

전극 및 매트릭스가 인산형 연료전지의 성능에 미치는 영향

김동진*, 송락현, 이병록, 김창수, 신동열,
한국에너지 기술연구소

Effects of Electrode and Matrix in the PAFC Performance

Dong-Jin Kim*, Rak-Hyun Song, Byung-Rok Lee, Chang-Soo Kim, Dong-Ryul Shin.
Korea Institute of Energy Research

Abstract - The effects of electrode and matrix in the PAFC were investigated using AC-impedance spectroscopy. The performance of PAFC was determined by changing external electronic load. AC impedance measurement was carried out as functions of phosphoric acid impregnation temperature, operating temperature and matrix coating method using various cathodes: 20%Pt/C, 20%Pt-Ni/C, 20%Pt-Co-Ni/C, 10%Pt-Fe-Co/C, and 20%Pt-Fe-Co/C. From the analysis of measured impedance data, the interfacial resistance decreased with increasing operating temperature, and with decreasing impregnation temperature. As compared with the alloy catalysts, Pt catalyst showed a lower interfacial resistance. This consist with the cell performance.

1. 서 론

연료전지 기술은 1960년대 미국의 우주선 전력 공급용 연료전지 발전기 개발이 본격적인 기술개발 동기가 되었으며, 전력사업용의 연료전지 연구개발은 1970년대부터 미국과 일본에서 각각 TARGET Project, Moonlight Project 등 국가적 연구개발 과제로 추진되어 오고 있다. 특히 인산형 연료전지는 다른 연료전지에 비해 실용화 기술이 가장 앞서 있는 기술이다. 미국, 일본 등의 선진국에서는 이미 수백 kW급 인산형 연료전지 발전 시스템이 상용화 단계에 돌입된 상태이다. 그리고 이러한 인산형 연료전지 시스템도 전지의 고성능화 기술 개발과 장수명화를 위한 기술 개발이 지속적으로 이루어지고 있으며, 발전 시스템의 경제성 확보 및 신뢰성 확보를 위한 기술 개발 노력이 이루어지고 있다. 인산형 연료전지를 개발하기 위해서는 핵심 요소 기술인 전극 제조 기술, 매트릭스 제조 기술, 단위전지 제조 기술이 매우 중요하며, 이들을 대면적화하고 적층하여 실용화 규모의 대용량 연료전지 발전 시스템을 제작하기 위해서는 적층 기술, 밀봉 기술, 스택 설계 및 제작 기술, 메니폴드 기술 등이 요구된다. 또한 스택 기술을 개발하기 위해서는 바이폴라판 및 냉각판 설계 기술, 인산처리 기술 등이 필요하다.

본 연구에서는 대용량 연료전지 시스템의 성능향상을 목적으로 20%Pt/C, 20%Pt-Ni/C, 20%Pt-Co-Ni/C, 10%Pt-Fe-Co/C, 20%Pt-Fe-Co/C의 조성비를 갖는 전극으로 각각 구성된 단위전지를 제작하여 작동온도, 인산 함침 조건 및 매트릭스 코팅방법 등의 조건을 변화시켰을 때 이러한 요소들이 단위전지 성능에 미치는 영향을 고찰함으로써 인산형 연료전지의 성능과 수명 향상을 꾀하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 전극 재료는 20wt.% Pt/C, 20wt.% Pt-Ni/C, 20wt.% Pt-Co-Ni/C, 10wt.% Pt-Fe-Co/C 그리고 20wt.%Pt-Fe-Co/C 분말이다. 전극을 제조하기 위해 먼저 방수처리된 탄소종이를 전극 지지체로 사용하였다. 이와 같은 전극지지체위에 코팅할 전극촉매층을 제조하기 위해 다음과 같은 공정을 따랐다.

먼저 10g의 Pt/C 분말, 80cc의 용매를 비이커에 넣고 30분간 기계적인 교반으로 균일하게 섞었다. 그 다음 13.6g의 PTFE (polytetrafluoroethylene emulsion)을 첨가한 후 초음파 교반을 2분간 실시하였다. 그리고 나서 15g의 가교재와 15g의 해교재를 각각 첨가한 후 30분간 기계적인 교반을 실시하여 최종적으로 코팅용 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리는 tape-casting법을 이용하여 코팅하였다. 이렇게 제조된 전극은 용매를 완전히 증발시키고, 촉매층내 포함되어있는 백금의 산화를 방지하기 위해 대기중에서 하루동안 건조시키고 섭씨 225도, 불활성 가스 분위기 하에서 30분간 건조시켰다. 건조된 전극은 전극층내 함유된 PTFE를 변형시켜 촉매층내 균열의 생성을 억제하고 또한 전극 지지체와 전극 촉매층의 접착력을 증가시키기 위해 롤링을 하였다. 롤링된 전극을 섭씨 350℃, 불활성 가스 분위기에서 소결을 실시하여 최종적으로 전극을 완성하였으며, 제조된 전극의 촉매층 두께는 SEM등의 관찰을 통해 25~30 μ m로 유지됨을 확인할 수 있었다.

이렇게 제작된 전극의 성능을 평가하기 위해 150℃에서 24시간 동안 인산에 함침시켜 사용하였다. 단위전지의 전압-전류 특성을 알아보기 위해 200℃, 의 운전온도와 H₂:Air = 1:3(SLM)의 조건으로 유지시켰다.

또한 교류 임피던스특성을 조사하기 위해서 solatron si1287 과 1260 FRA를 이용하였으며, 10,000~0.01Hz의 주파수범위에서 면적이 10 \times 10cm²인 전극을 사용하였다. 그리고 AC amplitude는 10mV로 고정하였으며 0.8V의 개회로(OCV)상태에서 측정을 실시하였다.

마지막으로 매트릭스를 제작하기 위하여 PTFE 25g과 51g의 증류수를 비이커에 섞어 얼음물 속에서 초음파 교반기와 stirrer로 교반 시키면서 100g의 SiC를 혼합하여 30분 정도 유지시킨 매트릭스 슬러리를 완성하였다. 이렇게 완성된 슬러리는 전극 제조시와 동일한 tape-casting법을 이용하여 전극층위에 코팅하였다.

또한 screen printing법을 행하기 위해 120mesh의 실크 스크린과 닥터블레이드를 사용하여 매트릭스를 코팅하여 그 특성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전극의 종류에 따른 임피던스 특성

본 실험을 위해 준비된 5종류의 전극을 이용하여 임피던스 측정을 실시하였다. 연료전지는 전극에서 O₂의 산화반응, 환원반응, 이온의 이동과 같은 전기화학적 반응들이 일어나는데, 이러한 현상들을 해석하는 방법으

로 직류저항, 각 전극계면의 입계저항과 정전용량에 대한 정보를 제공할 수 있는 교류 임피던스 측정법^{1,2)}이 유용하게 사용되고 있다.

먼저, 임피던스 측정을 위해 그림 1과 같이 anode의 resistance 성분과 capacitance 성분, 전해질의 저항 성분, 그리고 cathode의 resistance 성분과 capacitance 성분으로 예측되는 전기적 등가회로 모델을 구성하였다. 그림 2는 각각의 전극측매에 따른 임피던스 곡선을 보여준다. 인산형 연료전지에서 가장 중요한 전극 반응은 공기극에서의 산소환원 반응이며, 인산형 연료전지의 경우 전기화학적인 분극저항의 대부분이 산소반응에 기인하기 때문에 그림 2에서와 같이 알 수 있듯이 전해질 저항 성분과 미세한 연료극 저항 성분과 주된 산소극에 기인하는 저항 성분으로 구성되는 간단한 semi-circle의 형태를 보이며, 사용된 촉매의 종류에 따라 산소극의 저항 성분이 차이가 나타남을 알 수 있다. 특히 단전지 운전 온도가 170°C에서 200°C, 220°C로 증가하면서 산소극의 계면저항이 감소함을 알 수 있는데 이는 온도의 증가가 반응속도의 증가를 초래했기 때문으로 예측할 수 있다.

또한 20%Pt/C 와 같이 백금촉매 만 첨가된 전극에 비해 Ni, Co, Fe 등의 합금원소를 첨가할수록 분극저항이 증가하는 경향을 보였으며, 같은 종류의 합금원소를 첨가한 20%Pt-Fe-Co/C보다 10%Pt-Fe-Co/C의 분극저항이 더욱 크게 나타남을 알 수 있었다.

3.2 전극의 종류에 따른 운전성능 특성

본 실험에서 제작한 5종류의 전극에 대한 임피던스 측정 결과를 바탕으로 각 전극에 대한 전압-전류 특성을 고찰하였다.

그림 3에 이에 대한 결과를 나타내었다. 임피던스 측정 결과 산소극쪽의 분극저항이 특히 높았던 20%Pt-Ni/C 와 10%Pt-Fe-Co/C 등이 운전특성이 가장 좋지 않았던 것으로 나타나 분극저항이 연료전지의 운전성능을 저하시키는 요인으로 작용함을 알 수 있다.

3.3 전극의 인산 함침온도에 따른 임피던스 특성

동일한 실험조건하에서 인산함침온도에 따른 임피던스 변화를 측정하였다. 그림 4는 20%Pt/C의 인산함침온도별 내부저항 변화를 보여준다. 함침온도가 증가함에 따라 산소극쪽의 계면저항이 증가함을 알 수 있었다.

산소극의 계면저항은 인산의 함침에 따른 전극내 3상 계면의 형성 반응에 의존하게 된다. 인산의 함침온도가 높을수록 전극내 인산의 함침이 과잉으로 일어날 수 있으며, 이로 인해 전극의 계면저항은 증가했을 것으로 판단된다.

3.4 스크린 프린트법에 의한 매트릭스 특성

본 연구에서는 인산형 연료전지의 매트릭스로 인산에 대한 안정성이 우수한 SiC를 사용하였다. 매트릭스의 역할을 충분히 하기 위해서는 기공율이 커야하고, 큰 기공보다는 작은 기공으로 이루어져야 하며, 균일한 기공 분포를 가지는 것이 좋으며, 이온이 이동하는 경로를 줄이기 위해 가능한 얇아야 한다. 마지막으로 전극 촉매층 사이에서 압력을 견딜 수 있는 기계적 강도와 유연성을 가져야 한다.³⁾

이러한 조건들 이외에도 전극 촉매층과의 기하학적 면적을 증가시키기 위해 표면이 매끄러워야 하며, 또한 인산에 대한 젖음성이 높아야 매트릭스 내부에 존재하는 기공이 모두 인산을 함침할 수 있어서 전해질에 의한 전해질 저항, R_e 를 감소시킬 수 있다.

이와같은 조건들을 만족시키기 위해 기존의 코팅방법인 tape-casting법 외에 screen printing법을 이용하여 coating 된 매트릭스를 고찰하였다.

그림 5는 스크린 프린트법으로 코팅된 매트릭스 층의 SEM사진이며, 스크린 프린트를 이용한 두께조절이 매

우 용이함을 알 수 있으며, 혼합되는 H₂O의 양에 따라 두께의 변화가 나타남을 알 수 있었다.

4. 결 론

임피던스 측정 결과 단전지 내부의 저항 성분은 크게 전해질저항과 산소극의 계면저항으로 구성되는 하나의 반원으로 나타남을 알 수 있었으며, 이는 인산형 연료전지에서 가장 중요한 전극 반응은 공기극에서의 산소환원 반응임을 말하는 것이다.

1. 단전지 운전온도가 증가하면 공기극의 계면저항은 감소하였으며, 반대로 인산 함침 온도가 증가하면 공기극의 계면저항은 증가함을 알 수 있었다. 또한 촉매의 종류변화에 따라서는 전해질저항보다는 산소극의 계면저항이 더욱 민감하게 변화함을 알 수 있었다.

2. 20%Pt/C에 Ni, Co, Fe와 같은 합금원소를 첨가할수록 전극의 분극저항이 증가 했으며, 같은 조성의 전극일 경우 첨가된 합금원소의 양이 적을수록 내부저항이 증가하였다.

3. 20%Pt/C에 전극의 종류별 운전성능을 측정해본 결과 산소극의 내부저항이 가장 높았던 20%Pt-Co-Ni/C와 10%Pt-Fe-Co/C이 운전특성 또한 좋지 않은 것으로 나타났다.

4. 기존의 매트릭스 코팅방법에 비해 스크린 printing법을 이용하였을 때가 매트릭스 두께 조절이 더욱 용이하며, 두께의 균일성을 유지할 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- [1] J.R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy." Wiley/Interscience, New York, (1987).
- [2] J.E. Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method" J. Phys. Chem. Solids, 30, 2657-2670, (1969).
- [3] G.R. Gavalas, C.E. Megiris and S.W. Nam, "Deposition of H₂-Permeable DiO₂ Films." Chemical Engineering Science, 44(9), 1829, (1989).

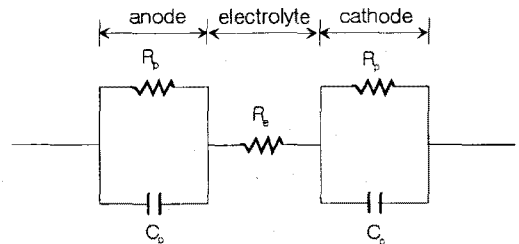


그림 1. PAFC system의 등가회로(Voigt 모델)

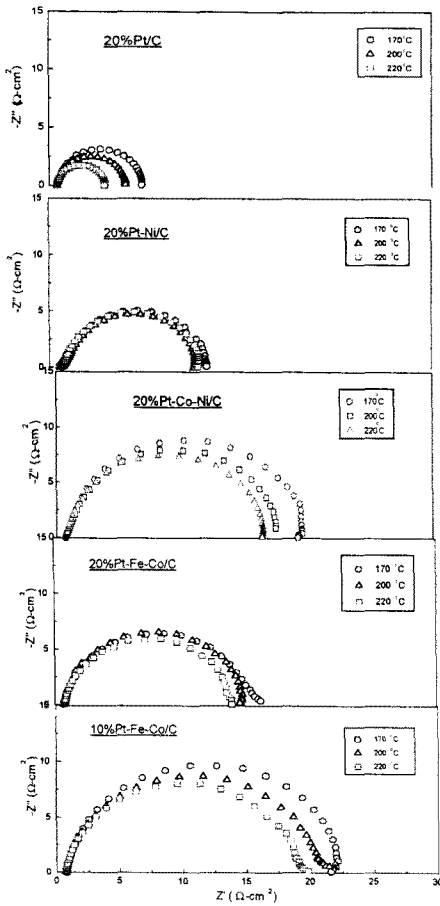


그림 2. 촉매의 종류에 따른 임피던스 특성 곡선

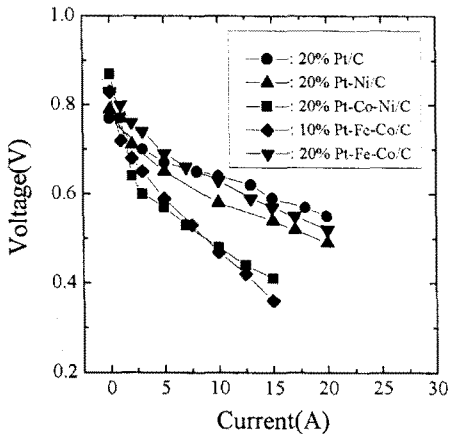


그림 3. 전극의 종류에 따른 운전성능 특성

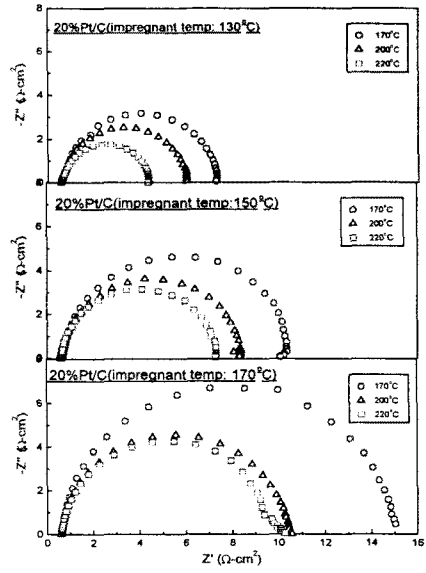
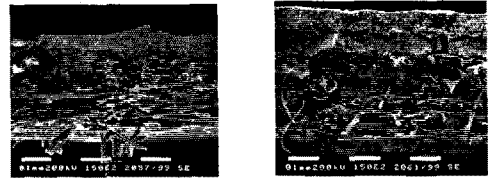


그림 4. 인산함침온도에 따른 임피던스 특성 곡선.



(a)

(b)



(c)

그림 5. screen printing 법에 의해 코팅된 matrix층의 SEM 사진. (a: SiC:PTFE:H₂O=4:1:12.4, b: SiC:PTFE:H₂O=4:1:12.4, c: SiC:PTFE:H₂O=4:1:12.4)