

인산형 연료전지 발전성능에 미치는 반응기체 공급량 및 공급중단의 영향

송락현^{*}, 김창수, 최병우, 최수현, 신동렬
한국에너지기술연구소

Effects of Reactant Gas Flow Rates and Starvation on Phosphoric Acid Fuel Cell Performance

Rak-Hyun Song, Chang-Soo Kim, Byung-Woo Choi, Soo-Hyun Choi, and Dong-Ryul Shin
Korea Institute of Energy Research

ABSTRACT

Effects of reactant gas flow rates and starvation on phosphoric acid fuel cell performance were studied. As the reactant gas flow rates increased, the cell performance increased and then the cell maintained constant performance. The optimum flow rates of hydrogen, oxygen and air under galvanostatic condition of 150 mA/cm² are found to be 3cc/min·cm², 4cc/min·cm², and 15cc/min·cm², respectively. Hydrogen and oxygen starvation resulted in voltage loss of about 5mV and 0-2mV, respectively. The voltage loss was independent of starvation time. These results were discussed from the point of view of electrochemical reaction of the cell.

1. 서론

연료전지는 탄화수소계열의 연료가 갖는 수소의 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지변환장치이며, 효율이 높고 무공해이기 때문에 미래의 에너지기술로서 연구개발이 진행되어 왔다[1]. 연료전지는 크게 인산형, 용융탄산염, 고체전해질형등으로 분류될 수 있으며, 인산형연료전지가 연구개발 및 실용화 기술은 가장 앞서 있는 상황이다. 인산형 연료전지 시스템의 중심이 되는 연료전지 본체는 전극(양, 음극), 전해질층, bipolar plate 등으로 구성되는 단위전지(single cell)가 적층(stack)되어 이루어지며, 전지에 전기화학반응을 일으킬 수 있는 반응기체를 공급함으로써 전기가 생산된다.

연료전지 운전시 반응기체는 전지의 발전량에 따라 다른 양이 공급되어야 하며, 적은 양이 공급될 경우 전지의 성능은 감소하게 되고, 과다한 양이 공급될 경우 전지성능의 증가없이 연료의 소모를 증가시킴으로써 연료의 이용이 비효율적이게 되며, 더우기 전지내부에 커다란 압력차를 발생시켜 전지성능에 비가역적인 손실을 초래할 수도 있다[2]. 또한 전지운전시

반응기체의 공급이 불시에 중단될 수 있으며, 이러한 사태가 발생할 경우 전지의 성능이 어떻게 영향을 받는가는 연료전지의 안전운전면에서 중요하다[3].

따라서 본 연구에서는 인산형 연료전지의 기본단위인 단위전지를 제조하고 반응기체로 이용되는 수소, 산소, 공기의 공급량에 따른 전지의 발전특성을 조사하였으며, 또한 반응기체의 공급중단시 연료전지의 성능변화를 조사하여 전기화학적 관점에서 고찰하였다.

2. 실험방법

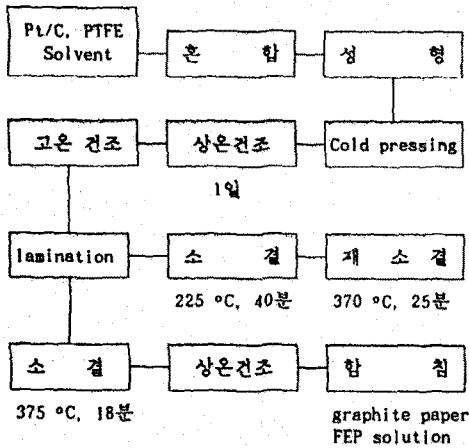
2.1 단위전지 제작

단위전지는 전극(음, 양극), 전해질층, bipolar plate 및 전극집전체 (Current Collector)로 구성되어 있다. 전극은 전극지지체와 전극 촉매층으로 구성되어 있으며, 전극제조 공정도는 [그림 1]에 나타내었다. 전극은 전극지지체와 전극촉매층으로 구성되어 있으며, 전극지지체는 탄소종이를 사용하였고 전극촉매층은 Pt/C 분말을 사용하였다. 탄소종이는 전해질 용액이나 물이 흡수되어와 기공이 막히는 것을 방지하기 위해 부피비도 20% 용액의 FEP120에 30초간 담근후 대기중에서 하루동안 건조시키고, 375°C에서 소성시켜 wetproofing 하였다. 전극 촉매층은 Pt/C 분말, 테프론 유상액 및 용매(Mic sol)을 균일하게 섞어 약 0.2mm 두께로 제조되었으며, 전극제조시 발생하는 촉매층내 균열생성, 탄소산화, 촉매층과 지지체의 박리현상을 억제시키기 위해 cold pressing 및 100°C, 질소분위기에서 고온건조 공정을 거쳤다. 이러한 전극제조공정을 통하여 촉매층이 안정되게 대량 제조될 수 있었다.

전극은 전극지지체위에 전극촉매층을 가압, 밀착시킨후 질소분위기의 오븐속에서 소성하여 제조하였다. Bipolar plate는 전지작동 온도인 190°C에서도 안정하고 전기전도도가 좋고 인산과 반응성이 적은 흑연계 탄소재료를 사용하였으며, 반응기체의 공급선(gas manifold) 기능도 갖게 제작하였다. 반응기체 통로인 채널 설계는 높이 1mm, 폭 2mm, 반응면적 10 cm²

로 하였다. 전해질층은 SiC 입자를 결합시켜 만든 기공률 70%, 두께 0.1mm인 민상(Tokai Co.)을 105 wt.% H₃PO₄ 용액에 함침시켜 사용하였다. 전류집전체는 bipolar plate 와 동일한 크기인 7x7cm²의 동판을 사용하였으며, 인산에 의한 부식을 방지하기 위해 동판 한면에 흑연 foil 을 부착시켰으며, 외부측정 회로와 연결되게 하였다.

단위전지 조립은 인산이 함침된 전해질층 양쪽에 역시 인산을 wetting시킨 전극을 부착 시키고 그위에 bipolar plate와 전류 집전체를 순서대로 놓은 후 음극 및 양극간의 전기적 절연을 위해 테프론만으로 절연하였다. 그 다음 강으로된 압축판을 양쪽에 부착시키고 가압하여 단위전지를 구성하였으며, 가압시 전지의 내부저항을 측정하여 일정한 저항을 나타낼 때까지 가압하였다.



[그림 1] 단위전지 전극제조 공정도

2.2 성능시험 방법

단위전지 성능 실험을 위해 수소, 산소, 공기의 유량을 조절할 수 있는 성능측정 설비를 제작 하였다. 이설비는 전지의 발전 특성을 측정하기 위해 음극과 양극의 두전극 사이에 가변부하를 연결하고 부하의 크기를 변화 시키면서 발전 전압과 전류를 측정하도록 설계하였다.

단위전지 성능실험은 조립된 단위전지를 설비에 넣고 190 °C로 승온한 후 반응기체를 공급하고 가변부하를 조절하여 전지성능을 측정하였다. 전지 시험조건은 연료기체로 순수한 수소, 산화제로는 순수한 산소 또는 공기를 사용하였으며, 기체압력은 대기압이었고 운전온도는 190°C 이었다. 수소량 및 산소량은 10-70 cc/min로 변화시켰으며, 공기량은 10-250 cc/min 으로 변화시켰다. 또한 반응기체의 공급증단에 따른 전지성능 저하를 조사하기 위해 전지를 150 mA/cm²의 정전류조건으로 운전하다가 공급기체를 중단시킨 후 재공

급하여 중단전과 동일한 전류밀도에서의 발전전압변화를 측정하였다. 중단시간은 1-1000 분으로 변화시켰다.

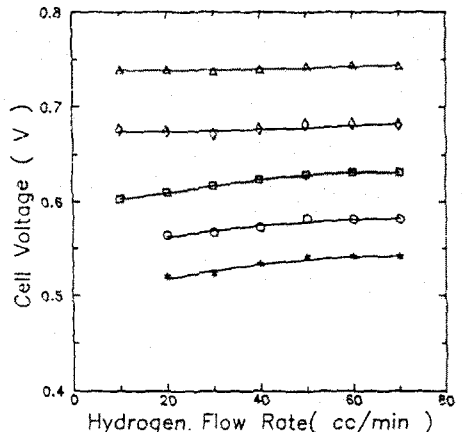
3. 실험 결과 및 고찰

3.1 공급기체 유량의 영향

3.1.1 수소기체

전지의 연료로 사용되는 수소기체의 적절한 유량을 결정하는 것은 연료의 효율적인 이용면에서 매우 중요한 일이다. 본 연구에서는 연료전지 운전시 공급되는 적절한 수소 유량범위를 결정하기 위해 수소유량을 변화시키면서 전지의 성능변화를 조사하였다. [그림 2]는 여러가지 전류밀도에서 유량변화에 따른 전지전압을 나타내고 있다. 수소공급량이 낮을 경우에는 분극곡선상에 한계전류밀도가 관찰되었으며, 이것은 수소공급량 부족에 의한 극심한 농도과전압이 생성되었기 때문이다. 또한 일정한 공급량에서 전류밀도가 증가함에 따라 농도과전압은 증가하였다. 이것으로부터 본 연구의 운전조건인 150 mA/cm²에서 공급되어야 하는 최적공급량은 30 cc/min 임이 확인되었으며, 전극면적을 고려할 경우 전지성능을 최대로 얻기 위해 공급되어야 할 최소수소량은 3 cc/min·cm² 이다.

공급되는 수소량을 연료이용률(즉 수소비율을 또는 전류효율) 측면에서 고려하면, 단위전지의 수소비율은 35 %에 해당된다. 대개 연료전지 발전시 수소비율이 100 % 이상될 경우 전극에 커다란 확산과전압이 생성되어 전지성능이 급속히 낮아지게 되므로 70-80 %의 수소비율로 운전한다[4]. 본 연구에서 수소비율이 낮은 것은 농도과전압뿐 만아니라 유량변화에 관계없이 항상 존재하는 활성화, 저항과전압과도 관련되며, 이러한 과전압을 개선함으로써 수소비율은 향상되어진다.

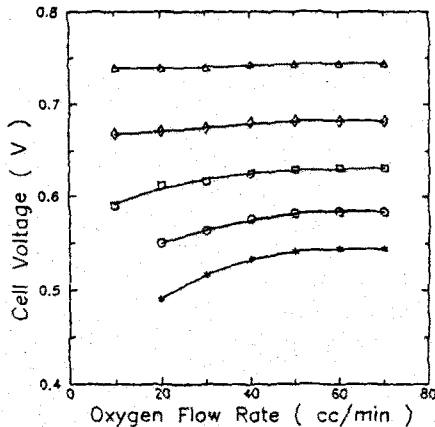


[그림 2] 전류밀도에 따른 수소공급량과 발전전압과의 관계. △, 50 mA/cm²; ◇, 100 mA/cm²; □, 150 mA/cm²; ○, 200 mA/cm²; *, 250 mA/cm²

3.1.2 산소기체

전지의 운전시 최적의 산소공급량을 결정하기 위해 산소량을 변화시키면서 전지의 성능특성을 조사하였다. (그림 3)은 여러가지 전류밀도에서 산소유량 변화에 따른 전지전압 특성을 각각 나타내고 있다. 산소량이 감소함에 따라 농도과전압이 증가하다가 30 cc/min 이하에서는 극심한 확산저항의 존재로 한계전류밀도가 관찰되었다. 이것으로부터 150 mA/cm²의 정전류 운전상태에서 산소의 최적공급량은 40 cc/min 으로 판단되며, 전극면적을 고려할 경우 4 cc/min·cm²이다.

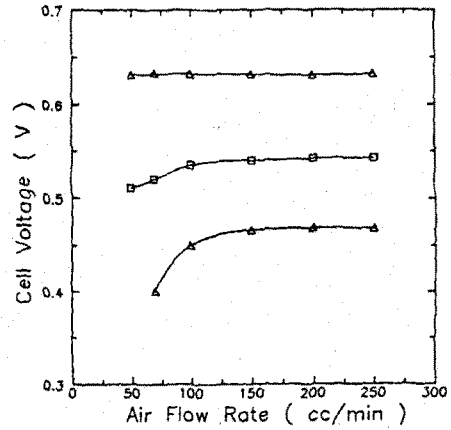
산소이용율을 고려해 보면, 전지의 산소이용율은 13%로 나타나며, 최근 외국의 40%에 비해 저조한 값이다. 인산형 연료전지의 경우 과전압의 대부분은 양극에 기인하며, 양극내 산소이동 및 산소환원반응의 제한은 산소이용율을 감소시킨다. 그러므로 산소이용율을 증가시키기 위해서는 촉매층내의 산소확산층을 개선시켜 양극에 공급되는 산소가 쉽게 전극반응 위치에 도달되게 해야 하며, 반응위치에 도달된 산소는 쉽게 산소반응에 참여하게 해야 한다.



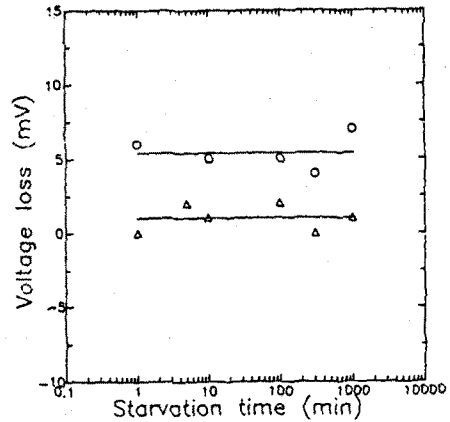
[그림 3] 전류밀도에 따른 산소공급량과 발전전압과의 관계. △, 50 mA/cm²; ◇, 100 mA/cm²; □, 150 mA/cm²; ○, 200 mA/cm²; *, 250 mA/cm²

3.1.3 공기

연료전지 운전시 공급되는 최적의 공기공급량을 구하기 위해 공기유량을 변화시키면서 전지성능을 조사하였으며, (그림 4)에 전류밀도에 따른 공기량과 발전전압과의 관계를 나타내었다. 공기유량이 감소함에 따라 전지성능은 감소하였으며, 이 결과로부터 최적 공기량은 150 cc/min, 공기이용율은 17.4%임을 알 수 있다. 전극면적을 고려할 경우 최적공급량은 15 cc/min·cm²이다.



[그림 4] 전류밀도에 따른 공기공급량과 발전전압과의 관계. △, 50 mA/cm²; ◇, 100 mA/cm²; □, 150 mA/cm²; ○, 200 mA/cm²; *, 250 mA/cm²



[그림 5] 반응기체 공급중단에 따른 전지성능 손실. ○, 수소공급중단; △, 산소공급중단.

3.2 공기기체 중단에 대한 영향

연료전지 운전시 불시에 발생될 수 있는 연료나 산소의 공급중단이 전지의 성능에 어떻게 영향을 미치는가를 조사하기 위해 반응기체 공급중단 후 재공급시 발생하는 전지성능 변화를 측정하여 공급중단시간의 함수로 (그림 5)에 나타내었다. 반응기체 공급중단에 따른 전지의 발전성능저하는 수소의 경우 약 5 mV로 매우 크게 나타났으나, 산소의 경우 약 0-2 mV로 작은 성능저하를 보여주었으며, 전지성능저하는 본 연구의 공급중단시간 범위내에서는 반응기체의 중단시간에 의존하지 않았다.

수소의 공급중단시 전극의 전기화학적 상태를 고려해 보면, 수소기체의 고갈로 음극전위는 갑자기 증가하며, 이로 인해 음극의 탄소는 부식반응을 일으

킨다. 또한 전류의 생성이 중단됨에 따라 양극전위는 갑자기 가역전위(reversible potential)로 상승되어 양극에서도 부식이 발생한다. 따라서 수소공급의 중단은 전극의 부식을 가속화시키고 이로 인해 수소를 재공급했을때 전지성능은 크게 저하하게 된다. 전지성능이 수소공급 중단시간에 의존하지않는 것으로 보아 반응기체의 공급중단시 전극전위는 급속한 상승을 나타내다가 서서히 산소반응의 평형가역전위로 접근하여 일정한 전위를 계속해서 유지할 것으로 생각되며, 전위의 급속한 상승시 탄소부식이 가장 심각하게 발생되기 때문에, 일정한전위의 지속을 의미하는 공급중단시간과 거의 무관하게 전지성능저하가 나타난 것으로 판단된다.

산소의 경우 공급이 중단됨에 따라 양극전위는 갑자기 감소하게 되며, 음극전위는 수소반응의 가역전위로 접근하게 된다. 이로 인해 산소극의 과다한 부식이 발생되나 전위가 낮아지기 때문에 탄소의 부식에는 영향을 미치지 않는다. 그래서 산소의 공급중단에 따라 전지 성능 저하는 커지 않는 것으로 판단되며, 전극전위 변화로 인해 전극의 계면에너지가 변화됨으로써 3상계면 면적이 변화될 수 있으며, 이로 인해 약간의 전지성능변화가 관찰될 수 있다.

4. 결 론

반응기체로 사용되는 수소, 산소, 공기의 유량변화와 반응기체의 공급중단에 따른 인산형 연료전지의 발전특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산소량과 수소량이 감소됨에 따라 발전전압-전류 곡선에 농도과전압이 나타났으며, 산소는 30cc/min 이하, 수소는 20cc/min 이하에서 극심한 확산저항의 존재로 발전성능이 크게 감소하였다. 또한 공기 유량은 100cc/min 이하에서 농도과전압이 발생되었다. 이 결과들로부터 정격전류 150mA/cm² 에서 산소, 수소, 공기의 최적공급량은 각각 4cc/min·cm², 3cc/min·cm², 15cc/min·cm² 임이 조사되었다.
2. 반응기체 공급중단 후 재공급시 발생하는 연료전지의 발전성능저하는 수소의 경우 약 5mV 로 매우 크게 나타났으나, 산소의 경우 약 0-2 mV로 적은 성능저하를 보여주었으며, 성능저하는 공급중단시간과는 무관함이 확인되었다.

3. 향후 스택제조시 상기의 조건들을 적용하여 스택을 운전할 예정이며, 연료전지의 성능을 개선시키기 위해 스택운전의 결과와 단위전지의 것을 비교하여 성능특성을 연구할 예정이다.

감사의 글

본 연구는 1981년도 과학기술처 특정연구사업 연료전지 발전기술의 일부분으로 수행되었으며, 재정적 지원을 해준 과학기술처에 감사드립니다.

5. 참고 문헌

- [1] J. Appleby, "Assessment of Research Needs for Advanced Fuel Cells," Energy Inter. J. Vol. 11, No. 1/2, PP. 13-94, 1986.
- [2] A. Kaufman and P. Terry, "Phosphoric Acid Fuel Cell Development," Engelhard Min. & Chem. Corp., Technical Report, New Jersey, September, 1980.
- [3] K. Mitsuda and T. Murahashi, "Air and Fuel Starvation of Phosphoric Acid Fuel Cells: A Study Using a Single Cell with Multi-Reference Electrodes," J. Appl. Electrochem., Vol.21, pp.524-530, 1991.
- [4] T. G. Benjamin, E. H. Camara, and L. G. Marianowski, "Handbook of Fuel Cell Performance," Institute of Gas Technology, Project 61012, Illinois, May, 1980.