

연료전지 전극에서의 기체 확산

이승재 · 김민용 · 설용건 · 이태희

연세대학교 화학공학과
(1993년 8월 16일 접수, 1993년 10월 12일 채택)

Gas Diffusion in the Porous Electrode of Fuel Cell

Seung-Jae Lee, Min-Yong Kim, Yong-Gun Shul and Tae-Hee Lee

Dept. of Chem. Eng., Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received 16 August 1993; accepted 12 October 1993)

요 약

연료전지 전극의 제조방법 및 촉매층 지지체로 쓰이는 탄소종이의 종류가 전극의 기공구조 및 기체 확산에 미치는 영향을 살펴보고 인산형 반쪽전지를 통하여 연료전지 성능과의 관계를 고찰하였다. 실험결과 전극에서의 기체 흐름은 air sintering한 전극보다 hot press한 전극에서 상대적으로 더 Knudsen 흐름에 접근하는 것으로 나타났으며 전극의 성능은 산소 투과 플럭스가 클수록 양호한 것으로 나타났다.

Abstract—For a fuel cell electrode, pore structure and gas diffusion were studied with different electrode fabrication methods and with different carbon papers used as catalyst layer support. And the fuel cell performance of each electrode was examined in the phosphoric acid half cell. Experimental results showed that the gas flow approached to Knudsen flow relatively more in the hot pressed electrode than in the air sintered electrode and that the higher oxygen flux permeated in the electrode gave the better cathode performance.

1. 서 론

연료전지에서의 전기화학 반응은 전극, 전해질 및 반응물이 동시에 접촉하는 삼상대에서 일어난다. 즉, 반응기체는 다공성 전극을 덮고 있는 얇은 전해질막으로 확산되어 전극표면에서 전기화학 반응을 일으킨다. 만일 다공성 전극이 과량의 전해질을 함유하고 있으면 반응기체는 전극 반응점까지의 전달을 방해받게 된다. 그러므로 다공성 전극내에서는 전해질과 반응기체 사이에 최적의 균형이 유지되어야만 한다[1-3].

일반적으로 다공성 기체확산 전극에서 기공의 macropore와 micropore가 적절하게 분포되어 있을 때 우

수한 전지성능을 나타낸다. 여기서 macropore는 기체의 확산에 중요한 통로가 되며 micropore는 전해질의 wetting에 중요한 장소가 되어 준다. 현재까지의 연구는 주로 삼상대의 조절 방법으로서 전극의 친수성 조절 또는 전극의 치밀화에 의한 macropore와 micropore의 조절로서 전극의 성능을 향상시키는데 중점을 두어 왔다.

본 연구에서는 몇 가지 탄소종이를 전극지지체로 사용하여 전극을 제조하고 기체투과도를 측정함으로써 제조방법에 따른 전극의 기공구조와 기체투과도 사이의 관계를 살펴보고 연료전지 성능과의 상호관계를 규명하고자 하였다.

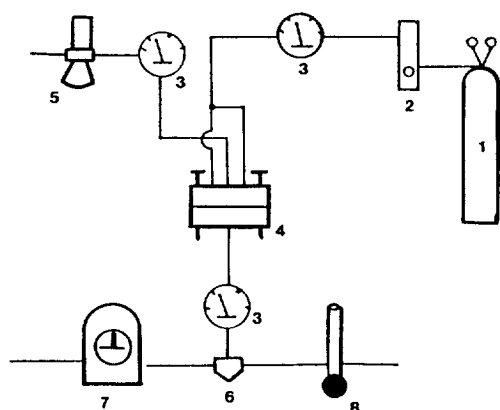


Fig. 1. Schematic diagram of permeability measurement apparatus.

- | | |
|-------------------|----------------------------|
| 1. Oxygen | 5. Back pressure regulator |
| 2. Flowmeter | 6. Three way valve |
| 3. Pressure gauge | 7. Wet testmeter |
| 4. Cell | 8. Bubble flow meter |

2. 실험

2-1. 전극의 제조

전극의 Pt/C촉매는 colloidal 방법에 의하여 제조하였으며 3가지 지지체(Kureha E-715, Toray TGP-0.30 및 Toray TGP-1.20)에 대하여 air sintering법과 hot pressing법으로 처리하고 테프론함량을 다르게 제조하였다. 전극의 재료는 Denka black(B.E.T. 표면적: $65 \text{ m}^2/\text{mg}$, 입자크기: 40 nm)을 사용하였으며 백금촉매의 양은 카본블랙에 대하여 $10 \text{ wt}\%$ 로 고정하였다. 이렇게 제조된 전극의 기공구조, 기공도 및 기공부피를 mercury porosimeter(2000 series, Carlo Erba Co. and Autopore II 9200, Micrometrics Co.)와 scanning electron microscope(SEM)을 사용하여 측정하였다. 또한 지지체에 따른 전극의 성능은 인산형 반쪽전지(half cell)에서 산소환원반응에 의한 전류-전압 변화로 측정하였다[4].

2-2. 기체 투과실험

실험에서 사용한 기체 투과장치를 Fig. 1에 나타내었다. 산소와 질소를 각각 저장탱크로부터 압력조절계를 거쳐 permeation cell로 유입시키고 cell을 통과한 기체는 wet-testmeter(GCA, Precision Scientific)로 유량을 측정하였다. 이 때 배제되는 기체를 back-pressure regulator(44-2300 series, Tescom Co.)로 조절하여 cell 내부의 압력이 일정하게 유지되도록 하였다. Cell은 아크릴로 제작하였으며 유효투과면적이 7 cm^2 이 되도록

Table 1. Properties of different carbon papers

Properties	TGP-0.30	TGP-1.20	E-715
Thickness(mm)	0.10	0.37	0.37
Bulk density(g/cm^3)	0.40	0.46	0.36
Porosity(%)	77	74	60-80
Flexural strength (kg/cm^2)	200	200	43-60
Electrical resistivity in plane($\Omega \text{ cm}$)	0.01	0.01	0.15-0.2
Thermal conductivity ($\text{cal}/\text{cm sec } ^\circ\text{C}$)	2×10^{-3}	2×10^{-3}	2.78×10^{-3}



Fig. 2. SEM photograph of E-715 carbon paper.

하였다. 또 cell의 하단부에는 전극의 파손을 방지하기 위하여 철망으로 된 지지판을 장치하고 그 위에 전극을 얹었다. 또 사방 30 cm 의 정육면체 항온기를 아크릴로 만들고 가열기와 송풍기를 설치하여 cell의 온도가 일정하게 유지되도록 하였다. 기체 투과실험은 여러 가지 전극에 대하여 기체의 유입압력을 1.1 atm 에서 3.0 atm 까지 변화시키면서 실행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 기공구조

Fig. 2와 3은 탄소종이 단면을 SEM으로 촬영한 사진이다. TGP-0.30의 구조가 E-715보다 fiber의 형태가 미세하다는 것을 볼 수 있다. 또 Fig. 4와 5는 각각 E-715와 TGP-1.20을 지지체로 하여 air sintering한 전극과 hot press한 전극의 단면을 보여준다. 여기서 air sintering한 전극의 경우 지지체인 기체확산층 위에 미세한 탄소응집체를 볼 수 있으며, hot press한 전극의 경우에는 360°C , 10 atm 의 조건에서 pressing되었기 때문에 촉매층과 지지체 두 층이 구별하기 힘든 치밀한 응집

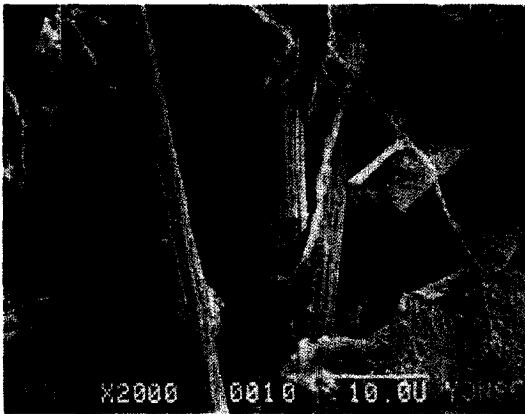


Fig. 3. SEM photograph of TGP-0.30 carbon paper.



Fig. 4. SEM photograph of E-715 electrode by air sintering.

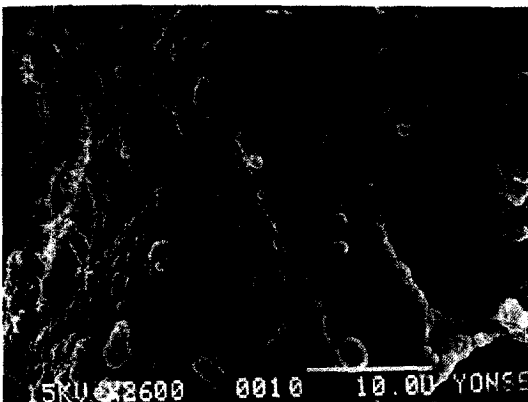


Fig. 5. SEM photograph of TGP-1.20 electrode by hot pressing.

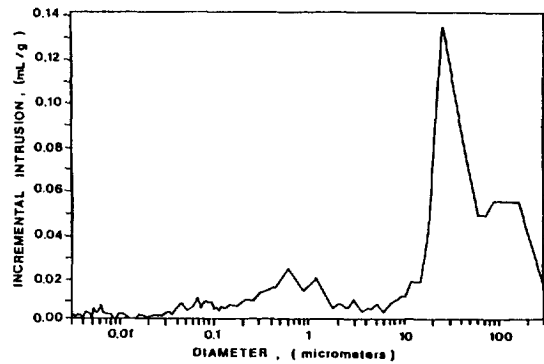


Fig. 6. Pore distribution of E-715 electrode by air sintering.

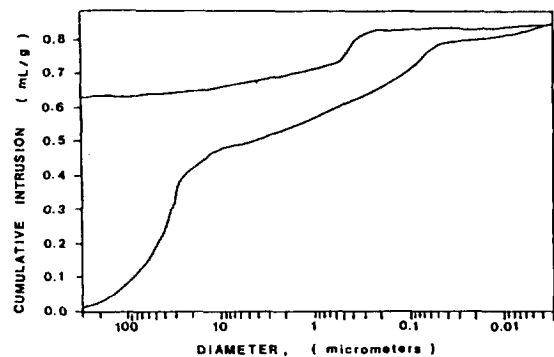


Fig. 7. Cumulative intrusion diagram of E-715 electrode by air sintering.

체를 형성하고 있음을 볼 수 있다.

Air sintering한 E-715전극의 기공구조를 mercury porosimeter를 사용하여 측정한 결과, Fig. 6과 같이 나타났다. 여기서 다공성 기체확산 전극을 구성하는 micropore와 macropore가 공존한다는 것을 알 수 있는데, 지지체의 기공은 20-200 μm 에서, macropore는 0.2-2.0 μm 에서, 그리고 micropore는 0.1 μm 미만 영역에서 나타나는 것을 볼 수 있다. 또한 이 수치는 Fig. 4에서 관찰된 기공의 크기와 일치한다.

Fig. 7은 air sintering한 E-715전극의 cumulative intrusion diagram이다. 여기서 hysteresis곡선은 전극의 기공구조가 실린더형이 아니라는 것을 암시하고 있다. 즉, 기공의 모양이 항아리 형태로서 들어간 수은이 다시 나오지 않거나, 수은이 큰 기공으로 들어간 후 무수히 많은 미세기공으로 확산되어 들어가서 이 미세기공에서 빠져 나오지 않고 있는 현상으로 볼 수 있다. 이것은 연료전지 전극에서 테프론과 카본이 결합하여 불균일한 미세기공을 생성하는데에 기인한다고 할 수 있으며, 이

Table 2. Percentage of macropore and micropore

Electrode	Range	Above 10 μm (%)	Below 1 μm (%)
TGP-0.30 air sintering		67.27	32.73
TGP-1.20 air sintering		79.19	20.81
E-715 air sintering		83.53	16.47
E-715 hot pressing		81.40	18.60

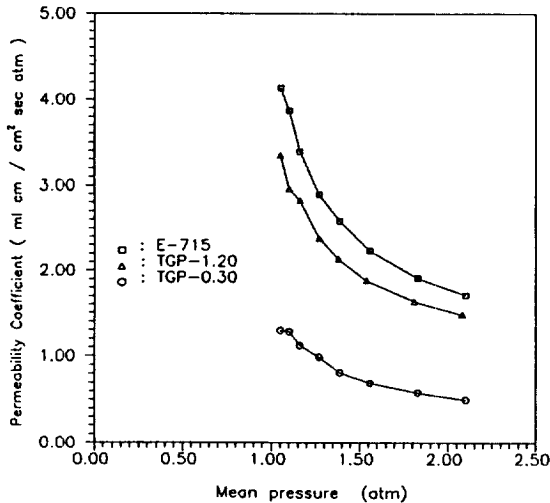


Fig. 8. Permeability coefficient of different carbon papers for oxygen.

결과는 Watanabe[5] 등이 보고한 바와도 일치한다.

Table 2는 여러 가지 전극의 macropore와 micropore의 구성비율을 보여준다. 여기서 같은 air sintering 조건에서 제조한 전극이라도 탄소지지체의 종류에 따라 macropore와 micropore의 비율이 바뀌어 전극의 구조가 달라짐을 볼 수 있다. 지지체의 두께가 두꺼울수록 10 μm 이상의 macropore가 커짐을 알 수 있는데 이는 탄소지지체의 기공을 반영하기 때문이라고 생각한다. 전극에서 micropore의 증가는 반응에 대한 유용한 영역을 증가시키므로 kinetic overpotential을 감소시키는 반면 기공이 적어짐에 따라 기체투과특성은 급격히 나빠지게 된다. 한편 macropore의 증가는 기체의 투과성을

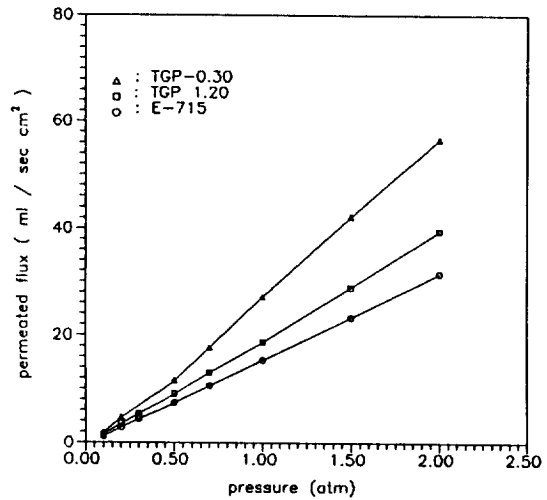


Fig. 9. Permeated flux of oxygen for different electrodes.

촉진시키나 ohmic resistance의 증가를 가져올 수 있어 전극성능에 큰 영향을 미치게 된다[6].

3-2. 기체의 투과도

전극 지지체 탄소종이만의 투과도 실험결과를 Fig. 8에 나타내었다. 여기서 평균압력이 증가함에 따라 투과계수가 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 탄소종이가 fiber의 집합체로서 다공성이 큰 구조이므로 압력이 걸리는 순간 압력방향으로 압축되기 때문이라고 본다.

Fig. 9는 air sintering한 전극의 전체 투과플럭스를 나타낸 것으로 플럭스는 TGP-0.30>TGP-1.20>E-715 순으로 감소하였다. 그러나 Fig. 10과 같이 투과계수로 비교하면 TGP-1.20>E-715>TGP-0.30 순으로 감소하고 있다. 이와 같은 현상은 TGP-0.30의 전극두께가 가장 얇기 때문에 상대적으로 가장 큰 투과플럭스를 나타낸 것으로 본다.

Table 3에 여러 가지 전극에 대하여 두께, 평균기공 반지름, 기공도, 투과도 및 굴곡도를 나타내었다. 기공도는 air sintering한 것중 TGP-1.20이 가장 큰 것으로 나타났는데 이 전극은 투과도 역시 제일 큰 것으로 관찰되어 기공도와 투과도간의 비례관계를 확인하여 준다.

Table 3. Characteristics of different electrodes

Electrode	Thickness (mm)	Mean pore radius(μm)	Porosity (%)	Permeability at 0.3 atm	Tortuosity
TGP-0.30 sintering	0.18	1.1089	38.52	0.4152	1.0085
TGP-1.20 sintering	0.44	15.8729	54.71	0.7848	2.4873
E-715 sintering	0.44	19.3548	41.65	0.6365	2.5560
E-715 hot pressing	0.40	9.0620	71.57	0.0804	7.9002

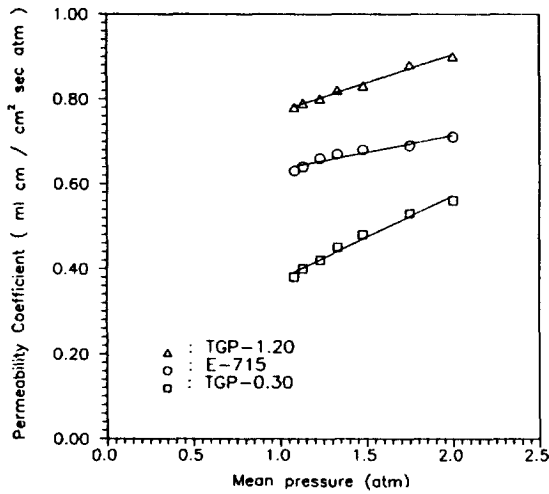


Fig. 10. Permeability coefficient of different electrodes by air sintering.

Hot press한 전극은 air sintering한 전극의 경우보다 두께는 0.04 mm 감소하였으나 평균기공반지름은 약 반으로 줄어들었다. Hot press한 E-715전극의 굴곡도는 약 7.9로 air sintering한 전극보다 상당히 높은 값을 나타내었는데 이것은 전극을 hot press함으로써 전극의 구조가 심한 변형을 거쳤기 때문이다. 또한 E-715가 TGP-1.20보다 굴곡도가 큰 것으로 나타났는데 이는 지지체의 두께가 동일하면서도 투과도가 더 낮은 사실을 설명해 준다. TGP-0.30의 경우는 굴곡도가 1에 가까운 값을 나타내어 두께에 따른 굴곡도의 영향이 거의 없음을 보여주며 이는 다른 전극보다 높은 가스플럭스를 나타낸 것에 대한 설명이 될 수 있다. 굴곡도를 구하기 위하여 다음의 관계식들[7-10]을 이용하였다.

$$K = K_0 + (B_0/\eta) \langle p \rangle \quad (1)$$

$$\langle r \rangle = (B_0/K_0) (16/3) (2RT/\pi)^{1/2} M^{-1/2} \quad (2)$$

$$K_0 = (4/3) (\delta/k_1 q^2) \epsilon \langle r \rangle (8RT/\pi M)^{1/2} \quad (3)$$

$$B_0 = \epsilon \langle r \rangle^2 / k q^2 \quad (4)$$

여기서 K_0 는 기체의 분자량의 제곱근에 반비례하는 Knudsen permeability coefficient, η 는 기체의 점도, B_0 는 막의 기하학적 인자이며, $\langle p \rangle$ 는 막 양단의 평균압력이다. 또 $\langle r \rangle$ 은 평균기공크기, ϵ 은 기공도, M 은 투과기체의 분자량이며, 모든 막에 대하여 δ/k_1 는 0.8이고 k 는 2.5이다.

Fig. 11은 E-715 탄소종이만 사용한 경우와 이를 지지체로 사용하여 각각 air sintering 및 hot press법으로

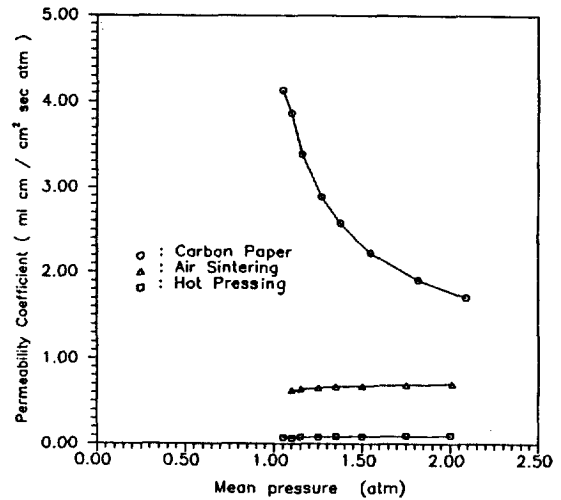


Fig. 11. Permeability coefficient of different E-715 electrodes.

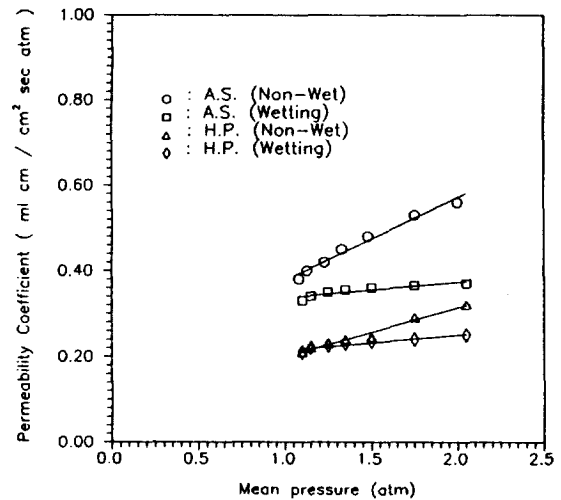


Fig. 12. Effect of wetting on permeability coefficient for TGP-0.30 electrode.

제조한 전극의 투과도 실험결과이다. 지지체와 촉매층이 다공성전극을 형성하여 기체 투과특성이 Knudsen 흐름에 가까워지는 것으로 나타났는데 이는 그림에서 기울기가 0에 접근하는 것으로 확인된다. 즉 air sintering전극의 기울기는 0.0814 그리고 hot press전극의 경우는 0.0276이다.

연료전지의 전극에서는 촉매층에서 전지반응이 일어나므로 전해질이 차 있는 상태에서의 기체의 확산이 중요한 의미를 지닌다. Fig. 12에서는 인산전해질에서 24 시간 이상 wetting시킨 후 거의 포화상태를 유지한 전

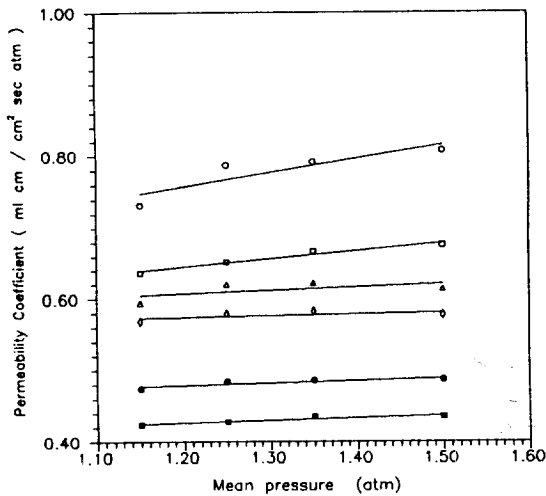


Fig. 13. Effect of surface diffusion on permeability coefficient with E-715 electrode by air sintering.

○: non-Pt electrode(N₂), △: Pt electrode(N₂), ●: wetted Pt electrode(N₂), □: non-Pt electrode(O₂), ◇: Pt electrode(O₂), ■: wetted Pt electrode(O₂)

극에서의 기체 투과도를 보여준다. 여기서 wetting되지 않은 전극보다 wetting된 전극에서 투과계수의 기울기가 0.037로 Knudsen 흐름에 가까워지는 것을 볼 수 있다. 또 상대적으로 air sintering한 전극보다 hot press한 전극에서 Knudsen 흐름에 근접함을 알 수 있다.

Fig. 13은 표면확산의 영향을 관찰하기 위하여 백금이 함침된 전극에 불활성 기체인 질소와 활성기체인 산소로 투과실험한 결과이다. 여기서 투과계수는 백금이 함침 안된 전극 > 백금 함침전극 > wetted 백금전극 순으로 감소하고 산소보다 질소의 투과계수가 높은 것을 볼 수 있다. 이것은 전극에서의 기체확산이 기공크기에 비례하고 분자량에 반비례한다는 것을 의미한다. 즉 백금이 기체확산에 영향을 미치지 않음을 알 수 있으며 따라서 표면확산은 무시할 수 있다고 본다. 이러한 현상은 전극의 제조방법을 air sintering에서 hot press로 바꾸어도 마찬가지로 나타났다.

3-3. 반쪽전지의 성능

Fig. 14는 air sintering한 TGP-0.30전극에 대하여 층만응집체 모델로[6, 11-18] 모사한 결과를 나타내었다. 여기서 모사결과와 실험치는 대체로 비슷한 경향을 나타냄을 알 수 있다. 모사결과에 비하여 실험치의 기울기가 급격히 감소하는 것은 실제 상황에서 나타나는 여러 가지 분극때문일 것이다. 모사에는 위에서 구한 굴곡도, 평균기공지름 및 기공도 외에 time lag방법[11,

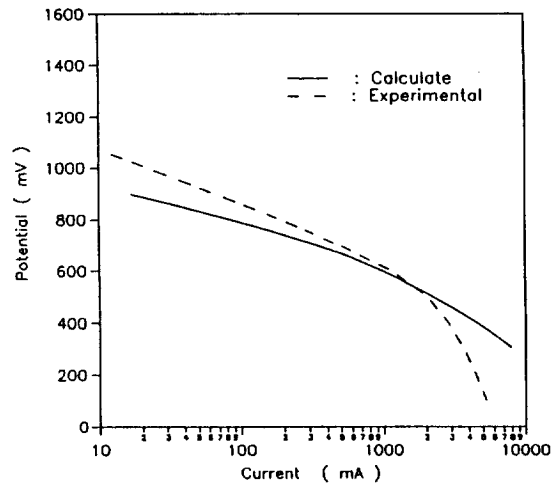


Fig. 14. Comparison of simulation and experimental result with TGP-0.30 electrode by air sintering.

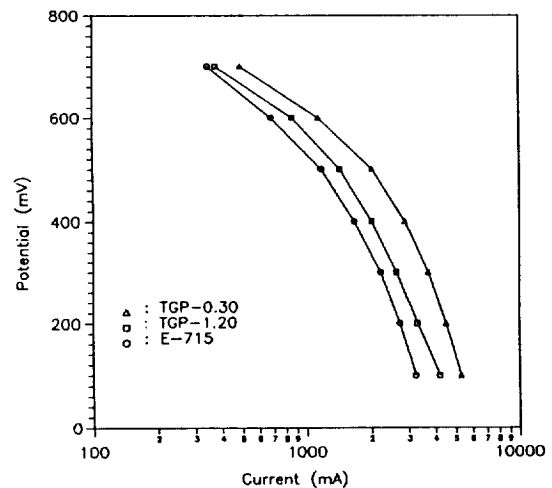


Fig. 15. Half cell performance of different electrodes by air sintering.

19]으로 계산한 확산계수를 사용하였다. 즉,

$$L^2/6D = t_0 \quad (5)$$

으로부터 1.3 atm에서 time lag, $t_0 = 6$ sec에 대하여 얻은 $D = 4.444 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 를 사용하였다.

Fig. 15는 3가지 지지체를 사용하여 모두 air sintering전극의 반쪽전지 성능곡선을 나타낸 것이다. TGP-0.30전극의 성능이 가장 높고 E-715전극의 성능이 가장 낮은 것으로 나타났는데 이는 기체의 투과플럭스가 큰 순서와 일치하는 것으로 산소의 투과가 용이할수록 전극의 성능이 우수하다는 것을 보여준다. 반쪽전지 실

협결과 TGP-0.30전극의 경우가 촉매 활성화에 있어서 가장 중요한 영역인 700 mV에서 489 mA/cm²로 성능이 가장 높게 나타났으며, E-715전극이 291 mA/cm²로 가장 낮게 나타났다. 그러나 TGP-0.30은 시간이 경과함에 따라 급격히 성능이 저하되었는데 이는 구조적 안정성이 다른 지지체에 비하여 떨어지기 때문으로 추정된다. 즉, 다른 지지체의 두께가 약 0.37 mm에 가까운 반면 TGP-0.30은 0.1 mm에 지나지 않아 전극이 wetting됨에 따라 기체확산 통로로서의 탄소지지체가 인산에 wetting되어 지지체로서의 역할을 제대로 수행하지 못하기 때문으로 본다. 이것은 테프론의 함량을 30 wt%에서 더 증가시킴으로서 해결할 수 있으며 전극과 지지체 사이에 테프론 층을 얇게 형성화함으로써도 해결될 수 있을 것이다. TGP-1.20과 E-715는 모두 약 2시간 정도가 지나야 성능이 최고치에 도달하였는데 이는 wetting되는데 시간이 더 오래 걸리기 때문으로 본다. 그러나 이 두 전극의 경우에는 성능이 매우 안정하게 나타났으며 시간경과에 무관하게 일정한 값을 유지하므로 carbon paper가 지지체와 기체공급층으로서의 역할을 충분히 수행하고 있는 것이라고 할 수 있다.

4. 결 론

지지체가 다른 여러 가지 전극의 기공구조 및 기체 투과도를 측정하고 반쪽전지에서 성능을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 기체의 흐름은 air sintering한 것보다 hot press한 전극에서, 그리고 wetting하지 않은 것보다 wetting한 전극에서 상대적으로 더 Knudsen 흐름영역으로 전이된다.

(2) 지지체를 달리한 전극의 성능은 TGP-0.30>TGP-1.20>E-715의 순으로 감소하였으며, 이것은 이들 전극에서의 산소 플럭스 크기의 순서와 같다.

감 사

본 연구는 동력자원부 대체에너지 기술개발사업 연구비 및 (주)호유 연구비에 의하여 수행되었으며 그 동안의 지원에 감사드립니다.

사용기호

B₀ : geometrical factor of membrane [ml cm/cm² atm]
 D : diffusion coefficient [cm²/sec]
 K : permeability [ml cm/cm² sec atm]

K₀ : permeation rate of Knudsen [ml cm/cm² sec atm]
 k : mass transfer coefficient [cm/sec]
 L : thickness of membrane [cm]
 M : molecular weight [g/gmol]
 q : tortuosity factor
 R : gas constant [J/gmol K]
 T : temperature [°C]
 t₀ : time lag [sec]
 r : pore radius [cm]

그리스 문자

ε : porosity
 η : viscosity of gas [g/cm sec]

참고문헌

1. Bockris, J. O'M. and Srinivasan, S.: "Fuel Cells: Their Electrode Chemistry", McGraw-Hill, N. Y. (1969).
2. Berger, C.: "Handbook of Fuel Cell Technology", Prentice-Hall, N. J. (1968).
3. McDougall, S.: "Fuel Cells", John Wiley & Sons, N. Y. (1976).
4. 오기환, 한정혁, 실용진, 이태희: 화학공학, **28**, 208 (1990).
5. Watanabe, M., Makita, K., Usimi, H. and Motoo, S.: *J. Electroanal. Chem.* **195**, 197 (1986).
6. Lu, C. and Dalil, A. A.: NASA CR-174722, U. S. Department of Energy (1984).
7. Tanioka, A. and Ishikawa, K.: *J. Applied Polymer Science*, **29**, 583 (1984).
8. Leenaars, A. F. M. and Burggraaf, A. J.: *J. Membrane Science*, **24**, 245 (1985).
9. Yasuda, H. and Tsai, J. T.: *J. Applied Polymer Science*, **18**, 805 (1974).
10. Masahoro, N., Haruhiko, O. and Yoshinori, T.: *J. Membrane Science*, **39**, 301 (1988).
11. Shian-Cherng Yang's Ph.D paper: The University of Connecticut (1988).
12. Giner, J. and Hunter, C.: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1124 (1969).
13. Michael, C. K. and Ralph, E. W.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2510 (1990).
14. Pehr, B.: *Electrochimica Acta*, **32**, 115 (1986).
15. Gidaspow, D.: Department of Energy and Environment (1980).
16. Mohammad Farooque Energy Research Corpora-

- tion : NASA-CR-168298, U. S. Department of Energy(1983).
17. Yang, S. C. and Cutlip, M. B.: *Electrochimica Acta*, **34**(5), 703(1989).
18. Yang, S. C., Cutlip, M. B. and Stonehart, P.: *Electrochim. Acta*, **34**, 703(1989).
19. Bungay, P. M., Lonsdale, H. K. and de Pinho, M. N.: "Synthetic Membranes; Science, Engineering and Applications", D. Reidel Publishing Co.(1983).