

인산형 연료전지의 단위전지 운전 특성 연구

송락현 · 김창수 · 최병우 · 신동렬 · 최수현

한국에너지기술연구소
(1993년 2월 25일 접수, 1993년 7월 30일 채택)

Operational Characteristics of Single Cell in Phosphoric Acid Fuel Cell

Rak-Hyun Song, Chang-Soo Kim, Byung-Woo Choi, Dong-Ryul Shin and Soo-Hyun Choi

Korea Institute of Energy Research
(Received 25 February 1993; accepted 30 July 1993)

요 약

인산형 연료전지 단위전지를 제조하여 연속운전시 성능 특성을 oxygen gain법과 교류 임피던스법을 이용하여 조사하였으며, 또한 반응기체의 공급중단시 성능 저하요인을 분석하였다. 단위전지는 약 4,500시간 동안 연속 운전되었으며, 전지의 성능은 운전시간이 증가함에 따라 평균 19.7 mV/1,000 hr의 저하속도로 감소하였다. 단위전지 운전초기에는 확산과정에 비해 활성화 영역이 전극반응을 지배하였으며, 이 시기에서의 전지성능 저하요인은 산소극의 계면저항과 전지내부저항의 증가에 기인하는 것으로 나타났다. 운전 후기에는 확산 지배영역이 우세하게 나타났으며, 이 때 운전시간의 증가는 oxygen gain을 크게 증가시킨다는 사실을 확인하였다. 또한 반응기체 공급중단시 산소기체의 공급중단에 비해 수소기체의 공급중단이 전지성능을 크게 저하시켰다. 연속운전에 따른 단위전지의 성능저하에 관한 이러한 실험결과를 산소극의 3상계면 특성과 전극의 퇴화와 관련시켜 고찰하였다.

Abstract—Operational characteristics of single cell in phosphoric acid fuel cell(PAFC) have been studied using oxygen gain and AC impedance methods. Also effect of reactant gas starvation on PAFC performance was examined. The single cell was operated for 4,500 hr at the average performance decay rate of 19.7 mV/1,000 hr. At the operation time below 1,000 hr the activation process was dominant over the cell electrode reaction and then the decreased cell performance is due mainly to an increased internal resistance of the cell and an increased interfacial resistance of the oxygen electrode. At the operation time above 2,000 hr, the oxygen gain was larger than a theoretical value of the activation-diffusion mixed process, which indicates that the cell decay at long run resulted from the slow diffusion process. In addition the hydrogen starvation showed more cell performance loss than the oxygen starvation due probably to carbon corrosion. These results were discussed as related to the oxygen electrode reaction at three phase boundary of the electrode and the degradation of the electrode components.

1. 서 론

연료전지는 탄화수소계열의 연료가 갖고 있는 화학 에너지를 전기화학반응에 의해 전기에너지로 변화시키

는 에너지 변환장치이며, 반응물질들이 갖고 있는 자유 에너지(free energy)를 직접 전기에너지로 변화시키기 때문에 종래의 Carnot cycle에 제한을 받는 기계적 방식에 비해 높은 효율을 갖는다. 연료전지는 1802년에

Davy경에 의해 처음으로 알려졌으며, 1839년에 Grove 경에 의해 최초로 발전에 성공하였다[1]. 그 후 1960년대 미국에서 우주선 보조 동력원으로 사용한 이래 현재 에너지 절약형 대체에너지원으로 많은 연구가 진행되고 있다[2, 3].

연료전지는 사용하는 전해질 및 작동온도에 따라 알칼리형, 인산형, 용융탄산염형, 고체전해질형 등으로 나누어지며, 그 가운데 인산형 연료전지가 가장 많이 연구개발되어 실용화 단계에 와 있다. 인산형 연료전지는 기본적으로 양극과 음극, 전해질층으로 구성되어 있으며, 음극에서는 수소가 산화되어 수소이온이 전해질로 이동하게 되고, 양극에서는 이동해 온 수소이온과 산소가 만나 물을 형성함과 동시에 전기와 열을 발생함으로써 전기화학반응이 완성된다. 연료전지가 효율적인 에너지원으로 사용되기 위해서는 단위전지의 성능이 장시간 안정하게 유지되어야 하나, 연료전지를 구성하고 있는 각 구성요소의 퇴화현상으로 전지의 성능이 시간에 따라 감소한다고 알려져 있다[3, 4]. 또한 연료전지 운전시 전지의 성능 저하는 반응기체의 공급중단에 의해서도 일어난다고 알려져 있다[5].

연료전지의 운전 성능은 수소와 산소의 총체적인 반응결과로 나타나기 때문에 수명저하요인을 발견하기가 쉽지 않으며, 성능저하요인을 분석하는 전기화학적 방법이 정립되어 있지 않은 상황이다. 현재까지 다공성 전극으로 구성되어 있는 단위전지의 성능을 조사하기 위해 이용되어져온 방법들은 분극측정법(polarization measurement)[6], I-R interrupt법[7], oxygen gain 측정법[8], 교류 임피던스법(AC impedance method)[9] 등이다. 분극측정은 전지의 전류-전압 특성을 구하여 Tafel slope 등을 분석함으로써 전극 반응 특성을 조사하는 방법이며, I-R interrupt법은 전지내부저항 거동을 평가할 수 있는 방법이다. Oxygen gain법은 전극 반응의 물질이동 상태에 관한 정보를 제시해 주며, 간단하고 실용적이라는 장점을 갖고 있다. 교류 임피던스법은 전지내부저항과 전극의 계면 반응 특성 등 여러 가지 정보를 제공해 준다. 또한 교류 임피던스법은 반응이 일어나고 있는 순간에 측정이 이루어지므로 in-situ 기술로 활용가능하다.

본 연구에서는 이러한 방법 가운데 실용성이 강한 oxygen gain법과 전기화학적으로 여러 가지 장점을 갖고 있는 교류 임피던스법을 이용하여 인산형 연료전지의 운전성능 저하요인을 조사하고자 하였다. 이를 위하여 인산형 연료전지의 단위전지를 제조하여 장시간 연속 운전하였으며, 운전시간별로 oxygen gain과 교류 임피던스를 측정, 분석하여 전지의 운전특성과 관련시켜 고찰하였다. 또한 연료전지 운전시 반응기체의 공급중단에

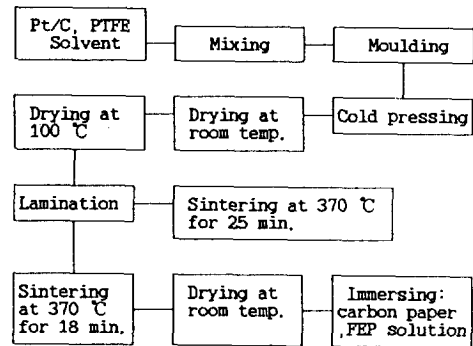


Fig. 1. Electrode manufacturing process.

따른 전지성능 저하요인을 조사하였다.

2. 실험방법

단위전지는 전극(음, 양극), 전해질층, bipolar plate 및 전극집전체(current collector)로 구성되어 있다. 전극은 전극지지체와 전극촉매층으로 구성되어 있으며, Fig. 1에 전극제조 공정도를 나타내었다. 전극지지체는 탄소종이(Toray Carbon Co.)를 사용하였고 전극촉매층은 10 wt% Pt/C 분말(Johnson Matthey)을 사용하였다. 탄소종이는 전해질 용액이나 물이 흘러들어와 기공이 막히는 것을 방지하기 위해 부피비로 20% 용액의 FEP 120에 30초간 담근후 대기중에서 하루동안 건조시키고, 370°C에서 소성시켜 wetproofing 하였다. 전극 촉매층은 Pt/C 분말, 테프론 유상액(Du Pont, Teflon 30) 및 용매(Mic sol)를 균일하게 섞어 약 0.2 mm 두께로 제조하였으며, 전극제조시 발생하는 촉매층내 균열생성, 탄소산화, 촉매층과 지지체의 박리현상을 억제시키기 위해 cold pressing 및 100°C, 질소분위기에서 고온건조 공정을 거쳤다. 이 때 전극 제조에 첨가된 테프론 유상액의 함량은 45 wt%이었으며, 단위면적당 전극의 백금함량은 0.7 mg/cm²이고 이러한 전극 제조공정을 통하여 촉매층이 안정되게 제조될 수 있었다.

전극은 전극지지체위에 전극촉매층을 가압, 밀착시킨 후 질소분위기의 오븐속에서 소성하여 제조하였다. Bipolar plate는 전기작동 온도인 190°C에서도 안정하고 전기전도도가 좋고 인산과 반응성이 적은 흑연계 탄소 재료를 사용하였으며, 반응기체의 공급선(gas manifold) 기능도 갖게 제작하였다. 반응기체 통로인 채널 설계는 높이 1 mm, 폭 2 mm, 반응면적 10 cm²로 하였다. 전해질층은 SiC 입자를 결합시켜 만든 기공률 70%, 두께 0.1 mm인 판상(Tokai Co.)을 105 wt% H₃PO₄ 용액에 함침시켜 사용하였다. 전류집전체는 bipolar plate와 동일한

크기인 $7 \times 7 \text{ cm}^2$ 의 동판을 사용하였으며, 인산에 의한 부식을 방지하기 위해 동판 한면에 흑연 foil을 부착시켰으며, 외부측정회로와 연결되게 하였다. 단위전지 조립은 인산이 함침된 전해질층 양쪽에 역시 인산을 wetting시킨 전극을 부착시키고 그 위에 bipolar plate와 전류집전체를 순서대로 놓은 후 음극 및 양극간의 전기적 절연을 위해 테프론판으로 절연하였다. 그 다음 강으로 만든 압축판을 양쪽에 부착시키고 가압하여 단위전지를 구성하였으며, 가압시 전지의 내부저항을 측정하여 일정한 저항을 나타낼 때까지 가압하였다. 단위전지는 반응기체가 cross-flow 하도록 설계하였다.

단위전지 성능 실험은 수소, 산소, 공기의 유량을 조절할 수 있는 성능측정 실험을 제작하여 수행하였다. 이 실험은 전지의 발전 특성을 측정하기 위해 음극과 양극의 두 전극 사이에 가변부하를 연결하고 부하의 크기를 변화시키면서 발전 전압과 전류를 측정하도록 설계하였다. 단위전지 성능 실험은 조립된 단위전지를 설비에 넣고 190°C 로 승온한 후 반응기체를 공급하고 가변부하를 조절하여 전지성능을 측정하였다. 전지 시험 조건은 연료기체로 순수한 수소, 산화제로는 순수한 산소 또는 공기를 사용하였으며, 기체압력은 대기압이었고 운전온도는 190°C 이었다. 공급된 반응기체의 양은 수소, 산소의 경우 모두 50 cc/min 이었으며, 공기의 경우 200 cc/min 이었다. 단위전지의 연속운전은 정전류조건으로 운전하였다. 반응기체의 공급중단에 따른 성능 저하를 평가하기 위해 반응기체 공급중단 및 재공급에 따른 단위전지의 전압, 전류 변화를 측정하였으며, 공급중단시간은 1 min 이었다.

교류 임피던스 측정은 high frequency response analyzer(Solartron 1255)와 연결된 Potentiostat/Galvanostat(EG & G Co., M273)를 사용하였으며, 측정된 임피던스와 위상차(phase shift)를 분석하고 plot하기 위해 M388(EG & G Co.) 소프트웨어를 이용하였다. 임피던스 측정에 사용된 파형은 주파수 범위 10^{-2} ~ 10^3 Hz , 진폭 5 mV 의 단위 사인파(single sine wave)이었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 단위전지의 운전시간에 따른 oxygen gain 특성

Oxygen gain, ΔE 는 임의의 일정한 전류밀도에서 산소와 공기에 의해 연료전지가 운전될 때 발생하는 전위차(potential difference)로써 정의되며, oxygen gain은 전극반응시 반응물질 이동성을 결정짓는 척도로 사용된다.

$$\Delta E = E(\text{O}_2) - E(\text{Air}) \quad (1)$$

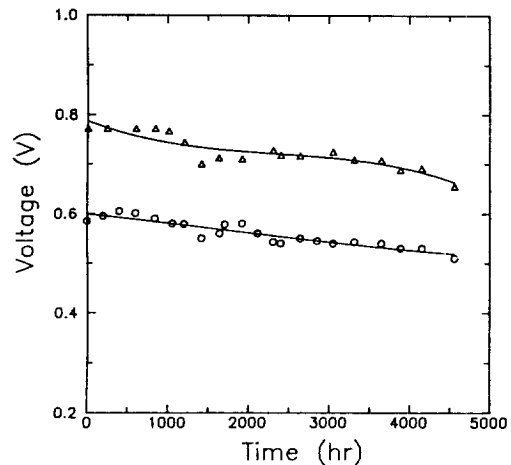


Fig. 2. Performance curve of single cell during long run.

○=cell voltage at the constant current density of 150 mA/cm^2 , △=open circuit voltage.

여기서 E 는 Nernst 전위의 이론치와 과전압의 차이이다. 연료전지 분극곡선의 낮은 전류밀도는 활성화 과전압이 지배하고 높은 전류밀도에서는 활성화 및 농도 과전압이 지배한다. 분극곡선의 활성화 영역에서는 single Tafel 식을 따르고 활성화-농도 혼합 영역에서는 double Tafel 거동을 따른다고 보고되고 있으며[10], 이 두 가지 경우에 대한 이론적인 oxygen gain을 구해보면 다음과 같다[11].

$$\Delta E_a = \frac{RT}{F} \ln 5 \quad (2)$$

$$\Delta E_{ad} = \frac{2RT}{F} \ln 5 \quad (3)$$

여기서 ΔE_a 와 ΔE_{ad} 는 각각 활성화 및 활성화-확산 혼합 영역의 oxygen gain이다. 위 식으로부터 본 연구의 운전온도인 190°C 에서 이론적인 활성화 과전압 영역의 oxygen gain은 64.2 mV , 활성화-농도과전압 혼합영역에서는 128.4 mV 의 값을 가진다. 이것은 전류밀도가 증가함에 따라 전지의 oxygen gain이 점차 증가되어 활성화-확산 혼합영역에서 최고 128.4 mV 까지 변화될 수 있음을 보여주고 있다.

Fig. 2는 수소/공기를 사용하여 단위전지를 정전류 조건인 150 mA/cm^2 로 약 4,500시간 동안 연속운전한 결과를 나타낸다. 운전시간이 증가함에 따라 단위전지의 발전전압은 감소하였으며, 평균 전압강하는 $19.7 \text{ mV}/1,000 \text{ hr}$ 이었다. 운전시간에 따른 단위전지의 성능 저하 요인을 분석하기 위해 운전시간별로 oxygen gain을 측

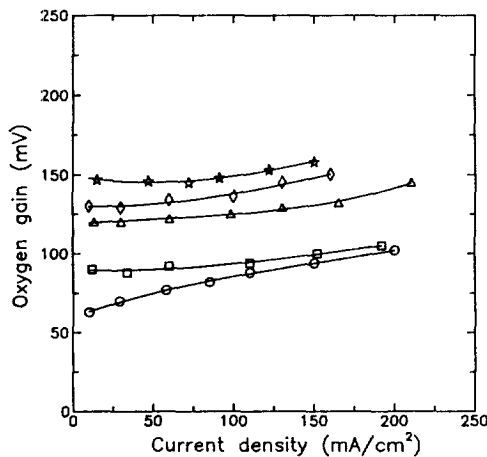


Fig. 3. Oxygen gain vs. current density for various operating times.

○ = before operation, □ = 1,000 hr, △ = 2,000 hr, ◇ = 3,000 hr, ☆ = 4,000 hr.

정하여 Fig. 3에 나타내었으며 측정된 전류밀도내에서 전류밀도가 증가함에 따라 그리고 운전시간이 증가함에 따라 oxygen gain은 증가하였다. 운전 전에 측정된 단위전지의 oxygen gain은 측정 전류밀도 범위내에서 100 mV 이하의 값을 나타내었으며, 이 시기의 단위전지의 성능은 활성화 과정에 지배되고 있음을 의미한다. 1,000 시간 운전후에 oxygen gain은 모든 전류밀도 영역에서 약간 증가하였고, 특히 낮은 전류밀도에서 oxygen gain의 증가가 크게 관찰되었으며, 이것은 농도과전압의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 그러나 1,000시간 운전후에도 여전히 활성화-농도 혼합영역에는 도달되지 못하고, 농도과전압에 비해 활성화 과전압의 비중이 우세하게 나타남을 알 수 있다. 2,000시간 운전후에는 단위전지의 oxygen gain은 활성화-농도 혼합영역에 도달하였으며, 운전시간이 더욱 증가함에 따라 oxygen gain은 더욱 증가하여 활성화-농도 혼합영역을 벗어나 농도과전압에 지배받게 된다. 그러므로 단위전지 연속운전시 전지의 성능은 운전초기에 활성화 과정에 지배되다가 운전시간이 점점 증가함에 따라 농도과전압이 우세해져 운전시간 2,000시간 이상에서는 농도과전압에 지배받음을 알 수 있다.

인산형 연료전지의 경우 전극에 소수성(hydrophobicity)을 주기 위해 테프론을 첨가하며, Alderucci 등[12]은 시간이 증가함에 따라 인산에 의한 탄소의 부식으로 전극촉매층에 첨가된 테프론 피막의 손실은 증가한다고 보고하였다. 이러한 전극촉매층의 퇴화(degradation)는 전극의 소수성을 감소시켜 전해질을 범람(flooding)하

게 하고 이로 인해 전극반응 계면부근에서 반응물질의 확산이 어렵게 되어 농도과전압은 증가하게 된다. 이때 확산이 방해받는 물질은 주로 산소극내 산소이동인 것으로 생각되며, 현재의 연구로 보아 전해질 범람에 의한 농도과전압의 증가는 운전 초기에 비해 운전 후기에 그 효과가 심각하게 나타나는 것으로 판단된다.

또한 Fig. 2를 보면 단위전지의 개회로전압도 운전시간이 증가함에 따라 평균 25.4 mV/1,000 hr의 저하속도로 감소하였다. 운전시간에 따른 단위전지의 개회로전압 강하는 두 가지 요인으로 해석이 가능하다. 첫째는 수소와 산소의 반응으로 생성되는 물에 의한 산소극 부근의 전해질 희석에 기인한다. 이것은 pH 변화가 거의 없을 것으로 기대되는 수소극에 비해 상대적으로 산소전극 계면 부근에서는 생성된 물이 전해질의 pH를 증가시켜 산소극의 가역전위(reversible potential)를 감소시킴으로써 개회로 전압을 감소시킨다. 그러나 인산 전해질의 pH 증가는 산소전극의 반응속도를 증가시키기[13] 때문에 pH 증가가 개회로 전압의 감소요인은 될 수 있으나 연속운전에 따른 전지 성능 감소의 직접적인 원인은 되지 못한다. 또 다른 요인은 전해질층을 통한 반응기체 cross-over이며, 이 경우 수소가 산소극쪽으로 cross-over 할 때 전지의 개회로 전압은 크게 감소한다. 왜냐하면 분극 거동상 산소가 수소극쪽으로 cross-over 할 경우 산소로 인한 국부전지(local cell)가 수소극쪽에 형성되어도 혼합전위론(mixed potential theory)[14]에 의해 수소전극 전위는 크게 변화되지 않으나 산소극의 전위는 cross-over된 수소의 국부전지에 의해 크게 영향을 받기 때문이다. 반응기체가 cross-over될 경우 수소와 산소는 직접 화학반응하므로 전극촉매층내 국부적인 열적퇴화(thermal degradation)를 일으킬 뿐만 아니라 전해질층내에 gas path를 형성시켜 전해질 저장량을 증가시킬 것으로 생각되며, 이것은 결국 전지내 전극반응 특성과 전지내 부저항에 영향을 미쳐 전지성능을 감소시키는데 기여하게 될 것으로 판단된다. 이러한 전극계면특성 및 전지 내부저항과 전지성능감소와의 관계에 대해서는 다음장의 교류 임피던스 결과에 자세히 고찰하였다.

3-2. 단위전지의 교류 임피던스 특성

Oxygen gain은 전극반응시 물질이동과 관련된 농도과전압의 특성을 알 수 있는데에 비해 전극촉매층에서의 활성화 반응과정과 전지내부저항에 의한 전지성능 저하요인을 자세히 분석하기에는 적절하지 못하다. 따라서 본 연구에서는 활성화 과정이 우세한 운전초기에서 전지성능 저하요인을 명확히 조사하기 위해 교류 임피던스를 측정하였다. 이를 위해 oxygen gain 시험과는 별도의 단위전지로 수소/산소를 사용하여 120 mA/cm²의

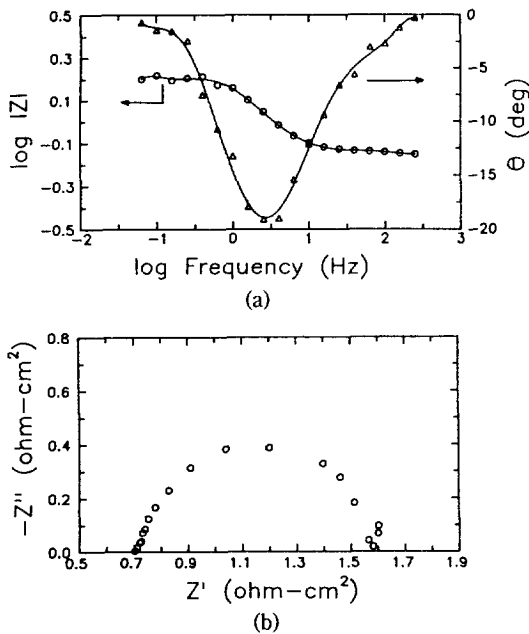


Fig. 4. Impedance plot obtained from single cell in phosphoric acid fuel cell at 0.75 V.
(a) Bode plot, (b) Nyquist plot.

정전류밀도로 연속운전하였다. Fig. 4(a)는 단위전지 연속운전동안 측정된 교류 임피던스에 대한 전형적인 Bode plot을 나타내고 있으며, 높은 주파수 영역에서 일정한 값을 유지하던 임피던스값($|Z|$)이 주파수가 감소함에 따라 증가하다가 매우 낮은 주파수 영역에서는 다시 주파수에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내었다. 임피던스의 위상차(θ)는 zero 보다 낮은 값을 가졌으며, 주파수가 증가하거나 감소함에 따라 zero에 접근하였다. 이 plot에 해당되는 Nyquist plot을 Fig. 4(b)에 나타내었으며, 임피던스의 실수부(Z')와 허수부(Z'')축의 그래프는 거의 반원을 보여준다. 이러한 임피던스 plot으로부터 단위전지는 병렬 연결된 저항 R_1 과 커패시터 C_1 에 저항 R_2 가 직렬 연결되어 있는 회로로 근사적으로 단순화시킬 수 있다.

단위전지의 전극반응을 고려해 볼 때 수소와 산소전극의 각 전극반응의 임피던스는 병렬로 연결되어 있으나 인산형 연료전지의 경우 다공성 수소전극의 계면 임피던스는 산소전극에 비해 매우 작아 전체 임피던스에 대한 수소전극의 기여도는 무시될 수 있으므로 전체 전극반응의 임피던스는 산소전극에 지배 받는다. 이러한 특성은 산소전극의 반전지 임피던스와 단위전지의 임피던스 크기의 비교[15]로부터 확인되었다. 그러므로 저항 R_1 는 산소전극에서 계면반응의 저항성을 의미하는 계면저항을 나

Table 1. Impedance of single cell as a function of cell voltage after 200 hr operation. R_1 = Interfacial resistance of oxygen electrode, R_2 = Internal resistance of single cell

Cell voltage (mV)	R_1 (Ω -cm ²)	R_2 (Ω -cm ²)
725	0.74	0.70
750	0.93	0.70
775	1.10	0.71

타내며 저항 R_2 는 단위전지의 내부저항을 나타낸다. 그리고 커패시터 C_1 은 산소전극의 계면 커패시터를 나타내며, 교류 임피던스가 측정된 전압 및 운전시간 범위 내에서 커다란 변화가 관찰되지 않았기 때문에 전극계면 특성과의 관계를 발견하기가 어려웠다. 그래서 본 연구에서는 단위전지의 성능과 직접적인 관계를 맺을 수 있는 산소전극의 계면저항과 전지내부저항을 구하여 전지의 성능 특성과 관련하여 고찰하였다.

Table 1은 단위전지를 200시간 운전한 후 교류 임피던스로부터 구한 전지 내부저항과 산소전극의 계면저항을 나타내고 있으며, 전지 내부저항은 전지전압에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내었으나 발전전압이 증가할수록 산소전극의 계면저항은 증가하였다. 전지전압에 따른 산소전극반응의 임피던스 거동은 산소의 환원반응과정과 밀접한 관계를 가진다. 일반적으로 산소의 환원반응은 산소분자의 흡착과 중간생성물인 과산화수소(H_2O_2)의 생성을 포함한다고 알려져 있으며[16], 발전전압에 따른 산소전극의 계면 저항변화로부터 이러한 반응의 율속단계를 알 수 있다.

산소 환원반응이 활성화과정에 지배될 경우 산소전극의 계면저항은 Tafel식에 의존하며, 단위전지의 다공성 산소전극에 대해 평면전극(planar electrode)의 식이 유효하다고 가정하면 활성화전압 $\eta_a = a_0 + b_0 \ln i$ 로부터 즉 전류밀도가 증가할수록 감소함을 알 수 있다. 반면에 확산과정이 산소전극반응을 지배할 경우 평면전극의 즉 전류밀도가 증가할수록 감소함을 알 수 있다. 반면에 확산과정이 산소전극반응을 지배할 경우 평면전극의 농도 과전압식 $\eta_c = a \ln(1 - i/b_c)$ 을 동일하게 적용하면, 산소전극의 계면저항은 $| \eta_c / di | = | a_c / (b_c - i) |$ 로 나타나며, b_c 는 한계전류밀도로서 i 보다는 항상 크기 때문에 발전전압의 감소에 따른 전류밀도의 증가는 산소전극의 계면저항을 증가시킨다. 따라서 Table 1의 경우 전지전압 증가에 따른 산소전극의 계면저항 증가는 산소전극반응에 포함된 산소나 과산화수소의 흡착과 그 과정에서 발생하는 전하이동에 의해 나타나는 활성화 과전압에 기인하며, 이것은 앞의 oxygen gain 결과로부터

Table 2. Impedance of single cell measured at 0.75 V as a function of operating time

Operating time (hr)	R_1 ($\Omega\text{-cm}^2$)	R_2 ($\Omega\text{-cm}^2$)
100	0.61	0.56
200	0.93	0.70
400	1.21	0.76

운전초기에 활성화 과정이 단위전지의 성능을 지배한다는 결과와 일치한다. 또한 활성화 과전압이 지배되는 범위내에서는 가능한 낮은 전압으로 연료전지를 작동하는 것이 전극의 계면저항을 줄이는 효율적인 방법임을 알 수 있다.

Table 1의 단위전지 내부저항은 전해질 저항, 전류집전체(current collector) 및 bipolar plate의 접촉저항으로 구성되어 있으며, 본 연구의 운전조건에서 인산 전해질 전기전도도는 $0.47(\Omega\text{-cm})^{-1}$ 이기[15] 때문에 전지내부저항에 대한 인산전해질의 기여는 $0.22 \Omega\text{-cm}^2$ 이며, 나머지 $0.48 \Omega\text{-cm}^2$ 은 전류집전체와 bipolar plate에 기인하는 것으로 판단된다.

Table 2는 임피던스 plot으로부터 구한 단위전지의 내부저항과 산소전극의 계면저항을 운전시간별로 보여주고 있으며, 운전시간이 증가함에 따라 전지 내부저항과 산소전극의 계면저항은 증가하였다. 운전시간에 따른 단위전지의 임피던스 증가는 과전압의 증가에 기인하며, 측정된 임피던스 자료로부터 단위전지 운전시, 각 운전시간에서의 전지 내부저항에 의한 전압강하, ΔV_{IR} 과 산소전극 계면에 의한 전압 강하, ΔV_{ox} 를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\Delta V_{IR}(\text{mV}) = i_c \times R_2 \quad (4)$$

$$\Delta V_{ox}(\text{mV}) = V_{OCV} - V_C - \Delta V_{IR} \quad (5)$$

여기서 i_c 는 단위전지의 연속운전 전류밀도이며, V_C 는 연속운전시 생성되는 전지전압이고 V_{OCV} 는 단위전지의 개회로 전압이다. 이러한 방법으로 ΔV_{IR} , ΔV_{ox} 를 구하여 개회로 전압 및 연속운전시 전지전압과 함께 Table 3에 나타내었다.

전지 내부저항, 즉 ohmic loss에 의한 전압강하는 운전시간이 증가함에 따라 증가하였다. 전지 내부저항에 의한 전압강하는 전해질층내 인산염 감소로 인한 전해질층의 저항증가와 전해질층에 존재하던 인산이 bipolar plate에 흡수되어 전류집전체를 부식시킴으로써 발생하는 전류집전체와 bipolar plate 사이의 접촉저항 증가가 그 요인으로 작용한 것으로 사려된다. 실제 단위전지를 연속운전한 후 전해질층과 전류집전체를 조사해 보면,

Table 3. Ohmic drop(ΔV_{IR}), voltage drop due to oxygen electrodic reaction(ΔV_{ox}), open circuit voltage of single cell(V_{OCV}) and operating voltage(V_C) as a function of operating time. The single cell was operated at constant current density of 120 mA/cm^2

Operating time(hr)	V_{OCV} (mV)	V_C (mV)	ΔV_{IR} (mV)	ΔV_{ox} (mV)
100	813	672	67	74
200	800	651	84	65
400	790	640	91	59

전해질층은 인산이 고갈되어 건조상태이고 전류집전체는 심각하게 부식되어 육안으로 관찰가능할 정도이다.

반면에 산소전극에 의한 전압강하는 운전시간이 증가함에 따라 감소하였다. 식 (5)로부터 산소극의 전압강하는 개회로 전압 및 전지 운전전압에 의존하기 때문에 운전시간에 따른 산소극의 전압 강하량 감소는 산소극의 성능이 증가했다는 것을 의미하는 것이 아니라 본 연구와 같이 정전류밀도로 운전할 때 발생하는 전지 운전전압의 감소와 개회로 전압의 감소로 인해 나타나는 결과인 현상이다. 그것은 Table 2에 나타난 산소극의 계면저항이 운전시간이 증가됨에 따라 증가했다는 사실로부터 산소극의 성능은 운전시간과 더불어 감소한다는 것을 명확히 알 수 있다. 이러한 이유로 본 연구에서는 운전시간에 따른 산소극의 성능변화를 분석하기 위해 Table 2의 정전압 조건에서의 산소극의 계면저항의 변화를 고찰하였다.

다공성 산소전극내 산소환원반응은 백금입자의 표면적에 의존한다고 알려져 있다[17]. 즉 백금입자의 표면적이 감소하면 전극반응 면적이 감소되어 계면저항은 증가하게 된다. Fig. 5는 운전시간에 따른 백금 표면적변화를 조사하기 위해 전극촉매층의 백금 입자크기를 투과전자현미경으로 관찰한 것이다. 운전시간이 증가함에 따라 백금 입자크기는 증가하였으며, 백금 입자를 구형(spherical type)이라 가정하면 다음 관계식에 의해 백금 입자의 단위무게당 표면적, S를 계산할 수 있다.

$$S = 2.8 \times 10^3 / d \quad (6)$$

여기서 d는 백금 입자의 직경(\AA)이다. 운전시간에 따른 백금 입자의 단위무게당 표면적을 구하여 Fig. 6에 나타내었다. 백금 입자 표면적은 운전전에 약 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 이던 것이 운전시간이 경과됨에 따라 감소하다가 400시간 운전후에는 약 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 나타냈다. 대략 400시간내에 백금 표면적의 변화가 크다는 것을 알 수 있으며, 이러한 백금 입자의 표면적 감소는 반응면적을 감소시켜

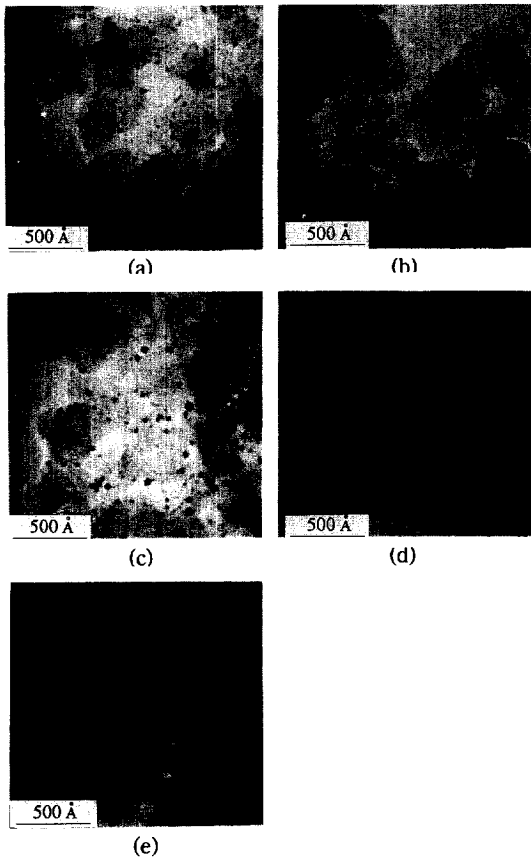


Fig. 5. Variation of platinum particle size for oxygen electrode as a function of operating time.

(a) before operation, (b) 100 hr, (c) 200 hr, (d) 400 hr, (e) 600 hr

산소극의 계면저항을 증가시킨다.

또한 산소전극의 반응면적은 산소전극내 3상계면 면적과도 밀접한 관계를 갖는다고 알려져 있다[18]. 즉 산소전극내 적절한 소수성을 주기 위해 첨가된 테프론은 운전시간이 증가함에 따라 퇴화되어 전해질을 범람하게 할 뿐만 아니라 이로 인한 3상계면 면적의 감소는 전극의 반응면적을 감소시켜 전극 계면저항을 증가시키는 요인으로 작용할 수 있다. 그러나 Fig. 3을 보면 oxygen gain은 운전시간 1,000시간내에는 크게 변화되지 않았으나 2,000시간 이상에서는 매우 크게 증가하였으며, 이것은 전극의 소수성 감소에 의한 전해질 범람이 운전초기에 비해 운전후기에 심각하게 나타난다는 것을 의미한다. 더욱이 Lundblad와 Björnbom[19]은 운전초기에는 전해질이 범람하기 보다는 인산에 대한 전극의 wetting이 증가되어 3상계면 면적이 증가될 수 있으며, 이러한 현상은 대략 1,000시간 범위내에서 이루어진다고

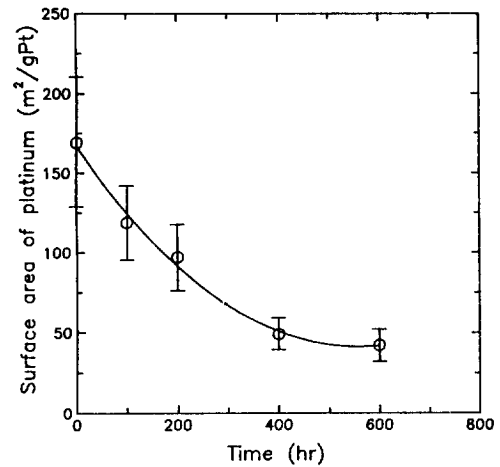


Fig. 6. Specific surface area of platinum as a function of operation time.

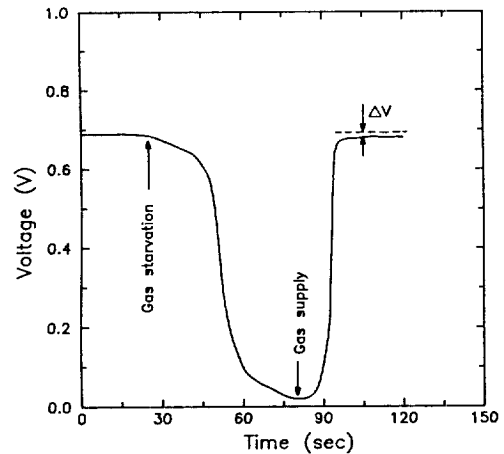


Fig. 7. Transient curve of the cell voltage during reactant gas starvation. ΔV indicates voltage loss due to gas starvation.

보고하였다. 따라서 Table 2의 전극계면저항 증가는 전극촉매층의 전해질 범람에 의한 3상계면 면적의 감소에 기인하기 보다는 백금 입자의 표면적 감소에 기인하는 것으로 판단되며, 전극계면저항은 반응면적, 즉 백금표면적에 반비례하기 때문에 Table 2의 운전시간의 증가에 따른 계면저항 증가는 백금표면적 변화에 의해 잘 설명되어진다.

3-3. 단위전지 성능에 미치는 반응기체 공급 중단 영향

연료전지 운전시 불시에 발생될 수 있는 연료나 산

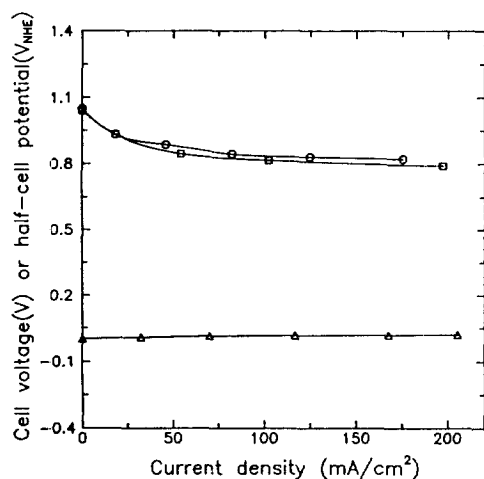


Fig. 8. Typical polarization curves for single cell and half cell[20].

○=oxygen reduction reaction, △=hydrogen oxidation reaction, □=single cell reaction.

소의 공급중단이 전지의 성능에 어떻게 영향을 미치는가를 조사하기 위해 반응기체 공급중단후 재공급시 발생하는 전지성능 변화를 측정하였으며, 전형적인 전지 전압 거동을 Fig. 7에 나타내었다. 반응기체 공급이 중단됨에 따라 전지전압은 급속히 zero로 감소하였으며, 약 60초후에 반응기체를 재공급함에 따라 급속히 상승하였다. 수소 및 산소에 관계없이 전지전압의 천이(transient)는 반응기체 중단시에 비해 반응기체 공급시에 더욱 빠르게 나타났으며, 이러한 거동은 전지의 전류 변화에도 동일하게 나타났다. 반응기체 공급중단에 따른 전지의 성능저하, 즉 반응기체 공급중단 이전의 전지전압과 반응기체 공급중단후 재공급시 발생한 전지전압의 차이는 수소의 경우 5.4 ± 1.0 mV로 전지성능은 크게 감소하였으나, 산소의 경우 1 ± 0.8 mV로 작은 성능저하를 보여주었다. 이러한 결과는 Mitsuda와 Murahashi의 연구결과[5]와 일치하고 있으며, 반응기체의 공급중단에 따른 전지성능 저하를 이해하기 위해서는 단위전지를 구성하고 있는 양극과 음극의 전기화학적 상태를 고려해야 한다. Fig. 8은 수소-산소 연료전지의 전형적인 반전지(half cell) 및 단위전지(single cell) 성능곡선[20]을 나타내며, 이 특성곡선을 고려하여 수소 및 산소의 공급중단시 전극의 전기화학적 변화를 고찰하였다.

먼저 수소 공급중단에 따른 단위전지의 전기화학적 거동을 살펴보자. 단위전지내 수소공급이 중단됨에 따라 양극쪽에는 산소가 계속해서 공급되기 때문에 양극의 분극거동은 여전히 산소반응의 반전지 분극곡선의 지배를 받게 되나 단위전지의 전류가 zero가 되므로 산소극은

Fig. 8의 산소반응 가역전위(reversible potential)로 상승하게 된다. 산소반응의 가역전위에서는 탄소부식이 심각하게 일어나므로[21], 이러한 전지전위의 상승은 산소극내 전극촉매층 부식을 발생시키게 된다. 반면에 음극쪽에서는 수소기체가 고갈되기 때문에 음극은 수소반응의 반전지 분극곡선의 지배를 점차 벗어나게 된다. 이 때 단위전지의 전류와 전압은 모두 zero로 감소하므로 수소극도 산소극의 가역전위를 향해 이동하게 되고 수소극의 전위 상승으로 인해 수소극내 탄소도 부식반응을 일으키게 된다. 따라서 수소공급의 중단은 양극과 음극의 부식을 가속화시키고 이로 인해 수소를 재공급했을 때 전지성능은 크게 감소하게 된다.

산소의 경우 공급이 중단됨에 따라 수소극의 분극은 여전히 수소반응의 반전지 분극곡선의 지배를 받게 되나, 산소극의 분극은 산소반응의 반전지 분극 거동의 지배를 벗어나게 된다. 그러므로 산소공급 중단시 단위전지내 수소극은 Fig. 8의 수소반응의 가역전위를 향해 이동하게 되고 산소극의 전위도 수소반응의 가역전위로 접근하게 된다. 이로 인해 산소극에 과도한 분극이 발생되나 전위가 낮아지기 때문에 탄소의 부식에는 영향을 미치지 않는다. 그래서 산소의 공급중단에 따라 전지성능 저하는 크지 않은 것으로 생각되며, 전극전위 변화로 인해 전극의 계면에너지가 변화됨으로써 3상계면 면적이 변화될 수 있으며, 이로 인해 약간의 전지성능 변화가 나타난 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 단위전지를 제조하여 연속운전하였고 oxygen gain 측정 및 교류 임피던스법을 통하여 운전 특성을 분석하였으며, 반응기체의 공급중단에 따른 전지성능에 미치는 효과를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 단위전지는 약 4,500시간 연속운전되었으며, 운전시간이 증가함에 따라 단위전지성능은 평균 19.7 mV/1,000 hr의 저하속도로 감소하였다.

(2) Oxygen gain 측정으로부터 운전시간 1,000시간 이내에서는 단위전지 전극반응은 활성화과정이 지배하고 2,000시간 이상에서는 농도과전압이 우세하게 나타났다.

(3) 교류 임피던스 해석으로부터 활성화과정이 지배되는 운전시기에서 단위전지의 성능감소는 산소전극의 계면저항과 전지내부저항의 증가에 기인하며, 산소전극의 계면저항의 증가는 백금 입자의 표면적 감소에 기인하는 것으로 분석되었다. 반면에 농도과전압이 지배하는 시기에 나타난 매우 큰 oxygen gain은 전극의

전해질 범람에 기인하는 것으로 판단된다.

(4) 운전시간이 증가함에 따라 전극촉매층내 백금 입자의 크기는 증가하였으며, 백금 입자의 크기로부터 구한 백금 입자 표면적은 운전초기에 빠르게 감소하였고 400시간 이후에는 그 변화는 느리게 나타났다.

(5) 반응기체 공급중단후 재공급시 발생하는 연료전지의 발전성능저하는 산소에 비해 수소의 경우 매우 크게 나타났다. 이것은 수소의 공급중단시 산소와 수소극 모두가 탄소 부식전위로 이동하여 전극이 부식반응을 일으키기 때문으로 판단된다.

감 사

본 연구는 1993년도 선도기술개발(G7)사업 "인산형 연료전지용 단위전지 요소기술개발" 연구의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Mitchell, W., Jr.: "Fuel Cells", Academic Press, New York and London, pp. 1-17(1963).
- Appleby, J.: *Energy Inter. J.*, **11**, 13(1986).
- Okano, K.: "Fuel Cell Commercialization by Fuji Electric Co., Ltd.", Proc. Intern. Fuel Cell Conf., Makuhari, Japan, p. 129(1992).
- 최수현 외: "소출력 연료전지 발전기 개발(III)", 한국동력자원연구소 연구보고서, 과학기술처(1990).
- Mitsuda, K. and Murahashi, T.: *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 524(1991).
- Maoka, T.: *Electrochim. Acta*, **33**, 379(1988).
- Al-Zakri, A. S., Gultekin, S., Al-Saleh, M. A. and Celiker, H.: *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 368(1991).
- Appleby, A. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 328(1970).
- Arico, A. S., Alderucci, V., Antonucci, V., Ferrara, S., Recupero, V., Giordano, N. and Kinoshita, K.: *Electrochim. Acta*, **37**, 523(1992).
- Kunz, H. R. and Gruver, G. A.: *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1279(1975).
- Giordano, N., Passalacqua, E., Recupero, V., Vivaldi, M., Taylor, E. J. and Wilemski, G.: *Electrochim. Acta*, **35**, 1411(1990).
- Alderucci, V., Recupero, V., Pino, L., Leonardo, R. D., Cocke, D. L. and Giordano, N.: *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 811(1990).
- Hsueh, K.-L., Gonzalez, E. R. and Srinivasan, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 823(1984).
- Fontana, M. G.: "Corrosion Engineering", 3rd ed., McGraw-Hill, New York, p. 463(1986).
- Song, R. H., Kim, C. S., Choi, B. W. and Choi, S. H.: *Energy R&D*, Korea Institute of Energy Research, **15**, 40(1992).
- Huang, J. C., Sen, R. K. and Yeager, E.: *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 786(1979).
- Watanabe, M., Sei, H. and Stonehart, P.: *J. Electroanal. Chem.*, **261**, 375(1989).
- Giner, J., Parry, J. M., Smith, S. and Turchan, M.: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1692(1969).
- Lundblad, A. and Björnbom, P.: *ibid.*, **139**, 1337(1992).
- Bockris, J. O'M. and Srinivasan, S.: "Fuel Cells: Their Electrochemistry", McGraw-Hill Book Co., New York, p. 413(1969).
- Kinoshita, K.: "Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties", John Wiley & Sons, New York, p. 293(1988).