

인산 연료전지용 전해질 매트릭스 제조연구

최병우, 김창수, 신동열
한국에너지기술연구소

Manufacture of Electrolyte Matrices for Phosphoric Acid Fuel Cells

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

1. 서론

인산 연료전지에서 매트릭스는 공기와 같은 산화제 가스가 공급되는 공기 전극과 환원제 가스인 수소가 공급되는 연료 전극 사이에 위치하게 된다. 매트릭스는 전해질로서 인산을 함유하고 산화제 가스와 환원제 가스가 서로 섞이지 않게 분리하고 전극사이의 전자 전도를 차단하는 역할을 한다. 따라서 매트릭스는 인산에 대해 충분한 내침식성을 가져야 하고 전자 전도성이 낮아야 하며 인산을 저장하기 위한 높은 기공도와 차압에 견딜 만한 높은 강도를 가져야 한다. 이같은 상황에서 일반적으로 탄화규소가 매트릭스의 주원료로 사용되었으며 이의 미분말을 불소 함유 수지와 같은 결합재로 결합시켜 박막 형태로 제조된다. 본 연구에서는 실용화에 필요한 대면적 매트릭스를 제조할 수 있는 공정을 개발하기 위해 수행된 실험내용을 소개한다.

2. 이론(매트릭스 제조방법)

인산 연료전지에서 전해질 인산은 매트릭스 부위에 저장되어 사용된다. 이 매트릭스는 제지공정 등에 의한 종이형태, 전극위에 직접 코팅시키는 방법, 이와 유사한 screen printing 및 curtain coating방법 등으로 제조된다.

현재 인산 연료전지의 전해질 매트릭스로 사용할 수 있는 제품은 sheet 형태의 일본 Tokai Carbon사의 SiC matrix가 있다. 이 제품은 SiC whisker/PTFE 가 100/40 혹은 100/100으로 소개되었던 그밖의 성형방법, 소성공정 등에 관한 언급은 없다. 제지공정에 의한 낱장 형태의 매트릭스는 Energy Research Corporation(ERC)에서 phenol계 섬유를 이용하여 제조한 바 있다¹⁾. 최근에는 질화붕소를 이용하여 종이형태의 매트릭스를 롤링방법으로 제조하는 방법이 제시되기도 하였으며²⁾ Fuji Electric에서는 소성과정을 거치지 않고 롤링 방법으로 sheet형태의 매트릭스를 제조, 사용하고 있다.

ERC에서는 일찌기 분말 탄화규소를 이용하여 코팅방법으로 매트릭스를 제조하는 방법도 연구하였다³⁾. 이외에 전해질 매트릭스를 전극위에 screen printing 하거나⁴⁾ curtain coating공정⁵⁾이 개발되기도 하였다.

3. 실험

본 연구에서는 전해질 매트릭스를 sheet상 및 전극에 직접 원료 slurry를 coating하는 방법으로 제조하였다. 이들 방법 중 slurry coating법은 slurry의 조성과 소성온도를 변화시키면서 최적 제조조건을 찾는 것이 관점이었고, sheet상으로 제조하는 매트릭스는 탄화규소 분말 및 휘스커를 사용하여 롤링 및 제지공정으로 성형시의 적정조건을 찾아 인산연료전지에 사용가능한 매트릭스를 제조하는 것을 목표로 하였다.

(1) Sheet상의 매트릭스 제조실험

① 롤링방법

Isopropyl alcohol에 분말상의 탄화규소를 넣고 PTFE를 탄화규소에 대해 5wt.% 첨가한다. 이를 냉온조에 담근 상태로 끈기있게 뭉쳐질 때 까지 주걱으로 반죽하였다. 이후 가열된 steel plate위에서 isopropyl alcohol을 첨가하며 방향을 달리하고 포개어 가면서 rolling하였다. Alcohol을 제거한 후의 인산 함침성은 기존의 Tokai 매트릭스와 비슷한 정도였으나 강도는 약하여 취급이 곤란하였다.

이 방법에서는 소성과정을 거치지 않으므로 PTFE를 보다 많이 넣어도 매트릭스의 소수성은 크게 증가하지 않을 것으로 생각되어 PTFE를 더 넣는 방향으로 실험하였다. 같은 방법으로 롤링후 PTFE내의 친수성 성분이 분해되지 않게 50°C에서 건조만 시켜 isopropyl alcohol과 물을 제거한 후 인산 함침성을 조사하였다. PTFE함량을 조절하는 실험결과 성형성을 고려할 경우 그 함량은 50-60wt.%가 적당한 것으로 판단 되었다. 이 경우 매트릭스의 두께는 0.1-0.2mm

로 조절이 가능하였으며 좀더 높은 강도를 가졌다. 인산 함침성도 연료전지 매트릭스로 사용할 수 있을 정도로 양호하였다.

SiC whisker를 사용한 매트릭스 제조는 성형이 쉽지 않았다. 이 경우 PTFE의 양도 중요하나 적당한 수분(점도)을 갖는 조건에서만 성형이 가능하였다. 많은 시도 끝에 PTFE가 탄화규소에 대해 120wt.% 정도에서 성형이 가능하나 PTFE내의 일부 수분을 제거한 상태에서 반죽, rolling을 해야 했다. 적정 조건에서는 탄화규소 휘스커를 사용한 경우에도 rolling이 잘 되어 0.1-0.2mm 두께로 성형이 가능하였으며 취급 강도도 양호하였으나 인산 함침성은 Tokai 매트릭스 보다는 못하였다. 따라서 성형이 되는 범위내에서 다시 PTFE 함량을 줄이는 방법을 모색하였는데 PTFE 함량은 인산 함침성, 강도 등을 고려할 때 탄화규소의 105wt.% 가 하한인 것으로 보였다. 이때 두께는 0.1 ± 0.02 mm까지 가능하였으며 인산 함침성도 Tokai 매트릭스와 비슷하였다.

② 제지공정에 의한 방법

이 실험에서는 탄화규소 휘스커와 소량의 결합제를 사용하여 제지방법으로 전해질 매트릭스를 제조하고자 하였다. 결합제는 PTFE 외에 소량의 CMC(carboxy methyl cellulose)를 사용하였다. 원료 슬러리를 만든 후 이를 거름종이(Whatman paper #1) 위에 부어 얇은 형태의 매트릭스를 형성시켰다. 시료가 어느정도 굳어지면 매트릭스를 떼어 내었는데 이 방법으로는 두께 조절이 쉽지 않았으며 성형후 강도가 약하여 부서지기 쉬웠다.

(2) 코팅방법에 의한 대면적 매트릭스 제조

코팅 방법에서는 매트릭스를 그 위에 형성시킬 전극(촉매층)을 평활도가 높은 판위에 놓고 이 전극을 움직이지 않게 좌우 끝부분에 테이프를 부착하여 고정시켰으며 전해질 매트릭스의 성형 두께는 이 테이프의 높이로 조절되게 하였다. 매트릭스 원료인 slurry를 전극층위에 고르게 바른 후 blade를 tape 위에 바르게 세워 위의 매트릭스용 혼합원료(slurry)를 긁어 내어 성형시키게 된다. 실험결과를 정리하면 다음과 같다.

① 소결온도를 0.8m.p. 정도되는 275°C로, 소성시간은 30분, PTFE 첨가량을 탄화규소에 대해 3wt.%를 기준(ERC의 제조조건과 같음)으로 하여 PTFE 함량별 영향을 조사하였는데 15-16wt.%가 허용한도임을 알았다.

② PTFE의 열분해 조사결과 Triton의 분해온도는 188-230°C 정도가 된다. 이를 고려하여 저온 소성방법을 택했는데 PTFE 20wt.%, 소성온도 170°C에서는 275°C, 15wt.% 조건에서 제조한 것 보다 못하였으며(접착성도 나쁘고 인산 함침성도 좋지 않음. 이는 테프론이 소결되지 않았고, 계면활성제가 분해된 것으로 생

각됨), PTFE를 25, 30wt.%로 증가시켜 성형후 건조만 시켰을때는 인산 함침성은 좋으나 전극에의 부착성이 나빴다. 롤링공정을 추가하여 부착성 증대를 꾀했으나 효과가 없었다.

③ PTFE를 15wt.%로 고정하고 소성온도를 증가시킨 실험에서는 295°C가 상한이었다.

④ 소성온도 295°C에서 다시 PTFE 함량을 높이고자 했으나 15wt.%가 상한이었다.

⑤ 탄화규소 휘스커를 사용한 매트릭스 제조에서는 PTFE함량 5-6wt.%, 275°C에서 30분간 소성시 매트릭스의 접착성은 양호하였으며 인산 함침성도 좋았다. PTFE함량을 60-70wt.%로 높이고 소성과정 없이 50-60°C에서 건조만 시킨 매트릭스도 전극에의 접착이 양호하고 인산함침도 잘됨을 확인하였다.

4. 결론

대면적의 매트릭스를 제조하기 위하여 rolling 방법, 제지공정 및 코팅방법으로 매트릭스 제조를 시도하였다. 이중 rolling 방법과 제지공정에 의한 sheet상의 매트릭스 제조는 성형에 어려움이 있었으며 강도가 낮아 취급이 쉽지않은 단점이 있었다. 코팅방법으로 PTFE함량 15-16wt.%(vs. SiC 분말), 소성온도 275-295°C에서 30분간 소성하는 조건에서 전극에의 접착성과 인산 함침성이 양호한 매트릭스를 제조할 수 있었다.

5. 참고문헌

1. R. N. Camp and B. S. Baker "Matrices for H₃PO₄ Fuel Cells", Final Technical Report, Energy Research Corporation, 1973
2. M. Aoki, United States Patent 5,270,126
3. S. G. Abens, F. J. Ascenzo, B. S. Baker, G. Garretson and M. Lambrech, "Improvement of Phosphoric Acid Fuel Stacks", Final Technical Report, Energy Research Corporation, 1980.
4. J. C. Trocciola et al., United States Patent 4,001,042
5. R. C. Stewart, United States Patent 4,173,662