

인산형 연료전지의 다공성전극 제조에 관한 기초적 연구

김 영 우 · 박 정 일 · 이 주 성

한양대학교 공과대학 공업화학과

Fundamental Studies on the Manufacturing of Porous Electrode for Phosphoric Acid Fuel Cell.

Yeong Woo Kim · Jung-Il Park and Ju-Seong Lee

Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang University, Seoul, Korea 133-791.

A fuel cell which causes electrochemical reaction of conventional fuels with oxygen consists of mainly three parts, such as electrolyte, fuel and oxidant, and electrode.

In this paper, most efforts were delivered to manufacturing PTFE-bonded gas-diffusion electrode, and preparation methods of the porous electrodes had been discussed.

A medium temperature, phosphoric acid fuel cell (PAFC) provided with fuel (hydrogen) and oxygen showed excellent performance characteristics with made electrodes.

Performance data obtained from hydrogen-oxygen cells were presented to illustrate their properties.

It was found that the optimum amounts of platinum in electrode for hydrogen-oxygen PAFC were about 3 mg/cm^2 and the PTFE content of gas diffusion layer and catalyst layer were 25% and 15%, respectively.

1. 서 론

무공해 에너지원으로 각광받고 있는 연료전지는 연료의 화학에너지를 직접 전기에너지로 전환시킬 수 있는 고효율의 발전방식으로서 현재 가장 상용화에 가까운 연료전지는 인산을 전해질로한 인산형 연료전지이다.

인산형연료전지의 전극은 기체화산층과 촉매층으로 구성되는데 기체화산층은 기체가 촉매까지 빠른 속도로 확산하여 도달할 수 있는 충분한 다공

성을 가져야 하고 또한 촉매층의 반응에 필요한 원활한 전자이동을 위해 좋은 전도도를 가져야 하며 촉매층을 지지할 수 있는 내구력을 가져야 한다. 촉매층에는 기체상태의 산소산화제(혹은 수소 연료), 액체상태의 전해질, 그리고 고체 상태의 촉매가 동시에 접할 수 있는 3상구역이 있어야 하고 전해질이 침투 통과하지 않아야 한다. 또한 촉매층에서의 백금촉매의 양을 최소화하기 위하여 전해질과의 접촉면적이 넓어야 하며 또한 전극의 내부저

항을 줄이기 위하여 전극의 두께를 얇게 제작하여야 하는데 이런 조건에 의한 연료전지의 전극을 “발수성이 있는 다공성전극”이라 한다.

본 연구에서는 촉매의 사용량을 최소화하기 위하여 전극의 표면적을 넓히고 고밀도의 전류를 얻을 수 있는 다공성 전극의 제조를 목적으로 PTFE (Polytetrafluoroethylene) Carbon black, 백금분말 이외에 Carbon fiber를 사용하여 laminar형태의 이중다공성전극을 제작하고 이들 전극들의 특성을 전기화학적으로 고찰하였다.

2. 실험방법

2-1 재료 및 시약

전도체로 사용된 carbon black은 미국 Cabot corp 제 Vulcan XC-72를 전기로에서 900~950°C로 5시간 가열처리하여 사용하였고 binder로 사용된 PTFE 현탁액은 미국 Dupont사 30-J(0.2~0.4 μ m)를 사용하였다.

촉매는 일본 Inuishi Precious Metals 사의 Pt black 특급시약 (30~50Å) 을 사용하였으며 Carbon fiber는 일본 Mitsubishi Rayon Co. LTD 의 중탄성 fiber를 사용하였다. 전해질에 사용된 시약은 일본 Shinyo pure chemical사의 1급O₂-H₃PO₄와 P₂O₅이었다.

2-2. 다공성 전극의 제작

carbon black, carbon fiber 및 PTFE현탁액을 부게비로 평량한 다음 증류수에 혼합시켜 전공뿔프로 suction한 후 roller를 사용하여 두께 0.2mm의 기체 확산층을 만들어 질소분위기에서 160°C로 30분간 건조시켰다. 촉매층은 Pt black과 PTFE현탁액을 무게에 따라 carbon black과 혼합하여 만들어진 기체확산층 위에 suction시킨 후 촉매층이 0.1mm 두께가 되도록 다시 rolling하여 촉매층을 형성시켰다. 제작된 laminar형태의 이중전극을 150~170°C의 온도에서 30분간 건조시킨 후 310±10°C의 질소분위기

에서 1시간 소결하여 다공성전극을 만들었다. 전극 제작 공정도는 Fig.1에 나타내었다.

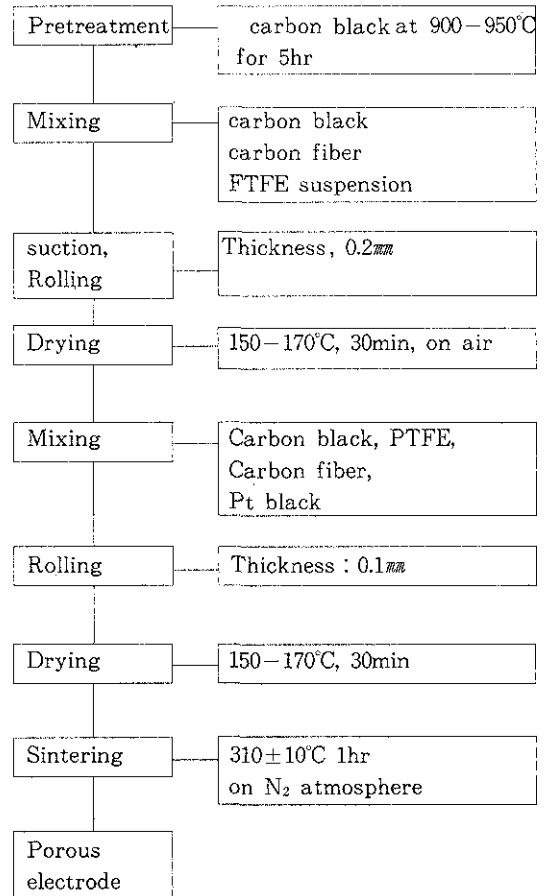


Fig. 1 Manufacturing process of porous electrode.

2-3 전기화학적 측정

다공성전극의 전기화학적 특성 측정에 이용된 장치는 Fig.2에 나타났다. 본 실험에 사용된 기기는 Potentiostat (EG & G Parc사, Model 175)에 X-Y Recorder(EG & G Parc사, RE0089)를 연결시켜 기록하였다.

기준전극은 전위가 +0.638V (VS.NHE)인 mercury - mercurous phosphate (Hg / Hg₂HPO₄ / 85% H₃PO₄) 전극을 사용하였으며 상대전극은 백금

평판 전극(8mm)을 사용하였다. 작업전극인 다공성전극에 공급된 산소 및 수소의 유량은 300cc/min이었으며 압력은 상압이었다.

전해질농도의 최적조건을 찾기위하여 Fig.2의 장치에서 작업전극을 다공성전극 대신에 백금망전극으로 대체하여 인산전해질농도에 따른 조건을 검토하였다. 이 때 사용한 인산전해질은 85%H₃PO₄에 P₂O₅를 첨가하여 농도조절을 하였다.

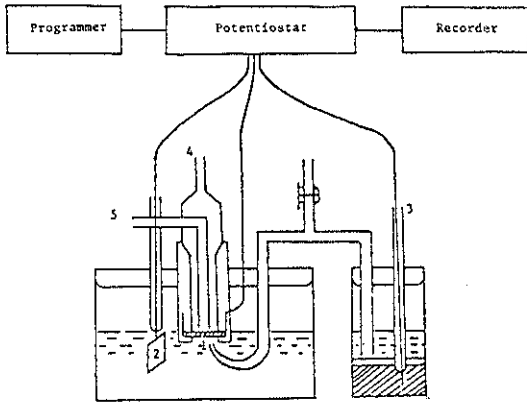


Fig. 2 Schematic diagram of the half cell for fuel cell

- (1) porous electrode
- (2) Pt counter electrode
- (3) Hg/Hg₂HPO₄ reference electrode
- (4) gas inlet
- (5) gas outlet

2-4 다공성전극의 morphology 조사

다공성전극의 성분분포 상태, 기체확산층과 촉매층의 표면 및 경계 그리고 전극 사용전후의 촉매층 표면을 SEM(Jool사 JSM 350P) 으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 인산전해질의 농도와 온도의 영향

인산형 연료전지의 다공성전극에 담지된 백금촉매에 따른 인산전해질의 농도와 적정온도에 대한

최적조건 범위를 검토하기 위하여 우선 백금망전극을 사용하여 Fig.3과 같은 cyclic voltammogram을 그려 해석하였다. 여기서 각 부분의 peak상태는 다음과 같다.

- (1) 부분은 백금상에 흡착된 수소의 산화에 대응하고
- (2)는 백금표면의 산화
- (3)은 산소의 발생
- (4)는 산화된 백금표면의 환원
- (5)는 수소원자의 백금표면에의 흡착

이러한 cyclic voltammogram을 나타내는 전극 표면에 수소기체를 넣어주면 (1)부분에 해당하는 전류 peak가 증가하며 반대로 산소기체를 넣어주면 (4)부분에 해당하는 전류 peak가 증가한다. 이를 Fig.4에 표시하였다. (1)은 백금상에 흡착된 수소의 산화, 즉 연료전지의 수소극의 반응에 대응하고 전류 peak의 증가는 수소산화 전류의 증가에 상당하며 그 증가의 크기는 수소산화에 대한 촉매활성의 척도가 된다. 한편 (4)부분은 산소전극의 반응에 대응하고, 전류peak의 크기는 백금전극의 산소 환원에 대응하는 촉매활성의 척도가 된다. 이 원리

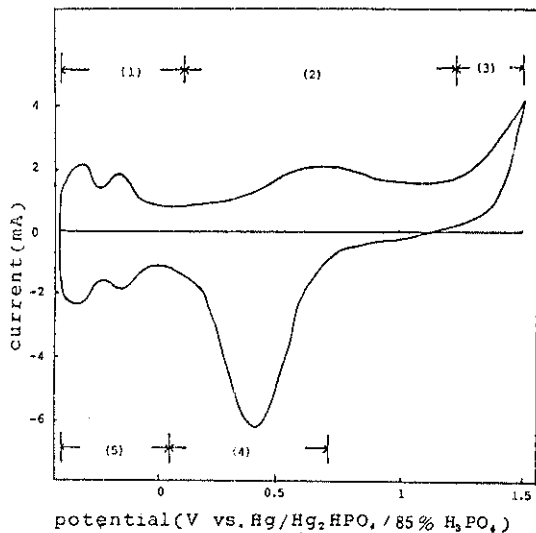


Fig. 3 Cyclic voltammogram of smooth platinum electrode in 85wt% phosphoric acid in an atmosphere of nitrogen

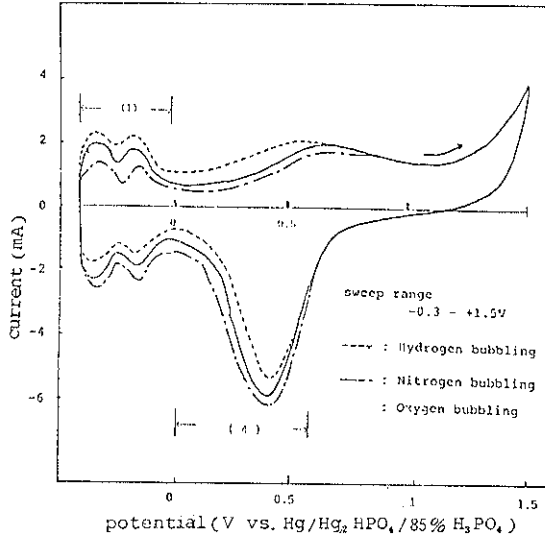


Fig. 4 Cyclic voltammogram in 85 wt % H_3PO_4 in atmosphere of hydrogen, nitrogen and oxygen.

를 이용하여 전해질인 인산의 농도를 70%로부터 108%까지 농축시킨 각각의 농도에서 백금의 촉매 활성이 좋은 온도범위를 검토하였으며 그 결과를 Fig.5에 표시하였다. 이 결과에서 주어진 각각의 농도에서 peak전류의 경향이 온도 상승에 따라 증가하였다가 어느 일정온도에 도달하면 peak전류가 내려가는 경향을 보여 주고 있다. 이는 각 농도에서 최대 촉매 활성을 갖는 온도 범위가 있음을 의미한다. Fig.5에서 알 수 있듯이 농도가 70%, 85%, 98%, 108%로 변화함에 따라 최적온도가 90°C, 120°C, 190°C, 200°C로 변화한다. 이상의 결과에서 백금촉매의 활성이 가장 좋은 인산전해질의 농도는 약 100% 범위였으며 온도는 약 190°C 근처임이 확인되었다.

3-2 기체확산층중 PTFE함량의 영향

기체확산층은 다공층으로서 이 다공성전극의 내구성이 좋아야 될 뿐만 아니라 촉매층에 기체를 원활히 공급해 주므로써 촉매층에 집해있는 삼상(기체/액체/고체)계면구역의 반응유효표면적을 높이는 보조적 역할을 하게 된다. 이 기체확산층 역할의 주

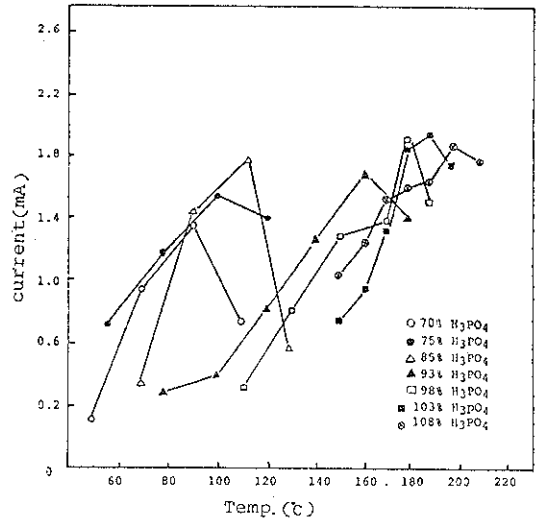


Fig. 5 Relations between temp., concentration of phosphoric acid and current at oxygen reduction potential

요인자가 PTFE의 함량이다.

또한 연료전지에서 얻을 수 있는 기전력, 즉 두 전극의 전위차(open circuit voltage OCV)가 크고 전지의 과전압이 작아야만 전지의 출력을 높일 수 있으므로 기체확산층의 PTFE양에 따른 다공성전극의 전위차(OCV)를 측정하여 기체확산층의 최적 PTFE양을 검토하였다.

촉매층의 백금촉매를 5mg/cm², PTFE를 carbon black무게비에 대하여 15%로 고정시킨 후 기체확산층의 PTFE를 carbon black무게비에 대하여 10, 15, 20, 25, 30 및 35%로 변화시켜 전극을 제작하였다. 제작된 전극들의 OCV를 전해질 온도 120°C 및 190°C에서 측정하여 그 결과를 Fig.6에 표시하였다.

전해질 온도 120°C에서, PTFE 10%일 때 OCV는 0.45V였으나 PTFE 25%일 때 0.75V를 나타냈으며 PTFE양이 더 증가하면 다시 OCV가 급격히 감소하였다. 또한 190°C일 때도 120°C때와 마찬가지로의 경향을 보였으며 PTFE 25%일 때 역시 OCV가 가장 높아 0.9V이었다.

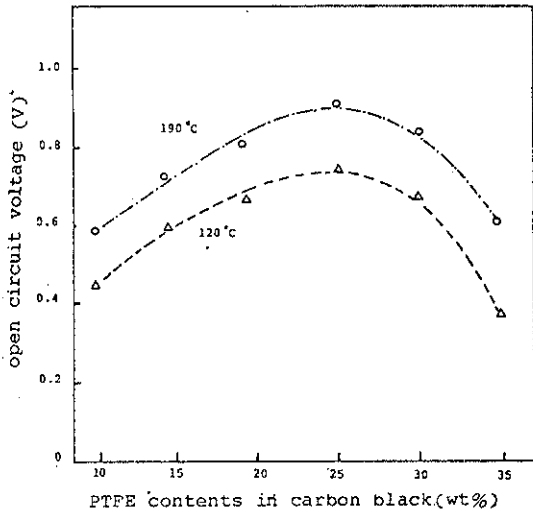


Fig. 6 Influence of PTFE contents in gas diffusion layer of wet-proofed electrodes on open circuit voltage

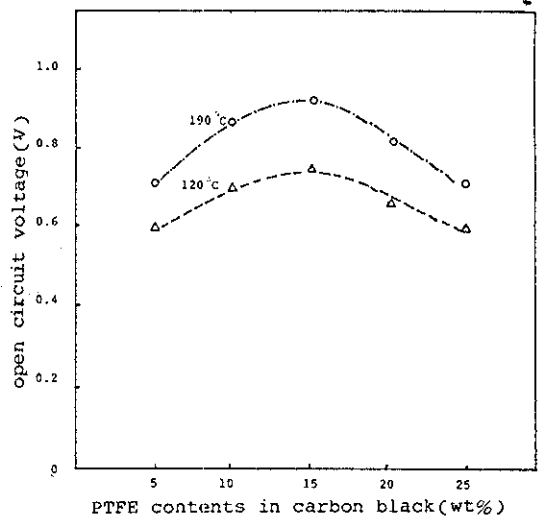


Fig. 7 Influence of PTFE contents of catalyst layer of wet-proofed electrode on open circuit voltage

3-3 촉매층의 PTFE함량에 대한 영향

촉매층의 PTFE는 기체확산층의 PTFE역할과는 달리 촉매층으로 침투하는 전해질에 대해 발수역할을 하므로서 다공성전극의 성능에 영향을 미친다. 그래서 PTFE 함량 변화에 따른 촉매층의 영향을 검토하기 위하여 기체확산층쪽의 PTFE양은 Fig. 6에 나타난 바와 같이 25%로 고정시킨 기체확산층을 만들고 여기에 촉매층의 백금촉매도 5mg/cm²로 고정시킨 후 촉매층 carbon black무게비에 대하여 PTFE 5, 10, 15, 20 및 25%의 함량변화를 준 다공성전극을 만들어 OCV의 특성을 검토하였으며 이 결과를 Fig. 7에서 보는 바와 같이 PTFE 15% 전후에서 다시 감소하였으며 또한 전해질 온도 120°C 보다 190°C일 때 OCV가 약 0.1V정도 상승하였다. 이 PTFE 양이 15%이하에서의 낮은 OCV범위에서는 촉매층으로 전해질이 과잉침투하여 3상계면의 균형이 깨지기 때문이며 반대로 15%이상에서 OCV가 낮아지는 것은 PTFE의 과잉으로 발수효과가 너무 높아 오히려 전해질 침투가 용이하지 않아 3상계면의 균형이 맞지않아 일어나는 현상이라 생각된다.

3-4 백금촉매의 양 변화

연료전지의 상용화에 있어서 백금촉매의 양을 최소화하는 것이 가장 큰 문제이다. 그래서 기체확산층과 촉매층의 PTFE양을 각각 25% 및 15%로 고정시켜 백금촉매의 양 변화에 따른 다공성전극의 OCV를 검토하였으며 이 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 백금촉매의 양이 1mg/cm²에서는 OCV가 0.4V였으나 백금촉매의 양 증가에 따라 OCV가 증가하여 3mg/cm² 이상이 되면 OCV값이 서서히 감소하기 시작하였다.

본 연구에서 제작된 다공성전극의 백금촉매량이 3mg/cm² 이하 범위에서 OCV가 낮은 것은 아직 백금촉매의 양이 유효표면적내에 부족한 상태에 있기 때문이며 3mg/cm² 이상에서 OCV값이 서서히 감소하는 원인은 한정된 유효면적에서 백금촉매의 양이 과잉되어 백금촉매가 서로 뭉치는 현상에 의해 오히려 백금촉매 자체의 표면적을 줄이기 때문으로 생각되었다.

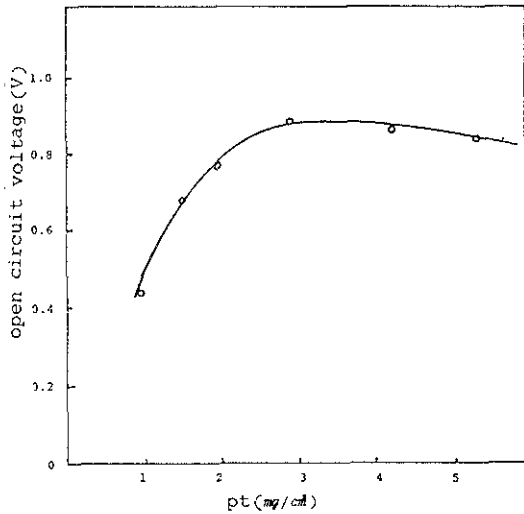
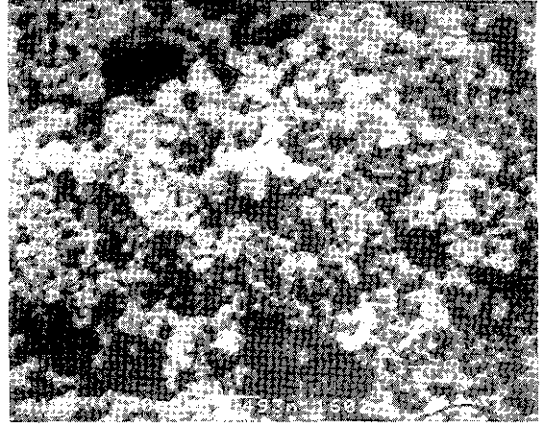
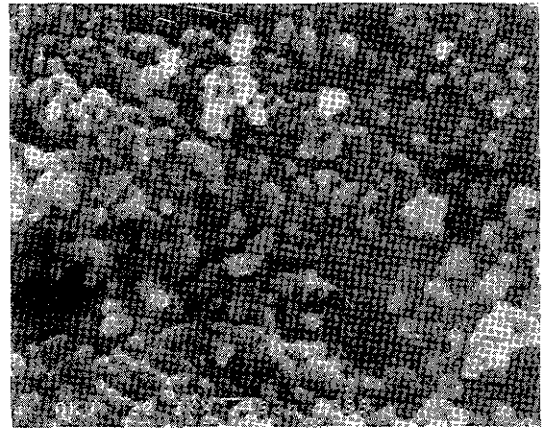


Fig. 8 Influence of platinum contents in catalyst layer of wet-proofed electrodes on open circuit voltage

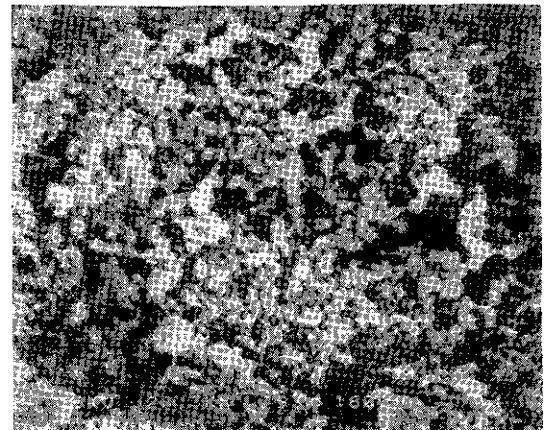
가 약 150A이었다.



(A)



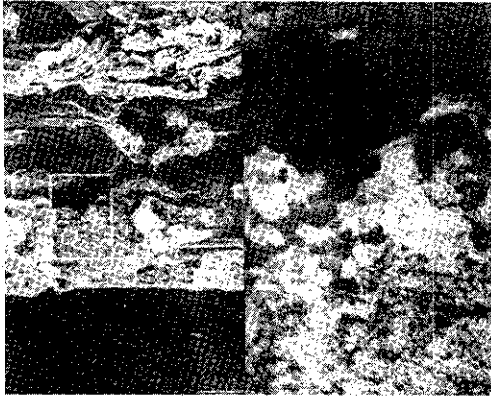
(B)



(C)

3-5 다공성전극의 morphology조사

촉매층과 기체확산층의 전극표면 상태와 단면층의 SEM사진을 Fig.9에 표시하였다. Fig.9의 (A)는 전극특성 실험 전의 촉매층의 20,000배 사진으로서 백금의 존재는 확인할 수 없으나 carbon black과 PTFE는 서로 잘 혼합 분포되어 있으며 pore가 치밀하고 균일하게 분포된 것을 알 수 있었다. (B)는 전극특성 실험은 48시간한 후 찍은 촉매층 사진으로 실험후에도 유연성과 내구성이 좋아 전극의 특성을 그대로 유지하고 있었으며 촉매층과 구조 변형등의 변화는 보이지 않았다. 실험후의 표면층 모양이 실험 전의 것보다 더욱 매끄럽게 나타난 것은 실험에 의해 촉매층에 전해질이 묻은 것으로 여러 차례 수세를 하였으나 잔존하고 있기 때문에 나타난 것이다. (C)의 기체확산층의 표면에서는 흰 부분들이 PTFE로 촉매층보다 PTFE가 많이 분포되어 있어 큰 hole속으로 들어오는 인산전해질의 침투를 방지하는 역할을 하고 있음을 알 수 있다. (D)는 촉매층의 단면(사진 아랫부분)을 본 것으로 구조가 치밀하여 촉매층으로서 알맞은 pore의 크기



(D)

Fig. 9 SEM micrographs of porous electrodes

- A. Electrode surface of catalyst layer (electrodes side) before testing ($\times 20,9000$) 000)
- B. Electrode surface of catalyst layer (electrolyte side) after testing ($\times 20,000$)
- C. Electrode surface of gas diffusion layer ($\times 2,000$)
- D. Cross section of gas - electrolyte interface of porous electrodes (left side $\times 300$, right side $\times 1500$)

4. 결 론

인산형 연료전지의 전해질 조건과 다공성 전극 제작에 따른 기체확산율과 촉매층의 PTFE 및 백금 촉매의 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 가)인산전해질의 최적조건은 인산농도 100%, 온도 190°C이었다.
- 나)carbon fiber를 사용한 전극은 다공성뿐만 아니라 내구성 및 재현성도 매우 좋았다.
- 다)기체확산층의 PTFE의 최적량은 25%이었으며

촉매층의 PTFE의 최적량은 15%이었다.

라)촉매층의 백금촉매의 최적량은 3mg/cm²이었다.

REFERENCES

- 1) W.R. Grove, Phil. Mag., 14, 127 (1839); 21, 417 (1842)
- 2) O.K. Dowyan, Bull. Acad. Sci. U.R.S.S., Classe Sci. Tech., 1. 107; 2, 1k5 (1946)
- 3) L.M. Handley, "4.8 MW Fuel Cell Demonstrator", Final Report by United Technologies Corp. for DOE, Contract No. DE-AC01-76 ET13112 and EPRI, December 1981
- 4) M. Kobayashi, "Fuel Cell Development Program and Progress Report in TEDCO"; Final report, DOE Contract No. DE-AC01-76ET 13112 and EPRI, December 1981
- 5) C.A. Reberts, "40-KW On-Site Fuel Cell Power Plant Becomes Reality"; National Fuel Cell Seminar, Nov. 14-18, 1982, Newport Beach, Calif.
- 6) Electric Power Research Institute, "First Generation Fuel Cells"; EPRI Journal, June, 1984, p. 55
- 7) K. Hund et al.; 4th International Symposium on Fuel Cell, Antwerp, Oct. (1972)
- 8) H. Binder et al.; Nature 224, 1299 (1969)
- 9) W.T. Grabb and D.W. Mc Kee; Nature, 210, 192 (1966)
- 10) B.S. Hobbs and A.C.C. Tseung; Nature 222, 556 (1969)
- 11) R. Camp and B.S. Baker; AD766-312 (1973)