

인산형 연료전지의 다공성 전극 및 테프론 함량에 따른 gas oscillation 효과

Effect of Gas Oscillation at the various Teflon content and Porous Electrode in Phosphoric Acid Fuel Cell

손동연, 김종희, 류성남, 이병록, 송락현, 정두환, 신동렬
한국에너지기술연구원 수소연료전지연구부 신연료전지센터

1. 서론

21세기 새로운 발전 기술로 기대되고 있는 연료전지 발전은 기존 화석 연료의 고갈로 인한 고효율 발전기술 및 대체 에너지원 이용 발전 기술 개발의 필요성과 환경오염 방지를 위한 청정 발전 기술 개발 필요성을 만족시키는 기술로서 많은 연구가 수행 되어지고 있다. 이 중에 인산형 연료전지(PAFC)는 제 1세대 연료전지로 미국과 일본에서는 이미 상용화된 기술이다. 인산형 연료전지는 다공성 전지 구조와 비다공성 전지구조로 나누어지며, 개발초기에는 접근이 용이한 비다공성 전지 구조가 주로 개발되어져 왔다. 그러나 기술 개발이 진행됨에 따라 소재기술의 발달과 비다공성 구조의 문제점이 발생하게 되었으며, 이를 보완하기 위해 다공성 구조의 개발이 본격적으로 이루어졌다. 현재 개발되어 상용제품으로 나오고 있는 인산형 연료전지는 대부분 다공성 구조를 채택하고 있다.

본 연구에서는 다공성 전극 및 테프론 함량을 변화하고 gas oscillation을 수행했을 때 단위전지성능에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험방법

가. 슬러리 및 전극 제조

전극은 전극 지지체와 전극 촉매층으로 구성되어 있으며, Fig.1에 전극 제조 공정도를 나타내었다. 전극 지지체는 Carbon paper(Toray Carbon Co.)를 사용하였고, 전극 촉매 층은 10 wt.% & 20 wt.% Pt/C 분말 (Johnson Matthey)을 사용하였다. Carbon paper는 전해질 용액이나 물이 흘러 들어와 기공이 막히는 것을 방지하기 위해 부피비로 20 % 용액의 FEP-120에 30초간 담근 후 대기 중에서 하루 동안 건조시키고, 370 °C에서 소성시켜 wet proofing 하였다. 촉매층 슬러리는 Pt/C 분말과 용매를 초음파처리하고 60 % PTFE 에멀전 (DuPont, Teflon 30-J) 을 첨가하여 교반하여 제조하였다. 이때 전극 제조에 첨가된 테프론 유상액의 함량은 45 wt.% 와 55 wt.%이었으며 이러한 촉매 슬러리 제조공정을 통하여 분산성이 좋은 슬러리를 제조할 수 있었다. 이 슬러리를 준비된 Carbon paper에 스프레이 코팅하였다. 전극은 전극지지체위에 롤러를 이용하여 전극 촉매 층을 가압, 밀착 시킨 후 질소 분위기에서 오븐 속에서 100 °C에서 1시간, 212 °C에서 30분 소성하여 제조하였고, 전해질 저장 매트릭스 층은 SiC를 물에 분산시켜 24시간 ball-milling 한 후 PTFE와 함께 교반하여

전극 촉매층 위에 코팅한 후 350 °C 오븐에서 소성시켰다.

나. 단위전지 성능 측정

Pt/C (10 wt.% & 20 wt.%) 촉매에 PTFE (45 wt.%, 55 wt.%) 첨가한 각각의 조성으로 혼합하여 제조된 유효면적 100 cm²의 전극을 인산에 함침시켜 하루 정도 오븐(150 °C)에서 유지하였다. 단위전지의 운전은 200 °C에서 유지시키며 운전하였다. 연료기체로 순수한 수소, 산화제로는 순수한 산소 또는 공기를 사용하였으며 대기압과 일정 압력하에서 운전되었다. 공급된 반응기체의 양은 수소와 산소의 비율이 1 : 1, 1 : 3로 조절하여 실험하였다. 실험에 사용한 단위전지는 전극(음극, 양극), 전해질, bipolar plate 및 전류집전체로 구성되어 있다. bipolar plate는 전지 작동 온도인 200 °C에서도 안정하고 전극지지 역할을 하게 어느 정도의 강도를 갖는 흑연계 탄소재료를 사용하였으며, 반응기체의 공급선의 기능도 갖게 제작하였다. 반응기체통로인 채널 설계는 높이 1 mm, 폭 1 mm, 반응면적 10 cm²로 하였다. 전해질 층은 SiC 입자를 결합시켜 만든 기공률 70 %, 두께 0.1 mm인 판상을 105 wt.% H₃PO₄ 용액에 함침시켜 사용하였다. 전류 집전체는 bipolar plate와 동일한 크기인 10×10 cm²의 탄소재료를 사용하였으며, 외부측정회로와 연결되게 하였다. 단위전지 조립은 인산이 함침된 전해질 층 양쪽에 역시 인산을 wetting시킨 전극을 부착시키고 그 위에 bipolar plate와 전류 집전체를 순서대로 놓은 후 음극 및 양극간의 전기적 절연을 위해 테프톤판으로 절연하였다. 압축판을 양쪽에 부착시키고 가압하여 단위전지를 구성하였으며, 가압시 전지의 내부 저항을 측정하여 일정한 저항을 나타낼 때까지 가압하였다. 단위전지는 반응기체가 cross-flow하도록 설계하였다. 다공성 전극에 gas oscillation을 가했을 때, 전지 성능 개선 여부를 알아보기 위한 실험을 위해서 수소, 산소, 공기의 유량을 조절할 수 있는 성능측정 설비를 제작하였으며, 전극의 cathode쪽에 압력을 가하기 위해서 전극 앞쪽에 Pressure wave generator 장치를 설치하였다. 이 장치를 통해서 나오는 압력을 측정하기 위해서 장치 바로 다음에 Pressure sensor를 설치하였다. Pressure sensor를 통해서 나오는 신호는 증폭기를 통하여 컴퓨터로 모니터링 하였다. 그리고 나오는 압력을 확인하기 위해서 manometer를 장착하여 확인하였다. 단위전지의 발전 특성을 측정하기 위해 음극과 양극의 두 전극사이에 가변부하를 연결하고 부하의 크기를 변화시키면서 발전 전압과 전류를 측정하였다. Fig.2에서 알 수 있듯이 양극에 공급되는 산소나 공기가 gas chamber 안으로 주입되면 elliptical motor head에 연결되어진 피스톤에 의해 주기적인 gas oscillation을 발생시켜 단위전지에 산소나 공기를 주입하게 된다. 이때 주입되는 압력 차는 단위전지 앞에 설치된 pressure sensor로 알 수 있다.

3. 결과 및 고찰

인산형 연료전지의 핵심 요소기술 가운데 하나가 전극제조 기술이다. 전극의 제조 기술을 개선하고 대면적화 및 자동화, 그리고 대량 생산화 하기 위해서는 효과적인 코팅식 전극제조가 유리할 것이다. 코팅 방법에는 여러 가지가 있지만 본 연구에서는 스프레이 코팅을 통하여 전극을 제조하고자 하였다. 코팅 전극에 슬러리를 스프레이 코팅할 경우 슬러리의 안정성은 중요하게 고려해야 할 것 중 하나이다. 스프레이 코팅의 경우 슬러리의 영김 현상이

있거나 미세 입자들이 균일하게 분포하지 않을 경우 균일한 코팅 층을 얻기 어렵고 전극 제조시 촉매 층내 균열이 발생하기 때문이다. 또한, 이 촉매 층내의 미세 균열이 적절하게 형성된 균열들은 전지 성능을 상승시키기도 하지만 대량의 균열이 촉매층에 존재하게 되면 촉매 층내 인산 전해질의 범람(electrolyte flooding)을 초래하여 연료전지의 성능을 크게 저하시키는 결과를 가져오게 된다. 본 연구에서 사용된 Pt/C를 용매에 분산할 경우는 미세 입자의 분산이 양호한 슬러리를 만들 수 있었다.

PTFE의 영향과 슬러리 점도의 변화를 시간에 따라서 측정하였는데 그 결과를 Fig.3에 나타내었다. 위에서 언급하였지만 이 그림에서 슬러리에 PTFE가 첨가되지 않은 경우 시간에 따라 점도가 약간 줄어드는 것을 알 수 있는데, 이것은 슬러리 내의 미세 입자들이 교반되는 동안 균일한 분포로 분산되어 있다가 교반이 멈춰있는 상태에서 입자들이 서서히 가라앉기 시작하기 때문이다. 하지만, Pt/C(PTFE 45 wt.%, 55 wt.%)의 경우 PTFE가 첨가되면서 점도가 증가하기 시작하여 일정시간 이후에는 일정한 점도를 보이는데 이것은 PTFE입자와 미세 촉매 입자들의 분산도가 증가하고 또한 PTFE입자들이 IPA에 의해 aggregate 되면서 점도가 증가하다가 약 3 ~ 4분 정도의 시간 이후에서는 영김현상이 일어나게 되어 그 상태를 유지하는데 약 2 ~ 3시간 이후에는 역시 가라앉기 시작하므로 점도가 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 위의 결과로 슬러리를 교반하면서 PTFE의 첨가이후 3 ~ 4분 더 교반하여 이 슬러리를 스프레이 코팅에 이용하였으며 안정한 슬러리를 얻을 수 있었다.

4. 결론

본 연구는 촉매 층을 가스 확산 층 위에 Spray Coating하기 위해 촉매 슬러리를 안정화시켰으며, Spray Coating법을 이용하여 다공성 전극 및 테프론 함량에 따른 gas oscillation의 영향에 대하여 조사하였다. Fig.4에서 볼 수 있듯이 다공성 전극 및 테프론이 함량된 전극에 air flow rate를 변화시키며 단전지를 성능 실험한 결과 air flow rate의 증가는 단전지 성능에 약간의 변화만을 주는 것을 알 수 있었으며, 이것은 다공성 전극에 산소 분압의 영향이라고 생각되어진다. air flow rate를 고정하고 frequency를 변화시키며 수행한 단전지 성능실험 결과에서 알 수 있듯이 테프론 함량 또한 다공성전극에 있어서 약간의 성능향상만 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] Eg&G Services Parsons, Inc., Fuel Cell Handbook, Fifth Edition, USDOE, Oct. 2000.
- [2] K. Kordesch and G. Simader, Fuel Cells and Their Application, VCH VerlagsgesellschaftmbH, 1996.
- [3] J. Larminie and A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, John Wiley & Sons, LTD, 2000.
- [4] G. Hoogers (edited), Fuel Cell Technology Hand Book, CRC Press, 2002.

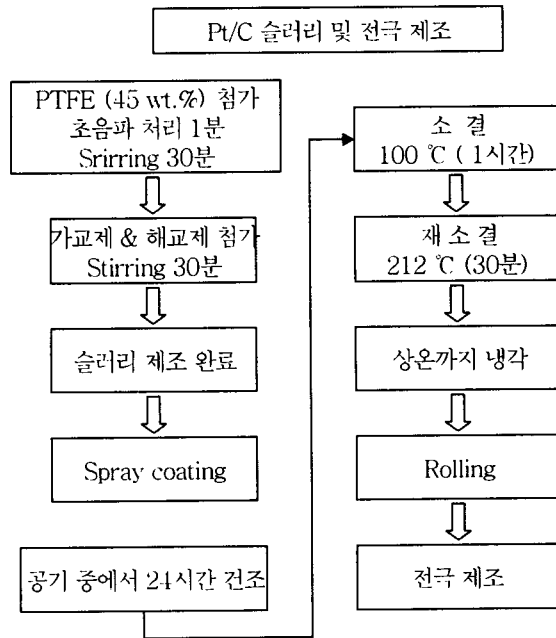


Fig.1 다공성 전극 제조 공정도

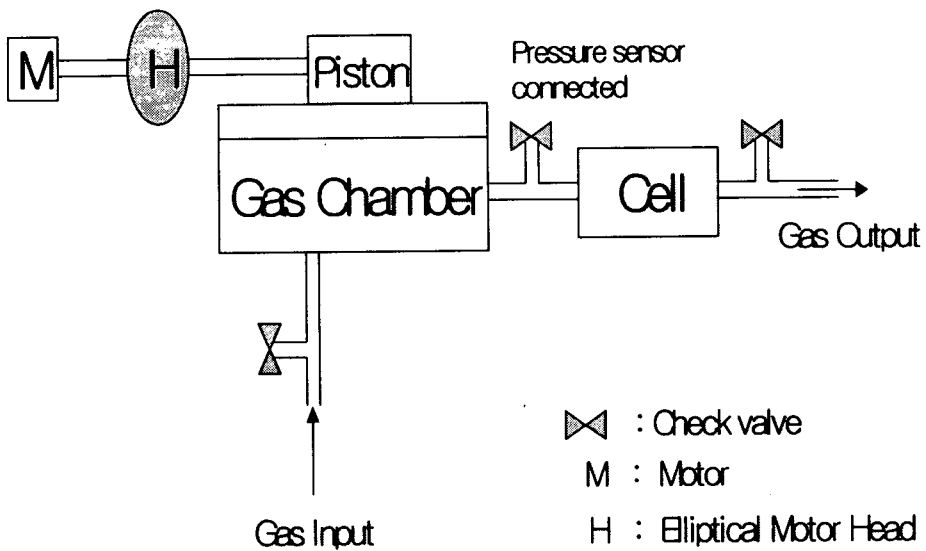


Fig.2 Schematic diagram of the gas oscillator.

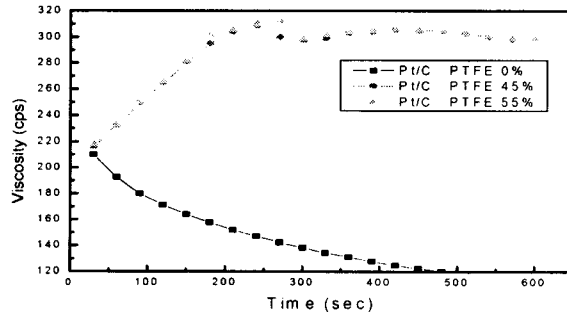


Fig.3 시간에 따른 슬러리의 점도에 있어서 PTFE의 영향

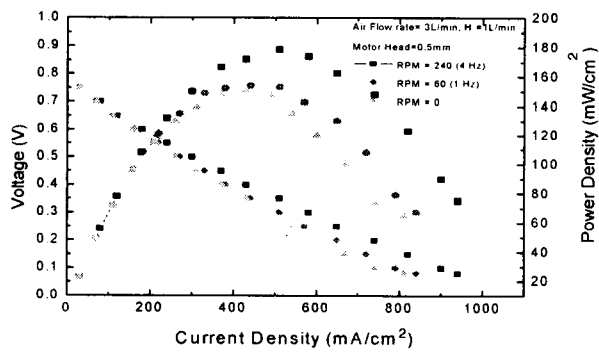
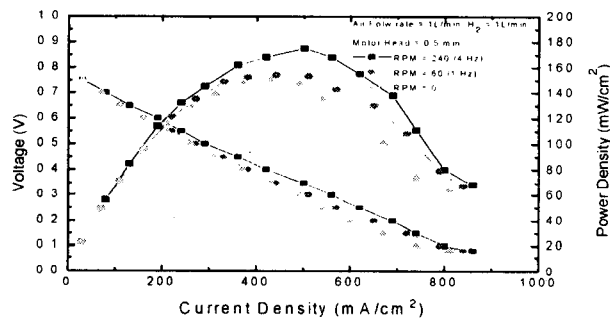


Fig.4 단위전지 성능