

촉매분말법에 의한 PAFC용 다공성 전극제작

김영우 · 이주성

한양대학교 공과대학 공업화학과

Porous Electrode manufacture by catalyst powdering method for PAFC

Yeong Woo Kim and Ju Seong Lee

Department of Industrial Chemical., College of Engineering
Hanyang University., Seoul. Korea

요 약

인산형 연료전지에서 cathode 및 anode 전극의 반응 면적을 넓혀 전극성능을 향상시키고자 전극 촉매층에 가스 확산로를 도입하였다. 촉매층의 제작은 기체 확산로로 이용하고자 제조된, 촉매가 담지되어 있지 않은 PTFE/carbon과 10w/o의 촉매가 담지된 Pt/carbon을 혼합 비율을 달리하면서 촉매 분말법으로 제작하였다. PTFE를 60w/o 담지한 PTFE(60 w/o)/carbon 분말과 Pt(10 w/o)/carbon 분말을 7 : 3의 비율로 혼합하여 제조된 전극이 가장 우수한 성능을 보였다. 이들 조성을 변화시키면서 전극의 다공성과 전극성능을 비교 검토하여 본 결과 전극성능은 기체 확산로로 이용되는 macro pore와 전해질의 침투로 이용되는 micro pore 모두가 많이 형성됨에 따라 향상되었음을 알 수 있었다. 이때 전극에 담지된 백금 촉매의 양은 0.2 mg/cm^2 이었으며 PTFE 함량은 42w/o이었다. 작동 온도 150°C , 단자전압 0.7 V에서 전류밀도는 220 mA/cm^2 이었다.

Abstract—Gas diffusion passes are introduced to catalyst layer so as to enlarge reaction region in cathode and anode and then improve electrode performances. The catalyst layer was manufactured with PTFE/carbon (none catalyst loaded) for gas diffusion and Pt/carbon (10 w/o Pt catalyst loaded) by varying the mixing ratio of (PTFE/carbon) to (Pt/carbon) by catalyst powdering method. The electrodes made by mixing Pt(10 w/o)/carbon powders and PTFE/carbon powders containing 60 w/o PTFE at the ratio of 7 : 3 showed the best electrode performances. It was known that by comparing the porosities to electrode performances the electrode performances were increased as both macro pore for gas diffusion and micro pore for electrolyte intrusion were formed much more. The platinum catalyst content in electrode was 0.2 mg/cm^2 and the PTFE content was 42 w/o. The electrode performance in unit cell was $220 \text{ mA/cm}^2/0.7 \text{ V}$ at operating temperature of 150°C .

1. 서 론

전극성능을 결정하는 기체 확산 전극에서 가장 중요한 내용은 전극반응이 일어나는 전극의 촉매층(반응층)의 구조에 있다.

이상적인 촉매 반응층의 구조는 촉매가 밀집되어 있는 반응층(촉매층)에 전해질이 스며들어 반응면적이 될 수 있는 한 넓은 3상 계면을 갖는 전극구조이다. 이러한 전극을 만들기 위해서는 1) 반응층의 모든 부분에 많은

기체용해 자리를 제공하여야 하며, 2) 반응 기체를 기체용해 부근(gas dissolving site)까지의 확산이 원활히 이루어질 수 있는 기체 확산로의 제작이 필요하다. 그리고 3) 전극반응 단계중 가장 속도가 늦는 단계가 용존 기체가 반응층에 분포되어 있는 촉매층까지의 확산 단계이기 때문에 용존 기체가 기체용해 자리로부터 촉매층까지의 확산 거리가 짧은 구조가 필요하며, 4) 촉매층에서 반응하여 생성된 전자를 집전체에 원활히 공급 또는 상대전극에서 흘러오는 전자를 각 반응부위에 잘

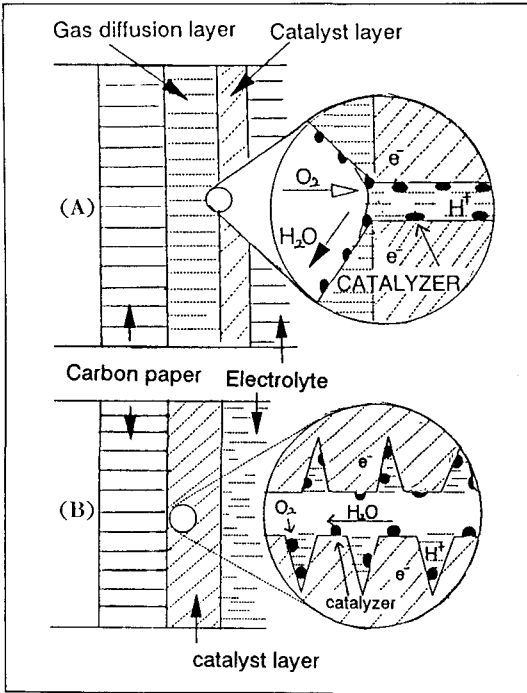


Fig. 1. Sketches of porous electrode structure models. (a): Traditional porous electrode model (b): Porous electrode model under study

전달할 수 있는 구조로 만들어야 한다.

따라서 전극구조설계에서 반응가스의 대부분이 전극 반응으로서 유효한 전극, 즉 반응기체가 반응층의 모든 부분에 공급되며, 기체공급 속도가 모든 촉매부근에서의 기체소모(반응) 속도(gas feed rate) 보다 큰 전극을 만들기 위해서는 촉매층에 직접 기체 공급망(gas supply network)을 도입하는 것이다¹⁻⁸⁾.

최근에 나오는 전극 모델¹⁻¹²⁾에서 기체 공급로가 Teflon 입자들로 구성되도록 한다는 내용이 나와 고려되고 있으나 그 확산 거리는 그래도 짧지가 않음을 볼 수 있다. 따라서 확산거리를 감소시켜 전극성능을 향상시키고자 촉매층에 기체 공급망(gas supply network)을 도입하는 방법에 대하여 고찰하였다.

Fig. 1(a)은 촉매층과 기체 확산층을 각각 분리 제작하여 laminar 형태로 만든 전극으로 촉매층과 기체확산층 사이에서 반응이 일어나는 전극 모델을 나타낸 것이며 Fig. 1(b)는 본 연구에서 단일 촉매층에서 기체 공급이 이루어지는 기체 공급망과 기체 공급망 주변에 많은 기체 용존 자리가 있는 전극구조의 모델을 나타낸 것이다. 이러한 전극은 충분한 양의 반응 기체가 공급될 수 있고 확산 거리가 짧아지게 되어 전극의 성능을 높일

수 있다고 보았다.

따라서 본 연구는 Fig. 1(b)와 같은 구조를 갖는 전극을 제작하기 위한 목적으로 전극제조 방법을 촉매가 담지되어 있지않은 PTFE/carbon 분말과, 백금촉매가 담지된 Pt/carbon 분말을 혼합하여 직접 제작하는 촉매 powdering법으로 하여 전극성능과 다공도를 고찰하여 보았다.

2. 실험방법

2-1. 재료 및 시약

촉매 담체는 미국 Cabot사제 Vulcan XC-72(비표면적 254 m²/g) 카본블랙을 사용하였다. 900~950°C 로 5시간 질소 분위기에서 열처리하여 불순물을 제거하였다. 백금촉매는 염화백금산(H₂PtCl₆·6H₂O, Kojima Chemical Co.)을 사용하였으며 콜로이드 방법으로써 카본블랙 담체에 백금촉매를 담지하였다. 이때 사용된 환원제는 sodium dithionite(Na₂S₂O₄, Shinyo Pure Chemicals Co.)이었다. 전극 제작시 전극의 binder로서는 PTFE 현탁액(Du Pont 30-J)을 사용하였고 전극의 지지체로서는 carbon paper(Toray, TGP-H-060)를 사용하였으며 그외의 시약은 모두 특급시약을 사용하였다.

2-2. 촉매 담지

콜로이드 방법에 의한 촉매담지 방법은 다음과 같다. 우선 염화백금산을 증류수에 녹인 다음 용액의 온도를 60~65°C 가 되도록 가열하였다. 다음 증류수에 녹인 환원제 용액을 염화백금산 용액에 서서히 적하시켰다. 이때 첨가된 환원제의 양은 염화백금산 1M에 대해 7~8M을 첨가하였다. 약 한시간 가량 계속 교반하면서 백금 콜로이드 용액(Pt-S sol)을 만들었으며 이때의 용액의 색은 짙은 적갈색의 투명한 용액이었다. 미리 초음파 분산기로 극도로 분산시킨 콜로이드 용액에 백금 함량이 10 w/o 담지 되도록 일정한 양의 카본블랙을 넣은 후 1분간 다시 교반산시켰다. 24시간 동안 교반하여 촉매(Pt(10w/o)/carbon)를 제조하였다. 카본블랙상에 담지된 백금촉매는 다시 수소 분위기, 1000°C 에서 소결하여 황성분의 제거 및 촉매를 안정화하였다. Fig. 2(a)에 콜로이드 방법에 의한 백금 촉매의 담지 방법을 도시하였다.

2-3. 전극성능측정 및 다공도 측정

제작된 전극의 전기 화학적 측정은 potentiostat/galvanostat(EG & G PARC사 model 273 A)를 이용하여 전류밀도와 Tafel 기울기를 측정하였다. 전극 cell¹²⁾의 반응온도는 측정이 비교적 편리하고 기준 작동온도에

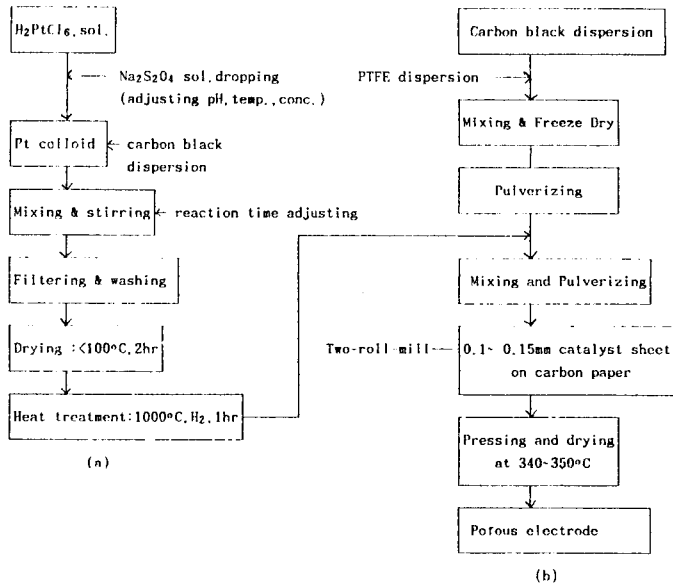


Fig. 2. Process chart of Pt/C catalyst preparation by colloidal method(a) and porous electrode manufacturing(b).

서의 전극성능경향과 거의 차이가 없는 조건인 150°C로 하였고 전해질은 120% 인산을 사용하였다. 전극성능 실험은 온도가 일정하게 유지되는 mechanical 오븐속에서 행하였다. 반쪽전지 실험에서의 참조전극은 같은 인산전해질 속에서의 백금 입힌 백금금속에 대한 수소의 가역전위를 기준으로한 전극(NHE)을 직접제작하여 사용하였다. 전극의 다공도측정은 porosimeter(Micromeritics pore size 9320)로 측정하였으며 전지의 성능과 비교 검토하였다.

2-4. 전극제작

2-4-1. 기체공급망용 PTFE/carbon 분말 제조

카본블랙을 초음파 분산기로 분산시킨 후 PTFE 현탁액을 첨가하여 약 3시간 동안 교반하였다. 다음 여과하여 액체 질소에 냉각한 후 진공오븐에 건조하였다. PTFE 현탁액에 첨가되어 있는 소량의 계면활성제(Triton X100)를 제거하기 위해 다시 250°C 진공 오븐속에서 3시간 동안 열처리하였다. 제조된 시료는 분쇄기를 사용하여 매우 고운입자로 제조하였다.

2-4-2. 전극제작

콜로이드 방법으로 백금촉매를 담지시킨 Pt/carbon 시료를 상기한 방법으로 제조한 PTFE/carbon 가루와 혼합하여 약 10분간 교반기로 강렬하게 혼합하였다. 이와같이 혼합된 이종분말을 분말 상태 그대로 two-roll-mill을 이용하여 0.1~0.15 mm의 두께를 갖는 촉매층 sheet를 제작하였다. 이때 촉매층의 촉매량은 0.5 mg/cm² 이었다.

미리 PTFE 40 w/o 수용액으로 담지 처리시킨 carbon paper(Toray, TGP-H-060)위에 촉매층 sheet를 얹고 온도 340~350°C 에서 0.5 kg/cm²의 압력으로 5분간 hot pressing하여 전극을 제작하였다. 이러한 전극제작 공정을 Fig. 2(b)에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. PTFE함량에 따른 전극성능고찰

Fig. 1(b)에 나타난 전극구조모델에서와 같이 촉매층에 기체공급망을 많이 도입하여 3상 계면을 높이기 위해서는 기체공급망이 전해질에 젖지 않는 구조로 되어야 한다. 따라서 기체공급망은 보다 많은 PTFE로 구성되어 높은 발수 성을 갖고 모세관 현상으로 인한 전해질의 침범을 막기 위해 기공이 큰 구조로 되어야 한다. 이러한 기체공급망을 촉매층에 도입하고자 촉매가 담지되어 있지 않은 PTFE/carbon 분말과 촉매가 10 w/o담지된 카본촉매(Pt(10w/o)/carbon)을 혼합하여 전극을 만들었으며 이때 Pt(10 w/o)/carbon 촉매는 PTFE를 담지 하지 않고 사용하였다. 이와같은 촉매제조 방법을 촉매분말법이라 명명하였다. Fig. 3은 PTFE/carbon : Pt/carbon의 무게 혼합비율 3 : 1로 하여 전극을 제작할때 PTFE/carbon에 대한 PTFE 함량 변화에 따른 단전지에서의 전극성능을 나타내었다. 이때 PTFE 함량의 변화는 PTFE/carbon 전체무게에 대해 30~70 w/o였다. 그결과 PTFE/carbon의 비율이 60/40일때가 가장 좋은 성능을 보였다. 이때 촉매층의 촉매량은 0.2

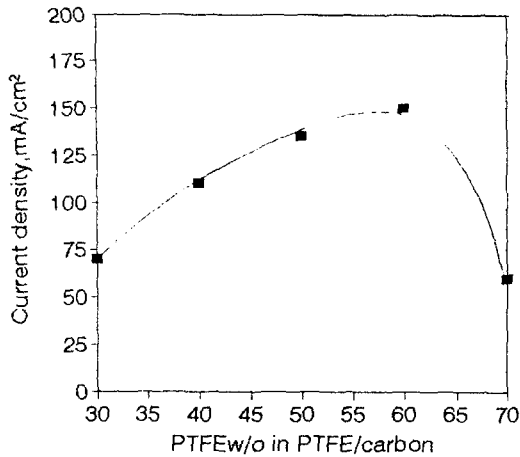


Fig. 3. Current densities in unit cell as to PTFE content in PTFE/carbon.

Operating condition; PTFE/carbon: Pt(10 w/o)/carbon=1: 1, Temp.: 150°C, P.A conc.: 120 w/o, Cell voltage: 0.7 V, Reaction gas: air and H₂/CO₂(25.2/74.8).

mg/cm²이었다. 따라서 PTFE/carbon이 60/40인경우가 전극반응을 일으킬 수 있는 3상계면이 가장 넓게 형성되었다고 생각하였다.

Fig. 4는 PTFE/carbon에 대해 PTFE 함량을 변화시키면서 제작한 전극의 다공도를 나타내었다. 일반적으로 인산형 연료전지에서 다공성 전극의 기공의 크기는 0.1~1μm가 알맞은 것으로 알려져 있다⁴⁾. 이러한 범위의 기공에서 보다 큰 기공들은 기체확산로로 이용되고 보다 작은 기공들은 전해질 침투영역으로 이용되고 있으나 확실한 경계조건은 아직까지 알려진 바 없다. Fig. 5에서 PTFE 함량이 30~60 w/o까지 증가할수록 전체의 다공도가 증가함과 동시에 특히 기공의 분포가 1 μm 이하인 부분이 감소하고 그 이상의 크기를 갖는 기공의 분포는 상대적으로 증가함을 알 수 있었다. 그러나 70 w/o에서는 기공의 분포가 매우 줄어들었으며 이는 PTFE의 함량을 증가함으로써 전극의 대부분의 기공을 폐쇄하였다고 생각하였다. 따라서 본 실험에서 제작한 전극의 다공도를 평가한 결과 기체 확산로는 주로 PTFE에 의해 생성되었음을 알 수 있었으며 PTFE 함량이 60 w/o일 때가 가장 큰 다공도의 값을 가졌다. 이때의 다공도는 38%(전보¹²⁾)에서 rolling법으로 제작한 전극의 경우 다공도는 18.2%)이었다. 이때 기체확산층으로 생각되어지는 macro 기공과 전해질 침투로 생각되어지는 micro 기공이 비교적 잘 분포되었다고 보았다. 이러한 결과를 Fig. 3의 전극성능결과와 비교하면 PTFE 60 w/o를 첨가한 PTFE/carbon 분말을 사용했을 때가

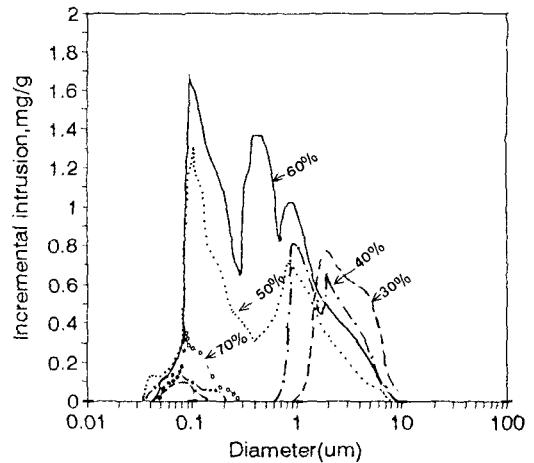


Fig. 4. Pore volume distribution as to PTFE contents in PTFE/carbon powder.

기체확산로가 가장 이상적으로 형성되었다고 생각되어지며 따라서 전극반응면적이 증가되어 전극성능향상을 가져왔다고 사려되었다.

3-2. PTFE/carbon함량에 따른 전극 성능고찰

전극성능은 일반적으로 촉매량을 증가시킴으로써 향상시킬 수 있다.

따라서 촉매분말법으로 제조한 전극에서 백금촉매량의 증가에 따른 전극성능을 살펴보기 위하여 PTFE(60 w/o)/carbon과 Pt(10 w/o)/carbon의 혼합 비율을 9:1~7:3으로 달리하면서 전극의 성능을 고찰하여 보았다. PTFE(60 w/o)/carbon에 대한 Pt(10 w/o)/carbon 촉매의 함량비를 6:4 또는 5:5(PTFE(60 w/o)/carbon : Pt(10 w/o)/carbon)로 하여 촉매량을 증가시키지 못한 이유는 촉매량을 증가시킬 경우 전극제작이 매우 어려웠기 때문이다. Fig. 5는 PTFE(60 w/o)/carbon과 Pt(10 w/o)/carbon의 혼합비에 따른 단전지에서의 전류밀도와 반쪽전지에서의 Tafel slope를 비교하여 나타내었다. 이러한 결과, 예상된 바와 같이 Pt(10 w/o)/carbon의 함량이 증가할수록 높은 전류밀도값을 나타냄을 알 수 있었다. 한편 촉매함량이 9:1에서 7:3으로 증가할수록 Tafel slope값이 낮아짐을 볼 수 있었는데 이는 전극의 활성화 과전압이 일정하다고 보았을 때 촉매량이 증가함에 따라 확산 과전압이 낮아짐을 보이는 것으로 용존 반응 가스가 촉매반응 site로의 확산이 원활히 이루어지는 전극구조로 되어 있음을 보여준다고 사려되었다. 이때 전극제작의 최적 조건은 PTFE(60 w/o)/carbon과 Pt(10 w/o)/carbon의 혼합비가 7:3일 때였으며 Pt의 함량은 전극무게에 대해서 3 w/o이었으며 전류밀

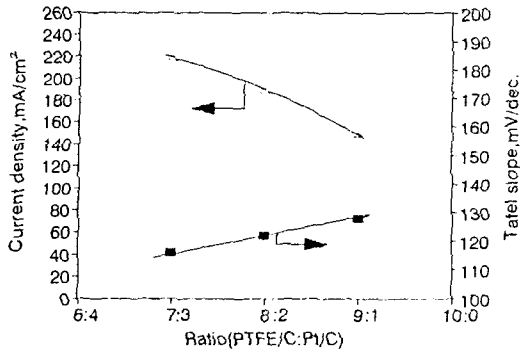


Fig. 5. Current densities in unit cell of 0.7 V and Tafel slope in half cell as to the ratios of PTFE/carbon to Pt/carbon.

도는 0.7 V 단자 전압에서 220 mA/cm²이었다. 본 연구에서 촉매분말법으로 제작한 전극을 단순히 반죽상태에서 rolling하여 제작한 전극(10 w/o)¹²⁾과 전극성능을 비교하여 보면 10 w/o 담지된 촉매를 rolling법으로 제작한 전극의 촉매함량은 0.5 mg/cm²이었고 두께는 0.1 mm 이었으며 이때의 전극성능은 반쪽전지에서 250 mA/cm²/0.7/NHE이었음을 보아 본 연구에서 3 w/o 담지된 촉매를 사용하여 촉매분말법으로 제작된 전극은 촉매함량이 0.2 mg/cm²으로 단전지에서의 전극성능이 220 mA/cm²/0.7 V로 촉매함량이 적음에도 불구하고 높은 전류값을 보여 촉매의 이용율이 rolling 방법보다 매우 향상되었음을 알 수 있었다. 이는 전극단위 면적당 단위 촉매량에 대한 전류밀도를 비교하여 보면 쉽게 알 수 있다.

Fig. 6은 PTFE(60 w/o)/carbon과 Pt(10 w/o)/carbon의 무게비에 따라 제작한 전극의 다공성을 나타내었다. PTFE를 담지하지 않은 촉매(Pt(10 w/o)/carbon)의 함량이 증가할수록 전해질의 침투 공간인 micro pore의 부피 및 기체 확산로인 macro pore의 부피가 함께 증가함을 알 수 있었으며 PTFE(60 w/o)/carbon(기체공급망)과 Pt(10 w/o)/carbon(반응층)의 혼합비가 7 : 3일 때가 macro pore와 micro pore의 양이 가장 우수하였다. Fig. 5의 PTFE(60 w/o)/carbon 과 Pt(10 w/o)/carbon의 함량비에 따른 전지성능 경향과 비교하여 보면 앞서 서술한 바와같이 다공성이 증가함으로써 전극면적이 증가되었다는 사실과 일치함을 알 수 있었다. 결국 전극성능을 향상시키기 위해서는 전해질이 침투할 수 있는 영역 즉 micro pore를 넓히고 또한 촉매를 둘러싸고 있는 전해질과 반응가스와 잘 접촉할 수 있는 가스공급로 즉 macro pore의 형성이 잘 이루어진 전극구조를 제작하는 것임을 볼 때 본 연구에서 촉매분말법으로 제작된 전극에서 PTFE(60 w/o)/carbon(기체공급망)과 Pt

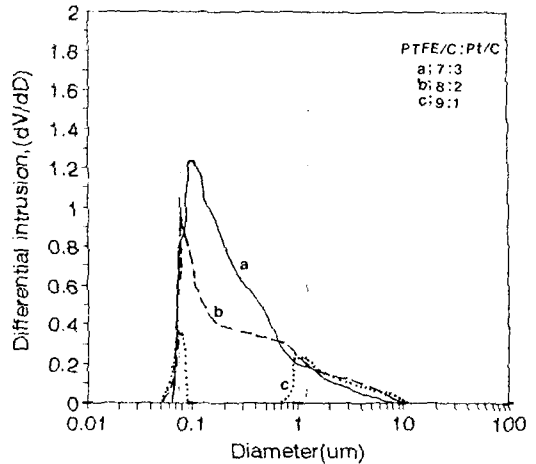


Fig. 6. Pore volume distribution as to the ratios of PTFE/C to Pt/C.

(10 w/o)/carbon(반응층)의 혼합비를 7 : 3으로 하였을 때가 보다 이상적인 전극구조로 되어 있음을 알 수 있었다. 이와같은 방법을 응용, 개선한 고전류밀도의 전극제작방법에 대해서는 다음 기회에 보고할 예정이다.

4. 결 론

전류밀도를 지배하는 반응속도 결정단계가 용존반응 기체의 반응촉매부위까지의 확산이므로 기체의 확산에 큰 영향을 주는 기체 공급망의 구조를 개선함으로써 반응기체 확산 및 용존 반응기체의 확산을 향상시킬 수 있었다. 따라서 본 연구는 촉매층에 기체공급망을 도입하여 전극성능을 향상시키고자 촉매분말법(powdering method)으로 전극을 제작하여 전극성능과 다공도를 검토한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. PTFE/carbon을 제조할때 PTFE함량의 최적량은 60 w/o이었다.
2. 전극제작에 있어서 최적 조건은 PTFE(60 w/o)/carbon 분말과 Pt(10 w/o)/carbon분말을 무게비로 7 : 3으로 혼합하여 제작할 때 이때의 전류밀도는 단자전압 0.7 V의 단 전지에서 220 mA/0.2 mg/cm²이었다.
3. 전극성능의 향상 원인으로서 생각되는것은 전극 제작방법을 촉매분말법에 의한 전극구조의 개선으로 전극반응면적인 3상 계면을 증가시켰기 때문이라고 보았으며 이에 따른 촉매의 이용율이 매우 증가하였음을 알 수 있었다.
4. Tafel slope값을 측정한 결과 115~120 mV/dec. 정도의 낮은 값을 나타냄으로서 확산과 전압이 낮은

전극구조로 되어 있음을 알 수 있었다.

5. 전극제조공정이 매우 간단하였으며 전극의 두께를 임의적으로 쉽게 조절할 수가 있는 우수한 전극제조방법이라고 사려되었다.

감 사

본 연구는 동력 자원부에서 시행한 대체에너지 기술 개발사업비 지원에 의해 수행된 결과이며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. M. Watanabe and S. Motoo, "일본 전기화학" 175 (1983).
2. M. Watanabe, M. Tomikawa and S. Motoo, *J. Electroanal Chem.*, **195**, 81 (1985).
3. M. Watanabe, K. Makita, H. Usami and S. Motoo, *ibid.*, **197**, 195 (1986).
4. M. Watanabe, M. Uchida and S. Motoo, *ibid.*, **199**, 311 (1986).
5. J. Giner, J. M. Parry, S. Smith and M. Torohan, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1692(1989).
6. L. W. Niedrach and H. R. Alford, *ibid.*, **112**, 117 (1965).
7. T. Mori, J. Imahashi, T. Kamo, K. Tamura and Y. Hishinuma, *ibid.*, **133**, 895 (1986).
8. W. M. Vogel and K. A. Klinedinst, *J. Electrochimica Acta*, **22**, 1385 (1977).
9. U.S.P 4163, 811.
10. R. R. Paxton, J. F. Demendi, G. J. Young and R. B. Rozene, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 932 (1963).
11. T. Maoka, *Electrochimica Acta*, **33**, 371 (1988).
12. J. I. Park, D. Y. Yoo, J. S. Lee, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **28**, 395 (1990).
13. J. I. Park, J. W. Kim, J. S. Lee, *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **1**, 224 (1990).
14. J. W. Kim, Y. W. Kim, J. S. Lee, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **29**, 513 (1991).
15. J. W. Kim, Y. W. Kim, J. S. Lee, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **24**, 162 (1991).