

PAFC용 전극제작방법의 개선에 의한 전극구조 및 전극특성 연구

심재철·안상현·유덕영·이주성

한양대학교 공과대학 공업화학과
(1997년 9월 3일 접수, 1997년 12월 3일 채택)

A Study on Electrode Structure and Characteristics of Electrode by Development of Fabrication Method of Electrode used in PAFCs

Jae-Cheol Shim, Sang-Hyun Ahn, Duck-Young Yoo, and Ju-Seong Lee

Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea
(Received September 3, 1997, Accepted December 3, 1997)

요약 : 인산형 연료전지의 전극 성능 향상을 위해 전극제조방법을 개선하여 전극을 제조한 후 그 특성을 살펴보았다. 기존의 제조방법에서는 촉매의 활성을 잃어버리는 백금이 존재하기 때문에 전극의 성능이 감소하는 단점이 있어서 전극제조방법을 개선하여 백금 촉매의 이용률을 증가시키는 시도를 하였다. 먼저 PTFE/C slurry와 Pt/C powder를 각각 만든 후에 그것들을 혼합하여 PTFE/C(6/4):Pt/C(1/9)의 비율을 각각 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1로 전극을 만들어 전극 성능을 비교하였다. PTFE/C(6/4):Pt/C(1/9)를 5:5의 비율로 만든 경우의 성능이 0.7V에서 310 mA/cm²로 가장 우수하였다.

Abstract : To increase performance of electrodes used in PAFC the new fabrication method was introduced and its characteristics were investigated. In the case of traditional method, electrodes show low performance because of dead catalysts. So new process was investigated to increase the utilization of Pt catalyst. After preparing PTFE/C slurry and Pt/C powder respectively, they were mixed at the ratio of 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1 and electrodes were fabricated. In this case of [PTFE/C(6/4):Pt/C(1/9)=5:5], the performance of electrode, 310 mA/cm² at 0.7 V, was most excellent.

1. 서 론

연료전지는 반응온도, 전해질, 활물질에 따라 여러 종류로 분류할 수 있다. 특히 전해질의 종류에 따라 알칼리형 연료전지(AFC), 인산형 연료전지(PAFC), 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC), 용융탄산염 연료전지(MCFC), 고체산화물형 연료전지(SOFC) 등으로 나눌 수 있다[1-3].

이 중 인산형 연료전지는 고농도 인산을 전해질로 사용하며 작동온도는 190~210°C이고 촉매로는 백금을 사용한다. 이 때 촉매로 사용되는 백금은 가격이 매우 비싸므로 적은 양으로 촉매효율을 높이려는 연구가 많이 시도되었다. 이를 위해서는 가격이 비싼 백금촉매를 대체할 수 있는 촉매 또는 합금촉매를 개발하는 것과 최적의 전극 구조를 형성함으로 기존의 전극제작방법에서 생기는 dead space를 줄여 백금 촉매의 이용률을 극대화시키는 노력이 필요하다[4-5].

전극의 구조는 산소와 수소의 통로인 macropore와 인산 전해질이 공급되는 micropore로 나눌 수 있다. 결합제로 사용되

는 소수성 물질인 polytetrafluoroethylene(이하 PTFE로 명명)에 결합된 카본블랙들이 이루는 기공에서는 가스공급이 원활히 일어나며 카본블랙위에 담지된 백금들이 이루는 모세 기공에서는 모세관 현상에 의해서 인산전해질이 침투된다. 인산형 연료전지는 이 때 생기는 삼상계면에서 전극반응이 일어나는 전극구조를 가진다[6-8].

본 연구에서는 기존의 방법에서는 백금이 담지된 카본블랙에 결합제인 PTFE를 혼합하여 단순하게 만들지만[9], 새로운 방법에서는 PTFE/C 슬러리와 Pt/C 분말을 각각 만들어 혼합하는 방법으로 전극을 제작하였다. 이와 같이 전극구조의 개선을 통하여 전극의 촉매이용률, 전극성능, 기공분포 등을 고찰해 보았다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

촉매담체인 카본블랙으로는 미국 Carbot사의 Vulcan XC-72

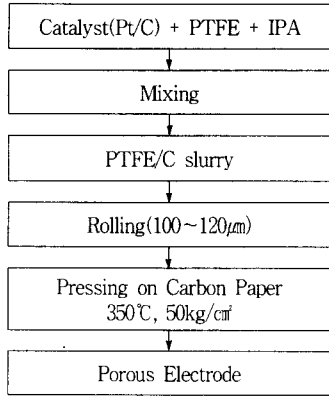


Fig. 1. Traditional fabrication process of gas diffusion electrode.

(specific surface area $254 \text{ m}^2/\text{g}$)을 900°C 환원분위기에서 5시간 동안 열처리하여 사용하였고, Pt/C는 E-TEK사의 제품을 구입하여 사용하였다. 결합제로는 polytetrafluoroethylene(Teflon 30J, Dupont co.)을 사용하였고 기체확산층으로는 carbon paper (TGP-H-60, Toray co.)를 사용하였다. 전해질은 85% phosphoric acid(H_3PO_4)에 phosphorus oxide(P_2O_5)을 섞어 100% 인산을 만들어 사용하였다[10].

2.2. 전극 제작

기존의 방법으로 전극을 제작하는 과정을 Fig.1에 나타내었다. 카본블랙 위에 백금을 담지시킨 Pt/C 분말에 결합제인 PTFE 분산액과 이소프로필알콜(isopropyl alcohol, 이하 IPA)을 넣은 후 초음파로 분산시키면서 혼합하여 슬러리(slurry)를 만들었다. 이 슬러리를 rolling하여 $100\sim 120 \mu\text{m}$ 두께의 sheet를 제작하였고, 이를 40% PTFE를 함유하도록 발수처리된 카본페이퍼 위에 얹어 350°C 의 온도로 압력을 가하면서 다공성전극을 제작하였다. 이 때 결합제로 사용하는 PTFE가 전극촉매인 백금을 둘러싸 삼상계면에 들어오지 못하게 하는, 즉 dead space가 생겨서 백금촉매의 활성을 떨어뜨린다.

따라서 본 실험에서는 Pt/C분말에 직접 PTFE분산액을 넣는 것이 아니라 PTFE/C를 slurry상태로 먼저 만든 후 Pt/C분말을 섞는 방법을 도입하여 전극구조의 개선을 도모하였다. 전극제작과정은 카본블랙을 에탄올을 10% 넣은 증류수에 분산시킨 후, 다시 PTFE분산액을 서서히 부어 초음파로 분산액을 만든다. $50\sim 60^\circ\text{C}$ 에서 1시간 교반시킨 후 PTFE/C slurry를 만든다. 이 PTFE/C slurry에 Pt/C분말과 IPA를 넣어 적당한 점도가 되도록 반죽하여 $100\sim 120 \mu\text{m}$ 의 두께로 rolling하여 전극을 제작하였다. 이를 Fig. 2에 나타내었다.

2.3. 전극의 전기화학적 특성평가

Fig. 3에 나타난 것과 같은 half-cell 측정장치에 Potentiostat/Galvanostat(EG & G PARC, Model 273A)를 연결시켜 전위에 따른 전류밀도를 측정하여 음극에서의 산소환원반응의 특성을 살펴보았다. 반전지의 재질은 투명한 파이렉스관과 테플론으로 하였으며, 전해질은 100%인산을 만들어 사용하였고, 반전지의 작동온도는 190°C 로 하였다. 상대전극(counter electrode)으로는 백금망을 사용하였고, 기준전극(reference electrode)으로는 백

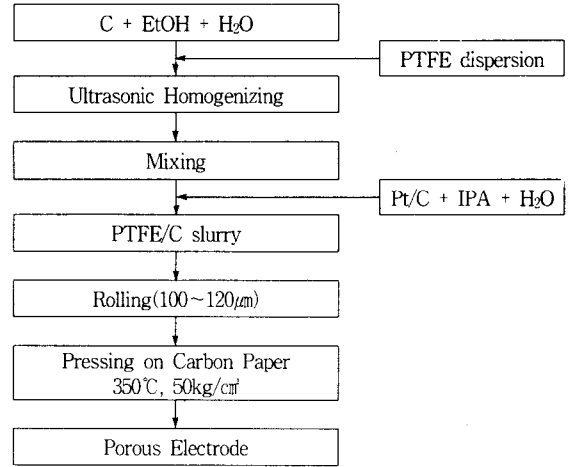


Fig. 2. Fabrication process of gas diffusion electrode by new method.

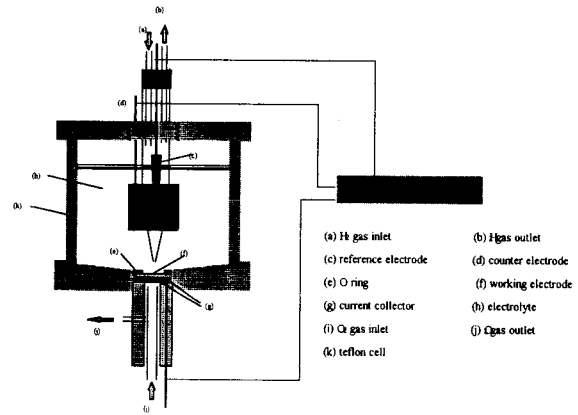


Fig. 3. Scheme of half cell measurement apparatus.

금금속에 대한 수소의 가역전위를 기준으로 한 전극(RHE, Reversible Hydrogen Electrode)을 사용하였다. 산소기체는 $30 \text{ cc}/\text{min}$ 의 속도로 공급하였다.

2.4. 전극의 단면구조 관찰

전극단면상태를 알아보기 위해서 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, ISM 350, Jeol: 이하 SEM으로 표기)을 3000배의 배율로 관찰하였다.

2.5. 전극의 기공분포 관찰

전극의 다공도는 Porosimeter (Micromeritics poresizer 9320)로 측정하였으며 기공분포와 이에 따른 전지의 성능과 비교 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 혼합비율에 따른 전극성능 비교

새로운 전극제작방법으로 두께를 $120 \mu\text{m}$ 로 동일하게 하여 PTFE/C:Pt/C를 각각 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6의 비율

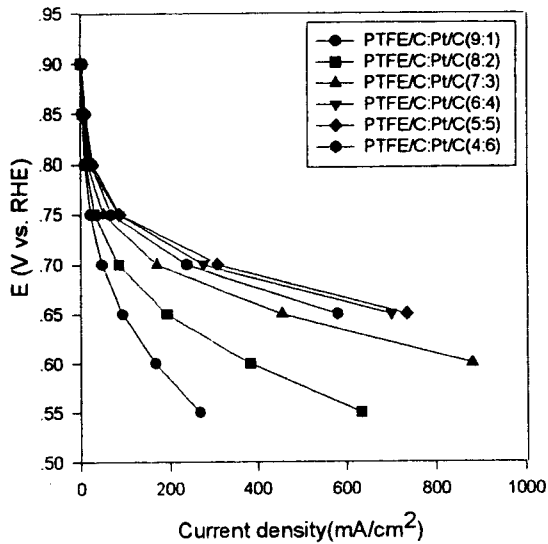


Fig. 4. Effect of component ratio on the electrode performance prepared with 120 μm thickness of electrode.

로 만든 전극의 성능을 비교한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 사용한 PTFE/C는 6/4, Pt/C는 1/9의 비율로 제조한 것을 사용하였다. 비율이 9:1에서 5:5로 갈수록 즉, 촉매인 Pt을 포함하는 Pt/C의 비율이 높을수록 전극성능이 향상됨을 알 수 있었다. 그러나 4:6의 비율인 경우에는 Pt의 비율이 가장 높음에도 불구하고 5:5, 6:4의 비율인 전극에 비해 성능이 나빠짐을 볼 수 있는데, 적은 양의 PTFE로 인해 소수성이 감소하여 인산이 전극으로 지나치게 유입하게 되어 기체공급로인 macropore를 막아 원활한 기체확산을 방해하기 때문이라 생각된다.

Fig. 4에서 비교한 전극들 중에서 성능이 우수한 4:6, 5:5, 6:4의 비율로 만든 전극들의 백금축매 담지량을 동일하게 0.31 mg/cm²로 조정 한 후의 전극성능을 비교한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. PTFE/C:Pt/C의 비율이 5:5인 전극의 경우에 성능이 가장 좋은 결과를 나타내었고, 이 때의 전극성능은 0.7 V에서 310 mA/cm²의 전류밀도값을 나타내었다.

3.2. 다른 전극과의 성능비교

현재 시판되고 있는 E-TEK의 전극과 새로운 제작방법으로 만든 전극 중 가장 우수한 PTFE/C:Pt/C의 비율이 5:5인 전극과의 성능을 비교한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 경우에 백금의 담지량은 동일하게 0.5 mg/cm²로 하였고, 동일한 백금량을 담지하기 위해서 비율이 5:5인 전극의 두께를 180 μm 로 만들었다. 이 결과에서 볼 수 있듯이 0.7V를 기준으로 볼 때 E-TEK사 전극의 전류밀도는 250 mA/cm²인 데 반해 새로운 방법으로 만든 전극의 전류밀도는 370 mA/cm²로 우수한 전극 성능의 향상을 보여주었다.

다음으로는 기존의 전극제작방식으로 만든 전극과 새로운 방법으로 만든 전극의 성능을 비교하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 같은 담지량에서 기존 방식으로 만든 전극보다 성능이 향상됨을 알 수 있었다. 새로운 방법으로 만든 전극의 구조가 향상되어 전극내의 dead space를 줄여 촉매의 이용률을 향상시킨 결과라 생각된다.

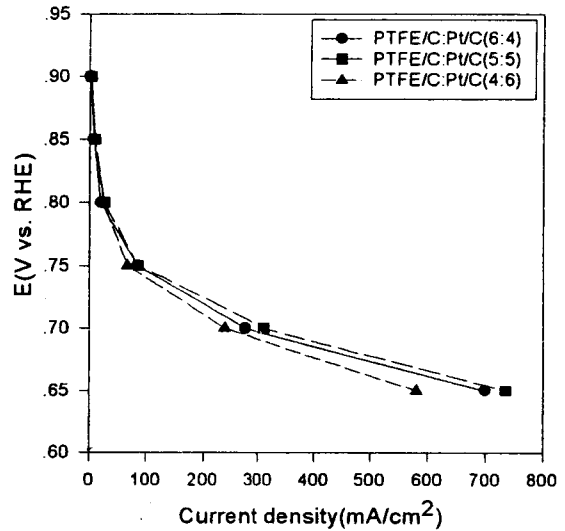


Fig. 5. Effect of component ratio on the electrode performance at the same Pt loading amounts of 0.31mg/cm².

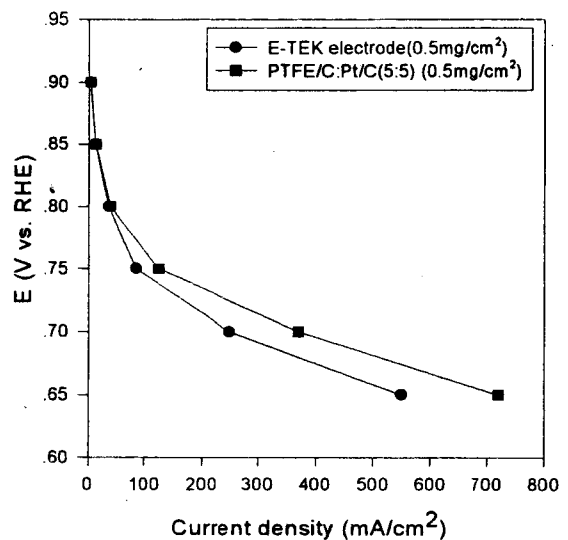


Fig. 6. Performance comparison of PTFE/C:Pt/C(5:5) electrode and commercialized E-TEK electrode.

Fig. 8은 PTFE/C:Pt/C를 5:5의 비율로 만든 전극과 E-TEK사에서 구입한 전극 및 기존방식으로 만든 전극에 사용된 촉매의 질량활성(mass activity)을 비교해 본 결과이다. 여기에서 백금 1g 기준으로 전류밀도를 환산하여 비교해 보았을 때 새로운 방법으로 만든 5:5인 비율의 전극이 가장 좋은 촉매활성을 나타냄을 알 수 있었고, 이는 앞서 언급한 dead space를 감소시켜 촉매의 이용률이 증가하였음을 나타내 준다.

3.3. 전극의 단면구조 및 기공분포 관찰

Fig. 9는 PTFE/C:Pt/C를 각각 5:5~9:1의 비율로 만든 전극들의 단면을 SEM 사진을 통해 관찰한 결과이다. 여기서 5:5, 6:4, 7:3의 비율로 만든 전극이 다른 전극에 비해 덩어리진 부분이 적고 균일한 단면을 보여준다. 이것은 촉매층의

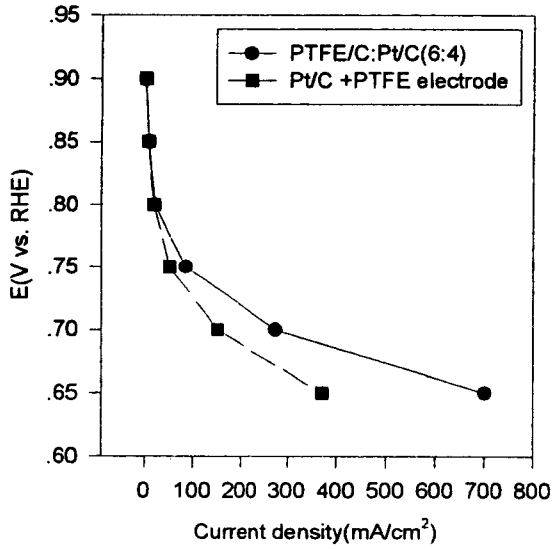


Fig. 7. Performance comparison of traditional electrode and [PTFE/C:Pt/C = (6:4)] electrode.

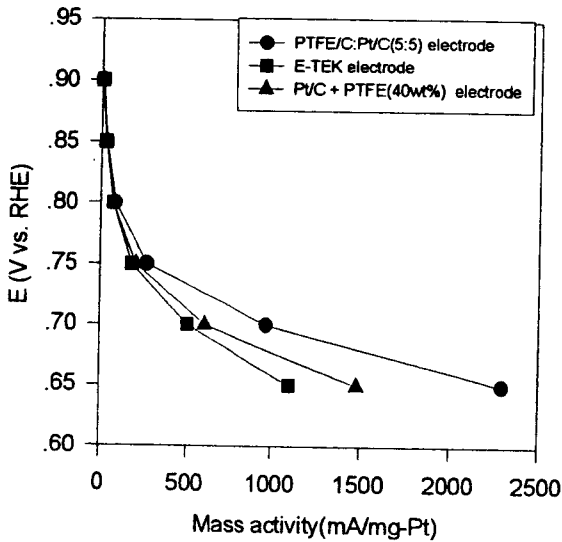


Fig. 8. Comparison of mass activity of E-TEK electrode, traditional electrode, and newly made electrode.

카본블랙과 PTFE가 균일하게 잘 분포되어 있음을 알려주며, 덩어리진 8:2, 9:1의 비율로 만든 전극에 비해 좋은 기공구조가 형성된 것으로 판단된다.

Fig. 10은 PTFE/C:Pt/C를 각각 4:6~9:1의 비율로 만든 전극들을 porosimeter를 이용하여 기공분포를 나타낸 결과이다. 기공의 반경이 0.1 μm 이상인 macropore와 0.1 μm 이하인 micropore의 분포를 관찰할 수 있다. 촉매가 담지된 Pt/C의 비율이 증가하고 PTFE/C의 비율이 감소할수록 macropore쪽에서는 기공면적의 변화가 거의 없으나, 9:1의 비율인 전극에서 4:6인 비율의 전극으로 갈수록 micropore의 기공면적이 증가함을 알 수 있다. 이로 인하여 9:1의 비율에서 4:6의 비율로 증가할수록 삼상계면대가 넓은 구조를 갖추어서 좋은 성능을 나타내는 것으로 생각된다. 여기서 4:6의 비율로 전극을 만든

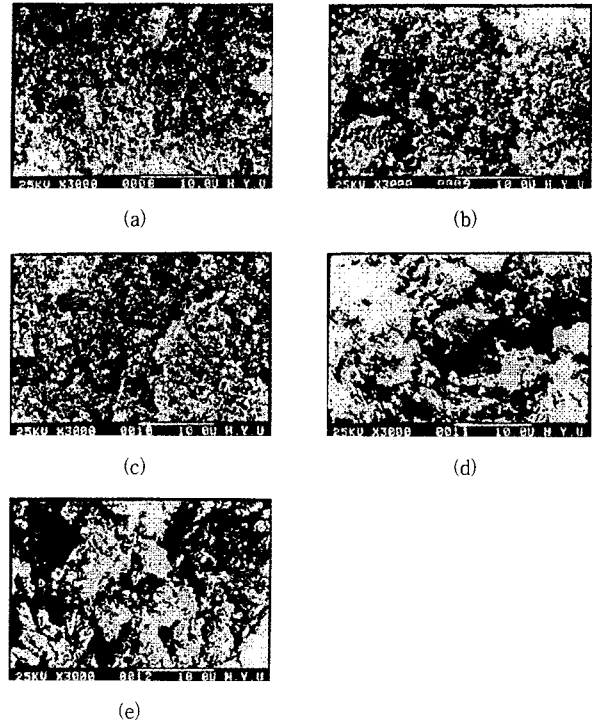


Fig. 9. SEM photographs of electrodes made by new method (a) PTFE/C:Pt/C=5:5 (b) PTFE/C:Pt/C=6:4 (c) PTFE/C:Pt/C=7:3 (d) PTFE/C:Pt/C=8:2 (e) PTFE/C:Pt/C=9:1.

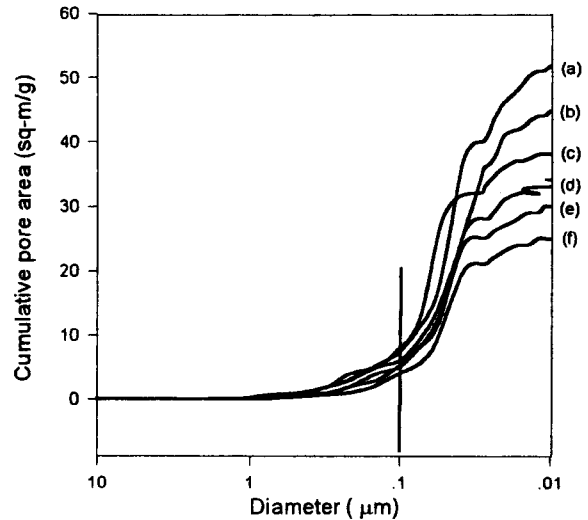


Fig. 10. Comparison of Pore distributions of various electrodes.

- (a) PTFE/C:Pt/C=4:6 (b) PTFE/C:Pt/C=5:5
- (c) PTFE/C:Pt/C=6:4 (d) PTFE/C:Pt/C=7:3
- (e) PTFE/C:Pt/C=8:2 (f) PTFE/C:Pt/C=9:1.

경우에는 너무 적은 양의 PTFE(전체 24 wt%)으로 인해 소수성이 적어져 인산이 가스통로로 flooding되어 들어오는 현상이 일어나 전극성능이 5:5의 비율인 전극보다 떨어지는 결과가

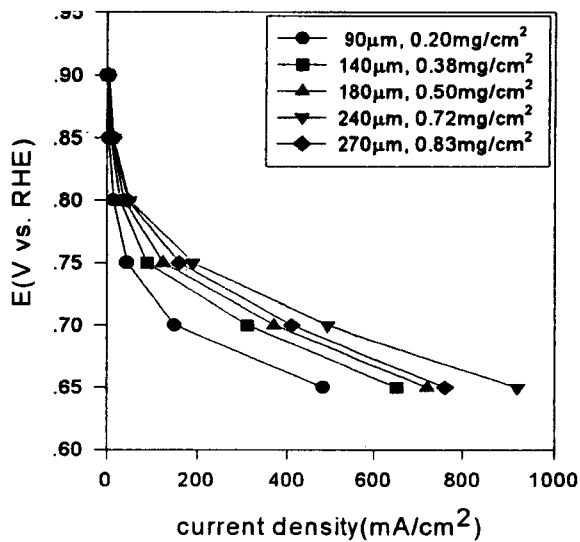


Fig. 11. Effect of electrode thickness on the electrode performance.

나타난 것으로 생각된다.

3.4. 전극 두께의 영향

Fig. 11은 새로운 방법으로 전극을 만들었을 때 전극 두께의 영향을 살펴본 결과이다. 전극의 두께가 증가할수록 Pt의 담지량이 많아지므로 비례적으로 전극성능이 점점 향상되어 지지만 전극의 두께가 270 μm 가 되었을 경우에는 오히려 감소하였다. 그 이유로는 두께증가에 의한 내부저항의 증가로 전지성능이 감소하는 것으로 생각된다. 전극의 두께는 약 240 μm 이하가 좋을 것 같다. Fig. 12에서는 mass activity를 통한 촉매이용률을 나타내었다. 이 결과를 통해 전극의 두께가 얇을수록 동일한 담지량으로 환산하였을 때 촉매의 이용률은 상대적으로 좋을 수 있었으나 본 실험에서는 전극제작의 용이성을 고려하며 100~120 μm 가 적당한 것으로 결정하였다.

4. 결 론

1) PTFE/C(6:4):Pt/C(1:9)를 각각 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1의 비율로 전극을 만들어 실험한 결과 5:5의 비율로 만든 전극의 성능이 0.7V에서 310 mA/cm²로 가장 좋은 결과를 보여 주었다.

2) 새로운 방법으로 만든 전극의 SEM사진을 통해 살펴본 결과 5:5, 6:4, 7:3의 비율로 전극을 만든 경우가 다른 전극에 비해 촉매층의 탄소와 PTFE가 균일하게 분포되어 있음을 알았다.

3) 촉매의 담지량이 증가하고 PTFE의 양이 감소할수록 기공면적이 증가하며, 9:1에서 5:5의 비율로 갈수록 micropore가 잘 발달되어 성능향상에 기여하는 것을 볼 수 있었다. 단, 4:6의 비율로 전극을 만든 경우 기공률은 향상되었지만 PTFE의 지나치게 적은 양(전체 24 wt%)으로 인해 인산의 flooding 현상이 일어나 전극성능은 감소하였다.

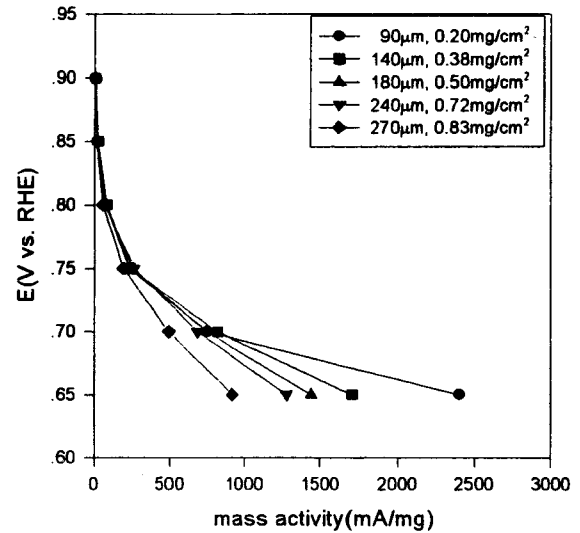


Fig. 12. Effect of electrode thickness of the mass activity.

4) 새로운 방법으로 만든 전극은 기존 방식으로 만든 전극이나 시제품인 E-TEK사의 전극에 비해 전극 성능면에서 우수하였다.

5) 전극두께가 증가할수록 백금의 담지량이 증가하여 전극의 성능은 향상되었으나 270 μm 인 경우 지나친 두께의 증가로 내부저항의 증가를 가져와 성능이 저하되었다. 동일 담지량에서의 성능은 전극 두께가 얇을수록 좋았으며 전극두께는 100~120 μm 가 적당하였다.

감 사

본 연구는 통상산업부의 G7 기술개발사업비 지원에 의해 수행된 결과이며, 아울러 한양대학교 신소재공정공학원 장학지원에 대해 감사의 뜻을 전합니다.

참 고 문 헌

1. A. J. Appleby, "Fuel Cell Handbook", 1989.
2. Yeong-Woo Kim and Ju-Seong Lee, *Energy Engg. J.*, 2, 194(1993).
3. J. Giner, J. M. Parry, S. Smith, M. Turchan, *J. Electrochemical society*, 116, 12(1969).
4. M. Watanabe, K. Makita, H. Usami and S. Motoo, *ibid.*, 197, 195(1986).
5. M. Watanabe and S. Motoo, *Denki Kagaku*, 51, 175(1983).
6. 이주성 외, "인산형 연료전지용 전극제작 및 응용," 중간보고서, 동력자원부, 9121101-353AP1(1992).
7. 김영우, 박사학위논문, 한양대(1995).
8. M. Watanabe, M. Tomikawa, S. Motoo, *J. Electroanal. chem.*, 182, 193(1985).
9. K. Kordeshe, S. Jahangir, M. Schautz, *Electrochem. Acta*, 29, 1589(1984).
10. D. T. Chin, H. H. Chang, *J. Applied Electrochemistry*, 19, 95(1989).