

교류 임피던스법에 의한 인산형 연료전지의 산소전극 특성 연구

송락현 · 김창수 · 신동열

한국에너지기술연구소

(2000년 2월 10일 접수 : 2000년 9월 18일 채택)

AC Impedance Study of Oxygen Electrode in Phosphoric Acid Fuel Cell

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

Korea Institute of Energy Research

(Received February 10, 2000 : Accepted September 18, 2000)

초 록

교류 임피던스법을 사용하여 온도, 부하전위 및 전극내 테프론 함량에 따른 인산형 연료전지의 산소전극 반응의 특성을 연구하였다. 105 wt.% 인산에서 산소 전극의 임피던스 거동은 전극 계면 저항, 전극 계면 캐패시턴스 및 전해질 저항으로 이루어진 간단히 회로로 특징지어지고, 이것으로부터 구한 인산의 전기전도도는 130~190°C의 온도범위에서 0.31-0.47 S/cm 로 나타났다. 부하전위와 온도가 증가함에 따라 산소극의 계면저항은 감소하였으나 산소극의 계면 캐패시턴스는 증가하였으며, 이것은 산소극의 반응속도와 전극의 계면 임피던스가 직접적인 관계를 가진다는 것을 의미한다. 테프론 함량에 따른 인산형 연료전지 단전지의 성능을 조사하여 임피던스 측정결과와 비교하였으며, 40 wt.%에서 최대 성능을 나타내었고, 이것은 산소극의 계면 임피던스값이 최적 상태를 나타내었기 때문인 것으로 판단되며, 이러한 결과들이 전극의 3상 계면 상태와 연관지어 토의되었다.

Abstract : Electrochemical properties of the oxygen electrode in phosphoric acid fuel cell have been studied using AC impedance method as a function of applied potential, operating temperature and teflon content in the electrode. The oxygen electrode reaction in the 105 wt.% phosphoric acid is characterized by a parallel resistive component, R_p and a capacitive component, C_p with serial electrolyte resistance, R_s . The conductivity of the phosphoric acid is found to be 0.31-0.47 S/cm in the range of 130 to 190°C from the measured impedance. The increase of applied potential and temperature produced the decreased R_p and the increased C_p , which means the increase of the oxygen electrode reaction rate. The single cells with the cathode of various teflon contents were tested, and the cathode with 40 wt.% teflon showed good performance, which is considered to be related to an optimized impedance behavior.

Key words : AC impedance, Phosphoric acid fuel cell, Oxygen electrode, Teflon content, Temperature

1. 서 론

연료전지는 온도와 전해질의 종류에 따라 인산형, 용융탄산염, 고체산화물 연료전지로 나누어지며, 그 가운데 인산형 연료전지의 실용화 기술은 가장 앞서 있는 상황이다. 인산형 연료전지는 기본적으로 수소극과 산소극, 전해질층, 바이폴라판층으로 구성되어 있으며, 전지의 성능을 크게 좌우하는 것은 산소극인 것으로 알려져 있다.^{1,2)} 인산형 연료전지의 산소극은 전극촉매층과 전극지지체로 구성되어 있으며, 전극촉매층의 제조조건에 따라 연료전지의 성능은 크게 달라지게 된다. 산소극의 전극 촉매층내 전기화학적 반응을 살펴보면, 연료극에서 산화된 수소이온이 전해질을 통해 산소극의 촉매층내로 들어와 산소와 만나 물을 형성함과 동시에 전기와 열을 발생함으로써 전기화학 반응이 완성된다. 이때 발생하는 전기화학적 분극(electro-

chemical polarization)의 대부분은 촉매층내 산소의 환원반응에 기인하며, 이러한 분극은 전극의 제조 조건뿐 만 아니라 산소극의 반응 온도 및 부하전위(applied potential)의 변화에 의해서 영향을 받는다.³⁾

또한 연료전지는 반응 면적을 증가시키기 위해, 일반적으로 전기화학시스템에 사용하고 있는 평면전극을 사용하지 않고, 다공성의 기체확산전극을 사용한다. 인산형 연료전지의 경우 다공성 기체확산 전극내 전기화학적 반응면은 인산전해질, 산소 기체, 전극촉매층의 3상들로 구성되어 있으며, 이 반응면을 적절히 제어함으로써 인산형 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있다. 인산형 연료전지의 반응면의 형성에 영향을 미치는 제조인자로는 전극촉매층내 최적의 다공성과 소수성(hydrophobicity)을 제공하는 것이다. 현재까지 다공성 기체확산전극에 적절한 다공성과 소수성을 주기 위해 결합체로서 PTFE (poly tetra fluoroethylene)를 첨가하여 전극촉매층을 제조해 왔다. 결합체로서 첨가된 PTFE는 그 함량에 따라 연료전지의 성능이 달라지

[†]E-mail : rhsong@kier.re.kr

며, 최적의 PTFE 함량을 결정하는 것이 중요하게 된다.

따라서 본 연구에서는 전극제조조건인 핵심 변수인 PTFE 함량을 달리하여 인산형 연료전지의 전극을 제조하였으며, 교류임피던스법을 이용하여 PTFE 함량에 따른 산소극의 반응 특성을 조사하였다. 이를 위하여 먼저 산소전극의 반응 조건인 전극 반응 온도와 부하전위에 따른 산소전극의 임피던스 특성을 분석하였으며, 그것을 근거로 하여 PTFE 함량에 따른 임피던스 거동을 조사하고 토의하였다. 이러한 연구를 통하여 전극의 제조 조건 및 전극의 반응 조건에 따른 인산형 연료전지의 산소전극의 전기화학적 특성을 알아보고자 하였다.

2. 실험방법

인산형 연료전지의 전극은 탄소종이로 구성된 전극지지체와 백금입자가 함유된 전극촉매층의 두 개의 층으로 구성된다. 전극지지체는 인산 전해질과 물이 흘러들어와 전극지지체의 기공이 막히는 것을 방지하기 위해 부피비로 20% 용액의 FEP (fluoroethylene-propylene)에 30초간 담근 후 대기중에서 하루동안 건조시키고, 370°C에서 20분간 소성시켜 방수처리(wetproofing)하였다. 전극지지체에 방수처리된 FEP량은 약 25 wt.% 이었다. 전극 촉매층은 Pt/C 분말(Johnson Matthey Ltd.), PTFE 유상액(Du Pont Co.) 및 용매(Mic sol)을 균일하게 섞어 약 0.2 mm 두께의 판상으로 만든 후, 대기중에서 하루동안 건조시키고 100°C 불활성 가스 오븐에서 2시간 건조시켰다.

이렇게 제조된 전극지지체와 전극촉매층을 압착기를 이용하여 붙여서 전극을 만든 후 350°C에서 20분간 소성하였다. 소성 과정에서는 전극이 산화되는 것을 방지하기 위해 오븐내에 질소 분위기를 만들어 주었으며, 제조된 전극은 성능 측정장치에 맞도록 잘라서 사용하였다. 촉매층내 PTFE는 촉매층의 형상을 유지토록 하는 결합제의 역할뿐만 아니라 방수효과를 갖게 한다. 인산형 연료전지의 경우 촉매층내 전해질, 반응기체, 촉매층의 3상으로 구성되는 계면에서 전극반응이 일어나며, 3상 계면(3 phase boundary)은 촉매층내 테프론 함량에 따라 변화된다. 그래서 촉매층내 테프론 함량에 따른 단위전지의 성능을 조사하기 위해 Pt/C 분말의 무게에 대하여 PTFE 함량이 35-50 wt.% 인 전극을 제조하였다.

제조된 산소전극의 교류임피던스는 반전지 장치(half cell tester)를 사용하여 측정하였다. 기준전극(reference electrode)으로는 포화감홍전극(saturated calomel electrode)을 사용하였다. 이 전극을 포화 염화칼륨 용액에 담그고 내부를 105 wt.% 인산 용액으로 채운 염다리로 연결하여 작업전극(working electrode) 쪽의 염다리끝은 Luggin capillary로 만들어 iR drop을 작게 하였다. 기준전극은 상온으로 유지시켜 그 전위가 용기내부의 온도변화에도 안정하도록 하였다.

전극전위는 포화감홍전극을 기준으로 측정하였으며 상대전극으로는 백금망을 사용하고 작업전극과 연결되는 집전체로는 스테인레스 스틸망을 사용하여 백금선으로 뽑아내었다. 반전지 시험용기는 인산연료전지 운전온도에서 내열성 및 화학적 안정성을 갖는 테프론으로 제작하였으며, 적절한 산소유량이 공급되게 유량조절장치를 부착시켰다. 구성된 반전지에서의 전류전압변화는 Electrometer를 거쳐 Potentiostat & Galvanostat(EG & G model 273)로 측정되고 그 결과는 IBM PC로 출력하도록 구성하였으며, 임피던스 측정 순서는 다음과 같다. 먼저 제조된 전극을 적절한 크기로 잘라 cell의 작업전극 위치에 고정시킨다. 그 다음, 인산전해액을 190°C로 4시간 가열한 후 산소가스를 상압에서 100 ml/min 정도 공급한다. 이때 개회로전압이 일정하게 유지되는 정상상태에 도달되는 것을 확인한 후, 측정부하전위를

가해 3분 유지 후 교류 임피던스를 측정한다. 임피던스 측정을 위해 EG & G사에서 제공된 M398 프로그램을 이용하였으며, 이용된 주파수 범위는 10^{-3} - 10^4 Hz 이었다. 교류 임피던스는 전극반응에 대한 온도효과, 부하전위 효과 및 전극 촉매층내의 PTFE 함량효과를 관찰하기 위해 측정되었다.

또한 PTFE 함량에 따라 제조된 산소전극의 임피던스 결과와 단위전지 성능을 비교분석하기 위해 전극(산소극, 연료극), 전해질층, 바이폴라판(bipolar plate) 및 전류집전체(current collector)로 구성된 단위전지를 제조하고 성능시험을 수행하였다. 전극은 앞에서 서술한 제조공정에 따라 제조하였으며, 산소극 및 연료극 모두 동일한 공정을 거쳐 만들었다. 전해질층은 SiC 입자를 결합시켜 만든 기공률 70%, 두께 0.1 mm인 판상(Tokai Co.)을 105 wt.% H_3PO_4 용액에 함침시켜 사용하였다. 전극에서 발생하는 전류는 전극과 접촉하고 있는 반응 기체 채널을 통해 바이폴라판으로 나오게 된다. 이를 뽑아내기 위해서 동판으로 제작된 전류 집전체를 바이폴라판 뒷면에 부착시켰다. 이와 같이 구성된 단위전지의 산소극과 연료극에 각각 산소와 수소를 공급하고 190°C에서 전류-전압거동을 측정하였다. 이 단위전지에 사용된 전극은 연료극의 경우 PTFE함량을 40 wt.%로 고정시키고 단지 산소극의 PTFE함량만 달리하여 단위전지 성능시험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

전극반응의 임피던스는 부가된 작은 진폭의 시인파 전위에 대한 전류의 응답에 의해 얻어지며, 전기화학반응으로 발생된 전류는 통상 저항체(resistor)나 캐패시터(capacitor)의 성질을 갖는 전기적인 소자(element)를 통해 흐르게 된다. 그래서 전기화학 반응은 캐패시터나 저항체로 구성된 등가회로(equivalent circuit)

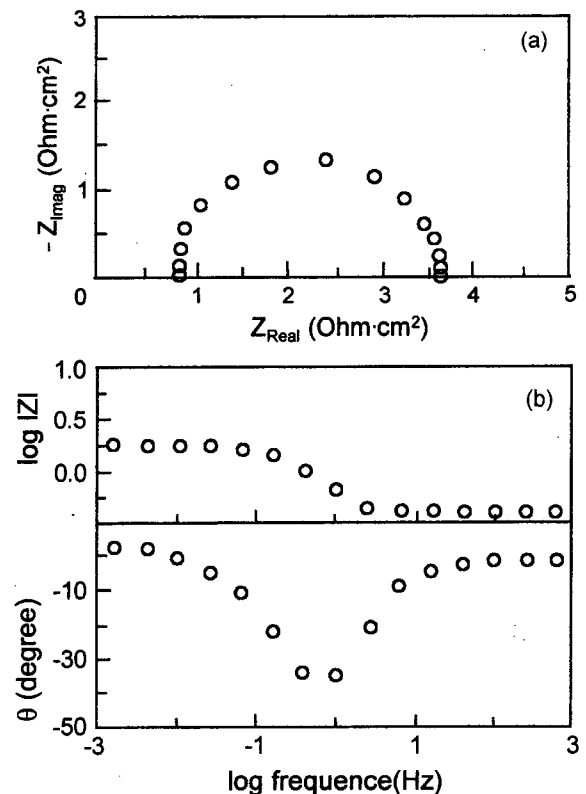


Fig. 1. Typical impedance plots for oxygen electrode in phosphoric acid fuel cell: (a) Nyquist plot, (b) Bode plot.

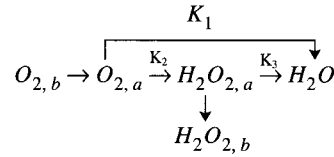
로 표시할 수 있다. Fig. 1은 부하전위(applied potential) 0.6V에서 주파수에 따른 산소전극의 전형적인 임피던스 거동을 보여주고 있으며, Fig. 1(a)는 Nyquist plot 을, Fig. 1(b)는 Bode plot 을 나타낸다. Nyquist plot 을 보면 산소전극의 임피던스는 주파수가 증가하거나 감소함에 따라 임피던스의 실수부(Z_{real}) 축과 교차하는 반원모양으로 변화함을 알 수 있다. Bode plot 도 마찬가지로 주파수가 감소하거나 증가함에 따라 임피던스 값은 일정한 값에 접근함을 알 수 있다.

인산형 연료전지의 산소전극 반응의 경우, 전류의 흐름은 인산용액을 통한 수소이온의 이동과 이동해온 수소이온과 산소이온이 전극촉매층내 백금입자표면에서 흡착하여 물(H_2O)을 형성함으로써 완성되며, Fig. 1과 같이 임피던스 plot 이 Warburg 거동이나 인덕턴스 거동이 거의 관찰되지 않을 경우 산소 전극 반응의 임피던스는 전해질저항, R_s 와 백금표면에서 물의 형성반응에 의해 나타나는 병렬 연결된 캐패시턴스(capacitance), C_p 및 저항, R_p 가 직렬로 연결된 간단한 회로에 의해 나타낼 수 있다. 실제 인산형 연료전지의 경우 확산과전압을 의미하는 Warburg 거동은 부하전위가 0.5V 이하로 매우 낮을 경우 나타나기⁴⁾ 때문에 연료전지 정상운전 전압인 0.6V이상에서의 임피던스 거동은 활성화 및 저항 과전압에 의존하게 된다. 그래서 Fig. 1의 고주파 영역에서 일정한 임피던스 값은 R_s 에 해당되며, 저주파 영역에서의 일정한 임피던스 값은 $R_s + R_p$ 에 해당된다. 여기서 캐패시턴스 C_p 는 전기 이중층(electrical double layer)과 전극/전해질 계면에 존재하는 반응 이온들의 흡착량과 관계되며, 저항 R_p 는 전극계면의 임피던스로서 전하이동저항(charge transfer resistance)과 이온들의 이동 및 반응과 관계되어진다. 측정된 임피던스로부터 구한 C_p 와 R_p 값이 주파수에 크게 의존하기 때문에 pseudocapacitance, pseudoresistance라 정의되어지며, 본 연구에서는 주파수 의존성을 배제하기 위해 1 Hz의 일정한 주파수에서 임피던스 값을 구하여 상호 비교하였다.

Fig. 1 로 부터 온도에 따른 105 wt.% 인산 전해질의 저항을 구하여 Fig. 2에 나타내었으며, 온도가 증가함에 따라 전해질의 전기저항은 감소하였다. 온도 130-190°C 범위에서 인산의 전해질 저항은 $0.65 - 0.43 \Omega \cdot cm^2$ 이며, 이 값을 기준전극(reference electrode)과 working 전극 사이의 거리, 0.2 cm로 보정할 경우 인산의 전기전도도는 온도 130-190°C 에서 0.31-0.47 S/cm의 값을 가지며, 이 온도범위에서 전기전도도의 온도 의존성은 거의 직선적이다. Macdonald 등⁵⁾은 86-102 wt.%의

인산농도 범위에서 인산전해질의 전기전도도를 측정하여 130-170°C 온도 영역에서 0.4-0.6 S/cm의 값을 갖는다고 보고하였으며, 이것은 본 연구의 결과와 일치하고 있음을 알 수 있고, 또한 온도에 따른 전기전도도의 변화양상이 동일하게 나타남을 확인할 수 있다. 이것은 교류 임피던스 측정이 산소전극 거동을 이해하는데 유효하다는 것을 의미한다.

Fig. 3은 주파수 1 Hz에서 구한 산소 환원반응의 캐패시턴스, C_p 와 저항, R_p 를 부하전위의 함수로써 나타내고 있다. 부하전위가 감소함에 따라 모든 부하전위 범위에서 C_p 는 증가하였으며, R_p 의 경우 감소하는 경향을 나타내었다. 인산형 연료전지의 경우 전극반응 가운데 가장 중요한 것은 양극(cathode)에서의 산소 환원반응이다. 일반적으로 산소의 환원반응은 다음과 같은 경로를 거쳐 일어난다고 알려져 있다.⁶⁾



이 반응에서 첨자 a는 전극 표면에 흡착되어 있는 상태를 의미하며, 첨자 b는 용액속의 존재하는 상태를 나타낸다. 흡착된 산소분자가 수소이온과 만나 물을 형성하는 과정은 다음과 같은 몇가지 경로로 나누어진다. 흡착된 산소분자가 수소이온과 반응하여 중간생성물인 과산화수소(peroxide)를 만들지 않고 직접 물을 형성시키는 경로 (K_1), 흡착된 산소분자가 수소이온과 반응하여 과산화수소 (H_2O_2)를 형성시키고(K_2), 생성된 과산화수소가 물로 환원하는 경로(K_3), 또는 흡착된 과산화수소가 전극표면에서 물과 산소로 분해되는 경로, 흡착된 과산화수소가 탈착되어 용액속으로 용해되는 과정이 있다.

여러 가지 산소 환원반응경로 가운데 어느 것이 지배적인 과정인지 명확하지 않으나, 흡착된 산소 및 과산화수소가 반응과정에 직접 참여하고 있음을 알 수 있다. 측정부하전위에서 산소 환원반응이 활성화과정에 의해 지배된다고 생각하면 부하전위의 증가에 따른 임피던스 크기의 증가는 Tafel 식, $\eta = a + b \log i$ 에 지배받게 된다. 이 식에서 a, b는 상수이고 η , i 는 각각 과전압 및 전류 밀도를 의미한다. Tafel 관계식으로부터 ($d\eta/di$)는 임피던스를 나타내고, b는 음의 값을 가지므로 부하전위의 증

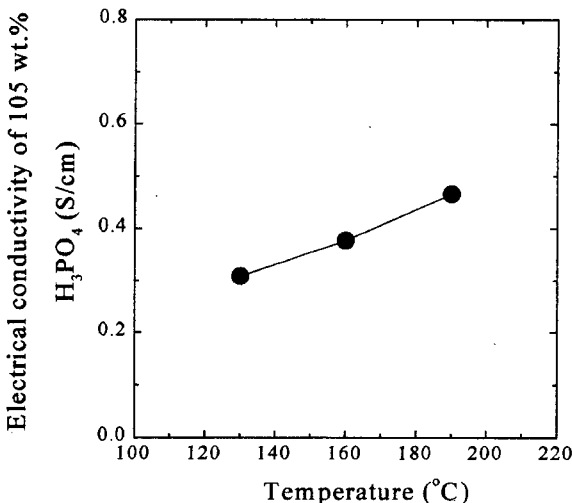


Fig. 2. Electrical conductivity of 105 wt.% phosphoric acid as a function of temperature.

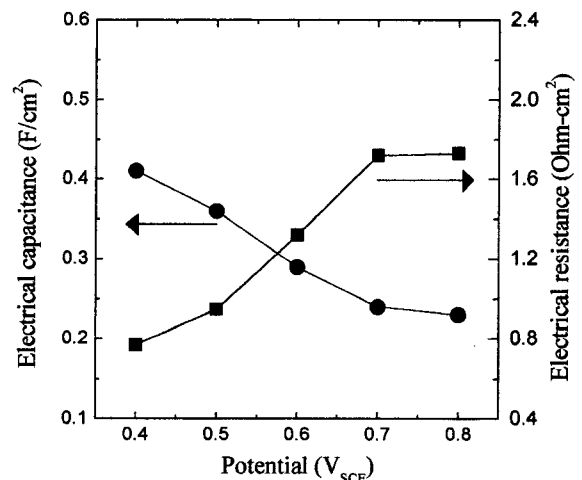


Fig. 3. Electrical capacitance and electrical resistance at the interface of cathode and electrolyte as a function of electrical potential.

가는 임피던스를 증가시키고 또한 R_p 를 증가시킨다. 반면에 C_p 는 전극표면에서 물질의 흡착과 밀접한 관계를 갖기 때문에 부하전위의 감소에 따른 C_p 의 증가는 용액 내 흡착량의 증가를 의미하며, 흡착되는 물질은 반응물질인 산소분자, 과산화수소의 인산이온 등이 될 수 있다. 이러한 임피던스 양상은 부하전위의 증가에 따른 분극저항, R_p 의 커다란 증가에 기인하며 부하전위에 따른 R_p 의 의존성이 클수록 C_p 의 효과는 더 크게 나타난다. 따라서 부하전위의 감소에 따른 캐패시턴스의 증가는 전극의 주반응인 산소환원반응의 증가로 인하여 전극표면에 반응생성물 또는 반응물의 흡착이 증가하기 때문인 것으로 여겨진다. 반면에 부하전위의 증가에 따른 R_p 의 감소는 이 영역에서 산소환원반응이 활성화 과정에 지배되며, Tafel 거동을 만족시킴을 알 수 있다.

Fig. 4는 다른 온도에서 측정된 다공성 산소 환원전극의 임피던스 거동으로부터 구한 R_p 와 C_p 값의 변화를 나타내고 있다. 온도가 증가함에 따라 C_p 는 증가하였으나 R_p 는 감소하였다. 온도의 증가에 따른 C_p 의 증가는 전극계면에서 용액 내 물질의 흡착이 증가함을 의미하며 R_p 의 감소는 전극계면에서 전하 이동이 더 쉬워짐을 나타낸다. 앞서 언급한 산소전극반응 경로에서 산소분자가 전자를 받는 과정이 매우 느린 반응으로 알려져 있기 때문에 반응저항의 감소는 반응속도를 크게 증가시킨다. 또한 C_p 의 증가는 전극계면에서 반응흡착물질의 증가뿐만 아니라, 온도증가로 인한 반응표면적 변화에 기인할 수 있다. 즉 다공성전극의 경우 전극반응은 기체, 액체, 고체의 표면에너지 평형에 의해 이루어지는 3상 계면에서 일어나며, 각 상간의 표면에너지는 온도에 따라 변화되며 고체에 비해 온도 증가에 따른 액체의 표면에너지 감소가 더 크기 때문에 3상 계면의 반응면적은 온도가 증가함에 따라 증가될 수 있으며, 이것이 온도에 따른 C_p 와 R_p 변화의 상승요인으로 작용했을 것으로 판단된다.

Fig. 5는 전극 촉매층 내 PTFE 함량에 따른 다공성 기체 확산 전극의 임피던스 거동으로부터 구한 R_p 와 C_p 의 변화를 나타낸다. PTFE 함량이 증가함에 따라 R_p 는 감소하였다. 반면에 C_p 는 PTFE 함량이 감소함에 따라 증가하다가 40 wt.%에서 최대값을 나타내었다. Fig. 6은 단위전지를 구성하여 1시간 운전한 후 측정된 인산형 연료전지의 초기성능인 전류-전압 관계를 보여주고 있으며, PTFE가 40 wt.%일 때 단위전지의 초기성능이 가장 좋게 나타났다. 이것은 PTFE에 따른 전지성능이 40 wt.% 부근에서 최적을 나타낸다는 Watanabe 등⁸⁾의 연구 결

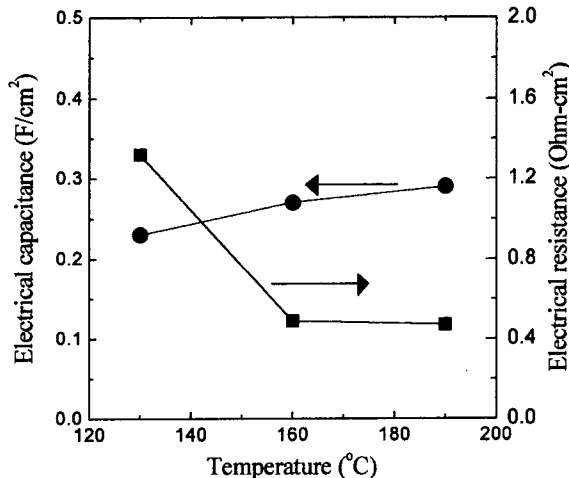


Fig. 4. Electrical capacitance and electrical resistance at the interface of cathode and electrolyte as a function of temperature.

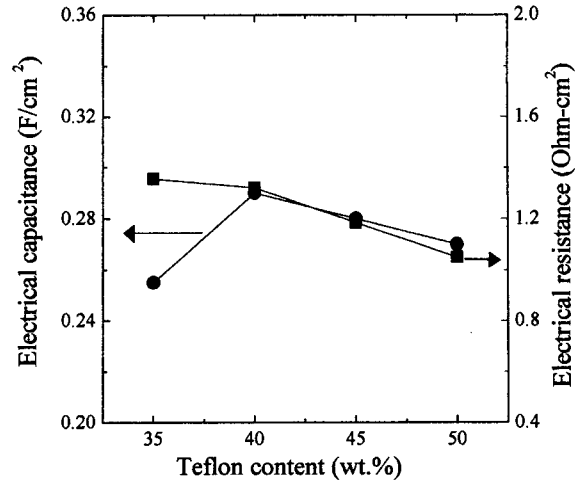


Fig. 5. Electrical capacitance and electrical resistance at the interface of cathode and electrolyte as a function of teflon content of cathode.

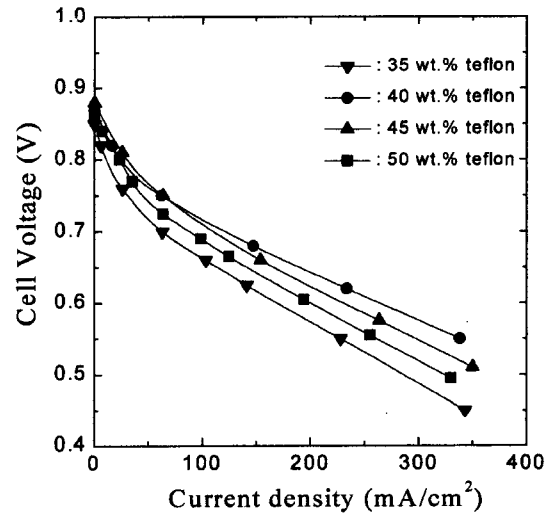


Fig. 6. Performance characteristics of single cell as a function teflon content of cathode.

과와 일치한다. PTFE 함량에 따른 전지성능의 최대점과 C_p 의 관계는 정확히 일치하고 있으나 R_p 의 거동은 전지성능의 변화와 동일한 경향을 나타내지 않았다. 또한 PTFE함량에 따른 C_p 의 거동은 Fig. 3와 Fig. 4에 나타난 부하전위와 반응온도에 따른 C_p 의 변화와 동일한 경향을 나타내었으나 PTFE함량에 따른 R_p 의 변화는 부하전위와 반응온도의 변화로 부터 얻어진 결과와도 일치된 경향을 나타내지 않는다.

Ohsaka 등⁹⁾은 외형상 반원의 형태로 나타나는 임피던스로부터 구한 C_p 와 R_p 값이 실제 전극반응과 명확히 일치않는다고 판단될 때에는 C_p 와 R_p 의 등가회로를 더 정확한 회로인 전기 이중층 캐패시턴스, C_d 와 병렬 연결된 패러데이 캐패시턴스, C_f 및 패러데이 저항, R_f 의 회로로 나누어 해석하는 것이 바람직하다고 제안하였다. 이 경우 임피던스 거동은 어드미턴스 (admittance) 해석으로 수행되어야 한다. 여기서 주의할 점은 실제 주요 전극반응의 겉보기 특성(apparent property)을 나타내는 pseudoresistance 와 pseudocapacitance 인 R_p 및 C_p 로 잘 설명되어질 경우 주파수에 따라 이들의 값이 변하더라도 구태여 복잡한 방법인 어드미턴스 해석을 수행할 필요가 없다는 것이

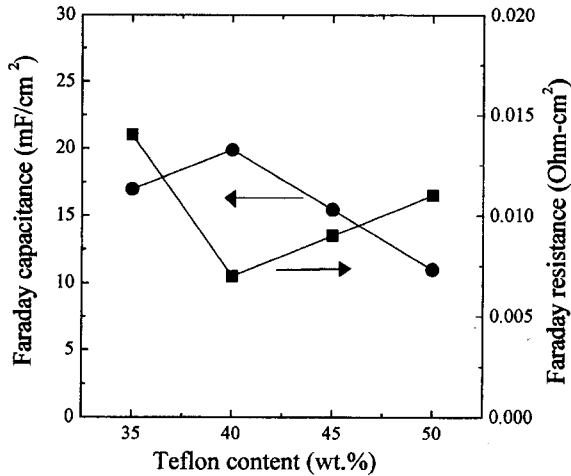


Fig. 7. Faraday capacitance and faraday resistance at the interface of cathode and electrolyte as a function of teflon content of cathode.

다. 따라서 본 연구에서는 PTFE함량에 따른 C_p 와 R_p 의 거동을 좀 더 분명하게 하기 위해 어드미턴스 해석을 수행하였으며, 전극반응의 주된 인자인 C_d 와 R_f 를 구하여 Fig. 7에 나타내었다. 여기서 C_d 와 R_f 를 구한 방법은 고주파 영역에서의 C_p 와 R_p 는 각각 C_d 와 R_f 에 접근한다는 어드미턴스 식을 이용하였다. R_f 와 C_d 는 앞서 구한 Fig. 5의 R_p 와 C_p 값보다 상대적으로 작은 값을 나타내었다. 이것은 R_p 및 C_p 값이 주파수에 의존하고 여러 가지 소자들이 복합적으로 작용하는 결보기 값인데 반해 R_f 와 C_d 는 주파수에 의존하지 않는 실제값에 해당하기 때문이다.

전극계면의 흡착과 직접 관계되는 C_d 는 PTFE함량이 증가함에 따라 증가하다가 40 wt.%에서 최대를 나타낸 후 다시 감소하였으며, 전극반응 저항에 해당하는 R_f 는 PTFE 함량이 증가함에 따라 감소하다가 40 wt.%에서 최소값을 나타낸 후 다시 증가하였다. 이러한 결과는 PTFE함량에 따른 전지성능을 나타내는 Fig. 6의 결과와 잘 일치하고 있다. 전극 촉매층내 첨가된 PTFE는 Pt/C 입자들을 묶어주는 결합제 역할을 할 뿐만 아니라 전극촉매층 제조공정인 소결 과정 동안에 Pt/C 입자표면에 얇은 피막형태로 퍼지게 되어 표면에너지를 감소시킨다. 표면에너지의 변화는 소수성(hydrophobicity)과 직접 관계되며, 표면에너지가 적을수록 소수성은 증가한다. 소수성의 증가는 3상계면에 의해 이루어지는 반응면적을 감소시켜 C_d 를 감소시키고 R_f 를 증가시킨다. 이때 R_f 의 증가는 비전도체인 PTFE 피막으로 인한 전하이동에 의한 저항증가보다는 3상계면의 감소로 인한 상대적인 저항증가에 기인하는 것으로 판단된다. 그래서 PTFE 함량이 많을 경우 소수성의 증가로 반응면적은 감소되고 이로 인해 C_d 는 감소하고 R_f 는 증가될 것으로 판단된다.

반면에 테프론 함량이 적을수록 소수성은 감소하여 3상계면

의 면적은 증가하나, 테프론 함량이 너무 적게 되면 인산용액이 전극촉매층내로 범람(flooding)하게 됨으로써 3상 계면의 면적은 오히려 감소하게 되고 전해질의 범람으로 반응기체의 확산 속도도 감소하게 되며 이것이 C_d 를 감소시키고 R_f 를 증가시켜 전지 성능을 감소시키게 된다. 그래서 적절한 테프론 함량을 갖는 40 wt.%에서 최적의 C_d 및 R_f 가 얻어진 것으로 보아 이 조건에서 최대의 3상 계면이 형성하게 되고 이로 인해 전지성능이 최대로 나타난 것으로 판단된다.

4. 결 론

인산형 연료전지의 전극촉매 특성을 조사하기 위해 산소전극을 제조하였으며, 105 wt.% H_3PO_4 용액에서 교류 임피던스를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 온도가 증가함에 따라 전극계면의 전기 용량은 증가하였으며, 계면저항은 감소하였다. 또한 온도 130-190°C 에서 인산전해질의 전기전도도는 0.31-0.47 S/cm 이었다. 온도증가에 따른 산소전극반응속도의 증가는 전해질 저항 감소 및 전극계면의 임피던스 감소에 기인한다.

2. 부하전위가 감소함에 따라 산소 전극 반응의 저항성분은 감소하고 전기용량 성분은 증가하였으나, 전체 임피던스 크기는 감소하였다. 이것은 부하전위의 증가가 전극표면에 전해질 이온들의 흡착을 증가시켰기 때문인 것으로 판단된다.

3. 전극 촉매층내 PTFE 함량에 따른 전지 성능은 40 wt.%에서 최대를 나타내었으며, 이때 패러데이 저항은 최소를 나타내었고 전기이중층은 최대를 나타내었다. 이로 부터 PTFE 함량에 따른 전지성능 및 임피던스 거동은 산소기체/인산전해질/고체전극으로 이루어지는 3상계면의 면적 변화에 의존함을 알 수 있다.

참고문헌

1. 송락현, 김창수, 신동렬, 전기화학논문지, **45(2)**, 224 (1996).
2. L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa, "Fuel Cell Systems", 271, Plenum Press (1993).
3. J. O'M. Bockris, "Fuel Cell: Their Electrochemistry", 289, McGraw-Hill Book Co. (1969).
4. *ibid.*, " p. 181.
5. D.I.Macdonald and J. R. Boyack, *J. Chem. Eng. Data*, **14(3)**, 380 (1976).
6. A. Damjanovic, M. A. Genshaw, and J. O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4057 (1966).
7. A. J. Appleby, *J. Electrochem. Soc.*, **117(3)**, 328 (1970).
8. M. Watanabe, M. Tomikawa and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 81 (1985).
9. T. Ohsaka, Y. Sawada and T. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.*, **123(9)**, 1339 (1976)