HWAHAK KONGHAK Vol. 34, No. 5, October, 1996, pp. 629-635
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

알칼리 연료전지용 라니니켈 수소극에서 촉매층의 구조와 촉매 Loading 량의 영향

조장호 · 김형진 · 문세기†

한양대학교 화학공학과
(1996년 1월 20일 접수, 1996년 4월 22일 채택)

Structure of Catalyst Layer and Effect of Catalyst Loading in Raney Nickel Hydrogen Electrodes for Alkaline Fuel Cells

Jang-Ho Jo, Hyung-Jin Kim and Sei-Ki Moon†

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea
(Received 20 January 1996; accepted 22 April 1996)

요 약

성능과 경제적인 측면에서 가장 우수한 연료전지 중의 하나인 알칼리형 연료전지에서는 백금과 같은 귀금속 촉매 대신 비귀금속 촉매가 사용될 수 있다. 라니니켈은 이러한 알칼리형 연료전지 시스템에 적합한 비귀금속 촉매로 잘 알려져 있다. 본 연구에서는 촉매 loading 량이 분극특성에 미치는 영향과 라니니켈 수소극의 촉매층 구조에 대해 알아보았다. 이 연구를 통해, 촉매 loading 량이 105 mg cat./cm^{2}일 때 100 mV 과전압에서 전류밀도 270 mA/cm^{2}의 전극 성능을 얻었다. 본 연구의 결과에 의하면, 촉매 loading 량을 증가시킴에 따라 전극의 분극저항은 일정값으로 수렴하였으며, 촉매 이용도는 감소하였다. 또한, 한계전류밀도는 촉매 loading 량에 선형적으로 비례하였고, limiting mass activity는 촉매 loading 량에 대해 독립적이었다. 이러한 촉매 loading 량의 영향과 촉매층 구조의 분석으로부터, 이 연구에 사용된 촉매의 미세기공은 OH 의 확산에 대한 저항이 큰 구조를 갖고 있는 반면, 본 연구를 통해 제작된 촉매층의 거대기공은 기상확산에 대한 저항이 거의 없는 구조를 갖고 있는 것을 알 수 있었다.

Abstract—In alkaline fuel cell, which is one of most excellent fuel cells in performance and economical aspects, non-noble metal catalysts can be used instead of noble metal catalysts like Pt. Raney nickel is well known as a suitable non-noble metal catalyst for this fuel cell system. In the present work, we investigated the effects of the catalyst loading on polarization characteristics and the structure of the catalyst layer of Raney nickel hydrogen electrodes. Through this work, we obtained the electrode performance of current density of 270 mA/cm^2 at overpotential of 100 mV when the electrode loaded with a 105 mg/cm^2 catalyst. According to the results of the present study, with increasing the catalyst loading, the polarization resistance of the electrode converged to constant value and the degree of the catalyst utilization decreased. Also, limiting current density was linearly proportional to the catalyst loading and limiting mass activity was independent of catalyst loading. From these effects of the catalyst loading and the analysis of structure of the catalyst layer, it was found that the micropore of the catalyst used for this study had the structure of which resistance for the OH diffusion is large, on the other hand, the macropore of the catalyst layers prepared through this work had the structure of which resistance for gas-phase diffusion is almost absent.

Key words: *Alkaline Fuel Cell, Raney Nickel, Hydrogen Electrode, Catalyst Layer, Limiting Current Density*

1. 서 론

이미 잘 알려져 있는 바와 같이 알칼리형 연료전지(Alkaline Fuel Cell, 이하 AFC)는 다른 연료전지에 비해 효율과 출력밀도(power density)가 매우 높고 시동이 빨라 NASA의 Apollo 계획에 이미 사용된 바 있고, 그 신뢰도로 인해 현재도 NASA의 우주 왕복선의 전원장치로 사용되고 있다[1]. AFC는 미국에서 뿐만 아니라 유럽과 캐나다 등지에서 매우 활발히 연구되어 왔으며, 그 잠재성으로 인해 현재도 세계 각국에서 연구 중에 있다. AFC는 특히 이동형 발전장치(우주선, 잠수함, 전기자동차, 휴대용 전원 등의 발전장치)로서의 가능성이 매우 높은데, Appleby[2]는 타 연료전지에 비해 AFC가 이동형 발전장치로서 가장 적합함을 이미 언급한 바 있다.

AFC의 또 다른 장점 중의 하나는 작동 온도가 낮고 전해질로 KOH 수용액을 쓰기 때문에 전지를 구성하는 재료의 부식 문제가 다른 연료전지에 비해 심각하지 않다는 것이다. 따라서 전지 재료의 선택의 폭이 넓고, 값싼 재료를 이용한 전지의 구성이 가능해 가볍

고, 수명이 길며, 출력 단가가 낮은 전지의 제작이 가능하다. 특히 다른 저온형 연료전지와는 달리 전극 촉매로 귀금속 촉매인 백금 대신 비귀금속 촉매의 이용이 가능해 촉매 및 전극에 대한 연구개발 여하에 따라 출력 단가를 더 낮출 수도 있다.

최근 Gulzow 등[3]에 의하면, AFC에서 가장 심각한 문제를 일으키고 용도의 범위 및 상업화를 제한하는 요인으로 알려진 이산화탄소가, 일반적으로 알려져 있는 사실과는 달리, 촉매 및 전지 전체의 성능에 미치는 영향이 거의 없는 것으로 보고된 바 있다. 따라서 이 보고 내용이 검증을 통해 사실로 밝혀질 경우 AFC는 응용 및 상업화에 있어서 다른 연료전지에 비해 매우 유리한 조건을 갖추게 되어 전망이 매우 밝다고 할 수 있다.

AFC는 다른 저온형 연료전지와 마찬가지로 작동 온도가 낮기 때문에 전극의 성능에 따라 전지의 성능이 크게 좌우된다. 그러므로 전지의 성능을 향상시키기 위해서는 고성능 전극의 개발을 위한 연구가 필수적이다.

저온형 연료전지에서의 전극으로는 다공성 기체확산 전극(porous gas diffusion electrode)을 사용한다. 이 전극은 일반적으로 겉보기 전극면적에 비해 10^3-10^5배의 실제 표면적을 갖기 때문에 평판전극에 비해 월등히 우수한 성능을 보인다. 또한 이 전극에 발수성 바인더인 PTFE(polytetrafluoroethylene)의 첨가로 인해 촉매, 전해질과 반응기체의 3상이 전극 내부에 같이 존재하도록 제작하는 것이 가능해 상압 하에서도 반응표면까지 반응기체의 공급을 원활히 할 수 있다. 이러한 다공성 기체확산 전극의 장점으로 인해 이에 대한 연구는 연료전지뿐만 아니라 1, 2차 전지 분야에서도 매우 활발히 진행되어 왔다.

다공성 기체확산 전극에 관한 연구는 주로 전극의 미세구조를 밝히는 것과 전극성능의 향상, 전극반응 메카니즘 및 전극내 반응물의 물질전달 메카니즘을 밝히는데 초점을 맞춰 진행되어 왔다. AFC의 수소극 촉매로 잘 알려진 라니니켈(Raney nickel)로 제작된 다공성 기체확산 전극은 여러 연구자들에 의해 묘사되어 왔는데, 촉매입자 내 미세기공(micropore)은 전해질로 차 있고 촉매입자는 전해질 막으로 덮여 있으며 촉매입자 사이의 거대기공(macropore)은 반응기체로 차 있는 것으로 이해되고 있다. 지금까지 알려진 사실들을 바탕으로 라니니켈 수소극에서 촉매층(catalyst layer)의 미세구조를 Fig. 1에 묘사하였다. 이상적으로는 전해질이 미세기공과 촉매입자 표면에만 존재하여야 하나, Fig. 1에서 볼 수 있듯이 거대기공에 PTFE가 존재하지 않는 경우 전해질이 거대기공을 채우는 경우도 있을 것으로 생각된다.

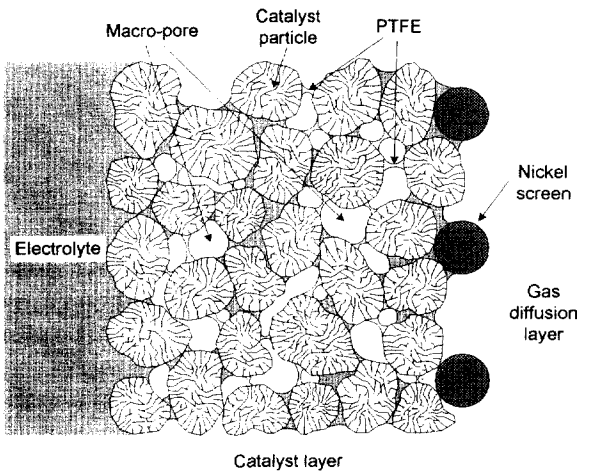


Fig. 1. Schematic representation of catalyst layer.

전극의 성능을 향상시킬 수 있는 방법은 크게 나누어 두 가지가 있는데, 전극촉매의 전기화학적 활성을 증가시키는 것과 전극 내에서 반응물의 물질전달이 원활히 일어나도록 전극구조를 개선하는 것이 그것이다. 라니니켈 수소극에서 촉매의 성능을 향상시키는 방법은 소량의 전이금속 첨가[4, 5]와 passivation step(또는 depyrophorization step)의 개선 등을 통하여 이루어질 수 있으며, 전극구조의 최적화는 전극제조 과정의 개선과 PTFE 함량[6, 7] 및 촉매입자의 크기[7, 8] 등을 적절히 조절함으로써 이루어질 수 있다.

라니니켈 수소극의 성능은 제조 변수 중의 하나인 촉매 loading 량을 늘림으로써도 개선될 수 있는데, 이것은 전극성능에 매우 큰 영향을 미친다. 그 이유는 촉매 loading 량을 증가시키면 반응면적이 넓어져 전류밀도(current density)가 증가하기 때문이다. 그러나 촉매 loading 량을 증가시켜도 전극의 성능이 더 이상 증가하지 않는 영역이 나타남이 여러 문헌에서 실험[4, 6, 9] 및 전극반응의 모델링[10-12]을 통해 확인되었고, 이러한 현상이 나타나는 이유에 대한 연구도 꾸준히 이루어져 왔다. 지금까지 알려진 바에 의하면 촉매 loading 량의 증가로 인한 촉매층 두께(thickness of catalyst layer)의 증가가 반응 이온의 물질전달 저항을 증가시켜 이와 같은 현상을 보이는 것으로 해석되고 있다.

본 연구는 이러한 연구 결과들을 바탕으로 촉매층의 미세구조와 촉매 loading 량이 분극곡선(polarization curve)의 형태, 전극성능, 촉매 이용도(degree of utilization) 및 한계전류밀도(limiting current density) 등에 미치는 영향을 알아보았다.

2. 실험방법

2-1. 라니니켈 수소극의 제작

AFC의 라니니켈 수소극은 Fig. 2에서 보이는 바와 같이 촉매층과 가스층(gas diffusion layer 또는 gas side layer)의 이중구조로 제작한다. 촉매층의 역할은 식 (1)과 같은 수소의 전기화학적 산화반응을 통해 전자를 생성하는 것이고, 가스층의 역할은 반응기체의 공급을 원활히 해주고 전해질이 반응기체가 공급되는 통로쪽으로 새는 것을 막는 것이다.

$$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^- \quad (1)$$

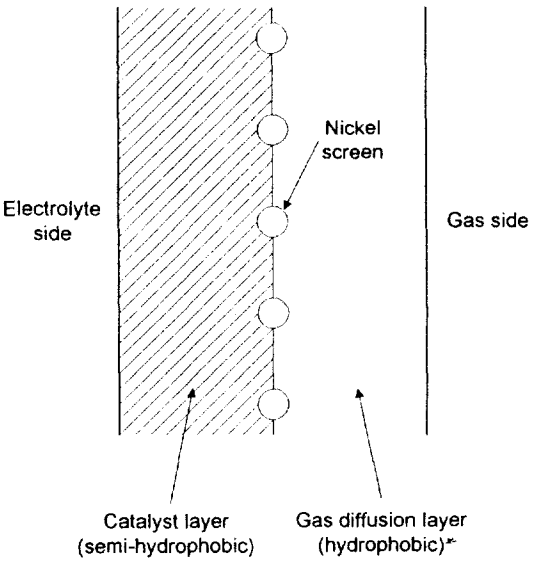


Fig. 2. Cross sectional diagram of PTFE-bonded porous gas diffusion electrode for alkaline fuel cells.

전극을 이렇게 이중구조로 제조할 경우 상압 하에서 반응기체의 공급이 가능하며, 정교한 기-액 압력의 조절 없이도 전해질이 가스 통로 쪽으로 새거나 반응기체가 전해질쪽으로 새는 현상(bubbling)을 막을 수 있다.

라니니켈 수소극 제조시 가장 문제가 되는 것은 라니니켈의 passivation step이다. 라니니켈은 제조과정 중의 하나인 leaching 과정에서 다량의 수소가 촉매의 표면에 흡착되는데, 촉매가 공기 중에서 노출되면 이 수소로 인하여 자연발화(pyrophorization)하는 성질이 있다. 따라서 전극제조시 촉매를 공기 중에서 안전히 다루고, 라니니켈의 심한 산화를 막기 위해선 반드시 passivation 과정을 거쳐야 한다[8]. 보통, 산소의 분압이 매우 적은 질소 혼합가스를 진공 중에서 촉매에 불어넣어 passivation시키거나[7], 공기 중에서, 촉매가 심한 산화가 일어나지 않도록 적당한 수분을 유지시키고 온도를 조절(약 100℃ 이하)하여 passivation시킨다. 본 연구에서는 후자의 방법으로 촉매를 passivation시켰다. 라니니켈의 촉매활성은 passivation step에 크게 영향을 받기 때문에 촉매성능의 재현성을 유지하기가 쉽지 않다. 따라서 실험 전체를 통해 촉매의 활성을 일정하게 유지시키기 위하여 다량의 라니니켈을 한꺼번에 passivation시킨 후 이것을 실험에 사용하였다.

2-1-1. 촉매층의 제조

촉매는 Aldrich사의 라니니켈을 사용하였다. Aldrich사의 라니니켈은 수용액에 보관된 채로 판매되기 때문에 촉매를 공기 중에서 안전하게 다루기 위해서는 이를 passivation시켜야 한다. 앞에서 언급한 바와 같은 방법으로 촉매를 passivation시킨 후 mill을 이용하여 입자 크기 50 μm(약 270 mesh) 이하로 분쇄하였다. 준비된 촉매를 PTFE 분산액(dispersion), 이소-프로판올(iso-propanol)과 함께 섞는데, 이때 PTFE의 함량은 10 wt%로 고정하였다. 이소-프로판올은 PTFE 입자가 가교결합을 일으키도록 하여 혼합물이 껌과 같은 상태가 되도록 하며, PTFE는 촉매층내에서 거대기공이 전해질로 차는 것을 막아 반응기체의 공급이 원활하게 이루어질 수 있도록 한다. 혼합물은 수분을 적당히 제거한 후 hand-rolling하여 얇은 sheet 상태로 만들었다.

2-1-2. 가스층의 제조

니켈 분말(INCO 255)과 PTFE 분산액을 PTFE 함량이 20 wt%가 되도록 혼합하여 촉매층을 만드는 방법과 비슷한 방법으로 가스층을 만든다. 가스층의 두께는 약 0.1 mm로 일정하게 유지하였다.

2-1-3. 전극의 제조

준비된 가스층을 니켈 망에 rolling한 후 이것을 370℃, 질소 분위기에 20분 동안 넣어 열처리한다. 이 과정을 통해 원래 PTFE 분산액에 들어 있던 계면활성제는 분해되고 PTFE는 소결된다. 열처리된 가스층 위에 촉매층을 rolling하고 이것을 아세톤에 1시간 가량 끓여 PTFE 분산액으로 인해 촉매층에 들어 있는 계면활성제를 녹여 낸다. 아세톤에 끓인 전극을 150℃, 수소 분위기에서 1시간 동안 넣어두어 촉매를 활성화(activation)시키면 라니니켈 수소극이 완성된다.

2-2. 전극의 미세구조 분석 실험

2-2-1. 전극의 표면 및 단면 구조 분석 실험

전극의 표면 및 단면의 구조를 살펴보기 위하여 주사현미경(SEM, JSM-35 CF, Joel)을 사용하였다.

2-2-2. 질소 흡착법에 의한 라니니켈의 기공구조 분석 실험

촉매층의 미세구조를 결정하는 촉매의 기공구조를 알아보기 위해 micromeritics physical adsorption analyzer(model ASAP 2000)를 사용하여 Raney nickel의 BET 비표면적(specific surface area)과 pore volume 및 평균 기공지름(average pore diameter)을 알아보았다. 평균 기공지름은 식 (2)로부터 구하였다.

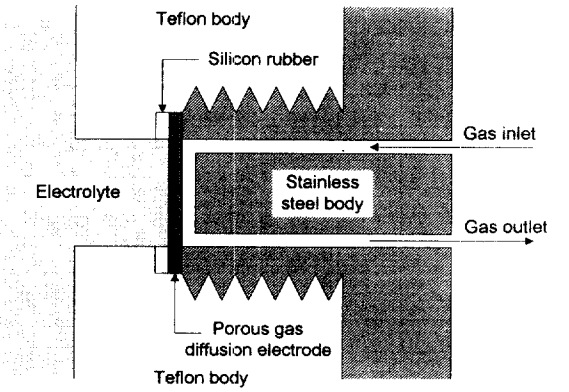


Fig. 3. Cross sectional diagram of half cell.

$$\text{average pore diameter} = \frac{4 \times \text{pore volume}}{\text{BET specific surface area}} \quad (2)$$

2-3. 전극의 분극특성 실험

전극의 분극특성 실험을 위해 EG&G PARC의 Model 273을 반쪽전지(half cell)와 연결한 후 정전위(potentiostat) 방법을 이용해 전극을 일정 분극시켰을 때의 전류밀도를 측정하였다. 전극은 Fig. 3과 같이 반쪽전지에 장착한다. 전극의 겉보기 면적은 1.0 cm^2이었다. 기준전극(reference electrode)은 가역수소전극(Reversible Hydrogen Electrode 또는 RHE, −0.904 V vs. NHE)을 사용하였고 상대전극(counter electrode)으로는 백금 망을 사용하였다. 전해질로는 80℃, 6 M KOH를 사용하였고, 반응기체인 수소의 압력은 상압, 유속은 일정하게 유지하였다. Ohmic drop은 current interruption method를 이용해 제거하였다.

3. 실험결과 및 고찰

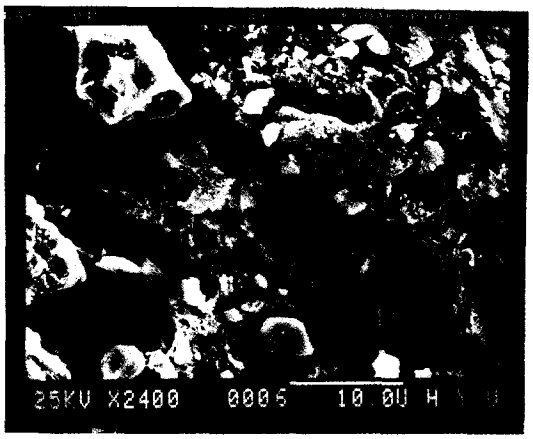
3-1. 라니니켈 수소극의 표면구조 및 단면구조 분석

Fig. 4는 라니니켈 수소극의 SEM 분석 사진이다. Fig. 4(a)는 촉매층의 표면인데, 사진 가운데 부근에서 촉매입자들 사이에 PTFE가 섬유 형태 및 작은 촉매입자들과 얽힌 덩어리 모양으로 형성되어 있음을 볼 수 있다. 이상적으로는 Fig. 1에서 보았던 바와 같이 PTFE가 섬유 형태로만 존재할 것으로 예상되었으나, 실제로는 Fig. 4(a)와 같이 덩어리 형태로도 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 PTFE 덩어리의 양이 촉매층 전체를 통틀어 얼마나 되는지는 알기 어려우나, PTFE 덩어리와 같이 얽힌 작은 촉매입자들은 주위의 촉매들과 전기적으로 단절되어 있는 상태이므로 반응을 일으키지 못할 것으로 생각되며, 촉매층내 거대기공이 이상적인 발수성을 보이고, PTFE가 효율적으로 이용되려면 덩어리 형태보다는 섬유 형태가 더 효과적일 것으로 사료된다. 따라서 모든 촉매가 반응에 참여하고 거대기공이 이상적인 발수성을 보이게 하려면 이러한 덩어리 모양의 PTFE를 줄이기 위한 심도있는 연구가 요구된다.

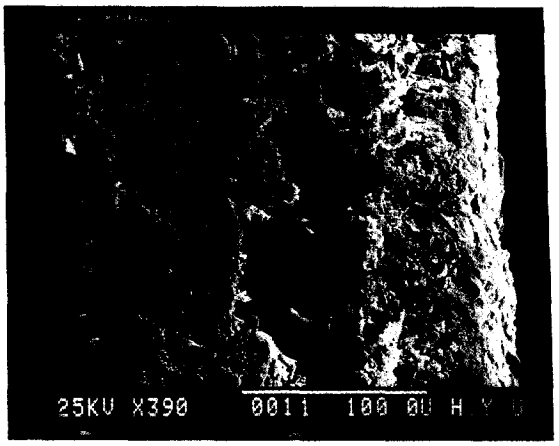
Fig. 4(b)는 라니니켈 수소극의 단면인데, Fig. 2와 흡사한 모습을 보여주고 있다. 가운데 큰 웅덩이처럼 보이는 것이 니켈 망이며 이것을 기준으로 왼쪽은 촉매층, 오른쪽은 가스층이다. 전극이 원하는 구조로 잘 제작되었음을 확인할 수 있다.

3-2. 라니니켈 수소극의 분극특성

Fig. 5는 라니니켈 수소극의 촉매 loading 량에 따른 분극곡선이다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 라니니켈 수소극의 분극곡선은 분극 초기에



(a)



(b)

Fig. 4. SEM photographs of Raney nickel hydrogen electrodes.
(a) catalyst layer of the electrodes, (b) cross section of the electrodes.

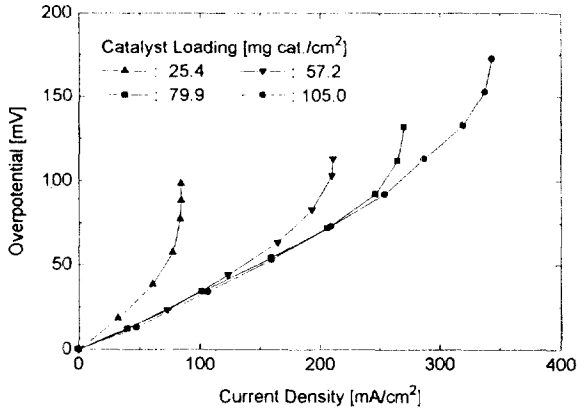


Fig. 5. Polarization curves of Raney nickel hydrogen electrodes.
Electrolyte: 80°C, 6 M KOH. PTFE content of the catalyst layers: 10 wt%. Ohmic drop eliminated by current interruption method.

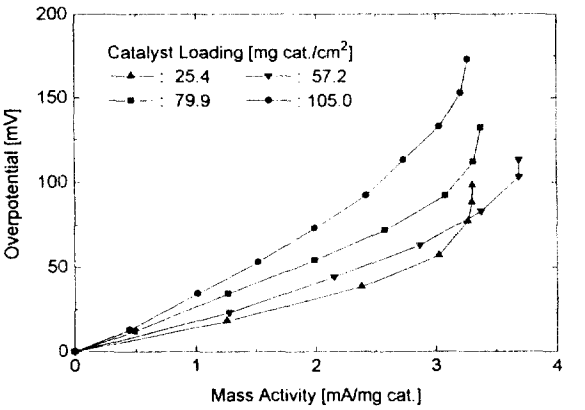


Fig. 6. Normalized polarization curves of Raney nickel hydrogen electrodes.
Electrolyte: 80°C, 6 M KOH. PTFE content of the catalyst layers: 10 wt%. Ohmic drop eliminated by current interruption method.

일정 기울기의 직선을 그리다가 어떤 전류밀도 값에 도달하면 과전압(overpotential)을 아무리 많이 증가시켜도 전류밀도가 더 이상 증가하지 않는 영역이 나타나는 것이 특징이다. 이렇게 과전압이 증가해도 전류밀도가 더 이상 증가하지 않을 때의 전류밀도를 한계전류밀도라 하는데, 이러한 현상은 반응물의 물질전달이 반응속도를 결정하기 때문에 일어난다[13]. 다공성 기체확산 전극에서 한계전류밀도의 반응속도 결정단계는 전해질 막에서의 반응기체의 확산으로 알려져 있다[14].

라니니켈 수소극의 성능은 보통 분극저항 값의 역수(reciprocal polarization resistance) 또는 100 mV 분극시의 전류밀도 값으로 평가한다. 분극저항(polarization resistance)이란 분극곡선의 직선부분의 기울기를 말한다. 분극저항 값의 역수는 일정 분극시에 생성되는 전류밀도로 생각하면 그 물리적 의미의 이해가 쉽다. 분극저항 값의 역수가 크면 일정 분극 값에 대해 생성될 수 있는 전류밀도가 크다는 것을 의미하므로 이는 곧 전극성능이 우수함을 나타낸다. 앞서 말한 바와 같이 전극의 성능을 100 mV 분극시의 전류밀도 값으로 평가하기도 하는데, 이는 실제 알칼리형 연료전지를 운전할 때 전지를 약 0.7 V(연료전지의 개회로 전압을 1.1 V라 하면 이때 전지의 전체 과전압은 약 400 mV이다)에서 운전하면 수소극에서의 분극이 전지 전체 과전압의 약 25%인 100 mV 정도이기 때문이다. 참고로, 조건에 따라 다르기는 하나, 전지 전체 과전압이 400 mV이면 일반적으로 산소극에서의 과전압은 전체의 50%인 200 mV, 전극사이의 IR drop은 약 25%인 100 mV 정도이다[15]. 따라서 산소극의 전극성능은 통상 200 mV 분극시의 전류밀도나 Tafel slope로 평가한다.

3-2-1. 촉매 loading 량에 따른 분극특성

Fig. 5에서 보면 촉매 loading 량의 증가에 따라 분극곡선의 초기 기울기인 분극저항은 감소하고 한계전류밀도는 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 한계전류밀도가 나타나기 시작하는 과전압 값도 촉매 loading 량의 증가에 따라 같이 증가함을 볼 수 있다. 촉매 loading 량이 약 105 mg cat./cm²일 때 100 mV 과전압에서 전류밀도 약 270 mA/cm²의 전극성능을 얻을 수 있었다.

Fig. 6은 Fig. 5의 분극곡선들을 각각 촉매 loading 량에 대해 표준화(normalization)한 것인데, 촉매 loading 량이 증가할수록 일정 과전압 값에서의 mass activity가 감소함을 볼 수 있다. Mass activity 또는 normalized current density인 i_N[mA/mg cat.]은 식 (3)으로부터 계산된다.

$$i_N = \frac{i}{b} \tag{3}$$

여기서 i는 전류밀도[mA/cm²], b는 촉매 loading 량[mg cat./cm²]이다. i_N의 물리적 의미는 주어진 조건에서 촉매 1 mg당 생성되는 전류

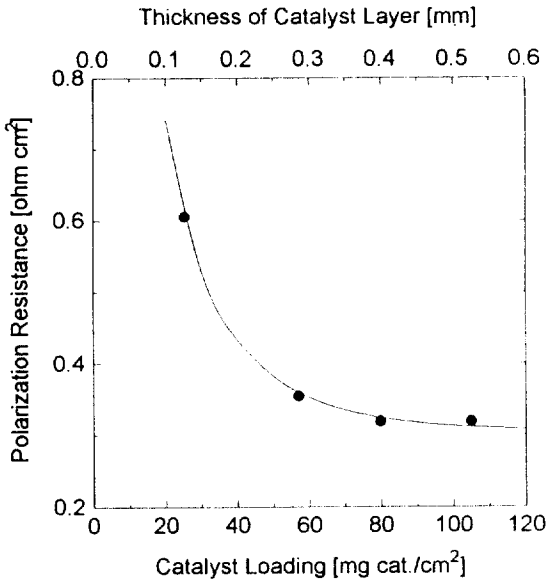


Fig. 7. Polarization resistances of Raney nickel hydrogen electrodes as a function of catalyst loading.
Electrolyte: 80℃, 6 M KOH. PTFE content of the catalyst layers: 10 wt%.

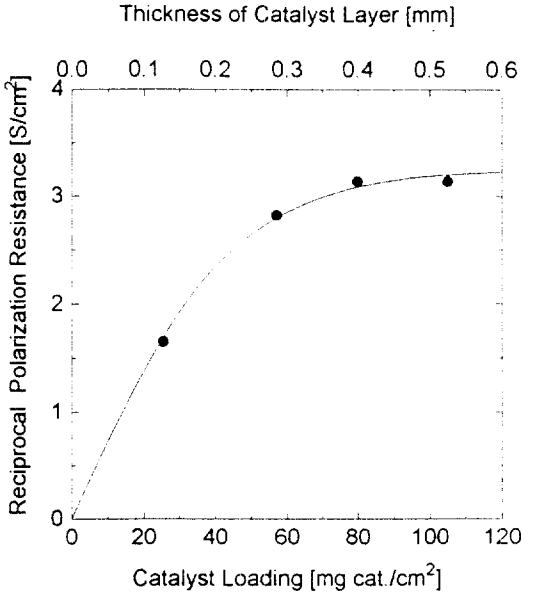


Fig. 8. Reciprocal polarization resistances of Raney nickel hydrogen electrodes as a function of catalyst loading.
Electrolyte: 80℃, 6 M KOH. PTFE content of the catalyst layers: 10 wt%.

로 볼 수 있다.

3-2-2. 촉매 loading 량에 따른 분극저항

Fig. 7는 촉매 loading 량에 따른 분극저항을 plot한 것이다. 분극저항 R_p[Ω·cm²]의 물리적 의미는 전류밀도 1 mA/cm²이 증가하기 위해 필요한 과전압 값이다. 그러므로 어떤 전극의 R_p값이 크다는 말은 일정 전류밀도를 증가시키기 위해 필요한 과전압 값이 크다는 것을 말하며 이는 곧 전극의 전기화학적 성능이 좋지 않음을 의미한다.

Fig. 7에서 보면 촉매 loading 량 60 mg cat./cm² 이하에선 R_p가 급격히 커지고 80 mg cat./cm² 이상에선 촉매 loading 량의 증가에 따라 R_p가 더 이상 감소하지 않고 약 0.32 Ω·cm²로 거의 일정한 것을 볼 수 있다.

Fig. 8은 분극저항 값의 역수인 R_p^{-1}[S/cm²]를 촉매 loading 량에 대하여 plot한 것이다. 앞서 말한 바와 같이 R_p^{-1}는 전극의 전기화학적 성능의 지표가 될 수 있다. 그러므로 Fig. 7의 결과로부터 촉매 loading 량을 80 mg cat./cm²까지 증가시킬 경우 전극의 전기화학적 성능의 증가 효과를 기대할 수 있다. Fig. 8에서 보면 촉매 loading 량 b가 20 mg cat./cm² 이하에선 b에 대해 R_p^{-1}가 선형적으로 증가하다가 b가 80 mg cat./cm² 이상이 되면 R_p^{-1}가 약 3.14 S/cm²로 거의 일정해지는 것을 볼 수 있다. b가 증가함에 따라 반응면적이 비례적으로 증가함으로 b의 전 범위에 대하여 R_p^{-1}도 곡선의 초기처럼 비례적으로 증가될 것이라고 기대되지만 그림에서 보는 바와 같이 b가 80 mg cat./cm² 이상인 영역에서는 b의 증가에 따른 R_p^{-1}의 증가 효과를 볼 수 없다. 그러므로 b가 증가할수록, 반응면적의 증가 효과를 반감시키는 어떤 현상이 지배적으로 일어난다고 볼 수 있다. Mund 등[4]은 이렇게 b에 대해 R_p^{-1}가 독립적인 영역이 나타나는 이유를 b의 증가로 인한 촉매층 두께의 증가가 촉매층내 전해질의 이온전도 저항을 증가시켰기 때문으로 분석하였다. 식 (4)는 Mund가 그의 이론을 뒷받침하기 위해 사용했던 식이다.

$$R_p = \sqrt{\rho_f \cdot \rho_c}\ \coth\sqrt{\frac{\rho_f \cdot d^2}{\rho_c}} \qquad (4)$$

여기서 ρ_f는 전해질 막의 resistivity[Ω·cm], ρ_c는 전해질 막과 촉매표

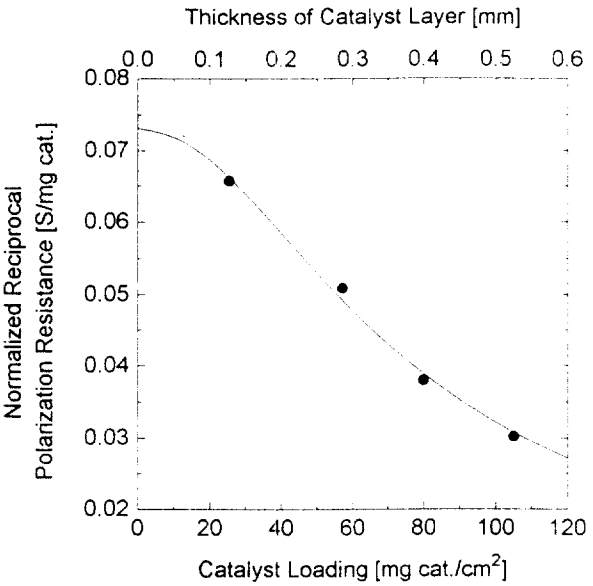


Fig. 9. Normalized reciprocal polarization resistances of Raney nickel hydrogen electrodes as a function of catalyst loading.
Electrolyte: 80℃, 6 M KOH. PTFE content of the catalyst layers: 10 wt%.

면 사이의 계면저항[Ω·cm²], d는 촉매층 두께[cm]이다. 라니니켈 수소극에서 촉매층 두께 d는 촉매 loading 량 b에 선형적으로 비례한다. Kenjo[10]가 지적한 대로 분극저항 데이터에 식 (4)를 fitting하여 얻은 ρ_f와 ρ_c의 파라미터 값은 물리적으로 합리적이진 않지만, 비교적 경향은 잘 예측할 수 있는 간단한 식이다. Fig. 7-9의 데이터 fitting 곡선은 모두 식 (4)를 이용한 것이다.

Kenjo[10]는 촉매층내에서 전해질의 이온전도에 의한 저항이 거의 없음을 밝힘을 통해 라니니켈 수소극에서 R_p^{-1}의 upper limit은

Table 1. Comparison of structural properties of Aldrich Raney nickel with Vulcan XC-72

	Aldrich Raney nickel	Vulcal XC-72
BET surface area[m^2/g]	95.0	238[a]
Pore volume[cm^3/g]	0.060	1.93[a]
Average micropore diameter[nm]	2.53[b]	32.4[b]

[a]Source: Reference[17], [b]Calculated from Eq. (2).

촉매층 두께의 증가에 의한 OH 의 확산 저항의 증가에 기인한다고 제안하였다. 이온의 물질전달은 주로 전기장에 의한 migration, 농도 구배에 의한 확산과 대류에 의해 영향받고[16], 촉매층내에서는 대류가 없으므로, Kenjo의 이러한 제안은 매우 합리적인 것으로 판단된다. Kenjo의 결론으로부터 추론해 볼 때, Fig. 8의 결과와 같이 b에 대하여 R_p^{-1}이 이러한 경향을 보이는 것은 촉매 loading 량의 증가로 인한 촉매층 두께의 증가가 OH 의 확산 거리를 증가시켜 촉매층내에서 촉매층 두께 방향을 따라 확산하는 OH 의 확산저항을 증가시켰기 때문으로 사료된다.

이렇게 촉매층 두께의 증가에 따라 OH 의 확산저항이 증가한다는 것은, OH 이 촉매층의 미세기공만을 통해서 확산한다고 가정할 때, 본 연구를 통해 제작한 라니니켈 수소극이 OH^-이 확산하기에는 그리 좋지 않은 미세기공 구조를 가지고 있음을 의미한다. 그리고 다공성 기체확산 전극에서의 미세기공 구조는 촉매의 기공구조에 의해 거의 결정되므로, Aldrich 사의 라니니켈 촉매가 OH^-이 확산하기에는 적합하지 않은 기공구조를 가지고 있는 것으로 생각된다.

이러한 사실을 확인하기 위하여 Aldrich 사의 라니니켈과 다공성 기체확산 전극의 구성재료로 가장 많이 쓰이는 재료 중의 하나인 Vulcan XC-72의 기공구조를 비교한 것을 Table 1에 나타내었다. 라니니켈의 BET 비표면적과 pore volume 값은 질소 흡착법으로 구한 값이다. Table 1에서 볼 수 있듯이, Vulcan XC-72와 비교하여 Aldrich 사의 라니니켈이 pore volume에 있어서 매우 큰 차이를 보이고 있으며, 특히 OH 의 확산에 큰 영향을 미칠 것으로 생각되는 평균 기공지름에 있어서도 라니니켈의 것이 Vulcan XC-72의 것보다 매우 작음을 알 수 있다. 따라서 Fig. 8의 데이터와 Table 1의 기공구조의 비교로부터 Aldrich 사의 라니니켈이 구조적으로는 OH 의 확산에 대하여 적합하지 않음을 알 수 있고, Aldrich 사의 라니니켈을 이용하여 촉매층을 제조할 경우 OH 의 확산에 대한 저항을 줄일 수 있는 대책이 필요할 것으로 생각된다.

3-2-3. 촉매 loading 량에 따른 촉매 이용도

Fig. 9는 Fig. 8의 데이터를 촉매 loading 량 b에 대해 표준화한 그림이다. 표준화된 R_p^{-1}인 $R_{p,N}^{-1}$(normalized reciprocal polarization resistance)의 물리적 의미는 주어진 촉매 loading 량에서 과전압이 1 mV 증가할 때 촉매 1 mg당에서 생성되는 전류로 볼 수 있다. 촉매 loading 량을 제외한 모든 조건(특히, 촉매활성)이 같음에도 불구하고 단지 촉매 loading 량에 따라 촉매 1 mg당의 생성 전류가 달라진다는 것은 촉매의 이용도가 변했다는 것을 의미하며, 따라서 $R_{p,N}^{-1}$값은 촉매 이용도의 척도로 사용될 수 있다. Fig. 9로부터 촉매층의 두께가 두꺼워질수록 촉매의 이용도가 감소하는 것을 볼 수 있다. Fig. 9에서 d → 0 mm일 때 촉매 이용도는 최대이고, 촉매층 두께 방향을 따라 확산하는 반응물의 물질전달 저항이 최소일 것이므로 이 때의 촉매 이용도를 1.0이라 하면, 촉매층 두께가 약 0.5 mm인 경우 촉매 이용도는 0.44에 불과하다.

결국, 전극성능의 향상을 위해서는 촉매 loading 량을 증가시키는 것이 유리하지만, 촉매 이용도 측면에서는 촉매 loading 량을 줄여 촉매층 두께를 얇게 하는 것이 유리함을 알 수 있다.

3-2-4. 촉매 loading 량에 따른 한계전류밀도

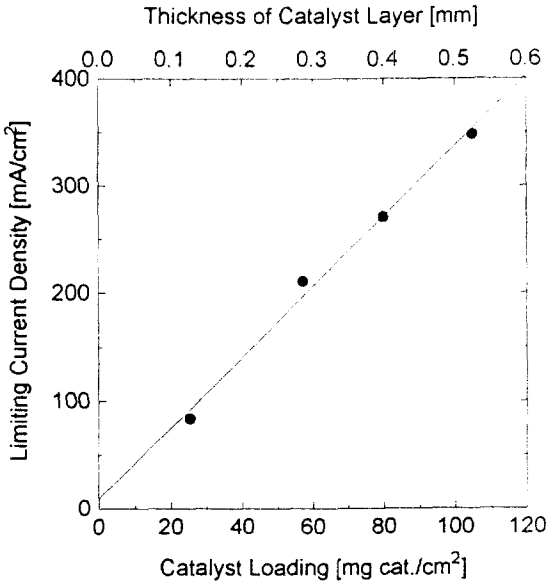


Fig. 10. Limiting current density of Raney nickel hydrogen electrodes as a function of catalyst loading.
Electrolyte: 80℃, 6 M KOH. PTFE content of the catalyst layers: 10 wt%.

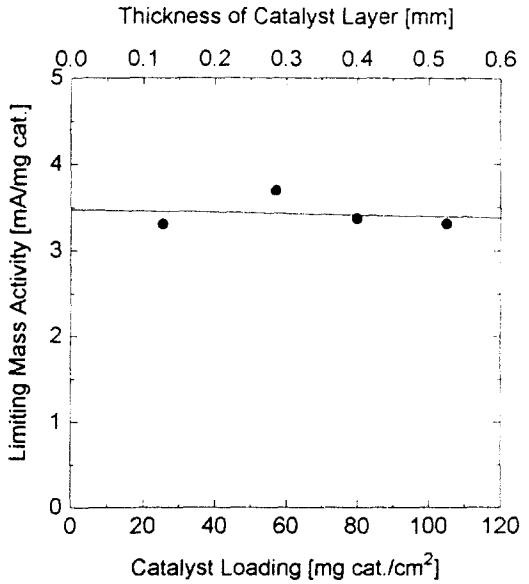


Fig. 11. Limiting mass activity of Raney nickel hydrogen electrodes as a function of catalyst loading.
Electrolyte: 80℃, 6 M KOH. PTFE content of the catalyst layers: 10 wt%.

Fig. 10은 촉매 loading 량에 따른 한계전류밀도 i_L을 plot한 것이다. 촉매 loading 량에 따라 i_L이 선형적으로 증가함을 볼 수 있다. 이는 촉매 loading 량의 증가로 인한 반응면적의 증가가 그 원인이다. i_L도 R_p^{-1}의 경우와 마찬가지로 촉매층 두께에 대해 독립적인 영역이 나타남이 Kenjo[18]에 의해 관찰된 바 있는데, i_L에 대해 이러한 현상이 일어나는 이유는 촉매층의 두께가 증가함에 따라 수소가 기상확산(gas-phase diffusion)해야 하는 거대기공의 길이가 길어지고, 결국, 수소에 대한 기상확산저항이 증가하기 때문으로 해석할 수 있다. 따라서 본 연구의 경우도 촉매층의 두께가 아주 두꺼우면 이러

한 현상이 나타날 것으로 생각되나, 실험 범위인 0-0.5 mm의 촉매층 두께내에서는 이러한 현상이 관찰되지 않았다. 그러므로 본 연구를 통해 제작된 촉매층의 경우 촉매층내에서 수소에 대한 기상확산저항이 거의 없는 것으로 생각되며, 따라서 촉매층이 수소가 기상확산하기에 좋은 구조를 가지고 있다고 사료된다.

Fig. 5에서 촉매 loading 량이 79.9와 105.0 mg cat./cm^{2}인 경우의 분극곡선을 비교해 보면 알 수 있듯이, 촉매 loading 량을 77.9에서 105.0 mg cat./cm^{2}으로 늘리면 분극저항 값은 향상되지 않으나 한계전류밀도가 증가하여 결국 100 mV 과전압에서의 전류밀도 값을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 이와 같이 분극저항 값이 더 이상 향상되지 않는 촉매 loading 량 영역에서라도, 촉매층이 반응기체에 대한 기상확산저항이 거의 없을 경우에는 촉매 loading 량을 늘려 한계전류밀도를 증가시킴으로서 운전 전위에서의 전류밀도를 향상시킬 수 있다.

Fig. 11은 Fig. 10의 그래프를 촉매 loading 량에 대해 표준화한 것이다. 표준화된 한계전류밀도인 $i_{L,N}$(limiting mass activity 또는 normalized limiting current density)은 촉매층의 두께에 상관없이 약 3.5 mA/mg cat.인 것을 볼 수 있다. 이 값은 촉매의 활성이 높을수록 증가할 것으로 예상된다. 또한 본 연구의 경우와 다르게 촉매층 두께가 너무 두껍거나 거대기공의 지름이 작아 기상확산저항이 존재할 경우, 촉매의 활성이 같다라도, 촉매층 두께의 증가에 따라 감소할 것으로 생각된다.

4. 결 론

위와 같은 연구 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 촉매 loading 량 약 105 mg cat./cm^2(촉매층의 두께가 약 0.5 mm)일 때 100 mV 과전압시 전류밀도 270 mA/cm^{2}의 전극성능을 얻을 수 있었다.

(2) 라니니켈 수소극에서 최소의 분극저항 값을 얻기 위해서는 촉매 loading 량을 80 mg cat./cm^2(촉매층의 두께 약 0.4 mm) 이상 증가시켜야 한다.

(3) 촉매 loading 량이 증가할수록 촉매층 두께가 증가함으로 인해 촉매의 이용도는 감소하였다.

(4) 촉매능과 PTFE 함량이 일정할 경우 촉매 loading 량을 증가시키면(즉, 촉매층의 두께를 증가시키면) 한계전류밀도는 선형적으로 비례하여 증가하였으며, 촉매 1 mg당 얻을 수 있는 최대 전류는 일정하였다.

(5) 구조적으로 볼 때, 본 연구에 사용된 촉매는 OH 의 확산에 대한 저항이 큰 기공구조를 가지고 있는 것으로 판단된다.

(6) 본 연구를 통해 제작된 촉매층은 수소에 대한 기상확산저항이 거의 없는 거대기공 구조를 갖고 있는 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 1994년 국방과학연구소에서 시행한 장기기초 연구사업의 일환으로 이루어진 바 이에 감사드립니다.

사용기호

b : catalyst loading [mg cat./cm^2]
d : thickness of catalyst layer [cm]
i : current density [mA/cm^2]
i_N : mass activity or normalized current density [mA/mg cat.]
i_l : limiting current density [mA/cm^2]
$i_{L,N}$: limiting mass activity or normalized limiting current density [mA/mg cat.]
R_p : polarization resistance [$\Omega \cdot cm^2$]
R_p^{-1} : reciprocal polarization resistance [S/cm^2]
$R_{p,N}^{-1}$: normalized reciprocal polarization resistance [S/mg cat.]

그리이스 문자

ρ_f : resistivity of electrolyte film [$\Omega \cdot cm$]
ρ_i : interfacial resistance between electrolyte and catalyst [$\Omega \cdot cm^2$]

참고문헌

1. Linden, D.: "Handbook of Batteries and Fuel Cells", McGraw-Hill, New York(1984)
2. Appleby, A.J. and Foulkes, F.R.: "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold, New York(1989).
3. Gulzow, E., Schulze, M., Steinhilber, G. and Blowin, K.: "Program and Abstracts: 1994 Fuel Cell Seminar", San Diego, U.S.A. (1994).
4. Mund, K., Ritcher, G. and Sturm, F. von: *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1(1977).
5. Kenjo, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 383(1985).
6. Kenjo, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2553(1981).
7. Jenseit, W., Khalil, A. and Wendt, H.: *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 893(1990).
8. Wendt, H.: "Electrochemical Hydrogen Technologies", Elsevier Science, Amsterdam(1990).
9. Jo, J.-H., Kim, H.-J. and Lee, J.-S.: "Abstracts of '95 Asian Conference on Electrochemistry", Osaka, Japan(1995).
10. Kenjo, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1583(1985).
11. Cutlip, M.B.: *Electrochim. Acta*, **20**, 767(1975).
12. Bjornbom, P.: *Electrochim. Acta*, **32**, 115(1987).
13. Bockris, J.O'M. and Srinivasan, S.: "Fuel Cells: Their Electrochemistry", McGraw-Hill, New York(1969).
14. Kimble, M.C. and White, R.E.: *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3370 (1991).
15. Strasser, K.: *J. Power Sources*, **29**, 149(1990).
16. Newman, J.S.: "Electrochemical Systems", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ(1988).
17. Kinoshita, K.: "Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties", John Wiley & Sons, Inc., New York(1988).
18. Kenjo, T.: *Denki Kagaku*, **53**, 957(1985).