

Hot Pressing법에 의해 제조된 Pt/C 전극의 성능특성

김진수 · 서동우 · 설용건 · 이태희

A Performance characteristics of Pt/C Electrode prepared by Hot Pressing Method

Jin-Soo Kim, Dong-Woo Seo, Yong-Gun Shul and Tae-Hee Lee

Dept. of Chem. Eng., Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

요 약

인산형 연료전지의 전극성능의 향상을 위해 Hot Pressing 공정을 사용하여 Pt이 담지된 다공성 탄소전극(Pt/C)을 제조하였다. Hot pressing의 조건, 촉매층에서의 PTFE 함량을 변화시켜 제조한 Pt/C 전극의 전기화학적 산소 환원특성 및 인산형 단위전지 성능특성을 비교하였다. 실험결과 Hot Pressing의 최적조건은 360°C, 10 kg/cm² 이었다. 최대성능은 촉매층에 30 wt%의 PTFE 함량을 가진 전극에서 얻어졌으며, 이때 백금의 이용율은 80%이었다. 단위전지의 성능측정 결과, hot pressing한 전극의 성능은 700 mV에서 200 mA/cm²이었으며 200시간 동안 안정적인 성능이 유지되었다.

Abstract

Pt loaded porous carbon Pt/C electrode was prepared by hot pressing process to enhance the electrode performance in PAFC (phosphoric acid fuel cell). By changing the hot pressing conditions and PTFE contents, Pt/C electrodes were prepared and the electrochemical characteristics of oxygen reduction and unit-cell performance were evaluated. The optimum condition of hot press to make electrode is 360°C and 10 Kg/cm². Maximum performance was obtained at 30 wt% PTFE content in the catalyst layer with 80% utilization of platinum clusters. Unit-cell performance of hot pressed Pt/C electrode was 200 mA/cm² at 700 mV and stable performance was maintained more than 200 hr.

I. 서 론

연료전지는 천연가스, 석탄가스 등의 연료가 가진 화학에너지를 전기 화학반응에 의하여 연속적으로 직접 전기에너지로 변환시키는 장치이다. 따라서 원리상 열기관이 갖는 열역학적 제안(Carnot 효율)을 받지 않기 때문에 기존의 장치보다 열효율이 높으며 회전부분이 없기 때문에 조업중 소음이 없다. 또 일반전지와 달리 연료의 연속적인 공급이 가능하며 단위면적당 단위무게당 고출력을 얻을 수 있는 등 기존의 에너지 전환방식에 비하여 많은 장점이

있으므로 에너지 수요 및 공급부문의 넓어진 선택 폭과 다양성을 배경으로 연료전지의 중요성이 커질 것으로 기대되고 있다[1-5].

연료전지중 인산형 연료전지는 작동온도가 낮고 순수 연료가 아닌 천연가스나 암사 등의 개질기체도 이용할 수 있는 장점이 있어 가장 빨리 실용화되고 있다[8]. 현재까지 고활성 촉매전극의 개발은 주로 백금촉매를 탄소전극에 담지시킨 후 산소환원반응을 통하여 행해지고 있으며, 백금합금촉매에 대하여 많은 연구가 진척되고 있다[9-10]. 또한 기체확산층과 촉매층으로 구성되는 전극의 구조를 개선하여

전극반응이 일어나는 삼상대(촉매, 전해질, 그리고 반응가스)를 가능한 많이 형성시키는 고성능 전극 제조를 위한 rolling 공정 및 hot pressing 공정에 대하여 많은 연구가 행하여지고 있다[11, 13, 26, 27].

본 실험에서는 전극성능의 향상을 위해 hot pressing를 이용하여 다공성 탄소전극을 제조하였으며, 촉매층의 테프론 함량과 pressing의 전극제조조건에 따른 전극성능과의 관계를 고찰해보고, 촉매의 표면적과 이용률(utilization)을 전기화학적 방법으로 추정해 보았다. 아울러 matrix를 제조하여 단위전지의 성능을 측정하였다.

II. 실험

1. 고분산 Pt/C 촉매의 제조

촉매의 제조는 Pt/C 촉매를 colloidal 방법에 의해 제조하였다[14].

2. 다공성 전극의 제조

본 실험에서는 Denka black(B.E.T 표면적 ; 65 m²/mg, 입자크기 ; 40 nm)을 전극재료로 사용하여 Fig. 1과 같은 공정을 통해 제조하였다.

3. Matrix의 제조

Matrix 재료로는 평균입경 1 μm(Lonza Co., UF-15)의 SiC 분말을 사용하였다. 결합재료는 Teflon 30J(Dufont社)를 사용하였고 matrix를 날장형태로 제조하기 위해서 teflon의 함량을 10 w/o 첨가하여 제조하였다. 제조과정은 다음과 같다.

1) SiC powder 전처리

300°C, 공기 분위기에서 1시간 동안 가열하여 SiC powder 중의 유기물 및 수분을 제거한다.

2) SiC powder와 PTFE 30J(Dufont社), Triton X-100(Duksan Chemical Co. Ltd), P.E.O(Aldrich Co.)를 혼합한다.

3) 혼합(Mixing)

위의 4가지 물질을 Homozenizer 교반기로 3000 rpm에서 1시간 동안 교반한다.

4) 건조(Drying)

남아있는 수분을 제거하기 위해서 100°C에서 5시간 정도 건조시킨다.

5) 혼합(Mixing)

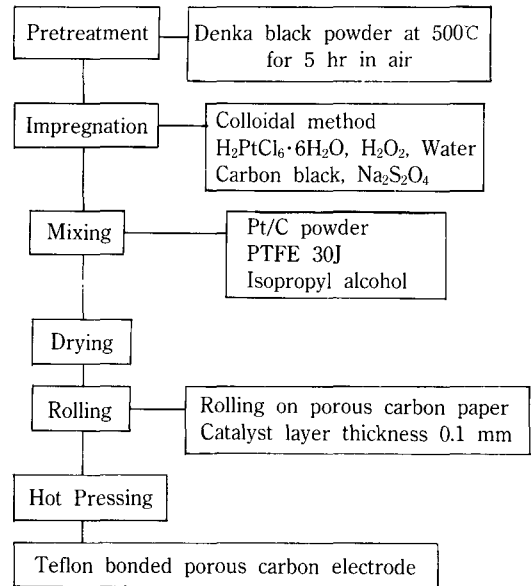


Fig. 1. Process flow diagram for the preparation of the experimental electrode.

Isopropyl alcohol과 물을 1 : 1로 혼합한 용액을 넣어서 rolling할 수 있는 paste로 만들어 준다.

6) 압연(Rolling)

Roller를 조절하여 0.2 mm-0.3 mm 두께로 matrix를 만든다.

7) 열처리(Sintering)

300°C에서 1시간 열처리하여 matrix에 남았는 수분, P.E.O를 제거시켜 matrix의 구조를 강화시켜 준다.

III. 실험방법 및 실험장치

1. 전극성능 측정방법

산소는 유량계로 유량이 조절되어 제올라이트 5 A와 실리카겔이 충전된 탈수트랩을 거쳐 작동전극(working electrode)에 주입되었다. 집전체로는 Ni screen을 사용하였고 기준전극(reference electrode)으로는 DHE(dynamic hydrogen electrode)[17]를 사용하였으며 대전극(counter electrode)으로는 백금망을 사용하였다. 전해질은 1M 황산과 100% 인산을 사용하였다. 위의 전극들로 이루어진 cell에서 일어나는 산소환원반응에 의한 전류-전압 변화관계가 electrometer를 거쳐 Potentiostat & Galvanostat

(EG & G model 273)로 측정하고, 측정된 값들은 IBM-PC로 출력되었다.

2. 촉매이용률의 결정

전극의 성능측정 실험이 끝난 후 백금촉매의 유효표면적(S_{Pt})과 백금미립자 이용율(U)을 알아보기 위하여 25°C, 1 M H_2SO_4 용액을 사용하여 0.07V-1.0 V(vs. RHE) 범위에서 주사속도가 50 mV/s인 삼각파(triangular potential sweep)를 이용해서 각 전극의 cyclic voltammogram을 얻었다. 촉매이용률의 정의와 촉매의 유효표면적은 아래와 같다.

Utilization = surface area of working clusters / total surface area of working and non-working clusters

$$U = S_{Pt} / S^*_{Pt} \quad (1)$$

$$S_{Pt} = Q / 210 \text{ real cm}^2 \quad (2)$$

여기서, Q는 흡착된 수소를 산화시키기 위하여 요구되는 전기량(μC)이고 S^*_{Pt} 는 전체 촉매입자가 전해액으로 침투된 전극으로 테프론의 함량을 5 wt%로 하여 위의 전극 제조 방법과 똑같이 제조한 전극이다.

Fig. 2는 25°C, 1 M H_2SO_4 용액에서 얻은 촉매층의 테프론 함량이 5 wt%인 전극의 cyclic voltammogram이다.

문헌[15, 22, 28]에 의하면 백금의 경우 0.0V-0.4

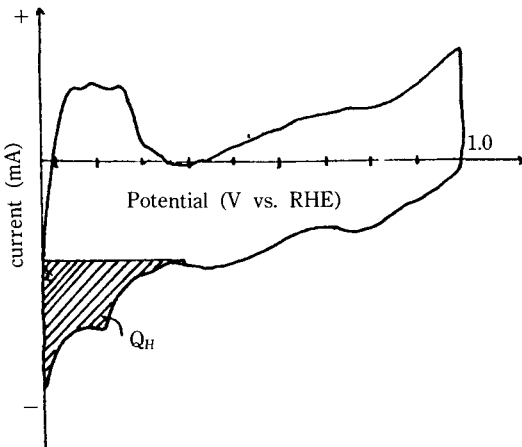


Fig. 2. Cyclic voltammogram of Denka black containing 5 wt% PTFE in the catalyst layer at 25°C in 1 M H_2SO_4 .

V까지를 수소의 흡탈착 영역이라고 하며 0.4V-0.8 V의 영역을 이중층영역, 0.8V 이상의 영역을 산소의 흡탈착 영역으로 구분하고 있다. 본 연구에서는 cyclic voltammogram의 빗금친 부분의 수소 흡착 전하량을 계산하여 촉매이용률 계산에 사용하였다.

IV. 실험결과 및 고찰

1. 전극 제조방법에 대한 비교

Fig. 3은 roller로 rolling을 한 후에 360°C에서 소성하여 제조한 전극과 360°C, 10 kg/cm²의 온도와 압력으로 hot pressing하여 제조한 전극의 성능을 비교하기 위하여 25°C, 1 M H_2SO_4 전해질에서 측정하여 얻은 음극성능곡선이다. 촉매층의 테프론 함량은 30 wt%였으며, 백금촉매의 양은 10 wt%이었다.

이 경우 360°C, 10 kg/cm² pressing에 의해 제조한 전극의 성능이 rolling 후 360°C로 소성한 전극의 성능보다 좋았다. 이는 hot pressing에 의해 전극 구조가 변화함을 시사한다.

Fig. 4와 Fig. 5는 제조한 전극의 SEM(scanning electron microscopy) 사진이다. 사진에서 볼 수 있는

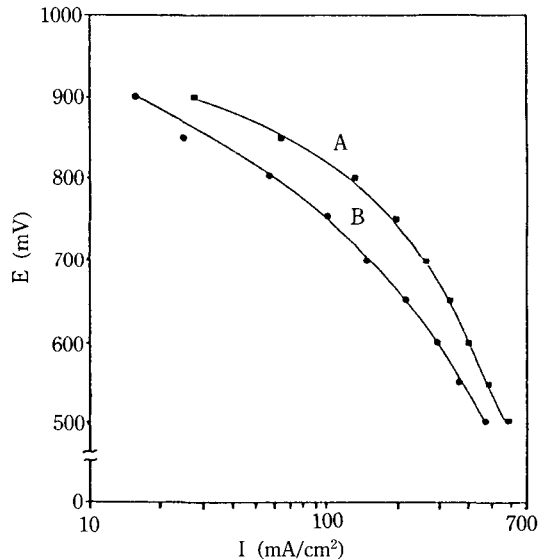


Fig. 3. Cathode performance curves with different preparation procedure at 25°C in 1 M H_2SO_4 . (a) The electrode was hot pressed at 360°C and 10 kg/cm² after rolling. (b) The electrode was sintered at 360°C after rolling.



Fig. 4. SEM (scanning electron microscopy) photograph of electrode manufactured by rolling.

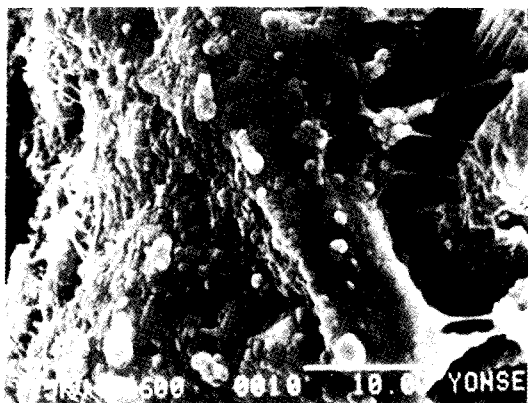


Fig. 5. SEM photograph of electrode manufactured by hot pressing.

가장 작은 입자의 직경은 $0.11 \mu\text{m}$ 인데 Denka black 분말의 입자 직경은 $0.04 \mu\text{m}$ 이므로 사진의 입자는 PTFE에 의해서 결합된 형태임을 알 수 있으며, 이와같이 Denka black의 탄소입자와 PTFE의 응집에 의해 2차기공이 생성되어 있으며 이는 수 μm 에 해당함을 알 수 있다. 이러한 기공분포는 탄소입자의 크기와 촉매층에 함유되는 테프론함량에 크게 좌우된다[11].

Table 1은 두 전극의 기공구조를 살펴보기 위하여 수는 pore size를 이용하여 얻은 porosimeter 자료를 비교한 것이다. 평균기공반경(average pore radius)은 hot pressing하여 제조한 전극의 경우 $9.06 \mu\text{m}$ 였으며, rolling하여 제조한 전극의 경우 $19.35 \mu\text{m}$ 이고, 전극의 다공성(porosity)는 hot pressing 전극

Table 1. Porosimeter data of carbon electrodes with two different preparation procedures.

electrode	rolling electrode	hot pressing electrode
Bulk Density (m^2/g)	0.768	0.944
Average pore radius (μm)	19.35	9.06
Total Porosity (%)	36.123	48.625

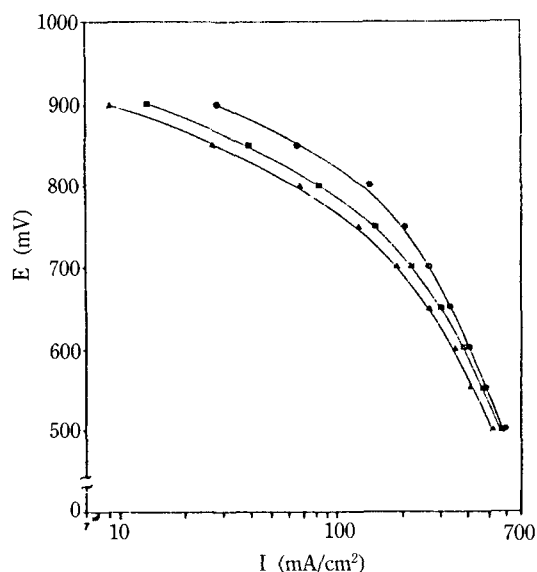


Fig. 6. Polarization curves of the electrode containing 30 wt% PTFE on the pressure of Press at 25°C in $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (■: $5 \text{ kg}/\text{cm}^2$, ●: $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$, ▲: $20 \text{ kg}/\text{cm}^2$).

이 48.6%, rolling 전극이 36.1%이었다. 이는 hot pressing에 의해 평균기공은 작아지고 다공도는 증가됨에 따라 효과적인 삼상영역의 확대로 전극성능이 향상된 것으로 사료된다[13].

2. Hot pressing 조건에 대한 검토

2-1. Hot pressing의 압력변화

촉매층은 카본블랙의 무게비에 대하여 백금촉매의 양은 10 wt, 테프론 양은 30 wt%로 고정하여 제조한 전극의 음극성능과 압력효과를 25°C , $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 을 전해질로 사용하여 Fig. 6에 나타내었다.

Hot pressing 온도는 360°C 로 고정하였다. $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 제조한 전극의 성능이 5, $20 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 의 압력조건으로 제조한 전극의 성능보다 더

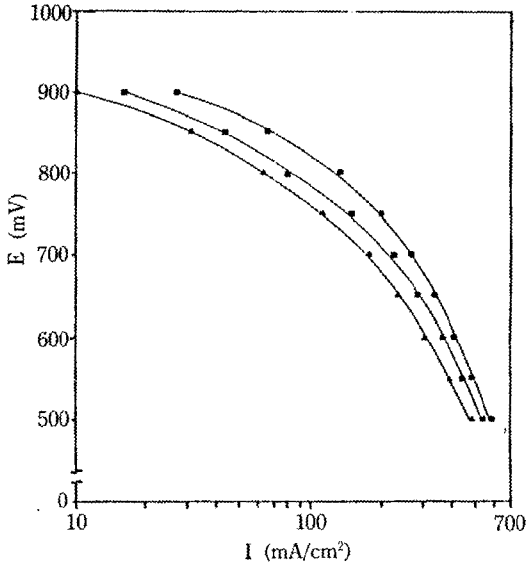


Fig. 7. Polarization curves of the electrode containing 30 wt% PTFE on the temperature of Press at 25°C in 1 M H₂SO₄ (▲: 300°C, ■: 330°C, ●: 360°C).

좋은 성능을 나타내었으며 700 mV(vs. DHE)에서의 전류밀도값은 265 mA/cm²이었다. 이 사실에서 hot pressing 공정의 압력최적점이 존재함을 알 수 있다.

2-2. Hot pressing의 온도변화

전극성능에 미치는 hot pressing의 온도효과를 알아보기 위하여 Hot pressing의 압력은 10 kg/cm²로 고정하고 얻은 음극성능곡선을 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보듯이, 360°C에서 소성한 전극이 가장 높은 성능을 나타냈는데, 이는 전극의 hot pressing 온도가 테프론의 용점보다 높아서 전극의 구조가 개선되어 성능이 우수한 것으로 사료된다[23, 24].

3. 테프론 함량변화

촉매층의 테프론은 전극의 촉매층으로 침투해 들어오는 전해질에 대하여 발수효과를 갖고있어 촉매층의 삼상대 형성에 영향을 미친다. 그래서 촉매층의 테프론 함량이 전극성능에 미치는 영향성을 190°C, 100% H₃PO₄을 전해질로 사용하여 전기화학적으로 고찰해보았다.

Fig. 8은 촉매층의 테프론 함량이 30 wt%인 전극과 70 wt%인 전극에 대한 cyclic voltammogram이

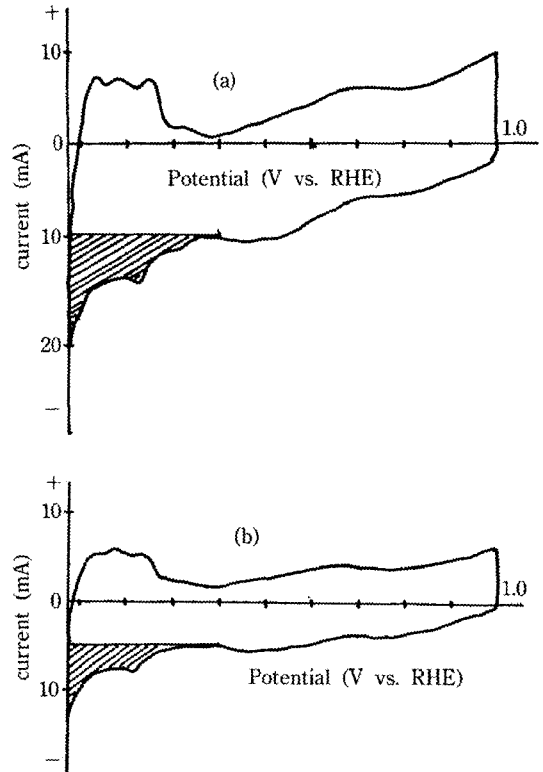


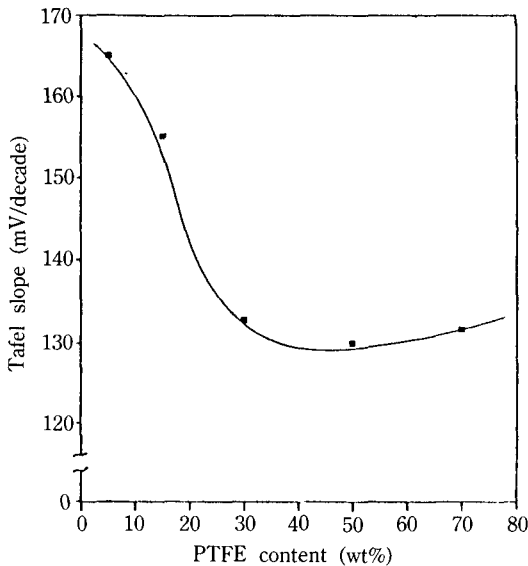
Fig. 8. Cyclic voltammogram of Denka black containing 30 wt% PTFE (a) and 70 wt% PTFE (b) in the catalyst layer at 25°C in 1 M H₂SO₄.

다. 이 cyclic voltammogram은 0.07V-1.0V의 주사 영역에서 50 mV/s의 주사속도로 삼각파를 이용하여 얻은 그림이다. 촉매층의 테프론 함량이 30 wt%인 전극의 이중층영역(0.4V-0.7V vs. RHE)에서 더 높은 전류값과 흡착수소로부터 발생한 산화전류의 peak가 촉매층의 테프론 함량이 70 wt%인 전극보다 크게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 따라서 30 wt%인 전극이 70 wt%인 전극보다 전해질에 대하여 더 잘 젖는다고 평가할 수 있다[23].

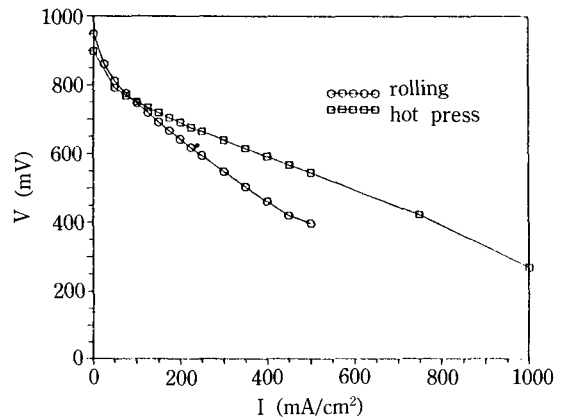
촉매층의 테프론 양은 5 wt%, 15 wt%, 30 wt%, 50 wt%, 70 wt%로 변화시켰다. 촉매층이 테프론 함량이 30 wt%인 전극이 전체적으로 가장 좋은 성능을 나타내었다. 전극의 성능 측정이 끝난 후 cyclic voltammogram를 행하여 얻은 cyclic voltammogram으로부터 계산하여 촉매의 유효표면적을 얻었으며, 산소환원반응에 대한 700 mV(vs. DHE)에서의 전극 성능과 촉매이용율에 대하여 PTFE 함량효과를 고

Table 2. The effects of PTFE content on cathode performance (O₂), the utilization of platinum clusters and Cyclic voltammogram data.

PTFE contents (wt%)	Utilization rate	Effective surface area of Pt (m ² /g)	Current density (mA/cm ²) 700 mV (vs. DHE)
5	46.8	1.0	62
15	44.9	0.95	155
30	37.4	0.79	227
50	31.4	0.67	113
70	19.6	0.42	81

**Fig. 9.** Change of Tafel slope for electrochemical O₂ reduction at 190°C in 100% H₃PO₄ with PTFE content in the electrode.

찰하였다. 이를 Table 2에 나타내었다. 촉매층의 테프론 함량이 30 wt%인 전극이 가장 높은 성능을 나타냈는데 이는 촉매층의 테프론 함량이 30 wt% 보다 낮은 전극에서는 다공구조 표면내의 탄소함량의 증가로 전해질에 의한 전극의 젖음이 증가함으로 촉매층의 전해질의 침투가 과도하게 된 반면 기체의 확산성은 떨어져 촉매층으로의 산소분자의 확산이 방해될 받게되므로 전극성능이 떨어지는 것으로 사료된다. 반대로 촉매층의 테프론 함량이 높아지게 되면 다공구조 표면의 발수성 증가로 기체의 확산성은 증가하지만, 전해질의 전극 젖음이 감소하여 3상계면의 유효표면적과 촉매이용율이 낮아지게 되어 전극의 성능이 떨어지는 것으로 사료된다[11,

**Fig. 10.** Unit-cell performance of the Pt/C electrodes.

25].

Fig. 9는 테프론 함량변화에 따른 Tafel 기울기값의 변화를 나타내고 있는 그림이다. 촉매층의 테프론의 함량이 30 wt%일 때까지는 급격한 감소를 나타내어 Tafel 기울기 값의 변화가 심하지만 이후부터는 Tafel 기울기 값이 125 mV/decade-135 mV/decade의 완만한 변화를 볼 수 있다. 이 값은 Watanabe 등이 이론적으로 제시한 90 mV/decade와 다소 차이가 있는 것으로 최적의 전극구조 제조조건 및 촉매의 활용도를 높이기 위한 연구가 필요하다고 생각된다.

4. 전해질 matrix의 물성

본 실험의 단위전지 성능측정을 위해 SiC matrix를 제조, 전해질층으로 사용하였다. 이때 SiC fiber : SiC particle은 1 : 1이었으며 두께는 0.4 mm, 인산의 포화 산흡수도는 1.46이었다. 또한 기포압력은 6.1 kPa, 전해질이 포화되는데는 약 6시간이 소요되었다[29].

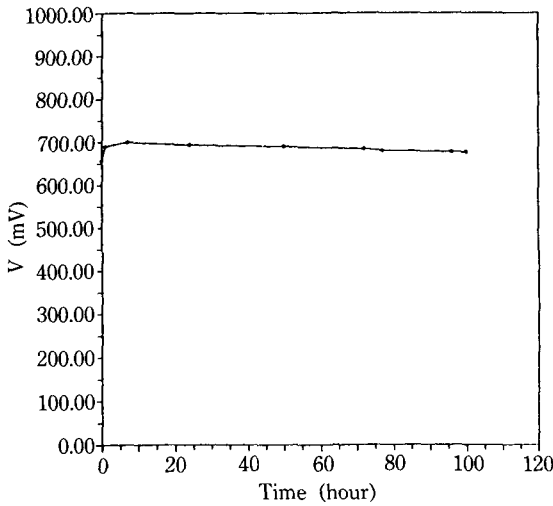


Fig. 11. Long run performance of hot pressing electrode.

5. 단위전지의 성능측정

앞에서 언급된 SiC matrix와 rolling전극, hot pressing에 의해 제조한 전극을 조합하여 단위전지의 성능을 측정, Fig. 10에 나타내었다. Hot pressing한 전극을 이용한 단위전지의 성능은 700 mV에서 200 mA/cm²의 성능을 나타내었고, rolling한 전극의 경우 690 mV에서 150 mA/cm²의 성능을 나타내어 hot pressing한 전극의 성능이 우수하였다. 이는 전극구조 특히 삼상대의 효율적 형성이 hot pressing에 의해 얻어질 수 있음을 시사하는 결과로 해석할 수 있다.

Fig. 11은 hot pressing에 의해 제조한 전극을 이용하여 단위전지를 100시간 동안 운전한 결과이다. 200 mA/cm²의 정전류조건에서 초기에 700 mV를 유지하다가 0.1 mV/hr의 전압강하를 나타내었다.

V. 결 론

Hot pressing 공정을 사용하여 연료전지용 다공성 Pt/C 전극을 제작하여 산소환원특성과 단위전지 성능을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 다공성 Pt/C 전극 제조방법을 비교해본 결과 rolling 공정에 의해 제조된 전극보다 hot pressing하여 제조한 전극의 경우가 좋은 성능을 나타내었다.

2. Hot pressing 조건으로는 10 kg/cm², 360°C, 테프론의 양은 30 wt%일때 가장 좋은 성능을 나타내었으며, 이 때의 촉매이용율은 80%이었다.

3. Hot pressing에 의해 제조한 전극의 단위전지 성능측정은 700 mV에서 200 mA/cm²의 성능을 얻었으며, 200 mA/cm²의 정전류조건에서 100시간 운전동안 0.1 mV/hr의 전압강하를 나타내었다.

참고문헌

1. Bockris, J. OM., Srinivasan, S.: "Full Cell: Their electrochemistry", McGraw-Hill, Inc. N.Y (1969).
2. Berger, C.: "Handbook of Fuel Cell Technology", Prentice-Hall Inc., N.J (1968).
3. Mcdougall, A.: "Fuel Cells", John Wiley & Sons, N.Y (1976).
4. 다카하시 다케이코, 조영일 옮김: "연료전지", 전파과학사 (1986).
5. Summary proceedings of a workshop organized by the UNESCO: "Fuel Cell: Trends in Research and Application", UNESCO, Paris (1985).
6. Grove, W.R.: Phil. Mag., **14**, 127 (1939); **21**, 417 (1932).
7. AFCWG.: "Assessment of research needs for advanced fuel cells", Pergamon Press Ltd. (1986).
8. Reberts, C.A.: "40-KW On Site Fuel Cell Seminar, Power Plant Becomes a Reality": National Fuel Cell Seminar, Nov. 14-18 (1982), Newport Beach, Calif.
9. Kunz, H.R. and Gruver, G.A.: *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1279 (1975).
10. Bregoli, L.G.: *J. Electrochem. Acta.*, **23**, 489 (1978).
11. Watanabe, M., Tomigawa, M., and Motoo, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 81 (1985).
12. Cameron, D.S.: *J. Molecular Catalysis*, **38**, 27 (1986).
13. Motoo, S., Watanabe, M., and Furuya, N.: *J. Electroanal. Chem.*, **160**, 351 (1984).
14. Jalan, V.M. and Bushnel, C.L.: U.S. patent **4**, 316, 059.
15. Bard, A.J.: "Electroanalytical Chemistry" vol. 9 Marcel Dekker, Inc. 1976.
16. Giner, J.: *J. electrochem. Soc.*, **111**, 376 (1964).
17. McBreen, J., Olender, H., Srinivasan, S., and Kordeh, K.V.: *J. Applied. electrochem.*, **11**, 787 (1981).

18. Appleby, A.J.: "Fuel Cells: Trend in Research and Hishinuma, Y.: *J. Electro-chem. Soc.*, **135**, 1104 (1988).
19. Honji, T., Mori, T., tamura, T., and Hishinuma, Y.: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1104 (1988).
20. Kinoshita, K., McLarnon, F.R., and Cairns, E.J.: "Fuel Cells A Handbook", 1988.
21. Bard, A.J., and Faulkner, L.R.: "Electrochemical Methods-Fundamental and Application" John wiley & Sons, Inc. 1980.
22. Maoka, T.: *Electrochimica Acta.* **33**, 379 (1988).
23. Mori, T., Imahashi, J., Kamo, T., Tamura, K., and Hishinuma, Y.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 896 (1986).
24. Burshtein, R. Kh., Dribinskii, A.V., Tarasevich, M. R., Chizmadzhev, Yu. A., and Chirkov, Yu. G.: *Elektrokhimiya*, **8**, 201 (1972).
25. Watanabe, M., Makita, K., Usami, H., and Motoo, S.: *J. Electroanal Chem.*, **195**, 197 (1986).
26. Watanabe, M., Tomikawa, M., and Motoo, S.: *J. Electroanal. Chem.*, **193**, 182 (1985).
27. 度邊政廣: 實驗技術시리즈 vol. 31, No. 5, 308 (1989).
28. 구태욱: 석사학위논문, 연세대학교 화학공학과 (1991).