

# 인산형 연료전지 성능 특성에 미치는 전극 제조 조건의 영향

論 文  
45~2~7

## Effects of Electrode Fabrication Conditions on Performance Characteristics of Phosphoric Acid Fuel Cell

宋 珞 鉉\* · 金 昌 洙\*\* · 申 東 烈\*\*\*  
(Rak-Hyun Song · Chang-Soo Kim · Dong-Ryul Shin)

**Abstract** - Performance characteristics of single cell in phosphoric acid fuel cell were studied for various electrode fabrication parameters such as teflon content, electrode structure, thickness of electrocatalyst layer, platinum content and electrode area. The performance of single cell was decided from the measured voltage-current through a load change. The electrode of 40wt.% teflon exhibited high initial performance of single cell, but in the long term operation, the cell performance of 45 wt.% teflon was better. Also the single cell appeared good performance in case of electrodes with duplicate structure, thin electrocatalyst in thickness, more platinum content, and small area. These results of cell performance were discussed as related to the electrolyte flooding, formation of 3 phase boundary area, internal resistance of electrode, and microstructure of electrode.

**Key Words** : Phosphoric Acid Fuel Cell, Performance Characteristics, Electrode Fabrication Condition

### 1. 서 론

연료전지 발전은 탄화수소계열의 연료가 갖는 수소와 공기중의 산소를 전기화학반응에 의하여 직접 전기에너지로 변환시키는 고효율의 발전기술로서 1970년대 부터 미국에서 우주선 전원공급용으로 개발된 기술을 일반 전원용으로 사용하는 연구개발이 추진되어 왔으며, 현재 미국과 일본등 선진국에서 고효율 청정 발전기술로서 그 실용화개발에 노력하는 기술이다 [1,2]. 국내에서 관련기술연구는 초기단계를 지나 개발단계로 이어지고 있으며, 각 연구소 및 대학에서 핵심기술인 전극개발에 대한 연구 및 수 kW 급 연료전지 본체 제조등의 연구가 수행되고 있다[3].

연료전지는 크게 인산형, 용융탄산염형, 고체전해질형등으로 분류될 수 있으며, 인산형연료전지가 연구개발 및 실용화 기술은 가장 앞서 있는 상황이다. 인산형 연료전지 발전 시스템의 중심이 되는 연료전지 본체는 전극(양,음극), 전해질층, 분리판 및 전류 집전체 등으로 구성되는 단위전지(single cell)가 적층(stacking)되어 이루어지기 때문에 연료전지의 본체개발과 아울러 단위전지의 성능연구가 필요하게 된다.

단위전지의 성능은 각 구성요소의 전기화학적 성질에 좌우되나, 그 가운데 전극을 구성하는 촉매층의 성능에 크게 의존한다고 알려져 있다[4]. 인산형 연료전지의 촉매층은 미세한 백금 입자가 탄소입자위에 분산된 형태로 구성되어 있으며, 테프론

입자가 결합재로써 탄소입자 사이를 묶어주고 있다. 또한 테프론은 인산이 촉매층 내로 침투하는 것을 방지하는 역할도 하며, 이 가운데 촉매층내 테프론 함량의 제어는 전극의 성능과 수명에 직접적인 관계를 갖고 있는 것으로 알려져 있다[5]. 그 이유는 촉매층내 테프론 함량이 많을 경우 그 만큼 방수 효과가 커지게 되고 작을 경우는 방수효과가 감소하게 되기 때문이다.

전극의 성능은 미시적인 관점에서 보면, 전극을 구성하고 있는 많은 요소들의 상호관계에 의해 정해지나 특히 전극의 제조과정 및 제조조건에 의존하는 전극의 기공구조, 표면상태, 전극내 전해질 함유량, 반응물질의 전달현상 및 전극 속도론에 의해 큰 영향을 받게 된다[5,6]. 예를 들어 전극내 전해질량이 적으면 가스 반응물질들이 액체상과 반응계면을 형성하기 어렵고 또 인산에 wetting 되지 않는 백금은 불활성이며 유용하지 못해서 내부저항이 커지게 된다. 이와 반대로 전해질량이 너무 많으면 ohmic loss는 감소하나 백금촉매층의 인산법말에 의해 확산저항이 증가하게 된다. 이와 같이 전극은 고체촉매층, 액체 전해질, 기체반응물의 3상(phase) 계면이 적절하게 분배될 수 있도록 소수성과 친수성 사이의 균형이 맞아야 하며 백금-탄소 전극촉매층에서 전극성능이 최대가 될 수 있는 전해질량을 포함하여야 한다.

더우기 전극은 전극지지체와 전극 촉매층으로 구성되어 있으며, 전극 촉매층은 인산에 의한 3상계면(three phase boundary)의 형성으로 직접 전극반응이 일어나는 장소를 제공하는 반면에, 지지체는 전극 촉매층내로 반응기체의 공급을 원활히 해줌으로써 전극 성능에 기여하게 된다. 인산형 연료전지의 성능은 이러한 전극 촉매층의 구성 요소와 전극지지체 등의 구조와 밀접한 관련이 있기 때문에 전극을 제조할 때 최적의 성능 및 운전특성을 갖는 전극을 제조하는 것이 매우 중요하게 된다.

본 연구에서는 이러한 관점에서 전극을 구성하고 있는 촉매층내 테프론(PTFE) 함량, 촉매층내 백금함량, 전극 촉매층의

\* 正 會 員 : 韓國에너지技術研究所 燃料電池研究팀 先任研究員 · 工博

\*\* 正 會 員 : 韓國에너지技術研究所 燃料電池研究팀 責任研究員 · 工博

\*\*\* 正 會 員 : 韓國에너지技術研究所 燃料電池研究팀 팀長 · 工博

接受日字 : 1995年 9月 20日

1次 修正 : 1995年 12月 13日

2次 修正 : 1996年 1月 4日

두께, 전극 면적의 크기, 전극의 구조 등을 변화시키면서 전지 성능이 전극 제조 조건에 따라 어떻게 영향을 받는가를 조사하고자 하였으며, 나아가 각 구성요소와 전지 성능과의 관계를 토의하여 최적의 전극 제조기술을 얻고자 하였다.

## 2. 단위전지 제조 및 성능 실험

### 2.1 전극제조

전극 제조 공정을 그림 1에 나타내었다. 전극은 전극지지체와 전극촉매층으로 구성되어 있으며, 전극지지체는 탄소종이를 사용하였고, 전극촉매층은 20wt.% Pt/C 분말을 사용하였다. 탄소종이는 전해질 용액이나 물이 흘러들어와 기공이 막히는 것을 방지하기 위해 부피비로 20% 용액의 FEP120에 30초간 담근후 대기중에서 하루동안 건조시키고, 375°C에서 18분간 소성시켜 방수처리(wetproofing) 하였다[3]. 전극 촉매층은 Pt/C 분말(Johnson Matthey Ltd.), 테프론 유상액(Du Pont Co.) 및 용매(Mic sol)을 균일하게 섞어 약 0.2mm 두께의 판상으로 만든후, 대기중에서 건조시키고 100°C 불활성 가스 오븐에서 2차 건조시켰다.

전극은 전극지지체위에 전극촉매층을 가압, 밀착 시킨후 소성하여 제조하였다. 가압할 때의 압력은 전극촉매층이 전극지지체위에 동일한 두께를 가질수 있도록 적당한 압력을 균일하게 가해주었다. 또 소성 과정에서는 전극이 산화되는 것을 방지하기 위해 오븐내에 질소 분위기를 만들어 주었으며, 제조된 전극은 성능 측정장치에 맞도록 자른후 그대로 사용하였다. 촉매층내 테프론은 촉매층의 형상을 유지토록 하는 결합제의 역할뿐 만 아니라 방수효과를 갖게 한다. 달리 말하면 촉매층내 전해질, 반응기체(산소, 수소), 촉매층의 3상으로 구성되는 계면에서 전극반응이 일어나며, 전극 반응의 위치는 촉매층내 테프론 함량에 따라 변화된다. 그래서 촉매층내 테프론 함량에 따른 단위전지의 성능을 조사하기 위해 Pt/C 분말의 무게에 대하여 테프론 함량이 35 - 55 wt.% 인 전극을 제조하였다.

### 2.2 단위전지 구성

단위전지는 전극(음,양극), 전해질층, 분리판(bipolar plate) 및 전류집전체(current collector)로 구성되어 있다. 전극은 앞에서 서술한 제조공정에 따라 제조하였으며, 양극 및 음극 모두 동일한 공정을 거쳐 만들었다. 분리판은 전지작동 온도인 190°C 에서도 안정하고 전극지지 역할을 할 수 있도록 어느 정도의 강도를 갖는 흑연계 탄소재료를 사용하였으며, 반응기체의 공급선(gas manifold) 기능도 갖게 제작하였다. 탄소질 bipolar plate 는 전극에서 발생하는 전류를 뽑아낼 수 있도록 전기적 도체이며 인산에도 안정하다. 반응기체 통로인 채널 설계는 높이 1mm, 폭 1mm, 반응면적 10 cm<sup>2</sup>로 하였으며, 전해질층을 경계로 산소 및 연료 기체가 서로 수직으로 흐르게 배치하였다.

전해질층은 SiC 입자를 결합시켜 만든 기공율 70%, 두께 0.1mm인 판상(Tokai Co.)을 105 wt.% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 용액에 함침시켜 사용하였다. 전극에서 발생하는 전류는 전극과 접촉하고 있는 반응 기체 채널을 통해 bipolar plate 로 나오게 된다. 이를 뽑아내기 위해서 동판으로 제작된 전류 집전체를 bipolar plate 뒷면에 부착시켰다. 전류집전체는 bipolar plate와 동일한 크기인 7x7cm<sup>2</sup>로 하였으며, 외부측정 회로와 연결되게 하였다.

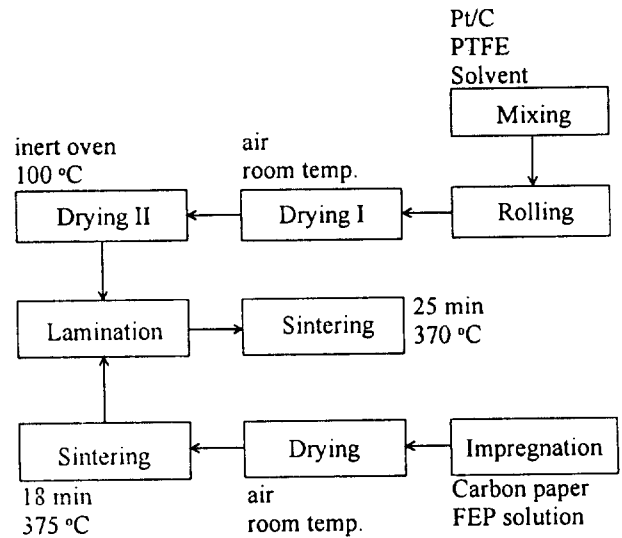


그림 1 단위전지의 전극제조 공정도.  
Fig. 1 Electrode manufacturing process.

단위전지 조립은 인산이 함침된 전해질층 양쪽에 전극을 부착 시키고 그 위에 분리판과 전류 집전체를 순서대로 놓은 후 음극 및 양극간의 전기적 절연을 위해 테프론판으로 절연하였다. 그 다음 강으로된 압축판을 양쪽에 부착하고 적절한 압력으로 가하여 단위전지 시스템을 완성하였다.

### 2.3 단위전지 성능 실험

단위전지 성능 실험을 위해 항온, 수소 및 산소 기체의 유량을 조절할 수 있는 성능측정 설비를 제작하였으며, 이 설비는 발전 특성의 측정을 위해 연료극과 산소극의 두전극 사이에 가변부하를 연결하고 부하의 크기를 변화시키면서 발전 전압과 전류를 측정하도록 설계하였다. 또한 연속운전시 단위전지를 넣어 운전하는 항온로는 균일하게 온도가 유지되도록 기름을 열전달매체로 사용하는 간접가열방식을 선택하였다.

단위전지 성능 실험은 촉매층내 테프론 함량에 따른 초기 성능을 전류-전압 곡선으로부터 조사한 후 120mA/cm<sup>2</sup>의 정전류 조건으로 연속운전하였다. 운전조건은 연료기체로 순수한 수소, 산화제로는 순수한 산소를 사용하였으며, 기체유량 및 압력은 모두 50 cc/min, 대기압이었고 운전온도는 190°C이었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 단위전지의 성능에 미치는 테프론 함량의 영향

전극 촉매층내 테프론 함량에 따른 단위전지의 초기 성능곡선을 그림2에 나타내었다. 55wt.%로 부터 테프론 함량이 감소함에 따라 성능은 증가하다가 40wt.%일때가 최고치를 나타낸 후 35 wt.% 로 테프론 함량이 더욱 감소함에 따라 감소하였다. 전극촉매층의 테프론 함량에 따른 개로전압(open circuit voltage)은 테프론 함량에 관계없이 약 0.85V로 유지되었다. 테프론 함량에 따른 전지성능의 결과는 Watanabe 등[5]의 연구결과와 비교해 보면, 전지성능의 절대값에 있어서는 다르지만 테프론에 따른 전지성능의 거동에 있어서는 동일한 경향을 나타내었다.

전극 촉매층내 첨가된 테프론은 Pt/C 분말입자를 묶어주는

결합재 역할을 할 뿐 만 아니라 전극촉매층 제조공정인 소결과정 동안에 Pt/C입자 표면에 얇은 피막형태로 퍼지게 되어 전극촉매층의 표면에너지를 감소시킨다[1]. 표면에너지의 변화는 소수성(hydrophobicity)과 직접 관계되며, 표면에너지가 적을수록 소수성은 증가한다. 따라서 다량 첨가된 테프론은 소수성을 증가시키므로 인산용액에 의해 형성되는 반응기체, 인산전해질, 전극촉매층의 3상계면(3-phase boundary)면적은 감소할 것으로 기대된다. 반면에 테프론 함량이 적을수록 소수성은 감소하여 3상계면의 면적은 증가하나, 테프론 함량이 너무 적게 되면 인산용액이 전극촉매층내로 범람(flooding)하게 됨으로써 3상계면의 면적은 오히려 감소하게 되고 전해질의 범람으로 반응기체의 확산속도는 감소하게 될 것이다. 그러므로 그림2와 같이 전극촉매층의 테프론 함량의 변화에 따라 40wt.%에서 전극성능이 최고치를 나타낸 것으로 생각된다.

테프론함량이 증가함에 따라 전지성능이 감소한 또 다른 이유는 전지의 내부저항 증가와 전극촉매층내 다량의 균열 생성도 관계가 있을 것으로 판단된다. Bockris와 Shrinivasan[7]에 따르면 연료전지 성능곡선의 낮은 전류밀도영역에서는 교환전류밀도(exchange current density)가, 중간 전류밀도 영역에서는 전지 내부저항이, 매우 높은 전류밀도 영역에서 한계 전류밀도가 연료전지의 성능에 크게 영향을 미친다. 본 연구에서는 한계 전류밀도가 나타날 정도의 높은 전류밀도는 관찰되지 않았으며, 통상적으로 연료전지 운전조건인 전류밀도 100-300 mA/cm<sup>2</sup> 범위에서는 성능곡선이 직선적으로 나타나 전지내부저항이 전지성능을 지배하고 있음을 나타냈다. 전지의 내부저항은 전지성능곡선의 중간전류밀도의 기울기에 의해 특징지어지며, 이 선형부분의 기울기는 테프론 함량이 증가할수록 약간씩 증가하였다. 즉 테프론 함량이 증가함에 따라 전지내부저항은 증가하였다는 것을 의미한다. 본 연구에서는 전해질층, bipolar plate 및 전류집전체등 전지내부저항을 발생시킬 수 있는 다른 실험조건은 동일하게 하였기 때문에 전지내부저항의 변화는 전극촉매층 자체의 내부저항 변화에 의존하게 된다. 전극촉매층은 전도성인 Pt/C 입자와 비전도성인 테프론으로 구성되어 있기 때문에 테프론양의 증가는 전극촉매층의 내부저항의 증가를 의미하게 된다. 그래서 촉매층 자체의 전기적 저항 성분만을 고려할 경우 촉매층내 테프론 함량의 증가는 전지성능을 감소시킬 것이다.

또한 테프론 함량이 증가함에 따라 전극촉매층내 다량의 균열 생성이 광학현미경 관찰로 확인되었으며, 균열 생성정도는 촉매층내 테프론양의 증가와 더불어 더욱 심각하게 나타났다. 촉매층내 균열은 인산 전해질의 범람 장소를 제공하기 때문에 전지성능을 감소시킨다. 그래서 테프론 증가로 인한 촉매층내 균열생성이 전지성능 감소의 첨가적인 요인으로 작용하였을 것으로 판단된다.

그림3은 테프론 함량에 따른 단위전지 연속운전 결과를 나타낸다. 운전 초기에는 테프론 함량 40%일때 성능이 우수하게 나타났으나, 운전시간이 경과함에 따라 전지의 성능은 테프론 함량 45wt%에서 가장 좋게 나타났다. 테프론함량 40wt%의 경우 고체전극, 액체전해질, 기체반응물들 사이에 3상계면 형성이 운전초기에 완성되어 초기성능이 더 좋게 나타나지만 운전시간이 경과하면서 촉매층내로의 인산의 함침이 계속 이루어져서 [8], 전극촉매층의 인산범람에 의한 반응면적 감소로 성능저하가 급속히 일어났다고 판단된다. 반면에 테프론함량 45wt%의

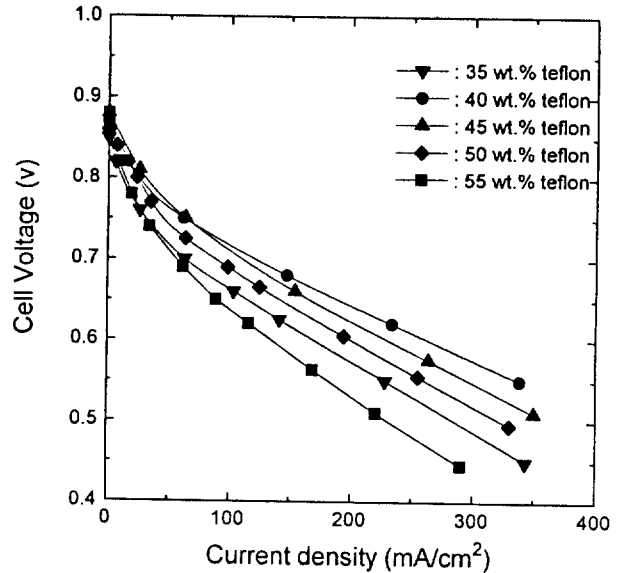


그림 2 전극촉매층내 테프론 함량에 따른 단위전지 초기성능 특성.

Fig. 2 Initial performance of single cell as a function of the teflon content of electrocatalyst.

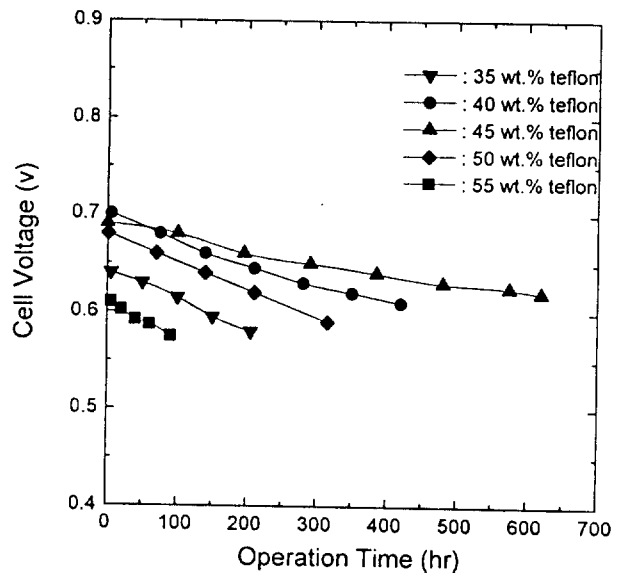


그림 3 전극촉매층내 테프론 함량에 따른 단위전지 운전 성능. Fig. 3 Operation characteristics of single cells fabricated by electrocatalysts with various teflon contents.

경우 운전초기에는 3상계면 형성이 완성되지 않아 전지성능은 좋지 않았으나, 운전시간이 경과함에 따라 인산이 점차 촉매층으로 젖어 들어가 3상계면으로 이루어진 반응면적이 증가되기 때문에 우수한 연속운전 성능을 나타내었다고 생각된다. 그러나 테프론 함량이 너무 많으면 비전도성인 테프론이 촉매층의 전기전도도를 감소시킬 뿐 만 아니라 전극촉매층내 균열생성 부분에서 발생하는 인산전해질에 의한 범람으로 인해 전극의 3상 반응면적이 감소하고 반응기체의 확산거리가 증가하게 되어 연속운전성능이 나쁘게 나타나게 된다.

결과적으로 전지의 성능 및 수명은 전극촉매층의 테프론 함

량에 크게 의존하며, 대개 전지의 초기성능이 우수한 테프론 함량에 비해 조금 많은 양의 테프론을 함유한 경우 전지의 연속운전 특성은 더 우수한 것으로 나타났다.

3.2 전극구조의 영향: 이중구조 및 테프론층의 영향

전지를 오랜시간 운전하게 되면 전해질 용액인 인산이 전극을 함침시켜 결국은 전극 반응면적의 감소를 일으키게 된다. 전극내 전극지지체와 전극촉매층에 발생하는 인산함침을 막기 위해 그림4 과 같이 전극 구조를 달리하여 전지성능을 조사하였다. 그림4 의 (a) 는 기존의 전극구조(conventional type)를 나타낸다. 그림4 의 (b) 는 이중구조전극(duplicate structure)으로써 전극지지체위에 Vulcan XC-72 탄소분말과 테프론으로 기체확산층을 한층 더 갖도록 제작하였으며 이때 테프론의 양은 60wt%로 하여 인산의 함침이 억제되도록 제작하였다. 그림4 의 (c) 는 테프론층 전극구조(structure with teflon layer)로써, 기체확산거리를 고려하여 그림4 의 (b)와 같이 새로운 기체확산층을 추가하지않고 대신에 전극지지체위에 FEP120 용액을 붓으로 발라 얇은 테프론층을 만든 후 전극촉매층을 가압하여 전극을 제조하였다.

그림5 는 기존 전극과 비교한 각 새로운 전극의 성능곡선을 나타내었다. 성능곡선을 보면 기존전극에 비해 0.7V를 기준하여 20-30mA/cm<sup>2</sup>의 성능이 향상되었다. 이것은 기존 제조방법인 그림1의 전극제조공정으로 만들어진 전극은 인산흡수도가 비교적 빠르다는 것을 의미한다. 또한 그림5 을 보면, 전지의 성능은 기존전극, 테프론층 전극구조, 이중전극구조순으로 증가하였다. 기존전극에 비해 테프론층 전극구조 및 이중구조로 이루어진 전지의 성능이 더 우수하게 나타난 것은 두 전극이 모두 인산함침과 범람에 대한 억제력에 있어서 기존의 전극에 비해 우수하게 나타났기 때문으로 생각된다. 또한 테프론층 전극구조에 비해 이중구조전극이 더 우수한 성능을 나타낸 것은 테프론층 전극구조의 경우에 첨가된 테프론 층 자체가 비전도성을 가지기 때문인 것으로 생각된다. 다시 말하면 비록 테프론층의

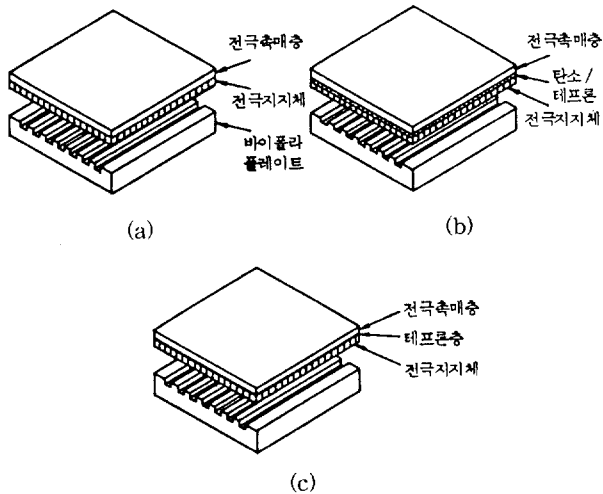


그림 4 여러가지 전극구조의 개략도. (a) 기존전극, (b) 이중전극 구조, (c) 테프론층 전극 구조.

Fig. 4 Schematic diagram of various electrode structures. (a) conventional type, (b) duplicate structure, (c) structure with teflon layer.

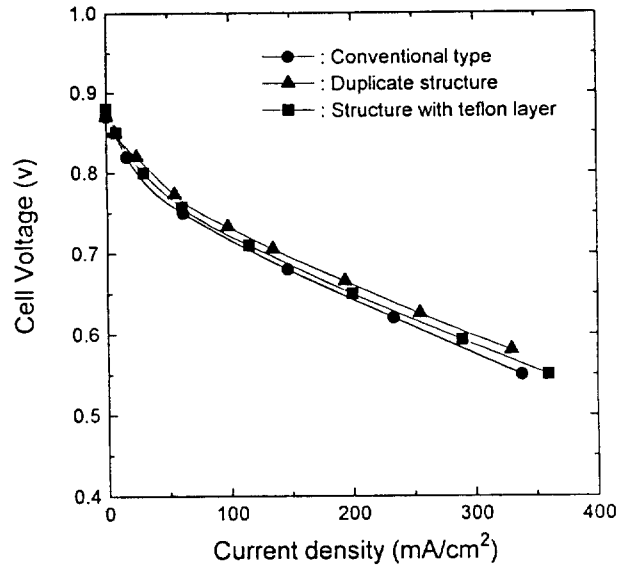


그림 5 단위전지성능에 미치는 전극구조의 영향.

Fig. 5 Effect of electrode structure on the performance of single cell.

두께가 얇더라도 전지내 소량의 추가적인 저항 손실을 낼 수 있기 때문에 전지성능이 이중구조에 비해 작게 나타난 것으로 판단된다.

3.3 촉매층 두께의 영향

전지의 전극반응은 전극촉매층의 3상계면에서 발생하며, 전지를 장시간 운전할 경우 촉매층내로 전해질이 범람하게 되어 전지의 연속운전 성능은 감소하게 된다. 전해질의 범람속도를 저하시키는 한 방법으로 촉매층의 두께를 증가시킴으로써 가능할 수 있다[9]. 그러나 촉매층의 두께 증가는 반응기체의 확산 거리를 증가시켜 전지의 성능을 감소시킬 수 있으며 더우기 촉매층의 두께증가는 단위면적당 백금사용량을 증가시켜 연료전지의 제조비용을 증가시키는 요인으로 작용하게 된다. 이러한 관점에서 전지의 성능에 미치는 촉매층의 두께효과를 조사하기 위해 0.2mm, 0.3mm, 0.4mm로 촉매층두께를 변화시켜 단위전지의 성능실험을 수행하였다. 그림6 에는 전극촉매층 두께에 대한 성능곡선을 나타내었으며, 전지성능은 두께가 증가함에 따라 감소하였다.

촉매층의 두께가 증가함에 따라 전극내 단위면적당 전체 백금함량은 증가되었음에도 불구하고 전지의 성능이 감소한 것은 전극 촉매층내 균열생성과 밀접한 관계가 있을 것으로 판단된다. 실제 전극 촉매층 제조시 촉매층의 두께가 두꺼워짐에 따라 전극제조시 발생하는 촉매층과 전극지지체사이의 잔류응력 차이로 촉매층내 대량의 균열이 관찰되었으며, 이러한 균열생성은 전극 촉매층의 두께가 증가함에 따라 증가하였다. 전극 촉매층내 생성된 균열은 촉매층내 인산의 범람을 초래하기 때문에 촉매층의 두께가 두꺼워짐에 따라 전지성능을 감소시킨 주요한 요인으로 작용하였을 것으로 생각된다. 또한 촉매층의 두께 증가는 전극의 저항을 증가시켜 전지내부저항을 증가시키기 때문에 전지성능을 감소시키는 추가적인 요인으로 작용하였을 것으로 생각된다.

또 다른 가능한 요인은 촉매층의 두께가 두꺼워짐에 따라 받

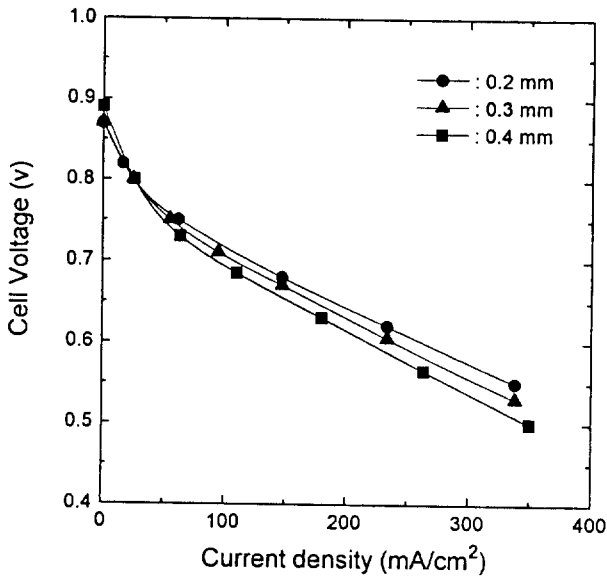


그림 6 단위전지 성능에 미치는 전극 촉매층의 두께의 영향.  
Fig. 6 Effect of thickness of electrocatalyst layer on the performance of single cell.

생하는 반응기체 이동거리의 증가로 인해 반응위치로 공급되는 반응기체 공급속도의 감소이다. 그러나 반응기체의 공급속도는 인산 전해질에 용해된 반응기체의 확산속도에 의해 결정된다고 알려져 있기[8] 때문에 촉매층 두께 증가로 인해 발생하는 기체상태의 이동거리 증가는 반응기체의 공급속도에 크게 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다. 이러한 관점에서 촉매층 두께의 증가로 인한 전지성능 감소는 촉매층내 생성된 균열로 인한 인산 범람과 촉매층 두께 증가로 인한 전지내부저항 증가에 기인한다고 결론지을 수 있다.

### 3.4 백금첨가 효과

일정한 전극촉매층의 두께에서 전극촉매층의 단위면적당 백금 함량 변화에 대한 영향을 알아보기 위하여  $H_2PtCl_6$ 를 탄소분말, 용매, 테프론유상액과 함께 잘 혼합하여 전극촉매층에 백금함량을 증가시켜 성능측정을 수행하였다. 백금첨가량은 탄소분말 2g에 대해 1.1g의  $H_2PtCl_6$ 를 첨가하였으며 나머지 전극제조방법은 앞서 설명한 그림1과 동일하게 하였다. 이러한 제조공정에 따라서 제조된 전극의 경우  $H_2PtCl_6$ 이 모두 환원되어 전극촉매층에 들어간다고 가정할 경우 단위면적당 1.8 mg/cm<sup>2</sup>의 백금함량을 가지며, 기존전극의 경우 0.7 mg/cm<sup>2</sup>의 백금함량을 가진다.

그림7은 20wt.% 백금을 포함하는 탄소분말에  $H_2PtCl_6$ 를 첨가하여 전극을 제조한 전지의 초기성능을 나타내었으며, 기존의 전극에 비해 전지성능이 우수하게 나타났다. 이론적으로 계산된 백금함량의 결과에 비추어 보아 백금첨가 전지의 성능은 기존전지에 비해 2.5 배 이상의 전지성능 증가가 나타나야 하나 전지성능 증가량은 이러한 이론적인 값에 비해 매우 작게 나타났다. 즉 전지성능은 0.7 V에서 약 20% 증가하였다. 전극촉매층내 백금이용율이 기존전극 및 백금첨가 전극에서 동일하다고 가정할 경우, 환원되어 촉매층내로 들어간 백금량은 0.14 mg/cm<sup>2</sup>이다. 따라서 백금량을 증가시키기 사용된  $H_2PtCl_6$ 의 환원 효율은 매우 낮은 것으로 판단된다.

또한 백금의 추가적인 첨가시 주목되는 사항은 백금함량이

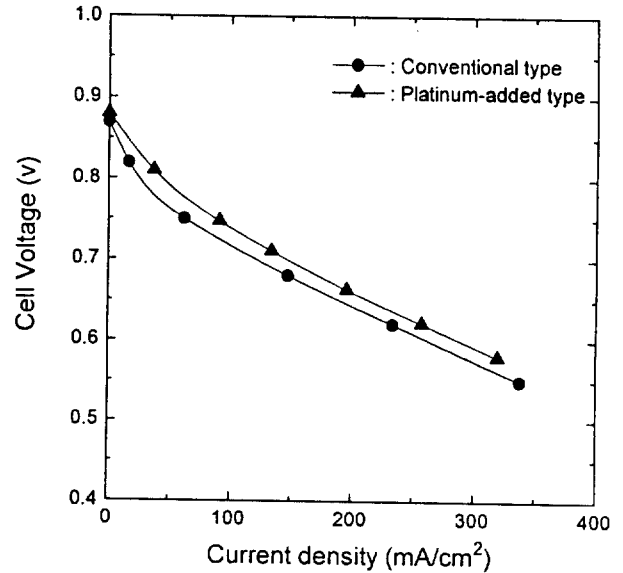


그림 7 단위전지성능에 미치는 전극촉매층내 백금함량의 영향  
Fig. 7 Effect of platinum content in the electrocatalyst on the performance of single cell.

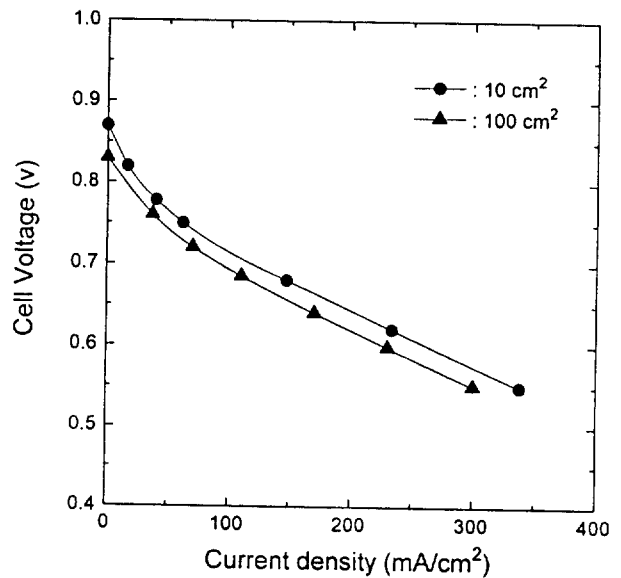


그림 8 단위전지성능에 미치는 전극면적 크기의 영향.  
Fig. 8 Effect of electrode area on the performance of single cell.

많아짐에 따라 전지성능은 증가하였으나, 고가인 백금량의 증가는 연료전지 제조시 소요되는 비용을 증가시키고, 백금함량의 증가에 따라 전지의 성능이 비례관계로 증가하지 않기 때문에 경제적인 측면과 전지성능적인 측면을 고려해 최적의 백금량을 발견하는 것이 중요하다. 더우기 본 연구에서와 같이 전극 촉매층내백금함량을 증가시키기 위해 통상적으로 사용하고 있는  $H_2PtCl_6$ 의 경우 완전히 환원되지 않기 때문에 효과적으로 완전한 환원반응을 일으킬 수 있는 방법에 대한 연구가 요구된다.

### 3.5 전극면적 크기효과

전극면적의 증가에 따른 전지성능 특성을 살펴보기 위해 전극면적 10cm<sup>2</sup>와 100cm<sup>2</sup>의 두가지 전지를 제조하여 성능을 실험하

였으며, 그 출력 특성을 그림8에 나타내었다. 출력특성을 보면 전극면적 100cm<sup>2</sup>의 경우 발전전압 0.7V에서 전류밀도는 90mA/cm<sup>2</sup>로 전극면적 10cm<sup>2</sup>의 0.7V, 120mA/cm<sup>2</sup>에 비해 다소 저조한 성능을 나타내었다. 전극면적 확대에 따른 전지성능의 저하는 전극촉매층의 테프론 혼합의 불균일성, 촉매층내에 존재하는 미세균열의 증대, 및 전극크기의 확대에 의한 기체흐름의 차이, 기체 혼합(cross-over) 가능성 증가 등에 기인한다고 고려된다. 촉매층내 테프론 혼합이 불균일할 경우 또는 촉매층내 미세균열이 존재할 경우 이러한 테프론 불균일 혼합층과 미세균열 부위는 인산전해질의 범람을 일으키는 장소가 되기 때문에 전지성능은 감소하게 된다[9,10]. 일단 미세한 부분에서 전해질 범람이 일어나면 빠른 속도로 전체 촉매층으로 범람이 전파되기 때문에 전극 면적의 증가에 따른 이러한 요인들은 전지성능을 저하시키는 주요한 요인으로 작용하게 된다. 또한 전극 면적의 증가는 반응기체 흐름을 불균일하게 만들 가능성이 있다. 작은 면적에서는 기체흐름이 크게 중요하지 않으나 면적이 증가함에 따라 반응기체가 전체 전극촉매층에 불균일하게 흐를 가능성이 증가하기 때문에 이러한 반응기체의 불균일 분포가 전지성능을 감소시키는 요인으로 작용했을 것으로 판단된다. 추가적으로 그림8의 전지성능을 보면 큰 면적을 가진 전극의 개회로 전압이 작게 나타났음을 알 수 있다. 이러한 개회로 전압의 감소는 반응기체의 혼합에 기인하며, 이것은 전극 면적의 증가에 의한 전극의 미세 균열 증가 및 촉매층내 테프론 불균일 분포 등이 인산 범람 뿐만 아니라 기체 혼합을 일으킬 가능성이 증가하기 때문이다[9].

#### 4. 결 론

(1) 전극 촉매층내 테프론 함량에 따른 단위전지의 성능은 운전초기에는 40 wt.%에서 최고를 나타내었으나, 운전시간이 경과함에 따라 테프론 함량 45 wt.%에서 더 좋게 나타났다. 이것은 운전시간에 따른 촉매층내로 인산의 젖음(wetting) 속도의 차이에 기인하는 것으로 생각된다.

(2) 여러가지 전극구조를 달리하여 전지성능을 조사한 결과, 전극구조가 이중전극일 때가 기존전극의 성능보다 우수하게 나타났다.

(3) 전극 촉매층의 두께가 증가함에 따라 전극의 단위면적당 백금함량이 증가함에도 불구하고 전지성능은 감소하였다. 이것은 전극제조시 전극촉매층의 두께가 증가함에 따라 촉매층내 생성된 다량의 균열로 인해 인산의 범람이 발생할 뿐만 아니라 촉매층의 두께 증가로 인한 전지내부저항이 증가되기 때문인 것으로 판단된다.

(4) 촉매층내 백금함량이 많을 경우, 전극 면적이 작을 경우에 비해 전지의 성능은 더 높게 나타났다. 전극 면적이 커지면 반응기체 흐름 및 촉매층내 테프론 혼합의 불균일성, 기체 혼합 가능성이 증가하기 때문인 것으로 사려된다.

본 논문은 1995년도 선도기술개발사업(G7 과제)인 인산형 연료전지용 단위전지 요소기술 개발 과제의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

[1] J. Appleby, "Assessment of research needs for advanced

fuel cells," *Energy Inter. J.*, vol. 11, no. 1/2, pp. 13-94, 1986.  
 [2] Leo J. M. J. Blomen and Michael N. Muger wa, "Fuel cell systems," Plenum Press, 1993, pp. 19-72.  
 [3] 신동렬외, "인산형 연료전지용 단위전지 요소기술 개발," 통산산업부, 9411101-112AG1, 1995, pp.13-473.  
 [4] A. J. Appleby and F. R. Foulker, "Fuel cell handbook," Van Nostrand Reinhold, 1989, pp.313-410.  
 [5] M. Watanabe, M. Tomikaw and S. Motoo, "Preparation of a high performance gas diffusion electrode," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 182, pp. 193-196, 1986.  
 [6] S. Motoo, M. Watanabe and N. Furuya, "Gas diffusion electrode of high performance," *ibid*, Vol. 160, pp. 351-357, 1984.  
 [7] J. O' M. Bockris and S. Srinivasan, "Fuel cells: Their electrochemistry," McGraw-Hill Book Co., 1969, pp.176-229.  
 [8] 김창수, 송락현, 신동렬, "가속시험을 이용한 인산형 연료전지 전극의 성능 특성," *화학공학회 논문지*, 제33권 2호, pp. 225-234, 1995.  
 [9] A. J. Coleman, A. A. Adams, J. A. Joebstl, and G. W. Walker, "Accelerated testing of fuel cells: Components in 2x2 inch fuel cells," *Proc. 29th Power Sources Symposium*, pp. 9-13, 1980.  
 [10] T. Mori, J. Imahashi, T. Kamo, K. Tamura, and Y. Hishinuma, "Phosphoric acid absorption and performance of gas diffusion electrode," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 133, no. 5, pp. 896-900, 1986.

### 저 자 소 개



#### 송락현 (宋 珞 鉉)

1962년 1월 5일생. 1984년 부산대 금속재료공학과 졸업. 1986년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(석사). 1989년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학박). 1990년~현재 한국에너지기술연구소 연료전지연구팀 선임연구원. 1994년 일본 공업기술원 물질공학공업기술연구소 객원 연구원



#### 김창수 (金 昌 洙)

1954년 11월 28일생. 1977년 연세대 요업공학과 졸업. 1980년 연세대 대학원 요업공학과 졸업(석사). 1990년 산업융용기술사. 1994년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학박). 1980년~현재 한국에너지기술원 연료전지연구팀 책임연구원



#### 신동렬 (申 東 烈)

1949년 4월생. 1972년 고려대 전기공학과 졸업. 1976년 고려대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1985년 고려대 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1976년~1977년 한국과학기술정보센터. 1977년~현재 한국에너지기술연구소 연료전지연구팀 팀장. 1980년 12월~1981년 12월 미국 Argonne National Laboratory 방문연구원. 1988년 5월~1989년 5월 미국 Microelectronics Center of North Caroline, MTS