

인산형 연료전지용 다공성 박막의 표면 다공도에 관한 연구

김조웅, 김영우, 이주성

한양대학교 공업화학과

Study on the surface porosity of porous thin layer electrode for phosphoric acid fuel cell

Kim Jo Woong, Kim Yeong Woo, Lee Ju Seong

Dept. of Industrial Chem., Hanyang University

Abstract

Gas diffusion and electrolyte penetration in wetproofed gas diffusion electrodes were studied using layers of PTFE-bonded carbon. Minor variations in fabrication and testing procedures resulted in very large variations in catalyst layer wetting characteristics and permeability for reaction gas. By controlling the pore size of gas diffusion electrode carefully by varying the PTFE contents, baking temperature, baking time and ammonium bicarbonate as additive, the primary pore was decreased and the secondary pore was increased and so more reaction gas through the primary pore could be reacted at catalyst agglomerates in the secondary pore. And the cathode current density was increased to more than 400mA/cm² and Tafel slope value was decreased to lower than 110mA/decade.

1. 서 론

연료전지 시스템은 높은 에너지 효율과 낮은 공해로 에너지 문제에 관심이 있는 사람들에게 매우 흥미 있는 분야로 되어왔다.

그러나 실용화를 위해 이러한 시스템의 사용가능은 이 시스템의 효율에 의지한다. 즉 발전소용, 자동차용 및 선박용 등의 시스템으로서 사용되는 연료전지의 가능성^{1,15)}은 다공성 전극의 제작기술 수준에 달려있으며 이러한 기술 수준이 높을수록 연료전지의 사용 가능성은 더욱 높아질것이다.

만약 인산형 연료전지에서 산소적극인 cathode의 전류밀도가 단위 cm 당 수 암페어가 발생할 수 있다면 이는 실용화에 매우 가능성이 있다. 이 전극의 촉매층은 반응기체, 전해질, 촉매가 서로 어우러진 3상계면을 형성하여 전극반응을 일으키는 자리로서 높은 전류밀도의 전극을 제작하기 위해서는 이러한 3상계면의 영역을 최대화 시키는것이 필요하다. 다공성 전

극내부의 촉매층단면을 구체적으로 검토해 본다면, 즉 고밀도전류의 이상적인 전극구조는 반응가스의 공급이 이루어지는 커다란 통로(제 2 기공이라함)가 있을것이고 이 기공벽면을 따라 얇은층의 전해질이 덮고있으며 벽면의 모든곳에서 촉매의 표면적을 최대한 이용할수 있는 보다 작은 기공(제 1 기공이라함)이 형성되어 있어서 반응기체가 쉽게 얇은층의 전해질에 이동하여 녹아 가까운 제 1 기공에 확산되므로서 전극반응을 일으키는 전극구조로 되어 있을 것이라 생각된다. 따라서 이러한 전극모형을 설정하여 전극구조 연구를 하는것이 고밀도전류의 전극제작에 많은 도움이 될것이라 생각된다.

따라서 본 연구는 이러한 전극구조 모델을 두고 고밀도전류를 얻을수 있는 전극제조방법에 대한 연구의 하나로 다공성 전극의 박막층에 있어서의 기공(다공성)에 미치는 인자들의 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 카본블랙상의 촉매담지

인산형 연료전지용 다공성전극의 구성재료는 표면적이 매우크고 전기 전도성이 우수하며 전해질과 반응이 일어나기 어려운 촉매 담지체와 촉매, 다공성 전극구조를 형성하기 위한 binder로서 이루어진다. 촉매 담지체로는 비표면적이 높은 카본 블랙 Vulcan XC-72 (Carbot Co., 비표면적 254 m²/g)를 사용하였으며 촉매로서는 특급 시약인 염화 백금산을, binder로서는 PTFE(Du pont 30-J) 현탁액을 사용하였다.

촉매제조는 우선 카본 블랙담체를 환원 분위기 속에서 900-1000℃ 로 5시간 이상 열처리하여 카본 블랙에 포함된 휘발분등의 불순물을 제거한후 질산에서 24시간 끓인후 증류수를 완전히 수세한다음 100℃공기중에서 건조시켰다.

다음 온도 60℃~65℃의 증류수에 염화 백금산을 넣어 초음파로 잘 분산시켜 여기서 적당한 농도에 환원제 Na₂S₂O₄ 를 서서히 조금씩 떨어뜨려 황화합물의 콜로이드를 만들었다.

여기에 처리된 카본블랙에 넣어 초음파로 분산시킨 후 24시간 혼합하여 10%의 백금을 담지시킨다. 담지된 촉매는 증류수로 잘 수세한 후 수소 분위기 500℃에서 30분간 소결시켜 촉매시료를 얻었다.

2-2. 전극제작 및 전기화학적 전극성능 측정

전극의 제작은 상기한 촉매 담지 시료를 증류수에 잘 분산시킨후 임의의 PTFE 현탁액을 서서히 넣으면서 초음파와 분산기로 분산 혼합한후 여과시켰다. 여과된 시료를 적당한 점도가 되도록 반죽하여 Two-Roll-Mill을 이용하여 전극두께 0.1mm 의 촉매층 박막을 제작 하였다. 이렇게 만든 촉매층 박막을 미리 PTFE 40W/O 수용액으로 처리한 carbon paper(일본 Toray Co., TGP-H-60, 다공도 73%)위에 얹어 340℃에서 입착하여 다공성전극을 제작하였다. 제작된 전극의 전기 화학적 측정은 potentio/galvanostat (EG & GPARC사 model 173)를 이용하여 전류밀도와 Tafel기울기를 측정하였다. 전극 cell의 반응 온도는 190℃였고 전해질은 100% 인산을 사용하였다. 전극전위는 같은 인산전해질 속에서의 백금금속에 대한 수소의 가역전위를 기준으로한 전극(RHE)을 사용하였다. 전극의 표면 morphology는 SEM(Scanning Electron Microscope, Jeol사 JSM 350) 으로 관찰 하였다.

3 결과 및 고찰

3.1. 촉매담지시 환원제의 농도와 반응온도의 영향고찰

콜로이드방법에 의한 백금촉매담지시 환원제의 농도와 반응 온도가 매우 중요하였으며 반응 수율과의 관계를 Fig.1 과 Fig.2에 나타내었다.

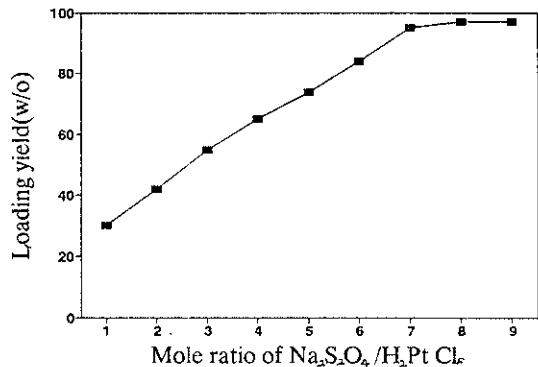


Fig. 1. Catalyst loading yield as to reducing agent mole ratio to H₂PtCl₆

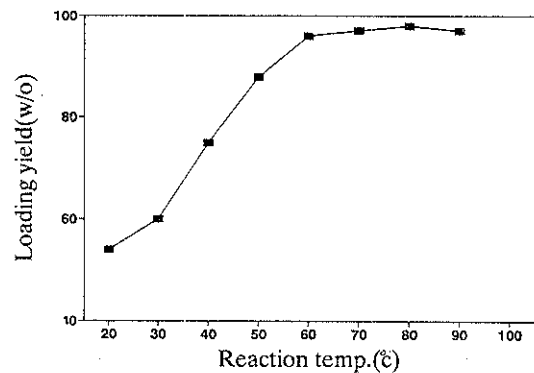


Fig. 2. Catalyst loading yield as to reaction temperature

Fig. 3은 콜로이드 방법으로 제조한 촉매의 수소 분위기에서 소결전, 후의 카본 블랙 표면위의 백금촉매의 입자 크기를 본 TEM(Transmission Electron Microscope, TEM 200FX, Jeol)사진이다.

Fig. 3의 (a)는 상기한 콜로이드 방법으로 제조한 촉매의 표면을 그대로 본것으로 백금입자의 크기가 너무적어 TEM사진으로는 보이지 않았으나 수소분위기에서 처리한 후인 Fig. 3(b)는 백금 촉매의 입자가 20-30Å으로 증가되었음을 볼수 있었다.

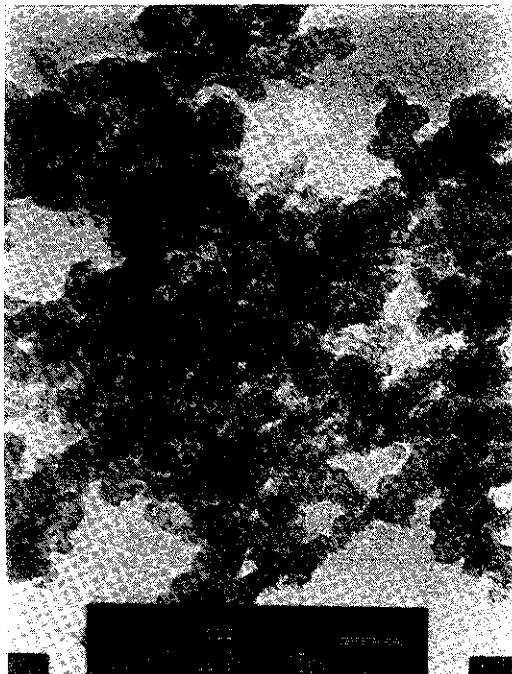
(a) before H₂ treatment(b) after H₂ treatment

Fig. 3. TEM photographs of catalyst on carbon black (Vulcan XC-72) prepared by colloidal method.

3. 2. PTFE함량에 따른 촉매층의 다공성의 변화

다공성 전극의 촉매층제작시 첨가되는 PTFE가 촉매층에서의 다공성에 미치는 영향을 고찰하고자 PTFE양을 변화 시키면서 촉매층을 제작하여 전극성능을 실험하였다.

Fig. 4는 PTFE양을 카본블랙에 대해 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50w/o로 변화시키면서 제조한 전극의 전류밀도와 0.7V/RHE 에서의 Tafel기울기를 나타낸 결과이다.

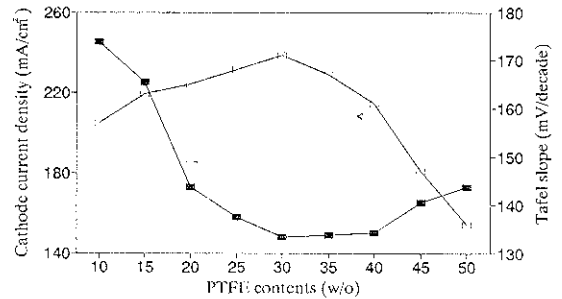


Fig. 4. Changes of oxygen reduction current density and Tafel slope according to PTFE contents in catalyst layer at 0.7V/RHE at 190 C in 100% H₂O. Baking temp., 340C

Fig. 4에서 보는 바와 같이 PTFE함량이 30w/o까지는 Tafel 기울기가 계속 낮아지다가 다시 서서히 증가함을 알 수 있었으며 전류밀도의 값은 반대로 30w/o까지는 최고의 값을 보이다가 그 이상에서는 다시 감소함을 나타내고 있다. 여기서 Tafel기울기 값과 전류밀도의 관계에서 Tafel기울기 값이 감소할수록 전류밀도의 값은 증가하였다.

전극의 과전압은 전극자체의 저항과 기공속의 전해질의 농도 저항 그리고 반응기체의 농도저항과 전극의 활성화 저항 등을 들 수 있으며 만약 전극 자체의 저항과 기공속의 전해질의 농도 저항을 무시한다면, 반응기체의 농도정향이 전류밀도를 제어하는 가장 큰 요인이 되므로 전극반응을 일으키는데 필요한 반응기체의 공급, 반응기체의 촉매활성 부위까지의 확산 및 촉매활성 부위에서의 반응 등이 중요한 요소가 된다. 가장 이상적인 전극구조의 형태는 촉매층의 모든 촉매가 전극반응에 참여할수 있는 구조이어야 하며 이러한 구조는 첫째로 모든 촉매활성부위(제 1 기공)가 전해질로 젖어 있어야 하며 둘째로 반응기체의 공급로(제 2 기공)가 촉매활성부위의 모든 곳에 연결되어야 하는 것이다⁴⁾. 이들 두가지 요소중 어느 하나라도 충분하지 않으면 전류밀도가 떨어지게 되는 요인이 된다.

Fig. 5는 PTFE의 함량을 10, 30, 40w/o 로한 전극을 200℃ 인산 전해질에서 5시간 담지후 공기를 산소극에 주입하면서 그린 cyclic voltammogram이다. PTFE함량이 적은 10w/o PTFE 함량의 전극에 대한 전해질 침투량은 매우 높음을 볼 수 있어 전극의 촉매활성 부위가 전해질로 충분히 젖어있음을 추측 할 수 있다. 따라서 3상 계면이 많이 이루어져 반응 면적이 증가하리라 예상되나 전류밀도가 낮은것을 볼 때 반응기체의 공급로가 잘 만들어져 있지 않기 때문이라 생각되었다. 즉 PTFE함량 40w/o를 첨가하였을때의 전극은 PTFE 10w/o 첨가 하였을 때보다 전해액이 덜 젖은 상태가 되므로 촉매는 전해액이 젖지않는 "dry" 촉매 부분이 많아지지만 PTFE량의 증가때문에 제2기공이 증가되어 3상계면인 반응계면의 대부분이 반응기체와 접촉을 하게 되는것이라 생각되었다. 이러한 사실의 뒷받침으로 Fig. 4의 Tafel 기울기 값을 비교하여 볼때 PTFE량이 10 w/o일때의 전극의 Tafel기울기 값이 40w/o의 전극보다 훨씬 크게 나타나는것은 전극의 젖음성은 좋으나 3상계면인 반응계면에 반응기체의 공급이 나빠 전극의 활성화가 제대로 되지 않은 것이라 생각되며 제 2 기공을 통한 반응기체의 공급이 전극반응에 매우 중요한 요소가 됨을 알 수 있다.

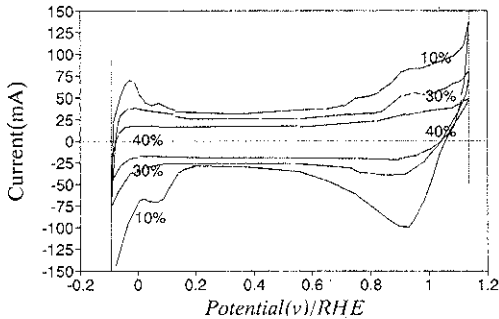


Fig. 5. Cyclic voltammogram of Pt/carbon electrode as to the PTFE contents in catalyst layer at 190 °C in 100% H₃PO₄.

3. 3. 소결 온도에 따른 촉매층의 다공성 변화

PTFE함량의 변화와 소결온도에 따른 전극의 Tafel기울기와 전류밀도를 Fig. 6에 나타내었다. PTFE함량이 일정한 전극에서 소결온도(370℃)가 증가함에 따라 360℃까지는 전류밀도가 증가하는 경향을 보여 주었다. Fig. 7은 Tafel기울기 및 0. 7V/RHE에서의 전류밀도는 소결온도가 증가함에 따라 낮은값을 보여주고 있다. Fig. 8은 30w/o의 PTFE가 담지된 전극을 330 및 360℃에서 소결한

후의 cyclic voltammogram이다. 360℃에서 소결한 전극이 전해질의 침투가 상당히 느림에도 Fig. 5에서 나타난 바와같이 전류밀도가 높다는 사실은 전극의 제 2기공은 많아지고 제1기공이 감소되어 제1, 2기공의 비율이 잘 조화되었기 때문이라고 생각된다.

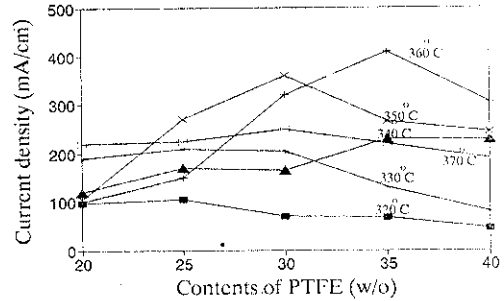


Fig. 6. Cathode performances at 0.7V/RHE as to the PTFE contents and baking temp. at 190 °C in 100% H₃PO₄.

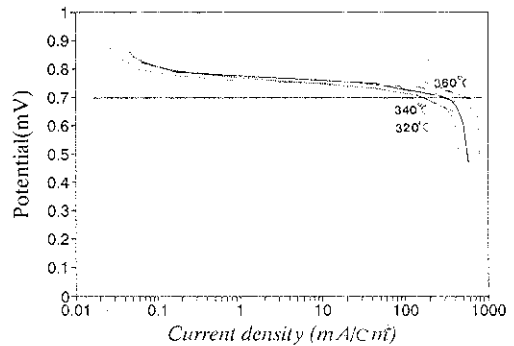


Fig. 7. Tafel plots of electrodes according to the baking temperature of 320, 340, 360 °C. PTFE content 30%

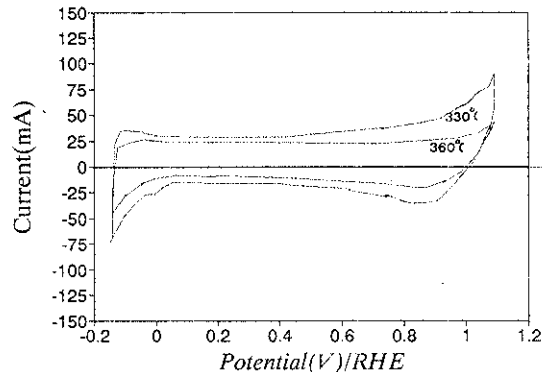


Fig. 8. Cyclic voltammogram of Pt/carbon electrode as to the baking temperature at 190 °C in 100% H₃PO₄.

또한 Fig. 6에서 전극의 PTFE량이 20-40w/o일 때도 마찬가지로 소결온도를 360℃까지 증가시키면 전류밀도가 증가함을 보이며 특히 PTFE함량이 많은 전극에서 더욱 소결온도에 따라 전류밀도값이 큰차이를 보여줌으로써 PTFE 전극의 다공성 특히 제 2pore에 큰영향을 줄을 알수 있었다. PTFE함량이 더높은 40w/o 이상일때와 소결온도가 370℃이상으로 높이 처리하였을때에는 상기한 전극제작방법으로 만든 전극의 젖음성은 나빠지고 촉매층의 기공도 상당히 감소하여 낮은 전류밀도를 나타내었다.

3.4. 소결 시간에 따른 전류밀도의 변화

촉매층의 다공성 제 1 기공과 제 2 기공에 영향을 주는 인자중의 하나로 소결시간에 따라 고찰하여 보았다. 전극의 조성은 PTFE함량을 20, 30, 40w/o, 백금 담지량을 10w/o로하여 50kg/cm²의 압력으로 전극을 만든후 소결 온도 360℃를 유지시키면서 소결시간에 따른 전극성능을 시험하였으며 이의 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 소결시간에 따라 전류밀도의 변화가 있음을 볼수 있었다. PTFE 함량 30w/o를 보면 소결시간의 증가에 따라 전류밀도의 증가를 보이다가 소결 시간 20분이 지난후에는 전류밀도가 감소하는 경향을 보였다. 한편 소결시간 20분 이상에서는 PTFE를 40w/o를 첨가한 전극의 전극성능이 PTFE 30w/o를 첨가한 전극보다 좋은 결과를 보였으며 이결과는 Fig. 6에서 PTFE 35w/o 이상 담지된 전극이 높은 소결온도 (350, 360℃)에서 더 높은 전류밀도값을 나타내는 것과 비슷함을 알수 있었다. 각종 다공성 전극의 표면을 SEM으로 관찰 하였으며 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10(a), (b)는 카본블랙에 대해 wt w/o로 각각 100w/o및 200w/o에 해당하는 탄산 수소 암모늄 (Ammonium Bicarbonate, ABC로 표기)을 첨가해서 만든 다공성 전극의 표면을 관찰한 것이다. ABC의 증가에 따라 기공도의 증가를 보여 주고있다. 소결시간 20분후의 전극표면의 morphology (Fig. 10의 (c))를 보면 표면의 기공이 커졌음을 볼수 있다. 전극중의 PTFE와 촉매담지 카본 블랙과의 존재형태는 전극제작 조건에 따라 PTFE가 구형이나 선형 또는 다공성 촉매위에 박막의 형태로 존재할수 있다. PTFE의 용점이 327℃이므로 360℃에서 충분히 PTFE가 유동성을 가져 소결시간에 따라 PTFE의 형태는 구형에서 박막의 형태로 변화했을 가능성이 많으며 이러한 박막의 형태는 전해질 침투에 상당히 나쁜작용을 가져올 것으로 예상된다.

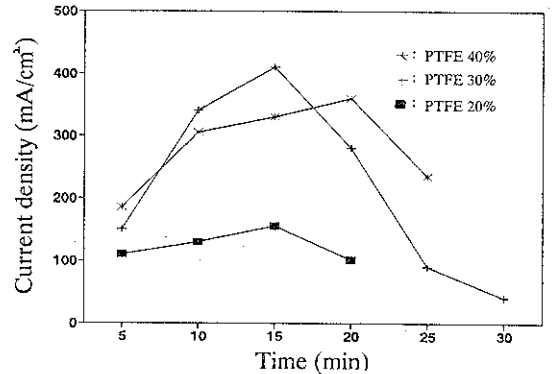


Fig. 9. Current density as to baking time of electrode containing 10% Pt at 190℃ in 100% H₃PO₄.

소결온도가 증가할때와 마찬가지로 소결시간에 따라서도 전극의 전해질에 대한 침투력이 달라지며 즉, 20분간 소결 시킨 전극의 전해질 침투량은 10분간 소결시킨 전극의 침투량보다 적었으나 전류밀도는 오히려 반대로 높았다. 이 원인은 가장 적당한 소결시간을 유지시키면서 전극의 제 1기공과 2기공이 보다 적절히 형성되기 때문이며 소결 시간이 오히려 길어지면 PTFE박막이 활성촉매부위를 감싸 전극반응이 방해되었을 가능성이 많으며 또한 촉매층의 제2기공은 증가하는 반면 제1기공인 활성 촉매부위의 기공이 폐쇄되어 "dry" 상태로 존재함으로써 전해질의 침투력과 전류밀도가 매우 낮아졌다고 생각되었다.

3.5. 다공성에 미치는 탄산 수소암모늄(ABC)의 영향

소결온도 및 소결시간에 따라 전극의 제 2 기공의 다공성을 향상시킬 수 있었으며 제 1 기공과의 균형 있는 전극구조형성으로 전극성능을 높일 수 있었다. 제 2 기공을 보다 향상시키고 동시에 제 1 기공의 전해질 침투를 용이하게 하여 더 효율적인 다공성전극을 얻고자 촉매와 PTFE가 균일히 혼합된 촉매 반죽에 발포성 시약인 ABC 를 일정량 혼합하여 촉매층을 제작하였다. 촉매층 전극제조는 PTFE 30w/o, 소결시간 10분간하여 전극성능을 검토하였다.

Fig. 10은 ABC를 첨가한 다공성 전극의 표면 morphology를 보기위한 SEM사진이다. Fig. 10(a)는 ABC를 100w/o첨가하였을때의 사진이며 (b)는 200w/o (vs. carbon catalyst)첨가 하였을때의 표면의 제 2 기공의 크기를 관찰한 것으로 ABC를 첨가하지않은 360℃에서 10분간 소결된 전

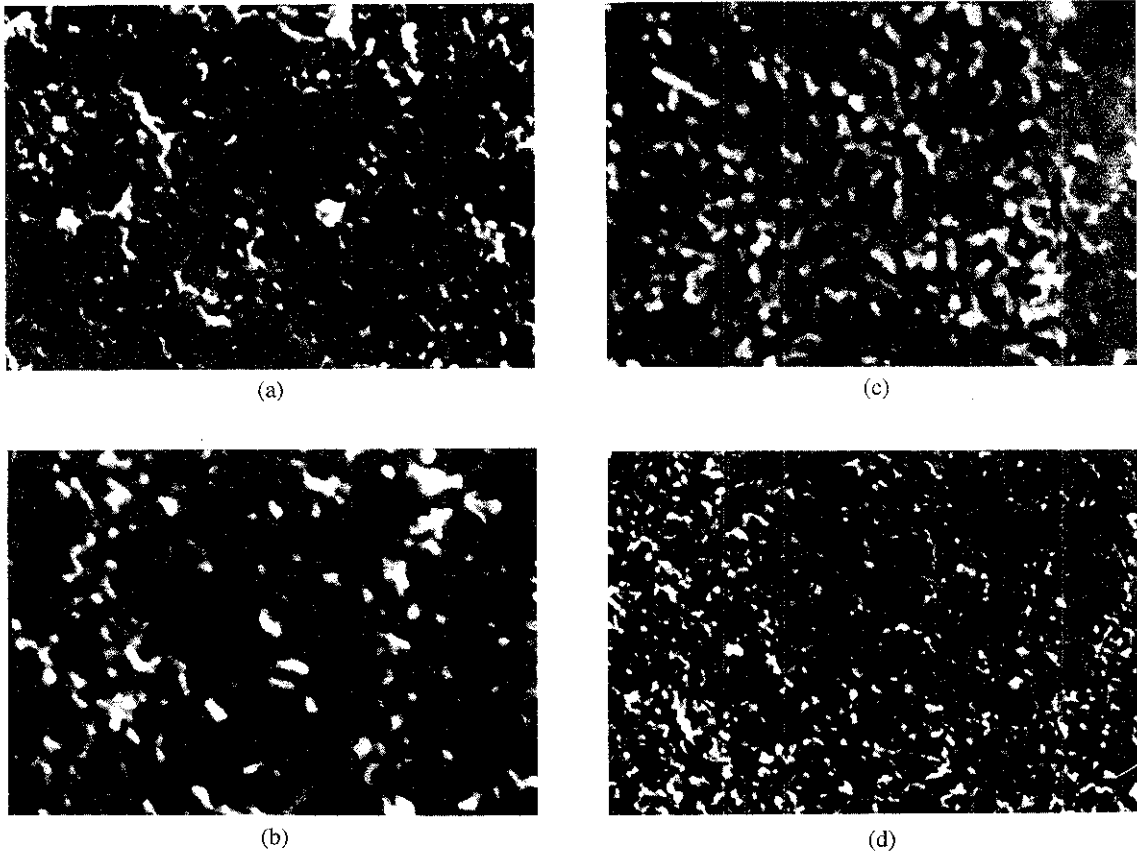


Fig. 10. SEM Photographs of the surfaces of porous electrodes (X2000) (a)containing 100% ABC (b) 200% ABC (c) Baked at 360°C for 20 min.(d) Baked at 360°C for 10 min.

극(d)와 비교하여 불매 기공의 크기가 상당히 증가 되었음을 볼수 있었다. 전극(c)는 360°C에서 20분간 소결한 전극으로 표면의 기공 크기가 증가한 것을 볼 수 있었으며 발포제 ABC를 첨가함으로써 전극표면의 다공성에 비슷한 영향을 미침을 알수 있었다. ABC 50, 100, 150, 200w/o를 첨가하여 만든 전극의 전류밀도와 Tafel기울기를 측정된 결과를 Fig. 11에 나타내었다.

ABC 100w/o를 첨가하여 만든 전극이 가장 우수 하였으며 200w/o이상에서는 전극반응에 유효하지않는 다공의 증가때문에 전극성능이 저하되었음을 볼수 있었다. ABC 100w/o를 첨가한 전극의 전류밀도가 400mA/cm² 이상의 높은 값을 보이고 있으며 Tafel 기울기 값도 110mA/decade이하의 값을 보여 발포제 ABC를 첨가함으로써 전극성능을 향상 시킬 수 있음을 알수 있었다.

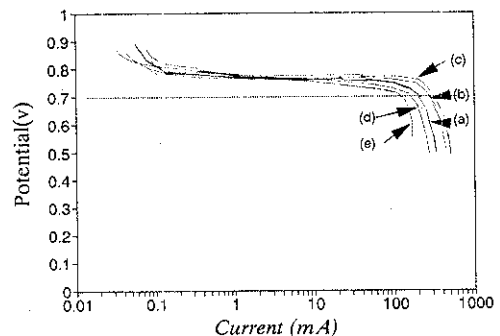


Fig. 11. Cathode performance as to the additive contents at 190 in 100% H₃PO₄. Electrode were baked at 3400 °C. (a) ABC 0% (b) ABC 50% (c) ABC 100% (d) ABC 150% (e) ABC 200%

그러므로 촉매내부의 제 1기공과 제 2기공이 다공성을 향상시키기위해 ABC 발포제를 넣음으로서 제 2기공의 향상은 물론 전극의 젖음성도 우수하였으며 전극반응이 직접 일어나는 제 2기공의 부피증가도 향상되어 우수하였으며 전극반응이 직접 일어나는 제 2기공의 부피증가도 향상되어 이로 인해 전류밀도의 증가도 일어나 우수한 전극을 제작하게 되는것이라 추정하였다.

4. 결 론

연료 전지용 다공성 전극의 고밀도전류의 전극을 제작하기 위해, 즉 촉매층의 전극구조가 3상계면이 잘 형성되어 있고 촉매층의 전 촉매가 반응에 참여할 수 있는 전극을 만들기 위해 촉매층의 반응기체 확산로인 제2기공과 반응촉매부위의 제1기공이 이상적으로 이루어진 전극제작 방법이 필요하다. 이러한 전극구조개발의 일환으로 전극구조에 미치는 요인들, 즉 PTFE 함량, 전극소결온도, 소결 시간 및 첨가제 영향을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PTFE 함량의 변화는 전극의 다공성, 특히 제2기공의 크기를 조절할 수 있는 하나의 요인이었으며
2. 전극의 소결온도에 따라 촉매와 배합하고 있는 PTFE의 형태가 변하여 온도가 증가 할수록 PTFE가 초기의 구상형태에서 선형으로 변화되어 370℃이상에서는 얇은 피막을 형성하는 것으로 추정되었다. 소결온도가 높아지면 제2기공의 다공성은 향상되었으나 촉매반응이 일어나는 제1기공의 촉매주위를 PTFE가 감싸 전극 촉매 반응을 억제하게 되어 전극성능이 떨어졌다고 생각되었다.
3. 같은량의 PTFE전극에서 PTFE용접이상의 소결 온도에서 소결시간을 연장시키면 제2기공은 향상되나 소결시간 20분 이상의 소결에서는 제1기공에서의 반응이 나빠짐을 알수 있었다.
4. 소결시간에 따라 전극의 제2기공을 향상시키고 동시에 제1기공의 전해질 침투를 용이하게 하고자 발포제인 ABC를 첨가 한 결과, 카본 블랙 촉매에 대해 100w/o의 ABC를 첨가하였을때는 전극의 전류밀도가 400mA/cm²이상의 높은 전류값을 보였다. 특히 발포제 ABC를 첨가한 전극의 다공성은 제2기공뿐만 아니라 제1기공의 부피를 증가시켜주어 전극반응의 면적을 향상시킬수 있었다고 추정하였다.

5. 참고문헌

1. M. Watanabe, M. tomikawa and S. Motoo, J. Electroanal. Chem., 195 (1985) 81
2. W. M. Vogel and K. A. Klindinst, Electrochimica Acta, 22 (1977) 1385
3. T. Maoka, *ibid.*, 33 (1988) 379
4. S. Motoo, M. Watanabe and N. Furya, J. Electroanal. Chem., 160 (1984) 351
5. M. Peuckert and T. Yoneda, J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 944
6. G. A. Gruver, H. R. Kunz, *ibid.*, 127 (1980) 1219
7. J. A. S. Bett, K. Kinoshita and P. Stonehart, J. of Catalysis, 41 (1976) 124
8. T. Mori, J. Imahashi, T. Kan., K. Tamura, and Y. Hishinuma, J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 896
9. R. P. Iczkowski and M. B. Cutlip, *ibid.*, 127 (1980) 1433
10. W. M Vogel and J. T. Lundquist, *ibid.*, 117 (1970) 1512
11. M. Peuckert, T. Yoneda and R. A. dalla Betta, Electrochemical Science and Technology, 133 (1986) 944
12. K. Kinoshita, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 845
13. A. Pebler, *ibid.*, 133 (1986) 9
14. h. R. Kunz and A. Gruver, *ibid.*, 122 (1975) 1279
15. G. C. Bond, Surface Science, 156 (1985) 966