

알칼리 연료전지용 라니니켈 수소극에서 촉매층 두께 효과의 수학적 모델링

조장호 · 이성철[†] · 문세기

한양대학교 화학공학과

(1997년 2월 3일 접수, 1997년 8월 30일 채택)

A Mathematical Modeling of the Effects of Catalyst Layer Thickness in Raney Nickel Hydrogen Electrodes for Alkaline Fuel Cells

Jang-Ho Jo, Sung-Chul Yi[†] and Sei-Ki Moon

CPRC, Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

(Received 3 February 1997; accepted 30 August 1997)

요 약

알칼리 연료전지용 라니니켈 수소극의 수학적 모델링을 통해 촉매층내에서 실험적으로 측정이 불가능한 전해질 농도, 국부 과전압 및 국부 전류밀도의 분포를 조사하였다. 또, 촉매층 두께가 달라질 때 미세 기공도 및 교환전류밀도가 전극 성능에 미치는 영향에 대해서도 연구하였다. 연구 결과, 전해질 면과 가스층 면에서의 전해질의 농도 및 국부 과전압, 국부 전류밀도의 차이는 촉매층의 두께가 두꺼울수록, 과전압이 클수록 커졌다. 그리고 전해질 면에 가까울수록 촉매층내에서 반응속도는 증가하였으며, 촉매층의 두께가 두꺼울 때 전류는 주로 전해질 면에 가까운 영역에서 생성되었다. 촉매층 두께가 약 0.1 mm 이하일 때 촉매층의 미세 기공도는 전극 성능에 거의 영향을 미치지 않았으나, 촉매층 두께가 두꺼울수록 전극 성능을 더욱 증가시켰다. 교환전류밀도의 증가는 활성 두께를 감소시켰으나, 촉매층 두께에 상관없이 전극 성능을 증가시켰다.

Abstract—Through a mathematical modeling of Raney nickel hydrogen electrodes for AFCs, the distributions of electrolyte concentration, local overpotential and local current density in the catalyst layer, which are not experimentally measurable, were investigated. Also, we have studied the effects of microporosity and exchange current density on the electrode performance at the various thicknesses of catalyst layer. The results showed that the difference of the electrolyte concentration, the local overpotential and the local current density between electrolyte side and gas diffusion layer side increased with increase in catalyst layer thickness and overpotential. The closer to the electrolyte side, the more rapid the reaction rate in the catalyst layer was. When the thickness of the catalyst layer was thick, most of current generated in the region close to the electrolyte side. When the thickness of the catalyst layer was less than about 0.1 mm, the microporosity of the catalyst layer had little effects on the electrode performance. However, as the thickness increased, it increased electrode performance. An increase in exchange current density reduced the active thickness, but, increased the electrode performance regardless of the catalyst layer thickness.

Key words: Mathematical Modeling, Raney Nickel Hydrogen Electrode, Alkaline Fuel Cell, Porous Gas Diffusion Electrode, Catalyst Layer

1. 서 론

연료전지의 종류를 불문하고 전극이 전지 전체의 성능에 미치는 영향은 매우 크다. 특히 알칼리형 연료전지(AFC)나 인산형 연료전지(PAFC), 고체 고분자형 연료전지(PEMFC)와 같은 저온형 연료전지는 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 기체 확산 전극(porous

gas diffusion electrode)을 사용한다. 이 전극은 일반적으로 겔보기 전극 면적에 비해 10^3 - 10^4 배의 실제 표면적을 갖기 때문에 평판 전극에 비해 월등히 우수한 성능을 보인다. 또한 이 전극에 발수성 바인더인 PTFE(polytetrafluoroethylene)의 첨가로 인해 촉매, 전해질과 반응 기체의 3상이 전극 내부에 같이 존재하도록 제작하는 것이 가능해 상압 하에서도 반응 표면까지 반응 기체의 공급을 원활히 할 수 있다. 이러한 다공성 기체 확산 전극의 장점으로 인해 이에 대한 연구는 연료전지만만 아니라 1, 2차 전지 분야에서도 매우 활발히 진행되어 왔다[1].

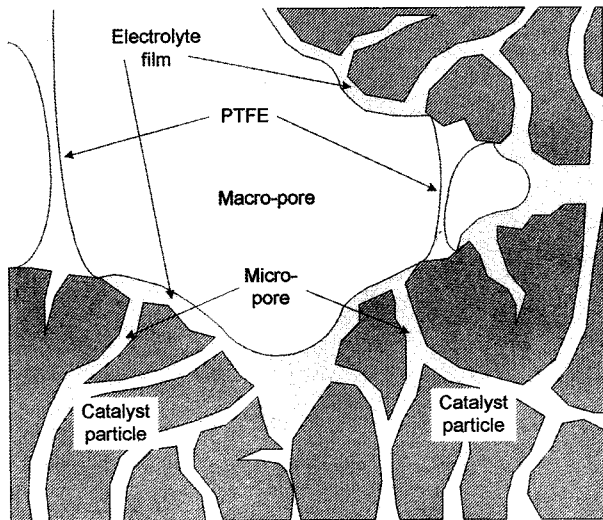


Fig. 1. Microscopic description of Raney nickel catalyst layer.

다공성 기체 확산 전극은 여러 가지 모델로 제안되어 왔는데 그 중 잘 알려진 것들은 단순 기공 모델(simple pore model)[2], 박막 모델(thin film model)[3], 범람 응집 모델(flooded agglomerate model)[4] 등이다. 단순 기공 모델은 촉매층(catalyst layer)내 기공이 전해질로 완전히 차 있다고 생각한 것이고, 박막 모델은 기공이 얇은 전해질 막으로 덮여 있다고 생각한 것이다. 범람 응집 모델에서 원통형으로 정의된 덩어리(agglomerate)는 기본적으로 전해질로 차 있으며, PTFE로 연결되어 있는 덩어리 사이엔 전해질이 없어 반응 기체가 이동할 수 있는 소수성 기공(hydrophobic pore)이 형성되어 있다고 생각하였다.

AFC의 수소극 촉매로 잘 알려진 라니니켈(Raney nickel)로 제작된 다공성 기체 확산 전극은 여러 연구자들에 의해 묘사되어 왔는데, 촉매 입자내 미세 기공(micropore)은 전해질로 차 있고 촉매 입자는 전해질 막으로 덮여 있으며 촉매 입자 사이의 거대 기공(macropore)은 반응 기체로 차 있는 것으로 이해되고 있다. 지금까지 알려진 사실들을 바탕으로 라니니켈 수소극에서 촉매층의 미세구조를 Fig. 1에 묘사하였다.

반응물 및 전자의 물질전달은 다음에 묘사한 것과 같이 이루어진다. 활성 이온은 전해질 쪽 전극 표면에서 촉매층내의 전해질 통로를 통해 반응 표면까지 이동하며, 반응 기체는 벌크 상에서 가스층(gas-side layer 또는 gas diffusion layer)을 통과한 후 촉매층내 거대 기공을 통해 촉매층 내부까지 이동한다. 촉매층 내부까지 확산해 온 기체는 촉매 입자를 덮고 있는 전해질 막에 녹은 후 전해질 막을 확산하여 전해질과 촉매의 계면에 도달한다[5]. 반응 표면까지 이동한 반응 기체는 해리 흡착한 후 활성 이온과 전기화학 반응을 일으켜 전자를 생성하며, 생성된 전자는 전기 전도성인 촉매를 거쳐 집전체(current collector)까지 이동한다. 이것이 지금까지 알려진 라니니켈 수소극에서의 물질전달 메커니즘이다.

전극 제조 변수 중 촉매층 loading량이 전극 성능에 미치는 영향은 매우 큰데, 그 이유는 촉매 loading량을 증가시키면 반응 면적이 넓어져 전류밀도가 증가하기 때문이다. 그러나 촉매 loading량을 증가시키면 촉매층의 두께 증가로 인해 전극 성능이 더 이상 증가하지 않는 영역이 나타남이 여러 문헌에서 실험[6, 7] 및 다공성 전극 반응의 모델링[8-10]을 통해 확인되었고, 이러한 현상이 나타나는 이유에 대한 연구도 꾸준히 이루어져 왔다.

본 연구는 이러한 연구 결과들을 바탕으로 다공성 기체 확산 전극

의 모델링을 통해 촉매층의 두께에 따른 촉매층내에서 실험적으로 측정이 불가능한 전해질 농도, 국부 과전압 및 국부 전류밀도의 분포와 미세 기공도 및 교환전류밀도 등이 촉매층 두께에 따른 전극 성능의 관계에 미치는 영향들을 알아보아 전극 성능을 향상시키기 위한 방법을 모색하는 것이 그 목적이다.

2. 모델링

2-1. 전극 반응의 수학적 모델링

일반적으로 전기화학 반응은 다음과 같이 묘사할 수 있다.



여기서 M_i 는 반응물 i 의 분자식, M_j 는 생성물 j 의 분자식, s_i 는 반응물 i 또는 생성물 j 의 화학양론 계수이고 n 은 반응에서 생성된 전자의 개수이다.

다공성 매체에서 식 (1)과 같은 전기화학 반응이 일어날 때 Butler-Volmer 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$i \equiv i_{local} = a_i \left\{ \prod_i \left(\frac{C_i}{C_i^o} \right)^{s_i} \exp \left(\frac{\alpha_a F \eta_{local}}{RT} \right) - \prod_j \left(\frac{C_j}{C_j^o} \right)^{s_j} \exp \left(- \frac{\alpha_c F \eta_{local}}{RT} \right) \right\} \quad (2)$$

여기서 i_{local} 는 국부 전류밀도, a 는 촉매층의 비반응면적, i_o 는 교환전류밀도, α_a 와 α_c 는 각각 겉보기 anodic transfer coefficient, 겉보기 cathodic transfer coefficient이다.

식 (1)과 같은 전기화학 반응이 일어날 때 전극 반응의 평형 전위를 결정하는 Nernst 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E_o = E_o^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_j \left(\frac{C_j}{C_j^o} \right)^{s_j}}{\prod_i \left(\frac{C_i}{C_i^o} \right)^{s_i}} \quad (3)$$

여기서 E_o 는 평형 전위, E_o^o 는 $C_i = C_i^o$, $C_j = C_j^o$ 일 때의 평형 전위 또는 개회로 전위, R 은 기체상수, T 는 온도, F 는 패러데이 상수, C 는 반응물 또는 생성물의 농도, C^o 는 평형 상태에서의 반응물 또는 생성물의 농도이다.

전극의 과전압 η 와 국부 과전압 η_{local} 은 전극 전위 E 및 전극의 평형 전위 E_o , E_o^o 등과 다음과 같은 관계에 있다.

$$\eta = E - E_o^o \quad (4)$$

$$\eta_{local} = E - E_o \quad (5)$$

2-2. 라니니켈 수소극에서 전극 반응의 모델링

본 연구의 목적 중 하나는 촉매층 두께에 따른 촉매층내에서 실제로 측정하기 어려운 COH^- , η_{local} , i_{local} 의 분포를 살펴보는 것이다. 서론에서 언급한 바와 같이 촉매층은 여러 가지 모델로 묘사될 수 있는데, 본 연구에서는 촉매층을 촉매와 기공 및 전해질이 뒤섞여 있는 연속체로 가정하였다[11]. 전해질의 확산계수는 전해질의 농도에 상관없이 일정하며, 촉매층내에서 물의 농도인 C_{H_2O} 는 일정하다고 보았다. 또한, 전해질내 수소의 농도인 C_{H_2} 는 촉매층내에서 $C_{H_2}^o$ 로 일정하고, x 축 방향에 대해 독립적인 것으로 가정하였다. 실제로 분극 곡선의 한계전류밀도 부근에서 C_{H_2} 는 $C_{H_2}^o$ 값과 큰 차이를 보이나, 그

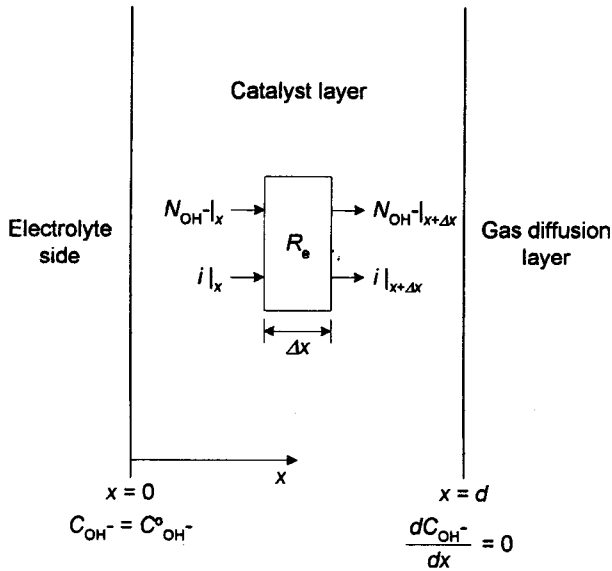


Fig. 2. Schematic diagram of Raney nickel catalyst layer for mathematical modeling.

이전 과전압 영역에서 C_{H_2} 는 $C_{H_2}^0$ 와 거의 비슷한 값으로 유지됨이 보고된 바 있다[11]. 따라서 본 연구에서의 관찰 범위는 분극 초기 영역이므로 C_{H_2} 에 대해 위와 같은 가정을 도입할 수 있다.

촉매층에서의 전기화학 반응을 수학적으로 모델링하기 위한 도움 그림을 Fig. 2에 나타내었다. 이로부터 촉매층내 OH^- 에 대한 연속방정식은 정상상태에서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_e = -\frac{dN_{OH^-}}{dx} = \frac{1}{nF} \frac{di}{dx} \quad (6)$$

여기서 R_e 는 전기화학 반응속도, N_{OH^-} 은 OH^- 의 몰 플럭스, x 는 전해질 면으로부터의 거리이다(Fig. 2 참조).

다공성 매체에서 OH^- 의 물질전달은 다음의 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다[8, 12].

$$N_{OH^-} = z_{OH^-} \left(1 + \left| \frac{z_{OH^-}}{z_{K^+}} \right| \right) D_{OH^-}^{eff} \frac{dC_{OH^-}}{dx} = -D_{KOH}^{eff} \frac{dC_{OH^-}}{dx} \quad (7)$$

여기서 z_{OH^-} 는 OH^- 의 이온가, z_{K^+} 는 K^+ 의 이온가이고 $D_{OH^-}^{eff}$ 는 OH^- 의 유효 확산계수이다. D_i^{eff} 는 확산계수 D_i 와 다음과 같은 관계가 있다[11].

$$D_i^{eff} = \frac{\epsilon_{mic} D_i}{\tau} \quad (8)$$

ϵ_{mic} 는 촉매층내 미세 기공의 다공도, τ 는 미세 기공의 굴곡률이다. 식 (7)을 식 (6)에 대입하고 식 (8)을 적용하면

$$\frac{\epsilon_{mic} D_{KOH}}{\tau} \frac{d^2 C_{OH^-}}{dx^2} = \frac{1}{nF} \frac{di}{dx} \quad (9)$$

식 (9)에 식 (2)를 적용하면

$$\frac{\epsilon_{mic} D_{KOH}}{\tau} \frac{d^2 C_{OH^-}}{dx^2} = \frac{i_{local}}{nF} \quad (10)$$

전기적 중성법칙(electroneutrality)[11, 13]에 의해 $C_{KOH} = C_{OH^-} = C_{K^+}$

이므로 이 관계를 식 (10)에 적용하면

$$\frac{\epsilon_{mic} D_{KOH}}{\tau} \frac{d^2 C_{KOH}}{dx^2} = \frac{i_{local}}{nF} \quad (11)$$

AFC의 수소극에서는 다음과 같은 반응이 일어나며,



반응이 식 (12)와 같이 일어날 때 식 (2)는 다음과 같이 쓸 수 있으며,

$$\frac{di}{dx} \equiv i_{local} = a_{i_0} \left\{ \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^0} \right)^{1/2} \left(\frac{C_{OH^-}}{C_{OH^-}^0} \right) \exp \left(\frac{\alpha_a F \eta_{local}}{RT} \right) - \left(\frac{C_{H_2O}}{C_{H_2O}^0} \right) \exp \left(-\frac{\alpha_c F \eta_{local}}{RT} \right) \right\} \quad (13)$$

식 (13)을 가정에 의해 OH^- 에 대해서만 다시 쓰면 다음과 같다.

$$i_{local} = a_{i_0} \left\{ \left(\frac{C_{OH^-}}{C_{OH^-}^0} \right) \exp \left(\frac{\alpha_a F \eta_{local}}{RT} \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_c F \eta_{local}}{RT} \right) \right\} \quad (14)$$

식 (14)에 전기적 중성법칙을 적용하면

$$i_{local} = a_{i_0} \left\{ \left(\frac{C_{KOH}}{C_{KOH}^0} \right) \exp \left(\frac{\alpha_a F \eta_{local}}{RT} \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_c F \eta_{local}}{RT} \right) \right\} \quad (15)$$

촉매층 전체에서 생성되는 전류밀도 i 는 다음과 같이 i_{local} 를 x 에 대해 촉매층 두께 d 까지 적분하면 얻을 수 있다.

$$i = \int_0^d i_{local} dx \quad (16)$$

식 (3)을 식 (12)의 반응에 적용하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$E_o = E_o^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\left(\frac{C_{H_2O}}{C_{H_2O}^0} \right)}{\left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^0} \right)^{1/2} \left(\frac{C_{OH^-}}{C_{OH^-}^0} \right)} \quad (17)$$

촉매층내에서 C_{H_2O} 는 거의 일정하고 전해질내 수소의 농도인 C_{H_2} 가 촉매층내에서 $C_{H_2}^0$ 로 일정하다고 가정하였으므로 식 (17)을 OH^- 에 대해서만 다시 쓰면 다음과 같다[8].

$$E_o = E_o^0 - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_{OH^-}}{C_{OH^-}^0} \right) \quad (18)$$

식 (18)을 식 (5)에 대입하고 식 (4)의 관계를 적용하면

$$\eta_{local} = E - E_o^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_{OH^-}}{C_{OH^-}^0} \right) = \eta + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_{OH^-}}{C_{OH^-}^0} \right) \quad (19)$$

식 (19)에 전기적 중성법칙을 적용하면

$$\eta_{local} = \eta + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_{KOH}}{C_{KOH}^0} \right) \quad (20)$$

Table 1. Structural characteristics of Aldrich Raney nickel catalyst

BET surface area	95.0	[m ² /g-cat.]
Micropore volume	0.060	[cm ³ /g-cat.]
Average micropore diameter	25.3	[Å]

미분방정식 식 (11)을 풀기 위한 경계조건은 Fig. 2에 나타나 있으며 이것에 전기적 중성법칙을 적용하면 다음과 같다.

$$\text{B.C. 1. : } C_{\text{KOH}} = C_{\text{KOH}}^0 \quad \text{at } x=0$$

$$\text{B.C. 2. : } \frac{dC_{\text{KOH}}}{dx} = 0 \quad \text{at } x=d$$

2-3. 파라미터 값의 계산

촉매층의 비반응면적 a 는 다음의 식 (21)로부터 얻을 수 있다.

$$a = \frac{A_{\text{BET}}}{v_{\text{total}}} \quad (21)$$

여기서 A_{BET} 는 촉매의 BET 비표면적이다. 실험에 쓰인 Aldrich 사의 라니니켈 촉매의 구조적 파라미터 값을 Table 1에 정리하였으며, A_{BET} 값은 Table 1로부터 얻을 수 있다.

v_{total} 는 촉매층의 비부피이다. PTFE 함량이 일정할 때 촉매층 두께 d 와 촉매 loading량 b 는 식 (22)와 같이 선형 관계에 있으며[14], v_{total} 는 b 에 대한 d 에 대한 데이터로부터 얻을 수 있다.

$$d = v_{\text{total}} \cdot b \quad (22)$$

라니니켈 촉매층에서 PTFE 함량이 10 wt%일 때 v_{total} 의 값은 약 $5.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mg-cat.}$ 이었다[14].

라니니켈 수소극의 촉매층은 미세 기공, 거대 기공, 니켈 및 PTFE 로 이루어져 있으므로 v_{total} 는 다음의 식 (23)과 같이 나타낼 수 있다.

$$v_{\text{total}} = v_{\text{mic}} + v_{\text{mac}} + v_{\text{Ni}} + v_{\text{PTFE}} \quad (23)$$

v_{mic} 은 촉매층내 미세 기공의 비부피인데 Table 1의 데이터로부터 얻은 이것의 값은 $0.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mg-cat.}$ 이었다. v_{mac} 는 촉매층내 거대 기공의 비부피, v_{Ni} 는 니켈의 비부피, v_{PTFE} 는 PTFE의 비부피이다. 라니니켈은 거의 대부분이 니켈로 이루어져 있기 때문에 v_{Ni} 는 순수 니켈 밀도(8.908 g/cm^3)의 역수를 취하면 근사치를 얻을 수 있다. 이렇게 얻은 v_{Ni} 의 값은 $1.123 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mg-cat.}$ 이다. v_{PTFE} 는 촉매층내에서 촉매에 대한 PTFE의 질량비를 PTFE의 밀도(2.2 g/cm^3)로 나누면 얻을 수 있으며, PTFE 함량이 10 wt%일 때 v_{PTFE} 의 값은 $0.505 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mg-cat.}$ 이다. 식 (23)으로부터 촉매층내 미세 기공 및 거대 기공의 기공도를 구할 수 있는데 이것은 식 (23)을 v_{total} 로 나눔으로써 가능하다. 식 (23)을 v_{total} 로 나누면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$1.0 = \varepsilon_{\text{mic}} + \varepsilon_{\text{mac}} + \frac{v_{\text{Ni}}}{v_{\text{total}}} + \frac{v_{\text{PTFE}}}{v_{\text{total}}} \quad (24)$$

윗 식으로부터 촉매층내 미세기공의 기공도는 0.12, 거대 기공의 기공도는 0.554, 촉매층내에서 니켈이 차지하는 부피 분율은 22.5 vol %, PTFE의 부피 분율은 10.1 vol%임을 알 수 있다. 이렇게 얻은 촉매층의 구조 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 전산모사에 필요한 그 외 파라미터들의 값은 문헌[8, 11, 13] 등을 참고하였으며 이를 Table 3에 정리하였다. 단, 교환전류밀도 값은 Levenberg-Marquardt 알고리즘을 이용하여 fitting해 구한 값이다.

2-4. 라니니켈 수소극에서 전극 반응의 전산모사

2-2절에서 모델링한 식들로부터 유도된 미분방정식은 비선형 미

Table 2. Values of specific volumes and porosities of Raney nickel catalyst layer

	Specific volume (v) [cm ³ /mg-cat.]	Volume ratio (v/v _{total}) [%]
Micropore	0.6×10^{-4}	12.0
Macropore	2.772×10^{-4}	55.4
PTFE	0.505×10^{-4}	10.1
Nickel	1.123×10^{-4}	22.5
Total	5.0×10^{-4}	100.0

Table 3. Values of parameters for simulation

Parameters	Value[unit]
a	1.9×10^6 [cm ² /cm ³]
E_o^0	0.0 [V]
C_{KOH}^0	0.006 [mol/cm ³]
n	1 [dimensionless]
Z_{OH^-}	-1 [dimensionless]
Z_{K^+}	1 [dimensionless]
R	8.314 [J/mol · °K]
T	353 [°K](=80 °C)
F	96500 [C/eq.]
α_a, α_c	0.5 [dimensionless]
τ	1.2 [dimensionless]
ε_{mic}	0.12 [dimensionless]
D_{KOH}	7.0×10^{-5} [cm ² /sec]
i_o	2.63×10^{-6} [A/cm ²]

분방정식, BVP(Boundary Value Problem)이며 해석적으로 풀리지 않는다. 따라서 본 연구에서는 FORTRAN을 프로그래밍 언어로 택하고, shooting method를 프로그램의 기본 알고리즘으로 정하여 미분방정식을 수치해석적으로 풀어서 주어진 조건에서 원하는 변수들에 대한 데이터를 얻어내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전산모사 결과와 실험결과의 비교

전산모사 결과로부터 식 (16)에 의해, 주어진 촉매 loading량과 과전압에 대하여 전류밀도를 구할 수 있었으며 일정 촉매 loading량에서 과전압을 변화시킴으로써 그 촉매 loading량에서의 과전압-전류밀도 관계를 얻을 수 있었다. Fig. 3은 이러한 전산모사로부터 얻어진 촉매 loading량에 따르는 과전압-전류밀도 관계를 실험치[14]와 비교하여 나타낸 그림이다. 분극 초기에서 전산모사 결과가 실험치와 비교적 잘 일치함을 볼 수 있다. 다만, 촉매 loading량이 $25.43 \text{ mg-cat./cm}^2$ 일 때 한계전류밀도에 근접할수록 전산모사 결과가 실험치와 큰 오차를 보이는데, 이것은 앞서 2-2절의 가정에서 언급하였던 바와 같이 본 연구에서 수소의 물질전달을 고려하지 않았기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 본 연구의 목적인 분극초기에서 전극의 전기화학적 거동을 살펴보는 데는 무리가 없을 것으로 생각된다.

Fig. 3의 분극곡선의 초기 기울기 값으로부터 분극저항 값을 얻을 수 있으며 이를 실험치[14]와 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 전산모사의 결과가 촉매층 두께에 따른 전극 성능을 잘 예측하고 있음을 알 수 있다. 라니니켈 수소극의 성능은 보통 분극저항 값의 역수(reciprocal polarization resistance)로 평가한다. 분극저항 값의 역수는 일정 분극 시에 생성되는 전류밀도로 생각하면 그 물리적 의미의 이해가 쉽다. 분극저항 값의 역수가 크면 일정 분극 값에 대해 생성되는 전류밀도가 크다는 것을 의미하므로 이는 곧 전극 성능이 우수함을

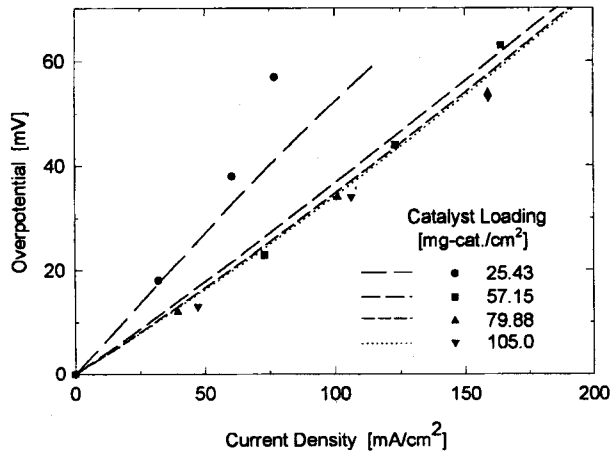


Fig. 3. Polarization curves of Raney nickel hydrogen electrodes as a function of catalyst loadings. Dots are experimental data and lines are simulation results.

Electrolyte: 80 °C, 6 M KOH. IR drop eliminated by current interruption method.

나타낸다[7].

서론에서 언급한 바와 같이 촉매 loading량, 즉, 촉매층 두께의 증가로 전극의 성능이 향상되는 현상을 '두께 효과(thickness effect)'라고 한다[8]. 이 그림에서 볼 수 있듯이 촉매층 두께 약 0.3 mm 이상에서는 이러한 두께 효과를 거의 볼 수 없음을 알 수 있으며, 이렇게 두께 효과를 볼 수 있는 한계를 '활성 두께(active thickness)'라고 한다[15]. 촉매층을 제조할 때 이 활성 두께 이상으로 촉매층을 제조하더라도 전극 성능의 향상을 볼 수 없다. Fig. 4에서 활성 두께는 약 0.3 mm이다.

3-2. 촉매층 두께에 따른 전기화학 변수들의 분포

Fig. 5는 과전압이 10 mV일 때 촉매층의 두께에 따른 전극 내 전

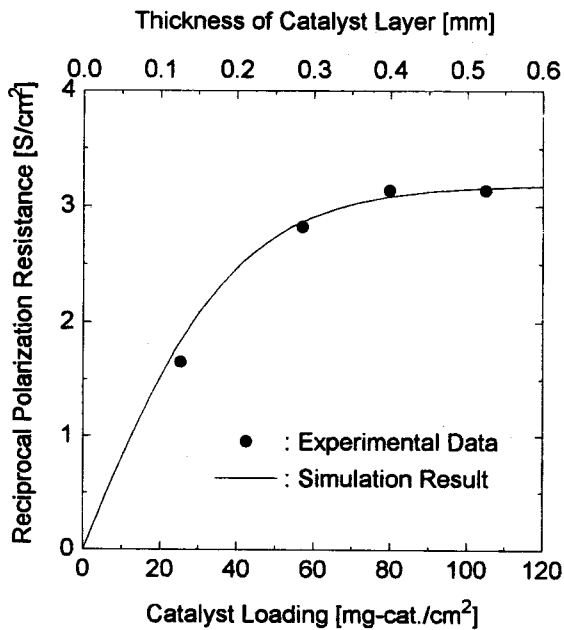


Fig. 4. Reciprocal polarization resistances of Raney nickel hydrogen electrodes as a function of catalyst loading.

Electrolyte: 80 °C, 6 M KOH.

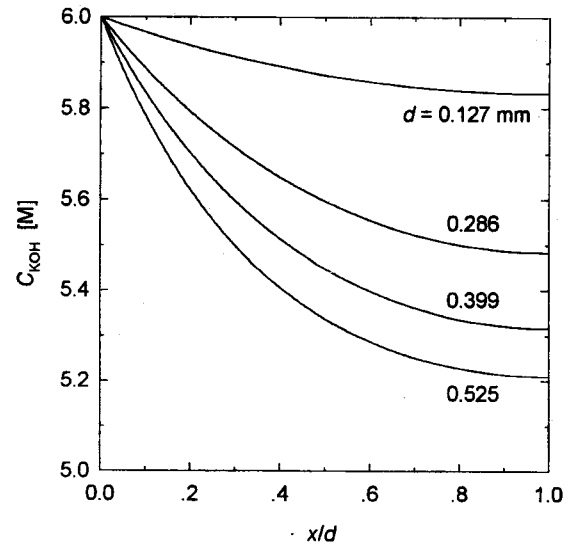


Fig. 5. Profiles of electrolyte concentration for various thickness of the catalyst layer.

$\eta=10$ mV. Electrolyte: 80 °C, 6 M KOH.

해질의 농도 분포 변화를 알아본 것이다. 촉매층 두께가 얇으면 촉매층 내 전해질의 농도 분포는 거의 균일하나, 촉매층의 두께가 두꺼워질수록 전해질의 물질전달 저항의 증가로 인하여 촉매층 내 전해질의 농도가 불균일해짐을 알 수 있다.

Fig. 6은 과전압이 10 mV일 때 촉매층 두께에 따른 촉매층 내 국부 과전압 분포의 변화이다. 국부 과전압은 식 (15)에서 볼 수 있듯이 전기화학 반응을 일으키는 구동력(driving force)이다[15]. 전해질 농도의 경우와 비슷한 경향을 보이고 있다. 촉매층 두께가 0.127 mm일 경우 $x=d$ (가스층과 접한 면)에서의 국부 과전압이 $x=0$ (전해질과 접한 면)에서의 국부 과전압의 약 91% 정도로 촉매층 내 국부 과전압이 전극에 걸어 준 과전압 10 mV와 비슷한 값으로 분포하나, 0.525 mm일 경우 $x=d$ 에서의 국부 과전압이 $x=0$ 에서의 국부 과전압의 약 57% 정도인 것을 알 수 있다. 따라서 촉매층의 두께가 두꺼워질수록 $x=d$ 에서의 전기화학 반응의 구동력은 작아지고, 이로 인해 이 부

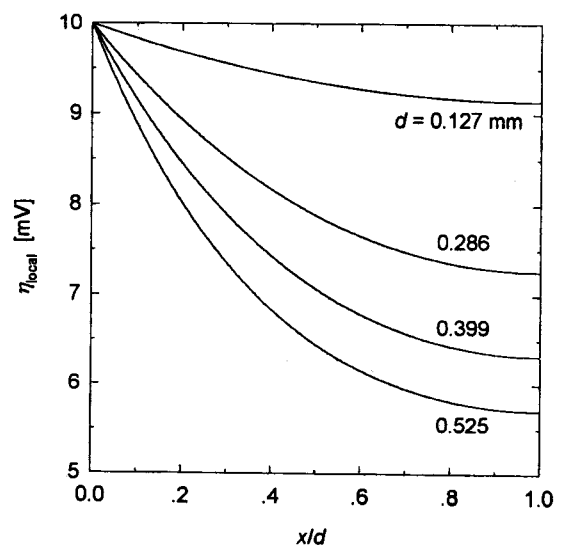


Fig. 6. Profiles of local overpotential for various thickness of the catalyst layer.

$\eta=10$ mV. Electrolyte: 80 °C, 6 M KOH.

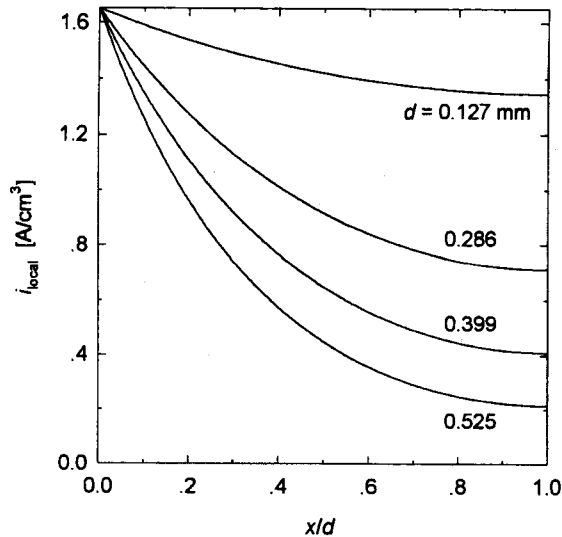


Fig. 7. Profiles of local current density for various thickness of the catalyst layer.

$\eta=10$ mV. Electrolyte: 80 °C, 6 M KOH.

분에서의 반응속도 또한 느려질 것이라는 사실을 예측할 수 있다.

Fig. 7은 과전압이 10 mV일 때 촉매층 두께에 따른 전극내 국부 전류밀도 분포의 변화이다. Fig. 5나 6과 비슷한 경향을 보이고 있다. 국부 전류밀도는 전기화학 반응속도를 나타내는 지표이므로 이 그래프는 촉매층 내 반응속도의 분포를 나타낸다. 촉매층 두께가 얇을수록 촉매층 내 반응속도의 분포가 고르며, 전해질면 쪽에 가까울수록 반응이 활발히 일어나는 것을 알 수 있다. Fig. 7에서 곡선과 x축 사이의 면적이 전류밀도 i 이다. 이 그림에서 보면 촉매층 두께가 0.127 mm인 경우 과전압이 10 mV일 때 생성되는 전류밀도는 18.4 mA/cm²이며, 이 중 53%가 촉매층 두께의 전해질 면 쪽 절반에서 생성되고 나머지 47%는 가스층 면 쪽 촉매층 절반에서 생성된다. 촉매층 두께가 0.525 mm인 경우 과전압이 10 mV일 때 생성되는 전류밀도는 31.6 mA/cm²이며, 이 중 76%가 촉매층 두께의 전해질 쪽 절반에서 생성되고 나머지 24%는 가스층 쪽 촉매층 절반에서 생성된다. 또한 이 두께에서 가스층과 접한 부분에서의 반응속도는 전해질과 접한 부분에서의 것의 약 10%정도에 불과하다. 즉, 촉매층 두께가 얇으면 생성되는 전체 전류밀도의 거의 같은 비율을 촉매층 전해질 면 쪽과 가스층 면 쪽에서 분담하게 되지만, 촉매층이 두꺼우면 전류의 대부분을 전해질 면 쪽에서 생성하게 됨을 알 수 있다. 따라서 촉매층에 사용되는 촉매가 전해질의 물질전달 저항을 적게 받아 반응에 효율적으로 이용되기 위해서는 전극 제조시 될 수 있는 대로 촉매를 전해질 쪽에 분포시켜야 할 것으로 사료된다. 그러나 촉매를 전해질 쪽에 가깝게 분포시키면 촉매층이 전해질에 의해 flooding되거나 반응 기체의 거대 기공내에서의 기상 확산 저항을 증가시킬 우려가 있을 것으로 예상되므로, 성능이 우수한 전극을 제조하기 위해서는 이에 대한 고려가 있어야 할 것으로 생각된다.

그리고 촉매층은 두께가 얇을수록 촉매 loading량이 적어 전극 겉보기 면적당 실제 반응 표면적이 적어져 생성되는 전류밀도는 작지만, 전해질의 물질전달 저항의 감소로 인해 촉매층내 전해질의 농도 및 국부 과전압이 전해질 쪽 값과 거의 비슷한 수치로 균일한 분포를 갖게 돼 촉매 입자들이 전기화학적으로 유리한 조건에 있게 돼 촉매 이용률이 향상된다는 사실을 알 수 있다.

3-3. 과전압에 따른 전기화학 변수들의 분포

Fig. 8-10은 촉매층의 두께가 0.286 mm(촉매 loading량 57.2 mg-cat.

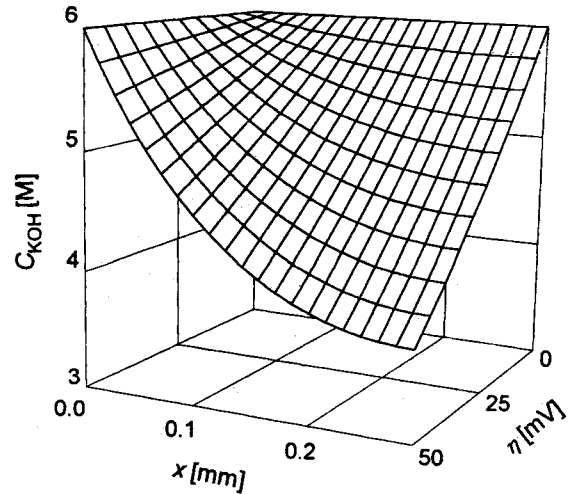


Fig. 8. Concentration of electrolyte across the catalyst layer as a function of overpotential.

$d=0.286$ mm. electrolyte: 80 °C, 6 M KOH.

/cm²)일 때 과전압의 영향을 알아 본 것이다. Fig. 8에서 과전압이 증가할수록 전해질 쪽의 농도와 가스층 쪽의 농도 차이가 매우 커짐을 알 수 있다. 이는 과전압이 커짐으로 인해 반응속도가 빨라져 반응물인 전해질의 소모가 많아졌기 때문이다. Fig. 9에서 과전압이 증가함에 따라 국부 과전압의 값이 점점 큰 차이로 분포하는 것을 볼 수 있는데, 이러한 결과는 Fig. 8과 Nernst 식으로부터 충분히 예측 가능한 결과이다. x 전 구간에서 걸쳐 국부 과전압이 과전압에 선형적으로 비례하여 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 10은 과전압 증가에 따른 촉매층내 국부 전류밀도의 분포를 보여주고 있다. 앞서 말한 바와 같이 국부 전류밀도는 반응속도를 의미한다. Fig. 10으로부터 과전압이 크고 전해질 쪽에 가까울수록 반응속도는 증가하며, 그 정도가 전해질 면 쪽에서는 기하급수적임을 알 수 있다. 반면, $x=d$ 에서 과전압이 50 mV에 가까우면 과전압이 증가해도 반응속도는 거의 증가하지 않는 것을 볼 수 있다. Fig. 9의 분석에서도 언급했듯이 과전압의 증가가 촉매층내 위치에 상관없이 국부 과전압을 증가시키는 것으로 미루어 볼 때, 이렇게 반응속도가 증가하지 않는 것은 국부 과전압의 영향이 아니라 전해질 농도의 영향 때문인 것으로 사료된다.

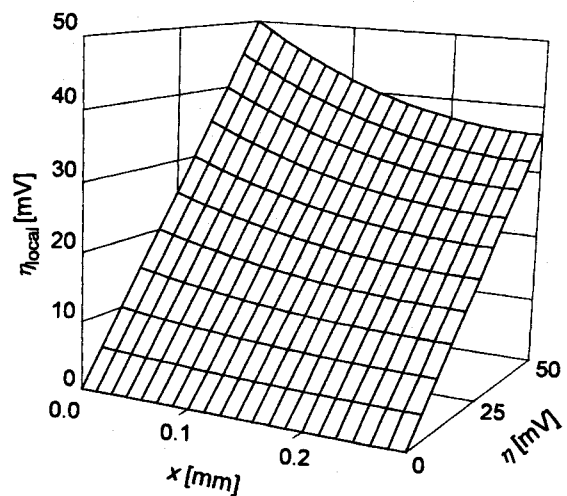


Fig. 9. Profiles of local overpotential across the catalyst layer as a function of overpotential.

$d=0.286$ mm. electrolyte: 80 °C, 6 M KOH.

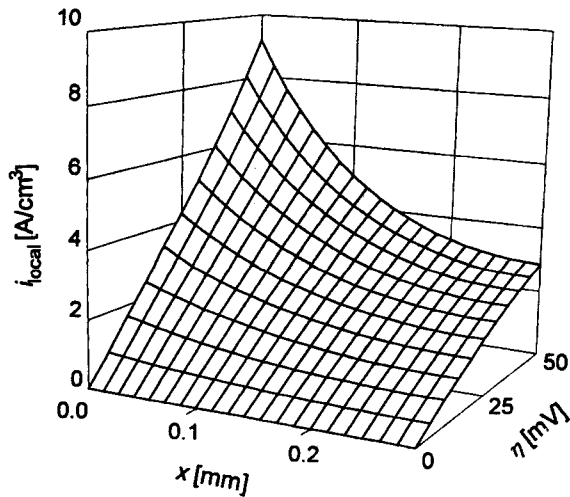


Fig. 10. Profiles of local current density across the catalyst layer as a function of overpotential.

$d=0.286$ mm, electrolyte: 80°C , 6 M KOH.

결국, 과전압이 50 mV 이하일 때, 촉매층내에서 반응은 전해질 쪽에 가깝고 과전압이 클수록 빠르며, 촉매층내에서 생성되는 전류는 주로 전해질과 가까운 쪽에서 생성됨을 알 수 있다.

3-4. 미세 기공도(microporosity)의 영향

Fig. 11은 촉매층 두께에 따른 전극 성능에 미세 기공도가 미치는 영향을 알아본 결과이다. 촉매층 두께가 약 0.1 mm 이하일 경우 전극 성능은 미세 기공도에 영향을 거의 받지 않으며, 따라서 이 영역에서는 전해질의 물질전달에 의한 저항이 거의 없다고 볼 수 있다. 그러나 촉매층 두께가 두꺼워질수록 미세 기공도의 영향은 매우 커지며, 전극 성능을 현저히 증가시키는 것을 알 수 있다. 그리고 미세 기공도의 증가에 따라 활성 두께가 증가하여 두께 효과를 볼 수 있는 영역이 늘어남을 알 수 있다. 미세 기공도는 주로 촉매층 제조에 사용되는 촉매 자체의 기공도에 의해 결정되므로, 촉매 제조시 촉매의 기공도를 높이고 촉매 loading량을 늘임으로써 전극 성능을 크게

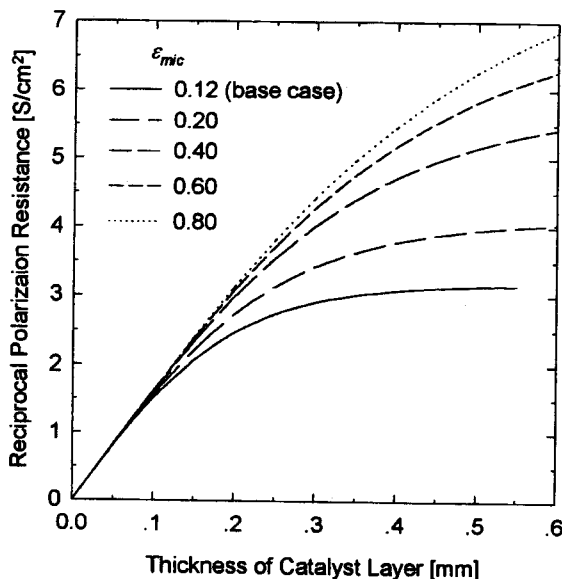


Fig. 11. Effect of microporosity on reciprocal polarization resistance in Raney nickel hydrogen electrodes.

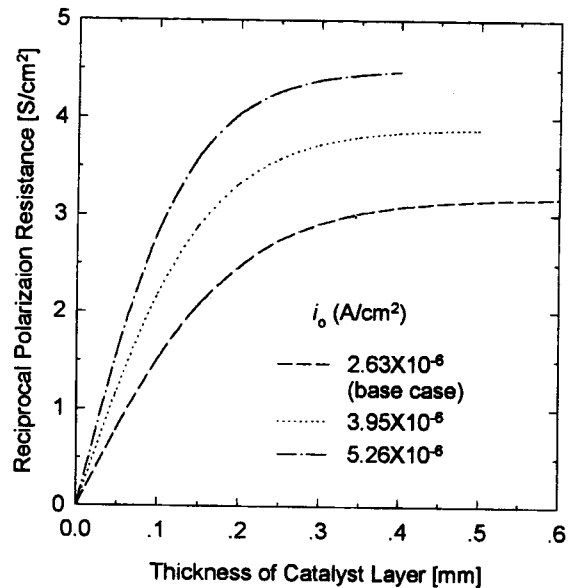


Fig. 12. Effect of exchange current density on reciprocal polarization resistance in Raney nickel hydrogen electrodes.

향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

3-5. 교환전류밀도의 영향

Fig. 12는 촉매층 두께에 따른 전극 성능에 교환전류밀도가 미치는 영향을 알아본 결과이다. 촉매층 두께 전 영역을 걸쳐 교환전류밀도의 증가가 전극 성능을 향상시키며, 특히 촉매층 두께가 얇으면 그 영향이 큰 것을 볼 수 있다. 실험조건이 동일할 때 교환전류밀도는 주로 촉매의 단위 표면적당 활성과 밀접한 관계가 있으며, 이로부터 촉매의 단위 표면적당 활성을 증가시키므로써 전극 성능을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 그리고 촉매층의 두께가 얇아 전해질의 물질전달 저항이 거의 없을 때는 촉매 활성의 증가 비율만큼 전극 성능의 증가를 기대할 수 있으나, 촉매층의 두께가 두꺼워 전해질의 물질전달 저항이 클 경우에는 촉매 활성의 증가 비율만큼의 전극 성능의 증가를 기대하기 어렵다는 사실을 알 수 있다. 예를 들어, 촉매층 두께가 0.1 mm 이하일 때는 전극의 교환전류밀도가 2배 증가하면 전극 성능도 2배 증가하나, 촉매층 두께가 0.3 mm 이상일 때는 전해질의 물질전달 저항의 증가로 인해 교환전류밀도가 2배 증가하더라도 전극 성능은 2배 증가하지 않는다.

그리고 Fig. 12에서 교환전류밀도의 증가에 따라 같은 성능을 얻기 위해 필요한 촉매층 두께가 현저히 줄어드는 것을 볼 수 있다. 예를 들어 이 그림에서 교환전류밀도가 $2.63 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 인 경우와 교환전류밀도가 2배 증가한 $5.26 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 인 경우를 비교해 보면 똑같은 분극저항 역수 값 $2.91 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 를 얻기 위해 필요한 촉매층의 두께가 각각 0.3 mm와 0.12 mm이다. 만약 전해질의 물질전달 저항이 없다면 필요한 촉매층의 두께는 0.3 mm의 50%인 0.15 mm이었을 것이다. 즉, 촉매층에 큰 전해질 물질전달 저항이 존재할 경우 촉매 활성을 2배 증가시키면 똑같은 전극 성능을 유지하기 위해 필요한 촉매량을 50% 이하로 줄일 수 있음을 알 수 있다.

식 (15)에서 보면 알 수 있듯이, 촉매층의 비표면적 a 역시 교환전류밀도와 마찬가지로 앞서 언급한 바와 같은 영향을 미친다. 전극의 비표면적이나 교환전류밀도 모두 촉매 자체의 특성에 크게 의존하므로 다공성 기체 확산 전극에 사용되는 촉매를 제조할 때는 촉매의 활성과 촉매의 비표면적을 크게 하는 것이 전극 성능을 향상시키는 데 유리할 것으로 사료된다.

4. 결 론

이상과 같은 라니니켈 수소극의 전극 반응의 전산모사 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 촉매층내에서 전해질 농도 및 국부 과전압, 국부 전류밀도의 값은 촉매층의 두께가 두꺼울수록, 과전압이 클수록 심한 차이로 분포하였다.
- (2) 촉매층내에서 반응속도는 전해질 면에 가까울수록 빠르다.
- (3) 촉매층 제조시 촉매를 전해질 면에 가깝게 분포시키는 것이 전극 성능을 향상시키는데 유리하다.
- (4) 촉매의 이용률을 높이기 위해서는 촉매층의 두께를 가능한 얇게 제조하는 것이 좋다.
- (5) 촉매층 제조시, 촉매의 다공도 및 활성과 비표면적을 크게 하고, 촉매층 두께를 활성 두께까지 증가시킴으로써 전극 성능을 향상시킬 수 있다.

감 사

본 연구는 1994년 국방과학연구소에서 시행한 장기 기초 연구 사업의 일환으로 이루어진 바 이에 감사드립니다.

사용기호

- A_{BET} : BET surface area of catalyst [$\text{cm}^2/\text{mg-cat.}$]
 a : specific reaction area of catalyst layer [cm^2/cm^3]
 b : catalyst loading [$\text{mg-cat.}/\text{cm}^2$]
 C_i : concentration of species i [mol/cm^3]
 C_i^0 : equilibrium concentration of species i [mol/cm^3]
 D_i : free stream diffusion coefficient of species i [cm^2/sec]
 D_i^{eff} : effective diffusion coefficient of species i [cm^2/sec]
 d : thickness of catalyst layer [cm]
 E : electrode potential [V]
 E_o : equilibrium local potential [V]
 E_o^0 : equilibrium potential [V]
 F : Faraday's constant, 96500 [$\text{C}/\text{eq.}$]
 i : current density [A/cm^2]
 i_o : exchange current density [A/cm^2]
 i_{local} : local current density [A/cm^2]
 M_i : symbol for the chemical formula of species i
 N_i : molar flux of species i [$\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$]
 n : number of electron transferred
 R : gas constant, 8.314 [$\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$]

- R_e : electrochemical reaction rate [$\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$]
 s_i : stoichiometric coefficient of species i
 T : temperature [K]
 v_{total} : specific volume of catalyst layer [$\text{cm}^3/\text{mg-cat.}$]
 v_{mic} : specific volume of micropore [$\text{cm}^3/\text{mg-cat.}$]
 v_{mac} : specific volume of macropore [$\text{cm}^3/\text{mg-cat.}$]
 v_{Ni} : specific volume of nickel [$\text{cm}^3/\text{mg-cat.}$]
 v_{PTFE} : specific volume of PTFE [$\text{cm}^3/\text{mg-cat.}$]
 x : distance from electrolyte side [cm]
 z_i : ionic valence of species i [dimensionless]

그리스 문자

- α_a : apparent anodic transfer coefficient [dimensionless]
 α_c : apparent cathodic transfer coefficient [dimensionless]
 η : overpotential [V]
 η_{local} : local overpotential [V]
 ϵ_{mic} : microporosity of catalyst layer [dimensionless]
 ϵ_{mac} : macroporosity of catalyst layer [dimensionless]
 τ : tortuosity of micropore [dimensionless]

참고문헌

1. Kinoshita, K.: "Electrochemical Oxygen Technology", John Wiley & Sons, Int., New York(1992).
2. Srinivasan, S., Hurwitz, H. D. and Bockris, J. O'M.: *J. Chem. Phys.*, **46**, 3108(1967).
3. Srinivasan, S. and Hurwitz, H. D.: *Electrochim. Acta*, **12**, 495(1967).
4. Giner, J. and Hunter, C.: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1124(1969).
5. Kenjo, T.: *Electrochim. Acta*, **33**, 41(1988).
6. Mund, K., Ritcher, G. and Sturm, F. von: *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1(1977).
7. Kenjo, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2553(1981).
8. Kenjo, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1583(1985).
9. Cutlip, M. B.: *Electrochim. Acta*, **20**, 767(1975).
10. Bjornbom, P.: *Electrochim. Acta*, **32**, 115(1987).
11. Kimble, M. C. and White, R. E.: *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3370(1991).
12. Vetter, K. J.: "Electrochemical Kinetics", Academic Press, N.Y.(1967).
13. Newman, J. S.: "Electrochemical Systems", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ(1988).
14. Jo, J.-H., Kim, H.-J. and Moon, S.-K.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 629(1996).
15. Kenjo, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2051(1986).