

## 알칼리 연료전지용 라니니켈 수소극에 미치는 PTFE의 영향

조장호 · 이상곤 · 김영채 · 이성철\*<sup>†</sup> · 문세기

\*CPRC, 한양대학교 화학공학과  
(1997년 3월 9일 접수, 1998년 9월 18일 채택)

### The Effects of PTFE on Raney Nickel Hydrogen Electrode for Alkaline Fuel Cell

Jang-Ho Jo, Sang-Gon Lee, Young Chai Kim, Sung-Chul Yi\*<sup>†</sup> and Sei-Ki Moon

\*CPRC, Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea  
(Received 9 March 1997; accepted 18 September 1998)

#### 요 약

알칼리 연료전지용 라니니켈 수소극에서 PTFE가 전극 성능 및 촉매층 구조에 미치는 영향을 전기화학적 방법과 질소 흡착법 등을 이용하여 조사하였다. 본 연구에서 촉매층의 최적 PTFE 함량은 8 wt%였고, 라니니켈 수소극은 분극 초기에도 수소의 물질전달 저항에 의해 영향을 받고 있는 것으로 나타났다. 전기화학적 방법과 질소 흡착법을 이용한 촉매층의 구조 분석은 미세 기공 입구의 대부분이 PTFE에 의해 막혀 있음을 보여주었다. 전극 재료로 가장 많이 쓰이는 것 중의 하나인 Vulcan XC-72에 대한 비교 연구는 라니니켈에서 미세 기공의 막힘 정도가 Vulcan XC-72에 비해 훨씬 큼을 보여주었다.

**Abstract**—The effects of PTFE on the electrode performance and on the structure of the catalyst layer in Raney nickel hydrogen electrode for alkaline fuel cell were investigated by using electrochemical and nitrogen adsorption methods. This study showed that the optimum PTFE content in the catalyst layer was 8 wt%, and that the Raney nickel hydrogen electrode was affected by the mass transfer resistance of hydrogen even in the beginning of polarization. The structural analysis of the catalyst layer using the electrochemical and nitrogen adsorption methods demonstrated that most entrances of the micropore were plugged with PTFE. The comparative study on Vulcan XC-72, one of the most used electrode material, showed that the extent of micropore plugging was a far greater in the Raney nickel than in Vulcan XC-72.

Key words: PTFE, Alkaline Fuel Cell, Catalyst Layer, Raney Nickel, Hydrogen Electrode

#### 1. 서 론

잘 알려진 바와 같이 저온형 연료전지는 작동 온도가 그다지 높지 않기 때문에 전극이 전지 전체의 성능에 있어 상당히 중요한 역할을 한다. 따라서 저온형 연료전지에서 전극의 성능은 매우 중요하며 이는 알칼리형 연료전지(alkaline fuel cell)에서도 마찬가지이다. 이러한 이유로 인해 대부분의 저온형 연료전지에서 전극으로 내부 반응 면적이 넓어 성능이 우수한 다공성 기체 확산 전극(porous gas-diffusion electrode)을 사용하고 있다. 그러나 이 전극은 복잡한 전극 구조로 인해 심한 물질전달 저항을 받는다. 따라서 오래 전부터 전극 구조를 향상시키기 위한 연구가 여러 연구자들에 의해 진행되었으며, 여러 종류의 물질전달 저항이 단계적으로 극복되어 왔다. 그러나 대부분의 경우 다공성 기체 확산 전극에서의 물질전달 저항은 아직까지도 개선의 여지가 많이 남아 있으며, 전극내에서 일어나는 여러 물리적, 화학적 현상에 대한 이해도 아직 부족한 상태이다.

백금은 알칼리 전해질에서도 수소산화 및 산소환원반응에 매우 뛰어난 촉매이지만 고가이고 공급량이 충분하지 않다는 단점이 있다. 그래서 백금의 loading량을 줄이거나 대체 촉매에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있으며, 백금을 대체할 수 있는 알칼리 연료전지용 비귀금속 촉매로써는 라니니켈(Raney nickel)이 가장 유력하다. 라니니켈의 수소산화반응에 대한 촉매능은 백금과 비교해 결코 뒤지지 않으며, 이러한 이유로 라니니켈은 독일에서 이미 오래 전부터 알칼리형 연료전지의 수소극 촉매로 이용되어 왔다. 그리고 라니니켈 촉매에 대한 연구는 매우 많이 이루어져 왔으나, 라니니켈을 이용해 제작한 다공성 기체 확산 전극에 대한 연구는 아직 충분치 않은 상태이다.

PTFE(polytetrafluoroethylene)는 높은 용융점(약 327 °C[1])과 대부분의 산 및 알칼리 환경에서의 화학적 안정성으로 인하여 앞서 언급한 바와 같은 다공성 기체 확산 전극에서 촉매 입자의 결합제(binder)로 많이 쓰이고 있다. 또한 PTFE는 결합제 역할 외에도 고유의 발수성(hydrophobicity)으로 촉매층(catalyst layer)내에서 거대 기공(macropore)이 전해액으로 차는 것을 막아 반응 기체가 이동할 수 있는 통로를 제공한다. 일반적으로 촉매층내에서 PTFE의 함량이 적을수록 촉매

<sup>†</sup>E-mail: scyi@email.hanyang.ac.kr

층내에서 전해질이 차지하는 비율이 커져 전해질의 물질전달에 대한 저항은 줄어드나, 많은 거대 기공이 전해질로 젖게 되어 반응 기체의 물질전달에 대한 저항이 커지게 된다. 반면, PTFE의 함량이 커질수록 거대 기공의 발수성이 증가하여 반응 기체가 이동하기는 수월해지나, 전해질의 침투가 어려워져 전해질의 확산에 대한 저항이 증가하고, 촉매/전해질 접촉 면적 및 기액 접촉 면적이 줄어들게 된다. 따라서 어떤 촉매를 사용하는 전극 성능이 최대가 되는 최적의 PTFE의 함량이 존재하는 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 전기화학적 방법 및 질소 흡착법 등을 이용한 구조 분석 방법을 통하여 이러한 PTFE가 전극 성능 및 구조에 미치는 영향들을 조사하여 보았다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약

본 실험에서 촉매로는 라니니켈(Aldrich Chemical Co., Inc.)을, 기체 확산층(gas diffusion layer)의 재료로는 니켈 분말(INCO Co., USA)을 사용하였다. 결합제로서 60 %의 PTFE 분산액(Dupont Co., USA)을 사용하였고, 전해질로는 KOH(Junsei Chemical Co., Ltd.)를 사용하였다. 또한 비교를 위해 쓰인 카본 블랙으로는 Vulcan XC-72(Cabot Co., USA)를 사용하였다.

### 2-2. 라니니켈 수소극의 제작

#### 2-2-1. 촉매층의 제조

라니니켈 수소극의 성능은 전극 반응 면적에 영향을 미치는 촉매의 loading 량에 영향을 받는다. 일반적으로 촉매 loading 량에 대한 전극의 반응 면적은 선형적으로 비례하므로 전극 성능도 선형적으로 비례하여야 하나, 촉매 loading 량이 일정 값 이상일 때에는 성능이 더 이상 증가하지 않는다. 이러한 현상은 촉매 loading 량이 증가함에 따라 증가된 촉매층 두께로 인하여 전해질의 물질전달 저항이 증가하기 때문이다[2]. 따라서 촉매층이 전해질 확산 저항을 받지 않도록 하기 위해서는 촉매층을 될 수 있는 한 얇게 제조하여야 하며, 이러한 조건에서는 촉매 loading 량이 조금 다르더라도 촉매 loading 량에 대해 표준화함으로써 정확한 비교가 가능해진다. 본 저자의 연구[3]에 의하면, 촉매층 두께 약 0.1 mm(촉매 loading 량으로 약 20 mg-cat./cm<sup>2</sup>) 정도 이하에서는 전해질의 물질전달에 의한 저항이 거의 없다고 볼 수 있으므로 촉매층의 두께를 약 0.1 mm로 제작하여 실험하였다.

라니니켈 촉매는 공기 중에서 자연발화(pyrophorization)하는 특성이 있기 때문에 촉매를 공기 중에서 안전하게 다루기 위해선 이를 passivation(또는 depyrophorization)시켜야 한다[4, 5]. 따라서 공기 중에서 촉매가 심한 산화가 일어나지 않도록 적당한 수분을 유지시키고, 온도를 100 °C 이하로 유지시키면서 passivation시킨다. Passivation이 끝난 라니니켈 촉매는 mill(Perten Instruments, hammer type)을 이용하여 분쇄한 후 이것을 PTFE 분산액, 이소프로판올(iso-propanol)과 함께 섞어 반죽한 뒤 hand-rolling 하여 얇은 sheet 상태로 만든다. 이때 PTFE의 함량은 6-12 wt%로 변화시켰으며, 촉매층의 두께는 앞서 언급한 바와 같이 약 0.1 mm로 제작하였다.

#### 2-2-2. 기체 확산층의 제조

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

#### 2-2-3. 전극의 제조

준비된 기체 확산층을 니켈 망에 rolling한 후 이것을 350 °C에서 20 분간 열처리한다. 열처리가 끝난 기체 확산층의 반대편에 촉매층

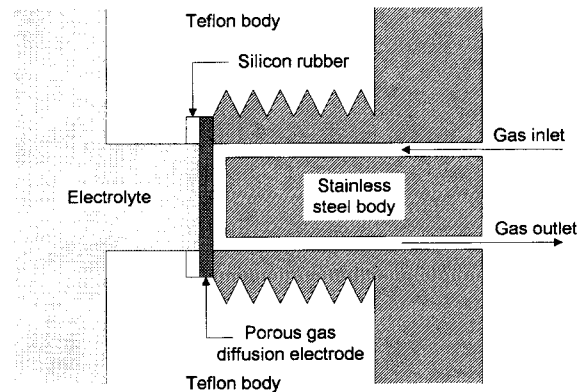


Fig. 1. Cross sectional diagram of the half cell.

을 rolling하고 이것을 아세톤에 1시간 가랑 끓여 원래 PTFE 분산액에 들어 있는 계면활성제를 녹여 내면 라니니켈 수소극이 완성된다.

### 2-3. 전극의 분극 특성 실험

실험에 사용된 반전지(half cell)의 구조는 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 중심 몸체의 재료로 알칼리 용액에 화학적으로 안정한 테플론(teflon)을 사용하였으며, 원통형의 스테인레스 스틸 몸체가 전극을 지지하고 반응 기체가 전극까지 도달할 수 있도록 통로를 제공한다. 실험에 사용된 전극의 활성 면적(active area)은 1.0 cm<sup>2</sup>이었다. 기준 전극(reference electrode)으로는 가역 수소 전극(Reversible Hydrogen Electrode 또는 RHE)을, 상대 전극(counter electrode)으로는 백금 망(platinum mesh)을 사용하였다. 전해질로는 6 M의 KOH 수용액을 사용하였다. 실험 온도는 80 °C였고, 반응기체인 수소의 압력은 상압, 유속은 50 cc/min으로 일정하게 유지시켰다.

라니니켈 수소극의 분극 특성 실험을 위해 반전지를 EG&G PARC의 Model 273에 연결한 후 전극을 활성화시키고, 평형 전위에 빨리 도달시키기 위해 3.0 mA/cm<sup>2</sup>의 환원 전류를 3시간 동안 흘려주었다. 전극이 평형전위에 도달하면 100 mV 과전압을 걸어 일정시간 간격으로 전류밀도의 변화를 관찰하였다. 시간에 따라 더 이상 전류밀도의 변화가 없으면 전극이 완전히 전해질로 젖은 것으로 간주하고 정전위(potentionstat) 방법으로 전극을 일정 분극시켰을 때의 전류밀도를 측정하였다. 모든 분극 데이터에서 ohmic drop은 current interruption method를 이용해 제거하였다.

### 2-4. 촉매 및 촉매층의 구조 분석 실험

주사 현미경(SEM, JSM-35 CF, Joel)을 사용하여 라니니켈과 Vulcan XC-72 입자의 표면 구조를 살펴보았다. 또한 micromeritics사의 physical adsorption analyzer(model ASAP 2000)를 사용한 질소 흡착법으로 라니니켈과 Vulcan XC-72 입자 및 촉매층의 비표면적과 기공 분포를 알아보았다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 라니니켈 수소극에 대한 PTFE 함량의 영향

#### 3-1-1. PTFE 함량에 따른 분극곡선

Fig. 2는 PTFE 함량에 따른 분극곡선의 변화이다. PTFE의 함량은 6-12 wt%로 변화시켰고 촉매의 loading 량은 약 21.5(±1.26) mg-cat./cm<sup>2</sup>로 제작되었는데 전극 제작시 hand rolling을 통하여 전극의 두께를 조절하기 때문에 전극 간 촉매 loading 량은 약간의 차이가 발생하였다. 수소극의 성능은 보통 100 mV의 과전압에서의 전류밀도

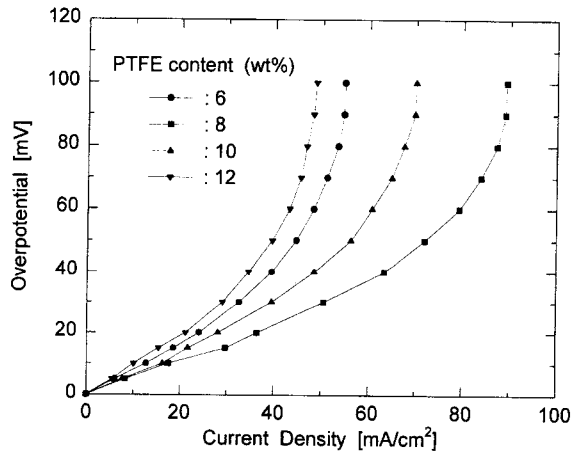


Fig. 2. Polarization curves of Raney nickel hydrogen electrodes as a function of PTFE content. Catalyst loadings are as follows.

● : 20.70 mg-cat./cm<sup>2</sup>    ■ : 22.76 mg-cat./cm<sup>2</sup>  
 ▲ : 20.24 mg-cat./cm<sup>2</sup>    ▼ : 21.99 mg-cat./cm<sup>2</sup>

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

의 값으로 평가하는데 Fig. 2에서 보면 PTFE 함량이 8 wt%일 때가 100 mV 과전압에서 전류밀도 89.3 mA/cm<sup>2</sup>으로 가장 성능이 좋았으며 그 다음으로는 10, 6, 12 wt% 순으로 성능이 우수하였다. 이러한 결과는 Jenseit 등[6]의 보고와도 일치하는 결과이다.

그리고 이 그림에서 PTFE의 함량에 상관없이 과전압이 약 90 mV 정도에서 한계전류밀도(limiting current density)에 도달하는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 3은 PTFE 함량에 따른 Tafel plot이다. 반응물의 물질전달 저항이 없는 전극의 경우에는 Tafel plot의 오른쪽 부분에서 직선 형태의 Tafel 영역이 관찰되며, 이로부터 교환전류밀도(exchange current density), Tafel 기울기 및 겉보기 전달계수(apparent transfer coefficient) 등과 같은 속도론적 파라미터 값을 구할 수 있다. 다공성 전극은 과전압이 증가할수록 물질전달이 분극 특성에 큰 영향을 미침으로 인하여 Tafel 영역이 나타나지 않을 수도 있다. Fig. 3을 보면 뚜렷한 직선 영역이 나타나지 않음을 볼 수 있으며, 따라서 Tafel plot으로

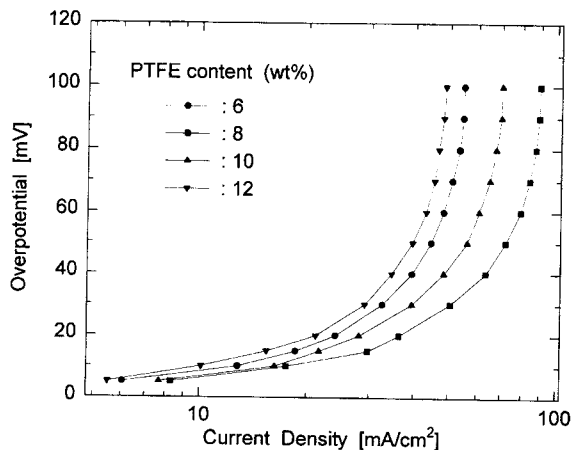


Fig. 3. Tafel plots of Raney nickel hydrogen electrodes as a function of PTFE content. Catalyst loadings are as follows.

● : 20.70 mg-cat./cm<sup>2</sup>    ■ : 22.76 mg-cat./cm<sup>2</sup>  
 ▲ : 20.24 mg-cat./cm<sup>2</sup>    ▼ : 21.99 mg-cat./cm<sup>2</sup>

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

부터는 속도론적 파라미터 값을 구할 수 없었다. 앞의 2-2-1절에서 이미 언급한 바와 같이 촉매층이 충분히 얇기 때문에 전해질의 물질 전달에 의한 저항이 없다고 보면, 이렇게 Tafel 영역이 나타나지 않는 것은 라니니켈 수소극이 분극 초기부터 수소의 물질전달 저항을 받기 때문인 것으로 사료된다. 아직까지 라니니켈 수소극에서 수소의 산화반응에 대한 Tafel 영역을 관찰한 보고는 없다.

앞에서 전극 제작시 언급한 바와 같이 촉매층의 두께 조절은 hand-rolling방식이므로 정확한 두께 조절이 어렵다. 따라서 전극의 성능 및 특성 비교시 촉매의 loading 량이 다를 경우 정확한 비교가 어려워진다. 이런 경우에는 전류밀도를 촉매의 loading 량에 대해 표준화함으로써 좀더 정확한 비교가 가능해진다. Normalize current density 또는 mass activity  $i_N$ [mA/mg-cat.]은 다음의 식 (1)로부터 계산될 수 있다.

$$i_N = \frac{i}{b} \quad (1)$$

여기서  $i$ [mA/cm<sup>2</sup>]는 전류밀도,  $b$ [mg-cat./cm<sup>2</sup>]는 촉매의 loading 량이다.  $i_N$ 의 물리적 의미는 주어진 조건에서 촉매 1.0 mg 당 생성되는 전류로 볼 수 있다. Fig. 4는 Fig. 2의 분극곡선들을 촉매 loading 량에 대해 표준화한 것으로 촉매 loading 량의 오차가 약 5.86%이었으므로 큰 경향 차이는 없으나 이 데이터를 통해 좀 더 정확한 비교가 가능하다. PTFE 함량이 8 wt%일 때 100 mV 분극시 3.9 mA/mg-cat.의 mass activity 값을 얻을 수 있었다.

Fig. 5는 PTFE 함량에 대한 20, 50, 100 mV의 과전압에서의 mass activity의 값을 나타낸 그림이다. 20 mV 분극시는 PTFE 함량에 따른 mass activity 값의 차이가 그다지 크지 않았으나 50과 100 mV 분극시는 mass activity 값의 차이가 커짐을 알 수 있다. 20 mV 정도의 분극에서는 전류밀도가 작아 촉매층이 구조에 영향을 크게 받지 않고, 같은 촉매로 전극을 제작하였기 때문에 mass activity 값의 차이가 크지 않지만, 50과 100 mV에서는 전류밀도가 커 반응물의 물질전달이 전극 성능에 크게 영향을 미치게 되므로 촉매층 구조에 영향을 미치는 PTFE 함량에 대해 mass activity 값의 차이가 이렇게 크게 발생하는 것으로 사료된다. 결국, PTFE가 전극 성능에 미치는 영향은 전류밀도가 클수록 더 분명하게 나타나는 것을 알 수 있다.

### 3-1-2. PTFE 함량에 따른 교환전류밀도

Fig. 6은 PTFE 함량에 따른 촉매 질량에 대해 표준화된 분극저항(normalized polarization resistance)  $R_{p,N}$ [Ω·mg-cat.]과 표준화된 교환

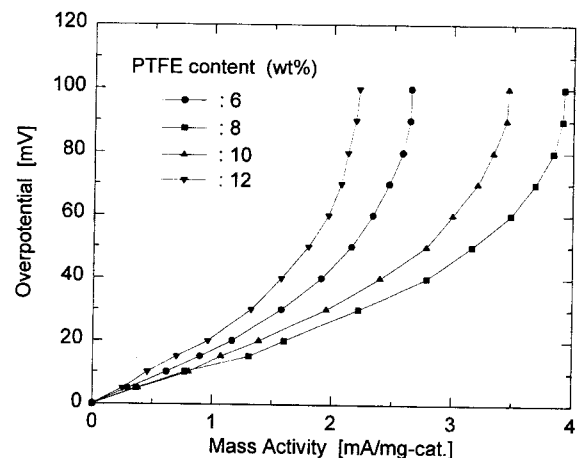


Fig. 4. Normalized polarization curves of Raney nickel hydrogen electrodes as a function of PTFE content.

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

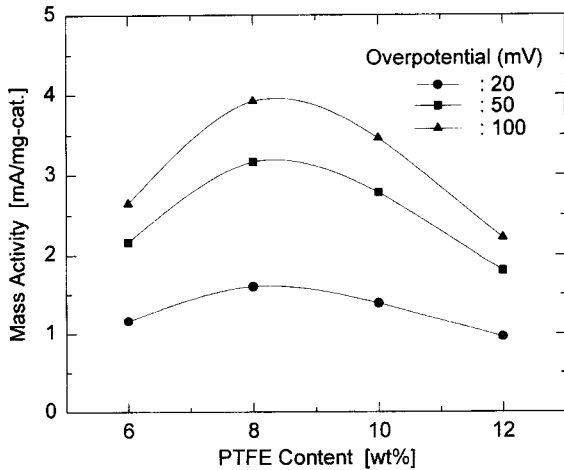


Fig. 5. Mass activity as a function of PTFE content.  
Electrolyte: 80 °C, 6 M KOH.

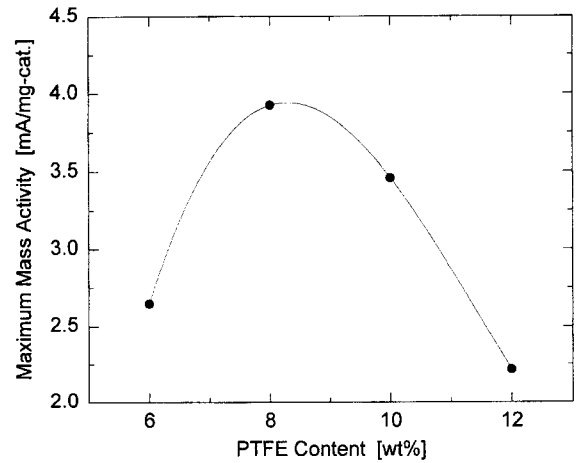


Fig. 7. Maximum mass activity as a function of PTFE content.  
Electrolyte: 80 °C, 6 M KOH.

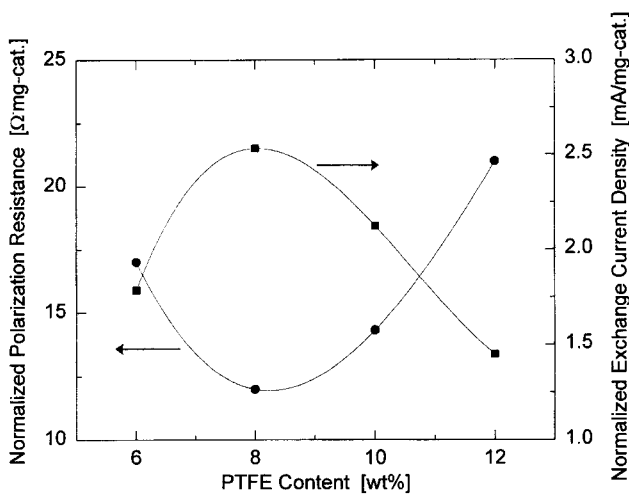


Fig. 6. Normalized polarization resistance and normalized exchange current density as a function of PTFE content.  
Electrolyte: 80 °C, 6 M KOH.

전류밀도(normalized exchange current density)  $i_{o,N}$  [mA/mg-cat.] 값을 plot한 그림이다.  $R_{p,N}$ 는 Fig. 4에서의 분극곡선들의 초기 기울기 값으로 촉매 1.0 mg이 전류밀도 1.0 mA를 증가시키기 위해 필요한 과전압 값이다.

또한  $i_{o,N}$ 는 다음의 식 (2)로부터 계산된다.

$$i_{o,N} = \frac{RT}{R_{p,N}F} \quad (2)$$

여기서  $R$ 는 기체 상수,  $T$ 는 절대 온도,  $F$ 는 패러데이 상수이다.  $i_{o,N}$  값은 원래 반응 표면적이 같은 조건에서 촉매의 전기화학적 활성(activity)을 나타내는 인자이나, 사용한 촉매가 같고  $R_{p,N}$ 를 계산하는데 사용된 데이터의 범위내에서 어떠한 물질전달 저항도 없다면 전극의 유효 반응 면적을 의미한다.

### 3-1-3. PTFE 함량에 따른 한계전류밀도

Fig. 7은 PTFE 함량에 따른 maximum mass activity  $i_{L,N}$  [mA/mg-cat.]를 나타낸 그림이다. Maximum mass activity는 한계전류밀도를 촉매 loading량에 대해 표준화한 값이다. Kenjo[7]에 의하면 분극곡선의 초기 기울기에서 얻을 수 있는 분극 저항(polarization resistance)은 주로 촉매의 활성에 의존하는데 비해 한계전류밀도는 주로 기하

학적인 영향에 의존한다고 하였다. 그러므로  $i_{L,N}$  값은 촉매의 성능과는 무관하며 순전히 전극 구조와 관계가 있는 인자이다. Fig. 7에서 보면 PTFE 함량이 8 wt%일 때 maximum mass activity가 3.92 mA/mg-cat.로 가장 크므로 PTFE 함량이 8 wt%일 때 가장 우수한 촉매층 구조를 가지고 있는 것으로 사료된다.

또한, 한계전류밀도는 구조적으로 기액접촉면적 및 전해질 막 두께에 의해 주로 영향을 받는다. 따라서 이러한 사실과 Fig. 7의 결과로부터 PTFE 함량의 변화가 기액접촉면적 또는 전해질 막 두께의 변화를 일으키고 있는 것으로 생각된다.

특이한 점은  $i_{o,N}$ 과  $i_{L,N}$ 는 서로 독립적인 변수이지만 Fig. 6과 7의 비교를 통해 알 수 있듯이 PTFE에 대한 두 데이터의 경향이 서로 비슷하다. 그래서  $i_{o,N}$ 과  $i_{L,N}$ 의 상관 관계를 알아보기 위하여 두 변수의 데이터를 Fig. 8에 나타내 보았다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 두 변수가 선형 관계에 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 두 가지로 해석이 가능하다. 첫째, 반응대(reaction zone)의 증감이  $i_{o,N}$ 과  $i_{L,N}$  값을 동시에 증감시킬 수 있다. 다공성 기체 확산 전극에서는 촉매, 전해질 및 반응 기체가 공존하는 영역을 반응대라고 한다. 이러한 반응대의 증감은 곧 기액접촉면적 및 촉매/전해질 접촉 면적이 동시에 증감한다는 것을 의미한다. 따라서 반응대의 증감이 이러한 현상을 일으킬 수도 있다. 둘째, 분극 거동이 분극 초기부터 수소의 물질전

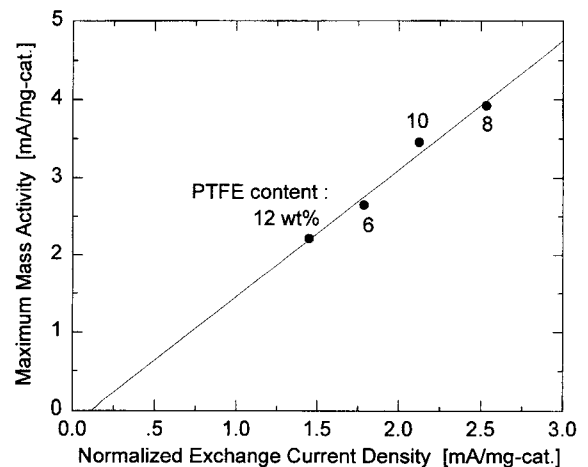


Fig. 8. Relation between maximum mass activity and normalized exchange current density.

달에 의한 저항을 받고 있을 경우,  $i_{L,N}$ 의 변화가  $i_{o,N}$ 에 영향을 줄 수 있다. 다시 말해 분극 초기부터 수소의 물질전달 저항이 큰 경우에는,  $i_{L,N}$ 의 증가로 인해 분극 초기의 전류밀도 값이 증가해 이러한 경향을 보일 수도 있다.

첫 번째의 해석에 의하면  $i_{o,N}$ 의 감소는 곧 반응대의 감소를 의미한다. 반응대가 감소하면 촉매/전해질 접촉 면적도 감소해야 한다. 즉 PTFE 함량이 6 wt%인 전극이 8이나 10 wt%인 전극보다 촉매/전해질 접촉 면적이 작아야 한다는 것을 의미한다. 그러나 Vielstich와 Holze[8]에 의하면 PTFE 함량이 최적 값보다 적을수록 촉매/전해질 접촉면적은 증가하는 것으로 알려져 있다. 따라서 반응대 증감으로 Fig. 8의 결과와 같은 현상을 설명하는데는 모순이 있다.

한편, 분극 초기부터 수소에 대한 물질전달 저항이 크면, Fig. 8과 같이  $i_{o,N}$ 이  $i_{L,N}$ 에 대해 의존성을 나타낼 것이다.  $i_{L,N}$ 은 수소의 물질전달 저항과 관련이 있다.  $i_{L,N}$ 의 증가는 수소 물질전달 저항의 감소를 의미하고, 분극 초기부터 반응 가스에 대한 물질전달 저항이 클 때, 수소 물질전달 저항의 감소가 분극 초기의 전류밀도 값을 증가시켜  $i_{o,N}$  값을 증가시킬 것으로 예상되기 때문이다. 즉,  $i_{L,N}$  값의 증가는  $i_{o,N}$  값을 증가시킬 것이다.

위와 같은 해석으로부터 라니니켈 수소극은 분극 초기부터 수소에 대한 물질전달 저항이 큰 것으로 사료된다. 이는 앞서 언급했던 Fig. 3에서의 해석과도 일치한다.

### 3.2. 라니니켈 촉매층의 구조 분석

라니니켈 수소극에서 한계전류밀도의 속도 결정 단계가 전해질 내 수소의 확산 단계라면 한계전류밀도로부터 반응 면적을 알 수 있다. 다음의 식 (3)은 위의 가정 하에 반응 면적과 한계전류밀도와의 관계이다.

$$i_L = a \frac{nFDC^0}{\delta} \quad (3)$$

여기서  $i_L$  [A/cm<sup>2</sup>]은 한계전류밀도,  $n$ 은 수소 1몰 당 전자 전달 갯수 (=2),  $F$ 는 Faraday 상수(=9.65×10<sup>4</sup> C/eq.),  $C^0$ 는 기액접촉면에서 전해질에 용해된 수소의 농도(=1.243×10<sup>-7</sup> mol/cm<sup>3</sup> at 80 °C, 6 M KOH [9]),  $D$ 는 전해질내에서 수소의 확산계수(=6.37×10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s at 80 °C, 6 M KOH[10]),  $\delta$ 는 전해질 막의 두께(=5.0×10<sup>-5</sup> cm[7])이다.  $a$  [cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>]는 전극의 겉보기 면적에 대한 실제 반응 면적 비율이다. 식 (3)에서  $i_L$  값을 알면  $a$ 를 구할 수 있다.  $a$ 에 겉보기 전극 면적 1.0 cm<sup>2</sup>를 곱하면 실제 반응 면적을 구할 수 있으며,  $a$ 를 촉매 loading 량  $b$ 로 나누면 촉매 1.0 mg 당의 실제 반응 면적을 알 수 있다.

PTFE 함량 8 wt%인 전극의 촉매층의 한계전류밀도가 가장 크므로 이 전극의 한계전류밀도와 식 (3)을 이용해 비표면적을 구하였으며, 이를 질소 흡착법을 이용하여 구한 촉매 및 촉매층의 비표면적과 함께 Table 1에 정리하였다.

Table 1에서 알 수 있듯이 라니니켈 촉매를 이용하여 PTFE 함량 8 wt%의 촉매층을 제조하고 나면, PTFE의 표면적을 무시할 때, 불과 약 2.1 %의 면적만이 남는 것을 알 수 있다. 이는 촉매층 제조 과정 중 PTFE가 라니니켈 촉매 입자를 상당 부분 덮기 때문으로 생각된다. 그리고 식 (3)으로 측정된 비표면적은 촉매층 상태의 비표면적의 0.65%에 불과한데 이는 PTFE로 덮여 있지 않은 촉매 입자 중 주변의 PTFE로 인하여 전해질로 젖지 않았거나, 전기적으로 고립된 촉매 입자가 반응에 참여하지 못했기 때문인 것으로 사료된다.

라니니켈 촉매로 촉매층을 제조할 시 구조적으로 어떠한 변화가 있는지 알아보기 위하여 질소 흡착법으로 구한 라니니켈 촉매와 촉매층의 기공 분포를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 알 수 있듯이 촉매층 제조 후 기공 지름 500-600 Å의 거대 기공이 형성되었으며, 원

Table 1. Specific surface area of Raney Ni according to various states

State	Raney Ni catalyst	Raney Ni catalyst layer	Raney Ni electrode(wetted by electrolyte)
Specific area (cm <sup>2</sup> /mg-cat.)	950	19.9	0.128
Remain area ratio to former state(%)		2.09	0.645
Method of area measurement	BET	BET	Eq. (3)

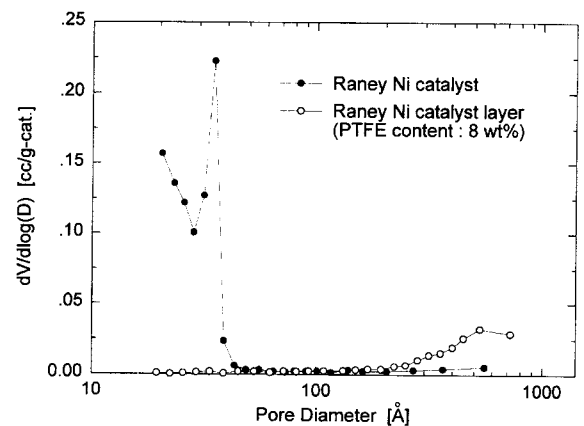


Fig. 9. Pore size distribution of Raney nickel catalyst and Raney nickel catalyst layer.

래 촉매가 가지고 있던 기공 지름 약 30 Å의 기공들은 소멸되었다. PTFE에 의한 미세기공 소멸의 원인으로는 크게 두 가지로 볼 수 있는데, PTFE가 미세기공을 채우거나, PTFE가 미세기공의 입구를 막는 것이 그것이다. 고체인 PTFE가 기공 지름 약 30 Å의 미세기공을 채우기는 매우 어려운 것으로 보이며, 따라서 PTFE가 미세기공의 입구를 막아 미세기공이 소멸된 것으로 보인다.

그리고, 이러한 사실로부터 Table 1에서 보였던 촉매에서 촉매층 제조 후 비표면적의 감소는 라니니켈이 가지고 있는 대부분의 기공인 기공 지름 약 30 Å의 기공들의 입구를 PTFE가 막았기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 더불어 PTFE가 촉매 입자를 보다 적게 덮어 반응 면적이 최대를 유지되도록 하기 위해서 전극 제조 방법을 개선해야 할 것으로 보여진다.

### 3.3. Vulcan XC-72와의 비교

비교를 위하여 촉매층 재료로 가장 널리 쓰이는 물질 중의 하나인 Vulcan XC-72는 촉매층 제조 후 어떠한 변화가 있는지 알아보기 위해 질소 흡착법으로 기공 분포를 알아보았다. PTFE 함량은 최적 값으로 알려진 30 wt%를 적용하였다[11].

Fig. 10에서 알 수 있듯이 라니니켈과 마찬가지로 원래 Vulcan XC-72가 가지고 있던 기공들이 촉매층 제조 후 상당 부분 소실되었으며 그 크기도 700 Å에서 약 330 Å으로 줄어들었다. Vulcan XC-72의 경우 촉매층 제조 후 비표면적의 변화가 있는지 알아보기 위하여 BET 법으로 촉매층 제조 전후의 비표면적을 측정하고 이를 Table 2에 라니니켈의 경우와 비교하여 나타내었다. 앞에서 언급한 바와 같이 라니니켈의 경우 촉매층 제조 후 원래 촉매가 가지고 있던 비표면적의 2.1%만이 남았으나, Vulcan XC-72의 경우 57.3%나 남아 있음을 알 수 있었다. 이것은 Fig. 11의 SEM 사진을 통해서 알 수 있듯이 라니니켈 입자는 비교적 표면이 매끄러워 PTFE가 촉매 입자의 표면을 덮어 미세

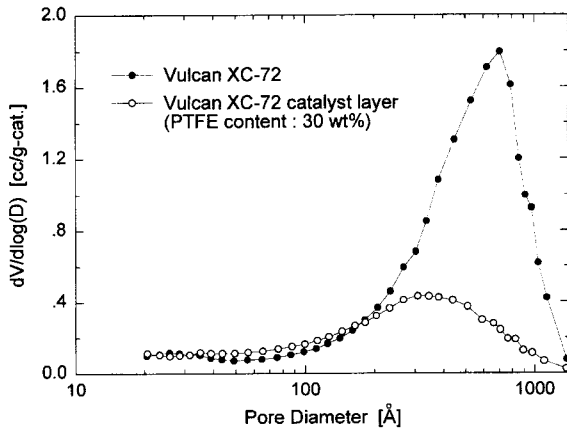


Fig. 10. Pore size distribution of carbon black and carbon black catalyst layer.

Table 2. Structural changes of Raney nickel and Vulcan XC-72

		BET area (m <sup>2</sup> /g-cat.)	Pore volume (cc/g-cat.)	Remarks
Raney Ni	Raney Ni catalyst	95.00	0.0600	
	Raney Ni catalyst layer	1.99	0.0075	PTFE content (8 wt%)
Carbon Black	Vulcan XC-72	235.60	0.5350	
	Vulcan XC-72 catalyst layer	135.00	0.2230	PTFE content (30 wt%)

기공의 입구를 막기가 쉬운 반면, Vulcan XC-72는 라니니켈과는 달리 표면이 매우 거칠어 PTFE가 입자의 표면을 덮더라도 미세 기공이 막힐 확률이 상대적으로 적기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 Vulcan XC-72가 PTFE와 관련하여 전극 제조 측면에서는 라니니켈 보다 우수한 구조를 가지고 있는 것으로 판단되며, 또한, 라니니켈의 PTFE로 인한 표면적의 감소를 줄이기 위해서는 라니니켈 입자의 표면 구조를 Vulcan XC-72의 입자와 같이 거칠게 해야 할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

이상의 연구 결과로부터 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

- (1) 본 연구를 통해 제작된 라니니켈 촉매층의 최적 PTFE 함량은 8 wt%이었다.
- (2) 라니니켈 수소극에서 PTFE 함량의 변화는 기액접촉면적 또는 전해질 막 두께의 변화를 일으키고 있는 것으로 조사되었다.
- (3) 라니니켈 수소극은 분극 초기부터 수소에 대한 물질전달 저항을 받고 있는 것으로 보인다.
- (4) 라니니켈 촉매층의 구조 분석 결과, 미세기공 입구의 상당 부분이 PTFE에 의해 덮여 있는 것으로 보인다.
- (5) 라니니켈의 PTFE로 인한 표면적 감소를 줄이기 위해서는 라니니켈 입자의 표면 구조를 거칠게 해야 할 것으로 생각된다.

#### 감 사

본 연구는 1994년 국방과학연구소에서 시행한 장기기초 연구사업과 1996년도 교육부 신소재 분야 및 세라믹 공정 연구센터(CPRC)의 연구지원에 의하여 수행되었으며, 한양대학교 신소재 공정 공학

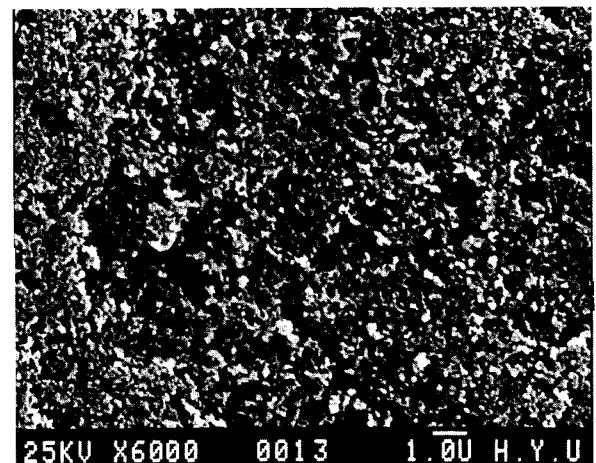
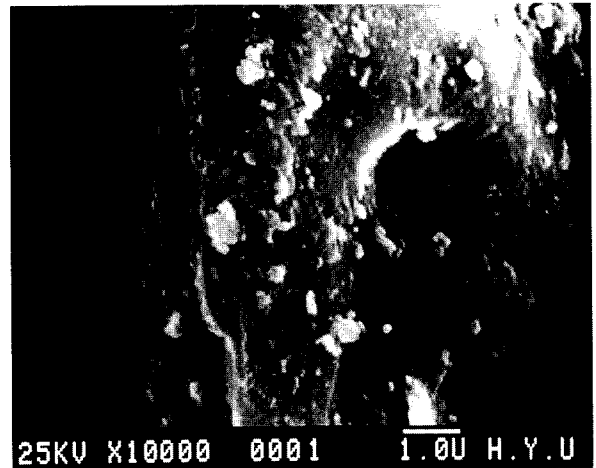


Fig. 11. SEM images of Raney Ni(top) and Vulcan XC-72(bottom) powder.

원의 장학금 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Mori, T., Imahashi, J., Kamo, T., Tamura, K. and Hishinuma, Y.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 896(1986).
2. Kenjo, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1583(1985).
3. Jo, J.-H., Kim, H.-J. and Moon, S.-K.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 629(1996).
4. Wendt, H.: "Electrochemical Hydrogen Technologies", Elsevier Science, Amsterdam(1990).
5. Mund, K., Ritcher, G. and Sturm, F. von: *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1(1977).
6. Jenseit, W., Khalil, A. and Wendt, H.: *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 893(1990).
7. Kenjo, T.: *Electrochim. Acta*, **33**, 41(1988).
8. Vielstich, W. and Holze, R.: *Electrochim. Acta*, **29**, 607(1984).
9. Shoor, S. K., Walker, R. D. and Gubbins, K. E.: *J. Phy. Chem.*, **73**, 312(1969).
10. Tham, M. K., Walker, R. D. and Gubbins, K. E.: *J. Phy. Chem.*, **74**, 1747(1970).
11. Watanabe, M., Tomikawa, M. and Motoo, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **182**, 193(1985).