

PAFC 단전지 제조조건 및 운전조건에 따른 전지성능 고찰

김영우 · 이주성

한양대학교 공과대학 공업화학과
(1993년 3월 9일 접수, 1993년 10월 7일 채택)

Cell Performances as to Manufacture and Operation Conditions of Unit Cell for PAFC

Yeong Woo Kim and Ju Seong Lee

Dept. of Industrial Chem., College of Engineering, Hanyang Univ., Seoul, Korea
(Received 9 March 1993; accepted 7 October 1993)

요 약

수소극과 산소극 그리고 메트릭스가 조합된 단전지에서의 전지성능(전류 밀도)을 여러 조건에서 고찰하였다. 우선 촉매량이 6 w/o까지 증가할수록 전류밀도는 상승하나 촉매의 이용율은 감소함을 보였다. 전극의 두께가 0.2 mm까지는 증가할수록 전류밀도는 증가하였으나 O₂이득은 좋지 않았다. 적어도 200시간 동안의 전지운전에 있어서 전지성능의 감소는 주로 전해질의 고갈에 기인됨을 알 수 있었다. 산소극과 수소극의 압력 차이에 대한 전극성능을 측정한 결과 전해질의 마름현상이 없을 경우 산소극의 압력이 증가할수록 성능이 우수할 것이라 예상되었으며, Z & parallel형이 I & cross형과 Z & counter형 보다 좋은 가스 공급방식이었다.

Abstract—Unit cell performance(current density) was investigated as to various conditions. First of all, as increasing the catalyst contents up to 6 w/o, the current density was increased, but decreased the utilization ratio of catalyst was. As thickness of electrode increased up to 0.2 mm, the current density was increased but O₂ gain was not good. The decrease of cell performance during at least 200 hr was mainly due to the exhaustion effect of electrolyte. We anticipated that as the differences of cathodic gas pressure from anodic one increased, the cell performances were to increased unless the exhaustion of electrolyte. Z & parallel-type gas supply method was better one than those of I & cross-type and Z & counter-type.

1. 서 론

단위전지의 구조는 최소의 stack이라 볼 수 있으며 stack에서의 문제점을 단위전지를 운영함으로써 가능할 뿐 아니라 전극성능을 시험하는데 매우 중요한 실험의 하나인 것이다.

단전지의 구성은 anode, cathode, 메트릭스 및 가스 통로[mono 또는 bipolar plate(카본종이, graphite)]와 전극 집전체 등으로 이루어져 stack의 구조와 비슷하며

stack에서 사용되는 재료의 대부분이 사용된다. 이러한 PAFC의 단전지 운전에서 전지 특성에 가장 큰 영향을 주는 부분은 전극부분이다. 특히 cathode의 활성화 분극은 농도 분극, anode의 활성화분극, 전해질의 전압강하 등의 요인보다 커서 보다 많은 연구가 요구된다. 이러한 cathode의 전극성능을 향상시키기 위해서는 촉매의 선택, 담지방법, 전극 제작 방법 그리고 촉매의 활성을 떨어뜨리는 요인들의 소거 등 전극자체의 개선이 필요하며 또한 단전지에서의 성능을 향상시키기

위해 전해질의 sealing, 전해질 매트릭스의 특성, 전해질의 농도, 작동압력 및 가스의 흐름 등 단전지 운전을 통하여 이에 대한 지식들이 필요하다.

단전지에서 전류밀도는 일정한 전압에서 산소의 부분압력에 비례하여 증가하므로 압력을 증가시키거나 촉매담지량을 증가시킴으로써 전극성능을 근본적으로 향상시킬 수 있다. 일반적으로 황은 카본블랙 제조 공정상 1%정도까지 카본블랙 자체내에 함유되어 있으므로[1-2] 촉매담체로 사용할 때 가능한 황성분을 최소화하여 사용하여야 한다. 특히 촉매의 표면적을 증가시키고자 도입된 Pt-sulfur 콜로이드 촉매 담지방법은 촉매의 활성을 떨어뜨리는 황성분이 과량 유입될 가능성이 많아 전지의 수명을 저하시킬 수 있다. 그러므로 단전지의 수명을 향상시키기 위해서는 이러한 황성분을 높은 온도에서 처리하는 등 황의 제거를 최대화 하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 실제 단전지를 운영함으로써 전지성능에 영향을 미치리라 예상되는 여러 요인들중 황의 영향, 촉매 담지량, 전극의 두께, 전해질의 농도, 가스압력 및 가스흐름들에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

2-1. 시약 및 재료

촉매 담체는 미국 Cabot사제 Vulcan XC-72(비표면적 254 m²/g) 카본블랙을 사용하였다. 900-950°C로 5시간 질소 열처리하여 불순물을 제거하였다. 백금촉매는 염화백금산(H₂PtCl₆·6H₂O, Kojima Chemical Co.)을 사용하였으며 콜로이드 방법으로써 카본블랙 담체에 백금촉매를 담지할 경우에 사용된 환원제로서는 sodium dithionite(Na₂S₂O₄, Shinyo Pure Chemicals Co.)이었다. 매트릭스를 제조할 때 사용된 재료는 SiC[Lonza(독일)사]의 분말과 Tokai(일본)휘스카를 사용하였으며 전극 및 매트릭스의 결합제로는 PTFE 현탁액(Du Pont 30-J)을 사용하였고 그외의 시약은 모두 특급시약을 사용하였다.

2-2. 인산의 정제 및 제조

85 w/o이상의 농도를 갖는 인산의 제조는 정제된 인산을 진공 오븐에 넣어서 농축시켜 제조한다. 시판되고 있는 인산수용액의 정제 및 농축은 다음과 같다.

정제과정은 85 w/o 인산을 25 w/o 과산화수소수와 3:1의 비로 섞은후 2시간 정도 교반하였다. 다음 50-70°C에서 인산이 담겨있는 용기를 1시간 정도 가열하였다. 그리고 100°C로 다시올려 반응하지 않은 과산화수소수를 제거하기 위해 다시 1시간 가량 반응시켰다. 이와 같이 정제된 인산을 90°C, 80 cm Hg의 진공상태에서 파

량의 물을 증발시켜 100 w/o의 인산을 만들었다. 90°C, 80 cm Hg의 조건은 인산을 pyro 또는 poly phosphate의 폴리머형성을 방지하기 위해서 였다.

2-3. 전극제작

2-3-1. 기체공급망용 PTFE/carbon 분말 제조

카본블랙을 초음파 분산기로 분산시킨후 PTFE 현탁액을 첨가하여 약 3시간 동안, 교반하였다. 다음 여과하여 액체 질소에 냉각한 후 진공오븐에 건조하였다. PTFE 현탁액에 첨가되어 있는 소량의 계면활성제(Triton-X-100)를 제거하기 위해 다시 250°C 진공 오븐속에서 열처리하였다. 제조된 시료[PTFE(60 w/o)/carbon]는 분쇄기를 사용하여 매우 고운 입자로 제조하였다.

2-3-2. 전극제작

콜로이드 방법[3]으로 백금촉매를 담지시킨 Vulcan-XC-72 카본블랙을 상기한 방법으로 제조한 PTFE(60 w/o)/carbon 가루와 혼합하여 약 10분간 교반기로 강렬하게 혼합하였다. 이와 같이 혼합된 이중분말을 분말상태 그대로 two-roll-mill을 이용하여 0.1-0.15 mm의 두께를 갖는 촉매층 sheet를 제작하였다. 이 때 촉매층의 촉매량은 0.5 mg/cm²이었다.

미리 PTFE 40 w/o 수용액으로 담지 처리시킨 carbon paper(Toray, TGP-H-060)위에 촉매층 sheet를 얹고 온도 360°C에서 0.5 kg/cm²의 압력으로 hot pressing 하여 전극을 제작하였다. 이러한 전극제작 공정을 Fig. 1(a)에 나타내었다.

2-4. 매트릭스의 제작

메트릭스의 제작방법은 spray & hot pressing으로 하여 제작하였다. SiC 분말과 SiC 휘스카를 1:1로 혼합하여 isopropyl alcohol과 물을 1:1로 혼합한 용액에 넣어 초음파 분산기로 분산시켰다. 이 때 유화제로서 TEG를 5 w/o 첨가하였으며 PTFE는 20 w/o 첨가하였다. 분산된 시료를 spray를 사용하여 60-80°C의 hot plate 위에 골고루 뿌렸다. 15분간 용액을 증발시킨 후 90°C로 온도를 다시 올려 5분간 가열하였다. 같은 온도로 데워진 지름 50 mm의 roller를 사용하여 0.15 mm의 매트릭스 sheet를 제작한 후 340°C의 오븐에서 30분간 건조 소결하여 매트릭스를 제작하였다.

메트릭스의 제작 공정을 Fig. 1(b)에 나타내었다. 제작된 매트릭스는 150°C, 100% 인산 전해질에 약 2시간 동안 함침시켜 사용하였다. 사용된 매트릭스의 bubble pressure와 함침량은 각각 341 mmHg, 167 w/o이었다.

2-5. Mono polar설계(가스 흐름로)

가스통로는 카본종이의 한면에 I-형과 Z-형의 통로를

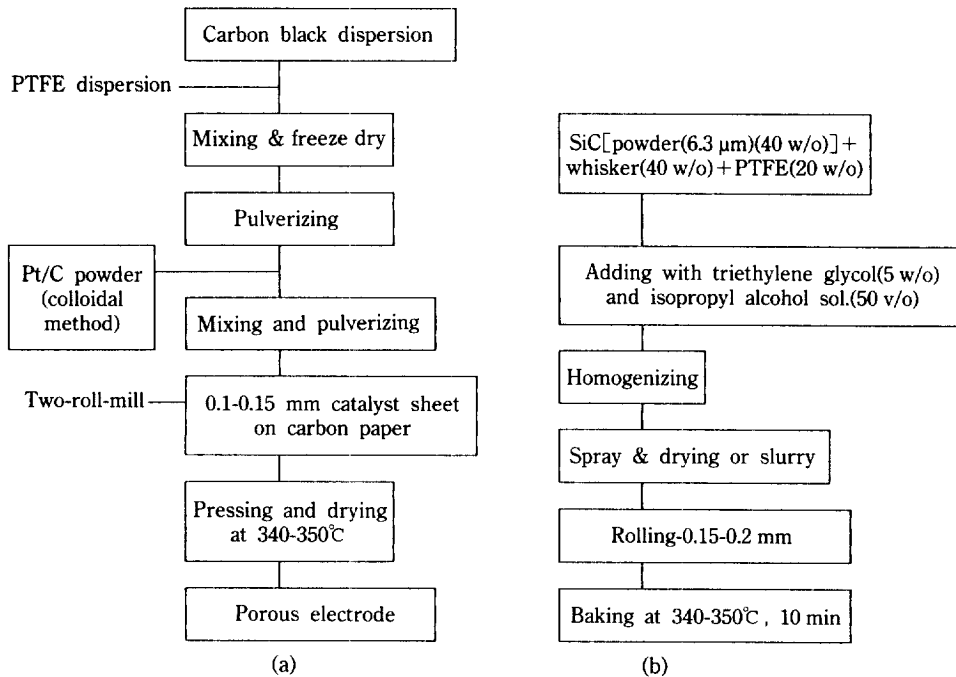


Fig. 1. Charts of porous electrode and matrix manufacturing processes.

만들어 사용하였으며, 전극 집전체로는 카본 block에 나사를 만들어 외부회로에 연결시켜 사용하였다.

z-형과 I-형태의 가스통로를 스케치한 도면을 Fig. 10에 간단하게 도시하였다. 보통 간편한 방법으로 I 형태의 가스통로를 만들어 실험하나 이러한 일방적인 가스흐름에 비해 부분적으로 흐름에 대한 저항을 줄여주어 반응 촉매층에서의 반응 가스의 머무름 시간을 알맞게 하여 주는 것이 보다 효율적인 전기운전임을 고려하여 본 실험에서는 Z형태의 monopolar를 주로 사용하였다.

2-6. 전기화학적 전극성능측정

제작된 전극의 전기 화학적 측정은 potentiostat/galvanostat(EG & G PARC사 model 273 A)를 이용하여 반쪽전지 및 소형 stack(Fig. 2)에서의 수시간에 따른 전극성능을 관찰하였다. 반쪽전지는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 모두 PTFE로 제작하였으며 반응면적은 1 cm^2 이었다. 전극 cell의 반응 온도는 150°C 였고 전해질은 120 w/o 인산을 사용하였다. 장시간(200시간 내외)에 걸친 단위전지[전극면적 $2.7 \times 2.7(\text{cm})$]의 성능 실험으로는 Fig. 2(b)의 좌측에서 보이는 바와 같이 가변 저항기를 직접 제작하여 정전류에서의 전압강하를 보는 방법 또는 일정한 부하를 걸어주면서 전압과 전류의 강하를 동시에 측정하는 방법으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전지성능에 미치는 황의 영향

인산형 연료전지의 단전지에서 시간에 따른 전지성능을 보면 전지성능의 감소를 볼 수 있는데 이러한 전지성능을 감소시키는 요인중 cathode의 과전압으로 인한 전극성능의 저하가 가장 크며 그외에 전해질의 전압강하, anode과전압 등이 있다[4]. 따라서 전지성능을 향상시키기 위해서는 cathode의 성능을 개선하는 것이 무엇보다도 중요하였다.

우선 환원제로서 sodium dithionite를 사용하여 콜로이드방법으로 백금촉매를 담지할 경우 황성분이 촉매에 함유되어 촉매독으로 작용할 수 있다. 따라서 촉매상에 존재하고 있는 황의 양을 측정하였으며 이 때 전극활성에 미치는 영향을 고찰하여 보았다. 제조된 촉매를 온도에 따라 각각 소결한 후 잔존하고 있는 황의 양을 Fig. 3에 나타난 장치로서 측정하였다.

측정방법[5](JIS M8122-8159)은 다음과 같이 하였다. (1) 연소관(c)에 일정한 시료(0.2-0.3 g)를 주입하였다. (2) 연소관을 $1300\text{-}1350^\circ\text{C}$ 로 가열한 후 산소를 50 cc/min속도로 흘러보냈다. (3) 생성된 SO_2 를 1 v/o H_2O_2 의 중성용액에 흡수시켰다. (4) 흡수된 용액에 혼합지시약을 3방울 정도 떨어뜨린후 N/5 NaOH용액으로

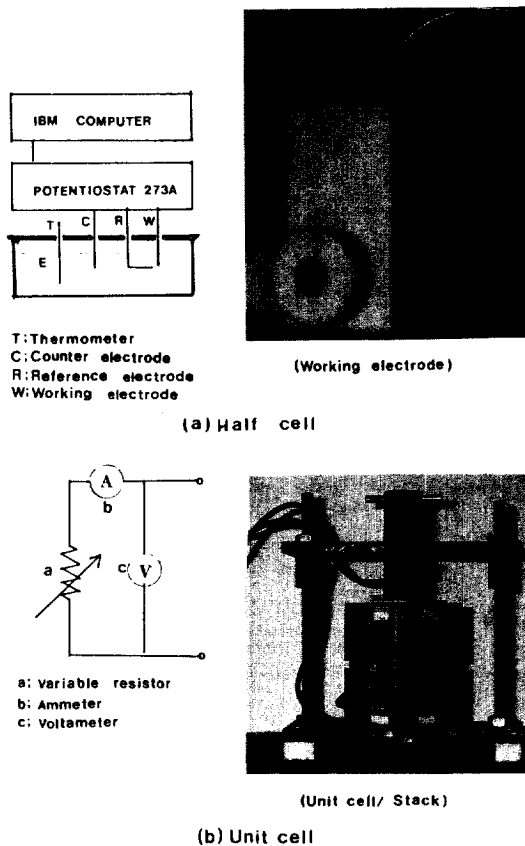


Fig. 2. Electrochemical apparatus.

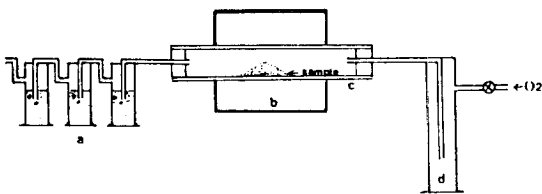


Fig. 3. Apparatus for sulfur analysis.

- (a) SO_2 dissolving solution (1 w/o H_2O_2 solution),
 (b) Furnace (-1000°C), (c) Combustion tube, (d) Air bumper

적정하였다. 이 때 적정 종점은 무색이거나 또는 탄녹색이었다.

혼합 지시약은 methyl red 0.2 g을 90 v/o ethanol에 녹인후 물을 첨가하여 100 cc 되게 하였다. 따로 0.1 w/o methylene blue 100 cc를 제조한 후 이것들을 등량으로 혼합하여 제조하였다. 소결온도, 카본 블랙종류, 그리고 소결 가스에 따른 황분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Sulfur contents in carbon black

Samples	Sulfur contents
Vulcan xc-72(Vul) as received	0.51
Vul: 1000°C , H_2 , 1 hr	0.43
Pt/Vul: 900°C , CO, 1 hr	0.33
Pt/Vul: 900°C , H_2 , 1 hr	0.44
Pt/Vul: 800°C , H_2 , 1 hr	0.48
Pt/Vul: 600°C , H_2 , 1 hr	0.7
Pt/Vul: 400°C , H_2 , 1 hr	1
Pt/Vul: 200°C , H_2 , 3 hr	1.92
Acethylene black(AB)	0.38
Pt/ABC: 900°C , H_2 , 1 hr	0.30

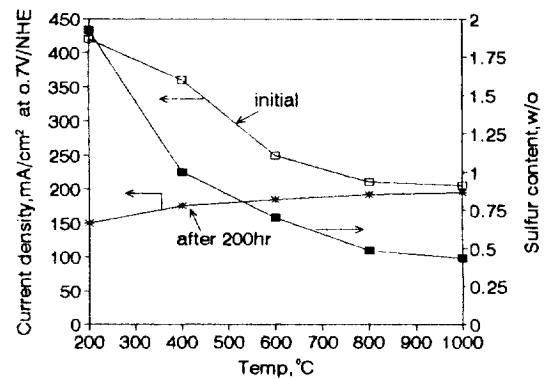


Fig. 4. Current density in half cell and sulfur content in catalyst as to sintering temperature.

Table 1에서 vulcan xc-72 카본블랙과 acethylene black의 황성분을 측정한 결과 카본 자체내에 황성분이 각각 0.51, 0.38% 잔존해 있음을 알 수 있었으며 이는 카본 제조공정상 원료에서 유입된 것으로 알려져 있다 [1]. 콜로이드 방법으로 제조한 촉매를 200°C , 수소분위기에서 5시간 소결하였을 경우 매우 많은 양의 황성분이 검출되었다. 이는 촉매담지시 카본 표면에 흡착된 유리(free) 황이거나 Pt-S sol에서 기인된 황성분 때문이라고 생각되었다. 소결 온도를 증가함으로써 황성분의 양은 줄어드나 900°C 이상에서 5시간 이상 소결하여야만 촉매담지시 혼입된 황성분의 대부분이 제거됨을 알 수 있었다. 같은 조건에서 소결 분위기를 CO가스로 하였을 경우는 잔존해 있는 황의 양이 촉매를 담지하지 않은 순수 vulcan xc-72 카본블랙보다 적었음을 볼 수 있었는데 이는 CO가스를 사용함으로써 수소가스보다 유효하게 황을 제거할 수 있음을 알 수 있었고 또한 CO가스가 Pt/카본블랙 촉매상에서 카본화가 이루어져 촉매의 무게증가를 가져왔기 때문에 황의 함량비가 줄었다고 생각되었다[6]. Fig. 4는 소결 온도에 따른 황의

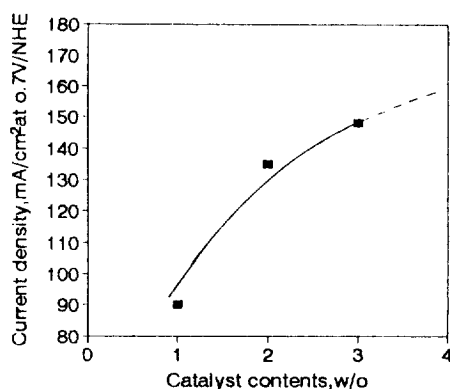


Fig. 5. Cell performances as to catalyst contents in electrode.

Anode: H_2 (25.2%), Cathode: air, Temp.: $150^\circ C$, 120 % H_3PO_4

양과 전류밀도와의 관계를 나타낸 그림이다. 대체적으로 낮은 소결 온도에서는 초기에 높은 전류밀도를 보이나 시간이 지남에 따라 낮은 전류값을 보였다. 이러한 원인으로서는 촉매의 활성면적 감소(촉매의 응집 등), 전극의 flooding, 황의 촉매피복, 전해질의 마름 등을 들 수 있으나 촉매의 활성면적은 짧은 작동시간(1000 hr) 동안에 급격히 나타나지 않으며[4] 전극의 flooding 및 전해질의 마름은 전지운전후에 조사하여 본 결과 전혀 없었다. 따라서 Fig. 4에서와 같이 황의 양과 전류밀도가 반비례함을 보이고 또 높은 온도에서 소결한 촉매의 경우(잔류 황이 적음) 전류밀도 변화가 거의 없음을 보아 황의 존재가 어느정도 전극성능에 영향(촉매독 현상)을 미친다고 보았다.

3-2. 촉매담지량에 따른 전극성능 고찰

Fig. 5는 $900^\circ C$, 수소분위기에서 소결한 촉매의 함량을 달리하면서 제조한 전극의 단전지에서의 특성을 나타내었다. 사용된 산화제는 공기였으며 연료는 공기중 산소의 함량이 20%인 것을 감안하여 함량이 조금 높은 25.2%의 수소혼합가스(74.8%는 CO_2)를 사용하였다. 본 연구에서의 전극제작방법으로는 촉매담지량 6 w/o 이상의 전극은 제조할 수 없었다. 그림에서 촉매량이 증가할수록 전류밀도는 상승하나 직선적으로 비례하지는 않았다. 이것은 촉매의 일부가 반응 site(3상계면)로부터 멀리 떨어진 전해질쪽 혹은 가스층쪽으로 분포되어 있거나 반응 site에서의 “dead” 촉매가 증가하였기 때문이라 생각되었다. 3 w/o 촉매를 담지한 전극의 두께는 0.2 mm이었으며, 전극성능은 0.7 V에서 약 150 mA/cm^2 이었다.

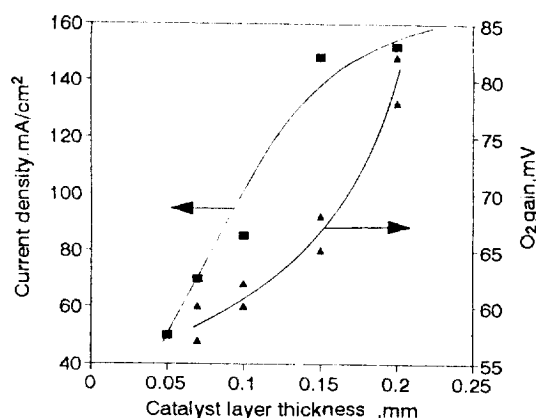


Fig. 6. Cell performances as to catalyst layer thickness.

Anode: H_2 (25.2%)/ CO_2 (74.8%), Cathode: air or O_2 Temp. $150^\circ C$, 100% phosphoric acid

3-3. 전극의 두께에 따른 전극성능 고찰

전극제작 방법을 반죽상태가 아닌 분말상태로 제작함으로써 전극에서의 촉매담지량 및 두께조절이 매우 용이하였다. 따라서 전극의 두께를 0.05 mm에서 0.2 mm까지 변화시키면서 전극성능을 검토하였다. Fig. 6은 전지작동시간 24시간후의 전지특성을 나타낸 그림으로 0.7 V에서의 전류밀도값을 나타내었으며, O_2 이득은 145 mA/cm^2 의 전류밀도에서 나타난 전압의 차이로 나타내었다. 정 전류에서 산소와 공기를 불어 넣었을 때 나타나는 전위차이를 O_2 이득이라 부르며, O_2 이득이 작을수록 전극성능(전극구조상)은 좋다고 알려져 있다. 전극의 두께가 증가할수록 전류밀도는 증가함을 보였으며 이는 촉매의 활성면적이 증가되었기 때문이라 생각되었다. 한편 전극의 두께가 증가할수록 O_2 이득의 증가함은 전극성능(전극구조상에 기인하는 활성도)이 나빠짐을 뜻하며, 이러한 원인은 전극의 두께가 커짐에 따라 반응가스의 확산거리가 증가하여 산소분압에 따른 반응속도에 큰영향을 주었기 때문이라고 생각하였다.

낮은 전류밀도 부분, 즉 활성화 과전압이 지배되는 영역에서의 O_2 이득은 이론적으로 $(RT/F) \ln 5$ 이며, 운전 온도 $150^\circ C$ 를 대입하면 58.65 mV의 값을 나타낸다. 높은 전류밀도의 부분에서는 활성화 과전압과 확산 과전압이 지배되므로 O_2 이득은 이론적으로 $(2RT/F) \ln 5$ 로 117.3 mV의 값을 가진다. 이러한 두 영역에서의 O_2 이득을 비교하여 본 결과 본 연구에서 제작된 전극은 매우 우수하다고 보았다.

앞으로의 전지성능 실험에서 전극 두께는 특별한 기준은 두지 않았으나 전극제작이 쉽고 전류밀도와 O_2 이득이 그다지 나쁘지 않은 0.15 mm로 하여 전극을 제

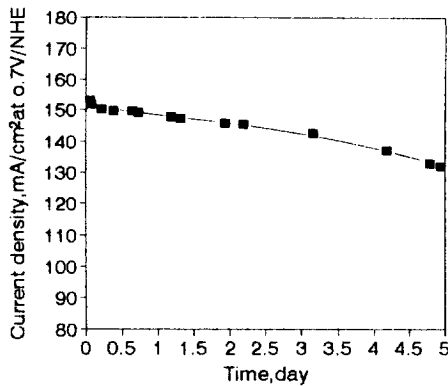


Fig. 7. Cell performances as to operating time.

Anode: $H_2(25.2\%)$, Cathode: air, Temp.: $150^\circ C$

작하였다. 이 때 전극의 전류밀도는 $145 \text{ mA/cm}^2/0.7 \text{ V}$ 정도였으며 O_2 이득은 약 67 mV 였다.

Fig. 7은 이러한 전극을 5일간에 걸쳐서 측정한 전지 성능으로 0.7 V/NHE 에서의 전류밀도의 강하를 나타내었다. 전류밀도 강하속도는 Fig. 7에서와 같이 약 $4.28 \text{ mA/cm}^2/\text{day}$ 로 실제 실용화에 응용되는 기준 값($0.4 \text{ mV}/1000 \text{ hr}$)보다 매우 큼을 확인하였다. 이러한 원인을 분석하고자 단전지를 분해한 결과 전해질의 마름이 가장 큰 영향이었음을 알았다. 그 이유는, 인산형 연료전지 운전에서 있어서 생성물인 물(water)은 cathode쪽에서 생성, 증발, 확산하여 cathode쪽으로 배출된다고 알려져 있으나 본 실험에서의 생성물인 물(water)은 anode와 cathode에 연결된 포집병 모두에 검출되었으며 또한 생성물(water)의 pH가 1-2 정도의 값을 나타내어 인산 전해질의 증발이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 그 밖의 원인들로서는 단전지 구조(sealing, manifold 등), 가스 압력, 가스흐름 및 전극자체의 문제 등에 있을 수 있으나 전해질 마름에 의한 영향에 가려져 구체적으로 확인은 할 수 없었다.

3-4. 전해질의 농도변화에 따른 전극성능

전해질의 마름으로 인한 전지성능의 감소는 전해질의 증발속도를 감소시키거나, 전해질의 보충으로 해결될 수 있다. 전해질의 증발속도를 낮추기 위해서는 「인산 전해질의 농도 증가」와 「작동압력의 증가로 인한 증기압의 상승」을 생각해 볼 수 있었으나 본 내용에서는 「인산전해질의 농도 증가」에 따른 전지성능의 변화만 다루었다.

Fig. 8은 전해질의 농도를 85 w/o에서 130 w/o까지 변화시키면서 120시간 동안의 운전에서 따른 단전지의 성능을 나타낸 그림이다.

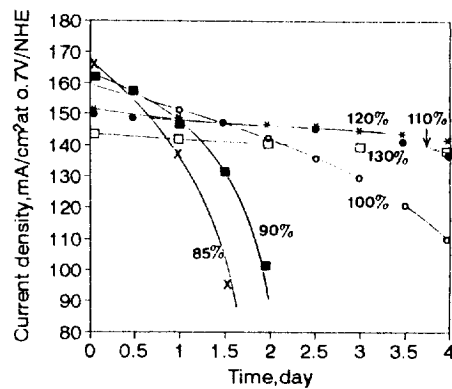


Fig. 8. Cell performances as to concentration of electrolyte.

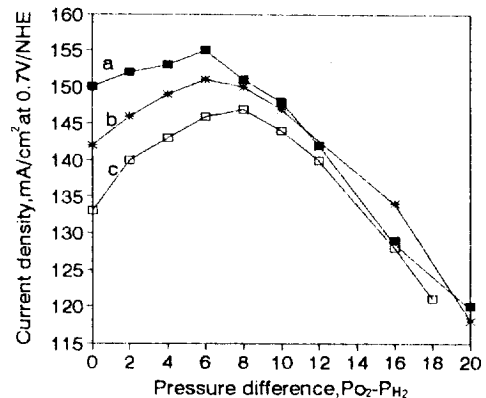
Anode: $H_2(25.2\%)$, Cathode: air, Temp.: $150^\circ C$ 

Fig. 9. Cell performances as to gas pressure differences.

 H_2 pressure(mmHg): (a) 760, (b) 765, (c) 770Anode: $H_2(25.2\%)$, Cathode: air, Temp.: $150^\circ C$, 120 % H_3PO_4

100% 이하의 전해질 농도에서는 48시간 이후 전류 값이 급격히 떨어졌음을 볼 수 있었으며, 110%에서 130%의 농도에서는 다소 전류밀도 값이 떨어졌으나 매우 안정한 성능을 보였다. 그 중에 130%의 경우가 가장 안정한 전극성능을 보였으나 120%경우보다 성능이 떨어짐은 전해질의 농도가 증가함에 따라 이온전도도가 감소하여 전극성능이 떨어졌다고 보았다[7]. 따라서 짧은 시간(1000시간) 동안의 전지운전에 있어서 전지성능의 감소는 주로 전해질의 고갈에 기인될 수 있음을 알 수 있었으며 단전지에서의 전지수명의 향상은 전해질의 마름을 방지하는 것이 매우 중요함을 알았다.

3-5. Cathode의 반응가스 압력증가에 따른 전지성

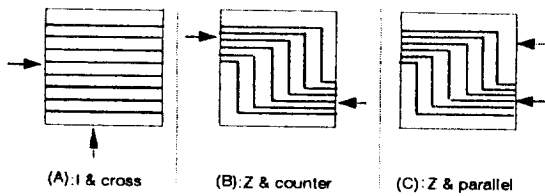


Fig. 10. Sketches of gas flow types.

--->: air, →: H₂(25.2%)

능의 고찰

단전지에서 전극의 성능은 산소극보다 수소극이 우수하다. 따라서 수소극보다 산소극(cathode)에 대한 반응가스압력을 증가시킴으로써 전지성능을 향상시킬 수 있다. 산소극의 압력을 수소극보다 0-20 mmHg 높게 변화시키면서 전류밀도의 변화를 측정한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. P_{H_2} 는 수소극의 압력을 나타내었으며 P_{O_2} 는 산소극의 압력을 나타내었다. 이 때 사용한 인산 전해질의 농도는 120%였다. Fig. 9의 (a), (b), (c)는 수소극의 압력이 각각 760 mmHg(대기압), 765 mmHg, 770 mmHg이었을 때 산소극과 수소극의 압력 차이에 대한 전극성능값들로서 단전지의 운전을 100시간 동안 한 후에 측정한 값들이었다.

산소극의 압력을 수소극보다 6-8 mmHg정도 하였을 때 가장 좋은 성능을 보였으나 10 mmHg이상에서는 오히려 좋지 않음을 알 수 있었다. 사용한 매트릭스는 위의 실험조건에서 충분히 견딜만한 기포압력(350 mmHg)을 가졌으므로 적어도 20 mmHg까지의 압력차이에서는 전류밀도가 상승하리라 예상하였으나 그렇지 못한 까닭은 매트릭스상에 함침된 전해질이 충분히 못하였기 때문에 기포압력이 낮아져 10 mmHg이상의 압력에서 반응가스의 cross over가 일어난 것으로 생각하였다. 따라서 앞절에서와 마찬가지로 전해질의 마름이 단전지의 성능에 매우 나쁜 영향을 주었음을 또한 알 수 있었으며, 전해액의 마름이 없는 경우 산소극의 가스압력을 증가시킴으로써 전극성능을 향상시킬 수 있다고 보았다.

3-6. 가스 공급 형태에 따른 전극성능 고찰

인산형 연료전지에서의 가스공급 구조는 현재 I형, Z형, U형, +형(그물망 형) 등 여러 가지 형태로 사용되고 있으며, 공급 방법도 연료와 산화물의 흐름방향에 따라 parallel형, counter형, cross형 등으로 사용되고 있다. 이러한 형태의 가스흐름로를 사용하는 이유는 주로 전극상에서 반응가스를 균일하게 분포하고 가스흐름 경로를 보다 길게 하여 가스 이용율을 높일 뿐 아니라, 반응가스의 전극촉매상으로의 확산과 생성물(water va-

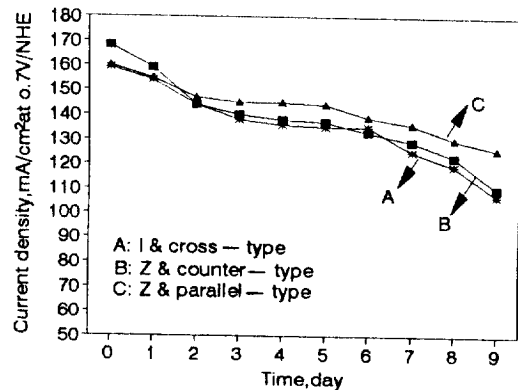


Fig. 11. Cell performances as to gas flow types.

Anode: H₂(25.2%), Cathode: air, Temp.: 150°C
120% H₃PO₄

por)의 배출을 보다 원활하게 하기 위함이라고 생각되었다. 본 연구에서는 가스흐름에 대한 유체역학적 수식적 모델은 피하고 실지 단전지에서 나타나는 전지성능을 간단하게 비교하기 위하여 I형과 Z형을 제작하여 각 가스흐름에 대해 고찰하였다. Fig. 10에 가스공급방식과 monopolar 형태들을 간단하게 스케치하여 나타내었다.

Fig. 11은 전극의 지지체로 사용된 카본 종이의 한면에 제작된 각 가스흐름경로(monopolar)에 대한 단전지 운전에 따른 전지성능을 비교한 그림이다. Fig. 11(a)는 I형의 monopolar에서 가스흐름을 cross 형태로 공급하였을 때의 성능이며, (b)와 (c)는 Z형의 monopolar에서 각각 counter형, parallel형으로 공급하였을 때의 전지성능을 나타내었다. 전지 운전을 216시간 동안 작동하면서 나타난 전류밀도를 비교하여 본 결과 Z형의 monopolar에서 parallel형으로 가스를 공급하였을 때가 가장 안정된 전류값을 나타내었다. 그 다음으로 Z형-counter형이었으며 일반적으로 사용되는 I형-cross형은 Z형-counter형과 비슷한 경향을 보였으나 다소 떨어짐을 관찰할 수 있었다.

따라서 본 연구에서는 I형과 Z형을 제작하여 각 가스흐름에 대해 고찰한 결과 Z형-parallel형이 I형-cross형과 Z형-counter형 보다 좋은 가스공급방식임을 알 수 있었다.

4. 결 론

단전지 운전에서 나타나는 특성을 여러 가지로 고찰한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 황의 양과 전류밀도가 반비례함을 보이고 또 높은

온도에서 소결한 촉매의 경우(잔류 황이 적음) 전류밀도 변화가 거의 없음을 보아 황의 존재가 어느 정도 전극성능에 영향(촉매독 현상)을 미친다고 보았다.

(2) 촉매량이 증가할수록 전류밀도는 상승하나 촉매의 이용율은 감소하였다.

(3) 전극의 두께가 0.2 mm까지는 증가할수록 전류밀도는 증가하였으나 O_2 이득은 좋지 않아 전극구조상의 전극성능이 나쁨을 보아 그것은 전극의 두께가 커짐에 따라 반응가스의 확산거리가 증가하여 산소분압에 따른 반응속도에 큰 영향을 주었기 때문이라고 생각되었다.

(4) 짧은 시간(보통 1000시간>)동안의 전지운전에 있어서 전지성능의 완만한 감소는 주로 전해질에 기인됨을 알 수 있었다.

(5) 산소극과 수소극의 압력 차이에 대한 전극성능을 측정한 결과 전해질의 마름현상이 없을 경우 산소극의 압력이 증가할수록 성능이 우수할 것이라 예상되었다.

(6) I형과 Z형을 제작하여 각 가스흐름에 대해 고찰한 결과 Z형-parallel형이 I형-cross형과 Z형-counter형 보다 좋은 가스공급방식임을 알 수 있었다.

감 사

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

참고문헌

1. Kinoshita, K.: "Carbon", p. 3(1988).
2. Appleby, A. J. and Foulkes, F. R.: "Fuel Cell Handbook", (1989).
3. Salan, V. M. and Bushnell, C. L.: U.S.P., 4,136,059 (1979).
4. Linden, D.: "Handbook of Batteries and Fuel Cells", p. 436(1984).
5. JIS M8122-8159.
6. Jalan, et al.: U.S.P., 4,137,373(1979).
7. Chin, D. T. and Chang, N. H.: *J. Applied Electrochemistry*, **19**, 95(1989).
8. Pebler, A.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 9(1986).
9. Mitsuda, K. and Murahashi, T.: *J. Applied Electrochem.*, **20**, 811(1990).
10. Park, J. I., Yoo, D. Y. and Lee, J. S.: *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **28**, 395(1990).
11. Park, J. I., Kim, J. W. and Lee, J. S.: *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **1**, 224(1990).
12. Kim, J. W., Kim, Y. W. and Lee, J. S.: *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **29**, 513(1991).
13. Kim, J. W., Kim, Y. W. and Lee, J. S.: *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **24**, 162(1991).