

## 인산 연료전지 전극의 미세구조와 산소환원반응 특성

최병우<sup>†</sup> · 김창수 · 송락현 · 신동열 · 최수현

한국에너지기술연구소  
(1994년 8월 31일 접수, 1995년 2월 18일 채택)

### Microstructure and Oxygen Reduction Reaction in Phosphoric Acid Fuel Cell Electrodes

Byung-Woo Choi<sup>†</sup>, Chang-Soo Kim, Rak-Hyun Song, Dong-Ryul Shin and Soo-Hyun Choi

Korea Institute of Energy Research  
(Received 31 August 1994; accepted 18 February 1995)

#### 요 약

인산 연료전지용 전극을 Teflon 함량 25-65 wt%, 소성온도 320-390°C로 변화시켜 제조하여 촉매층의 기공분포와 기공내부에서의 인산 전해질 및 가스분포량을 계산하고 이 전극에서의 산소환원반응을 조사하였다. 인산흡수도는 테프론 함량이 증가할수록, 소성온도가 높아질수록 전극의 소수성 증가에 의하여 그 값이 낮아졌으며 agglomerate 기공도와 촉매층의 기공도는 전극제조조건에 관계없이 일정한 값을 보였다. 전해액은 촉매층 내 micropore의 일부에 존재하게 되며 전극의 소수성이 증가할수록 보다 작은 기공까지만 채웠다. 105% 인산으로 150-210°C의 온도범위에서 산소환원반응 실험결과 150-190°C에서는 전달계수  $\alpha$ 가 2/3의 값을 가지며 Tafel 기울기가 온도에 비례하였으나 210°C에서는  $\alpha=1/2$ 의 값을 보였다. 평형전위에서의 산소환원반응의 활성화 에너지는 약 68 KJ/mol로 계산되었다.

**Abstract**—Electrodes were made with different preparative conditions (320-390°C sintering temperature and 25-65 wt% PTFE content) and the pore size distribution and electrolyte uptake for each electrode were measured. From these data we calculated porosities, electrolyte and gas volume fractions of the electrocatalyst layer and agglomerate regions. Percentage acid occupation decreased by the increase of PTFE content and sintering temperature due to an increase of hydrophobicity. Porosities of electrocatalyst and agglomerate remained constant regardless of preparative conditions. The electrolyte occupied part of micropore, preferentially smaller radius of pore with increased hydrophobicity. Oxygen reduction reaction in 105% phosphoric acid resulted in  $\alpha$ (transfer coefficient)=2/3 and a proportionality between Tafel slope and temperature in the range of 150-190°C and  $\alpha=1/2$  at 210°C. The activation energy at equilibrium potential was calculated as 68 KJ/mol in the temperature range of 150-190°C.

#### 1. 서 론

인산 연료전지의 전극은 대체로 백금촉매를 다공성 탄소지지체에 담지시킨 Pt/C에 이들을 결합시키고 가스

통로 및 소수성을 주기 위한 Teflon을 혼합하여 얇은 층으로 성형하여 제조한다. 인산 연료전지의 성능은 사용하는 귀금속촉매의 종류 및 전극촉매층의 미세구조에 크게 의존하며 전극의 구조 및 인산흡수도를 조절함으

로서 전지의 성능과 장기간 안정성을 높일 수 있다. 산소환원반응이 직접 일어나는 장소인 촉매반응층의 구조에 대한 이러한 중요성 때문에 이의 미세구조를 이해하기 위한 연구가 최근 많이 이루어졌다. Watanabe 등[1]은 PTFE 함량을 조절하여 전극을 제조하여 이 전극 반응층에 존재하는 기공을 primary, secondary pore로 구분하여 이들 pore에 존재하는 가스 및 인산 전해질의 양을 정량적으로 구하였으며 Mori 등[2]은 테프론 함량 및 전극 소성온도를 조절하여 전극을 만든 후 이들에 존재하는 pore의 부피, 인산흡수도 변화와 전극성능간의 관계를 조사하였다. 이들의 연구를 발전시켜 Giordano 등[3,4]은 전극 촉매층의 미세구조와 인산흡수도에 대한 보다 세부적인 연구를 다양한 매개변수를 동원하여 수행하였다. 이를 통해 전극제조 변수와 이에따라 제조된 전극의 미세구조 및 촉매층의 인산흡수도와 전극성능간의 관계를 파악하였는데 전극은 제조 조건에 관계없이 인산흡수도 30-40%에서 우수한 성능을 가짐을 보고하였다. 한편 다공성 전극에서의 산소환원반응에 대한 연구에서는 촉매층이 인산으로 젖어 있을(flooding) 경우 활성화 및 확산 지배 영역에 존재하게 되어 겔보기 Tafel 기울기가 활성화 영역의 2배가 되는 것으로 보고되어 왔다[5,6]. 전극이 다공성이 아니고 평면인 원반전극을 이용한 연구에서는 고전위 영역에서의 Tafel 기울기가  $-2.3 \text{ RT/F}$ , 저전위 영역에서는  $2(-2.3 \text{ RT})/\text{F}$ 의 값을 갖는 것으로 보고되었다[7]. 이 때 기울기의 변화는 대략  $0.85 \text{ V(VS. NHE)}$ 에서 일어나는 데 두 전위영역에서 최초의 전하전달 반응이 율속단계인 것은 공통이나 고전위 영역에서는 전극이 반응중간생성물로 흡착된 상태인 Temkin 흡착 상태에 있고 저전위 영역에서는 백금표면에 중간생성물이 거의 없는 Langmuir 상태에 있게 된다[7]. 본 연구에서는 테프론 함량과 소성온도를 조절하여 전극을 제조한 후 이들 전극 촉매층의 기공구조와 인산흡수도를 측정하고 기공에 분포하는 gas와 전해질의 양 및 분포모습을 정량적으로 계산하였으며 인산흡수도와 전극성능을 비교함으로써 최적 전극 제조조건을 찾고자 하였다. 아울러 이 때 제조한 전극으로 온도에 따른 전류-전위값을 측정함으로써 다공성 전극에서의 산소환원반응에 대한 기본적인 상수값을 구하였으며 이를 원반전극에서의 반응과 비교하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 전극제조

전극은 먼저 전극 촉매층을 rolling 방법으로 만들고 여기에 support용으로 carbon paper를 부착하여 제조

하게 된다. 촉매층 제조에 사용한 전극 촉매는 Johnson Matthey의 FC-9으로 Pt를 10% 포함한 Pt/C이다. 먼저 물에 Teflon dispersion(PTFE, Polytetrafluoroethylene, TFE 30, Du Pont)을 일정량(25, 35, 45, 55, 65 wt%) 넣어 저온후 Pt/C를 넣고 초음파로 혼합하였다. 균일한 상태를 확인한 후 isopropyl alcohol을 천천히 가하여 입자가 어느정도 엉기게 한 후 거름종이로 여과하여 습기를 제거하였다. 건조된 원료는 유기용매를 사용하여 반죽한 후 rolling, 건조, support(Toray TGP-030) 부착, 소성(320, 350, 390°C)의 과정을 거쳤다.

### 2-2. 기공분포측정

촉매층의 미세구조를 조사하고 인산흡수도를 구하기 위해 이의 기공분포를 측정하였다. 제조된 전극에서 전극 지지체(support)를 제거한 촉매층 만을 시료로 사용하였으며 측정 장치는 Micromeritics의 Auto pore II porosimeter를 사용하였다.

### 2-3. 인산흡수도 측정

전극 촉매층의 인산흡수도 계산을 위해 인산흡수량을 측정하였다. 전극 지지체를 제거한 일정크기의 촉매층을 190°C로 건조시킨후 이를 190°C로 유지되는 105% 인산(Rasa Ind.)용액 중에 띄어 24시간 이상 유지후 무게 증가분을 측정하여 부피로 환산, 산흡수도를 구하였다.

### 2-4. 전극성능 측정

본 실험에서 제조한 전극의 성능은 통상의 반전지 실험장치에서 측정하였다. 105% 인산은 190°C로 유지시켰으며 Teflon으로 제작된 전극 고정부에 전극을 장치하여 인산에 담가 24시간 이상 경과 후 전극이 인산으로 충분히 젖은 후 산소가스를 전극 뒷면으로 공급하였다(50 ml/min). 전해질에 노출된 전극의 면적은  $0.785 \text{ cm}^2$  이었고 상대전극으로는 대면적의 백금망울, 기준전극으로는 RHE(Reversible Hydrogen Electrode)를 사용하였으며 본 연구의 전위값은 RHE를 기준으로 한 값이다. 산소환원반응기구를 조사하기 위한 실험에서는 테프론 함량 45 wt%, 전극 소성온도 350°C의 전극을 사용하였으며 이 때 인산의 온도는 150-210°C로 변화시켰다. 측정기기는 EG & G PARC의 potentiostat & galvanostat(model 273)를 사용하였다.

## 3. 촉매층의 내부구조에 대한 모델

테프론으로 결합된 Pt/C 촉매층의 내부 모습에 대해서는 Iczkowski와 Cutlip[8], Striebel 등[9] 그리고 Watanabe 등[1]이 실제의 촉매층 구조와 근사하게 그

Table 1. Summary of preparative conditions and porosimetry and gravimetry results

Electrode	Teflon (wt%)	Sintering temp.(°C)	Total pore vol(cm <sup>3</sup> /g)	Macro pore vol(cm <sup>3</sup> /g)	Micro pore vol(cm <sup>3</sup> /g)	Absorbed PA vol(cm <sup>3</sup> /g)
1	25	350	1.3216	0.3030	1.0186	0.8810
2	35	350	1.1190	0.1580	0.9610	0.7270
3	45	350	0.9511	0.1745	0.7766	0.4850
4	45	350	0.8988	0.0980	0.8008	0.5309
5	55	350	0.7851	0.1247	0.6604	0.2840
6	65	350	0.6212	0.1108	0.5104	0.1650
7	45	320	0.9012	0.1260	0.7752	0.7887
8	45	390	0.9838	0.1994	0.7844	0.4227

렸으나 여기서는 본 연구에서 사용한 여러 매개변수를 계산하는 데 편리한 Watanabe의 모델을 바탕으로 하였다. 이를 정리하면 다음과 같다. 촉매층은 Pt/C의 다공성 agglomerate와 테프론으로 구성되며 agglomerate는 테프론의 덩어리 및 섬유상으로 서로 결합되어 있고 인산은 agglomerate 내부를 채우게 된다. 테프론도 소수성의 기공(macropore)을 형성하는 데 이 속으로 가스가 출입하게 되며 또한 agglomerate가 전해질로 완전히 채워지는 것을 막는 역할을 한다. Macropore는 agglomerate 사이에서도 형성되나 micropore는 agglomerate 내부에만 존재하며 테프론은 agglomerate에는 존재하지 않는다고 가정한다. 백금촉매는 agglomerate 표면에 분포하며 촉매반응에 이용되기 위해서는 인산으로 젖어 있어야 한다. 인산으로 젖기전의 건조한 촉매층을 생각할 때 전체촉매층은 기공, 테프론, 탄소지지체와 백금촉매로 구성되므로 부피기준으로

$$\theta_r + \phi_r + \phi_p = 1 \quad (1)$$

의 관계가 성립한다.

전극촉매층 내부 구조를 설명하기 위한 주요 매개변수는 다음과 같다.

$$\text{촉매층의 기공도} : \theta_r = \text{촉매층의 기공부피} / \text{촉매층의 부피} \quad (2)$$

$$\text{Agglomerate의 기공도} : \theta = \text{micropore의 부피} / (\text{micropore의 부피} + \text{Pt 및 C의 부피}) \quad (3)$$

$$\text{Macroporosity} : \theta^* = \text{macropore의 부피} / \text{촉매층의 부피} \quad (4)$$

$$\text{촉매층 내 인산의 부피비} : \phi = \text{함침된 인산의 부피} / \text{촉매층의 부피} \quad (5)$$

$$\text{Micropore 중 인산으로 채워진 분율} : \mu = \text{촉매층에 흡수된 인산의 부피} / \text{micropore의 부피} \quad (6)$$

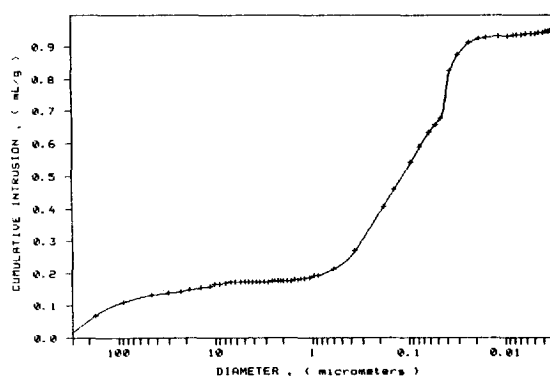


Fig. 1. Pore distribution of catalyst layer (electrode 3).

인산흡수도(PAO : Percentage Acid Occupation):

$$\text{PAO} = (\text{흡수된 인산의 부피} / \text{기공전체부피}) \times 100 \quad (7)$$

$$\text{가스의 기공도} : \theta_g = \text{촉매층 내 가스의 부피} / \text{촉매층의 부피} \quad (8)$$

이들을 계산하기 위해 사용한 촉매층 구성재료의 밀도 값은 carbon(2.0 g/cm<sup>3</sup>), 105% 인산(상온에서 1.93 g/cm<sup>3</sup>), 백금(21.4 g/cm<sup>3</sup>), 테프론(2.2 g/cm<sup>3</sup>)이었다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 제조조건에 따른 촉매층의 기공도 및 인산 함침량의 변화

Table 1에 전극 제조조건별로 측정된 주요 값들을 나열하였고 Fig. 1에는 기공분포 측정결과 중 3번 전극의 결과를 나타내었다. 기공은 그 크기에 따라 Watanabe 등[1]의 방법으로 macro(secondary)pore와 micro(primary)pore를 구분하였는데 본 연구에서는 누적부피

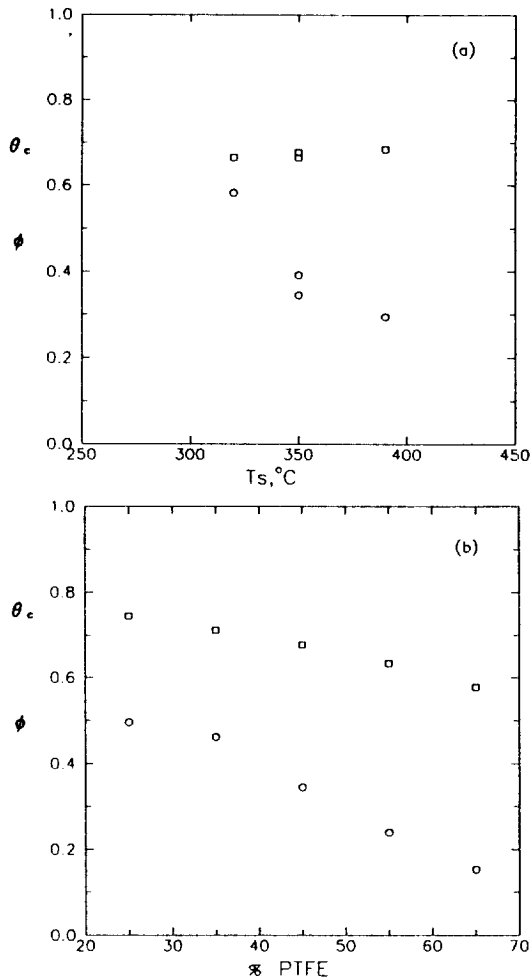


Fig. 2. Electrocatalyst layer porosity,  $\theta_c$  (□) and electrolyte volume fraction in the electrocatalyst layer,  $\phi$  (○) vs.  $T_s$  for electrodes with 45% PTFE(a), and vs. % PTFE for electrodes sintered at  $T_s = 350^\circ\text{C}$ (b).

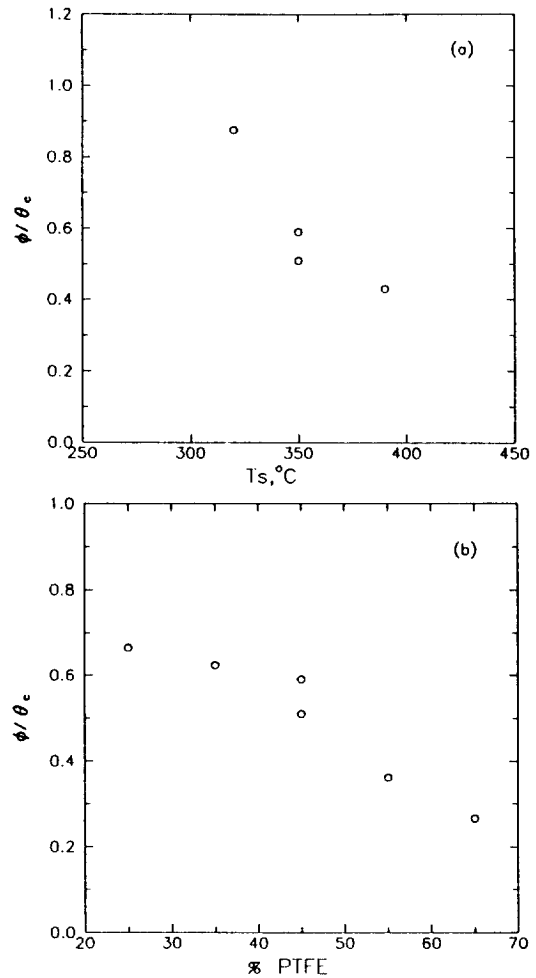


Fig. 3. Acid occupation,  $\phi/\theta_c$ , vs.  $T_s$  for electrodes with 45% PTFE(a) and vs. % PTFE for electrodes sintered at  $T_s = 350^\circ\text{C}$ (b).

분포도에서 가장 부피 변화가 작은  $4\mu\text{m}$ 을 경계로 하였다. Table 1의 제조조건별로 제조한 전극의 촉매층의 기공도( $\theta_c$ ) 및 인산부피비( $\phi$ )를 Fig. 2(a), (b)에 나타내었다. 전극촉매층의 기공도는 일정량의 테프론 함량에서 소성온도에 관계없이 거의 일정함을, 테프론 함량 증가에는 약간의 감소를 보여준다. 이는 소성온도가 변해도 테프론의 양 및 형태의 변화가 없기 때문에, 그리고 테프론은 다공성물질이 아니며 함량이 증가하면서 촉매층 내의 상대적 양이 많아져 기공부피가 상대적으로 줄어들기 때문이다. 흡수되는 인산의 부피비는 일정 테프론 함량에서 소성온도가 높아지면서 낮아지는데 이는 소성 중 고온에서 테프론 에멀전 중의 친수성

surfactant가 휘발해 버리고[2] 테프론이 촉매층 사이에 퍼져 소수성이 증가되면서 인산 침투가 쉽지 않기 때문이다. 테프론함량이 증가하면 역시 소수성이 증가하여 흡수되는 인산의 양은 줄게 된다.

위에서 주어진 각 전극에서의  $\theta_c$  및  $\phi$ 값을 이용하여 인산흡수도(PAO)를 계산하여 Fig. 3(a), (b)에 나타내었다. 앞의 Fig. 2에서 예상하였듯이 테프론 함량이 증가할수록, 소성온도가 높아질수록 전극의 소수성은 증가하므로 인산흡수도는 낮아짐을 알 수 있으며 0.27-0.88 (27-88%) 범위의 값을 갖는다. 이들 전극의 산소환원에 대한 반전지 실험결과를 Fig. 4에 나타내었는데 인산흡수도 50% 내외의 전극에서 가장 높은 성능을 보인다. 이를 전극 제조 조건에서 찾다보면 Teflon 함량은 45

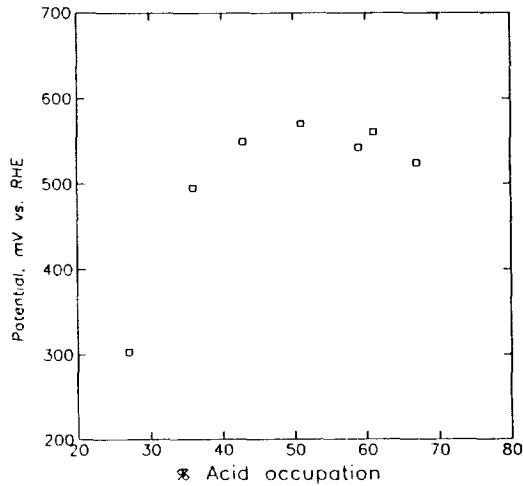


Fig. 4. Cathode potential at 100 mA/cm<sup>2</sup> on oxygen vs. PAO.

wt% 정도, 소성온도는 350-390°C 범위가 된다.

Fig. 5(a), (b)에는 agglomerate 내부의 기공도( $\theta$ ) 및 agglomerate 사이의 기공인 macropore의 기공도( $\theta^*$ )를 나타내었다. 앞에서 서술한 바와 같이 agglomerate의 기공은 Pt/C만으로 이루어진 agglomerate 내부에 형성되는 기공이므로 전극제조 조건(소성온도, 테프론 함량변화)에 관계없이 일정한 기공도를 갖게 된다. Macroporosity 역시 소성온도 변화에는 거의 변화가 없는데 이는 테프론이 소성 중 그 형태와 양이 변하지 않음을 나타낸다. 테프론 함량 증가시에는 macroporosity가 약간 감소하는 데 이는 촉매층 내의 테프론 양이 상대적으로 많아져 macropore의 양이 줄어들기 때문이며 앞의  $\theta$ 의 변화와 같다고 하겠다.

다음 micropore 내에 들어가는 인산의 양에 대해 생각해보자. 앞의 (6)식에서 micropore 중 인산으로 채워진 부피( $\mu$ )는 촉매층에 흡수된 인산의 부피를 micropore의 부피로 나누어 구할 수 있는 데 이들 각각을 촉매층 전체의 부피에 대한 비로 생각하면

$$\begin{aligned}\mu &= \phi / (\theta - \theta^*) \text{로 표현되며 이는 다시} \\ &= \phi / (\theta - \theta^*) \cdot (1 - \theta^* / \theta) \\ &= (\phi / \theta) \cdot (1 - \theta^* / \theta)^{-1} \\ &= (\text{PAO}/100) \cdot (1 - \theta^* / \theta)^{-1} \text{로 나타낼 수 있다.}\end{aligned}$$

여기서  $\theta^* / \theta$ 는 앞에서 살펴본 바와 같이 전극제조조건 변화에도 비교적 일정한 값을 가지므로  $\mu$ 는 PAO에 비례하여 변할 것이다. 즉 테프론 양이 증가함에 따라 그리고 소성온도가 높아짐에 따라 전극 촉매층의 소수성이 증가하여 PAO가 감소하며 agglomerate 기공속으

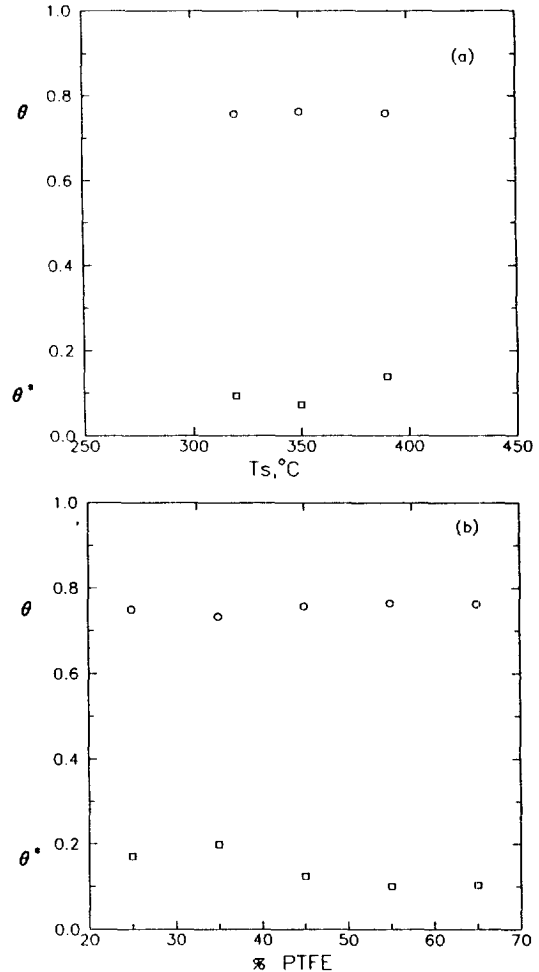


Fig. 5. Agglomerate porosity,  $\theta$ (○) and macroporosity,  $\theta^*$ (□) vs.  $T_s$  for electrodes with 45% PTFE(a), and vs. % PTFE for electrodes sintered at  $T_s=350^\circ\text{C}$  (b).

로 들어갈 수 있는 인산의 양인  $\mu$ 값은 감소하게 된다. Fig. 6에 PAO의 변화에 따른  $\mu$ 를 나타내었는데 비례관계를 보여준다. Giordano 등[4]은 백금촉매의 이용율은 cyclic voltammetry에 의해 계산된 값이나 위에서 계산된  $\mu$ 값이 비슷하다고 보고하였는데 이 주장을 받아들인다면 본 실험에서 전극성능은 PAO 50% 내외에서 가장 높으므로 이 때 백금 이용율은 60% 정도 되는 셈이다. Fig. 7에는 PAO의 변화에 따른 기공 중의 가스량 및 흡수된 인산의 양을 나타내었다.  $\theta = \theta_a + \phi$ 의 관계가 성립하므로 전체기공 중 인산으로 채워진 부분을 제외한 나머지 부분을 가스가 채우게 되며 이는 산흡수도가 증가하면서 감소하게 된다. Fig. 8은 macropore

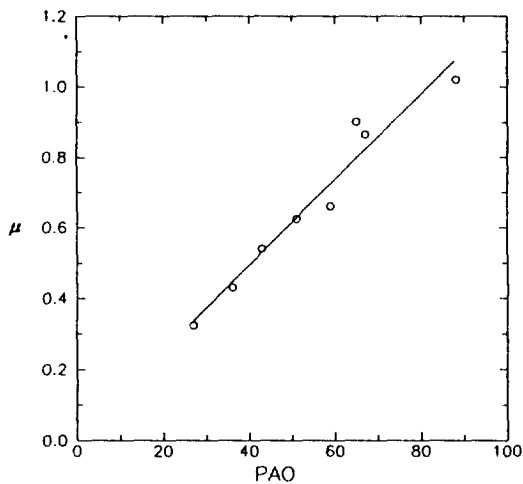


Fig. 6. Fraction of the micropore volume occupied by phosphoric acid vs. the percentage acid occupation (PAO).

내의 가스의 양을 보여준다. 대부분 영역에서  $\theta_g - \theta^*$ 가 0보다 큰 데 이는 macropore 전부를 가스로 채우고 micropore 중의 일부도 가스로 채워져 있음을 나타내며,  $\theta_g - \theta^* = 0$ 인 곳은 가스가 macropore에만 차게 됨(즉 micropore 전부가 인산으로 채워짐)을,  $\theta_g - \theta^* < 0$ 인 부분은 macropore 중의 일부가 인산으로 채워짐을 나타낸다.

Fig. 9에는 촉매층 내의 기공이 원기둥 내지 원뿔 모양을 한다고 가정했을 때 가스와 인산이 만나는 부분의 기공지름의 변화를 나타내었다. 이 기공지름은 누적기공부피도(Fig. 1)에서 인산이 작은 지름의 기공쪽에서부터 큰쪽으로 채워 들어간다고 보고 전체 기공부피에서 인산의 부피를 뺀값에서 가로축으로 내려 구하였다. Fig. 9에서 보듯이 테프론 첨가량이 증가하고 소성온도가 높아지면서 전극의 소수성이 증가하여 인산 침투가 쉽지 않음을 알 수 있다. 인산은 190°C에서 약 48 dyne/cm의 표면장력을 가지므로\* 이를  $\Delta P = 2 \gamma_{LV} \cos \theta / r$ 의 식[10] (여기서  $\Delta P$ 는 모세관 만곡부 내외의 압력차,  $\gamma_{LV}$ 는 표면장력,  $\theta$ 는 접촉각,  $r$ 은 모세관의 반경)에 대입하여 contact angle을 구하면 테프론 함량 25-65%에서 약 75-88° 범위의 값을 가져 기공 중의 인산은 박막형태로 채워지지 않는 것으로 보인다.

#### 4-2. 다공성 전극에서의 산소환원반응 특성

\*Perry's Chemical Engineers' Handbook(6th ed.) p.3-288에서 Sugden이 제시한 방법으로, 인산은 100% orthophosphoric acid로 가정하고 계산하였음.

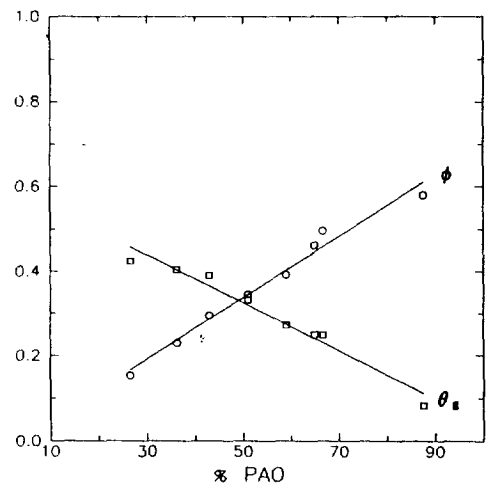


Fig. 7. Total gas porosity and fraction of the volume of the catalyst layer occupied by phosphoric acid vs. PAO.

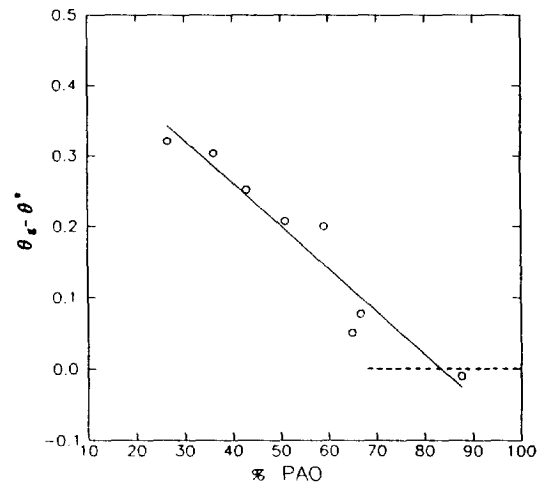


Fig. 8. Difference between the total gas porosity and the macroporosity between the agglomerates vs. PAO.

일반적인 전기화학환원반응에 대한 전류-전위 관계식은 활성화, 저항, 확산과전압이 존재할 때 다음과 같이 표현된다.

$$E = E_{eq} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i_a(i - i)}{i i_a} - i R_u \quad (9)$$

이 식으로 표현되는 전류-전위 곡선은 변곡점을 갖는 sign곡선 형태로 전류에 대한 전위의 2차 미분값은 0이 된다. 이 사실을 이용하여 Sugumaran과 Shukla[11]는 다공성 전극에서의 산소환원반응에 대한 상수값을 비

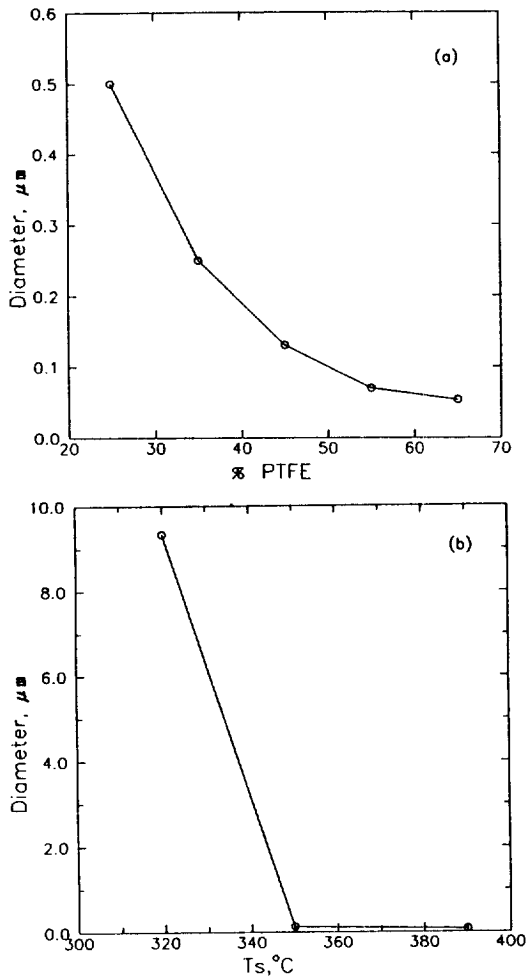


Fig. 9. Variation of maximum pore diameter occupied with phosphoric acid with PTFE contents for electrodes sintered at 350°C(a), and with  $T_s$  for electrodes of 45% PTFE(b).

교적 쉽게 구할 수 있는 방법을 제안하였는데 여기에 이를 간단히 소개하였다. (9)식을 1차 미분하면

$$\begin{aligned} \frac{dE}{di} &= \frac{-RT}{\alpha nF} \frac{1}{i} - \frac{RT}{\alpha nF} \frac{1}{(i_0 - i)} - R_u \\ &= \frac{-RT}{\alpha nF} \frac{i_0}{i(i_0 - i)} - R_u \end{aligned} \quad (10)$$

(10)식을 다시 미분하면

$$\frac{d^2E}{di^2} = \frac{RT}{\alpha nF} \frac{1}{i^2} - \frac{RT}{\alpha nF} \frac{1}{(i_0 - i)^2} \quad (11)$$

변곡점  $d^2E/di^2 = 0$ 이므로 (11)식에서  $i_0 = 2i_{mf}$  즉 한계

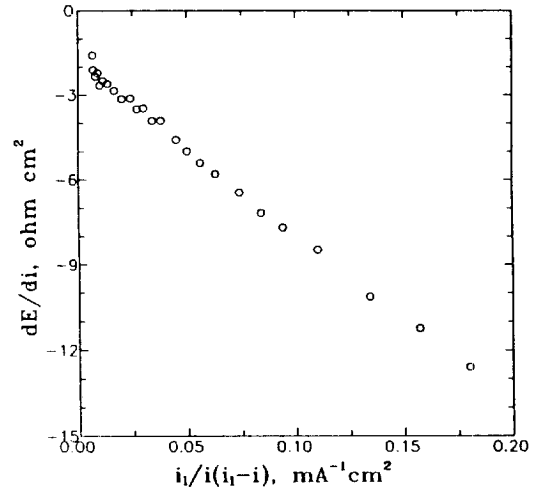


Fig. 10. Plot of  $dE/di$  vs.  $i_0/(i_0 - i)$  for 190°C reaction.

전류는 변곡점 전류값의 2배가 된다. (9)식에서 Tafel 기울기는  $2.3RT/\alpha nF$ 로 주어지며 (10)식의  $dE/di$ 를  $i_0/(i_0 - i)$ 에 대해 그리면 기울기가  $RT/\alpha nF$ 인 직선을 얻을 수 있으므로 이로부터 Tafel기울기를 계산할 수 있다.

본 실험에서는 테프론 함량 45%, 소성온도 350°C의 전극으로 실험온도 150, 170, 190, 210°C에서 전류-전위값을 측정하여 산소환원반응에 대한 각종 상수값을 구하여 보았다. 실험온도 190°C에서 위의 방법으로 한계 전류밀도를 구하여  $dE/di$  vs.  $i_0/(i_0 - i)$  plot 한 것이 Fig. 10이다. Fig. 10에서 구한 기울기는 61로 Tafel 기울기는 140 mV/decade가 되는 셈이다. 산성용액에서의 산소환원반응은 최초의 전기화학반응단계가 속도결정단계로서 이 때 전달되는 전자의 갯수는 한 개이다[15].  $2.303 RT/\alpha nF = 0.14$ 로 주어졌으므로  $\alpha n = 2/3$ 의 값을 갖게 되며 전달계수(transfer coefficient)  $\alpha$ 는 2/3로 계산된다. Fig. 11은  $E$  vs.  $\log i_0/(i_0 - i)$  plot으로 앞에서 구한 140 mV/decade의 Tafel 기울기를 얻을 수 있다. 이를 이론 개회로 전위(theoretical open circuit potential,  $E_{oc}$ )까지 연장하여 교환전류 밀도를 구하고 산소분압 1 atm의 값으로 고치면 190°C에서의 산소환원반응에 대한 교환전류 밀도로  $4.95 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>의 값을 얻게 된다. 170°C, 150°C에서의 값도 Table 2에 나타내었는데 150-190°C 온도 범위에서의 Tafel 기울기는 온도에 비례함을 보여준다. 이는 Scharifker 등[12]이 Pt micro-electrode를 이용한 실험에서 Tafel 기울기가 온도에 비례하여 변하고 전달계수를 0.6 정도로 계산한 것과 일치한다. 그러나 Maoka[13]의 Pt/C 전극, 그리고 Clouser 등[14]의 회전원반전극을 사용한 실험에서는

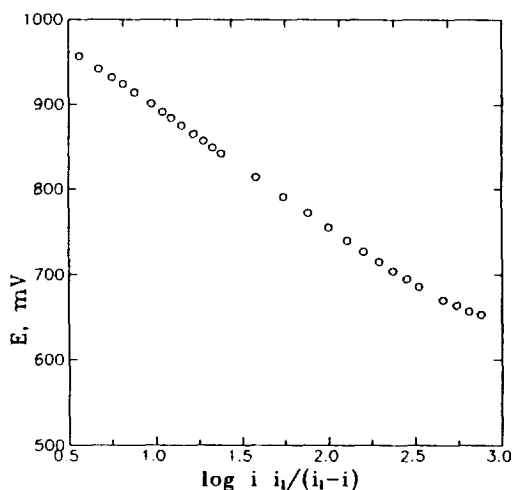
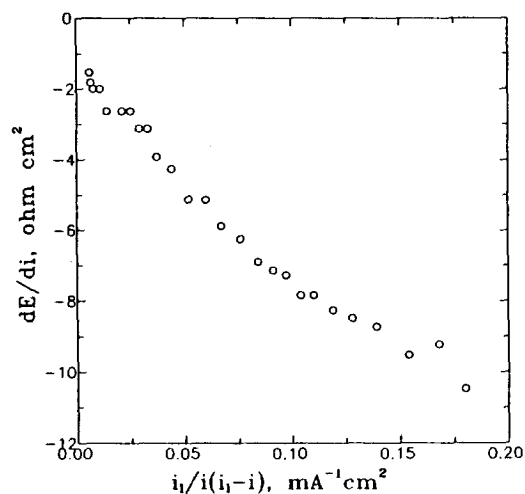
Fig. 11. Plot of E vs.  $\log i i_l/(i_l-i)$  for 190°C reaction.Fig. 13. Plot of  $dE/di$  vs.  $i_l/i(i_l-i)$  for 210°C reaction.

Table 2. Kinetic data of oxygen reduction reaction in porous gas diffusion electrodes

Temp. (°C)	Tafel slope	Transfer coefficient	$i_0$ (A/cm²)	$E_{oxp}$ (V)
150	127	2/3	$9.41 \times 10^{-9}$	1.251
170	132	2/3	$2.37 \times 10^{-8}$	1.246
190	140	2/3	$4.95 \times 10^{-8}$	1.242
210	96	1/2	$8.26 \times 10^{-9}$	1.227
210	192	1/2	$4.14 \times 10^{-7}$	1.227

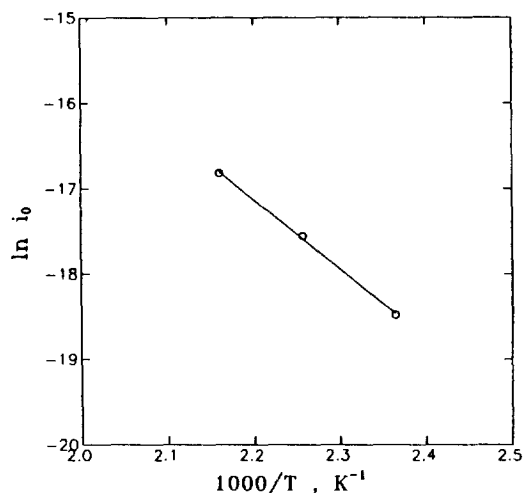
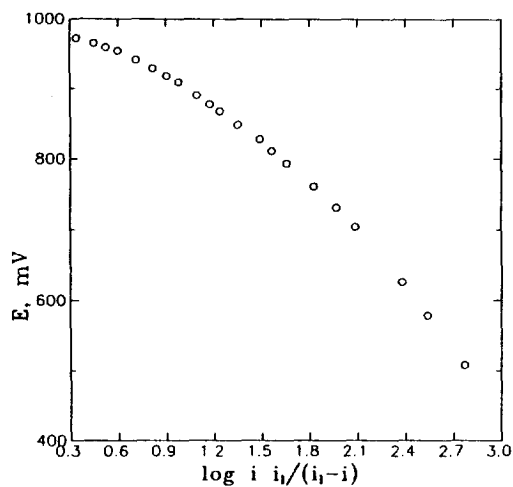


Fig. 12. Arrhenius plot for exchange current values on 45 wt% teflon content and 350°C sintered electrode.

Fig. 14. Plot of E vs.  $\log i i_l/(i_l-i)$  for 210°C reaction.

Tafel 기울기가 온도변화에 무관한 일정한 값을 보고 있다. 현재로서는 어느 것이 맞는지 확인할 수 없었다.

Fig. 12는 위에서 구한 교환전류밀도 값을 Arrhenius plot한 것으로 150-190°C 온도에서 산소환원반응에 대한 활성화 에너지는 약 68 KJ/mol로 계산된다.

실험온도 210°C에서는 190°C 이하에서와는 다른 양상을 보여주었다. Fig. 13은  $dE/di$  vs.  $i_l/i(i_l-i)$  plot으로 전체를 1개의 직선으로 나타내기는 무리이며 이는 E vs.  $\log i i_l/(i_l-i)$  plot(Fig. 14)에서도 마찬가지로 알

수 있다. 이 경우 890 mV vs. RHE에서 전이하는 것으로 보고 Tafel 기울기를 2개로 나누어 fitting 함이 더 타당할 것으로 보인다. 즉 890 mV vs. RHE 이상에서는 Tafel 기울기가 96 mV/decade로, 그 이하에서는 Tafel 기울기가 192 mV/decade가 되는 것으로 구분할 수 있다. Fig. 14의 값은 저항과전압과 확산과전압을 제거한 것으로 이는 회전 원반전극에서 구한 실험결과와 같은 방법으로 해석이 가능하다[7]. 즉 890 mV vs. RHE 이상에서는 촉매 백금이 Tenkin 흡착 상태에 있으며 그 이하에서는 Langmuir 상태로 전이함을 보여준다. 두 경우 모두 transfer coefficient 값은 1/2을 갖는다. 210°C 반응의 상수값을 Table 2에 함께 나타내었다.

## 5. 결 론

본 고에서는 인산 연료전지에 사용되는 전극을 제조하여 이의 구조, 인산흡수도 및 산소환원반응특성에 대해 살펴보았다. 전극 구조를 단순화한 모델을 사용하여 테프론 함량 및 소성온도 조절에 따른 전극의 미세 구조 변화를 조사하고 전극 기공 내에서의 인산 및 가스 분포량을 정량적으로 계산하였다. 전극은 인산흡수도 50% 내외에서 가장 높은 성능을 보였으며 이 때의 백금이용율은 약 60%로 추산되었다. 다공성 전극에서의 산소환원반응에 대한 실험에서는 150-190°C의 온도에서는 전달계수가 2/3로 계산되었고 Tafel 기울기가 온도에 비례하였으며 교환전류 밀도에서의 산소환원반응에 대한 활성화 에너지는 68 KJ/mol로 구해졌다. 실험 온도 210°C에서는 890 mV vs. RHE에서 백금표면의 흡착상태가 원반 전극에서와 같이 Temkin 조건에서 Langmuir 조건으로 바뀜을 관찰하였다.

## 감 사

본 연구는 선도기술 개발(G7) 사업비 지원에 의해 수행된 결과이며, 이에 감사를 드립니다.

## 사용기호

- $i_0$  : exchange current density [mA/cm<sup>2</sup>]
- $i_L$  : limiting current density [mA/cm<sup>2</sup>]
- PAO : 100( $\phi/\theta_0$ ), percentage acid occupation
- $E_{eq}$  : theoretical open circuit potential [V]
- $\alpha$  : transfer coefficient
- $\theta_0$  : porosity of the electrocatalyst layer
- $\theta$  : porosity of the agglomerate
- $\theta^*$  : porosity of macropores in the electrocatalyst

- layer
- $\phi$  : volume fraction of phosphoric acid in the electrocatalyst layer
- $\mu$  : fraction of micropore volume that is occupied by phosphoric acid
- $\theta_g$  : gas filled porosity of the electrocatalyst layer
- $\phi_T$  : volume fraction of PTFE in the electrocatalyst layer
- $\phi_c$  : volume fraction of carbon in the electrocatalyst layer
- $\phi_{Pt}$  : volume fraction of Pt in the electrocatalyst layer

## 참고문헌

1. Watanabe, M., Tomikawa, M. and Motoo, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 81(1985).
2. Mori, T., Imahashi, J., Kamo, T., Tamura, K. and Hishinuma, Y.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 896(1986).
3. Giordano, N., Passalacqua, E., Recupero, V., Vivaldi, M., Taylor, E. J. and Wilemski, G.: *Electrochim. Acta*, **35**, 1411(1990).
4. Giordano, N., Passalacqua, E., Alderucci, V., Staiti, P., Pino, L., Mirzaian, H., Taylor, E. J. and Willem-ski, G.: *ibid.*, **36**, 1049(1991).
5. Kunz, H. R. and Gruver, G. A.: *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1279(1975).
6. Watanabe, M., Makita, K., Usami, H. and Motoo, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **197**, 195(1986).
7. Damjanovic, A. and Genshaw, M. A.: *Electrochim. Acta*, **15**, 1281(1970).
8. Iczkowski, R. P. and Cutlip, M. B.: *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1433(1980).
9. Striebel, K. A., McLarnon, F. R. and Cairns, E. J.: Oxygen Reduction in Fuel Cell Electrolytes. LBL-24340 Berkeley, California, 1987.
10. Adamson, A. W.: "Physical Chemistry of Surfaces", 4th ed., John Wiley & Sons, New York(1982).
11. Sugumaran, N. and Shukla, A. K.: *J. Power Sources*, **39**, 249(1992).
12. Scharifker, B. R., Zelenay, P. and Bockris, J. O'M.: *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2714(1987).
13. Maoka, T.: *Electrochim. Acta*, **33**, 371(1988).
14. Clouser, S. J., Huang, J. C. and Yeager, E.: *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 597(1993).
15. Sepa, D., Vojnovic, M. and Damjanovic, A.: *Electrochim. Acta*, **26**, 781(1987)