

알칼리 연료전지용 라니니켈 수소극에서 카본블랙의 첨가

조 장 호 · 이 상 곤 · 조 원 일* · 김 영 채 · 이 성 철** · 이 주 성*** · 문 세 기

한양대학교 화학공학과, *한국가스공사 연구개발원, **CPRC, 한양대학교 화학공학과, ***한양대학교 공업화학과
(1997년 7월 7일 접수, 1997년 10월 10일 채택)

The Addition of Carbon Black to Raney Nickel Hydrogen Electrodes for Alkaline Fuel Cells

Jang-Ho Jo, Sang-Gon Lee, Won-Il Cho*, Young Chai Kim, Sung-Chul Yi**, Ju-Seong Lee***, and Sei-Ki Moon

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

*R & D Center, Korea Gas Corporation, Ansan 425-150, Korea

**CPRC, Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

***Dept. of Ind. Chem., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

(Received July 7, 1997, Accepted October 10, 1997)

요 약 : 알칼리형 연료전지용 라니니켈 수소극에서 카본블랙이 전극 성능 및 촉매층 구조에 미치는 영향을 전기화학적 방법과 질소 흡착법 등을 이용하여 조사되었다. 본 연구에서 라니니켈 수소극 촉매층의 최적 카본블랙 함량은 2wt% 였다. 카본블랙의 첨가는 한계전류밀도를 증가시켰으며, 이는 기액접촉면적의 증가에 기인한 것으로 사료된다. 또한 한계전류밀도에서의 속도결정단계는 수소가 기액접촉면에서 녹는 단계일 가능성이 높은 것으로 조사되었다.

Abstract : The effects of carbon black on the electrodes performance and on the structure of the catalyst layer in Raney nickel hydrogen electrodes for alkaline fuel cells were investigated by using electrochemical and nitrogen adsorption methods. The optimum content of carbon black in the catalyst layer of Raney nickel hydrogen electrode was 2wt%. The limiting current density was increased by the addition of carbon black due to the enlargement of gas-liquid interface area. The rate determining step at the limiting current density was supposed to be a step where hydrogen dissolves at gas-liquid interfaces.

1. 서 론

저온형 연료전지는 작동 온도가 그다지 높지 않기 때문에 전극이 전지 전체의 성능에 있어 상당히 중요한 역할을 한다. 따라서 저온형 연료전지에서 전극의 성능은 매우 중요하며 이는 알칼리형 연료전지(alkaline fuel cell)에서도 마찬가지이다. 이러한 이유로 인해 대부분의 저온형 연료전지에서 전극으로 내부 반응 면적이 넓어 성능이 우수한 다공성 기체 확산 전극(porous gas diffusion electrode)을 사용하고 있다. 그러나 이 전극은 복잡한 전극 구조로 인해 심한 물질전달 저항을 받는다. 따라서 오래 전부터 전극 구조를 향상시키기 위한 연구가 여러 연구자들에 의해 진행되었으며, 여러 종류의 물질전달 저항이 단계적으로 극복되어 왔다. 그러나 대부분의 경우 다공성 기체 확산 전극에서의 물질전달 저항은 아직까지도 개선의 여

지가 많이 남아 있으며, 전극 내에서 일어나는 여러 물리적, 화학적 현상에 대한 이해도 아직 부족한 상태이다. Fig. 1은 알칼리형 연료전지에서 쓰이는 대표적인 다공성 기체 확산 전극인 라니니켈(Raney nickel) 수소극의 촉매층을 묘사한 것이다.

라니니켈 촉매는 우수한 수소 흡착 능력과 비교적 넓은 표면적을 가지고 있음에도 불구하고 적은 기공 부피와 작은 기공 크기로 인하여 전해질의 물질전달 저항이 큰 단점을 가지고 있다[1]. 이로 인하여 Pt/C 전극에 비해 분극 저항(polarization resistance)이 비교적 크다. Pt/C 전극이 전극 구조면에서 우수한 이유는 바로 전극의 대부분을 차지하는 카본블랙의 구조 때문이다. 라니니켈 촉매와 대표적인 전극용 카본블랙인 Vulcan XC-72의 기공 부피를 비교해 보면 Vulcan XC-72의 기공 부피가 라니니켈에 비해 매우 큰 것을 알 수 있다[1]. 따라서 라니니켈 촉매에 카본블랙을 물리적으로 섞어서 촉매층을 만들

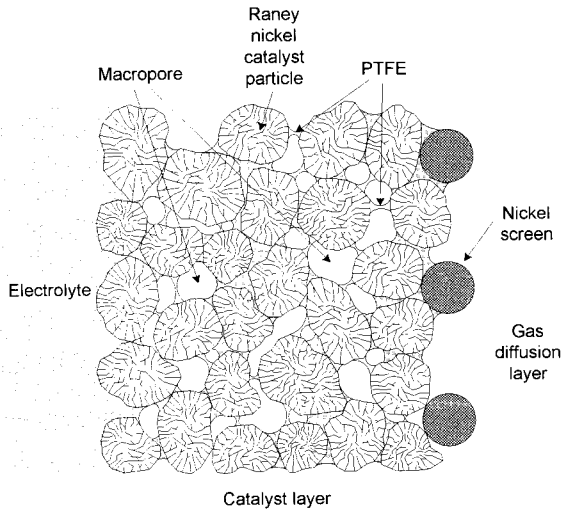


Fig. 1. Schematic representation of Raney nickel catalyst layer.

면 카본블랙이 가지고 있는 큰 기공들로 인하여 촉매층 내의 전해질 함량을 증가시킬 수 있을 것이다. 즉, 카본블랙의 첨가로 인해 전해질의 물질전달 저항이 줄어 순수하게 라니켈 촉매로만 제작된 전극보다 낮은 분극 저항을 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

본 연구는 전극의 구조 개선을 목적으로 카본블랙을 물리적으로 첨가하여 카본블랙의 첨가가 전극 구조에 미치는 영향들을 전기화학적 방법 및 질소흡착법을 이용한 구조분석 방법 등을 통하여 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시 약

본 실험에서 촉매로는 라니켈(Aldrich Chemical Co., Inc.)을, 기체 확산층(gas diffusion layer)의 재료로는 니켈 분말(INCO Co., USA)을 사용하였다. 결합제로서 60%의 PTFE 분산액(Dupont Co., USA)을 사용하였고, 전해질로는 KOH(Junsei Chemical Co., Ltd.)를 사용하였다. 또한 촉매층의 첨가물인 카본블랙으로는 Vulcan XC-72(Cabot Co., USA)를 공기 중에서 열처리하여 사용하였다.

2.2. 라니켈 수소극의 제작

2.2.1. 촉매층의 제조

라니켈 수소극의 성능은 전극 반응 면적에 영향을 미치는 촉매의 loading량에 영향을 받는다. 일반적으로 촉매 loading량에 대한 전극의 반응 면적은 선형적으로 비례하므로 전극 성능도 선형적으로 비례하여야 하나, 촉매 loading량이 일정 값 이상일 때에는 성능이 더 이상 증가하지 않는다. 이러한 현상은 촉매 loading량이 증가함에 따라 증가된 촉매층 두께로 인하여 전해질의 물질전달 저항이 증가하기 때문이다[2]. 따라서 촉매층이 전해질 확산 저항을 받지 않도록 하기 위해서는 촉매층을 될 수 있는 한 얇게 제조하여야 하며, 이러한 조건에서는 촉매 loading량이 조금 다르더라도 촉매 loading량에 대해

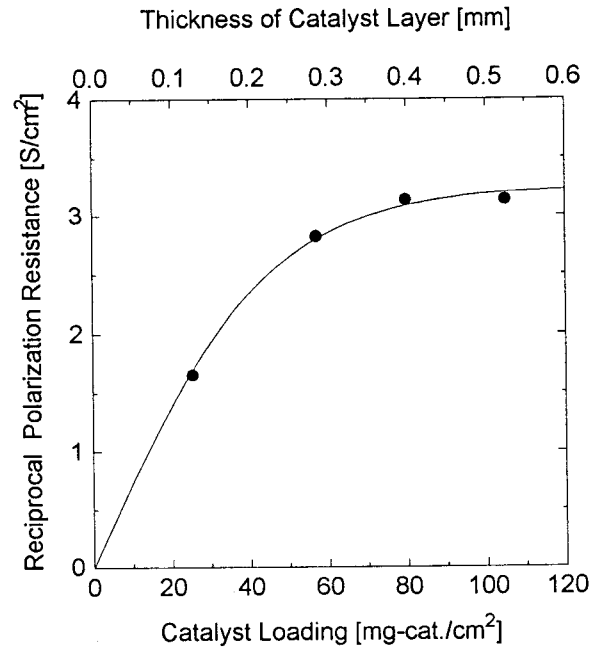


Fig. 2. Reciprocal polarization resistances of Raney nickel hydrogen electrodes as a function of catalyst loading. Electrolyte : 80°C, 6M KOH. PTFE content of the catalyst layers : 10 wt%

표준화함으로써 정확한 비교가 가능해진다. Fig. 2는 전극 성능을 나타내는 지수인 역분극저항(reciprocal polarization resistance) 값을 라니켈 촉매층 두께에 대해 도시한 것이다[1]. Fig. 2에서 보면 촉매층의 두께 약 0.1 mm 이하에서 역분극저항 값이 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 촉매층 두께가 0.1 mm(촉매 loading량으로 약 20 mg-cat./cm²) 정도 이하에서는 전해질의 물질전달에 의한 저항이 거의 없다고 볼 수 있으므로 본 실험에서는 촉매층의 두께를 약 0.1 mm로 제작하여 실험하였다.

라니켈 촉매는 공기 중에서 자연발화(pyrophorization)하는 특성이 있기 때문에 촉매를 공기 중에서 안전하게 다루기 위해선 이를 passivation(또는 depyrophorization) 시켜야 한다[3, 4]. 따라서 공기 중에서 촉매가 심한 산화가 일어나지 않도록 적당한 수분을 유지시키고, 온도를 100°C 이하로 유지시키면서 passivation시킨다. Passivation이 끝난 라니켈 촉매는 mill(Perten Instruments, hammer type)을 이용하여 분쇄한 후 이것을 PTFE 분산액, 카본블랙, 이소프로판올(iso-propanol)과 함께 섞어 반죽한 뒤 hand-rolling하여 얇은 sheet 상태로 만든다. 이때 라니켈에 대한 PTFE의 함량은 최적으로 알려진 8 wt%로 고정하였으며[5], 촉매층의 두께는 앞서 언급한 바와 같이 약 0.1 mm로 제작하였다.

카본블랙의 첨가에 상관없이 촉매층의 구조가 최적상태를 유지하기 위해서는 카본블랙의 첨가에 따라 촉매층 전체의 PTFE의 함량도 변해야 하므로, 카본블랙의 함량에 따른 최적 PTFE 함량을 계산하여야 한다. 카본블랙의 첨가에 따른 최적 PTFE 함량 결정을 위한 식을 Appendix에서 유도하였고, 이 식에 따라 PTFE 함량을 조절하였다.

2.2.2. 기체 확산층의 제조

니켈 분말(INCO 255)과 PTFE 분산액을 PTFE 함량이 20 wt%가 되도록 혼합하여 촉매층을 만드는 방법과 유사한 방법으로 기체 확산층을 만든다. 기체 확산층의 두께는 약 0.1 mm로 일정하게 유지하였다.

2.2.3. 전극의 제조

준비된 기체 확산층을 니켈 망에 rolling한 후 이것을 350°C에서 20분간 열처리를 한다. 열처리가 끝난 기체 확산층의 반대편에 촉매층을 rolling하고 이것을 아세톤에 1시간 가량 끓여 원래 PTFE 분산액에 들어 있는 계면활성제를 녹여 내면 라니니켈 수소극이 완성된다.

2.3. 전극의 분극 특성 실험

실험에 사용된 반전지(half cell)의 구조는 Fig. 3에 나타난 바와 같다. 중심 몸체의 재료로 알칼리 용액에 화학적으로 안정한 테플론(Teflon)을 사용하였으며, 원통형의 스테인레스 스틸 몸체가 전극을 지지하고 반응 기체가 전극까지 도달할 수 있도록 통로를 제공한다. 실험에 사용된 전극의 겉보기 면적(apparent area)은 1.0 cm²이었다. 기준 전극(reference electrode)으로는 가역 수소 전극(Reversible Hydrogen Electrode 또는 RHE)을, 상대 전극(counter electrode)으로는 백금 망(platinum mesh)을 사용하였다. 전해질로는 6M의 KOH 수용액을 사용하였다. 실험 온도는 80°C였고, 반응기체인 수소의 압력은 상압, 유속은 50 cc/min으로 일정하게 유지시켰다.

라니니켈 수소극의 분극 특성 실험을 위해 반전지를 EG & G PARC의 Model 273에 연결한 후, 전극을 활성화시키고 평형 전위에 빨리 도달시키기 위해 3.0 mA/cm²의 환원 전류를 3시간 동안 흘려주었다. 전극이 평형전위에 도달하면 100 mV과 전압을 걸어 일정시간 간격으로 전류밀도의 변화를 관찰하였다. 시간에 따라 더 이상 전류밀도의 변화가 없으면 전극이 완전히 전해질로 젖은 것으로 간주하고 정전위(potentionstat) 방법으로 전극을 일정 분극 시켰을 때의 전류밀도를 측정하였다. 모든 분극 데이터에서 ohmic drop은 current interruption method를 이용해 제거하였다.

2.4. 촉매 및 촉매층의 구조 분석 실험

전극의 구조분석을 위하여 micromeritics 사의 physical adsorption analyzer(model ASAP 2000)를 사용한 질소 흡착법으로 라니니켈과 Vulcan XC-72 입자 및 촉매층의 비표면적과 기공 분포를 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 라니니켈 수소극에 대한 카본블랙 첨가의 영향

3.1.1. 카본블랙 첨가에 따른 분극곡선

Fig. 4와 5는 각각 카본블랙인 Vulcan XC-72의 첨가량에 따른 라니니켈 수소극의 분극곡선과 Tafel plot이다. 카본블랙의 함량은 0~3 wt%로 변화시켜 실험을 하였다. Fig. 4에서 카본블랙이 첨가되지 않았을 때는 한계전류밀도가 약 90 mA/cm² 정도의 과전압에서 나타나기 시작하는데 비해 카본블랙을 첨가하

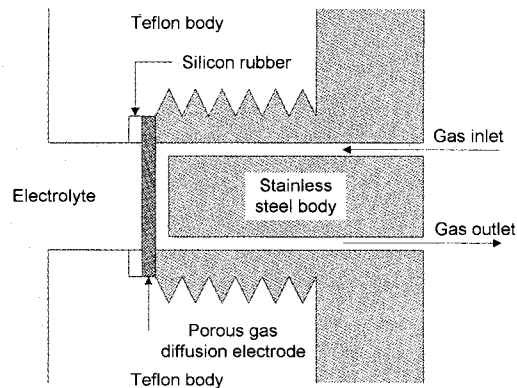


Fig. 3. Cross sectional diagram of half cell.

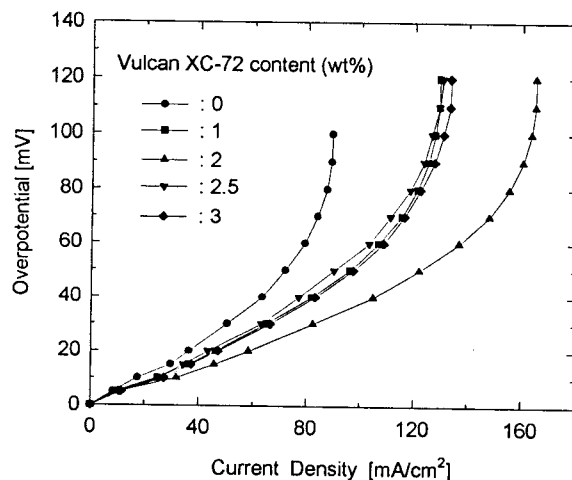


Fig. 4. Polarization curves of Raney nickel hydrogen electrodes as a function of Vulcan XC-72 content. Electrolyte: 80°C, 6M KOH. Ohmic drop was eliminated by current interruption method.

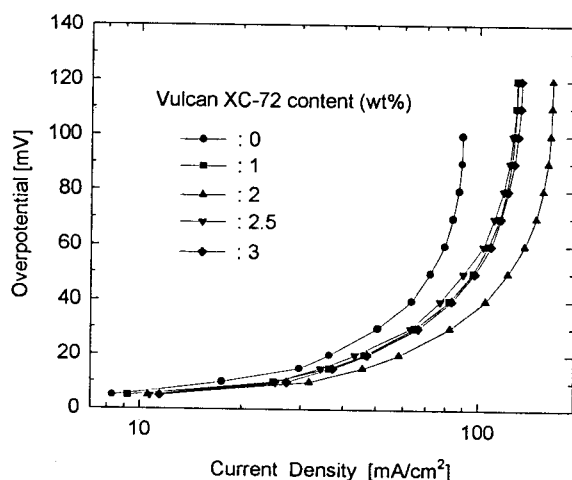


Fig. 5. Tafel plots of Raney nickel hydrogen electrodes as a function of Vulcan XC-72 content. Electrolyte : 80°C, 6M KOH. Ohmic drop was eliminated by current interruption method.

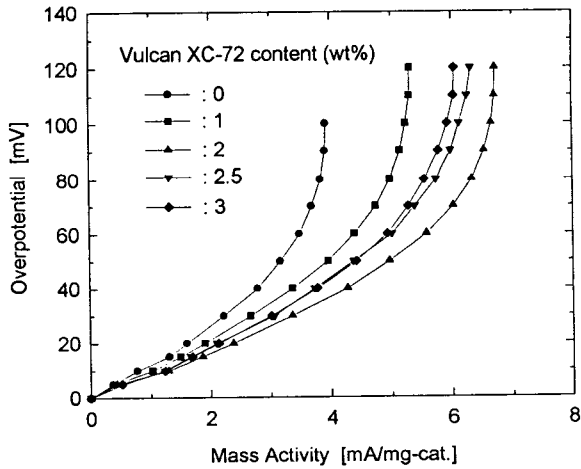


Fig. 6. Normalized polarization curves of Raney nickel hydrogen electrodes as a function of Vulcan XC-72 content. Electrolyte : 80°C, 6 M KOH.

계 되면 카본블랙 함량에 상관없이 약 110 mV 정도의 과전압에서 나타나기 시작함을 관찰할 수 있다.

카본블랙 첨가 실험시 촉매의 loading량은 20~25 mg-cat./cm²로 전극간에 약간의 차이가 있어 Fig. 4의 분극곡선으로는 분명한 경향을 알기 어려우므로 정확한 비교를 위해서 표준화하여 mass activity값으로 비교하였다. Fig. 6은 Fig. 4의 분극곡선들을 촉매 loading량에 대해 표준화 한 것으로 전극간의 분명한 경향을 보여주고 있다. 카본블랙의 함량이 0, 1, 2 wt%로 증가함에 따라 비슷한 폭으로 성능이 향상되었다가 3 wt%에서는 오히려 성능이 감소됨을 볼 수 있다. 따라서 경향을 확인하기 위해 카본블랙이 2.5 wt% 첨가된 전극으로 보충 실험을 하였으며 실험 결과 분극곡선이 2와 3 wt% 사이에 존재하는 것으로 보아 2 wt% 이후로는 성능이 감소됨을 알 수 있었다.

3.1.2. 카본블랙 첨가에 따른 교환전류밀도 및 한계전류밀도

Fig. 7은 카본블랙의 첨가량에 대한 표준화된 분극저항 (polarization resistance) $R_{p,N}$ (Ω /mg-cat.)과 표준화된 교환전류밀도(exchange current density) $i_{0,N}$ (mA/mg-cat.)를 나타낸 그림이다. 표준화된 교환전류밀도는 표준화된 분극저항 값을 알면 아래의 식[6]으로부터 구할 수 있다.

$$i_{0,N} = \frac{RT}{\left(\frac{n}{\nu}\right) R_{p,N} F}$$

여기서 R 은 기체상수(8.314 J/mol·K), T 는 온도(K), F 는 페러데이 상수(96500 C/eq.), n 은 전자전달계수, ν 은 overall reaction이 한번 일어날 동안 속도결정단계가 반복되는 횟수이다. 수소산화반응에서 수소 1 mole이 반응할 때 전달되는 전자의 개수는 2개이므로, n 은 2이고, Volmer-Tafel 메커니즘을 가정하면 ν 은 2이다.

카본블랙이 첨가되지 않은 라니니켈 전극의 $R_{p,N}$ 와 $i_{0,N}$ 값이 각각 12.0 Ω /mg-cat.와 2.53 mA/mg-cat.인데 비해 카본블랙 첨가량의 최적 값인 2 wt%에서의 $R_{p,N}$ 와 $i_{0,N}$ 값이 각각 7.99 Ω /

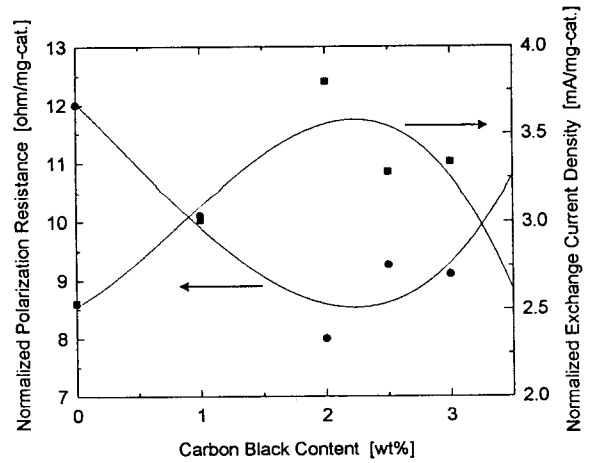


Fig. 7. Normalized polarization resistance and normalized exchange current density as a function of Vulcan XC-72 content. Electrolyte : 80°C, 6 M KOH.

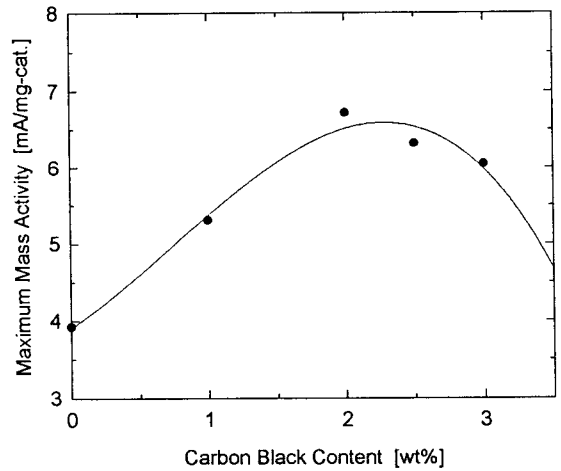


Fig. 8. Maximum mass activity as a function of Vulcan XC-72 content. Electrolyte : 80°C, 6 M KOH.

mg-cat.와 3.8 mA/mg-cat.으로 $R_{p,N}$ 은 33.3% 감소하였고 $i_{0,N}$ 값은 50.2%가 증가하였다. 카본블랙 자체는 전기화학적 수소산화 능력이 거의 없으므로 반응에 참여하지 못한다. 따라서 카본블랙의 첨가로 인해 $i_{0,N}$ 값이 향상된 것은 순전히 촉매층 구조변화에 의한 결과이다. 2 wt%의 카본블랙 첨가 이후 전극 성능이 감소하는 것은 라니니켈 표면 주위에 전해질을 다량 함유할 수 있는 카본블랙의 양이 많아지면서 전반적으로 전해질의 양이 많아져 젖음 현상(flooding)이 일어나 수소의 물질전달 저항이 증가했기 때문인 것으로 추측된다.

Fig. 6에서 가장 눈에 띄는 것은 카본블랙을 첨가함에 따라 표준화된 한계전류밀도(또는 maximum mass activity)인 $i_{L,N}$ (mA/mg-cat.)이 크게 증가하는 것인데, Fig. 8을 통해 이 경향을 좀 더 분명하게 확인할 수 있다. Fig. 8을 보면 $i_{L,N}$ 값이 2 wt%까지 선형적으로 증가하다가 다시 감소함을 볼 수 있다. 또한 카본블랙이 첨가되지 않은 전극과 2 wt%가 첨가된 전극의 $i_{L,N}$ 값은 각각 3.92와 6.72 mA/mg-cat.로서 71.4%나 증가됨

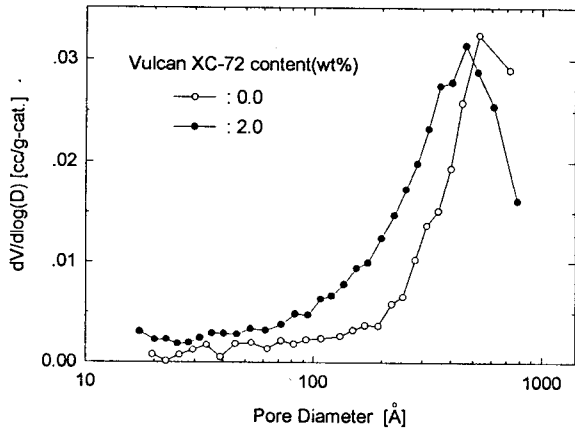


Fig. 9. Pore size distribution of Raney Ni catalyst layer and carbon black added catalyst layer.

을 알 수 있다. 전반적으로 카본블랙이 첨가된 전극들은 그렇지 않은 전극들보다 확실히 $i_{L,N}$ 이 컸다.

3.2. 카본블랙 첨가 효과의 원인분석

카본블랙의 첨가로 인해 $i_{L,N}$ 값이 증가하는 현상의 원인으로 세 가지를 생각해 볼 수 있다. 첫째, 카본블랙이 PTFE가 라니니켈 촉매 입자 표면 위에 달라붙는 것을 막아 반응면적이 늘어났을 가능성이 있다. 촉매층 제조시 라니니켈 입자의 기공은 대부분 PTFE로 막혀 반응면적의 대부분을 잃게 된다[7]. 라니니켈의 표면적은 거의 대부분 라니니켈이 가진 고유기공(지름 약 30Å)의 내벽에 의한 것이기 때문에 카본블랙이 PTFE가 촉매 입자를 덮는 것을 막았다면 촉매층의 비표면적과 고유기공이 증가할 것으로 기대된다. 이것을 확인하기 위하여 질소흡착법으로 카본블랙이 2 wt% 첨가된 촉매층의 비표면적 및 기공 분포를 카본블랙이 전혀 첨가되지 않은 촉매층과 비교하여 Table 1과 Fig. 9에 나타내었다. Table 1 두 번째 줄의 데이터는 Vulcan XC-72와 PTFE(30 wt%) 만으로 구성된 전극의 데이터이다.

만약 카본블랙의 첨가가 라니니켈 입자가 PTFE에 의해 기공입구가 막히는 것을 막아 반응표면적을 넓혔다면, 카본블랙을 첨가한 것의 면적은 라니니켈과 카본블랙 각각의 것으로부터 혼합비율을 고려하여 계산한 면적보다 더 클 것이다. 그러나, Table 1에서 보면 알 수 있듯이 각각의 촉매층의 데이터로부터 계산하여 예측된 비표면적보다 측정된 비표면적이 오히려 더 작음을 알 수 있다. 따라서 카본블랙이 첨가되어 늘어난 라니니켈의 표면적은 거의 없는 것으로 보인다. 그리고 Fig. 9를 통해 알 수 있듯이 카본블랙의 첨가로 전체적인 기공의 크기가 조금 작아졌을 뿐 카본블랙이 첨가된 촉매층에서도 라니니켈이 가지고 있는 지름 약 30Å의 고유기공을 관찰할 수 없었다. 따라서 카본블랙의 첨가가 PTFE로 인한 덮임 현상을 막지는 못한 것으로 보인다.

둘째, 반응면적이 늘어나지 않았다면 촉매입자를 둘러싸고 있는 전해질 막의 두께가 감소하여 $i_{L,N}$ 값이 증가할 수도 있다. 그러나 전해질을 다량 함유할 수 있는 카본블랙이 첨가되었을 경우 전해질 막의 두께가 감소하기보다는 반대로 증가할 가능

Table 1. Effect of Carbon Black Addition on Structure of Raney Nickel Catalyst Layer

	BET area (m ² /g-cat.)	pore volume (cc/g-cat.)	remarks
Raney Ni catalyst layer	1.99	0.0075	PTFE content (8 wt%)
Vulcan XC-72 catalyst layer	135.00	0.2230	PTFE content (30 wt%)
Raney Ni + Vulcan XC-72 catalyst layer (98 : 2)	calculated value*	4.65	PTFE content (8.57 wt%)
	measured value	3.54	

* calculated data = Raney Ni data × 0.98 + Vulcan XC-72 data × 0.02

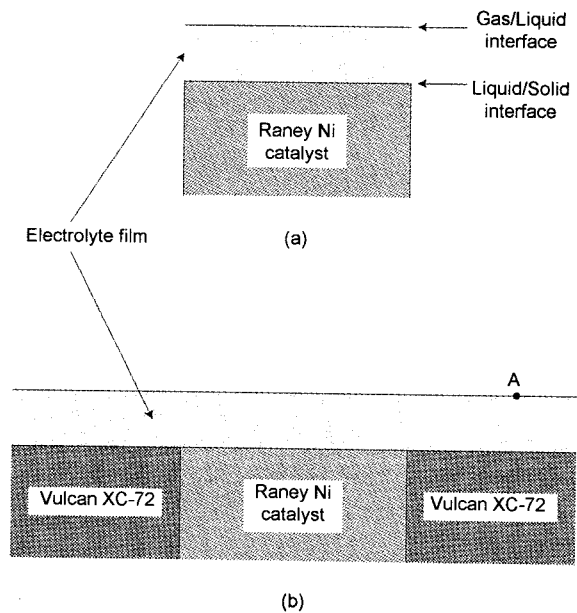


Fig. 10. Schematic diagram of carbon black-added Raney Ni catalyst layer.

성이 크다. 따라서 전해질 막의 두께가 감소했을 가능성은 적은 것으로 보인다.

셋째, 기액 접촉면(gas-liquid interface)의 면적이 늘어나 $i_{L,N}$ 값이 증가될 수 있다. Fig. 10은 카본블랙을 첨가했을 경우와 그렇지 않았을 경우를 간단히 보인 그림이다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 카본블랙을 첨가했을 경우 확실히 기액 접촉면적이 늘어날 가능성은 매우 크다. 촉매층 내에서 수소는 전해질에 녹은 후 전해질 막을 확산하여 반응 표면까지 이동한다. 그리고 일반적으로는 수소의 전해질 막 내 확산이 한계전류밀도에서의 속도결정단계로 알려져 있다. 그러나 한계전류밀도에서 속도결정단계가 전해질에 녹은 수소의 전해질 내 확산 단계라면 point A 지점에서 녹은 수소는 반응 지점인 라니니켈 표면까지 확산하기 매우 힘들다. 따라서 수소의 확산단계가 한계전류밀도에서의 속도결정단계라면 기액접촉면적의 증가에 따른 한계전류밀도의 증가를 기대하기 어렵다. 반면 수소의 전해질

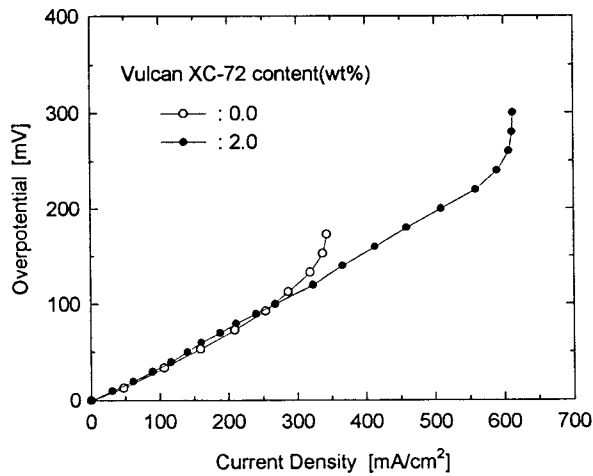


Fig. 11. Polarization curves of Raney nickel hydrogen electrode and carbon black added Raney nickel hydrogen electrode. Electrolyte: 80°C, 6 M KOH. Ohmic drop was eliminated by current interruption method.

막 내 확산속도가 전해질에 녹는 속도보다 훨씬 빠르다면 A지점에서 일단 녹은 수소는 반응표면까지 도달하는 데 아무런 무리가 없으며 기액접촉면적 증가에 따른 한계전류밀도의 증가도 기대할 수 있다. 즉 카본블랙의 첨가가 한계전류밀도를 증가시킨다는 사실로부터 일반적으로 알려진 바와 달리 한계전류밀도에서의 속도결정단계가 수소가 전해질 막에 녹는 단계일 가능성이 높은 것으로 사료된다.

결과적으로 위에서 언급한 두 가지 원인이 한계전류밀도의 증가에 영향을 미치지 않는 것이 확실하다면 카본블랙의 첨가는 기액접촉면적을 증가시키며 이로 인해 한계전류밀도가 증가하는 것으로 사료된다. 또한 한계전류밀도에서의 속도결정단계는 수소가 기액접촉면에서 녹는 단계로 사료된다.

3.3. 순수 라니니켈 전극과 카본블랙이 첨가된 라니니켈 전극의 성능 비교

실제 알칼리 연료전지에 장착되는 라니니켈 전극은 충분히 높은 전류밀도를 얻기 위하여 라니니켈의 loading량을 약 100 mg/cm²으로 하여 제작한다. Fig. 11의 실험은 바로 이러한 실제 상황에서 카본블랙이 2 wt% 첨가된 라니니켈 전극과 첨가되지 않은 전극의 성능을 비교해 보기 위한 것이다. 촉매 loading량을 100 mg-cat./cm² 이상으로 담지하지 않는 이유는 Fig. 2에서 보았듯이 촉매의 loading량이 100 mg-cat./cm² 이상에서는 전극 성능이 더 이상 향상되지 않아 그 이상 촉매를 담지할 필요가 없기 때문이다.

Fig. 11에서 카본블랙이 첨가되지 않은 전극의 라니니켈 loading량은 105.03 mg-cat./cm², 카본블랙이 2 wt% 첨가된 전극의 라니니켈 loading량은 91.37 mg-cat./cm²으로 이것은 약 7%의 오차 내에서 일치하는 값이다.

Fig. 11에서 보면 두 곡선의 분극저항은 거의 같다. 라니니켈 수소극에서 같은 활성의 촉매를 사용했을 경우, 분극저항이 변하는 원인으로서는 두 가지가 있는데, 전극구조의 차이에 의해 전해질의 확산저항이 변하는 경우와 반응면적의 차이에 의해

Table 2. Comparison of R_p , i_o and i_L of Raney Nickel Electrode with those of 2 wt% Carbon Black-added Raney Nickel Electrode

	Raney Ni electrode	2wt% carbon black-added Raney Ni electrode
R_p [Ω /cm ²]	0.3212	0.3422
i_o [mA/cm ²]	94.69	88.87
i_L [mA/cm ²]	343.1	612.9

것이 그것이다. 분극저항이 같다는 것은 이 두 가지 모두 변하지 않았다는 것을 의미한다. 따라서 이 그래프는 3.2절에서 이미 언급했듯이 카본블랙의 첨가가 반응면적을 변화시키지 못함을 나타내며, 또 앞서 서론에서 예상한 바와 달리 카본블랙의 첨가가 전해질의 확산 저항을 줄이지 못했음을 의미한다. 만약 카본블랙의 첨가로 인해 반응면적이 넓어졌거나, 전해질 내 OH⁻이온의 확산 저항이 작아졌다면 카본블랙을 첨가한 전극의 분극저항이 카본블랙을 첨가하지 않은 전극보다 작았을 것이다.

Fig. 11에서 보면 순수 라니니켈 전극이 343.1 mA/cm²의 한계전류밀도 값을 갖는데 비해 2 wt% 카본블랙이 첨가된 것은 약 1.8배나 되는 612.9 mA/cm²의 값을 나타내고 있다. 따라서 카본블랙의 첨가는 처음에 기대하였던 전해질 이온의 확산 저항을 감소시키지 못한 반면, 촉매층 내의 기액접촉면적을 증가시켜 한계전류밀도를 증가시키는 것으로 보인다. 두 전극의 R_p , i_o 및 i_L 값들을 Table 2에 정리 비교하였다.

4. 결 론

이상의 연구 결과로부터 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

- 1) 카본블랙의 첨가량에는 최적 값이 존재하며, 본 실험에서는 2 wt%가 최적 값이었다.
- 2) 카본블랙의 첨가는 한계전류밀도를 증가시켰으며, 이는 기액접촉면적의 증가에 기인한 것으로 사료된다.
- 3) 한계전류밀도에서의 속도결정단계는 기액접촉면에서 수소가 녹는 단계일 가능성이 높은 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 1994년 국방과학연구소에서 시행한 장기 기초 연구사업과 1996년도 교육부 신소재 분야 및 세라믹 공정 연구센터(CPRC)의 연구지원에 의하여 수행되었으며, 한양대학교 신소재 공정 공학원의 장학금 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J.-H. Jo, H.-J. Kim and S.-K. Moon, *HWAHAK KONG-HAK*, **34**, 629(1996).
2. T. Kenjo, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1583(1985).
3. H. Wendt, "Electrochemical Hydrogen Technologies", Else-

vier Science, Amsterdam(1990).

4. K. Mund, G. Ritcher and F. von Sturm, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1(1977).
5. W. Jenseit, A. Khalil and H. Wendt, *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 893(1990).
6. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry", Plenum Press, New York(1970).
7. J.-H. Jo, S.-C. Yi and S.-K. Moon, *HWAHAK KONG-HAK*, Submitted.
8. M. Watanabe, M. Tomikawa and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **182**, 193(1985).

APPENDIX

라니니켈 촉매와 카본블랙이 물리적으로 혼합된 촉매층의 최적 PTFE의 함량은 다음과 같이 결정할 수 있다.

$$\text{Opt. PTFE content} = \frac{w_{\text{PTFE/Ni}} + w_{\text{PTFE/C}}}{w_{\text{PTFE/Ni}} + w_{\text{Ni}} + w_{\text{PTFE/C}} + w_{\text{C}}} \quad (1)$$

식 (1)에서 사용된 파라미터들의 정의는 다음과 같다.

- w_{Ni} : 라니니켈의 질량
- $w_{\text{PTFE/Ni}}$: 라니니켈에 대한 PTFE의 질량
- w_{C} : Vulcan XC-72의 질량
- $w_{\text{PTFE/C}}$: Vulcan XC-72에 대한 PTFE의 질량

라니니켈에 대한 최적 PTFE 함량 α 는

$$\alpha = \frac{w_{\text{PTFE/Ni}}}{w_{\text{PTFE/Ni}} + w_{\text{Ni}}} \quad (2a)$$

$$w_{\text{PTFE/Ni}} = \frac{\alpha w_{\text{Ni}}}{(1-\alpha)} \quad (2b)$$

카본블랙에 대한 최적 PTFE 함량 β 는

$$\beta = \frac{w_{\text{PTFE/C}}}{w_{\text{PTFE/C}} + w_{\text{C}}} \quad (3a)$$

$$w_{\text{PTFE/C}} = \frac{\beta w_{\text{C}}}{(1-\beta)} \quad (3b)$$

식 (2b)와 식 (3b)을 식(1)에 대입하면

$$\begin{aligned} \text{Opt. PTFE content} &= \frac{\frac{\alpha w_{\text{Ni}}}{(1-\alpha)} + \frac{\beta w_{\text{C}}}{(1-\beta)}}{\frac{\alpha w_{\text{Ni}}}{(1-\alpha)} + w_{\text{Ni}} + \frac{\beta w_{\text{C}}}{(1-\beta)} + w_{\text{C}}} \\ &= \frac{\alpha(1-\beta)w_{\text{Ni}} + \beta(1-\alpha)w_{\text{C}}}{(1-\beta)w_{\text{Ni}} + (1-\alpha)w_{\text{C}}} \quad (4) \end{aligned}$$

라니니켈에 대한 카본블랙의 함량 γ 는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\gamma = \frac{w_{\text{C}}}{w_{\text{Ni}} + w_{\text{C}}} \quad (5a)$$

$$w_{\text{C}} = \frac{\gamma}{(1-\gamma)} w_{\text{Ni}} \quad (5b)$$

식 (5b)를 식 (4)에 대입하면 다음과 같은 최종 식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Opt. PTFE content(wt\%)} \\ &= \frac{\alpha(1-\beta)(1-\gamma) + (1-\alpha)\beta\gamma}{(1-\beta)(1-\gamma) + (1-\alpha)\gamma} \times 100 \quad (6) \end{aligned}$$

라니니켈에 대한 최적 PTFE 함량이 8 wt%이고, 카본블랙에 대한 최적 PTFE 함량이 30 wt%라 할 때[8], 식 (6)을 이용하여 계산한 카본블랙 함량에 따른 최적 PTFE 함량을 Table A에 정리하였다.

Table A. Optimum PTFE Contents of Carbon Black-added Raney Nickel Hydrogen Electrode (where $\alpha = 0.08$, $\beta = 0.30$)

carbon content (wt%)	0	1	2	2.5	3
γ	0.00	0.01	0.02	0.025	0.03
Opt. PTFE content (wt%)	8.00	8.29	8.57	8.72	8.86