

## 알칼리 연료전지 전극제조에 관한 연구

홍진기, 이경주, 이화영

서울대학교 공과대학 화학공학과

### A Study on Electrode Preparation for Alkaline Fuel Cell

Jin Ki Hong, Kyung Ju Lee, Wha Young Lee

Dept. of Chemical Eng., Seoul National University

**Abstract:** This study is proposed to investigate the effect of electrode preparation method for Alkaline Fuel Cell using NaOH as an electrolyte on the Fuel Cell performance. The materials used for the preparation of electrode are Pt and Ag on Vulcan XC-72. Surface area of Vulcan XC-72 have different values according to the pretreatment conditions and the dispersion of Pt is dependent on the impregnation

Particle size of Pt impregnated on unpretreated carbon was observed to be 20 ~ 40Å and that on pretreated carbon in N<sub>2</sub> stream at 950°C was found to be finely dispersed less than 15Å. The electrode performance was affected by the particle size of metals and operating temperature. It was revealed from this study that the optimum particle size about 30Å and optimum temperature range is between 90 ~ 100°C.

### 1. 서론

수소와 산소를 전기화학적으로 반응시켜 전기를 생산하는 연료전지는 1839년 영국의 William R. Grove에 의하여 처음 발명되어 연구가 진행되었으며 그후 1960년대 미국의 아폴로 우주계획에서 우주선 전원 공급용으로 알칼리 연료전지(Alkaline Fuel Cells; AFC)가 개발되어 우주선 및 군사목적으로 실용화 된 이후 민수용 전력공급수단으로 인산 연료전지(Phosphoric Acid Fuel Cells; PAFC)와 용융탄산염 연료전지 (Molten Carbonate Fuel Cells; MCFC), 고체전해질 연료전지(Solid Oxide Fuel Cells; SOFC)등의 연구가 진행되고 있다[1, 2].

연료전지는 작동온도에 따라 300°C 이하에서 운전되는 저온형 연료전지와 300°C 이상에서 운전되는 고온형 연료전지로 분류할 수 있고 사용되는 전

해질의 종류에 따라서 알칼리 연료전지, 인산 연료전지, 용융탄산염 연료전지 고체전해질 연료전지 등으로 분류할 수 있다. 특히 알칼리 연료전지는 60~80°C의 낮은 온도에서 작동되고 다른 연료전지보다 높은 효율을 얻을 수 있으며 촉매로 반드시 귀금속을 필요로 하지 않고 부식성이 낮아 재료선택의 폭이 넓은 등의 장점이 있으나 알칼리 용액의 경우 CO<sub>2</sub>를 흡수하여 전해액중 탄산이온이 많이 생성되면 전지의 성능이 저하 되므로 고순도의 수소를 사용해야 하며 공기를 산화제로 사용하는 경우 공기중 0.03%의 CO<sub>2</sub>가 포함되어 있으므로 이를 제거해야 하는것이 문제점으로 나타나고 있다[1, 2, 3].

연료전지 개발에 있어서 현재 진행되고 있는 연구방향은 전지반응이 진행되는 다공성 전극제작에 대한 연구와 전해질을 포함하는 matrix에 대한 연구, 또한 높은 전력을 발생시키기 위한 적층설계에 대한 연구가 수행되고 있다. 특히 전극은 액상의 전

해질과 기상의 연료와 산화제 그리고 고체인 촉매의 3상이 동시에 만나는 반응점을 많이 형성시킬 수 있게 제작 되어야 한다[1, 4, 5].

본 연구에서는 알칼리 연료전지 전극제조에 있어서 전극재료에 사용된 carbon black(Vulcan XC-72)의 전처리에 따른 백금촉매의 담지효과를 TEM, XRD 기법등을 이용하여 알아보았다. 또한 carbon의 전처리가 수소 흡착에 미치는 영향을 TPD를 통하여 조사하였고, 결합제겸 발수제로 사용되는 PTFE의 첨가에 따른 전극의 표면형태와 전극의 기체통로역활을 하는 pore 형성을 위해 첨가하는 ammonium bicarbonate의 첨가에 따른 전극형태를 SEM을 이용하여 알아보았다. 마지막으로 반응실험을 수행하여 백금입자 크기가 전극성능에 미치는 영향과 백금의 담지량, 백금 대체 촉매로 은 촉매를 사용하였을때 은이 백금의 대체촉매로 사용이 가능한지에 대한 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. Carbon Black의 전처리

전극물질로 널리 사용되고 있는 carbon black인 Vulcan XC-72는 휘발분을 2% 포함하고 있으며 소수성을 띠는 것으로 알려져 있다. 따라서 carbon black을 전처리 함으로써 carbon black에 포함되어 있는 휘발분을 제거하고 표면적을 변화시킴과 동시에 surface heterogeneity를 증가시킴으로써 carbon의 친수성을 증가시킬 수 있으며 이에따라 촉매의 분산도를 변화 시키고 촉매의 sintering을 방지할 수 있다. 본 실험에서는 carbon black을 다음과 같은 3가지 방법으로 전처리를 하고 전처리한 각각의 경우와 전처리를 하지않은 경우의 surface area와 촉매의 dispersion에 대하여 비교 검토해 보았다.

전처리 방법은 다음과 같다.

1. 950°C, 질소 분위기에서 5시간 열처리
2. 500°C, Air 분위기에서 5시간 열처리
3. 2.를 HNO<sub>3</sub>, reflux temperature에서 24시간 처리

### 2.2. 촉매의 담지

전극촉매로는 수소극의 촉매로 백금을 사용하였으며, 산소극의 촉매로는 백금과 은 등을 사용하였

다. 촉매는 염화백금산을 과량의 증류수에 용해시킨 수용액에 carbon black을 넣어서 45°C에서 stirring 시켜주며 건조시키는 방법으로 담지 시켰으며 촉매가 담지된 carbon black은 상온에서 24시간 건조시킨후 80°C에서 24시간 건조시켰다. 은을 이용한 전극의 경우 AgNO<sub>3</sub>를 증류수에 녹여 백금 촉매의 경우와 같은 방법으로 담지 시켰으며 각 경우에 있어서 금속으로 환원은 백금 촉매의 경우 350°C에서 2시간 동안 수소분위기에서, 은촉매의 경우에는 450°C 수소분위기에서 3시간동안 실시 하였다. 담지된 촉매의 담지량은 백금과 은 각각에 대하여 5wt%와 10wt%를 사용하였으며 담지된 촉매에 대한 분석은 X-ray 회절법과 TEM 기법을 이용하여 수행하였다.

### 2.3. H<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 TPD 실험

여러가지 방법으로 전처리한 carbon에 담지된 백금에 흡착된 H<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 결합의 세기와 전처리의 영향을 알아보기 위하여 TPD 실험을 수행 하였다. 실험은 반응기에 촉매 250mg을 채우고 수소 분위기에서 120°C에서 20분간 가열함으로써 건조시키고 350°C에서 2시간 동안 환원시킨 후 Ar을 흘려주면서 20분간 온도를 유지 시키다가 상온까지 온도를 내렸다. 상온에서 수소를 포화상태까지 흡착시킨 후 carrier gas를 110ml/min의 속도로 유지시키고 온도를 500°C까지 20분간 올리면서 탈착되는 수소를 감지 하였다. 산소에 대한 TPD는 수소의 경우와 동일한 방법이나 carrier gas를 수소의 경우 Ar gas를 산소의 경우 He gas를 사용하였다.

### 2.4. 전극의 제작 및 반응실험

#### 2.4.1 전극의 제작

반응 실험을 위하여 제작된 전극은 실질적인 전기화학 반응이 일어나는 촉매층과 전해질의 overflow를 막고 반응 기체가 쉽게 반응점에 도달할 수 있는 통로 역할을 해주는 기체확산층, 전극의 기계적 강도를 보강해 주며 전극의 전도도를 증가시켜주는 전극지지체로 구성 되었다. 촉매층은 촉매가 담지된 carbon black단위 질량당 3ml의 물과 0.48ml의 PTFE 30-J를 혼합하여 잘 섞어 PTFE의 중량비가 30wt%가 되게 만들었으며 2~3ml의 iso-

propyl alcohol을 첨가해서 rolling하여 제작 하였다. 기체확산층은 촉매를 포함하지 않은 carbon black을 ammonium bicarbonate 포화 용액과 PTFE 30-J의 혼합용액과 혼합하여 잘 섞은 후 iso-propyl alcohol을 첨가하여 촉매층을 만드는 방법과 같은 방법으로 제작하였다. 이렇게 만든 촉매층과 기체확산층을 전극 지지체로 사용한 stainless steel에 입혀서 전극을 제작하였으며, 이 전극을 질소 분위기, 250°C에서 2시간 동안 가열하여 기체확산층의 ammonium bicarbonate를 제거함으로써 pore를 형성시키고[7] PTFE의 결합제 역할과 발수제 역할을 강화시켜 두께 0.3~0.4mm 정도의 다공성 기체확산전극을 완성하였다. 전극 제조에 대한 도표를 Fig. 1에 나타내었다.

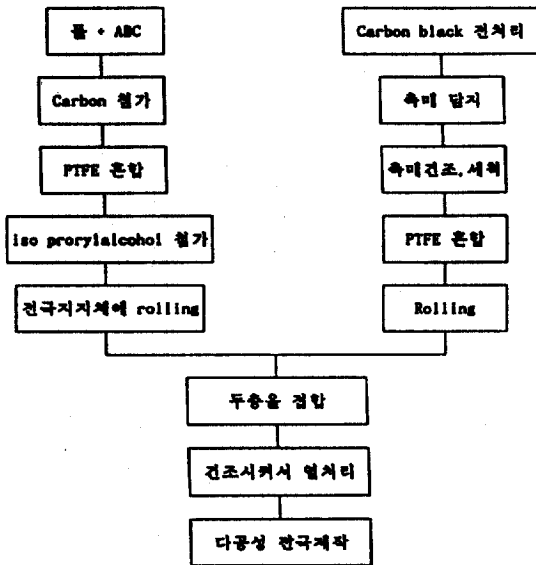


Fig. 1. Preparation method of electrodes.

### 2.4.2 전극 성능실험 장치

본 실험에서는 단위전지를 사용하여 전극의 성능 실험을 수행하였으며 사용한 장치를 Fig.2와 Fig.3에 나타내었다. Fig.2는 전지의 총괄 반응장치로서 cylinder로 부터 나온 반응가스는 molecular sieve를 통하여 물과 CO<sub>2</sub>가 제거되고 mass flow controller를 통하여 20ml min<sup>-1</sup>의 일정한 유량으로 working electrode에 주입 되었으며 반응기체의

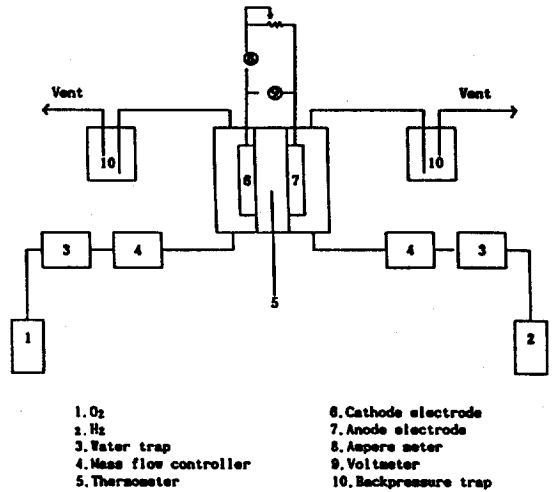


Fig. 2. Schematic diagram of experimental Unit

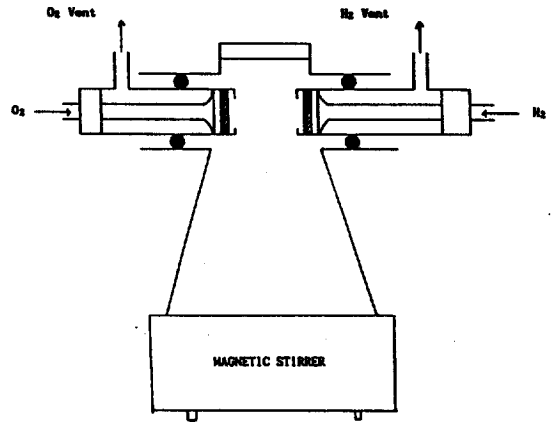


Fig. 3. Details of Unit Cell.

preheating은 하지 않았다. 또한 기체의 배출구 쪽에는 back pressure trap을 설치하여 반응 후 배출된 기체가 일정 압력 이상이 되어야만 배출되도록 만들었다. 사용된 전해질은 30% NaOH 수용액이고 전해질의 가열은 가열식 magnetic stirrer를 사용하여 교반시키며 온도를 올려주었다. 발생된 전기는 니켈망을 사용하여 집전을 하고 전선으로는 은선을 사용하였다. 또한 가변저항을 이용하여 전지의 작동 전압을 조절 하였으며 생성되는 전류는 전류계를 직렬 연결하여 측정 하였고 전압은 전압계를

병렬 연결하여 측정하였다. 전지의 구조는 Fig. 3에 나타내었다. 외형은 pyrex로 제작 하였고 전극 지지부분과 전해질 접촉 부분에는 O-ring을 사용하여 전극의 거리조절이 가능하게 설계하였다.

### 3. 결과 및 검토

#### 3.1. Carbon Black 전처리에 따른 표면적 변화

Vulcan XC-72를 전처리 함에 따른 표면적의 변화를 200℃ 진공하에서 2시간 건조시켜 BET를 통하여 측정 하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. carbon을 전처리 함에 따라 표면적이 변화하는

Table 1. surface area of Vulcan SC-72 according to pre-treatments

Pretreatment method	Surface area (m <sup>2</sup> /g-carbon)
1. untreated Vulcan XC-72	237
2. pretreated in N <sub>2</sub> stream at 1223K	247
3. pretreated in air at 773K	373
4. after 3. treated in conc. HNO <sub>3</sub> 24hr	144

이유는 950℃에서 5시간 처리하는 경우는 carbon black 제작과정중 포함되어 있는 2%의 휘발분이 고온에서 날아가며 휘발분이 있던 자리가 표면적 증가에 기여한 것이며, 공기중에서 500℃ 5시간 가열한 경우 표면적이 크게 증가하는 이유는 포함되어 있던 휘발분 뿐만 아니라 고정탄소의 일부가 공기중의 산소와 반응하여 CO나 CO<sub>2</sub>의 형태로 날아가면서 그 자리가 표면적의 증가로 나타난 것이며 처리 시간에 따라 carbon의 표면적을 변화시킬 수 있을 것으로 생각된다. 500℃ air 분위기에서 5시간 처리하여 표면적을 증가시킨 carbon을 농축질산에서 24시간 끓인 carbon의 표면적이 다른 전처리 방법에 비하여 감소하는 이유는 전처리 과정중 carbon이 분쇄되어 carbon의 입자크기가 다른 경우보다 감소되기 때문이라고 생각된다.

#### 3.2. Carbon의 전처리에 따른 담지 효과

Carbon black을 3가지 방법으로 전처리를 하고 5wt%의 백금을 excess water 법으로 담지한 carbon과 전처리를 하지 않은 carbon에 백금을 담지시

킨 경우의 각각에 대한 TEM 사진과 XRD-patterns를 Fig 4.와 Fig. 5에 나타내었다. XRD peaks는 Pt(111) 표면의 주 peak인  $2\theta = 40^\circ$ 를 관찰 하였다. Fig. 4.1은 전처리를 하지 않은 carbon에 백금을 담지시킨 경우의 TEM 사진으로 담지된 백금의 입자크기는 대략 20~35Å 정도임을 알 수 있다. Fig.4.2는 950℃, 질소분위기에서 5시간 처리한 Carbon에 백금을 담지시킨 TEM사진으로 입자크기가 10Å 정도로 감소했으며 Fig.4.3는 500℃ 공기중에서 5시간 처리한 Carbon에 백금을 담지시킨 것으로 백금입자가 적은것부터 50~80Å 정도까지 성장한 것을 볼 수 있다.

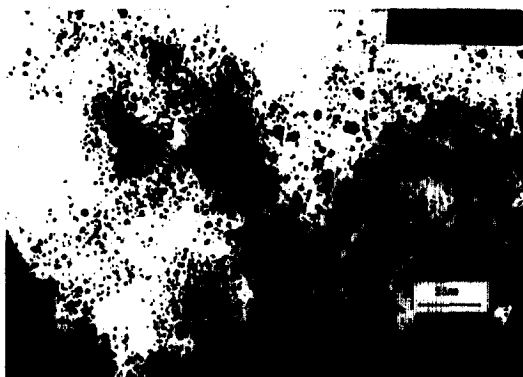


Fig. 4.1. Micrograph of platinum particles impregnated on untreated Vulcan XC-72 and reduced in H<sub>2</sub> stream at 623K (x800,000).

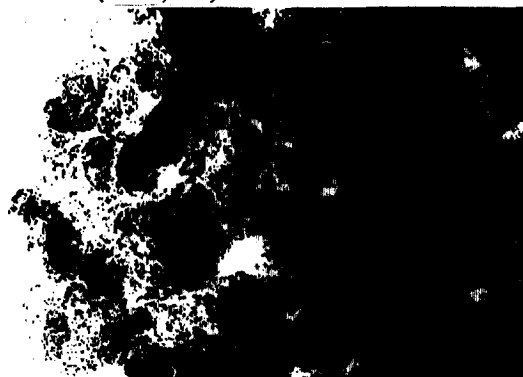


Fig. 4.2. Micrograph of platinum particles impregnated on pretreated Vulcan XC-72 (pretreated in N<sub>2</sub> atmosphere at 1223K) and reduced in H<sub>2</sub> stream at 623K (x800,000).

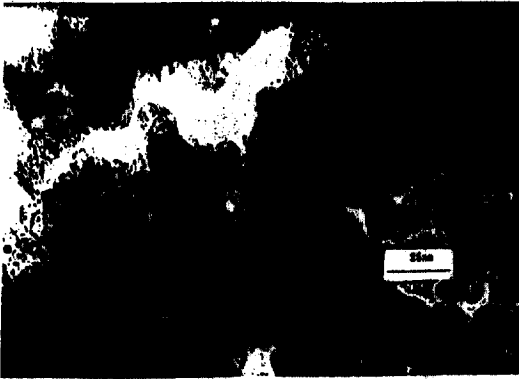


Fig. 4.3. Micrograph of platinum particles impregnated on pretreated Vulcan SC-72 (pretreated in air atmosphere at 773K) and reduced in  $H_2$  stream at 623K (x800,000).



Fig. 4.4. Micrograph of platinum particles impregnated on pretreated Vulcan SC-72 (pretreated conc.  $HNO_3$ , 24hr) and reduced in  $H_2$  stream at 623K (x800,000)

Fig. 4.4는 질산처리한 carbon에 담지시킨 백금의 TEM 사진이며 950°C 질소분위기에서 전처리한 Fig. 4.2보다는 입자크기가 증가했지만 전체적으로 매우 작게 분산이 잘되어 10~20Å 정도의 입자크기를 갖음을 볼 수 있다. 이와같이 carbon의 표면과는 무관하게 전처리 여부와 전처리 방법에 백금의 입자크기가 영향을 받는 이유는 carbon이 공기중에 노출되어 있는동안 표면에 생성되는 각종 functional group이 anion과는 반발하는 성질을 가지고 있으며 염화백금산 ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ )을 물에 녹여서 담지시킬 경우에는 물에 녹은 백금이온은 PtC-

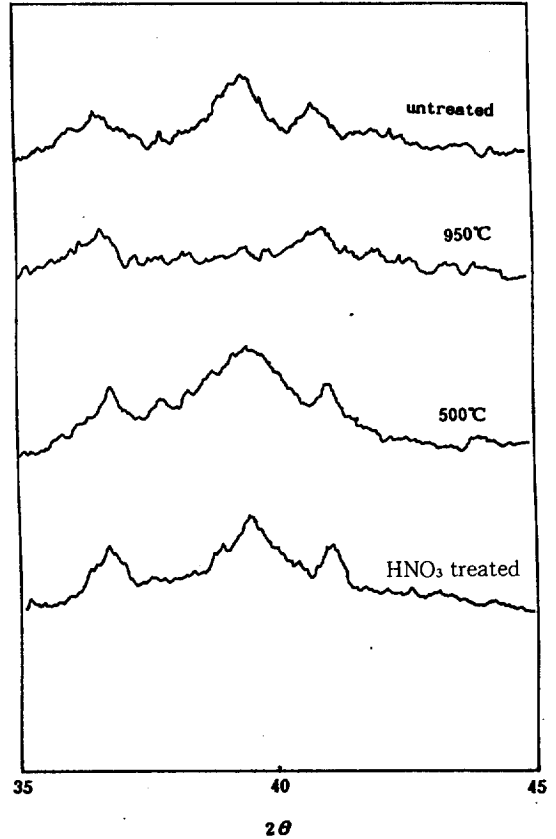


Fig. 5. XRD patterns of Pt supported on XC-72 according to pretreatment.

$14^{-2}$ 의 형태로 존재하기 때문에 담지되는 백금의 입자가 뭉쳐서 담지되는 현상을 나타내는 것이 아닌가 생각된다[8, 9, 10]. 따라서 carbon을 전처리함에 따라서 담지된 백금의 분산 효과를 높일 수 있으며, 염화백금산의 용매를 물보다 극성이 적은 다른 용매 즉 알콜과 벤젠의 혼합용액에 녹여 사용하면 용매로 물을 사용하는 경우보다 더욱 높일 수 있을 것이며 500°C 공기중에서 전처리한 carbon을 고온의 수소분위기에서 재 열처리를 하여 carbon 표면의 functional group을 제거해 준다면 보다 높은 분산도를 얻을 수 있을 것으로 생각한다.[9, 10]

### 3.3 TPD 분석에 따른 Carbon의 전처리와 수소흡착과 관계

여러가지 방법으로 전처리를 하여 백금을 담지시

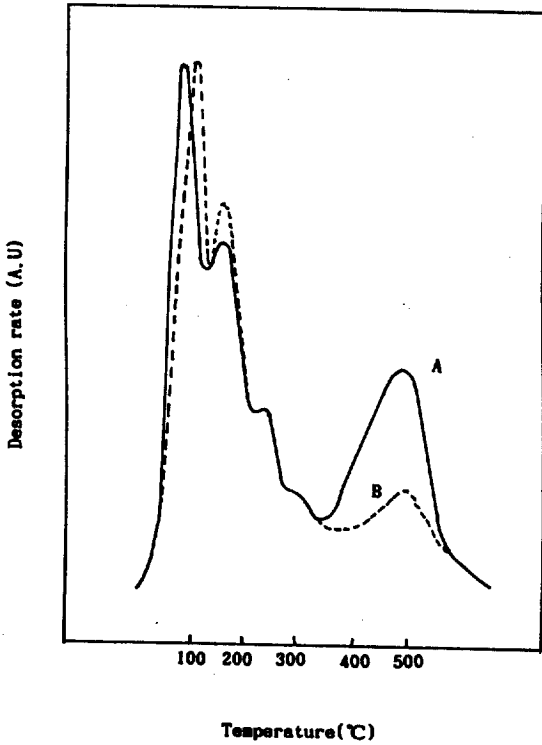


Fig. 6. Desorption rates of H<sub>2</sub> from Pt/Vulcan XC-72.

킨 시료의 수소 탈착 peaks를 Fig. 6에 나타내었으며 peaks는 90~115°C, 170°C, 250°C와 500°C등에서 나타남을 볼 수 있었다. 전처리를 하지않은 경우와 질소분위기에서 처리한 시료, 질산처리한 시료의 경우 peak의 최고위치는 90~95°C에서 볼 수 있었고, 500°C air 분위기에서 5시간 처리한 carbon에 담지시킨 경우에는 110~150°C 에서 peak의 최고 위치를 나타내었다. platinum black에서 분리 흡착된 수소의 탈착 온도가 90°C 임을 감안할때 위의 90~115°C에서 탈착되는 수소는 담지된 백금에 분리 흡착한 수소가 탈착되는 것이며[11] carbon의 전처리에 따라 carbon과 백금과의 interaction이 변화하며 따라서 담지된 백금과 흡착된 수소와의 결합에너지도 영향을 받기 때문에 수소의 탈착온도가 변화하는 것이 아닌가 생각한다[9, 10]. 따라서 전처리한 각각에 대하여 백금을 담지시킨 시료를 500°C, 소수 분위기에서 12시간 처리한 후 X-ray 회절 분석을 통하여 입자크기의 변화를 관찰하고 그

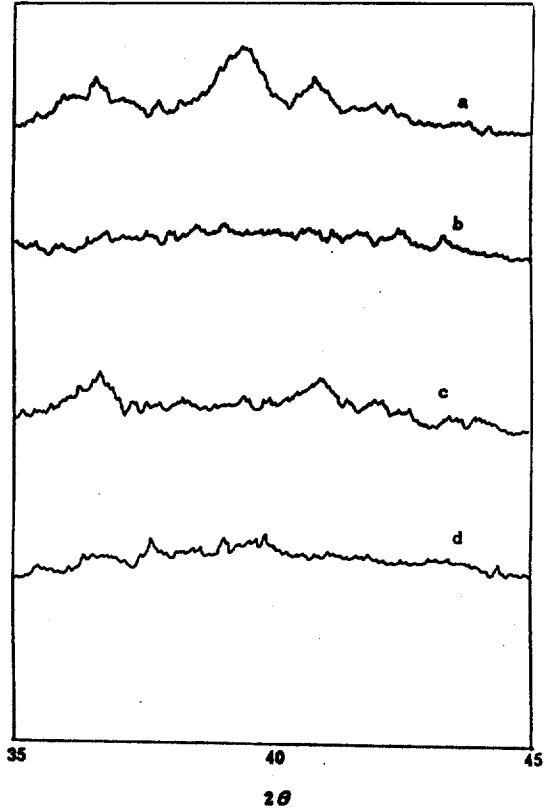


Fig. 7.1. XRD patterns of Pt/Vulcan XC-72.

- (a,b) impregnated on the untreated Carbon.
- (c,d) impregnated on Carbon pretreated in N<sub>2</sub> stream at 1223K.
- (a,c) reduced in H<sub>2</sub> stream for 2hr at 623K
- (b,d) after (a,c) reduced again in H<sub>2</sub> stream for 12hr at 773K.

결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 전처리를 하지 않은 경우와 950°C 질소 분위기에서 5시간 처리한 carbon에 담지시킨 백금입자의 크기는 거의 변함이 없을 것을 알 수 있으나 500°C 공기중에서 5시간 처리한 경우와 이 carbon을 농축 질산에서 24시간 끓인 carbon에 백금을 담지시킨 시료의 XRD peaks는 상당히 커진 것을 보아서 carbon을 공기중에서 처리할 때 백금과 interaction이 감소하며 이 영향으로 담지된 백금과 흡착된 수

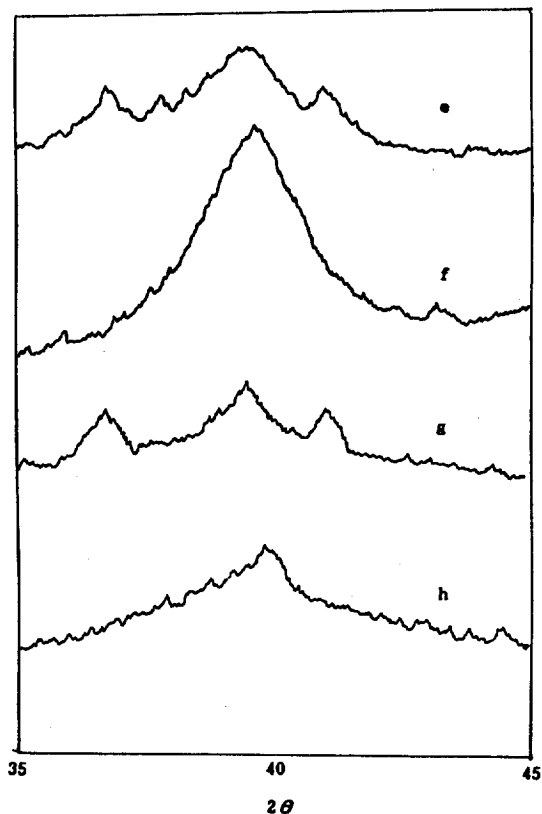


Fig. 7.2. XRD patterns of Pt/Vulcan XC-72.  
 (e,f) impregnated on Carbon pretreated air atmosphere at 773K  
 (g,h) impregnated on Carbon pretreated in conc. HNO<sub>3</sub> for 24hr.  
 (e,g) reduced in H<sub>2</sub> stream for 2hr at 623K.  
 (f,h) after (e,g) reduced again in H<sub>2</sub> stream for 12hr at 773K.

소와의 결합 에너지가 증가하므로 수소의 탈착 온도가 높아지고 열처리에 의한 백금입자의 성장이 영향을 받는 것으로 나타나 P. Ehrburger 등의 결과와 잘 일치 하였다.[9, 10].

170°C와 250°C 부근에서 나타나는 peaks는 carbon을 공기중에 노출시켜 놓는동안 carbon의 표면 중 일부가 산화되며 이 산화된 carbon 주위에 백금이 담지되고 그 백금에 수소가 흡착하면 수소와 산화된 carbon과 인력이 작용하여 탈착 온도가 증가

하는 것이라고 생각되며 550°C, 공기중에서 전처리 하여 부분적으로 산화된 carbon black에 백금을 담지 시켰을때 170°C와 250°C에서 탈착하는 수소의 양이 더욱 증가하는 것을 보아 이러한 원인 때문임을 TPD 결과 알 수 있었다.

500°C 에서는 A와 B의 두종류로 구별할 수 있으며 A peak는 350°C 에서 2시간동안 reduction 시킨 후 Ar 분위기 에서 상온까지 냉각하여 수소를 다시 포화 흡착시킨 시료의 TPD 결과 이며 B peak는 이와같은 방법으로 한번 실험을 실시한 시료를 500°C 로 부터 Ar 분위기에서 상온까지 냉각시켜 다시 수소를 흡착시켜 TPD를 수행한 결과이다. 이때 나오는 gas는 TCD gas chromatograph을 통하여 분석하여 수소임을 확인 하였다. 그림에 나타난 바와 같이 A peak가 B peak에 비하여 상대적으로 큰 이유는 담지된 백금입자가 매우 작아 상온에서 수소의 흡착이 억제되다가[12, 13] 350°C 의 고온에서 흡착 에너지를 얻어 흡착이 되었다가 흡착온도보다 더 높은 온도인 500°C 에서 탈착하는 것이 아닌가 생각되며 B peak의 경우에는 수소 분위기에서 환원후 Ar 분위기 에서 온도를 500°C 까지 올림으로서 고온 흡착된 수소를 탈착 시키고 상온까지 냉각하여 다시 수소를 흡착시켜 TPD를 실시하여 peak 크기가 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 350°C 에서 다시 수소를 흘려준 후 위와 같은 실험을 반복하면 peak의 크기가 증가하는 것으로 위 사실을 확인 할 수 있었다.

#### 3.4. O<sub>2</sub> TPD

Fig. 8에는 수소와 같은 조건으로 환원한 시료에 He을 carrier로 사용한 O<sub>2</sub> TPD 결과를 나타 내었다. 산소의 경우에는 peak가 여러개로 뚜렷이 갈라지는 것은 관찰할 수 없었으며 주로 300°C~350°C 에서 탈착되는 수소에 비하여 고온 탈착형 임을 알 수 있었다. 이와 같이 수소와 산소의 결합에너지의 차이로 부터 연료전지의 반응속도 결정단계는 산소 쪽에 있다는 것을 간접적으로 증명할 수 있었다.

#### 3.5. 전극제조에 있어서 PTFE와 Ammonium Bicarbonate 첨가의 영향

Carbon은 자체끼리 서로 반발하는 성질을 가지고 있기 때문에 전극을 제조하는데 있어서 carbon

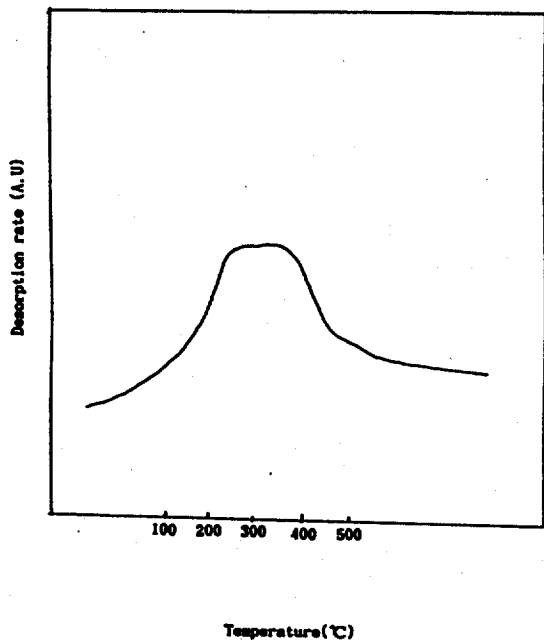


Fig. 8. Desorption rates of O<sub>2</sub> from Pt/Vulcan XC-72.

을 결합시켜 줄 수 있는 결합제를 첨가해야 하며 제작된 전극은 전해질을 투과 시키지 말아야 하므로 전해질의 투과를 억제할 수 있는 발수제의 첨가가 필수적이다. 현재 이 두가지 목적을 동시에 충족시켜 줄 수 있는 물질로 많이 사용되고 있는 물질이 PTFE 30-J Emulsion 용액이다[1, 4, 5]. 그러나 PTFE는 전기 전도도가 전혀 없으므로 전극에 첨가했을 때 전류의 흐름을 방해하는 저항의 역할을 하므로 그 첨가량을 적당히 조절하여 충분한 결합력과 발수능력을 가짐과 동시에 전류의 흐름에 방해가 되지 않게 하여야 한다.

또한 기체 확산층에 주로 첨가하는 ammonium bicarbonate는 60°C 이상의 온도에서는 NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 등으로 분해되어 날아가므로 기체 확산층에 첨가하여 전극을 제작한 후 열처리를 하는 동안 날아가서 pore를 형성해 반응기체의 확산통로를 제공해 주며 촉매층과의 pore diameter 차이로 인한 삼투압 현상 때문에 전해질의 투과를 방지해 줄 수 있다[1]. 본 실험에서는 Watanabe등이 [5, 6] 주장한 전극에 첨가하는 PTFE의 최적량은 30wt% 임을

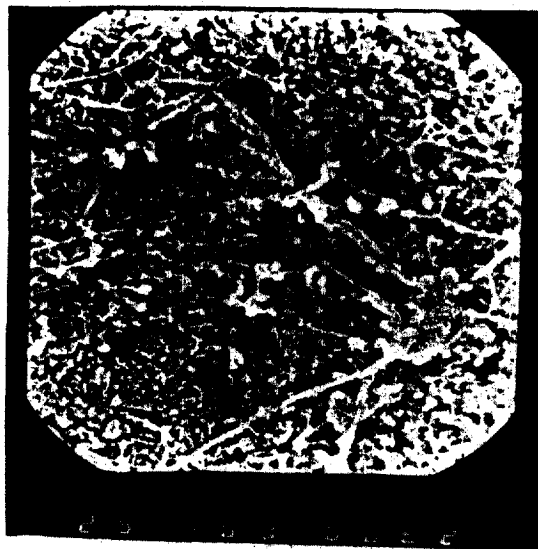


Fig. 9.1 SEM micrograph of catalytic layer of an electrode.

토대로 기체 확산층과 촉매층의 carbon:PTFE = 7:3의 비율로 일정하게 고정시키고 기체 확산층은 ammonium bicarbonate 포화 수용액을 사용하여 전극을 제조하고 SEM을 이용하여 pore 형태를 관찰하여 Fig. 9에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 촉매층에서는 각 층의 pore를 볼 수 없는데 비하여 기체 확산층에서는 ammonium bicarbonate의 영향으로 뚜렷한 pore가 생성되어 기체의 통로역할을 함과 동시에 삼투압에 의해 전해질의 투과를 방지하는 역할을 함을 볼 수 있다.

### 3.6 반응 실험

#### 3.6.1. Carbon의 전처리와 촉매담지 방법이 전극 성능에 미치는 영향

여러가지 방법으로 전처리한 carbon에 백금촉매를 excess water 법으로 5wt% 담지시키고 성능 실험을 한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 전극의 성능은 전처리를 하지않은 carbon이 가장 좋은 성능을 나타내었고 500°C air 분위기에서 5시간 처리한 경우, 950°C 질소분위기에서 5시간 처리한 경우, 질산처리한 경우의 순으로 성능이 좋음을 알 수 있었다. 이는 담지된 백금의 입



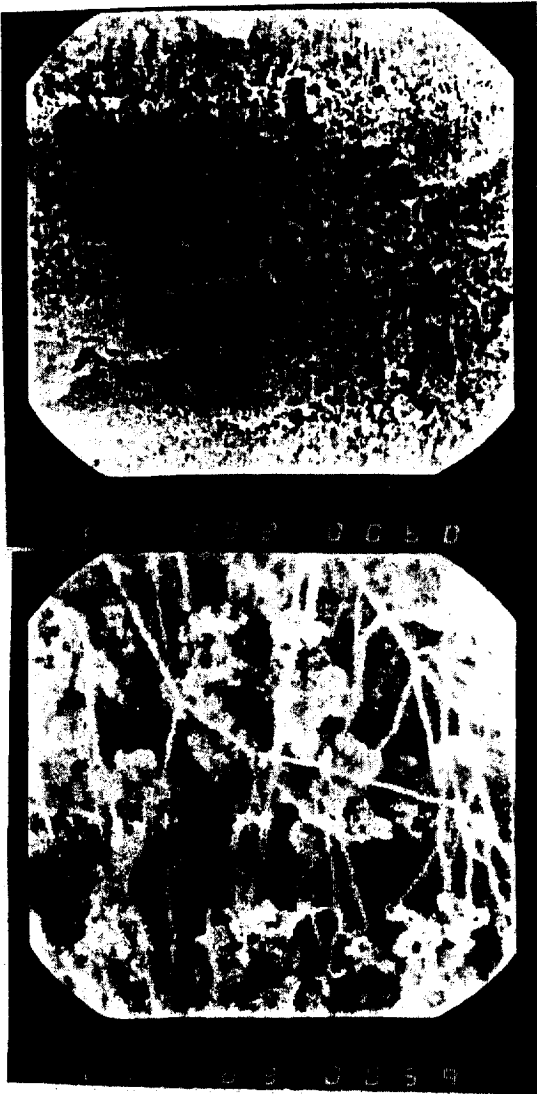


Fig. 9.2. SEM micrograph of gas diffusion layer of an electrode.

자크기가  $30\text{\AA}$  정도일때 전극의 성능이 가장 좋은 것을 보아 촉매의 입자크기가 전극의 성능에 영향을 미치며 본 실험에서 나타난 바와같이 그 최적 크기가 존재하는 것이 아닌가 생각되며, 전처리 과정에서 carbon의 표면적 변화로 인해 같은량의 PTFE를 첨가했을때 각 전극의 저장변화도 성능변화의 변수로 작용할 수 있을 것이라 생각된다.

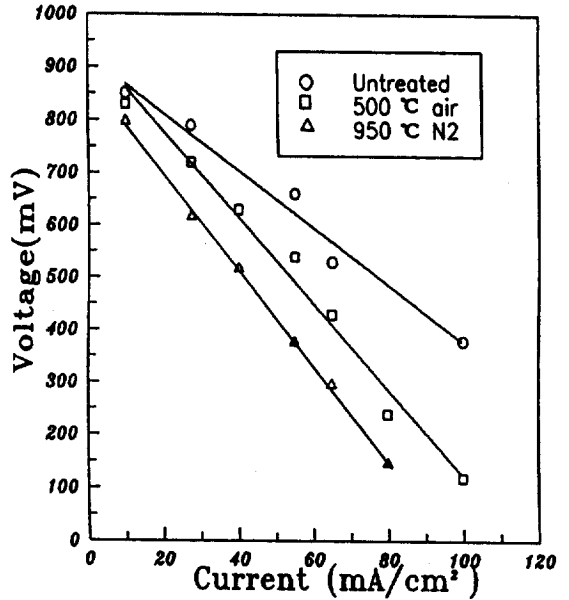


Fig. 10. The effects of Carbon pretreatments on electrode performance (5wt% Pt/XC-72)

### 3.6.2 촉매의 종류와 담지량이 전극성능에 미치는 영향

수소극에는 백금촉매를 사용하고 산소극에는 백금촉매와 백금의 대체촉매로 은을 사용하여 전극의 성능실험을 수행하고 이에대한 결과를 Fig. 11, Fig. 12에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와같이 수소와 산소극 모두에 백금을 사용할때와 수소극에는 백금을 사용하고 산소극에는 은을 사용할때를 비교하면 실험 error와 각종 overpotential을 감안할 때 거의 유사한 성능을 가짐을 알 수 있었다. 촉매의 담지량을 5wt%와 10wt%로 변화시키에 다른 성능의 변화를 보면 촉매의 담지량을 5wt%와 10wt%의 두가지로 고정을 시켰기 때문에 담지량과 전극성능과의 정확한 관계를 알기는 힘들었지만 촉매의 종류에 관계없이 담지량이 증가하면 전극의 성능도 향상되며 5wt%의 촉매를 담지시켰을때 한계전류밀도는  $150\text{mA/cm}^2$  정도를 나타내었고 10wt%의 촉매를 담지시켰을때 약  $300\text{mA/cm}^2$ 의 한계전류밀도를 나타내었다.

### 3.6.3 전극성능에 영향을 주는 요소

전극의 성능에 영향을 미치는 인자들은 이상에서

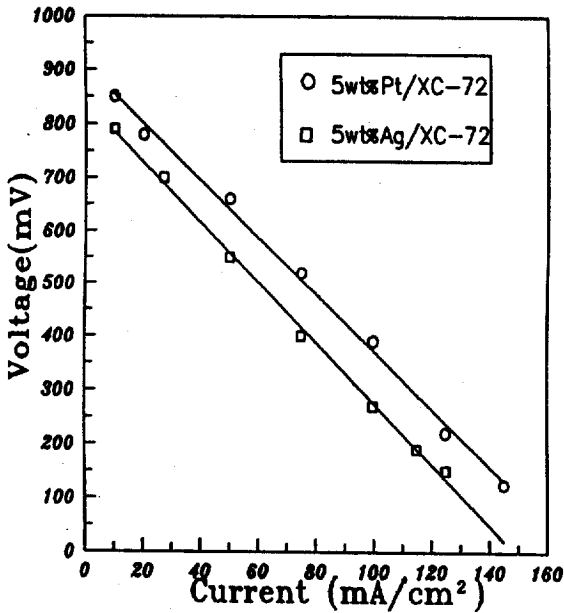


Fig. 11. Plots of current density vs voltage for Pt and Ag catalysts in Cathode (anode: 5wt%Pt/XC-72).

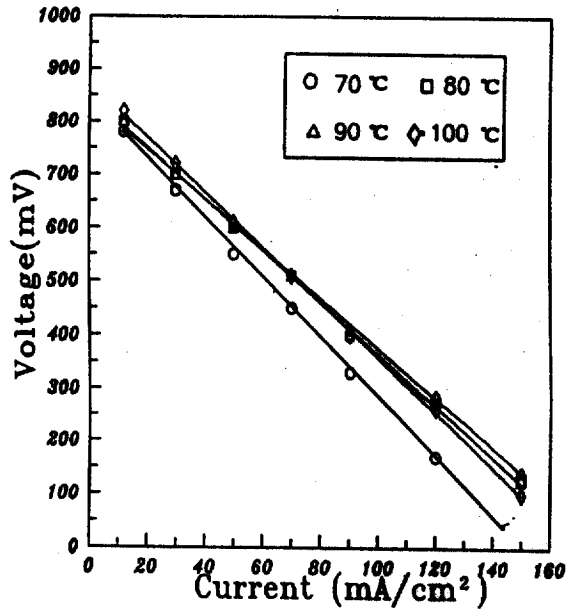


Fig. 13. The effect of temperature on electrode performance (anode: 5wt%Pt/XC-72, cathode: 5wt%Ag/XC-72).

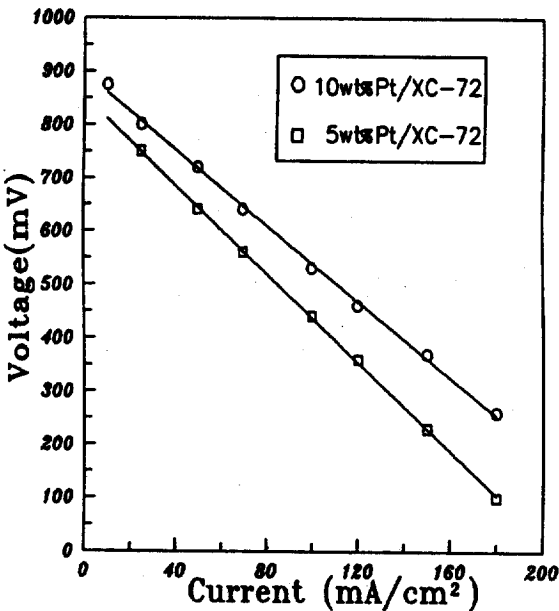


Fig. 12. Plots of current density vs voltage for the amount of anode catalysts (cathod: 10wt%Ag/SC-72).

살펴본 사항들 외에도 전극간의 거리와 각종 접촉 저항, 전극두께 등 IR drop에 의한 전압강하와 전극 반응 온도등의 많은 변수들이 존재하게 된다. 그 변수들 중 온도와 전극간의 거리를 변화시켜가며 실험을 수행하여 그 영향을 조사하여 보았다. 먼저 전극성능에 미치는 온도의 영향에 대해 알아보기 위하여 온도를 변화시켜가며 실험을 수행하였고 그 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와같이 작동온도가 70°C 일때보다 80°C일때 130mV에서의 전류밀도는 120mA에서 150mA로 증가하였으나 80°C 이상에서는 계속 온도가 증가하여도 전류밀도의 큰 증가는 볼 수 없었으며 전극반응의 최적온도는 90~100°C로 나타났다. 30% NaOH 수용액의 끓는 온도가 120°C 이므로 전해질의 온도를 120°C까지 올릴 수 있음에도 불구하고 전극반응의 최적온도가 90~100°C 사이에서 나타나는 이유는 전극의 온도가 증가함에 따라 전극에 흡수되어 있는 전해질이 증발하게되고 그 증기가 수소나 산소 등 반응기체의 접근을 방해하므로 전극 표면에서 반응기체의 농도가 감소하므로 전극의 성능이 떨어

지는 것이 아닌가 생각된다.

또한 전극간의 거리의 영향을 알아보기 위하여 전극의 거리를 변화시키며 실험을 수행하였으나 큰 변화를 관찰하지는 못했다. 전극 거리가 성능변화에 영향을 주지 못한 이유는 전지를 구성하고 있는 회로의 각종 접촉저항과 전극내로 확산되어 오는 이온의 확산저항등이 전극간의 거리로부터 발생하는 저항보다 훨씬 크기 때문에 전극간의 거리에는 큰 영향을 받지 않는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

1. Carbon black을 950°C, N<sub>2</sub> 분위기에서 5시간 전처리하여 백금을 담지 시키는 경우 dispersion이 가장 좋았다.
2. 담지방법의 입자크기는 incipient wetness로 담지시키는 경우가 가장 작았으나 성능은 excess water로 담지시켜 입자크기가 20~30Å 정도를 유지할 때가 가장 좋았다.
3. Carbon을 공기중에서 전처리하여 백금을 담지시키면 carbon과 담지된 백금과의 interaction이 감소해 열에 의한 sintering이 가장 잘 되는 것으로 나타났다.
4. 산소극에 사용되는 촉매는 백금 대신에 은을 사용하여도 백금만큼의 성능을 나타내는 것을 알 수 있었다.
5. 전극 반응은 90~100°C 사이에서 최고의 성능을 나타냄을 알았다.

#### 참 고 문 헌

1. 다카하시 다께히코, "연료전지", 전파과학사 (1986).
2. 백운기, "연료전지에 관한 전기화학과 연구방향", 화학공업과 기술, 6(3), (1988).
3. 김종필, "수소 산소 연료전지", 수소에너지, 1 (1), 58(1989).
4. A.J. Appleby, F.R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook", van Nostrand Reinhold (1989).
5. Masahiro Watanabe, et al. "Experimental analysis of the reaction layer structure in a gas diffusion electrode", J. Electrochemical. Chem., 1950 81 (1985).
6. M.Watanabe, M. Tomikawa, S. Motoo "Preparation of a high performance gas diffusion electrode", J. Electrochemical. Chem. 182., 193 (1985).
7. 한국과학기술재단 "연료전지에 대한 기초연구" KOSEF 보고서 (1988).
8. C.H. Barthdomew, M. Boudart., "Preparation of a well dispersed Platinum-Iron alloy on Carbon", J. Catal., 25. 193 (1972).
9. P. Ehrburger, O.P. Mahajan, P.L. Walker, Jr. "Carbon as a support for Catalysts", J. Catal., 43. 61 (1976).
10. P. Ehrburger, P.L. Walker, Jr. "Carbon as a support for Catalysts", J. Catal., 55. 63 (1978).
11. S. Tsuchiya, Y. Amenomiya, R.J. Cvetanovic "Study of metal catalysts by temperature programmed desorption", J. catal., 19. 245 (1970).
12. Henirk Topsøe, Nan Topsøe and Hans Bohlbro. "Supported Iron Catalysts: Particle size dependence of catalytic and chemisorptive properties" Dept of Chemical Eng. Univ of Wisconsin, Madison, Wisc. 53706, U.S.A.
13. Y.W. Chen, H.T. Wang, J.G. Goodwin, Jr., "Effect of preparation methodes on the catalytic properties of Zeolite-Supported Ruthenium in the Fisher-Tropsch Synthesis" J. Catal., 83, 415 (1983).
14. Kwong-Yu Chan, Joseph F. Cocchetto, George S. Eftymiou, "Meniscus behavior and Oxygen reduction in Tapered pore gas diffusion electrodes" Electrochem., 331121. 1967 (1988).