

2000 cm² 대면적 인산형 연료전지 전극 제조 및 단위전지 성능 특성

송락현, 신동열, 김창수, 이병록, 최수현

한국에너지기술연구소

Electrode Fabrication and Performance of Single Cell with an area of 2000 cm² in PAFC

Rak-Hyun Song, Dong-Ryul Shin, Chang-Soo Kim, Byung-Rok Lee, Soo-Hyun Choi

Korea Institute of Energy Research

Abstract - Several methods for electrode fabrication of phosphoric acid fuel cell(PAFC) have been studied. The conventional methods that include a coating method and a rolling method, have disadvantages of a very complicated drying process and a hot pressing process for making a large electrode. In this study, to solve these problems, the mixing method of coating and rolling processes has been developed. In the mixing method, the electrode was coated on the electrode support and, after drying the coated layer, was rolled at room temperature and then sintered at 350 °C. The single cell performances of the electrodes fabricated by several methods were examined and the mixing method appeared a good cell performance of 0.65 V, 260 mA/cm². Also the single cell with an area of 2000 cm² was manufactured and its performance attained 0.593 V, 300 A.

1. 서 론

인산형 연료전지의 핵심 요소기술 가운데 하나가 전극제조기술이다. 인산형 연료전지는 다른 연료전지에 비해 실용화 기술이 가장 앞서 있는 상황이지만 상용화 기술수준을 높이기 위해 핵심요소기술인 전극의 제조기술을 개선시키기 위한 노력이 진행되고 있다[1]. 전극의 제조 기술을 개선하기 위한 노력은 크게 3가지 관점으로 분류할 수 있다. 전극의 성능 개선, 전극의 수명 향상 및 대면적화 기술이 여기에 해당된다[2].

현재의 연구에서 주된 관심사인 대면적 전극 제조기술은 주로 전극의 제조공정의 개선에 초점이 맞추어져야 한다. 대면적 제조기술의 핵심은 균일한 특성을 갖는 대면적 전극을 어떻게 효과적으로 제조할 것인가에 있다. 따라서 본 실험에서는 전극 제조 공정의 개선을 통해 대면적 전극 제조기술을 개선시키고자 하였다. 본 연구에서 주요 대상은 지

금까지 알려진 전극의 제조공정인 코팅 및 롤링법의 문제점을 파악하고 새로운 공정의 개발을 통해 대면적 제조기술을 개발하고자 하였다. 개발된 기술을 증명하기 위해 실용화 규모에 해당하는 약 2000 cm²의 전극면적을 갖는 대면적 단위전지를 제조하여 성능특성을 조사하여 인산형 연료전지의 실용화 가능성을 평가하고자 하였다.

2. 본 론

2.1 전극 제조

본 연구에서는 인산형 연료전지의 전극제조시 기존의 전극제조 방법인 코팅법[1]과 롤링법[2]에서 발생하는 문제점들을 해결하는데 있으며, 코팅법과 롤링법을 결합한 혼합법(mixing method)에 의한 새로운 전극제조공정을 개발하였다. 그림1에 혼합법에 의한 전극제조공정을 나타내었다. 전극은 전극지지체와 전극촉매층으로 구성되어 있으며, 전극지지체는 탄소종이를 사용하였고, 전극촉매층은 백금이 분산된 탄소분말(Pt/C)을 사용하였으며, 백금함량은 10-30 wt.%의 범위내에 있었다. 탄소종이는 물과 혼합된 방수처리액에 30초간 담근후 대기 중에서 하루동안 건조시키고, 370°C에서 30분간 소성시켜 방수처리하였다.

촉매층슬러리의 제조순서는 다음과 같다. 먼저 Pt/C 분말, 용매를 넣고 30분간 기계적인 교반으로 균일하게 섞는다. 그 다음 PTFE 유상액을 첨가한 후 초음파 교반을 실시하고 가교제와 해교제를 첨가한다. 제조된 슬러리를 코팅기를 이용하여 전극지지체 위에 코팅하였다.

이렇게 제조된 전극을 대기중에 하루동안 건조시키고 섭씨 225도, 불활성가스분위기하에서 30분간 건조시켰다. 그다음 롤링을 수행하였다. 롤링된 전극을 섭씨 350 도, 불활성가스분위기에서 소결을 시킨다. 소결온도는 PTFE가 적절히 소결되어질수 있는 섭씨 350 도를 전극의 소결온도로 선택하였다. 이와 같이 제조된 전극의 촉매층 두께는 25-30 μm이었으며, 전극 촉매층의 두께는 코팅날의 높이

를 조절하거나, 롤링후 소결하지않고 다시 코팅 및 건조하고 롤링하는 순서를 반복함으로써 촉매층의 변화시킬 수 있었다.

2.2 단위전지 제작 제작

단위전지는 전극(음,양극), 전해질층, 분리판(bipolar plate) 및 전류집전체(current collector)로 구성되어 있다. 전극은 앞에서 서술한 제조공정에 따라 제조하였으며, 양극 및 음극 모두 동일한 공정을 거쳐 만들었다. 그리고 실험조건에 따라 전극 제조 방법가운데 혼합법, 코팅법, 롤링법 등 전극 제조방법을 달리하면서 전극을 제조하였다. 분리판은 전지작동 온도인 180℃ 에서도 안정하고 전극 지지 역할을 할 수 있도록 어느정도의 강도를 갖는 흑연계 탄소재료를 사용하였으며, 반응기체의 공급선(gas manifold) 기능도 갖게 제작하였다. 반응기체 통로인 채널 설계는 높이 1mm, 폭 1mm, 반응면적 10 cm²로 하였으며, 전해질층을 경계로 산소 및 연료 기체가 서로 수직으로 흐르게 배치하였다. 전해질층은 SiC 입자를 결합시켜 만든 기공률 70%, 두께 0.1mm인 판상(Tokai Co.)을 105 wt.% H₃PO₄ 용액에 함침시켜 사용하였다.

2000 cm²의 대면적 단위전지는 다음과 같은 순서로 제작하였다. 단위전지의 조립은 먼저 4군데의 조립봉을 세운 후 하부 압축판과 하부가열판 순으로 설치하였다. 그 다음 하부 전류집전체와 하부 바이폴라판을 설치하고, 공기극과 공기극위에 코팅된 매트릭스를 두고 적절한 양의 인산을 함침하였다. 인산이 함침된 매트릭스위에 연료극을 두고 공기극과 마찬가지로 가스 밀봉재를 삽입한 후 상부 바이폴라판, 전류집전체, 절연판, 가열판, 상부 압축판을 순서대로 두었다. 마지막으로 조립봉에 볼트를 끼운 후 약 40-50 psi의 압력을 가해 단위전지의 조립을 완성하였다. 단위전지의 운전은 다음과 같은 방법으로 수행하였다. 단위전지를 100℃에 유지한 후 수소와 산소를 공급하여 단위전지의 운전을 시작하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전극제조 방법의 비교 분석

본 연구에서 개발한 혼합법에 의한 전극제조는 기존의 두가지 전극제조 방법에서 발생하는 단점을 보완하고 장점을 활용하고자 한 것이다. 첫째로 코팅법에서 발생된 전극촉매층과 지지체사이의 접착력 문제를 제거하기 위해 롤링단계를 추가하였다. 그리고 롤링법의 단점인 불균일한 압착문제는 전극촉매층과 전극지지체를 따로 분리하여 제조하고 건조한 후 붙이기 때문에 발생한 것으로 판단된다. 그래서 이 공정을 없애고 처음부터 전극촉매층을 전극지지체위에 코팅한 후 함께 건조하고 롤

링함으로써, 전극지지체와 촉매층을 압착기로 이용하여 붙이는 공정을 제거하였다. 혼합법에 의해 제조된 전극을 관찰한 결과, 전극 촉매층내 균열의 생성이 적었고 전극촉매층과 전극지지체사이의 접착력이 우수하였다. 그리고 대면적 전극제조가 용이하며, 건조공정이 비교적 간단하다는 잇점이 있다.

3.2 단위전지 성능 특성

3.2.1 전극제조 방법의 비교 분석

그림2는 혼합법에 의해 제조된 10 cm² 단위전지의 성능을 나타내고 있으며, 단위전지성능은 0.65 V, 260 mA/cm² 이었다. 코팅법의 경우 단위전지의 성능은 0.6 V, 250 mA/cm² 이었으며, 롤링법에 의해 제조된 전극의 단위전지 성능은 0.62 V, 233 mA/cm² 이었다. 즉 혼합법에 의해 제조된 전극의 단위전지 성능이 기존의 코팅법 및 롤링법에 비해 우수하였다. 이러한 전지성능 향상은 전극의 미세구조의 적정화로 인한 전극의 3상계면의 증가에 기인하는 것으로 생각된다.

혼합법의 경우 단위전지 성능은 코팅 및 롤링의 공정횟수를 늘림에 따라 전지의 성능이 증가하였으며, 단위전지의 성능 변화는 전극촉매층의 두께변화에 기인하는 것으로 생각된다.

3.2.2 2000cm²의 대면적 단위전지 성능 특성

대면적 단위전지 실험은 세차례에 걸쳐 실시되었으며, 각각의 성능을 측정하고 분석하였다. 1차로 제작된 대면적 단위전지의 성능은 110℃에서는 0.585 V, 30 A 이었으며, 2차 제작된 대면적 단위전지의 성능은 온도 180℃에서 0.569 V, 200 A 이었다. 3차 제작된 대면적 단위전지의 성능은 300 A, 0.593 V 이었으며, 1, 2차 제작된 단위전지에 비해 우수한 성능을 나타내었다. 그림3에 3차 제작된 대면적 단위전지 성능을 나타내었다. 3차 제작된 단위전지는 먼저 제작된 단위전지에 비해 전극 및 매트릭스의 제조조건이 개선되었으며, 전극의 배열 상태를 변화시킴으로써 단위전지의 조립상태와 밀봉상태가 대체로 양호하였다.

온도별 단위전지의 성능 특성을 보면, 온도가 증가함에 따라 단위전지의 성능은 증가하였으나 단위전지의 개회로 전압은 감소하였다. 개회로 전압의 감소를 일으키는 주된 요인인 가스 cross-over는 공기극과 연료극에 공급되는 가스의 압력차를 제어함으로써 감소시킬 수 있다.

그림4는 3차 제작된 대면적 단위전지의 연속운전 특성을 나타내고 있다. 이 단위전지의 운전조건은 200 A, 180℃, 상압이었다. 운전시간에 따른 단위전지의 특성을 보면, 운전시간이 경과함에 따라 약 50시간까지 전지의 전압은 증가하였고 그 후 약간 감소하였으며, 전지성능의 감소속도는 운전시간이 증가함에 따라 감소하였고 100시간이상에서는 전지

성능의 감소량은 크지 않았다.

4. 결 론

1. 대면적 전극 제조기술을 개발하기 위해 기존에 사용되어 오던 코팅법 및 롤링법의 특성을 분석하여, 이들의 장점을 응용한 새로운 전극 제조기술인 혼합법에 의한 전극 제조기술을 개발하였다.
2. 기존의 전극 제조방법에 의해 제조된 단위전지에 비해 새로운 전극 제조 방법인 혼합법에 의해 제조된 단위전지의 성능이 우수하였다. 혼합법에 의해 제조된 단위전지는 최고 성능이 0.65 V, 260 mA/cm² 이었다.
3. 기개발된 대면적 전극의 실용화 가능성을 확인하기 위해 2000 cm²인 대면적의 단위전지를 제조하고 운전하였다. 대면적 단위전지는 세차체에 걸쳐 제작하였으며, 대면적 단위전지의 최고 성능은 300 A, 0.593 V이었으며, 이 단위전지를 약 200 시간 연속운전하였으며, 대면적 단위전지의 성능 감소는 크지 않았다.

감사의 글

본 연구는 "인산형 연료전지 단위전지 요소 기능 개발" 연구 일환으로 수행하였습니다.

[참 고 문 헌]

- [1]. 신동렬외, "인산형 연료전지용 단위전지 요소 기술개발," 연구보고서, 9311101-112AG1, 상공자원부/과학기술처, 1994.
- [2]. 日本電氣學會 燃料電池運轉性"調査専門委員會 編, "燃料電池發電," コロナ社, pp. 31, 1994.

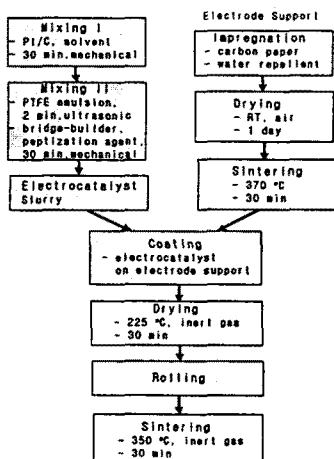


그림 1 혼합법에 의한 연료전지 전극제조 공정도.

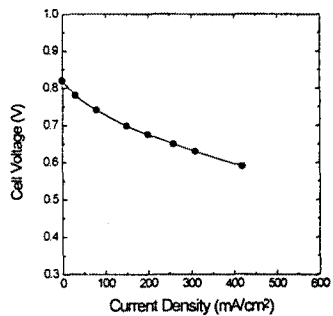


그림 2 혼합법에 의해 제조된 전극의 단위전지 성능특성. 2회코팅 및 롤링

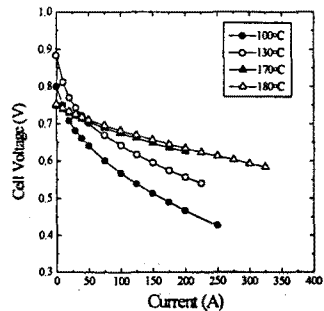


그림 3 3차 제작된 대면적 단위전지의 온도별 성능특성. 유효전극 면적: 2000 cm²

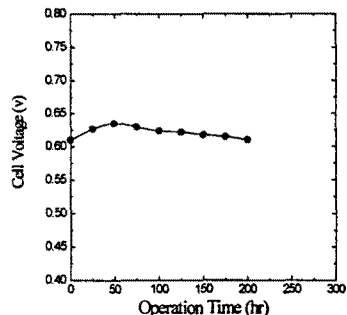


그림 4 유효전극 면적이 2000 cm²인 대면적 단위전지의 운전 특성. 운전 조건: 200 A 정전류 상압, 186°C.