

인산연료전지용 탄소재료의 전기화학적 분극특성

辛 鎮 教 · 鄭 道 陽 · 尹 勝 烈
한양대학교 공과대학 재료공학과

Electrochemical Polarization Behavior of Various Carbon Materials for Phosphoric Acid Fuel Cells

Jingyo Shin, Doyang Jeong and S. R. Yoon

Dep't of Materials Eng., College of Eng., Hanyang University

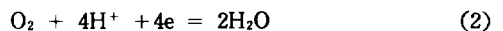
Electrochemical polarization behaviors of various carbon electrodes were measured using potentiodynamic, potentiostatic and cyclicvoltametric method under phosphoric acid fuel cell conditions at ambient pressure. The carbon electrodes were made of various carbon sources such as carbon blacks bonded with polytetrafluoroethylene, commercial carbon papers, a glassy carbon and a graphite. The shape of potentiodynamic anodic polarization curves for the carbon electrodes could be classified into four types with different Tafel-like slopes and polarized current values depending on carbon species. The results of tests revealed that the larger the Tafel-like slope and current values, the greater the degree of disorder on the carbon surface. Measurements of current efficiency for CO₂ evolution and cyclic voltamogram indicated that at least two anodic processes occurred in the corrosion of carbon: the evolution of CO₂ and the formation of a surface oxide. At all potentials a linear relationship was observed between logarithms of the potentiostatic anodic current, *i* and polarization time, *t*. The slope of the log *i* vs. log *t* plot was dependent on carbon species and electrode potential. It had a larger value at lower potentials. This phenomenon was ascribed to the reduction of active sites on carbon surface as the polarization time elapsed.

1. 서 론

연료전지란 기체연료의 연소를 전지내에서 일으키므로서 연소시 발생하는 화학에너지를 직접 전기에너지로 바꾸도록 하는 일종의 고 효율 발전방식을 말한다.^{1, 2)} 연료전지는 전해질의 종류에 따라 그 명칭이 다른데 인산 전해질을 사용하는 인산연료전지(Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)가 현재 일본에서 상품화단계에 임박해 있고 우리나라에서도 실용화 연구에 박차를 가하고 있다.³⁾

인산연료전지(PAFC) 양극에서는 식 (1)로 나타낸 수소가스의 산화반응이 일어나고 음극에서는 식 (2)

로 나타낸 산소(공기중의 산소로 공급됨)의 환원반응이 일어나 결국 총괄반응은 수소와 산소가 결합하여 수증기가 되는 반응이 된다.



또 PAFC 운전조건은 시설용량이 1 MW 내외인 경우 단위전지 기준으로 0.7 V, 200 ~ 220 mA/cm², 190 °C, 4 bar이하인 상압방법이 적합하다고 하며, 10 MW이상인 경우에는 같은 전압, 전류밀도, 205 °C, 7~8 bar의 승압방법이 경제적이다 하는데²⁾ 단위전지 적층방식과 제조방법에 따라 전극구조의 변화가

있기는 하지만 다공성 탄소전극이 실용전극의 대종을 이루고 있다.²⁾

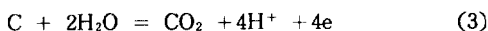
PAFC용 탄소전극은 카아본 블랙(carbon black) 분말을 합성수지(예를 들어 polytetrafluoroethylene, PTFE)와 혼합 반죽하여 current collector에 발라서 성형시킨다.⁴⁾ 이때 PTFE의 함량을 조절하면 소수성의 정도가 달라져서 액체 전해질과 접하는 얇은 탄소층은 wettability가 좋게 되고 여기에 Pt 전해촉매가 분산되어 있어 전극반응이 일어나는 자리(촉매층)가 되며, 또 기체가 접하는 쪽에는 액체가 침입하지 못하고 기체만이 확산할 수 있는 소위 가스층을 형성하여 각 층이 고유의 기능을 갖는 다층 전극으로 구성되어 있다.

또 PAFC에서는 양극과 음극용 탄소전극판을 분리하면서 연료 및 산소(공기)의 통로로 사용되는 분리판(bipolar plate)이 중요한 전지부품으로 쓰이고 있으며 이것 역시 제조방법에 따라 그 특성에 차이가 있으나 탄소가 주성분으로 되어 있다.

PAFC의 실용화 연구에서 그 성능을 장기간(5000시간 이상) 시험하는 도중 나왔던 결과에 의하면 탄소전극재료의 부식이 전지의 성능과 수명을 저하 단축시키는 요인으로 부각되어 이들의 부식특성과 내식성이 개선된 탄소재료들을 찾는 일이 중요한 문제로 대두되었다.⁵⁾

PAFC에서의 부식문제는 음극에서 발생하는 얇은 촉매층의 부식 및 분리판의 부식으로서, 촉매층의 탄소산화에 기인된 전극판에서의 Pt 유실 및 분리판의 부식으로 인한 인접 양극과 음극사이에서의 분로전류(shunt current) 흐름이 연료전지 수명에 중요한 영향을 미치게 된다.

PAFC 운전조건하에서 탄소의 부식은 다음 반응식 (3)으로 나타낼 수 있으며 탄소전극의 종류, 전지온도, 인산농도, 기체압력, 수증기분압, 음극전위에 모두 영향을 받을 것이 예상된다.



따라서 이 경우 부식특성 연구는 전위가 제어될 수 있는 전기화학적 방법으로 접근하는 것이 바람직하다.

본 연구는, 이러한 배경하에서 PAFC용 각종 탄소 후보재료들의 전기화학적 분극특성을 PAFC 운전조건하에서 측정하여 이들의 부식데이터들을 확보하고, 앞으로 Pt 전해촉매를 담지할 탄소재료를 선정할 때 필요한 구비 조건과 도움이 될 부식평가 방법이 어떠한 것인지 파악해 놓고자 수행되었다.

2. 실험

2.1 사용된 탄소재료의 종류 및 성질

Table 1에는 본 연구에서 취급하였던 탄소재료의 종류와 그 성질을 요약해 놓았다. No. 1~5 까지의 각종 카아본블랙 분말은 PTFE와 결합하여 촉매층으로 쓸 탄소전극을 성형하는데 사용되었으며 No. 6~9의 carbon paper, vitreous carbon, graphite 은 상품화되어 있는 제품을 구입한 것으로서 비교용 참고재료로 사용한 것이다. carbon paper들은 미국, 일본에서의 PAFC 실용화연구에서 current collector로 사용되기도 하였고 No. 8의 vitreous carbon은 glassy carbon이라고도 불리는 아주 흥미있는 탄소재료로서 외관이 마치 검은 유리와 같이 매끈하고 딱딱하며, 내식성이 좋아서 앞으로 염가로 생산되면 bipolar plate와 같은 부품으로 사용되리라 기대되는 물질이다.

2.2 탄소전극 시편의 제작

카아본 블랙 분말을 사용한 탄소전극의 제작공정을 Fig. 1에 요약해 놓았다. 이 탄소전극들은 카아본 블랙 분말을 isopropanol + H₂O 1:3 용액에 적신후 60% PTFE emulsion (Asahi Fluoropolymers Co., Ltd. 제품)과 혼합 반죽하고 원통형의 틀에 넣어 성형→건조→압연→소결 과정을 거쳐 두께 0.2~3.0mm의 다공성 시편으로 만들었다. 위에서 카아본 블랙/PTFE 중량비는 80/20으로 하였다.

또 Table 1에 나타낸 carbon paper, glassy carbon, 흑연과 같은 시판 탄소제품들도 적절한 크기와 양으로 잘라 전극 시편으로 만들었다.

Table 1. Description of carbons examined in the present study.

No	Carbon	Source	Comments
1	Acetylene black	Denki Kagaku Co.	Surface area : 65m ² /g. Thermal black
2	Vulcan XC 72	Cabot	Surface area : 254m ² /g. Furnace black . Low resistivity Pore Volume (DBP) : 178ml/100g
3	Black Pearls 2000	Cabot	Surface area : 1475m ² /g. The most conductive furnace black commercially available. Pore Volume (DBP) : 330ml/100g
4	CSX 150 A 2 M-3114	Cabot	Surface area : 1025m ² /g. A Sample from manufacturer experimental grade.
5	Ketjen Black EC 300J	Akzo Chemie America	Surface area : 800m ² /g. Pore Volume (DBP) : 365ml/100g. Very high conductivity.
6	Grade PC 206 Carbon paper (A plane)	Stackpole	Used as a fuel cell substrate. Apparent density : 0.40g/cm ³ . Real density : 1.94g/cm ³ . Specific Resistance : 0.0025 ohm-in. Total porosity : 80-83%. Crush strength : 200 psia.
7	E-175 Carbon paper	Kureha Carbon Fiber	Used in a fuel cell electrode. Weight : 150g/m ² . Thickness : 0.40mm. Surface resistance : 0.5Ω/sq.
8	Vitreous Carbon	Atomergic Chemicals Co.	Rod and plate shape. Known as cellulose carbon or glassy carbon. 5500 microhm/cm. Compressive strength : 3000kg/cm ²
9	Graphite	Private source	Electronic grade sample.

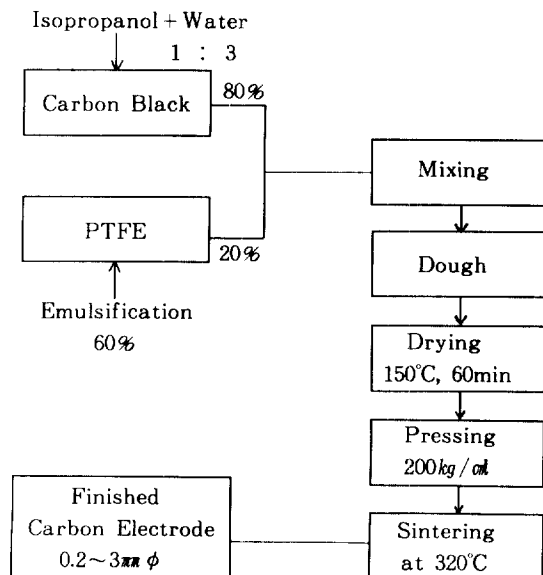


Fig. 1. Process flowsheet for manufacturing of carbon black electrodes used in the present study.

2.3 상압하 실험장치 및 방법

Fig. 2는 상압하 실험장치의 개략도이다. 전해용기(A)는 국산 내열초자를 써서 만든 것으로서 이 용기를 proportional type 자동온도조절기(B)로 작동되는 heating mantle(C)로 감싸 가열하여 원하는 실험온도를 $\pm 1^\circ\text{C}$ 오차범위내에서 유지시킬 수 있었다. 전해용기 상부에는 여러개의 tapered joint 통로를 만들어 이들을 통하여 탄소전극(WE), 백금 망대극(CE), 염다리(D), 열전대(TC), 가스출입관등을 삽입하였다.

탄소전극은 Au lead선에 감아 그림에 보인 바와 같이 인산용액 액면 위에 뜨게하거나 필요에 따라 액속으로 침지시켰다. 또 탄소전극들은 다공성 전극임을 감안하여 진공으로 뽑은 pyrex유리 용기 속에서 상온의 인산용액을 미리 진공침투시켜 인산액이 전극내의 기공에 모두 채워질 수 있도록 하였다.

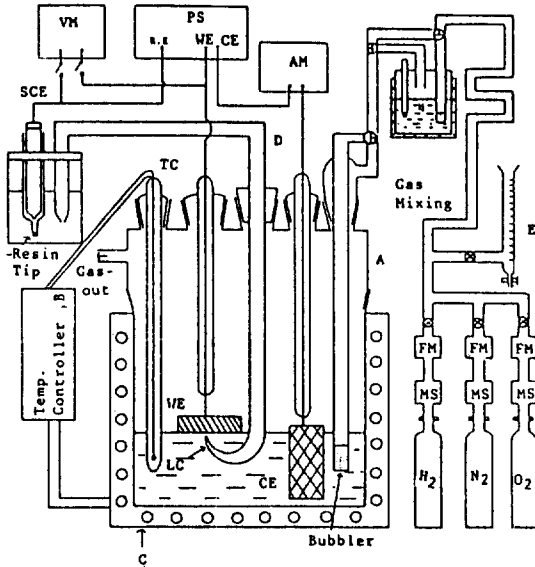


Fig. 2. A schematic drawing of experimental set-up.

기준전극으로는 반응실 밖에 상온 상압하에 놓여 있는 포화감홍전극(SCE)을 사용하였다. PAFC에서 연료로는 H₂가스를 사용하고 또 백금촉매가 탄소전극 촉매층에 분포되어 있기 때문에 PAFC양극판 자체를 가역수소전극(Reversible Hydrogen Electrode, RHE)으로 생각할 수 있으며 따라서 문헌에 나타난 전위값들을 보면 모두 이 RHE 값을 기준으로 삼는 경우가 많이 있었다. 그러나, 본 연구에서 처럼 실험조건(온도, 인산농도 등)을 바꾸어 주어야 할 경우에는 RHE 값이 자주 변하기 때문에 RHE를 기준 전극으로 삼는 것은 불편하다고 생각하였다. 따라서 전해용기밖에 놓인 SCE를 기준전극으로 삼고 필요한 때에는 RHE 값을 SCE에 대하여 직접 측정하여 RHE 값으로 환산하였다. RHE 값을 측정할 때 Pt전극으로는 표면적이 넓은 백금망을 사용하였다. 백금전극의 표면적이 적을 때에는 수소전극의 전위가 안정하지 못하였다. 따라서 앞으로 나오는 전위값은 다른 언급이 없는 한 모두 SCE에 대하여 읽은 값이다.

SCE는 resin tip을 부착시킨 소형 용기 내에 KCl을 담고 그 안에 SCE를 담았다. 이 resin tip은 미국 PARC사 제품으로서 전위값에는 거의 변화를 주지않으면서 인산용액이 염소이온으로 오염되는 것을 막아주었다. 염다리는 실험용액과 같은 용액으로 채웠고 탄소전극과 접하는 염다리 끝은 Luggin capillary(LC)로 만들어 주어 IR drop을 최소화시키려 하였다.

인산의 농도는 85% 1급시약을 기준으로 하여 이보다 농도가 진한 용액은 85% H₃PO₄, 수용액을 180°C에서 약 3시간 끓여서 얻거나 또는 85% H₃PO₄에 P₂O₅를 화학양론적으로 가하여 얻었고, 상온에서 비중계로 인산의 비중을 측정하여 그 농도를 확인하였다.

실험에 사용한 가스는 모두 공칭 five nine grade의 것이었고 molecular sieve와 silica gel로 채워진 건조제 층(MS)을 통과시킨 뒤 bubble soap method(E)로 그 유량의 눈금을 매긴 초차체 유량계(FM)를 거쳐 전해용기내로 들어가게 하였고 필요에 따라 가습장치(H)를 통과시키므로써 주어진 온도에서의 수증기압을 동반하고 반응실 내로 들어갈 수 있도록 하였다.

전극전위와 전기화학적 분극거동은 Keithley model, multimeter, electrometer, PARC model 273 potentiostat, PARC model 350A Corrosion Measurement System등을 사용하여 통상의 방법대로 정전위분극거동, 동전위분극거동을 측정하였다.

탄소전극의 부식생성물이 과연 CO₂인지 또 그 발생량은 어느 정도인지 확인해보기 위하여 탄소전극 위에 가스포집장치를 부착하고 정전위 분극시 발생한 가스의 종류와 양을 분석 측정하였다. 가스분석은 포집된 가스를 주사기로 채취하여 gas chromatograph로 수행하였다. 이때 사용한 column은 Porapak Q이었다.

또 필요에 따라 BET방법으로 탄소전극시편의 true surface area를 측정하였고, 표면산화물의 존재 여부를 순환전압전류곡선 측정으로 확인해 보았다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 3은 먼저 넓은 전위 범위에 걸쳐 탄소전극의 분극특성을 알아 보고자 아세틸렌 블랙(acetylene black)으로 만든 탄소전극(이하 "F전극"이라 약칭함)을 기준 시험편으로 하여 대기압하, 158°C, 100% 인산용액 내에서 동전위분극곡선을 측정할 결과이다.

"F전극"은 Fig. 1의 제작법에 따라 만들었고 시험편의 크기는 $1 \times 1 \times 0.3$ cm, 중량은 115 ± 5 mg이었다. 따라서 이 "F전극"에 포함된 아세틸렌 블랙의 함량은 대략 90mg이 된다. 또 "F전극"의 BET 측정결과 실제 표면적은 $63.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 나타났다.

Fig. 3에서 전위주사는 "F전극"을 인산용액 위에 부유시키고 열린회로전위, E_{oc} 가 안정될 때까지 약 1시간가량 유지시켰다가 -1.0 V에서 $+1.25$ V까지 $1 \text{ mV}/\text{sec}$ 로 전위가동시켰고 그림에는 재현성을 보이기 위하여 3회 실험결과를 중첩시켜 나타내었다. 그림에서 전류축은 전류밀도값이 아니라 측정된 전류값 자체임을 주의하기 바란다.

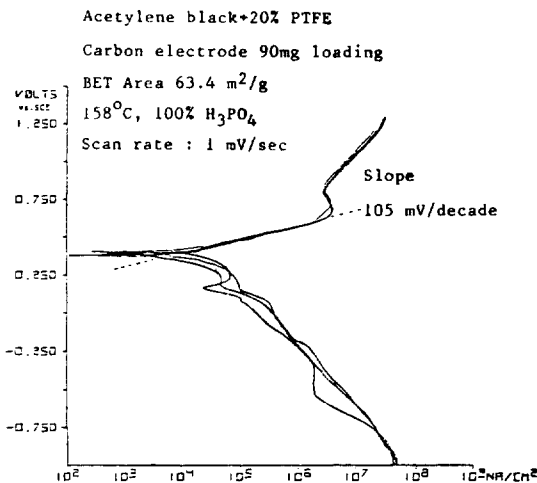


Fig. 3. Potentiodynamic polarization behavior of acetylene black electrode ("F electrode") in 100% H_3PO_4 at 158°C under atmospheric pressure.

Fig. 3을 보면 음분극 영역에서는 전류값의 변동이 다소 심하나 양분극 영역에서는 재현성이 아주 뚜렷한데 양분극시 낮은 전위 영역에서 기울기 $105 \text{ mV}/\text{decade}$ 의 뚜렷한 Tafel거동을 보이고 있으며 전위가 높아짐에 따라 $650 \sim 700 \text{ mV}$ 에서 약간의 활성태-부동태 전이현상을 보이다가 대략 800 mV 이상에서는 다시 과부동태 전류값이 증가하고 있다.

탄소전극의 양분극곡선은 일단 식 (3)으로 나타낸 탄소의 산화반응을 대변하는 것이라 볼 수 있다. 따라서 탄소전극에서 양분극시 나타나는 전류값은 바로 해당 전위에서의 탄소의 부식전류가 된다. 그런데, 190°C 상압하 인산연료전지에서는 가동시 단위전지의 cell potential이 0.7 V, 비가동시는 1.0 V로 알려져 있다. 이 cell potential은, 전지의 양극 쪽이 바로 식 (1)의 가역수소전극(RHE)이므로, RHE에 대하여 읽은 음극(산소극) 쪽의 전위값이라 볼 수 있고 SCE로 환산하면 대략 값이 0.6 V 및 0.9 V가 된다. 즉 Fig. 3의 양분극 영역은 PAFC 운전조건하에서 음극판의 전위영역에 해당하고 따라서 PAFC에서의 탄소전극 부식은 바로 음극판에서의 탄소부식에 해당된다.

PAFC전지 가동시 전위가 Fig. 3의 Tafel 거동을 나타내는 활성태 영역에 있고 비가동시 전위는 과부동태 영역에 있는 것은 흥미있는 현상으로서 PAFC 음극판을 아세틸렌 블랙으로 만들 경우 전위에 따라 달라지는 2개의 탄소부식 메커니즘이 있게 됨을 알았다.

Fig. 4는 대기압하 200°C, 100% 인산내에서 "F전극"에 0.6 V 정전위를 300분 가하여 포집한 0.05 cc 가스중 0.02 cc를 취하여 gas chromatograph(GC)로 분석한 결과이다 (Fig. 4에 "Sample"로 표시됨). GC측정시 같은 양의 공기 0.02 cc도 취하여 비교 분석하였는데 (Fig. 4에 "Air"로 표시됨), 이는 가스포집장치에 포집된 가스를 주사기로 채취할 때 혼입되어 들어가는 공기도 있게 되므로 "Sample"에서 나타나는 CO_2 피크가 공기중의 CO_2 에 기인된 것인지 알아보기 위함이었다. Fig. 4에서 "Air"와

“Sample” 중에 포함된 공기 피이크는 감도를 16, CO₂ 피이크는 감도를 1로하여 극미량의 CO₂도 확연히 나타나도록 하였다.

Fig. 4의 “Air”와 “Sample”의 CO₂ 피이크를 비교해 보면 “Sample”의 경우가 “Air”의 경우보다 그 강도가 200배 이상 크다. 이것은 포집된 가스가 분명히 CO₂임을 말하는 것이다. 따라서 Fig. 4의 산화전류는 일단 식 (1)에 관련되어 있는 것으로 생각되었다. 그러나 CO₂의 발생량은 흘려 보낸 전기량에 비하여 최대 60%내외로 측정되어서 아무리 실

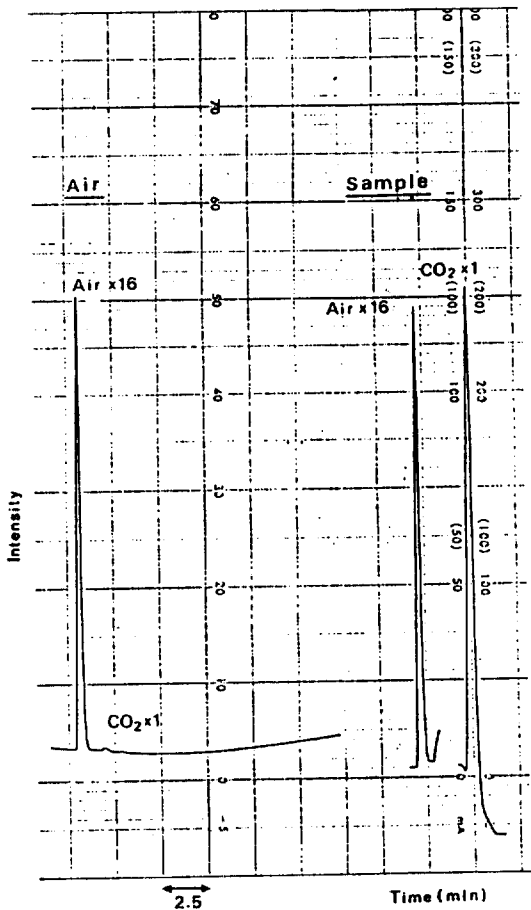


Fig. 4. A gas chromatogram for the collected gas during potentiostatic polarization of acetylene black electrode in 100% H₃PO₄ at 200°C.

험오차를 고려하더라도 또 다른 산화반응이 관련되어 있음을 알 수 있었다.

문헌⁶⁾에 의하면 카아본 블랙을 제조할 때 최종 제품의 물성을 제어하기 위하여 oxygen-containing group(OCG)을 도입하기 때문에 카아본 블랙의 표면은 이러한 물질로 덮혀있게 된다고 한다. OCG의 예로서는 강산성 aromatic carboxyl group, 약산성 phenol 및 hydroquinone유도체, 중성 quinone 및 lactone들이 있으며⁷⁾ 이들 group의 상대적 양은 각 카아본 블랙의 산화처리 방법에 따라 차이가 있다고 한다. Fig. 5는 탄소표면의 OCG를 확인하기 위하여 측정된 “F전극”의 순환전압전류곡선을 나타낸 것이다. 측정은 대기압하 200°C, 100% 인산용액 내에서 전위주사속도 50mV/sec, 10mV/sec로 0~1.2V사이에서 반복수행하였다. Fig. 5의 곡선 1을 보면 양분극 영역의 0.62V에서 뚜렷한 산화피이크를 확인할 수 있고 역방향 전위주사시에도 0.35V에서 환원피이크를 확인할 수 있어서 어떤 redox반응이

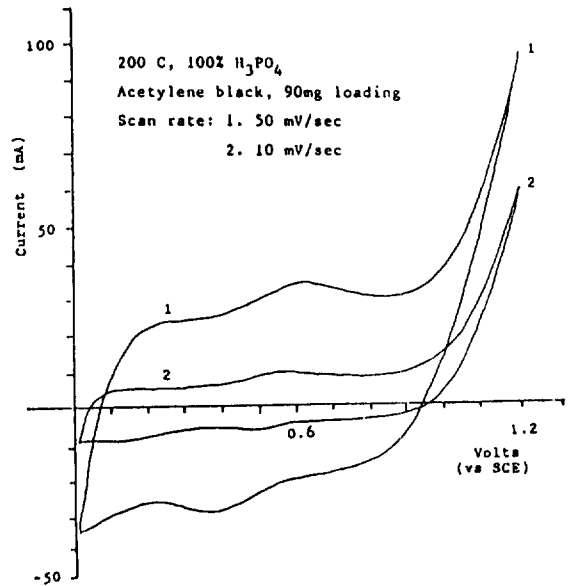
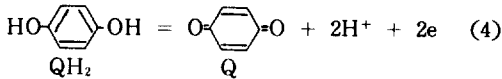


Fig. 5. Cyclic voltammogram of acetylene black electrode in 100% H₃PO₄ at 200°C showing a redox reaction around at 0.6V vs. SCE.

관련되어 있음을 알 수 있다. 전위주사속도가 10mV/sec로 느려지면 이 redox반응의 피크 폭은 0.58V와 0.46V로 가까워졌다. 문헌^{8,9)}을 참조해 보면 이 반응은 식 (4)에 보인 바와 같은 hydroquinone(QH₂)/quinone(Q)의 반응일 가능성이 가장 컸다.



이상으로부터 탄소전극의 산화전류는 식 (3)에 의한 CO₂ 발생전류와 식 (4)에 예시한 바와 같은 phenolic group의 산화전류가 합쳐진 것으로 판단되었으며 카아본 블랙 제조방법에 따라 그 구성비가 다를 것이 예상되었다.

Fig. 6은 Table 1에 나타난 각종 카아본 블랙으로 만든 탄소전극 및 시판 탄소제품들의 동전위 양분극 특성을 나타낸 것이다. 전극 시편은 대부분 길이 × 폭 × 두께 순으로 10 × 10 × 0.2mm에 탄소양이 20mg 포함되도록 제작한 시편을 사용하였고 glassy

carbon은 10 × 8 × 2mm, 200mg의 시편을, 흑연은 10 × 10 × 0.2mm, 35mg의 시편을 썼으며 모두 직경 0.5 mm Au lead선에 연결하여 통전시켰다. 분극측정은 대기압하, 200 °C, 100%인산용액 내에서 안정한 열린회로전위(Eoc, Fig. 6 좌측에 숫자로 표시)에 도달한 뒤 수행하였다. 전위주사 속도는 1mV/sec 이었다.

Fig. 6을 보면 분극곡선의 형태가 4가지 유형으로 확연히 구분됨을 알 수 있다. 첫번째 유형은 그림에서 1, 2, 3으로 표시된 Kureha paper, graphite, Stackpole paper에 대한 분극곡선들로서 S자 모양을 나타내고 있는데, graphite에서의 원자 배열이 규칙적인 것을 고려할 때, 상용화된 carbon paper들이 graphite와 같은 유형을 갖고 있는 것은 이들이 흑연화(graphitized)되어 있기 때문인 것으로 판단되었다.

두번째 유형은 그림에서 "4"로 표시된 grassy

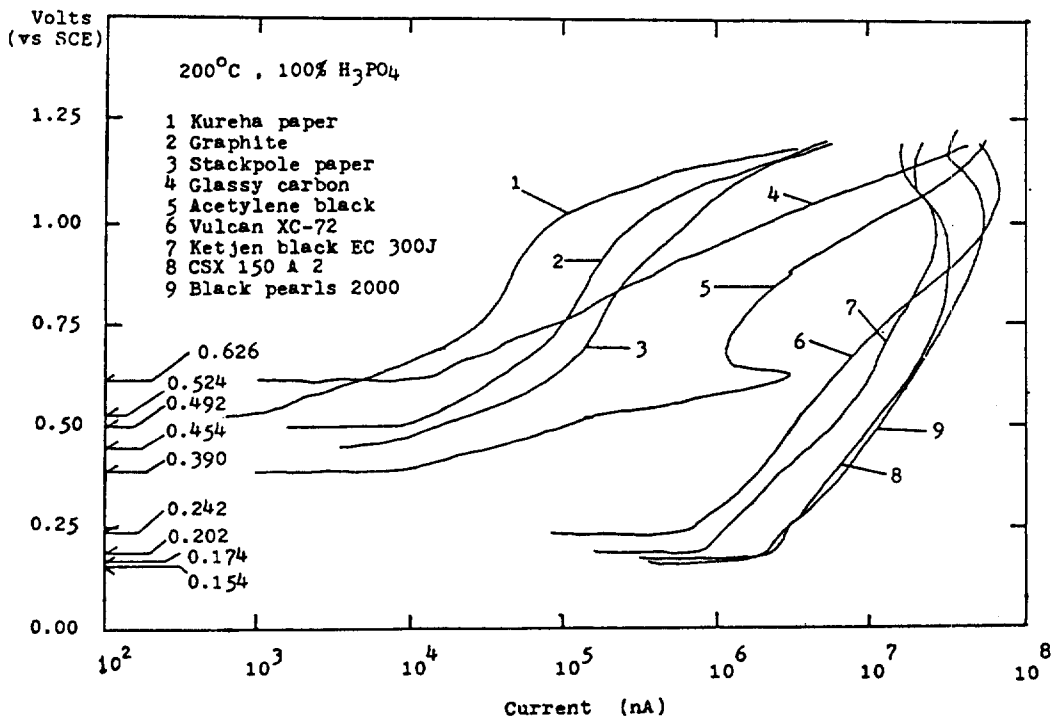


Fig. 6. Potentiodynamic polarization behavior of various carbon electrodes immersed in 200°C, 100 % H₃PO₄, under ambient pressure. Scan rate 1mV/sec.

carbon에 대한 분극곡선으로서 넓은 전위범위에 걸쳐 기울기 180mV/decade의 뚜렷한 Tafel기울기를 나타내고 있다. 또 세번째 유형은 아세틸렌 블랙으로 만든 탄소전극에 대한 분극곡선으로서 앞의 Fig. 3에서와 마찬가지로 ~0.65V에서 활성화-부동태 전이현상을 뚜렷이 보이고 있고, 네번째 유형은 6, 7, 8, 9의 furnace black으로 만든 탄소전극에 대한 분극곡선들로서 기울기와 전류값이 가장 크다.

탄소의 종류와 분극곡선상의 전위(E) 대 전류(i), E-log i 기울기를 비교해 보면 탄소전극의 E-log i 기울기는, 탄소표면 구조의 무질서도가 크다고 알려진 것일수록 즉, active site가 많은 것일수록 그 값이 큰 경향을 나타내고 있으며, 전류값은 실제 표면적을 대변하는 것이라 생각되었다. 좀 더 부연하면 전류값은 물론 단위 면적당 탄소의 부식 속도에 비례하는 것이나 다공성 전극에서는 실제 표면적에 크게 의존할 것이라 생각되었다. 따라서, PAFC 운전조건하에서 탄소전극의 동전위 분극특성을 측정하면 분극곡선의 형태로부터 탄소표면의 무질서도와 표면적을 신속히 평가할 수 있음을 알았다. 이러한 방법은 앞으로 어떤 전처리 공정을 통하여 탄소전극의 성능 개선을 시도할 때 좋은 평가방법이 되리라 기대되었다.

Fig. 7은 상압하 200°C, 100%인산내에서 Ketjen black의 정전위분극실험한 결과를 나타낸 것이다. 그림을 보면 분극시간 t와 분극전류 i의 대수값 사이에는 직선관계가 성립함을 알 수 있으며(그림의 직선들은 data point들이 가장 잘 지나가도록 그려 넣은 것임), 따라서 직선의 방정식 풀은 다음과 같이 된다.

$$\log i = \log a - n \log t ; i = at^{-n} \quad (5)$$

여기서 a와 n은 분극전위, 탄소성질에 따르는 양의 상수이다. 이러한 직선관계는 본 연구에서 취급한 모든 카아본 블랙 탄소전극에서 측정되었는데 일반적으로 직선의 기울기는 분극전위가 낮아짐에 따라 더욱 커지는 특징을 나타내었고 같은 분극전위에서는 표면적이 큰 카아본 블랙일수록 기울기가 완만해지는 경향을 보였다. 즉 furnace black쪽이 아세틸렌 블랙쪽보다 완만한 기울기를 나타내었고

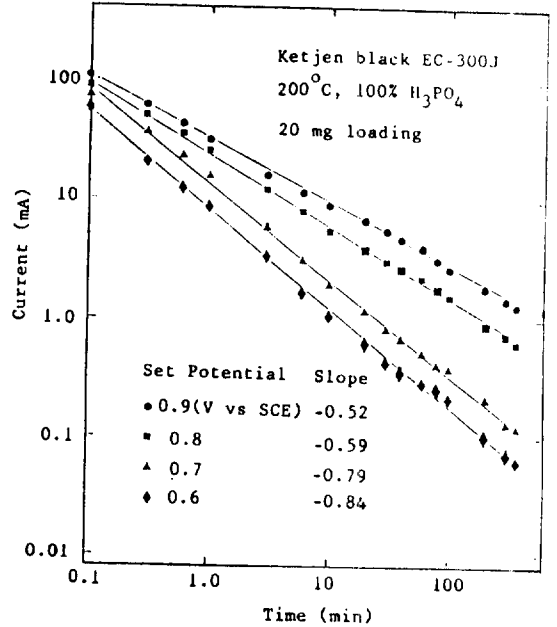


Fig. 7. Current vs. time plot observed during potentiostatic polarization of Ketjen black EC-300J under given experimental conditions.

furnace black에서도 Black Pearls 2000쪽이 Vulcan XC-72쪽보다 기울기가 작았다. 이들의 표면적은 Table 1을 참조하기 바란다. 또 분극전위와 탄소종류에 따라 기울기가 다른 두개의 직선구간을 나타낼 경우도 있었다.

일반적으로 균질 평판 전극의 정전위 분극시에는 분극전류가 시간(t)에 따라 지수함수적으로 감소하는 경우가 많은데 이와 같이 t의 n승으로 되는 것은 다공성 탄소전극의 특징이라 생각되었으며 넓은 표면적에 걸쳐 불규칙하게 배열되어 있던 일정량의 active site가 전위의존성, 시간의존성을 보이면서, 분극시간이 경과됨에 따라 높은 전위에서는 빨리 소모되고 낮은 전위에서는 장시간에 걸쳐 소모되어 나오게 되는 현상으로 해석되었다.

분극시간에 따라 2개의 직선관계를 나타내는 경우는 대체로 분극전위가 높을 때, 정전위분극후 10분 이내와 이후에서 다른 기울기를 보이었는데 분극초기의 거동은 아마도 어떤 표면흡착물질의 산화 과정이 아닐까 생각되었다.

인산연료전지 실용전극에서 백금 전해촉매를 담지시킬 때 이러한 active site가 그대로 존재해 있는 탄소층에 백금을 담지시키면 시간이 지남에 따라 active site 주위에 부착된 Pt는 active site가 부식됨에 따라 탄소층에서 함께 떨어져 나가 유실될 것이 예상된다. 따라서 백금전해촉매를 담지시킬 때에는 active site를 최소로 하기 위한 전처리가 반드시 선행되어야 함을 알았다. 그런데 active site는 표면적이 큰 카아본 블랙에서 많으나, 백금 전해촉매는 표면적이 큰 탄소에서일수록 고르게 분산되어 전해반응이 일어날 자리가 많아진다. 따라서 탄소 표면적은 크게 하면서 active site는 줄이는 탄소의 전처리 방법이 개발되어야 한다고 생각하였다.

Fig. 8 b)는 Fig. 7의 데이터를 분극시간에 따른 정전위분극곡선으로 나타내고 동전위분극곡선(전위

주사속도 1mV/sec)과 비교한 것이다. Fig. 8에는 다른 furnace black에서 얻은 결과를 함께 실어 놓았다. 각 furnace black의 경우 수치의 차이는 다소 있지만 모두, 분극시간이 짧을 때에는 정전위분극곡선의 형태가 전류값만이 줄어들었을 뿐 동전위분극곡선의 특성을 그대로 유지하였으나 분극시간이 길어짐에 따라 정전위 양분극곡선의 E-log i 기울기는 점점 완만해지는 경향을 나타내어 분극 초기의 대략 500mV/decade 값에서 360분 후에는 대략 230mV/decade로 변하는 것을 볼 수 있다. 문헌⁵⁾을 참조하거나 또 우리의 경험¹⁰⁾에 의하면 탄소전극의 E-log i 기울기는 흑연화된 탄소의 것일수록 작아지는 경향을 나타내었다. 따라서 Fig. 8로 보인 현상은 분극시간이 길어짐에 따라 탄소표면에 active site들이 소모되면서 탄소전극표면에는 규칙배열된 구조만이 남게 되어 이것이 산화되는 과정을 나타

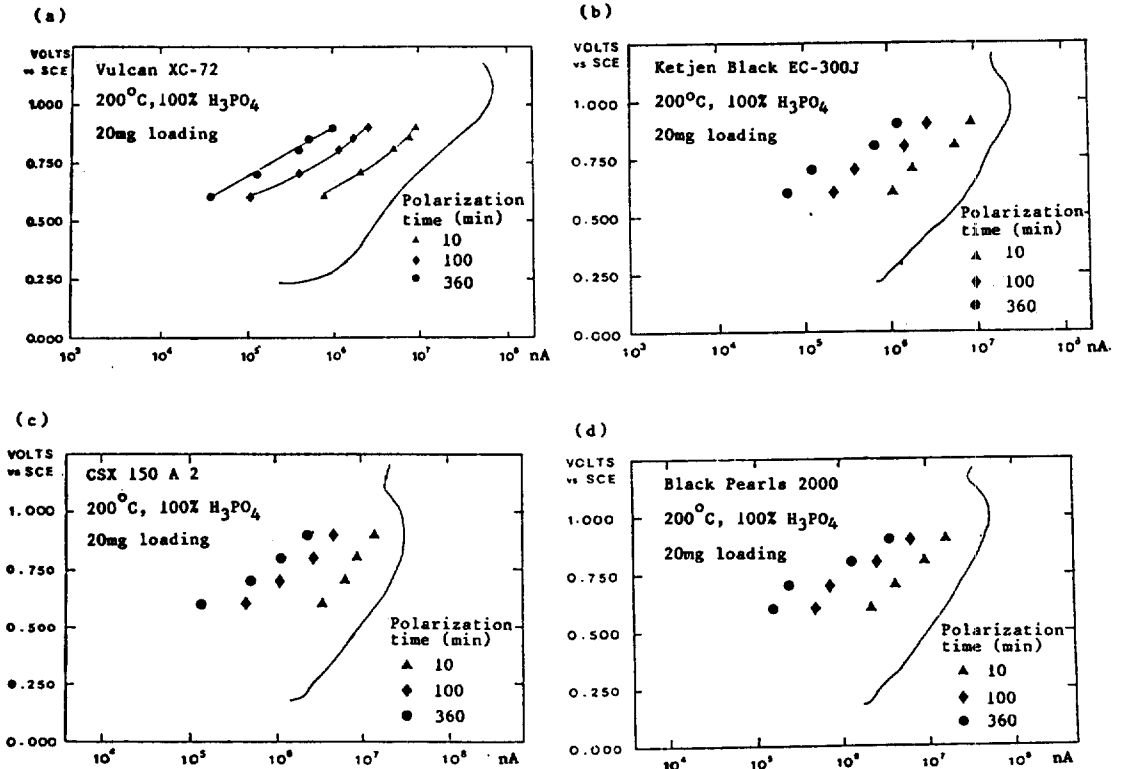


Fig. 8. Plots showing the effect of polarization time on the Tafel slope, which were observed for the furnace blacks.

내는 현상이라고 해석되었다. 따라서 furnace black과 같은 표면적이 큰 탄소전극의 부식속도와 Tafel 기울기를 판정할 때에는 정전위분극으로 측정하는 것이라야 신뢰성이 있음을 알았다. 아세틸렌 블랙의 경우에는 정전위분극방법으로 측정하는 것이 전류값은 시간에 따라 1/100정도까지 줄어 들었으나 Tafel 기울기의 변화는 크지 않아서 동전위분극으로 측정하여도 Tafel기울기 판정에는 큰 무리가 없었다.

4. 결 론

인산연료전지 운전조건하에서 각종 탄소재료들의 전기화학적 분극특성을 측정하는 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 탄소전극의 동전위 분극곡선은 탄소의 종류에 따라 E-log i (Tafel-like) 기울기와 전위특성, 전류값이 크게 다른 특징을 나타내었으며 대체로 4가지 유형으로 분류되었다. 또 E-log i 기울기는 탄소재료 표면의 무질서도가 클수록 커지는 경향이 있었고 전류값은 다공성 전극의 표면적의 척도가 되었다. 따라서 각종 탄소전극의 동전위 분극곡선을 측정하면 분극곡선의 형태로부터 탄소표면의 무질서도와 표면적을 신속히 평가할 수 있음을 알았다.

2) 탄소전극의 산화전류에는 적어도 2가지 산화반응이 관련되어 있음을 알 수 있었다. 하나는 CO₂ 발생반응이고 하나는 어떤 표면산화물에 관련된 반응이었다.

3) 탄소전극의 정전위부식전류(i)는 전극전위(E)와 시간(t)에 크게 좌우되었다. 일정전위에서 log i와 log t 사이에는 선형관계식이 성립하였고 따라서 $i = at^{-n}$ 식으로 나타낼 수 있었다. 여기서 a와 n (<1)은 탄소종류와 전극전위에 따르는 양의 상수이다. n값은 분극전위가 낮을수록 큰 값을 나타내었으며 같은 분극전위에서는 표면적이 큰 탄소종류에서 작은 값을 나타내었다. 이러한 현상은 넓은 표면에 걸쳐 불규칙하게 배열되어 있던 탄소표면의 active site들이 분극시간이 길어짐에 따라 감소되기 때문에 나타나는 현상으로 해석되었다. 따라서

백금전해촉매를 담지할 탄소전극은 적절한 전처리를 하는 것이 필요하며 기울기 n의 값이 큰 상태에 있는 탄소 위에 담지시키는 것이 좋다는 것을 알았다.

후 기

이 연구는 한국과학재단 '86 목적기초 연구비로 수행된 것이며 연구비 지급에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) S. S. Penner, Assessment of Research Needs for Advanced Fuel Cells, DOE AFCWG Report, U.S.A., 1985.
- 2) S. Sarangapani, J. R. Akridge, and B. Schumm, The Electrochemistry of Carbon, Proceedings Volume 84-5, Electrochem. Soc. Inc., U.S.A., 1984.
- 3) 이선근·이창우·최수현, 에너지 R & D, 11(3), 116(1989).
- 4) K. Kordesch, J. G. Sellman and M. Schautz, Abstract No. 265, Extended Abstract, Vol. 82-2, 162nd The Electrochemical Society Meeting, Detroit, Michigan, October 17-21, 1982.
- 5) P. Stonehart and J. P. MacDonald, Stability of Acid Fuel Cell Cathode Materials, EPRI EM-1664 Interim Report, January 1981.
- 6) R. O. Loutfy, Carbon, 24, 127 (1986)
- 7) D. Rivin, Rubber Chem. Technol., J 44N, 307(1971).
- 8) H. Alt, H. Binder, A. Köhling and G. Sandstede, Electrochimica Acta, 17, 873 (1972).
- 9) K. Kinoshita and J. A. S. Bett, Carbon, 11, 403 (1973).
- 10) 尹勝烈, 연료전지 전극재료의 부식특성연구, '86 목적기초연구 "연료전지에 관한 연구"의 제 2 세부과제 1, 2차 중간보고서, 1987. 8, 1988, 8, 한국과학재단.