

가속 시험법에 의한 연료전지 전극 특성

김 창수*, 송 락현, 신 동열
한국 에너지 기술 연구소

Electrode Performance by Accelation Testing in Phosphoric Acid Fuel Cell

C.S. Kim*, R.H.Song, D.R. Shin
Korea Institute of Energy Research

Abstract-

The electrodes for Phosphoric Acid Fuel Cell were fabricated as a condition of PTFE contents in electrocatalyst layer and sintering temperature in the range of 25 -- 65 wt% and 310 -- 390°C, respectively. For the fabricated electrode, the accelation testing of cathode half cell at open circuit potential was investigated. While the performance of electrode showed maximum at the low level of PTFE contents in the initial stage of accelation testing, the maximum performance was shifted to higher PTFE contents of 45wt% after 24hrs accelation testing.

1. 서 론

연료전지는 연료의 화학적 에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환 장치로서 크게 탄화수소 계열의 연료를 수소가 농후한 기체(hydrogen rich gas)로 변환하는 연료개질기, 이러한 수소가 공기중의 산소의 전기화학반응이 발생하는 연료전지 본체(stack)와 본체에서의 직류를 교류로 변환시키는 전력변환기로 구성된다. 연료전지 본체는 연료극, 공기극 및 전해질을 포함하고있는 전해질막(electrolyte matrix)으로 구성되는 단위전지가 여러층 쌓여지는 것으로 구성되며 연료전지 본체의 개발을 위해서는 단위전지의 기본이 되는 전극의 전기화학적 특성이 우수해야 한다. 단위전지의 전기화학적 반응은 공기극의 반응에 크게 지배되므로 단위전지의 구성이 되는 전극 중 특히 공기극의 개발이 중요하다.

연료전지를 장시간 운전할 경우 전지내 전극의 퇴화현상에 의해 전지의 성능과 수명은 운전시간이 경과함에 따라 감소하게 된다. 전극의 퇴화는 전극내 탄소전극의 부식과 백금 입자의 용해 및 성장등에 의해 일어난다고 보고되고 있다¹⁾. 실제 연료전지가 사용되기 위하여는 전극에 대한 장시간의 성능 분석이 필요하게되며 장시간이 요구되는 실험의 경우는 가속시험법의 도입이 필수적이다. 본 연구에서 전극시험 시간을 줄이고 최적의 전극성능 및 수명을 갖는 공기극 전극을 얻기 위해 개회로 전압에서의 가속시험법이 도입되었으며, 전극제조 조건별로 가속 시험 시간에 따라 전극성능이 조사되었다. 또한 이로부터 최적의 성능 및 수명을 갖는 전극을 개발하고자 하였다.

2. 실험방법

가. 전극제조

전극 제조조건에 따라 PTFE 함량을 25-65 wt% 까지 변화시켰으며, 이때 소결온도는 350°C로 고정시켰다. 소결 온도에 따른 전극 제조는 소결 온도를 310-390 °C 범위로 변화시켰으며, PTFE 함량은 45 wt.%로 고정시켰다.

나. 반전지 시험

분극시험시 기준전극은 RHE (Reversible Hydrogen Electrode)를 사용하였으며, 인산 용기는 인산흡수도 시험과 마찬가지로 PTFE로 제작 하였고, Counter Electrode는 백금망을 사용하였다. Potentiostat는 EG & G사의 M273을 이용하였다. 또한 인산용액은 시험동안에 대기중에 쉽게 노출되지 않도록 뚜껑을 만들어 덮었다. 장시간 분극시험에 사용된 방법은 가속 시험법이였으며, 시험순서는 다음과 같다.

전극을 시험 holder에 장착한 후 Counter Electrode, 기준전극과 함께 인산에 담근 후 온도를 190°C 로 상승시켰다. 이때 상온에서 190°C 까지 온도 상승시간은 약 1 시간 정도이었다. 190°C 도달 후 바로 음극분극 곡선을 측정하였다. 이 때를 가속 시험시간 0 시간으로 정의한다. 그 후 개회로 전위 (OCP : Open Circuit Potential)에 5 시간 유지한 후 다시 분극 곡선을 측정하였다. 이 때를 가속 시험시간 5 시간으로 정의하였다. 그 후 다시 24 시간 후 시험이 실시되었다. 실제 이러한 가속시험은 Alderucci 등²⁾에 의해 실행되었으며, 음극을 OCP에 유지하는 동안에 탄소 전극이 부식되므로서 전극성능이 빠른 속도로 퇴화되기 때문에 가속조건이 형성되게 된다. 가속 분극시험 동안에 흘러준 산소 및 공기량은 각각 30 cc/min, 50 cc/min 이었으며, 이것은 이전의 실험 결과³⁾로 보아 분극시험을 하기에는 충분한 유량이다. 측정된 분극곡선에서 IR drop을 구하기 위해 Frequency Response Analyzer(Solartron 1255)를 이용하여 임피던스를 측정하였으며, 그것으로부터 전해질저항을 구하여 IR loss를 제거하였다.

3. 가속 시험법에 관한 논의

연료전지 전극의 특성을 시험하는 방법은 Tafel slope, 교환 전류밀도 등 직접적인 전극 성능을 조사하는 분극시험, oxygen gain 측정, 교류임피던스법, 저항 측정법, load cycling 등이 있다. 이러한 방법으로부터 전극의 장기적인 성능 및 수명을 구하기 위해서는 긴 시험시간이 요구되는 단점이 있다. 이러한 단점을 보강하기 위해 battery 시스템과 마찬가지로 가속시험법이 개발되어져 왔다. 가속 시험법으로는 thermal cycling, on-off cycling 등이 도입되었으며, 외부 환경 또는 운전조건을 폭넓게 만들어 줌으로서 전지의 성능을 빠른 시간내 퇴화되게 한다. 따라서 가속시험에는 시험 시간이 짧아지게 되고 또한 시험수도 감소될 수 있다.

Coleman 등⁴은 가속시험법으로 thermal cycling, on-off cycling 시험법을 도입하였으며, 또한 CO 가스를 의도적으로 공급하여 촉매의 피독성을 조사하기도 하였다. 한 예로 그들은 on-off cycling 시험에서 cycle 에 성능저하가 있음을 명확히 보여주고 있다. 또한 에너지기술연구소에서도 1992년도 연구결과³⁰ gas on-off 시 수소가스의 공급중단이 전지성능을 크게 감소시킴이 확인되었으며, 이러한 방법이 가속 시험법으로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

Thermal cycle, on-off cycling 시험등은 외부환경을 변화시켜야 하는 번거로움이 있으나 외부환경을 변화시키지 않고 가속시험을 수행할 수 있는 매우 간단한 방법이 개회로 전위에서 전극을 놓이게 하는 방법이다. 최근 Alderucci 등²⁰은 개회로 전위에서 전지를 작동시킬때 전극 구조가 매우 심각하게 퇴화한다는 사실을 보고하였으며, Honji 등⁵⁰은 개회로 전위에서는 전극성능 퇴화의 주요 요인중의 하나인 백금 입자의 Coarsening이 매우 빨리 일어남을 보고하였다. 이러한 사실로 미루어보아 개회로 전위는 전극의 가속시험조건으로서서는 충분하다는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 시험시간을 단축시키고 빠른 시간내 최적의 전극 성능 및 수명을 갖는 전극을 구하기 위해 양극을 개회로 전위에 놓이게 하여 유지시간에 따른 전극 성능을 조사하였다.

4. 결과 및 고찰

가. 전극 성능 및 수명 특성

1. PTFE 함량의 영향

그림 1은 전극 촉매층내 PTFE의 함량에 따른 산소공급시 전극성능을 나타내고 있다. 그림 1-(a)에서는 가속시험시간 0 시간에서의 성능을 나타내며, PTFE 함량이 35 Wt%에서 최고 성능을 나타내었다. 반면에 그림 1-(b), (c)는 각각 가속시험시간 5, 24시간에서의 성능을 나타내며, 모두 45 Wt% PTFE에서 최고성능을 나타내었다. 이러한 실험자료로부터 대표적인 전극성능값을 구하여 그림 1.2에 나타내었으며, 0.75 V_{RHE}에서 전극 성능은 가속시험시간에 관계없이 PTFE 함량이 증가함에 따라 증가하다가 최고 값을 나타낸 후 PTFE 함량이 더욱 증가함에 따라 증가하다가 최고 값을 나타낸 후 PTFE 함량이 더욱 증가함을 따라 다시 감소하였다. 가속 시험 시간에 따른 최고 성능을 나타내는 PTFE 함량은 가속 시험 시간이 증가함에 따라 35 Wt%에서 45 Wt%로 전이하였다.

PTFE 함량에 따른 이러한 전극 성능 거동은 PTFE 함량에 의한 3상 계면의 형성과 밀접한 관계가 가지게 된다. PTFE 함량이 적은 경우 인산흡수는 PTFE 함량이 많은 경우에 비해 매우 빠른 속도로 증가하게되어 가속시험 초기에는 PTFE 함량이 낮은 쪽에서 빨리 적절한 3상계면이 형성되고 이로 인해 가장 좋은 전극 성능을 나타내게 된 것으로 판단된다. PTFE 함량이 더 적은 25 Wt%에서 최고 성능을 나타내지 않고 35 Wt%에서 최고 성능을 나타내었다. PTFE 함량이 매우 적은 경우에는 3상계면은 빠르게 형성되나 소수성의 부족으로 Flooding이 될 가능성이 매우 높기 때문이다.

다시 말하면, 25 wt.% PTFE의 촉매층은 가속시험시 상온에서 190°C로 상승하는 동안에 이미 최적의 3상계면이 형성되고 일부는 Flooding 되기 때문에 소수성이 더 큰 PTFE 35wt.%에서 최고 성능을 나타낸 것으로 판단된다. 그림 2는 가속 시험시간이 증가함에 따라 PTFE 함량이 낮은 전극은 PTFE 함량이 높은 것에 비해 빨리 퇴화를 보여 주며, PTFE 25, 35 wt.%의 경우는 전극 성능이 격감함을 나타낸다. 이것은 낮은 PTFE 함량에서는 소수성의 저하로 가속 시험 시간이 증가함에 따라 인산에 의해 Flooding은 더 많이 일어나기 때문이다. 반면에 45 wt.% 이상의 PTFE 함량에서는 PTFE 함량에 관계없이 모든 전극은 가속시험시간 0 시간에 비해 5시간에서는 전극성능이 다소 증가하였으며, 그후 24시간 시험에서는 다시 감소하였다. 이것은 PTFE 함량이 높은 경우는 가속 시험시간 0 시간에서는 3상계면이 완전히 형성되지 않고 5시간 이후에 최적의 3상계면이 생성되며, 그 다음 24시간이 경과하면 Flooding되기 시작함을 의미한다.

또한 PTFE 45 wt.% 이상에서 전극성능을 PTFE 함량이 증가함에 따라 감소한 것은 PTFE 함량이 증가함에 따라 소수성이 너무 크고 porosity가 감소하기 때문이다. 즉 PTFE 함량이 많을 경우 소수성이 지나치게 커서 3상 계면이 적절하게 형성되지 않고 또한 porosity 저하로 3상계면 면적이 감소하기 때문에 적당한 PTFE 함량인 45 wt.%에서 최고 성능을 나타낸 것으로 생각된다.

결과적으로 소수성을 주는 PTFE를 지나치게 많이 전극촉매층에 첨가할 경우 3상계면 부위가 적절하게 형성되지 않아서 전극성능 및 수명이 감소하며, 매우 적은 양이 첨가될 경우는 3상계면이 빨리 형성되어 연료전지 운전초기 성능은 우수하나 소수성의 저하로 빠른 속도로 전극이 Flooding되기 때문에 수명이 감소하게 된다. 그래서 본 연구에서 최적의 PTFE 함량은 45 wt.%이었으며, 이 때 전극성능은 가속시험 24시간 내에서 0.75 V_{RHE}에서 160-305 mA/cm² 범위의 값을 나타내었으며, 최고 성능은 가속시험 5시간에서 0.75 V_{RHE}, 305 mA/cm²이었다.

2. 소결 온도의 영향

그림 3은 소결온도에 따른 PTFE 함량 45 wt.%인 전극촉매층의 분극 곡선을 나타내고 있다. 가속시험 시간에 상관없이 소결온도가 증가함에 따라 전극 성능은 증가하다가, 소결온도가 더욱 증가할 경우 다시 감소하였다. 전극 성능이 최고를 나타내는 소결온도는 350°C이었으며, 두번째 성능이 우수한것으로 370°C 소결온도이었으며, 더 높은 소결온도인 390°C에서는 낮은 전극성능을 나타내었다.

소결온도 상승에 따른 전극성능 거동은 전극촉매층의 소결시 생성되는 PTFE 피막과 밀접한 관계를 가진다. 전극촉매층을 소결할 경우 촉매층내 PTFE 입자는 용융되어 탄소 분말 입자 사이에 얇은 피막을 형성하게 되며, 이러한 피막은 전극이 인산과 접하게 될 때 인산에 의한 젖음성(wettability)을 방지하여 3상계면을 형성하게 한다. 그리고 전극이 인산에 계속해서 놓이게 될 때 탄소의 부식으로 PTFE 피막은 유실되게 된다고 알려져 있다²⁾. 그러므로 동일한 PTFE 함량의 전극 촉매층을 가지고 소결온도를 달리 했을 때 촉매층에 PTFE 피막은 소결온도가 클수록 소결이 더욱 심하게 되어 더 얇은 두께의 피막이 형성되며, 본 연구의 가속 시험 조건에서 이러한 피막은 탄소부식에 의해 PTFE 유실을 더욱 쉽게 일으킬 것으로 여겨진다. 그래서 350°C 소결온도 이상에서는 소결온도가 증가할수록 PTFE 피막의 두께 감소로 전극성능은 감소하게 된 것으로 생각된다.

반면에 350°C 이하의 소결온도인 330°C 에서는 매우 낮은 전극성능을 나타내었으며, 가속시험시 매우 급속하게 전극성능이 퇴화되었다. PTFE의 용융점이 327°C 이기 때문에 소결온도 330°C 에서는 PTFE에 의한 소결이 국부적으로 불완전하게 될 것이며, 이로 인해 탄소입자 사이에 PTFE 피막의 형성이 완전히 못할 것으로 생각된다. 그래서 330°C 소결온도의 전극은 촉매층내 PTFE의 미소결로 소수성이 부족하게 되어 전극성능 시험시 매우 낮은 값을 나타내었으며, 또한 가속시간에 따라 인산 Flooding이 급속히 일어나 전극성능은 쉽게 퇴화하게 된 것이다. 더우기 24시간 가속 시험시에서 불가능할 정도로 전극성능은 매우 낮았다. 그리고 매우 낮은 소결온도인 310°C의 전극은 촉매층의 저항이 매우 높아 전극성능 측정이 불가능하였으며, 개회로 전위가 제대로 형성되지 않았다.

그림 4는 소결 온도에 따른 전극성능의 대표적인 값을 0.75 V_{RHE}를 기준으로 하여 구해 놓은 것이다. 앞에서 언급한 바와 같이 소결온도에 따른 전극촉매층의 전극 전류 밀도는 350°C 소결온도에서 최고를 나타내었으며, 가속시험 5시간에서, 305 mA/cm²의 전류밀도를 나타내었다.

5. 결 론

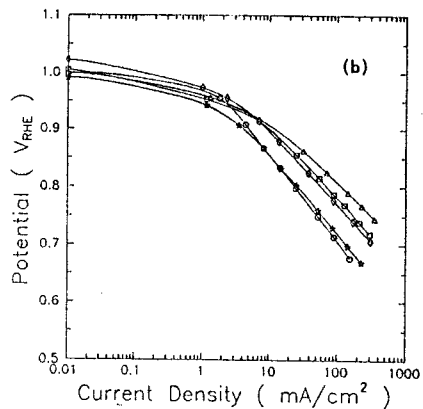
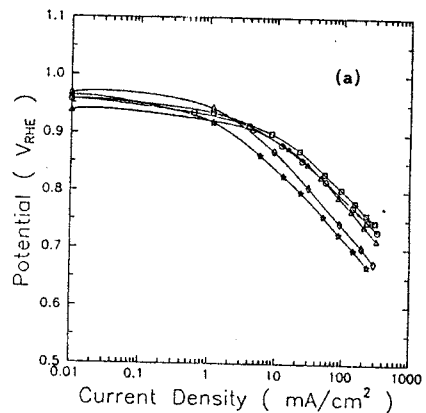
PTFE 함량, 소결온도 등 전극 제조 조건 별로 전극을 제조하여 가속 시험법을 통한 반전지 분극 시험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PTFE 함량이 증가함에 따라 전극성능은 증가하다가 감소하였다. 가속시험 초기에서는 PTFE 함량이 낮은 쪽에서 최고 성능을 나타내었으나, 가속 시험시간이 길어짐에 따라 PTFE 함량이 높은 45 wt% 전극에서 최고 성능을 나타내었다. 또한 가속시험 시간이 길어짐에 따라 PTFE 함량이 낮은 전극은 PTFE 함량이 높은 전극에 비해 전극성능이 빨리 감소하였다.

2. PTFE 45wt% 인 전극의 소결온도에 따른 성능 변화는 350°C에서 최고를 나타내었으며 이 조건에서의 PTFE 피막 두께가 전극성능에 최적조건으로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. K. Okano, "Fuel Cell Commercialization by Fuji Electric Co., Ltd." Proc. Intern. Fuel Cell Conf., Makuhari, Japan, P.129 (1992).
2. V. Alderucci, E. Passalacqua, N. Giordano, J. App. Electrochem., 20, 235-239 (1990).
3. 최수현 외, 연료전지 기술개발 (II), 에너지기술연구소 연구보고서, KE-910335, 과학기술처 (1992).
4. A.J. Coleman, A. A. Adams, J. A. Joebstl, and G. W. Walker, Power Source Conference, 29th, 9-13 (1980).
5. A. Honji, T. Mori, K. Tamura, and Y. Hishinuma, J. Electrochem. Soc., 135(2) 355-359 (1988).



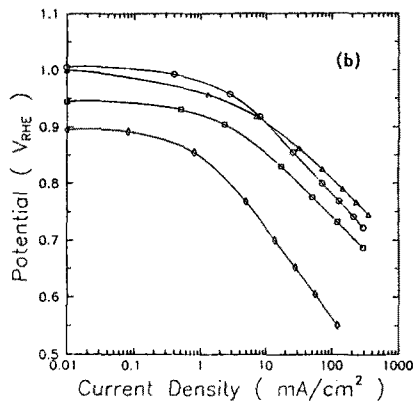
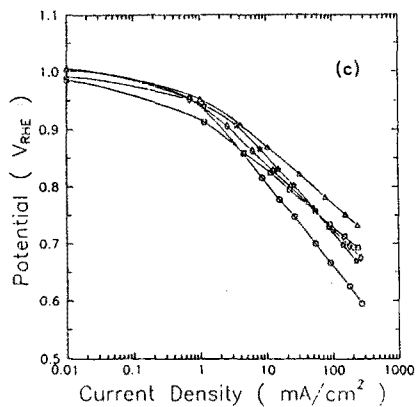


Fig. 1. Cathode performance as a function of PTFE contents in the electrocatalyst layer.
 Reaction gas : oxygen
 The PTFE contents in the electro catalyst layer: 25wt%: ○, 35wt%: □, 45wt%: △, 55wt%: ◇, 65wt%: ☆. Fig. (a), (b) and (c) represent the acceleration testing time to 0, 5 and 24hr, respectively.

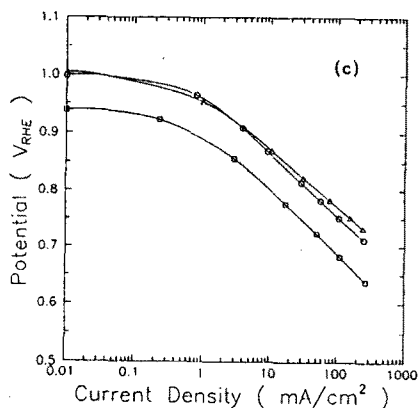
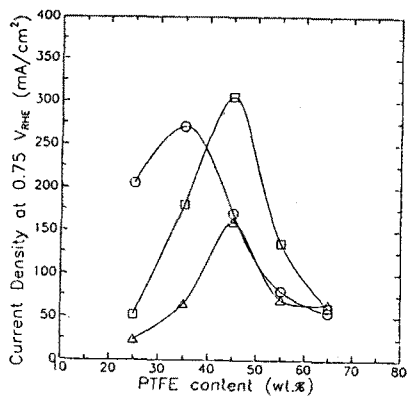


Fig. 3. Cathode performance as a function of sintering temperature. Reaction gas : oxygen
 Sintering temperature of the electrode: 330°C: ◇, 350°C: △, 370°C: ○, 390°C: □.
 Fig. (a), (b) and (c) represent the acceleration testing time to 0, 5 and 24hr, respectively.

Fig. 2. Current density (mA/cm²) of cathode at 0.75V_{RHE} as a function of PTFE contents in the electrocatalyst layer. Reaction gas : oxygen
 Acceleration testing time : 0 hour: ○, 5 hour: □, 24 hour: △.

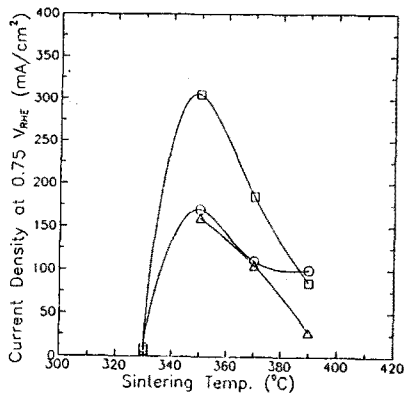
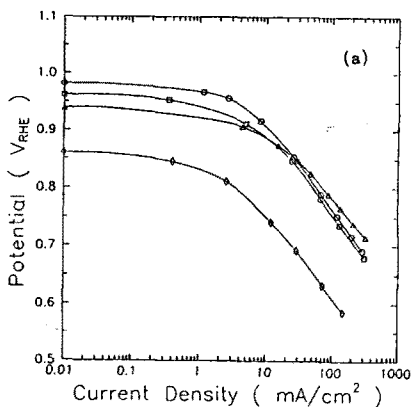


Fig. 4. Current density (mA/cm²) of cathode at 0.75 V_{RHE} as a function of sintering temperature.
 Reaction gas : oxygen
 Acceleration testing time : 0 hour: ○, 5 hour: □, 24 hour: △.