

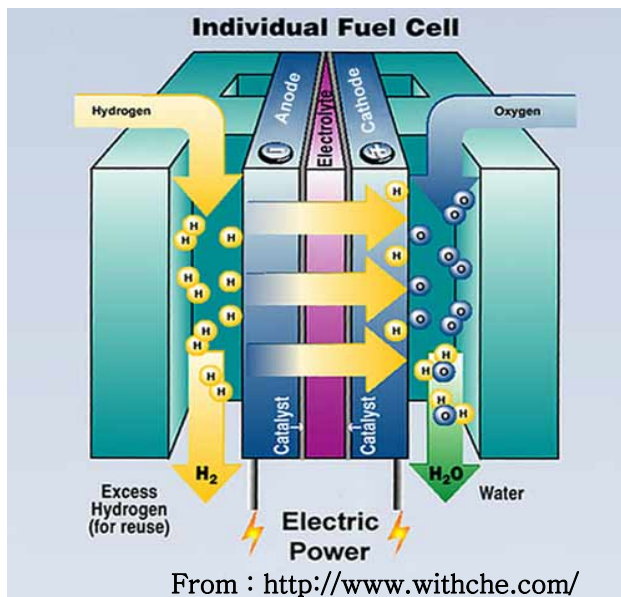
# 연료전지와 전기화학 1

## 전기화학을 이용한 연료전지 성능 분석

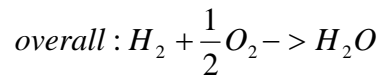
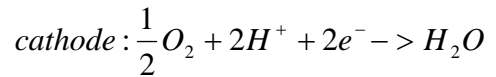
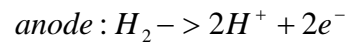
한국과학기술연구원 김수길

### 서론

연료전지는 연료로 사용되는 수소 및 수소를 포함하고 있는 물질이 전기화학적으로 산화되면서 발생하는 전자를 이용해 전류를 생산해 내는 전기화학적 에너지 변환/생성 장치이다. 연료전지는 사용하는 연료 및 전해질의 종류에 따라 고분자 전해질 연료전지 (PEMFC), 용융 탄산염 연료전지 (MCFC), 고체 산화물 연료전지 (SOFC), 직접 메탄올 연료전지 (DMFC) 등 다양한 종류가 있으며 작동 온도에 따라 고온형 및 저온형으로 분류하기도 한다. 연료전지는 그림 1에 나타낸 PEMFC의 모식도와 같이 연료 (수소) 및 공기 (산소)가 각각 촉매가 형성된 연료극과 공기극으로 유입되고, 연료극으로 유입된 수소는 백금 촉매 표면에서 분해되어 양성자와 전자를 생산해 낸다. 양성자는 고분자 전해질막을 통과하여 공기극의 산소와 만나 물을 생산하고, 발생한 전자는 외부 회로를 통해 전기 에너지로 사용된다.



전체적인 반응식은



이다.

그림 1. 수소 고분자 전해질 연료전지의 모식도 (from [www.withche.com](http://www.withche.com/))

연료 전지의 전류 생산 과정에는 한 단계의 에너지 변환 과정 (화학에너지->전기에너지) 만이 관여하므로 기존의 화력 발전등과 비교했을 경우 매우 효율적인 시스템이다.

일반적으로 연료전지의 성능은 촉매가 형성된 전극에서의 반응속도, 전해질막을 통한 양성자의 이동 및 물질전달 속도등에 의해 결정되게 된다. 수소 고분자 전해질 연료전지를 예로 들면, 연료극으로 공급된 수소는 백금 촉매 상에서 흡착, 분해, 탈착의 일련의 과정을 거치는데, 전극의 전위를 일정량 잃음으로써 이러한 반응에 필요한 활성화 에너지를 감소 시켜 반응을 원활하게 진행시킬 수 있다. 이때 소모되는 전극 전위를 활성화 손실이라고 한다. 또한 저항성 손실로 집전체, 접촉 저항, 전해질막 저항등에 의한 전위의 손실도 있다. 저항성 손실중 가장 높은 비율을 차지하는 것은 전해질막의 저항이다. 마지막으로 연료극 및 공기극으로 반응물이 원활히 공급되지 못할 경우 발생하는 농도 손실이 있다. 이러한 여러 요인에 의한 전위의 손실은 연료전지 전체의 성능 감소의 원인으로 작용하며 (그림 2), 연료전지 효율 향상에 있어 이러한 성능 감소 요인의 정확한 분석이 반드시 필요하다. 본 편에서는 전기화학을 이용한 연료전지 성능 분석법에 대해 알아본다.

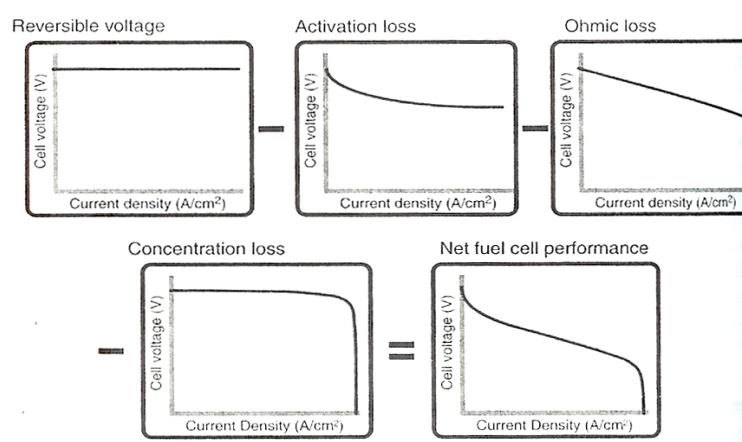


그림 2. 활성화 손실, 저항성 손실, 농도 손실에 의한 연료전지 성능 감소 (From O'Hayre et al, Fuel Cell Fundamentals, p170)

### 전기화학적 임피던스 분석법 (electrochemical impedance analysis)

전극과 전해액의 계면은 전하를 띤 흡착종을 사이에 두고 두 개의 전극이 마주 하고 있는 일종의 축전지 형태로 가정할 수 있다. 계면에서의 전기화학적 반응은 전극에서 전해액으로 또는 그 반대 방향으로 전자의 이동을 동반하며 이러한 전자의 이동은 계면에서의 분극 저항이라 불리는 저항을 극복하며 일어난다. 이 밖에 전해질 자체도 저항을 띠고 있으며

이러한 전기화학적 시스템을 저항과 축전지, 인덕터 등으로 구성하여 등가회로로 표시할 수 있다. 전기화학적 임피던스 분석법은 전기화학적 계에 교류전류/전압을 인가하여 나오는 신호를 분석함으로써 전기화학적 계가 어떤 형태로 이루어져 있는지 분석하는 방법이다. 그림 3에 도시한 바와 같

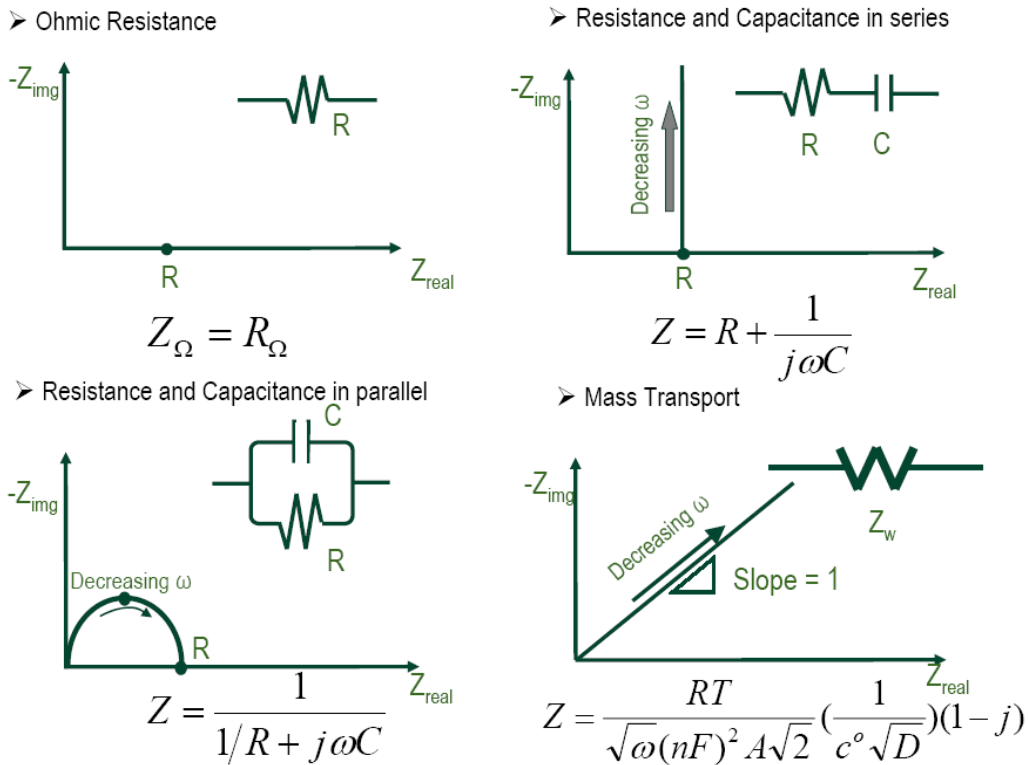


그림 3. 저항 및 축전지의 조합에 따른 임피던스 그래프의 모식도

이 저항 및 축전지의 조합으로 이루어진 등가회로에 교류 전류를 인가하여 발생하는 임피던스를 실수부와 허수부로 분리하였을 경우 각 성분 및 이들의 조합에 따라 독특한 모양의 그래프를 얻을 수 있다.

실제 연료전지의 경우 연료극 및 공기극에서의 전자 이동 반응에 대한 저항성 성분과 전극 계면에서의 축전지 성분 및 전해질막의 저항 및 반응물의 공급에 대한 물질전달 저항이 결합되어 복잡한 형태의 등가회로를 구성하게 된다 (그림 4). 이러한 연료전지 시스템에 교류 전류를 인가하여 얻어진 임피던스 그래프는 연료극에서 연료의 산화 반응에 대한 전자 이동 저항 (그림 4의 왼쪽 작은 반원의 지름), 공기극의 산소 환원 반응에 대한 전자 이동 저항 (오른쪽 큰 반원의 지름), 전해질막의 저항 (작은 반원의 x 축 절편 중 왼쪽값), 반응물의 물질전달 저항 (가장 오른쪽의 워버그 임피던스)을 직접적으로 보여주며 그래프에서 얻을 수 있는 각 수치를 통해

연료전지 성능을 결정하는 촉매의 활성, 전해질막의 전도도, 반응물 공급 유량의 최적화 등 성능 분석과 개선에 응용할 수 있다.

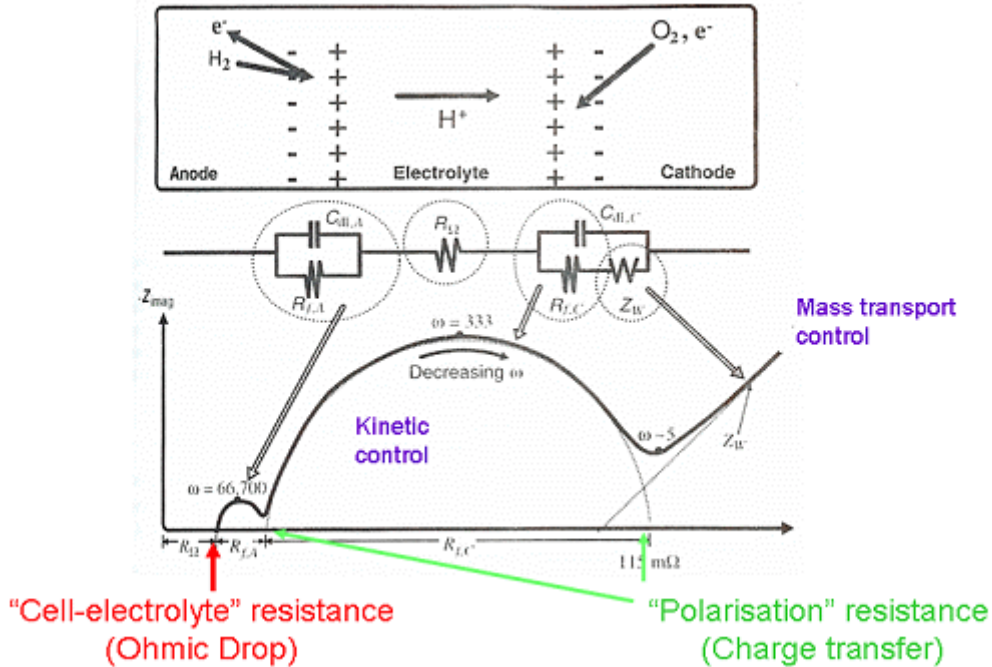


그림 4. 수소 고분자 연료전지의 전극 및 전해질막에서의 반응과 이에 해당하는 등가회로 및 임피던스 분석 결과에 대한 모식도 (From O'Hayre et al, Fuel Cell Fundamentals, p221)

실례로 그림 5 에서는 PEMFC 에 있어서 작동 온도에 따른 임피던스 결과를 보여준다. 일반적으로 연료극에서의 수소의 산화보다 공기극에서의 산소의 환원 반응이 매우 느리기 때문에 공기극 반응이 PEMFC 의 성능을 결정하게 되며, 그림에서 보여준 바와 같이 작동 온도를 30 도에서 70 도로 높임에 따라 산소 환원의 반응 속도가 증가하여 전하이동 저항 (반원의 크기)가 감소함을 볼 수 있다.

### 순환 전위 훔음법 (Cyclic Voltammetry)

CV 법은 주어진 전위 범위에서 일정한 속도로 전위를 변화시켜가면서 계의 전류 응답 특성을 분석하는 방법이다. 그림 6 에서와 같이 특정 전위에서 순환을 시작하여 변곡점에서 다시 원래의 전위로 돌아오기까지를 하나의 사이클로 본다. 이러한 CV 법은 연료전지에서는 주로 촉매의 활성이나 전기화학적 유효 표면적 (electrochemical active surface area)를 분석하는데 쓰인다. 일례로 그림 7 은 황산 수용액 상에서 백금의 CV 결과를 보여 주고 있다. 그림에서 Q 로 표시된 부분은 백금 표면에서 수소의 흡착에 필요한

전하량 (전류  $\times$  시간 :  $x$  축의 전위는 순환 속도를 알 경우 시간으로 환산될 수 있다.)을 나타낸다. Atomically smooth 한 백금의 수소 흡착에 사용되는 전하량은 고정 되어 있으므로 이 상대적인 전하량으로부터 합성한 백금 촉매의 활성 면적을 구할 수 있다.

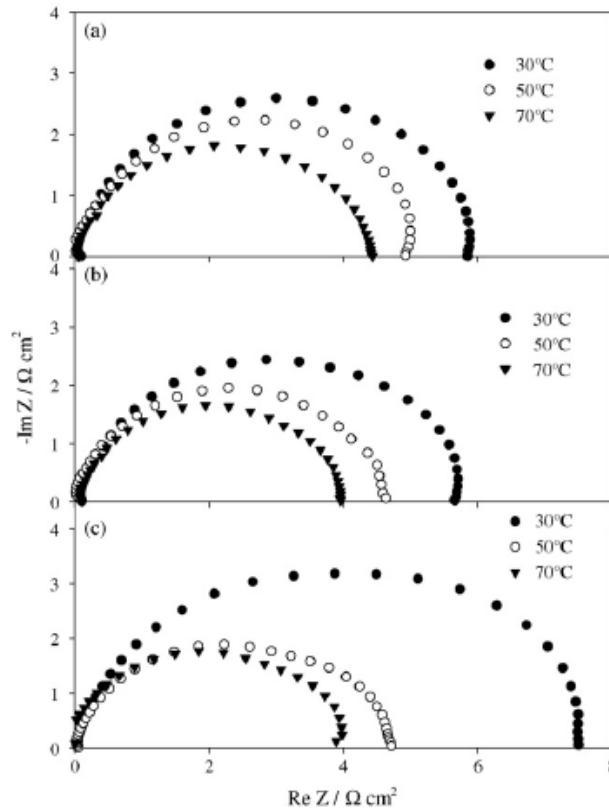


그림 5. 작동 온도에 따른 PEMFC의 임피던스 분석 결과 (from Ref. 2)

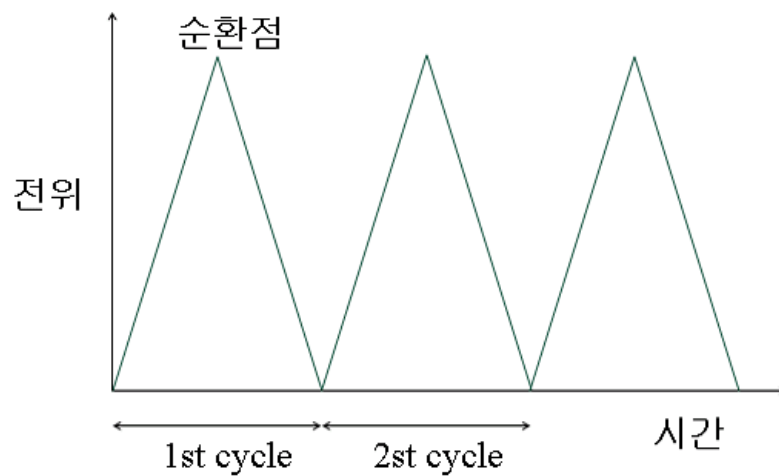


그림 6. Cyclic voltammetry 방법의 모식도

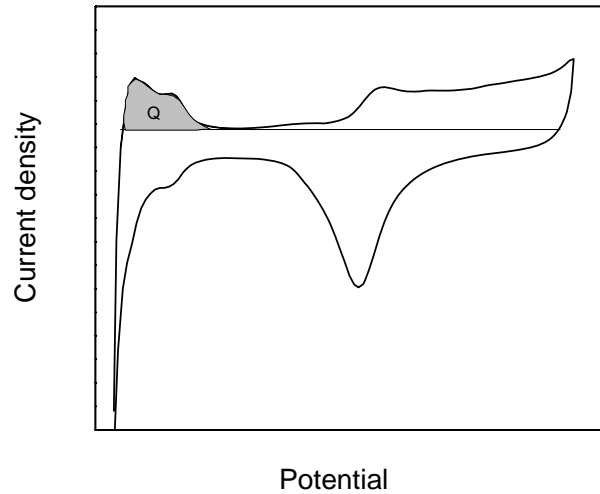


그림 7. 황산 수용액 상에서 백금 표면의 CV 결과

이 밖에도 그림 8의 박스안 그림에서 도시한 바와 같이 촉매 담체의 종류 및 촉매 열화 여부에 대한 분석 방법으로도 적용될 수 있다. 그림에서 A는 탄소 나노입자를 담체로 쓴 경우이고 B는 탄소 나노 튜브를 담체로 쓴 경우이다. 실선은 촉매를 합성한 직후 CV를 수행한 결과이고 점선은 합성한 촉매를 1.2V에서 192시간 방치한 후 (강제 열화) CV 결과이다. CV 결과에서 보여지는 바와 같이 탄소 나노 튜브를 담체로 사용한 경우, 탄소 나노 입자보다 촉매의 강제 열화 이후에도 CV 결과상의 활성 면적이 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 이는 탄소 나노 튜브 담체가 내구성에 있어 더 우수함을 의미한다.

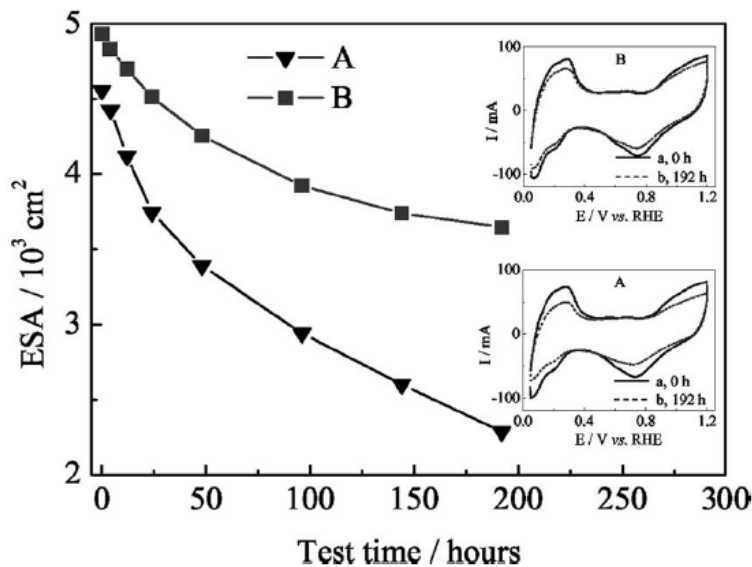


그림 8. 탄소 나노 입자 (A) 및 탄소 나노 튜브 (B)를 각각 촉매 담체로 사용했을 경우 합성 직후 및 장기 열화 이후의 촉매 활성에 대한 CV 분석 결과 (from Ref. 3)

### 참고 문헌 (References)

1. R. P. O'hayre, S. -W. Cha, W. Colella, F. B. Prinz, "Fuel Cell Fundamentals", John Wiley & Sons, NY, 2006.
2. X. Yuan, J. C. Sun, M. Blanco, H. Wang, J. Zhang, D. P. Wilkinson, J. Power Sources, 161, 920, 2006.
3. Y. Shao, G. Yin, Y. Gao, P. Shi, J. Electrochem. Soc., 153, A1093, 2006.