

가속시험을 이용한 인산형 연료전지 전극의 성능 특성

김창수[†] · 송락현 · 신동열

한국에너지기술연구소
(1994년 8월 17일 접수, 1994년 12월 29일 채택)

Performance Characteristics of Phosphoric Acid Fuel Cell Electrode by Acceleration Test

Chang Soo Kim[†], Rak Hyun Song and Dong Ryul Shin

Korea Institute of Energy Research
(Received 17 August 1994; accepted 29 December 1994)

요 약

본 연구에서는 인산형 연료전지용 전극의 제조시 전극촉매층에서의 PTFE 함량(25에서 65 wt%까지)과 소결 온도(310에서 390°C 까지)의 영향을 알기 위하여 인산흡수도 및 개회로 전압에서의 가속시험에 의한 반전지 특성과 oxygen gain을 조사하였다. 전극촉매층의 인산흡수도는 10시간 이후에 포화상태를 나타내었으며 전극 지지체에 대한 인산 흡수도는 지속적인 증가를 나타내었다. 가속시험 초기에 전극 성능은 전극촉매층 PTFE 함량이 낮은 쪽에서 최고 성능을 나타내었으나 가속시험 시간경과에 따라 PTFE 함량 45 wt%에서 최고 성능을 나타내었다. 이러한 성능의 변화를 oxygen gain을 측정하여 인산에 의한 내부구조 변화와 연관하여 고찰하였다.

Abstract—The effects of polytetrafluoroethylene(PTFE) contents and sintering temperature of electrocatalyst on the electrode performance for phosphoric acid fuel cell have been studied by an acceleration test of cathode half cell, and measurement of the phosphoric acid absorption of catalyst layer and support. The acid absorption in catalyst layer was saturated after 10 hours, but that of electrode support layer was continuously increased. While the performance of electrode showed maximum in the low PTFE contents at the initial stage of acceleration test, the maximum performance was shifted to 45 wt% PTFE contents after 24 hours acceleration test. These phenomena were discussed with oxygen gain characteristics and microstructure variation caused by phosphoric acid absorption into electrode.

1. 서 론

연료전지를 장시간 운전할 경우 전지 내 전극의 퇴화현상에 의해 전지의 성능과 수명은 운전시간이 경과함에 따라 감소하게 된다. 인산형 연료전지에서는 특히 공기극의 퇴화가 심각하며 공기극의 퇴화는 전극 내 탄소의 부식[1]과 백금 입자의 용해[2, 3] 및 성장[3] 등에 의해 일어난다고 보고되고 있다. 따라서 전극제조

조건을 적절하게 변환시킴으로써 전극의 성능을 향상시키고 더불어 수명을 개선시키는 것이 필수적인 과제이다.

그러나 연료전지는 통상 40,000시간 정도의 긴시간을 안정되게 운전되어야 하고 연료전지가 운전됨에 따라 전지 성능은 운전시간 별로 증가했다가 다시 감소하는 특성을 보여줄 뿐만 아니라 연료전지 초기 운전시 대략 5,000시간 범위 내에서는 전지 성능이 불안정하다[4, 5].

연료전지 전극의 특성을 시험하는 방법은 Tafel slope, 교환 전류밀도 등 직접적인 전극 성능을 조사하는 분극시험외에, oxygen gain 측정, 교류임피던스법, 저항 측정법, load cycling 등 여러 가지 방법들이 있다. 이러한 방법으로부터 전극의 장기적인 성능 및 수명을 구하기 위해서는 긴 시험시간이 요구되는 단점이 있다. 이러한 단점을 보강하기 위해 battery 시스템과 마찬가지로 가속시험법이 개발되어져 왔다. 가속시험법으로는 thermal cycling, on-off cycling 등이 도입되었으며, 외부환경 또는 운전조건을 혹독하게 만들어 줌으로서 전지의 성능을 빠른 시간 내에 퇴화되게 한다. 따라서 가속시험에는 시험시간이 짧아지게 되고 또한 시험수도 감소될 수 있다[4].

Coleman[4] 등은 가속시험법으로 thermal cycling, on-off cycling 시험법을 도입하였으며, 또한 CO 가스를 의도적으로 공급하여 촉매의 피독성을 조사하기도 하였다. 한 예로 그들은 on-off cycling 시험에서 전극의 성능저하가 있음을 명확히 보여주고 있다. 또한 송 등[11]은 gas on-off시 공기 보다 수소가스의 공급중단이 전지성능을 크게 감소시킴을 확인하였으며, 이러한 방법이 가속시험법으로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

Thermal cycle, on-off cycling 시험 등은 외부환경을 변화시켜야 하는 번거로움이 있으나 외부환경을 변화시키지 않고 가속시험을 수행할 수 있는 매우 간단한 방법이 개회로 전위에 전극을 놓이게 하는 방법이다. 최근 Alderucci 등[6]은 개회로 전압에서 전지를 작동시킬 때 전극 구조가 매우 심각하게 퇴화된다는 사실을 보고하였으며, Honji 등[7]은 개회로 전위에서는 전극 성능 퇴화의 주요 요인 중의 하나인 백금입자의 성장이 매우 빨리 일어남을 보고하였다. 이러한 사실로 미루어보아 개회로 전위는 전극의 가속시험조건으로서는 충분하다는 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 인산형 연료전지용 전극제조시 중요한 변수인 PTFE(polytetrafluoroethylene) 함량과 소결 온도의 효과를 추구하였으며, 전극의 장시간 성능 및 수명 특성을 얻기 위해 개회로 전압에서의 가속시험법을 도입하였다. 전극제조 조건별로 전극성능과 수명, 인산 흡수도 및 oxygen gain 특성을 가속시험 시간에 따라 조사하여 최적의 성능 및 수명을 갖는 전극을 제조하는 조건을 도출하고자 하였다.

2. 실험방법

전극은 흑연계 탄소재료로 된 전극지지체 위에 촉매층을 가압, 밀착시킨 후, 질소분위기 오븐 속에서 소성하여 제조하였다. 촉매층에 소수성을 주기 위한 PTFE

함량은 25에서 65 weight percent(wt%)까지 변화시켰으며, PTFE 함량의 효과를 추구하기 위해서는 소결 온도는 350℃로 고정시켰다. 소결 온도에 따른 효과를 보기 위해서 전극제조는 소결 온도를 310-390℃ 범위로 변화시켰으며, 이 때는 PTFE 함량은 45 wt%로 고정시켰다.

촉매층의 인산흡수도 시험은 105 wt% H_3PO_4 인산용액에서 수행되었다. 인산흡수도 시험은 직경 약 2 cm인 촉매층을 사용하였으며, 190℃의 인산이 담긴 접시에 촉매층을 넣고 일정한 시간이 경과한 후 인산 함침 전후의 촉매층 무게를 측정하여 인산흡수도를 구하였다. 인산 흡수도 측정시 접시는 장시간 인산에 노출시 발생하는 인산에 의한 침식 등을 방지하기 위해 PTFE로 제작된 접시를 사용하였으며, 인산이 대기 중에 쉽게 노출되는 것을 방지하기 위해 뚜껑을 만들어 밀봉하였다. 인산흡수도 시험 결과는 촉매층의 단위 무게당 흡수된 인산량, g/g-cat로 나타내었다.

제조된 전극의 반전지의 분극시험시 기준전극은 RHE (Reversible Hydrogen Electrode)를 사용하였으며, 인산 용기는 인산흡수도 시험과 마찬가지로 PTFE로 제작하였고, counter electrode는 백금망을 사용하였다. Potentiostat는 EG & G사의 M273을 이용하였다. 또한 인산용액은 시험동안에 대기 중에 쉽게 노출되지 않도록 뚜껑을 만들어 덮었다. 장시간 분극시험에 사용된 방법은 가속시험법이였으며 시험순서는 다음과 같다. 먼저 전극을 시험 holder에 장착한 후 counter electrode, 기준전극과 함께 인산에 담근 후 온도를 190℃로 상승시켰다. 이 때 상온에서 190℃까지 온도 상승시간은 약 1시간 정도이었다. 190℃ 도달 후 바로 음극분극을 측정하였다. 이 때를 가속 시험시간 0시간으로 정의한다. 그 후 개회로 전위(OCV : Open Circuit Potential)에서 5시간 유지한 후 다시 분극을 측정하였다. 이 때를 가속 시험시간 5시간으로 정의하였다. 그 후 다시 24시간 후 시험을 실시하였다.

실제로 이러한 가속시험 방법은 Alderucci[6] 등에 의해 처음 제외되었으며, 음극을 OCV에 유지하는 동안에 탄소 전극이 부식되므로서 전극성능이 빠른 속도로 퇴화되기 때문에 가속조건이 형성되게 된다. 본 실험에서 가속 분극시험 동안에 흘러준 산소 및 공기량은 각각 30 cc/min, 50 cc/min이었으며, 이것은 이전의 실험 결과[5]로 보아 분극시험을 하기에는 충분한 유량이다. 측정된 분극곡선에서 IR drop을 구하기 위해 Frequency Response Analyzer(Solartron 1255)를 이용하여 임피던스를 측정하였으며, 이 결과로부터 전해질저항을 구하여 IR loss를 제거하였다.

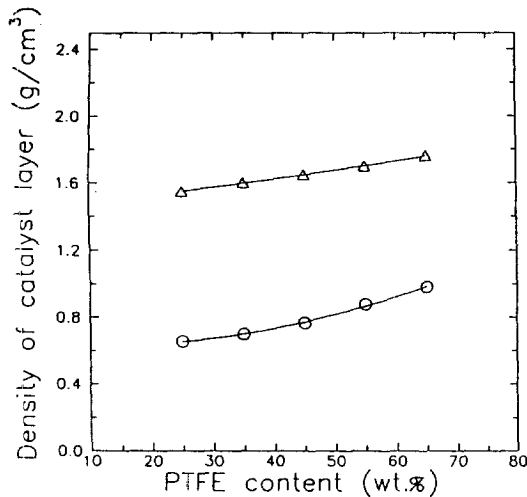


Fig. 1. Theoretical(Δ) and experimental(\circ) density of the electrocatalyst layer.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 인산 흡수도

3-1-1. 전극 촉매층의 기공 특성

Fig. 1은 촉매층 내 PTFE 함량에 따른 촉매층의 이론적인 밀도와 실험치를 나타내고 있다. 촉매층의 이론적인 밀도는 PTFE와 Pt/C 분말이 어떠한 화학 반응없이, 그리고 어떠한 pore도 형성치 않고 혼합되었을 때의 밀도로 정의하며, 이론밀도는 Pt/C 밀도와 PTFE의 밀도로부터 계산하였다. 촉매층의 Pt/C 밀도는 Pt/C 분말을 물에 넣고 그 부피와 무게를 측정하여 구하였으며, PTFE 밀도는 본 실험에 사용된 PTFE emulsion을 150°C의 오븐에 넣고 물을 완전히 제거한 후 Pt/C 밀도 측정과 동일한 순서로 수행되었다.

측정된 PTFE 밀도는 다른 실험자료에서 보고된 2.0 g/cc[8]와 일치하였으나, Pt/C 분말 밀도는 알려진 carbon vitreous carbon black의 밀도인 1.7 g/cc[8]에 비해 조금 적은 값을 가졌다. 이것은 전극 촉매층의 활성을 증가시키기 위해 탄소 분말 내 micropore를 분포시켰기 때문인 것으로 추정된다. Fig. 1을 보면 촉매층 제조 후 촉매층의 밀도는 이론치에 비해 크게 감소하고 있으며 이것은 촉매층 내 대량의 pore가 형성되었음을 의미한다.

촉매층의 이론 및 실험 밀도로부터 계산한 porosity와 pore volume의 값을 Table 1에 나타내었다. Porosity는 PTFE 함량이 증가함에 따라 감소하였으며 PTFE 함량 25-65 wt% 범위 내에서 60-40%의 porosity를 가졌다. 이러한 porosity 값은 Watanabe[9] 등이 Mercury Po-

Table 1. Porosity and Pore volume in catalyst layer

PTFE content	Porosity(%)	Pore volume(cc/cat.gr)
25	57.7	0.88
35	56.4	0.81
45	53.6	0.70
55	48.4	0.55
65	44.2	0.45

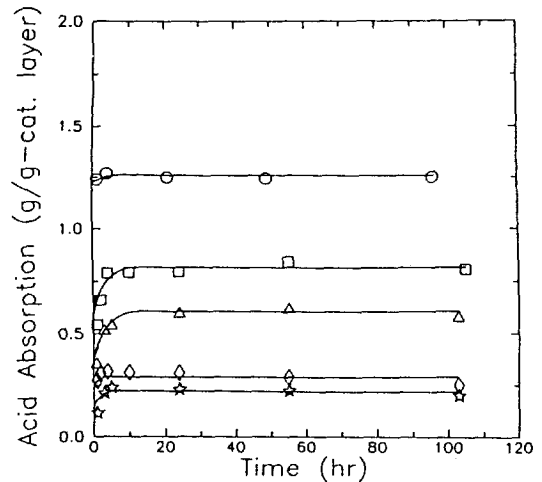


Fig. 2. Acid absorption in electrocatalyst layer with variation of 25 wt%(\circ), 35 wt%(\square), 45 wt%(Δ), 55 wt%(\diamond), and 65 wt%(\star) of PTFE contents.

rositimer로부터 구한 값과 잘 일치하고 있으며, 또한 PTFE 함량에 따른 porosity 증가경향도 그들과 동일하다. 또한 pore volume도 PTFE 함량이 증가함에 따라 감소하였으며, 이러한 경향은 Mori[10]에 의해 얻어진 것과 동일하다. 그러나 pore volume의 절대값에 있어 Mori 등은 50 wt% PTFE에서 약 1.5 cc/g-cat이었으나, 본 실험에서는 45 wt% PTFE에서 0.7 cc/g-cat의 값을 나타내었다. 이러한 차이는 Mori 등은 전극 촉매층 제조시 painting 방법을 사용하였으며 본 부분의 경우는 rolling 방법[11]을 사용하여 이러한 전극 제조공정의 차이에 기인할 수 있다.

3-1-2. PTFE 함량의 영향

전해질 층에 흡수된 인산은 인산형 연료전지의 일반적인 운전 온도인 190°C에서 전극 내로 흡수되어 반응 기체/전극/인산의 3상 계면을 형성한다. 이 때 3상 계면의 형성정도는 인산의 흡수량과 직접적인 관계를 갖는다. 따라서 인산이 전극 내 어느정도 적절하게 지속적으로 형성되어 있는가에 따라 전극 성능과 수명은 달라지게 된다.

Fig. 2는 촉매층 내 PTFE 함량에 따른 인산흡수량을 나타낸다. 촉매층의 인산 흡수도는 촉매층을 190°C 인산 용액 표면에 띄워 일정시간 경과 후 촉매층의 무게를 측정하여 인산흡수 시험 전 무게를 뺀 후 단위 촉매 무게당 인산흡수량으로 환산하여 나타내었다. 시간이 경과함에 따라 빠른 속도로 전극 촉매층은 인산을 흡수하여 거의 10시간 이내에는 포화되는 것으로 나타났다. 포화상태에서의 단위 촉매 무게당 인산흡수량은 PTFE 함량이 증가함에 따라 감소하였으며, Mori[10] 등의 실험에서 관찰된 결과인 PTFE 함량에 따른 인산흡수도의 포화상태에 도달되는 시간의 커다란 변화는 본 실험에서는 명확히 관찰되지 않았다. 다만 25 wt%와 같이 PTFE 함량이 매우 작은 경우 인산흡수도는 급속히 증가하였으며, 이것은 인산이 빠른 속도로 흡수되어 포화됨을 의미한다. 반면에 65 wt%와 같이 다량의 PTFE가 존재할 경우 느리게 포화상태에 도달되는 것이 관찰되었으나, 모두 10시간 이내에 포화상태에 도달되었다.

본 연구에서와 같이 다른 연구자들에 의해서도 인산 흡수도의 포화상태가 관찰되고 있으며 인산형 연료전지의 경우 운전 시간이 경과함에 따라 계속해서 촉매층의 탄소부식, PTFE 피막의 유실 등으로 촉매층의 소수성(hydrophobicity)이 감소하기 때문에 인산이 촉매층 내로 계속해서 침투해 들어갈 요인이 발생함에도 불구하고 이러한 포화상태가 관찰되었다. 초기의 빠른 인산흡수는, 인산에 촉매층을 담금과 동시에 발생하는 3상 계면형성에 의한 인산 흡수이며, 이것은 매우 커다란 surface energy 변화에 기인하는 것으로 생각된다. 실제 인산흡수도 측정시 촉매층을 190°C 인산에 담금과 동시에 고집어 내었을 경우에도 매우 많은 양의 인산이 흡수되어 있음이 확인되었다. 둘째로 초기에 빠른 흡수 후 흡수시간이 경과함에 따라 조금 느리게 흡수되어지는 것은 3상 계면 형성 후 인산이 촉매 내로 이동에 기인하기 때문이며 그 후 포화상태에 도달하게 된다. 촉매층이 인산에 접했을 때 인산흡수와 동시에 탄소부식과 PTFE 피막의 유실이 발생하게 된다. 실제 탄소부식은 빠른 속도로 일어남이 보고되고 있으며[2], 특히 인산흡수도 시험은 전극의 개회로 전압과 다한가지의 전위에 놓이게 됨으로 탄소부식은 매우 심각하게 발생한다. 본 연구에서도 촉매층을 인산흡수도로 시험한 후 인산을 모두 제거하고 무게를 측정해 보면, 촉매층의 무게는 인산흡수 시험전에 비해 상당량 감소했음이 확인되었다. 따라서 인산흡수도가 흡수시간에 따라 포화상태가 나타나는 것은 촉매층에 더이상 인산흡수가 중단되는 것이 아니라 흡수시간이 경과함에 따른 인산흡수량이 적고 또한 탄소부식 및 PTFE 유실 등에 기인한

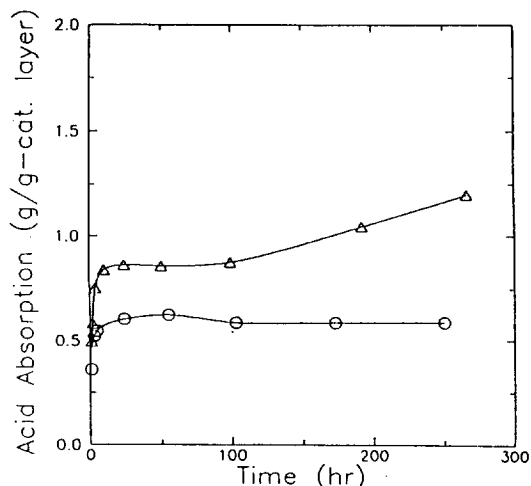


Fig. 3. Acid absorption in electrocatalyst layer(○) and electrode(△) with 45 wt% PTFE.

촉매층 무게 감소로 상쇄되기 때문에 나타난 겉보기 현상인 것으로 판단된다.

3-1-3. 전극 지지체의 효과

촉매층의 인산흡수도 측정시 촉매층 지지체의 효과를 조사하기 위해 촉매층만의 인산흡수량 측정 시험과 달리 지지체를 가지고 있는 촉매층의 인산흡수도를 측정하였다. 시험방법은 지지체를 갖는 촉매층을 일정한 크기로 자른 후 인산에 넣고 일정한 시간 간격으로 인산 흡수량을 측정하여 단위 촉매 무게당 인산흡수량으로 환산하였다. 실질적으로 전극은 촉매와 촉매지지체를 포함하기 때문에 전극성능에 촉매층의 인산흡수량 뿐만 아니라 전극 지지체의 인산흡수 거동도 전극 성능에 영향을 미칠 것이라는 개념이 실험 시도의 밑바탕이었다.

Fig. 3은 전극촉매층이 전극지지체를 갖는 경우와 갖지 않는 경우에 대한 인산흡수도를 나타낸다. 지지체가 없는 경우에는 약 10시간 이상에서 일정한 인산흡수도를 나타낸 반면 전극 지지체를 갖는 경우에는 계속해서 인산흡수도가 증가하였다. 그리고 촉매층 지지체를 갖는 경우에 훨씬 더 많은 인산흡수량을 보여주었다. 이것은 전극 촉매층 뿐만 아니라 전극 지지체도 인산을 흡수한다는 것을 나타내며, 전극 지지체에 의한 인산의 추가 흡수량은 시간이 경과함에 따라 계속해서 증가함을 알 수 있다. 이러한 증가는 인산흡수 시간이 증가함에 따라 증가하여 일정시간 이상에서는 촉매층에 의한 흡수량에 비해 지지체의 인산흡수량은 더 커지게 된다.

촉매층 지지체에 의한 인산흡수 경로는 촉매층의 인산흡수 과정과는 다소 다를 것으로 생각된다. 촉매층의

경우 인산과 직접 접촉하여 모세관 현상에 의해 인산이 흡수되나, 촉매층 지지체의 경우 직접 인산과 접촉하지 못하기 때문에 비록 작은 증기압이지만 증발된 인산에 의한 지지체의 인산흡수가 주된 경로일 것으로 여겨진다. 촉매층 지지체는 반응기체를 공급하는 분배선 역할을 하기 때문에 촉매층 지지체에 의해 흡수된 인산은 반응기체의 공급을 어렵게 하고 이로 인하여 전극 성능을 저하시킬 것으로 사료된다. 또한 지지체에 의한 과다한 인산흡수는 전극촉매층에 영향을 미쳐 전극 flooding을 조장시킬 가능성도 배제할 수 없다.

더욱이 촉매층 지지체를 갖는 경우 PTFE 함량 25, 45 wt%에 있어 인산흡수도 거동이 다소 다르게 나타남을 볼 수 있다. 25 wt% 경우 인산흡수도는 약 10시간 정도까지 급속히 증가하였는데 이 시기의 인산흡수도는 촉매층 지지체가 없는 경우와 거의 같게 나타났으며, 더욱 시간이 증가함에 따라 계속해서 서서히 인산흡수도는 증가하였다. 반면에 45 wt%의 경우 약 10시간까지 매우 급속한 인산흡수량 증가를 보여주었으나, 이 시기에서 인산흡수도는 지지체를 갖는 것은 훨씬 더 크게 나타났다. 이어서 인산흡수도는 시간이 경과함에 따라 약간 일정한 값을 유지하다가 계속해서 서서히 증가하였다.

PTFE 함량에 따른 인산흡수도 거동의 이러한 차이는 촉매층 지지체에 의한 인산흡수량의 상대적인 차이에 기인하는 것으로 판단되며, PTFE 함량이 많은 경우에 촉매층의 인산흡수량이 상대적으로 적어 촉매층 지지체의 효과가 매우 크게 나타나기 때문이다.

3-2. 전극 성능 및 수명 특성

3-2-1. PTFE 함량의 영향

Fig. 4는 전극 촉매층 내 PTFE의 함량에 따른 산소 공급시 전극 성능을 나타내고 있다. Fig. 4(a)에서는 가속시험 시간 0시간에서의 성능을 나타내며, PTFE 함량이 35 wt%에서 최고 성능을 나타내었다. 반면에 Fig. 4(b), (c)는 각각 가속시험 시간 5, 24시간에서의 성능을 나타내며, 모두 45 wt% PTFE에서 최고성능을 나타내었다. 이러한 실험자료로부터 대표적인 전극 성능값을 구하여 Fig. 5에 나타내었으며, $0.75 V_{RHE}$ 에서 전극 성능은 PTFE 함량이 적을 때는 가속시험 시간에 관계없이 PTFE 함량이 증가함에 따라 증가하다가 최고 값을 나타낸 후 PTFE 함량이 더욱 증가함에 따라 다시 감소하였다. 가속시험 시간에 따른 최고 성능을 나타내는 PTFE 함량은 가속시험 시간이 증가함에 따라 35 wt%에서 45 wt%로 천이하였다.

PTFE 함량에 따른 이러한 전극 성능 거동은 Fig. 1과 2의 인산흡수도와 밀접한 관계를 가질 것으로 생각된다.

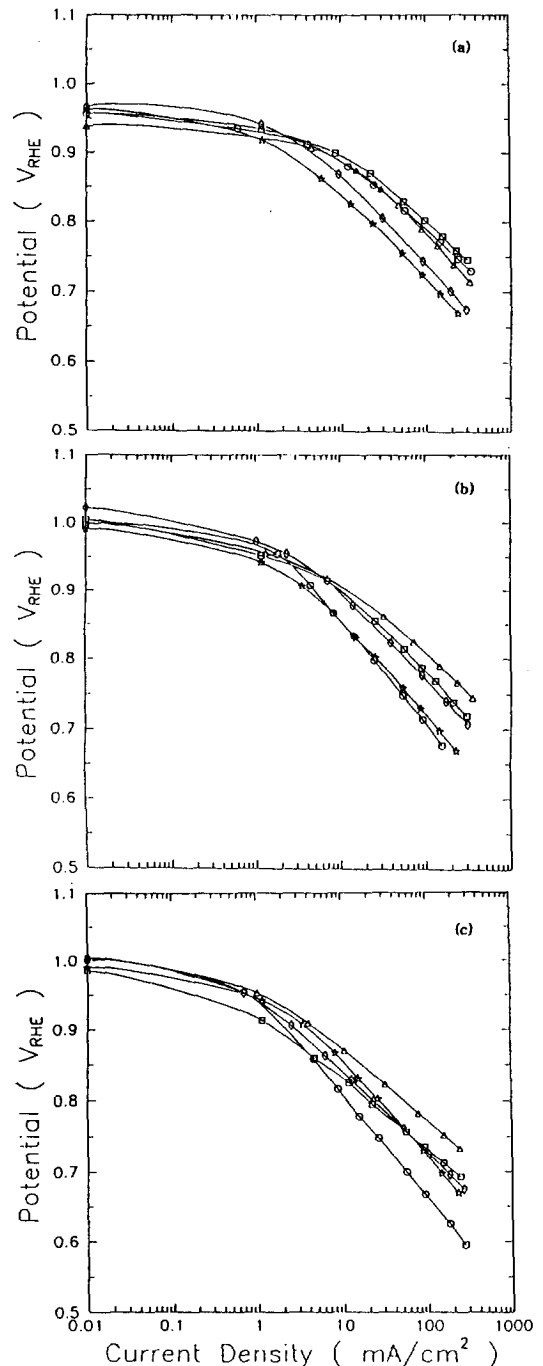


Fig. 4. Cathode performance as a function of PTFE contents, 25 wt%(○), 35 wt%(□), 45 wt%(△), 55 wt%(◇), and 65 wt%(☆) in the catalyst layer. Reaction gas is oxygen. Fig. 4(a), (b) and (c) represent 0, 5, and 25 hours acceleration test time, respectively.

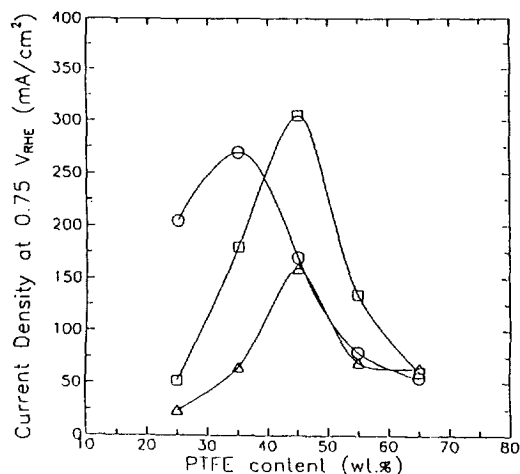


Fig. 5. Current density(mA/cm²) of cathode at 0.75 V_{RHE} as a function of PTFE contents in the electrocatalyst layer. Reaction gas is oxygen. Acceleration test time are 0 hour(○), 5 hour(□), and 24 hour(△).

PTFE 함량이 적은 경우 인산흡수도는 PTFE 함량이 많은 경우에 비해 매우 빠른 속도로, 그리고 매우 큰 인산흡수량을 나타내게 된다. 그래서 가속시험 초기에는 PTFE 함량이 낮은 쪽에서 빨리 적절한 3상계면이 형성되고 이로 인해 가장 좋은 전극 성능을 나타내게 된 것으로 판단된다. 이것은 Fig. 5에서 PTFE 함량 45 wt% 이상에 비해 35 wt% 이하에서 매우 큰 산소 전극의 전류 밀도가 가속시험 초기에 나타난다는 사실로 잘 증명되고 있다. 그러나 PTFE 함량이 더 적은 25 wt%에서 최고 성능을 나타내지 않고 35 wt%에서 최고 성능을 나타낸 것은 PTFE 함량이 매우 적을 경우에는 3상계면은 빠르게 형성되나 소수성의 부족으로 flooding 될 가능성이 매우 높기 때문이다. 다시 말하면, 25 wt% PTFE의 촉매층은 가속시험시 상온에서 190℃로 상승하는 동안에 이미 최적의 3상계면이 형성되고 일부는 flooding 되기 때문에 소수성이 더 큰 PTFE 함량 35 wt% 전극에서 최고 성능을 나타낸 것이다. PTFE 함량 25 wt%에서 전극이 일부 flooding 되었다는 사실은 oxygen gain의 실험으로부터 확인되었으며, 이 전극의 경우 실제 200 mA/cm²에서, 가속시험 시간 0시간과 24시간에서 각각 약 80 mV, 150 mV의 oxygen gain 값을 가졌다. 이 값은 활성화 영역을 벗어나 농도과전압이 전극 반응에 매우 많은 부분을 차지하고 있다는 것을 나타낸다.

Fig. 5는 가속시험 시간이 증가함에 따라 PTFE 함량이 낮은 전극은 PTFE 함량이 높은 것에 비해 빨리 퇴화함을 보여주며, PTFE 25, 35 wt%의 경우는 전극

성능이 급격히 감소함을 나타낸다. 이것은 낮은 PTFE 함량에서는 소수성의 저하로 가속시험 시간이 증가함에 따라 인산에 의해 flooding은 더 많이 일어나기 때문이다. 반면에 45 wt% 이상의 PTFE 함량에서는 PTFE 함량에 관계없이 모든 전극은 가속시험 시간 0시간에 비해 5시간에서는 전극 성능이 다소 증가하였으며, 그 후 24시간 시험에서는 다시 감소하였다. 이것은 PTFE 함량이 높은 경우는 가속시험 시간 0시간에서는 3상계면이 완전히 형성되지 않고 5시간 이후에 최적의 3상계면이 생성되며, 그 다음 24시간이 경과하면 flooding 되기 시작함을 의미한다.

또한 PTFE 45 wt% 이상에서 전극 성능을 PTFE 함량이 증가함에 따라 감소한 것은 PTFE 함량이 증가함에 따라 소수성이 너무 크고 Table 1에 나타난 바와 같이 porosity가 감소하기 때문이다. 즉 PTFE 함량이 많을 경우 소수성이 지나치게 커서 3상계면이 적절하게 형성되지 않고 또한 porosity 저하로 3상계면 면적이 감소하기 때문에 적당한 PTFE 함량인 45 wt%에서 최고 성능을 나타낸 것으로 생각된다.

결과적으로 소수성을 주는 PTFE를 지나치게 많이 전극촉매층에 첨가할 경우 3상계면 상태가 적절하게 형성되지 않아서 전극성능 및 수명이 감소하며, 매우 적은 양이 첨가될 경우는 3상계면이 빨리 형성되어 연료전지 운전초기 성능은 우수하나 소수성의 저하로 빠른 속도로 전극이 flooding 되기 때문에 수명이 감소하게 된다. 이상과 같은 실험결과 및 논의로부터 전극 제조시의 최적의 PTFE 함량은 45 wt%, 소결온도는 350℃이었으며, 이 때 전극 성능은 가속시험 24시간 내에서 0.75 V_{RHE}에서 160-305 mA/cm²범위의 값을 나타내었으며, 최고 성능은 가속시험 5시간에서 0.75 V_{RHE}, 305 mA/cm²이었다.

3-2-2. 소결온도의 영향

Fig. 6은 소결온도에 따른 PTFE 함량 45 wt%인 전극촉매층의 분극 곡선을 나타내고 있다. 가속시험 시간에 상관없이 소결온도가 증가함에 따라 전극 성능은 증가하였으며, 소결온도가 더욱 증가할 경우 다시 감소하였다. 전극 성능이 최고를 나타내는 소결온도는 350℃이었으며, Tafel slope도 낮은 값을 가진 것으로 나타났다. 두번째 성능이 우수한 것으로 370℃ 소결온도이었으며, 더 높은 소결온도인 390℃에서는 낮은 전극 성능을 나타내었다.

소결온도 상승에 따른 전극 성능 거동은 전극촉매층의 소결시 생성되는 PTFE 피막과 밀접한 관계를 가질 것으로 여겨진다. 전극촉매층을 소결할 경우 촉매층 내 PTFE 입자는 용융되어 탄소 분말 입자 사이에 얇은 피막을 형성하게 되며, 이러한 피막은 전극이 인산과

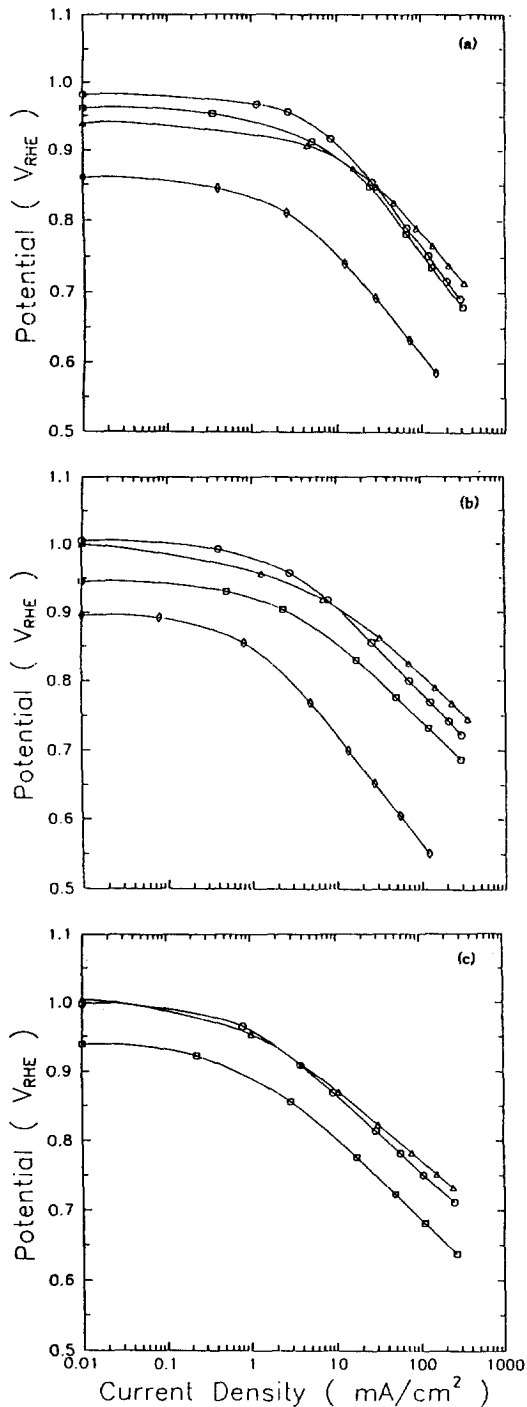


Fig. 6. Cathode performance as a function of sintering temperature: 330°C(\diamond), 350°C(\triangle), 370°C(\circ), 390°C(\square). Reaction gas is oxygen. Fig. 6(a), (b), and (c) represent the acceleration test time to 0, 5 and 24 hr, respectively.

접하게 될 때 인산에 의한 젖음성(wettability)을 방지하여 3상계면을 형성하게 한다. 그리고 전극이 인산에 계속해서 놓이게 될 때 탄소의 부식으로 PTFE 피막은 유실되게 된다고 알려져 있다[2]. 그러므로 동일한 PTFE 함량의 전극촉매층을 가지고 소결온도를 달리했을 때 촉매층에 PTFE 피막은 소결온도가 클수록 소결이 더욱 심하게 되어 더 얇은 두께의 피막이 형성되며, 본 연구의 가속시험 조건에서 이러한 피막은 탄소부식에 의해 PTFE 유실을 더욱 쉽게 일으킬 것으로 여겨진다. 그래서 350°C 소결온도 이상에서는 소결온도가 증가할수록 전극 성능은 감소하게 된 것으로 생각된다.

반면에 350°C 이하의 소결온도인 330°C에서는 매우 낮은 전극 성능을 나타내었으며, 가속시험시 매우 급속하게 전극 성능이 퇴화되었다. 이러한 이유는 비록 제 2상인 PTFE가 탄소입자간의 결합체 역할만 할 뿐이지만 PTFE에 의한 전극촉매층 내 탄소입자의 소결은 PTFE가 용융되어 탄소 분말을 연결시킨다는 점에 있어서 일종의 제 2상에 의한 액상 소결(liquid phase sintering)과 유사하다. 따라서 PTFE의 용융점이 327°C이기 때문에 소결온도 330°C에서는 PTFE에 의한 소결이 국부적으로 불완전하게 될 것이며, 이로 인해 탄소입자 사이에 PTFE 피막의 형성이 완전치 못할 것으로 생각된다. 그래서 330°C 소결온도의 전극은 촉매층 내 PTFE의 미소결로 소수성이 부족하게 되어 전극 성능 시험시 매우 낮은 값을 나타내었으며, 또한 가속시간에 따라 인산 flooding이 급속히 일어나 전극 성능은 쉽게 퇴화하게 된 것이다. 더욱이 24시간 가속시험에서 불가능할 정도로 전극 성능은 매우 낮았다. 그리고 매우 낮은 소결온도인 310°C의 전극은 촉매층의 저항이 매우 높아 전극 성능 측정이 불가능하였으며, 개회로 전위가 제대로 형성되지 않았다. 이와 같이 PTFE 용융점 이하의 매우 낮은 온도에서는 전극이 소결되지 않고 전극제조시 rolling에 의한 기계적인 소결(mechanical sintering) 상태를 그대로 유지하기 때문에 탄소입자는 PTFE 입자에 의해 거의 격리되어 있는 상황이 되므로 전극 촉매층의 저항은 매우 커지게 된다.

Fig. 7은 소결온도에 따른 전극 성능의 대표적인 값을 0.75 V_{RHE} 를 기준으로 하여 구해 놓은 것이다. 앞에서 언급한 바와 같이 소결온도에 따른 전극촉매층의 전극 전류 밀도는 350°C 소결온도에서 최고를 나타내었으며, 가속시험 5시간에서, 305 mA/cm²의 전류밀도를 나타내었다.

3-2-3. Oxygen gain 특성

전극의 성능은 비록 초기 성능이 우수하더라도 인산에 의한 전극의 부식, PTFE 유실 등으로 전극이 flooding되면 수명은 급속히 저하하게 된다. 반면에 초기 성

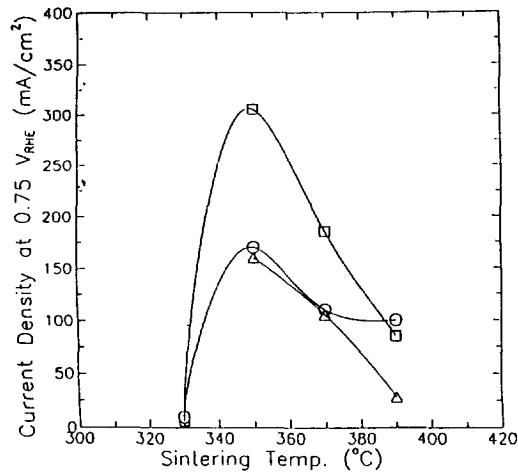


Fig. 7. Current density(mA/cm^2) of cathode at $0.75 V_{\text{RHE}}$ as a function of sintering temperature. Reaction gas is oxygen. Acceleration test time are 0 hour (\circ), 5 hours(\square), 24 hours(\triangle).

능이 조금 덜 우수하더라도 인산에 대한 저항성이 큰 전극은 수명이 길어지게 될 것이다. 그러므로 연료전지 운전동안에 전반적으로 전극성능이 우수하고 인산에 의한 저항성이 큰 전극의 개발이 중요한 문제로 대두된다. 그러나 인산에 의한 저항성이 너무 클 경우 인산에 의한 flooding이 적지만 오히려 3상계면이 잘 형성되지 않아 전극 성능은 감소하게 된다. Oxygen gain은 3상계면 면적 크기 등을 결정지을 수도 없기 때문에 전극 성능의 척도로 삼기에는 부족하지만 전극 내 인산 flooding을 결정짓는다는 면에서 전극 수명의 지표로 사용될 수 있다.

Oxygen gain은 반응기체를 산소와 공기를 불어 넣었을 때 발생하는 동일한 전류밀도에서의 전위차로 나타내며, 동일한 전극 내 반응물의 이동상태를 결정짓는 척도로 이용된다. 다시 말하면 전극 내 3상계면이 얼마나 산소의 이동을 용이하게 하겠끔 적절히 형성되어 있는가의 척도이다. 이론적인 oxygen gain은 활성화 영역에서는 $RT/F \ln 5$ 이고, 활성화-농도 영역에서는 $2RT/F \ln 5$ 로서 본 연구의 시험온도인 190°C 에서는 각각 64.2 mV, 128.4 mV의 이론적인 oxygen gain을 얻을 수 있다.

Fig. 8은 25 wt% PTFE 함량을 갖는 전극의 oxygen gain 특성을 나타내고 있다. 모든 전류 밀도 범위에서 가속시험 0시간에서 oxygen gain은 24시간에서의 것에 비해 상당히 작은 값을 나타내었다. 통상의 연료전지 운전조건인 약 $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 전류밀도에서 oxygen gain을 보면 가속시험 0시간에서 oxygen gain은 약 80 mV를

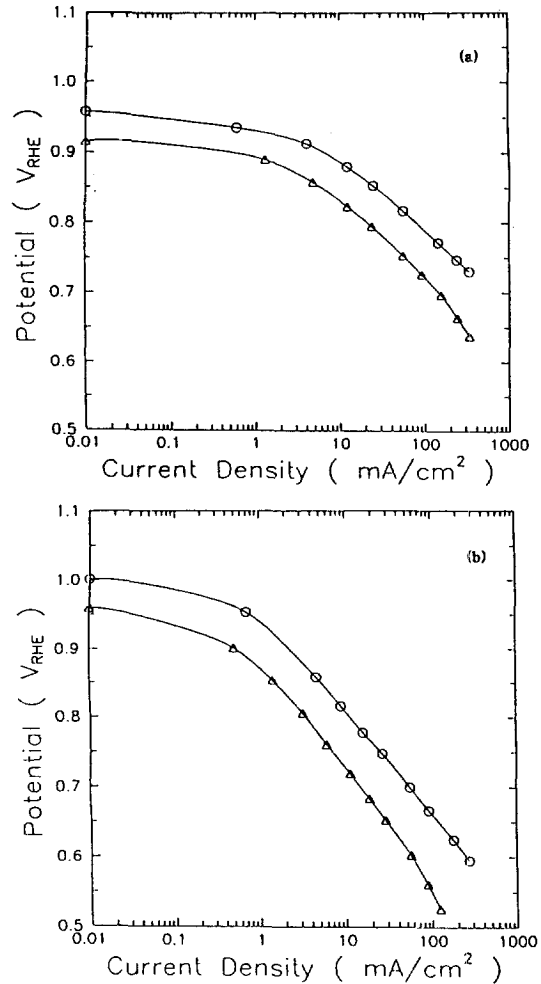


Fig. 8. Oxygen gain characteristics of cathode with 25 wt% PTFE contents. Reaction gas are oxygen(\circ), and air(\triangle). Fig. 8(a) and (b) represent the 0 and 24 hours acceleration test, respectively.

나타내었으나, 24시간 시험 후는 150 mV 이상으로 증가하였다. 전극 촉매층 내 낮은 PTFE 함량으로 인한 인산의 flooding이 매우 심각하게 일어나고, 이로 인해 가속시험 동안에 전극 내 3상계면은 파괴되어 산소 이동이 매우 어렵게 된다는 것을 의미한다.

Fig. 9는 Fig. 8의 경우보다 많은 PTFE 함량인 45 wt%에서의 oxygen gain을 나타내고 있다. 가속시험 0시간에서 oxygen gain은 약 75 mV이고, 24시간 시험 후에도 그 값이 크게 변화되지 않았다. 이 전극은 인산의 flooding에 강한 저항성을 나타내므로 전극 수명이 상당히 좋을 것으로 판단된다.

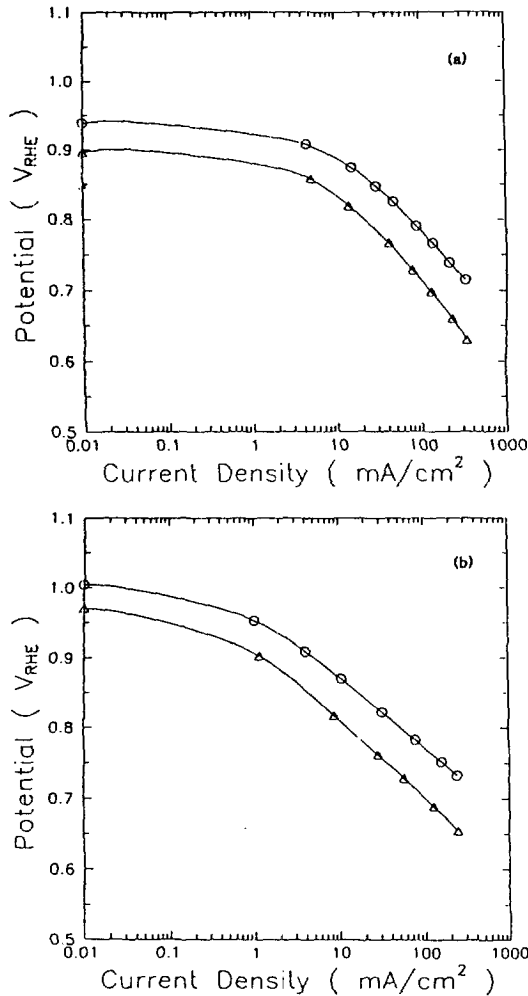


Fig. 9. Oxygen gain characteristics of cathode with 45 wt% PTFE contents. Reaction gas are oxygen(\circ), and air(\triangle). Fig. 9(a) and (b) represent the 0 and 24 hours acceleration test time, respectively.

4. 결 론

PTFE 함량, 소결온도 등 전극 제조 조건 별로 전극을 제조하여 인산흡수도 시험, 가속시험법을 통한 반전지 분극 시험, oxygen gain 등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 전극촉매층의 실험밀도는 이론 밀도에 비해 매우 낮았으며, 실험밀도와 이론밀도의 차이로부터 전극 촉매층의 porosity와 pore 부피를 구하였다. PTFE 함량 25-65 wt%에서 PTFE 함량이 증가함에 따라 porosity는 약 58%에서 약 44%로 감소하였으며, 또한 pore 부피도

0.88 cc/g-cat로부터 0.45 cc/g-cat로 감소하였다.

(2) 전극촉매층의 인산흡수도는 빠른 속도로 증가하여 약 10시간 이후에 모든 전극에서 포화상태의 거동을 나타내었다. 인산흡수도에 미치는 전극 지지체의 영향을 조사한 결과 전극 지지체를 포함한 전극의 인산흡수도는 인산흡수시간이 증가함에 따라 계속해서 증가하였다.

(3) 가속시험법에 의해 전극 성능을 시험한 결과 PTFE 함량이 증가함에 따라 전극 성능은 증가하다가 감소하였다. 가속시험 초기에서는 PTFE 함량이 낮은 쪽에서 최고 성능을 나타내었으나, 가속시험 시간이 길어짐에 따라 PTFE 함량이 높은 45 wt% 전극에서 최고 성능을 나타내었다. 또한 가속시험 시간이 길어짐에 따라 PTFE 함량이 낮은 전극은 PTFE 함량이 높은 전극에 비해 전극 성능이 빨리 감소하였으며, 이것은 oxygen gain 측정으로부터 전극 내 인산의 flooding에 기인하는 것으로 조사되었다. 반면에 높은 PTFE 함량의 전극은 소수성의 과다로 3상계면이 형성되지 않을 뿐만 아니라, porosity도 낮기 때문에 전극 성능이 낮은 값을 나타낸 것으로 판단된다.

(4) 전극 소결온도에 따른 가속시험결과 350°C를 중심으로 소결온도가 증가하거나, 감소함에 따라 전극 성능은 감소하였으며, 따라서 350°C가 최적의 소결온도였다. 330°C 이하로 낮을 경우 가속시험시 매우 급격한 전극 퇴화현상을 나타내었다. 이와 같은 현상은 소결시 생성된 PTFE 피막상태와 전극 미세구조와의 밀접한 관계가 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 1994년도 대체에너지 개발사업 중 선도기술개발(G7) 사업 "인산형 연료전지용 단위전지 요소 기술 개발" 연구의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Gruver, G. A.: *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1719(1978).
2. Bindra, P., Clouser, S. J. and Yeager, E.: *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1631(1979).
3. Aragane, J., Murahashi, T. and Odaka, T.: *J. Electro. Soc.*, **135**, 844(1988).
4. Coleman, A. J., Adams, A. A., Joebstl, J. A. and Walker, G. W.: Power Source Conference, 29th, 9-13 (1980).
5. Christner, L. and George, M.: DOE Report, DOE/ET/13114-T8.

6. Alderucci, V., Passalacqua, E. and Giordano, N.: *J. App. Electrochem.*, **20**, 235(1990).
7. Honji, A., Mori, T., Tamura, K. and Hishinuma, Y.: *J. Electrochem. Soc.*, **135**(2), 355(1988).
8. 化學大辭典, 東京化學同人 編.
9. Watanabe, M., Tomikawa, M. and Motoo, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 81(1985).
10. Mori, T., Imahashi, J., Kamo, T., Tamura, K. and Hishinuma, Y.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**(5), 896 (1986).
11. 송락현, 김창수, 최병우, 신동열, 최수현: 화학공학, **31**(6), 735(1993).