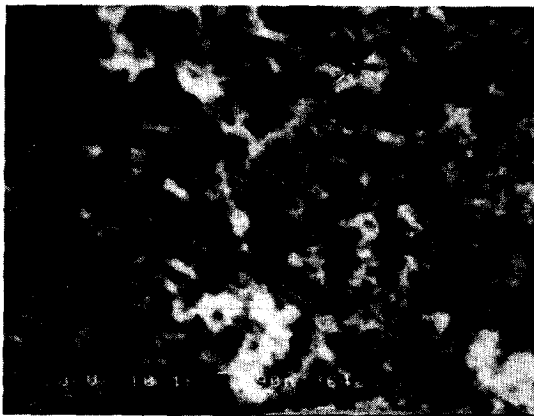


Photo. 4. Scanning electron micrograph of PTFE-bonded catalyst layer ($\times 10k$).

카본블랙에 함침된 백금입자(0.5 mg/cm^2)의 분포상태를 TEM을 사용하여 100,000배로 확대 관찰한 결과를 Photo.2에 나타냈다. Photo.2에 크고 흐리게 보이는 것은 입자지름 300 \AA 정도의 카본블랙 분말이며 아주 작고 검게 보이는 점이 백금입자이다. 또한 카본블랙에 환원담지된 백금입자들이 전반적으로 균일하게 분포되어 있다. 백금입자의 크기는 전체적으로 $20\text{--}140 \text{ \AA}$ 정도의 범위를 가지며 $20\text{--}80 \text{ \AA}$ 정도인 백금입자가 전체 분포도의 약 70%를 차지하고 있으나 100 \AA 이상의 큰 입자인 것도 10% 이상이 되었다. Photo.3은 본 연구에서 제작된 다공성전극의 구조상태를 관찰하기 위하여 전극을 파단하여 나타낸 SEM 사진이다. 이 사진의 중앙부분에 밝게 보이면서 기울어진 면이 촉매층의 단면으로 촉매층의 두께가 0.1 mm 인 것을 확인하였다. 이 층에서 3상계면이 동시에 접하면서 전기

화학적 반응이 일어난다. 이 층을 중심으로 사진의 왼쪽부분이 기체확산층의 단면으로 0.2 mm 두께이다. 이 층은 기체가 촉매층까지 빠른 속도로 확산하여 도달할 수 있는 충분한 다공성을 가지고 있다. 또한 반대쪽의 오른쪽 부분은 인산전해질과 접촉하게 되는 면이며 굽은 실 형태로 보이는 것이 카본섬유이다. Photo.4는 인산전해질과 접촉하는 촉매층의 표면을 나타낸 SEM 사진이다. 카본블랙과 테프론이 서로 잘 분포되어 있고 구멍이 치밀하여 균일하게 발달되어 있다. 또한 테프론이 카본블랙에 그물형태로 결합되어 있어 촉매층의 발수성과 내구력이 우수할 뿐만 아니라 카본블랙의 부식을 억제하여 백금촉매의 손실을 방지시키므로 다공성전극의 성능을 향상시킨다고 판단된다.

4. 결 론

인산형연료전지의 다공성전극인 기체확산층과 촉매층 제작에 따른 각종 성분변화에 대한 조건과 백금촉매의 활성효과를 전기화학적으로 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 촉매층제작시 염화백금산을 이용하여 카본블랙에 함침시켜 만든 백금촉매의 최적량은 단위 면적당 0.5 mg 이었으며 최적 함량이 30%인 테프론은 카본블랙과 그물형태로 매우 좋은 결합을 하고 있었다. 이 때의 촉매층 두께는 0.1 mm 이었다.

2. 기체확산층 제작시에 탄산수소암모늄을 사용하면 균일한 공성을 주며 카본블랙무게비에 대하여 600%일 때 다공율은 60-65%였고 평균구경은 $20\text{--}30 \mu\text{m}$ 이었다. 기체확산층 제작시 테프론의 양은 40%일 때가 가장 좋았으며 이 때의 기체확산층 두께는 0.2 mm 이었다.

3. 본 제작공정에 의해 촉매층과 기체확산층을 밀착시켜 만들어진 다공성전극은 내구력과 유연성이 뛰어나며 $0.7\text{V}(\text{vs. NHE})$ 에서 240 mA/cm^2 의 높은 산소환원전류밀도를 나타냈다.

감 사

본 연구를 위하여 연구비를 지원하여 주신 한국과학기술단에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Grove, W.R.: *Phil. Mag.*, **14**, 127 (1939); **21**, 417 (1932).

2. Reberts, C.A.: "40-kW On Site Fuel Cell Seminar, Power Plant Becomes a Reality"; National Fuel Cell Seminar, Nov. 14-18, (1982), Newport Beach, Calif.
3. Kunz, H.R. and Gruver, G.A.: *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1279 (1975).
4. Holze, R. and Vielstich, W.: *Electrochimica Acta*, **29**, 607 (1984).
5. Kenjo, T. and Kawatsu, K.: *ibid.*, **30**, 229 (1985).
6. Pebler, A.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 9 (1986).
7. Maoka, T.: *Electrochimica Acta*, **33**, 371,379 (1988).
8. Honji, A., Mori, T., Tamura, K. and Hishinuma, Y.: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 355 (1988).
9. Vogel, W.M. and Lundquist, J.T.: *ibid.*, **117**, 1512 (1970).
10. Horita, K., Kano, G. and Monura, Y.: *DENKI KAGAKU*, **57**, 82 (1989).
11. Lee, J.S., Park, J.I. and Kim, Y.W.: *J. Met. Fin. Soc. of Korea*, **22**, 55 (1989).
12. Zelenay, P., Scharifker, B.R. and Bockris, J. O'M.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2262 (1986).
13. Pehr Bjornbom: *Electrochimica Acta*, **32**, 115 (1987).