

## 인산형 단위연료전지의 조업 연구

이갑수, 김화용  
서울대학교 공과대학 화학공학과

### Operational Study of the Phosphoric Acid Type Unit Fuel Cell

*Kapsoo Lee, Hwayong Kim*  
Dept. of Chemical Engineering,  
Seoul National University,  
Seoul, 151-742, Korea

#### 요약

2개의 단위전지를 제작하여 각각 산소와 공기를 산화제로 하여 조업하였다. 산소를 사용한 단위전지의 350시간 조업후의 개전압 강하는 30mV였고 내부저항도 증가하였다. 공기를 사용한 단위전지의 250시간 조업후의 개전압강하는 130mV였고 산소를 사용한 경우와는 개전압 차이는 90mV였다. 공기를 이용한 단위전지의 조업 성능을 향상시키기 위하여는 전해질의 공급방법과 전극의 물질전달특성에 관한 연구가 필요하다.

**Abstract :** Two unit cells were made and operated with oxygen and air as oxidants. After 350 hours operation with oxygen, the open circuit voltage drop of unit cell was 30 mV and internal resistance increased. After 250 hours operation with air, the open circuit voltage drop was 130mV. And the open circuit voltage difference of two cases was 90mV. In order to improve the performance of the unit cell with air, the supplying method of the electrolyte and the mass transfer characteristics of the electrode should be studied.

#### 1. 서 론

연료전지는 연료와 산화제가 연소반응을 거치면서 방출하는 에너지의 일부분을 직접 직류전기로 변환시키는 전기화학 장치로서 에너지 전환효율이 높고 공해물질의 배출이 거의 없어 미래의 에너지 기술로 각광 받고 있다(1). 연료전지는

작동원리상 이온전달 매개체인 전해질을 포함해야 하는데, 연료전지의 종류는 이 전해질의 종류에 따라 알카리 연료전지, 고분자전해질 연료전지, 인산형 연료전지, 용융탄산염 연료전지 그리고 고체산화물 연료전지 등으로 구분된다.

최초의 연료전지는 1839년 William Grove 경이 발표한 기체 불타전지이다(2). 연료전지가 본격

적으로 개발되기 시작한 것은 미국의 TARGET 계획과 일본의 NEDO계획이었고 1970년대의 석유파동을 겪으면서 효율적인 에너지 전환기술로서 연료전지에 대한 기대가 모아져 전세계적으로 연구개발사업이 진행되고있다. 현재 여러종류의 연료전지 중에서 인산 연료전지가 실용화에 가장 빠른 속도로 접근하고 있다(3). 국내에서는 1980년대 중반부터 전극을 중심으로 연구가 시작되었으며 현재 여러곳에서 연구가 가속화되는 추세이다.

인산형 연료전지 발전설비는 연료개질기와 연료전지 Small 그리고 직류/교류 변환기로 구성된다. 이 중에서 연료전지 stack이 전기를 발생시키는 부분이어서 연료전지 발전설비의 핵심을 이루고 있다. 연료전지 stack은 전류발생의 최소 단위인 단위전지가 적층되어 이루어지며, 연료전지 stack의 효율은 각 단위전지의 성능과 적층기술에 의하여 좌우된다. 따라서 단위전지 구성요소의 제조와 결합 그리고 단위전지의 성능측정은 연료전지 stack개발의 기초자료가된다.

기존의 연구 결과에 의하면 단위전지의 성능에 영향을 주는 요인으로는 전극 및 전해질 매트릭스의 특성, 반응가스의 sealing과 crossover, 함침된 인산량 그리고 부품간의 접촉저항 등이다(4). 본 연구에서는 이들을 개선하여 단위 전지의 성능을 향상시키고 산화제로 산소와 공기를 사용한 단위 전지의 장기운전을 통하여 수명저하 요인을 파악하였다.

## 2. 단위전지 성능측정 실험

2개의 단위전지를 제작하여 초기성능측정 및 장기조업을 수행하였다. 하나의 단위전지는 산화제로 순수한 산소를 사용하였으며 다른 하나는 산화제로 공기를 사용하였다.

### 2.1. 구성부품의 제조

단위전지의 주요구성 부품은 전극(음극과 양극)과 전해질 매트릭스 그리고 end plate 등이다.

전극 및 전해질 매트릭스는 국내에서 연구된

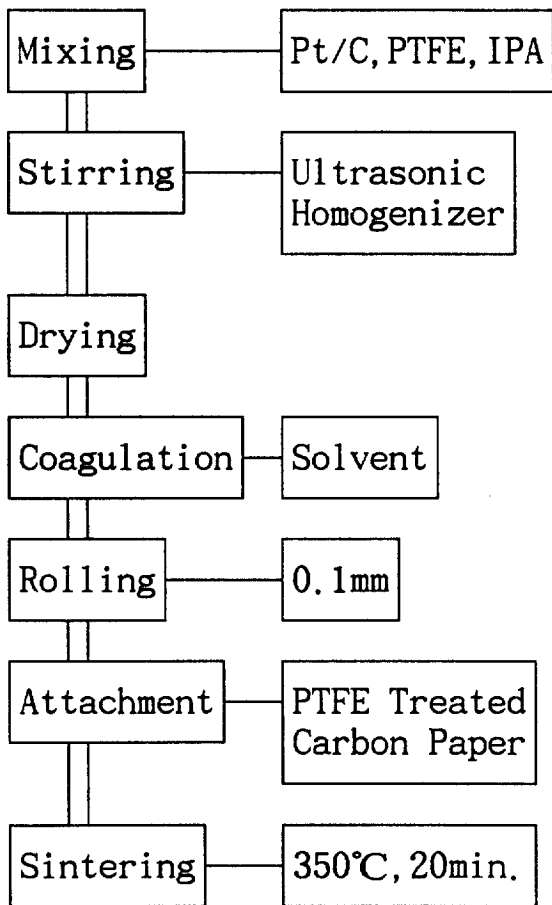


그림 1. 전극 제조 공정도

제조방법을 이용하여 제조하였다(4, 5, 6). 전극의 PTFE 함량은 반전지 실험결과 가장좋은 성능을 보이는40wt%로 하였으며 단위 면적당 촉매 함량은 30-50mg으로 조절하였고 전극의 유효면적은 20cm<sup>2</sup>으로 하였다. 전해질 매트릭스는 강도와 소수성을 고려하여 PTFE 함량을 10wt%로 하였고 두께는 약 0.2mm로 하였다. 전극 및 전해질 매트릭스의 제조 공정을 그림1과 그림2에 나타내었다.

End plate는 graphite재료를 가공하여 사용하였다. 가스의 유입과 배출을위한 통로를 내부에 마련하였으며 가스 channel은 폭,깊이,간격을 각각 1mm로 하였다.

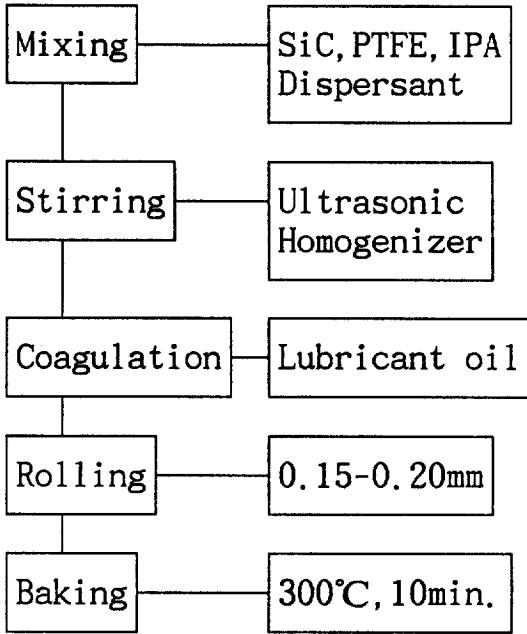


그림 2. 매트릭스 제조 공정도

## 2.2. 단위전지의 결합

단위전지의 결합방법을 그림 3에 나타내었다. 전극의 주변을 PTFE테이프로 sealing하였고, 결합전에 190°C에서 2시간동안 100wt% 인산에 전극을 침시켰다. 매트릭스 역시 결합전에 190°C에서 2시간동안 100wt% 인산에 완전히 적셨다. 단위 전지에 외부도선을 연결 하기위한 단자(Terminal)로서 구리판을 사용하였으며 단위전지 부품의 긴밀한 접촉을 위하여 압력판을 부착하고 볼트와 너트를 이용하여 압착하였다. 그리고 압력판과 구리판을 절연하기 위하여 PTFE판을 삽입하였다. End plate는 연료와 산화제의 흐름이 직교하도록 놓여졌다.

## 2.3. 단위전지 성능측정

단위전지 성능측정 설비는 그림4와같이 구성되었다.

오븐속에서 단위전지를 190°C로 예열 유지하였

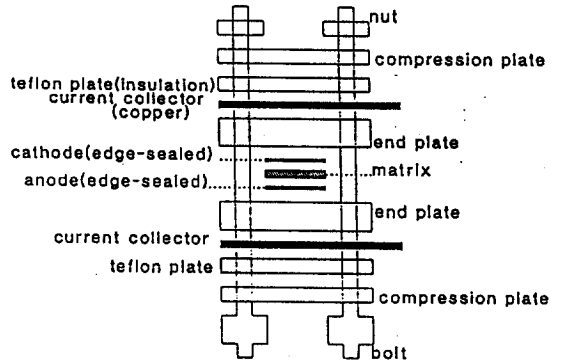


그림 3. 단위전지의 결합

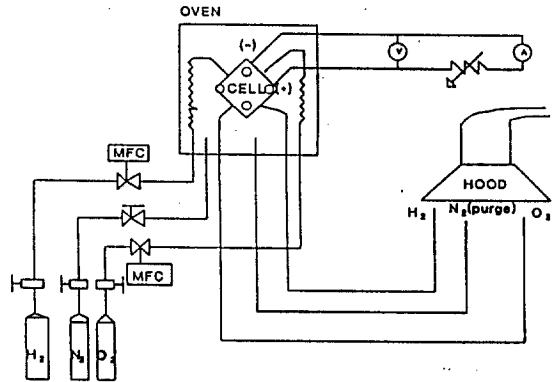


그림 4. 단위전지 성능측정 설비

다. 단위전지에 부착된 구리단자에 도선을 연결하여 오븐 외부로 빼내어 전류계와 전압계에 연결하였다. 한편 전류를 조절하기 위하여 가변저항을 전류계에 직렬로 연결하였다.

단위전지의 온도가 190°C에 이르면 반응가스를 공급하였다. 가스의 공급량은 수소와 산소는 70 sccm, 공기는 350sccm으로 하였다. 가변저항값을 최대로하면 단위전지에 전류가 흐르지 않는 상태에서 전지의 전위가 일정 개전압에 도달하게 된다. 개전압을 측정된 후 가변저항에의 저항값을 낮추어 가며 전류를 증가시키고 이때 변화하는 단위전지의 전압을 측정하였다.

한편, 장기조업을 위하여 오븐을 190°C로 유지하고 단위전지의 전류밀도를 150mA/cm<sup>2</sup> (공기

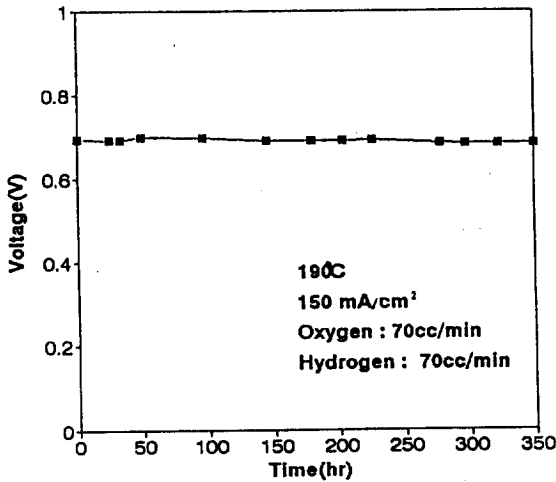


그림 5. 산소를 사용한 단위전지의 조업시간에 따른 전압 추이

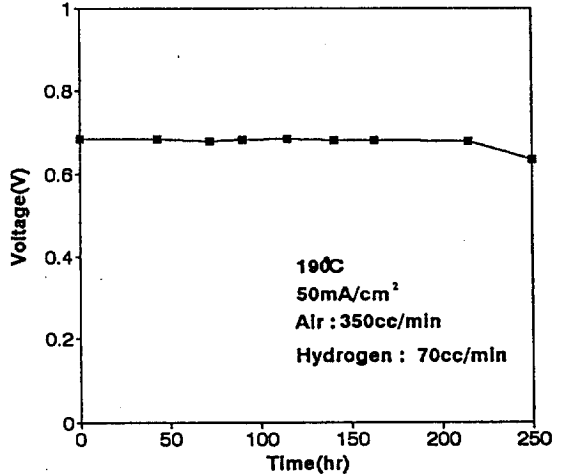


그림 7. 공기를 사용한 단위전지의 조업시간에 따른 전압추이

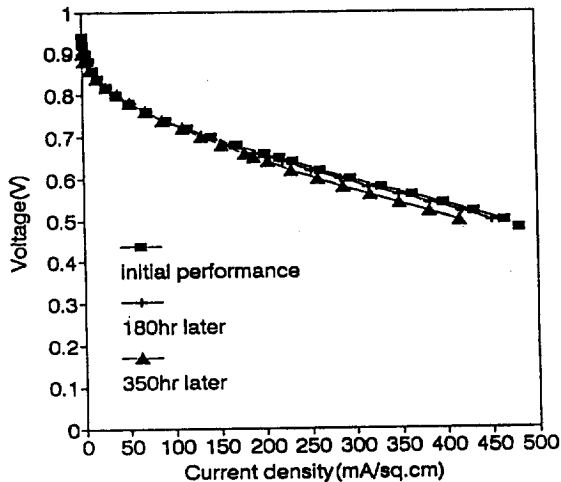


그림 6. 산소를 사용한 단위전지의 전류-전압 곡선

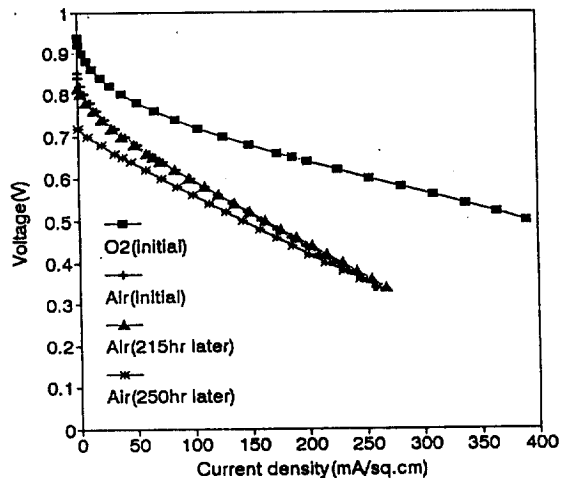


그림 8. 공기를 사용한 단위전지의 전류-전압 곡선

조업시는 50mA/cm<sup>2</sup>)으로 유지하면서 적당한 시간 간격으로 단위전지의 성능을 측정하였다.

### 3. 단위전지 성능측정 결과 및 고찰

두 가지 단위전지를 조업하여 얻어진 결과를

그림5-그림8에 나타내었다. 그림5와 그림7은 정전류 조건에서의 조업시간에 따른 전압을 나타낸 것이고 그림 6과 그림8은 전류-전압 곡선이다.

산소를 산화제로 사용한 단위전지는 350시간 동안 운전하였다. 이 단위전지의 초기 성능은 개 전압이 0.94V이고 0.7V 에서의 전류밀도는 약150

mA/cm<sup>2</sup>이었다. 그림5와 그림6에서 보듯이 250 시간 정도까지 단위전지의 성능이 초기성능과 거의 비슷하게 유지되다가 그 이후에 점차로 성능이 감소 하였다. 이 감소 추세로 보아 더 많은 시간 동안 조업이 가능할 것으로 생각되어 진다. 350 시간 까지의 개전압 강하는 약 30mv정도이며 다른 영역에서의 전압 강하는 10-20mv 정도였다.

공기를 산화제로 사용한 단위전지는 250시간 동안 운전하였다. 단위전지의 성능을 확인하고, 산소를 사용한 경우와의 성능비교를 위하여 초기에 산소를 사용하여 전류-전압 특성을 측정하고 나서 공기를 주입하여 조업 하였다. 공기의 유량은 산소의 농도를 고려하여 순수한 산소 유량의 5배로 하였다. 이 단위전지의 초기 성능은 산소를 흘렸을 경우 개전압이 0.94V, 0.7V에서의 전류밀도가 130 mA/cm<sup>2</sup>이었으며 공기로 교체했을 때 개전압이 0.85V, 0.7V 에서의 전류 밀도가 45mA/cm<sup>2</sup>이었다. 이 단위전지는 220시간 정도까지 완만한 감소추세를 보이다가 250시간 정도에서 급격한 성능의 감소를 보였다. 특히 개전압 강하가 두드러져 250 시간 조업후에는 0.72V까지 감소하였다.

Nernst equation에 의하면 연료전지가 한 개의 cell에서 낼 수 있는 기전력은 25°C 에서 1.23V이고 190°C에서는 1.14V이나 분극현상으로 인한 기전력의 손실로 인하여 실제의 연료전지가 낼 수 있는 기전력은 이보다 작아지게 된다. 연료전지의 기전력을 떨어뜨리는 분극현상은 크게 활성화 분극, 저항 분극, 농도 분극의 3가지이며 조업시간이 증가함에 따라 이 분극현상을 가중시키는 성능저하 요인들이 발생하게 된다. 보고된바에 의하면 연료전지의 장기조업에 따른 성능저하 요인으로는 촉매의 sintering에 의한 활성화감소(7), 전해질량의 감량(8), 구성부품의 부식으로 인한 내부저항 증가(9)등이 있다. 이 요인들 중 촉매의 비 활성화는 전해질의 감소와 더불어 전극 면에서의 활성화 분극을 가중시켜 주로 개전압 부근에서의 전지의 성능을 떨어뜨리게 되며 내부저항의 증가는 전지의 저항 분극을 증가시키게 되어 전체적인 전지의 성능을 저하시키게 된다. 특히 전해질량이 감소하게 되면 전극면의 반응 3상계면의 면적을 감소

시키게 되어 전지의 교환 전류 밀도가 감소하게 된다.

두 단위전지의 조업결과 전지의 활성화 분극을 나타내는 척도인 Tafel 기울기는 70mA/cm<sup>2</sup>이하의 저전류 영역에서 0.12V/decade로 이른치인 0.11V에 근접하고 있고 초기 개전압도 비교적 높은 수치를 보이고 있어 초기의 전극활성은 좋은 것으로 판단된다.

산소를 사용한 단위전지의 실험결과를 보면 조업시간의 증가에 따라 개전압이 떨어짐과 동시에 전류-전압 곡선의 직선부분의 기울기가 점차로 증가함을 볼 수 있다. 이 직선부분의 기울기는 주로 전지의 내부저항에 의한 저항 분극이 지배하게 되므로 조업시간의 증가로 내부저항이 증가하고 있음을 보여준다.

그러나 전체적인 전압강하보다 개전압의 강하가 더 큰 것으로 미루어 전해질의 손실이 전지의 성능을 감소 시키는 더 큰 요인임을 알 수 있다.

이러한 경향은 공기를 사용한 단위전지의 결과에서 더 뚜렷이 나타나고있다. 그림 8을 보면 250 시간 경과후 개전압의 강하가 매우 크고 전류-전압 곡선의 기울기는 오히려 감소함을 볼 수 있는데, 이는 개전압이 너무 크게 떨어져서 개전압 강하의 영향을 비교적 적게 받는 고전류밀도 영역에서 내부저항 증가에 의한 분극이 약간 있더라도 전체적인 기울기가 더 작아지게 된 것으로 생각된다. 이처럼 개전압이 크게 떨어지게 된 이유는 공기를 사용할 때 유량이 증가하게 되어 인산의 휘발손실이 커지게 된 것으로 판단된다. 표1에 두 단위 전지가 전류밀도 100mA/cm<sup>2</sup>이상의 영역에서 보이는 기울기를 mΩ단위로 나타내었다.

이 단위전지에서 산소와 공기를 사용한 경우의 전압차(O<sub>2</sub> gain)는 개전압 부근에서 약 90mV, 고전류 밀도 영역에서는 약 250mV정도로 나타나 이른치인 값인 50mV와 외국의 실험사례인 70-90 mV와 비교하여 매우 큼을 알 수 있다. 개 전압 부근에서 형성된 전압차는 대개 200-300mA/cm<sup>2</sup> 정도의 전류밀도 영역까지 유지되다가 점차로 증가하는 것이 보통이나 본 단위전지는 그림9에서 보듯이 전류밀도가 100mA/cm<sup>2</sup>정도되는 부근에

표-1. 전류-전압 곡선의 조업시간에 따른 기울기

a. 산소조업

조업시간(hr)	0	25	50	100	150	200	250	300	350
기울기(mΩ)	31	33	34	34	31	32	34	35	36

b. 공기조업

조업시간(hr)	0(O <sub>2</sub> )	0	50	100	150	200	250
기울기(mΩ)		37	81	77	75	76	70

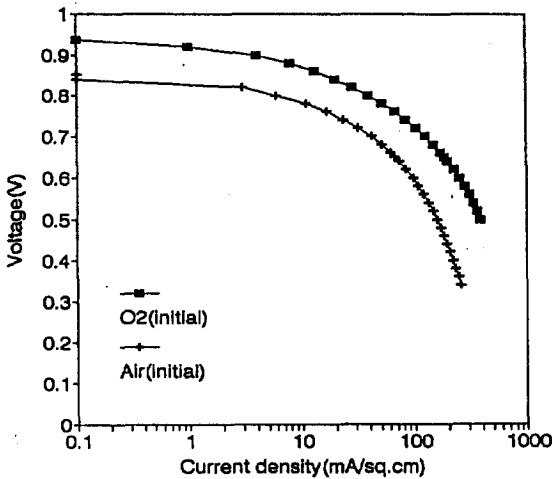


그림 9. 공기를 사용한 단위전지의 초기 전류대 수값-전압 곡선

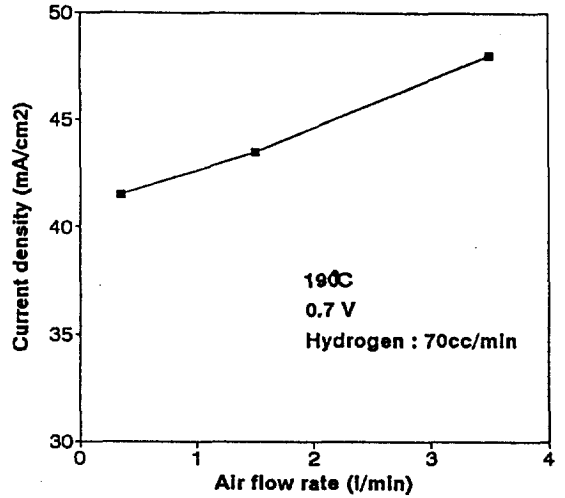


그림10. 공기의 유량 증가에 따른 단위전지의 성능변화

서부터 급격히 전압차가 커지고있다. 이는 공기를 사용한 단위전지의 농도 분극이 빨리와서 고전류 영역 일대에 농도 분극의 영향이 커지게 되었기 때문인 것으로 생각된다. 또한 공기의 유량을 계속증가시킬 때 유량이 필요 당량의 5배 이상되면 전지성능의 증가가 정체된다고 알려져 있으나 본 실험에서는 그림10에 나타난 것처럼 공기의 유량을 매우 크게 하여도 전지의 성능이 계속 증가 추세를 보였다.이 두 가지 현상은 전극면에서의 물질전달 저항이 커서 저농도의 공기중의 산소가 전극쪽으로 이동하기 힘들기 때문에 일어나는 것으로 생각되며 이의 개선을 위하여는 전극의 기공율 및 기공크기를 조절하여 물질전달 저항을 줄여야 할 것으로 생각된다.

4. 결론

두 개의 단위전지를 제작하여 산소 및 공기조업을 한 결과 산소를 산화제로 사용한 단위전지는 초기의 개전압이 0.94V, 0.7V 에서의 전류밀도가 150mA/cm<sup>2</sup>이었고 350시간 동안 조업하였으며

조업후의 개전압 강하는 30mV였다. 공기를 산화제로 사용한 단위전지는 250시간동안 조업하였으며, 조업후의 개전압 강하는 130mV이었고 개전압에서의 oxygen gain은 90mV였다.

단위전지의 장기조업에 따른 성능의 저하요인은 전극촉매의 활성감소, 전해질량의 감소, 내부저항의 증가 등이며 이 중 전해질량의 감소가 가장 큰 요인인 것으로 생각된다. 따라서 단위전지의 장기조업을 위하여는 전지내의 인산저장소의 마련 또는 전해질의 지속적인 공급대책이 필요하다. 또한 공기를사용한 단위전지의 실험결과 전극면에서의 물질전달 저항이 매우 큰 것으로 생각되며 이의 개선을 위하여 전극의 기공구조를 조절하여야 한다.

## 후기

본 연구는 대체에너지 기술개발 사업의 일환으로 수행되었으며 재정적 지원을 해준 (주)호남정유에 감사드립니다.

## 5. 참고문헌

(1) K. Kinoshita, F. R. McLarnon, and E. J. Cairns, "Fuel Cells A Hand Book", Lawrence Berkeley

Laboratory(1988).

- (2) A. J. Appleby, F. R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold(1989).
- (3) Johh H. Hirschenofer, "Commercial Fuel Cell Technology Status", 26th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference proc., 3,531 (1991).
- (4) 우길제, "인산 연료전지의 성능향상에 관한 연구", 석사학위논문, 서울대학교(1991).
- (5) 황정태, "연료전지용 백금 및 합금담지 carbon 전극촉매제조에 관한연구", 석사학위논문, 포항공과대학(1991).
- (6) 노용우, "인산형 연료전지의 다공성 기체 확산 전극 제조변수가 전지 성능에 미치는 영향" 박사학위논문, 연세대학교 공과대학(1990).
- (7) M. Watanabe, H. Sei and P. Stonehart, J.Electroanal. Chem., 261, 375(1989).
- (8) A. J. Coleman, A A Adams, J. A Joebstl, and G. W. Walker, "Accelerated Testing of Fuel Cells, Components in 2X2inch Fuel Cells." proc. 29th Power Sources Symposium(1980).
- (9) J. Appleby, "Assessment of Research Needs for Advanced Fuel Cells." Energy Inter. J. Vol.II, No.1/2(1986).