

## Effects of Reactant Gases on Phosphoric Acid Fuel Cell Performance

宋 珞 鉉\* · 金 昌 洙\*\* · 申 東 烈\*\*\*

(Rak-Hyun Song · Chang-Soo Kim · Dong-Ryul Shin)

**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/cm<sup>2</sup> are found to be 5cc/min/cm<sup>2</sup>, 5cc/min/cm<sup>2</sup>, and 15cc/min/cm<sup>2</sup> at room temperature and 1 atm, respectively. Also the open circuit voltage of single cell decreased with increasing oxygen flow rate due probably to the decreased oxygen pressure in the cathode side. 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.

**Key Words** : gas flow rate, starvation, phosphoric acid fuel cell performance

### 1. 서 론

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, 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 이러한 관점에서 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 전류집진체 (current collector)로 구성되어 있다. 전극은 전극지지체와 전극촉매층으로 구성되어 있으며, 전극지지체는 탄소종이를 사용하였고 전극촉매층은 Pt/C 분말을 사용하였다. 탄소종이는 전해질 용액이나 물이 흘러들어와 기공이 막히는 것을 방지하기 위해 부피비로 20% 용액의 FEP120에 30초간 담근후 대기 중에서 하루동안 건조시키고, 375℃에서 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℃, 질소분위기에서 고온건조 공정을 거쳤다.

전극은 전극지지체위에 전극촉매층을 가압, 밀착시킨 후 질소분위기의 오븐속에서 소성하여 제조하였다. Bipolar plate는 전지작동 온도인 190℃ 에서도 안정하고 전기전도도가 좋고 인산과 반응성이 적은 흑연계 탄소재료를 사용하였으며, 반응기체의 공급선(gas manifold) 기능도 갖도록 제작하였다. 반응기체 통로인 채널 설계는 높이 1mm, 폭 2mm, 반응면적 10 cm<sup>2</sup>로 하였다. 전해질층은 SiC 입자를 결합시켜 만든 기공률 70%, 두께 0.1mm인 판상(Tokai Co.)을 105 wt.% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 용액에 함침시켜 사용하였다. 전류집진체는 bipolar plate 와 동일한 크기인 7×7cm<sup>2</sup>의 동판을 사용하였으며, 인산에 의한 부식을 방지하기 위해 동판 한면에 흑연 foil 을 부착시켰으며, 외부측정 회로와 연결되게 하였다.

단위전지 조립은 인산이 함침된 전해질층 양쪽에 역시 인산에 젖은(wetting) 전극을 부착 시키고 그 위에 bipolar plate와 전류 집진체를 순서대로 놓은 후 음극 및 양극간의 전기적 절연을 위해 테프론판으로 절연하였다. 그 다음 강으로된 압축판

\* 正 會 員 : 韓國에너지 技術研究所 燃料電池研究팀 先任研究員 · 工博

\*\* 正 會 員 : 韓國에너지 技術研究所 燃料電池研究팀 責任研究員 · 工博

\*\*\* 正 會 員 : 韓國에너지 技術研究所 燃料電池研究팀 팀長 · 工博

接受日字 : 1995年 10月 17日

最終完了 : 1996年 2月 2日

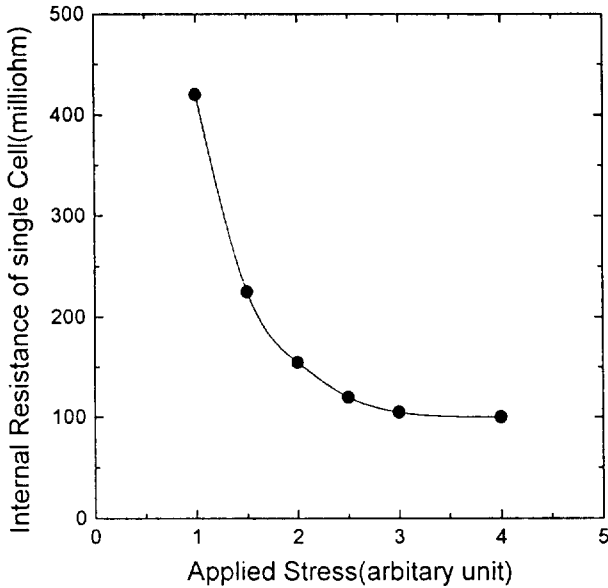


그림 1 단위전지 조립시 가한 응력과 내부저항과의 관계  
 Fig. 1 Dependence of an internal resistance of single cell on applied stress

을 양쪽에 부착시키고 압축하여 단위전지를 구성하였으며, 압축시 전지의 내부저항을 측정하여 일정한 저항을 나타낼 때까지 압축하였다. 그림 1은 전지조립시 압축에 따른 상온에서의 전지내부저항을 보여주고 있으며, 가한 압력이 증가함에 따라 전지내부저항은 급속히 감소하다가 일정한 저항값을 유지함을 알 수 있다. 이러한 현상은 전지를 압축함에 따라 전지내부의 전류집전체, bipolar plate, 촉매층, 전해질층 사이에 접촉저항이 감소하기 때문이며, 접촉이 전기적으로 완전하게 이루어지면 내부저항은 일정하게 유지되기 때문에 이 전까지 압축하여 단위전지를 제작하였다. 이때 더욱 압축하면 전극이 깨져 전지 성능이 크게 저하되기 때문에 전지내부저항이 압력에 크게 의존하지 않는 지점까지 가압시키는 것이 바람직하다.

2.2 성능시험 방법

단위전지 성능 실험을 위해 수소, 산소, 공기의 유량을 조절할 수 있는 성능측정 설비를 제작하였다. 이 설비는 전지의 발전 특성을 측정하기 위해 음극과 양극의 두전극 사이에 가변부하를 연결하고 부하의 크기를 변화 시키면서 발전 전압과 전류를 측정할 수 있도록 설계하였다. 성능실험을 하기에 앞서 조립된 단위전지를 100℃ 오븐속에 넣고 24시간동안 전극이 인산에 젖게 하였다. 이러한 과정은 단위전지를 운전하기에 앞서 인산이 전극 촉매층에 함침되어 적절한 3상계면의 형성을 유도하기 위한 작업이다. 이러한 공정의 필요성은 이전의 인산흡수도 시험결과[4]로 부터 인정되고 있으며, 전극촉매층을 100℃ 인산에 띄워, 촉매층의 인산 흡수량을 측정한 결과, 전극촉매층의 단위면적당 인산 흡수량은 초기에 급속하게 증가하다가 24시간이 지난 후부터는 천천히 증가하였다. 이러한 결과는 전극촉매층이 100℃에서 24시간 이내 1차적으로 인산에 젖은 후 그 다음 계속해서 2차 젖음이 이루어짐을 의미하며, 1차 젖음은 3상 계면의 형성시간과 관련되고, 2차 젖음은 형성된 3상 계면으로부터 촉매층입자의 미세기공으로 인산의 확산과정에 의해

나타난다. 전지는 3상 계면 형성시간인 24시간 이후부터 전극 반응을 일으켜 전기출력을 나타내게 되며, 이 시기의 출력은 전지의 초기성능에 해당된다. 본 연구에서는 1차 젖음 시간인 24시간 후부터 단위전지 성능을 측정한 결과 안정된 전기출력을 발생하기 시작하였으며, 이것은 인산흡수도 실험결과와 일치하였다. 따라서 본 연구에 사용된 모든 단위전지는 100℃에서 인산 젖음 처리를 한후 성능실험을 수행하였다.

단위전지 성능실험은 조립된 단위전지를 항온장치내에 넣고 190℃로 승온한 후 반응기체를 공급하고 가변부하를 조절하여 전지성능을 측정하였다. 이때 승온시간은 일정한 승온속도로 약 1시간 소요되었다. 전지 시험조건은 연료기체로 순수한 수소, 산화제로는 순수한 산소 또는 공기를 사용하였으며, 기체압력은 대기압이었고 운전온도는 190℃ 이었다. 수소량 및 산소량은 10-70 cc/min로 변화시켰으며, 공기량은 10-250 cc/min으로 변화시켰다. 본 연구에 사용된 모든 반응기체의 유량단위는 상온, 상압에서 측정된 것이다. 또한 반응기체의 공급중단에 따른 전지성능 저하를 조사하기 위해 전지를 150 mA/cm<sup>2</sup>의 정전류조건으로 운전하다가 공급기체를 중단시킨 후 재공급하여 중단전과 동일한 전류밀도에서의 발전전압변화를 측정하였다. 중단시간은 1-1000 분으로 변화시켰다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 단위전지 성능에 미치는 공급기체 유량의 영향

3.1.1 수소

전지의 연료로 사용되는 수소기체의 적절한 유량을 결정하는 것은 연료의 효율적인 이용면에서 매우 중요한 일이다. 본 연구에서는 연료전지 운전시 공급되는 적절한 수소 유량범위 및 유량변화에 따른 발전특성을 알아보기 위해 수소유량을 변화시키면서 전지의 성능변화를 조사하였다. 본 연구에서 단위전지의 성능을 측정하기 위해 사용한 전류밀도는 실제 인산형 연료전지가 상용으로 운전되고 있는 전류밀도 범위인 약 300 mA/cm<sup>2</sup> 이내로 고정하였다. 그림 2는 수소유량 변화에 따른 단위전지의 분극곡선을 나타내고 있다. 수소공급량이 낮아짐에 따라 분극곡선의 전지 전압은 감소하다가 10 cc/min 로 매우 낮게 수소량을 공급할 경우 단위전지의 분극곡선은 본 연구에서 측정한 전류밀도범위내에서 일정한 임계전류밀도 이상에서 급속히 전지전압이 감소하는 한계전류밀도 현상이 관찰되었다. 이때 임계전류밀도인 한계전류밀도는 약 150 mA/cm<sup>2</sup> 이다. 30 및 50 cc/min 의 수소 유량에서도 본 연구에서 정한 측정 전류밀도범위인 300 mA/cm<sup>2</sup>이상으로 전류밀도를 더욱 증가시킬 경우 한계전류밀도가 나타날 것으로 생각되나 실용적인 측면에서 매우 높은 전류밀도 영역에서 나타나는 한계전류밀도는 중요하지않다. 왜냐하면 앞서 설명했듯이 인산형 연료전지는 통상 300 mA/cm<sup>2</sup> 범위내에서 운전되기 때문에 이 전류밀도영역에서 한계전류밀도의 존재여부가 중요하게 된다. Bockris와 Shrivasan [5]에 따르면 단위전지의 분극곡선의 낮은 전류 밀도는 활성화 과전압에 의해 지배되며, 곡선의 형상은 오목한 모양으로 나타나고 이때 단위전지의 분극곡선은 전지의 교환전류밀도에 의해 특징지어진다. 전류밀도의 중간영역에서의 분극곡선은 전지내부저항에 의존하며 분극곡선의 모양은 직선적으로 나타난다. 전류밀도가 매우 높은 영역에서의 분극곡선은 불

록한 모양으로 나타나며, 분극곡선은 한계전류밀도에 의해 특징지어진다.

그림 2를 보면 수소유량이 변화됨에 따라 낮은 전류밀도 영역의 분극곡선의 모양은 변화되지 않았다. 그러므로 수소유량의 변화는 단위전지의 교환 전류밀도에는 영향을 미치지 않는 것으로 판단되며, 이것은 수소유량의 변화가 3상계면으로 이루어진 전극반응 면적에 영향을 미치지 않음을 의미한다. 또한 단위전지의 내부저항은 전해질저항, 전극자체 저항, bipolar plate 저항 및 구성요소간의 접촉저항으로 구성되어 있기 때문에 수소유량의 변화가 전지내부저항에는 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다. 반면에 높은 전류밀도 영역의 분극곡선은 수소유량에 매우 의존적이며, 이 영역에서의 전지전압은 수소유량이 감소함에 따라 감소하였다. 이것은 과도한 농도과전압에 기인하며, 공급되는 수소유량이 감소함에 따라 수소기체가 전극 반응 위치까지 이동되는 양이 감소하였기 때문이다. 단위전지의 분극곡선을 보면 전류밀도가 증가함에 따라 전지에서 생성되는 전력은 증가하게 되나 한계전류밀도가 나타날 경우에는 전지의 성능은 급속히 감소된다. 다시 말하면 단위전지의 분극곡선이 활성화 과전압 및 저항과전압에 의해 지배될 때는 전류밀도가 증가함에 따라 단위전지의 성능은 증가하나, 농도과전압이 나타나게 되면 전지성능은 서서히 감소하다가 한계전류밀도 부근에서는 급속히 그 성능이 감소하게 됨을 알 수 있다. 따라서 연료전지 운전시 한계전류밀도가 관찰될 경우 필히 연료량을 점검하여 유량을 보충해 주어야 한다.

그림 3은 일반적인 인산형 연료전지 운전조건인 150 mA/cm<sup>2</sup>에서 반응기체의 공급량에 따른 단위전지의 전압손실을 나타내고 있다. 단위전지의 전압은 반응기체의 유량에 의존하며, 유량이 증가함에 따라 증가하다가 더 이상 전지의 전압은 증가하지 않고 일정한 값을 유지하게 되며, 이때의 일정한 전압을 전지의 정상상태의 전압(cell voltage at steady state)이라 정의한다. 전압손실은 150 mA/cm<sup>2</sup>에서의 정상상태의 전압과 기체 유량의 변화에 따른 150 mA/cm<sup>2</sup>에서의 전지전압의 차이로 정의하였다. 수소의 경우 수소유량이 감소함에 따라 전압손실은 감소하다가 약 50 cc/min 이상에서 전지전압 손실은 거의 제로에 도달하였다. 단위전지의 전극면적을 고려할 경우, 150 mA/cm<sup>2</sup>의 연료전지 운전조건에서 전지성능을 최대로 얻기 위해서는 최소한 5 cc/min.cm<sup>2</sup> 이상이 공급되어야 한다.

공급되는 수소량을 연료이용율(즉 수소이용율 또는 전류효율) 측면에서 고려하면 다음과 같다. 수소 이용율(hydrogen utilization)은 다음과 같이 정의된다.

$$\text{수소이용율(\%)} = \frac{\text{소모된 수소량}}{\text{공급된 수소량}} \times 100 = 1.16 \times 10^{-2} \text{ nl}/f_H \text{ (1)}$$

여기서 n는 적층된 단위전지수, I는 생성된 직류전류 (A), f<sub>H</sub>는 공급된 수소량(l/sec)을 나타낸다. 식(1)로 부터 수소유량조건 5 cc/min.cm<sup>2</sup>에서 본 연구의 단위전지 수소이용율은 약 21%에 해당된다. 본 연구에서의 수소이용율은 다른 연구자[6]에 비해 낮게 나타났으며, 이것은 수소공급속도에 의존하는 농도과전압뿐만 아니라 수소공급속도에 의존하지 않는 활성화, 저항과전압이 전지의 운전성능을 크게 좌우하기 때문인 것으로 판단된다. 실제 전류밀도가 증가함에 따라 전체과전압에 대한 농

도과전압의 기여분이 증가하여야 하나 수소이용율이 낮은 것으로 보아 상당히 높은 전류밀도까지 활성화 과전압 및 농도과전압이 전지성능에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 이러한 수소이용율의 개선이 앞으로의 연구과제로 대두되고 있다.

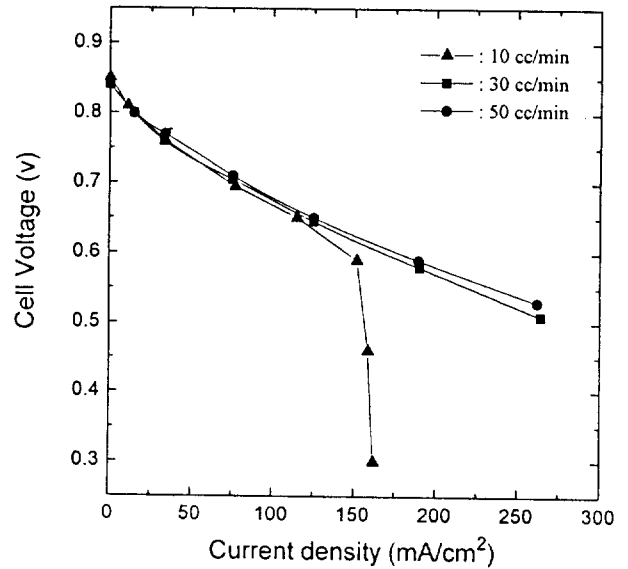


그림 2 수소공급량의 변화에 따른 단위전지 성능 특성  
Fig. 2 Characteristics of the cell performance for various hydrogen flow rates

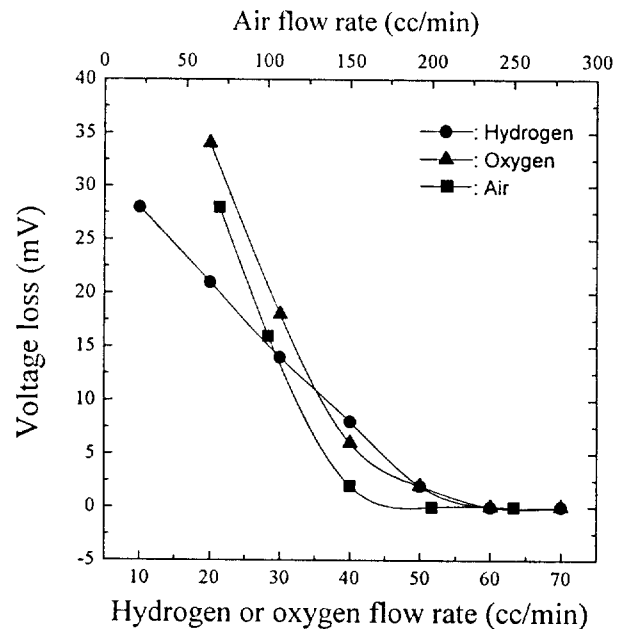


그림 3 전류밀도 150 mA/cm<sup>2</sup>에서 반응기체 공급량에 따른 단위전지 성능 손실량의 변화. 수소(하단 x축, 좌측y축), 산소(하단x축, 좌측y축), 공기(상단x축, 좌측y축)  
Fig. 3 Effects of gas flow rates on voltage loss of single cell at the current density of 150 mA/cm<sup>2</sup>. Hydrogen (bottom x axis, left y axis), Oxygen(bottom x axis, left y axis), Air(top x axis, left y axis)

### 3.1.2 산소 및 공기

그림 4는 산소유량의 변화에 따른 단위전지의 분극곡선을 보여주고 있다. 산소유량이 감소함에 따라 전지전압은 감소하다가 10 cc/min의 산소유량에서는 한계전류밀도가 관찰되었다. 앞장에 설명한 수소의 경우와 마찬가지로 이것은 산소유량의 감소에 따른 극심한 확산저항의 존재에 기인한다. 낮은 전류밀도영역에서의 분극곡선이 거의 변화되지 않은 것으로 보아 산소유량의 변화는 전지의 교환전류밀도 및 반응면적에는 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

또한 그림 3에서 산소의 경우를 보면, 150 mA/cm<sup>2</sup>의 정전류 운전상태에서 단위전지가 전지성능 손실없이 운전될 경우, 공급되어야 하는 산소공급량은 50 cc/min이며, 전극면적을 고려할 경우 5 cc/min·cm<sup>2</sup>이다. 산소이용율을 고려해 보자. 산소 이용율 (oxygen utilization)은 다음과 같이 정의된다.

$$\text{산소이용율(\%)} = \frac{\text{소모된 산소량}}{\text{공급된 산소량}} \times 100 = 5.8 \times 10^{-3} \text{ nI}/f_o \quad (2)$$

여기서  $f_o$ 는 공급된 산소량(l/sec)를 나타낸다. 공급된 산소량을 산소이용율로 환산하면 산소유량 조건 5cc/min·cm<sup>2</sup>에서 본 연구에서 단위전지의 산소이용율은 10%에 해당된다. 인산형 연료전지의 경우 과전압의 대부분은 산소극에 기인하며, 산소극내 산소이동 및 산소환원반응의 제한은 산소이용율을 감소시킨다. 산소극내 산소가 반응을 완성할 때까지의 이동경로를 보면, 먼저 기체상의 산소가 인산전해질까지 이동하고 그 다음 전해질에 산소는 용해되고 용해된 상태로 산소는 전극촉매층의 반응위치인 백금입자를 향해 이동한다. 이때 산소유량의 변화가 영향을 미칠 수 있는 과정은 기체상으로의 이동이다. 백금 입자까지의 모든 이동은 산소극의 확산과전압을 발생시키기 때문에 산소유량의 증가는 확산과전압의 일부만을 감소시킬 것이다. 따라서 산소이용율을 증가시키기 위해서는 촉매층내 형성되어 있는 인산전해질, 촉매층, 기체상으로 이루어진 산소확산층을 개선시켜 양극에 공급되는 산소가 쉽게 전극반응 위치에 도달되게 해야 하는 것이 중요하다. 또한 활성화 과전압을 감소시키기 위해 반응위치에 도달된 산소는 쉽게 산소반응에 참여하게 해야 한다.

일반적으로 연료전지는 산화제로써 대기중의 공기를 사용하기 때문에 연료전지를 운전할 때 공급되어야 하는 최적 공기 공급량을 구할 필요가 있다. 그림 5는 공기량의 변화에 따른 단위전지의 분극곡선을 나타낸다. 분극곡선상의 50 mA/cm<sup>2</sup> 이하의 낮은 전류밀도에서는 공기량에 관계없이 단위전지는 모두 동일한 높은 전지전압을 유지하였으나, 전류밀도가 증가함에 따라 낮은 공기유량의 범위에서는 전지전압이 크게 감소하였다. 이것은 앞의 수소 및 산소의 경우와 마찬가지로 공기의 확산저항증가로 인한 농도과전압의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 그림 3의 공기의 경우를 보면, 150 mA/cm<sup>2</sup>의 연료전지 운전조건에서 전지전압의 손실없이 공급되어야하는 최소공기량은 150 cc/min임을 알 수 있다. 전극면적을 고려할 경우 최적공급량은 15 cc/min·cm<sup>2</sup>이다.

공기이용율을 고려해 보면, 공기이용율(air utilization)은 다음과 같이 계산되어진다.

$$\text{공기이용율(\%)} = \frac{\text{소모된 산소량}}{\text{공급된 공기량} \times 0.2} \times 100 = 2.9 \times 10^{-2} \text{ nI}/f_A \quad (3)$$

여기서  $f_A$ 는 공급된 공기량(l/sec)를 나타낸다. 최적 공기량 공급시 본 연구의 단위전지 성능을 공기 이용율로 환산하면 공기유량조건 15cc/min·cm<sup>2</sup>에서 공기 이용율은 17.4%이며, 산소 이용율과 비교해 보면 공기 이용율은 약간 높은 값을 나타냈다. 이것은 산소 공급량에 비해 공기 공급량이 절대적으로 많아 전지반응으로 생성된 물분자들이 쉽게 제거되고, 이로 인해 기체확산층을 통한 공기내 산소분자들의 이동속도가 순수한 산소를 사용한 경우에 비해 더 컸기 때문인 것으로 판단된다.

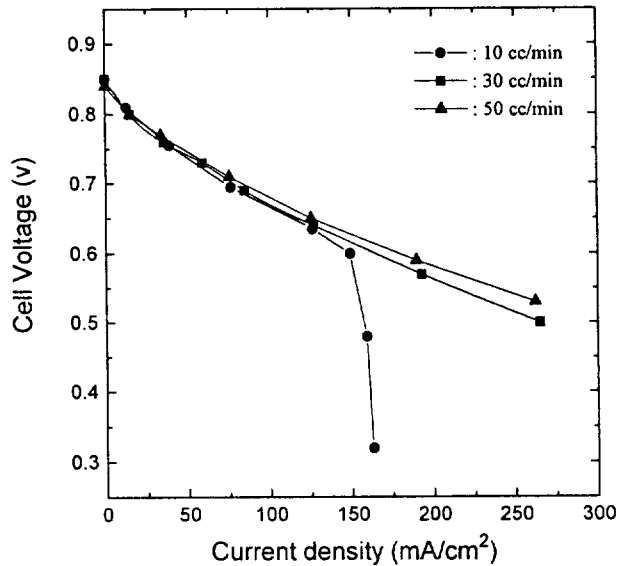


그림 4 산소공급량의 변화에 따른 단위전지 성능 특성  
Fig. 4 Characteristics of the cell performance for various oxygen flow rates

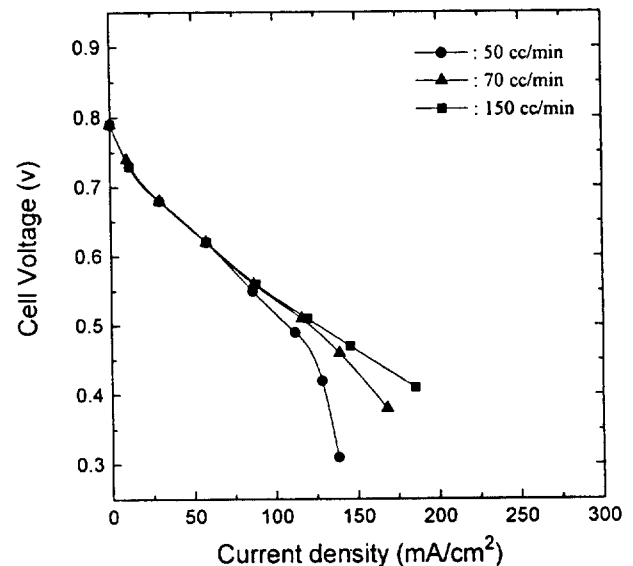


그림 5 공기공급량의 변화에 따른 단위전지 성능 특성  
Fig. 5 Characteristics of the cell performance for various air flow rates

3.2 단위전지의 개회로 전압에 미치는 산소유량의 영향

산소의 유량 변화에 따른 따른 개회로 전압변화를 그림 6에 나타냈으며, 유량이 증가함에 따라 단위전지의 개회로전압은 감소하였다. 열역학적으로 개회로전압,  $E_{ocv}$  은 다음과 같이 표현된다.

$$E_{ocv}(V) = 1.2771 - (2.84 \times 10^{-4} - 4.31 \times 10^{-5} \ln(P_{H_2}/P_{H_2O}) - 2.154 \times 10^{-5} \ln(P_{O_2})) T \quad (4)$$

이 식으로부터 단위전지의 개회로 전압은 전지내 산소, 수소 및 물의 압력에 의존함을 알 수 있다. 현재의 실험에서는 수소 유량은 일정하고 전류는 제로 상태이기 때문에 수소 및 물의 압력은 일정하다. 따라서 단위전지의 개회로 전압은 산소의 압력에 의존하게 되며, 산소유량 증가에 따른 미세한 산소압력 변화가 전지의 개회로 전압을 감소시킨 것으로 판단된다.

또한 식(4)로부터 산소로 운전할 경우 이론적인 개회로전압은 1.146 V이며, 실험치에 비해 매우 큰 값을 갖는다. 실험치와 이론치의 개회로전압 차이는 전극내 백금표면상태, gas cross-over 에 의한 반응기체 조성변화에 기인하는 것으로 알려져 있으나[7], 백금표면상태의 변화는 개회로 전압에 크게 영향을 미치지 않기 때문에 본 연구에 나타난 커다란 개회로 전압의 차이는 gas cross-over가 주된 요인인 것으로 판단된다. 단위전지의 gas cross-over는 전해질을 통해, 또는 전지의 가장자리의 기체 밀봉의 부실로 인한 기체 누출에 의해 발생하게 되며, 산소기체의 cross-over 에 비해 수소기체가 cross-over할 경우 전지의 개회로 전압은 크게 감소한다. 왜냐하면 그림 7에 보여준 바와 같이 인산형 연료전지의 반전지 분극저항상 산소가 수소극쪽으로 cross-over할 경우 산소로 인한 국부전지(local cell)가 수소극쪽에 형성되어도 혼합전위론(mixed potential theory)[8]에 의해 수소전극전위는 크게 변화되지 않으나, 산소극쪽으로 수소가 cross-over할 경우 산소극내 형성된 수소의 국부전지는 산소극의 전위를 크게 변화시키기 때문이다.

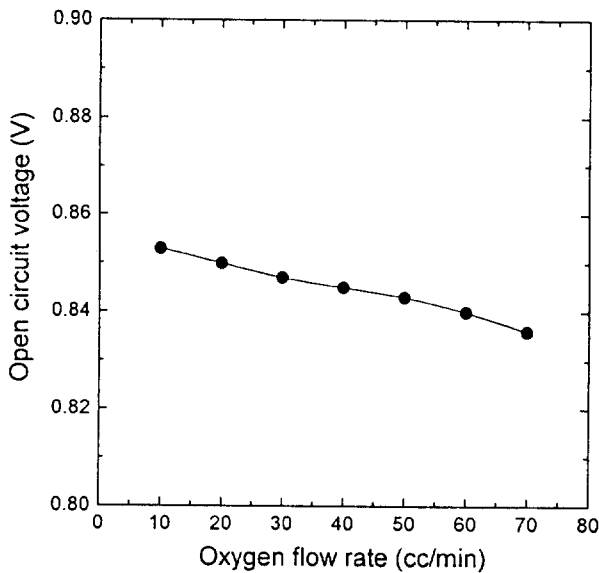


그림 6 산소공급량에 따른 단위전지 개회로 전압의 변화  
Fig. 6 Dependence of open circuit voltage of single cell on oxygen flow rate

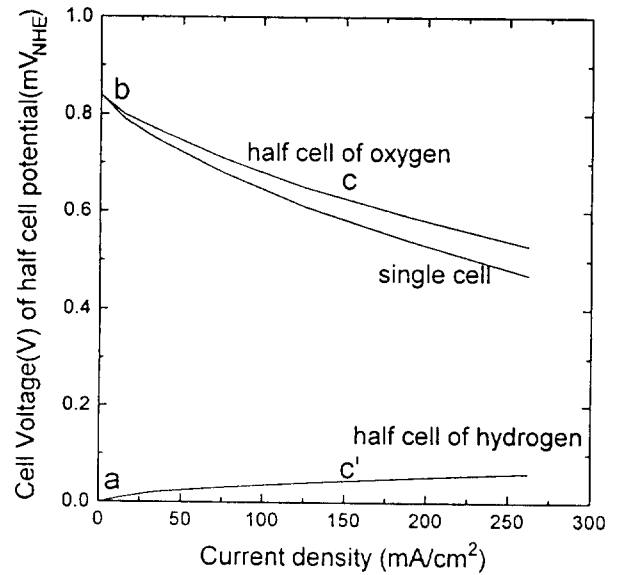


그림 7 인산형 연료전지의 전형적인 반전지 및 단위전지 분극곡선

Fig. 7 Typical polarization curves of half cell and single cell in phosphoric acid fuel cell

3.3 단위전지 성능에 미치는 공급기체 중단 영향

연료전지 운전시 불시에 발생될 수 있는 연료나 산소의 공급 중단이 전지의 성능에 어떻게 영향을 미치는가를 조사하기 위해 반응기체 공급중단 후 재공급시 발생하는 전지성능 변화를 측정하여 공급중단시간의 함수로 그림 8에 나타내었다. 반응기체 공급중단에 따른 전지의 발전성능저하는 수소의 경우 약 5 mV 로 매우 크게 나타났으나, 산소의 경우 약 0-2 mV로 작은 성능저하를 보여주었으며, 전지성능저하는 본 연구의 공급 중단시간 범위내에서는 반응기체의 중단시간에 크게 의존하지 않았다.

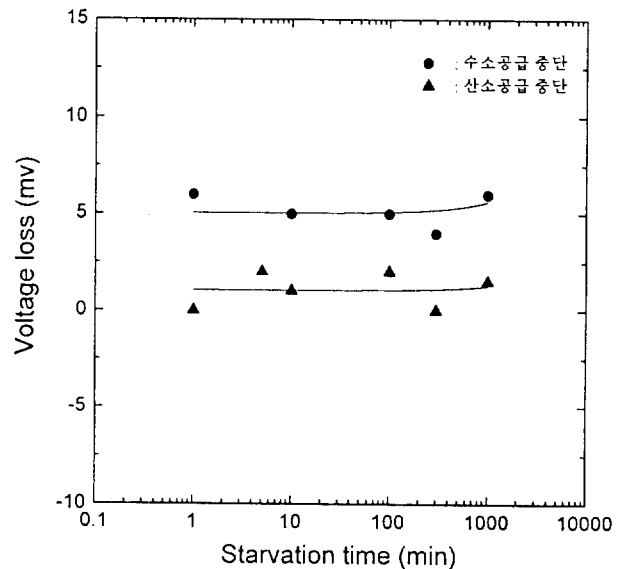


그림 8 반응기체 공급중단에 따른 전지성능 손실  
Fig. 8 Effects of starvation time of the reactant gases on the cell voltage loss

그림 7에 나타난 단위전지의 반전지 분극곡선을 근거로 하여, 반응기체를 공급중단하고 및 재공급했을때 각전극의 전기 화학적 상태를 고려해 보자. 산소를 공급중단했을때 산소극의 전극전위는 c에서 a로 이동하고 수소극의 전극전위는 c'에서 a로 이동하는 반면에 수소를 공급중단 했을때는 산소극의 전극전위는 c에서 b로 이동하고 수소극의 전극전위는 c'에서 b로 이동한다. 마찬가지로 산소를 재공급했을때는 산소극의 전위는 a에서 c로, 수소극의 전극전위는 a에서 c'로 이동하게 되나, 수소를 재공급했을때는 수소극은 b에서 c'로, 산소극은 b에서 c로 이동하게 된다.

결과적으로 수소를 공급중단했을때는 수소극 및 산소극은 모두 부식분위기에 놓이게 되어 전극을 구성하고 있는 탄소는 부식반응을 일으키게 된다[9]. 이로 인해 수소를 재공급했을때 전지성능은 감소된 상태를 나타내게 된다. 전지성능이 수소공급 중단시간에 의존하지않는 것으로 보아 반응기체의 공급중단시 전극전위는 급속히 상승한 후 산소반응의 평형가역전위를 계속해서 유지할 것으로 생각되며, 전위의 급속한 상승시 탄소부식이 가장 심각하게 발생되기 때문에, 일정한 전위의 지속을 의미하는 공급중단시간과 거의 무관하게 전지성능저하가 나타난 것으로 판단된다. 그리고 산소를 공급중단했을때는 수소극 및 산소극은 수소반응의 평형가역전위에 놓이게 되기 때문에 산소극에 과다한 분극이 발생되나 전위가 낮아지기 때문에 탄소의 부식에는 영향을 미치지 않는다[9]. 그래서 산소의 공급중단에 따라 전지 성능 저하는 커지 않은 것으로 판단되며, 전극전위 변화로 인해 전극의 계면에너지가 변화됨으로써 3상계면 면적이 변화될 수 있으며, 이로 인해 약간의 전지성능변화가 관찰될 수 있다.

또한 반응기체 공급 중단시 단위전지는 일정한 운전전압으로부터 제로 값으로 급속히 천이하며 이때 천이시간은 수소의 경우 약 60 초 이었고 산소의 경우 약 20 초 이었다. 반응기체 공급중단후 다시 기체를 공급하면 일정한 운전전압으로 다시 상승하게 된다. 이때 단위전지가 제로의 전압으로부터 일정한 전압으로 상승할때까지의 시간은 수소의 경우 약 120 초가 걸렸으며, 산소의 경우는 약 50 초의 시간이 소요되었다. 즉 반응기체 공급중단시와 재공급시 단위전지 전압의 천이시간이 산소에 비해 수소의 경우가 더 길게 나타났다. 이것은 앞에 설명한 바와 같이 수소를 공급중단 및 재공급했을때 각전극의 전위 이동거리가 산소를 공급중단 및 재공급했을때 이동해야하는 각전극의 전위 이동거리에 비해 더 크기 때문인 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

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

수소량, 산소량 및 공기량이 감소됨에 따라 발전전압-전류 곡선에 농도과전압이 증가하였으며, 어떤 임계 유량이하에서는 한계전류밀도가 나타날 정도로 발전성능이 크게 감소하였다. 반응기체 유량 변화와 전지 성능의 결과들로부터 본 연구에 사용된 단위전지의 경우, 정격전류 150mA/cm<sup>2</sup> 에서 산소, 수소, 공기의 최적공급량은 각각 5cc/mincm<sup>2</sup>, 5cc/mincm<sup>2</sup>, 15cc/mincm<sup>2</sup> 임이 조사되었다.

단위전지의 개회로 전압은 산소유량에 의존하였으며, 산소유

량이 증가함에 따라 감소하였다. 이것은 유량변화에 따른 산소극내 미세한 압력변화에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 단위전지의 측정된 개회로 전압은 이론치에 비해 크게 감소하였으며, 이것은 반응기체의 cross-over에 기인하는 것으로 판단된다.

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.

본 연구는 1995년도 선도기술개발 사업인 인산형 연료전지용 단위전지 요소기술 개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 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 ] 최수현외, 연료전지기술개발(II), 과학기술처, KE-91033S, 1992, pp. 41-42.
- [ 5 ] J. O'M. Bockris and S. Srinivasan, *Fuel Cells : Their Electrochemistry*, McGraw-Hill Book Co., 1969, pp. 176-229.
- [ 6 ] T. G. Benjamin, E. H. Camara, and L. G. Marianowski, *Handbook of Fuel Cell Performance*, Institute of Gas Technology, Project 61012, Illinois, May, 1980.
- [ 7 ] 최수현외, 연료전지기술개발, 과학기술처, KE-91(T)-30, 1991, pp. 78-88.
- [ 8 ] D. R. Crow, *Principles and Applications of Electrochemistry*, Chapman and Hall, 1981, pp. 214-218.
- [ 9 ] Kim Kinoshita, *Carbon : Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley & Sons, 1987, pp. 293-387.

#### 저 자 소 개

##### 송 락 현 (宋 珞 鉉)

전기학회논문지 제45권 제2호 참조

##### 김 창 수 (金 昌 洙)

전기학회논문지 제45권 제2호 참조

##### 신 동 렬 (申 東 烈)

전기학회논문지 제45권 제2호 참조