

인산형 연료전지용 SiC-SiC Whisker 전해질 매트릭스의 특성

윤기현 · 이현임 · 이근행 · 김창수*

연세대학교 세라믹공학과

*한국에너지기술연구소

(1992년 4월 9일 접수)

Characterization of SiC-SiC Whisker Matrix Retaining Electrolyte in Phosphoric Acid Fuel Cell

Ki Hyun Yoon, Hyun Im Lee, Keun Haeng Lee and Chang Su Kim*

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

*Korea Institute of Energy Research

(Received April 9, 1992)

요 약

SiC를 매트릭스로 하여 SiC whisker를 첨가한 뒤 롤링(rolling) 방법을 이용하여 sheet 모양의 SiC-SiC whisker 매트릭스를 제조하였다. SiC whisker를 첨가할수록 매트릭스의 기공 크기와 기공율은 증가하였으며, 기공압은 감소하고 인산흡수도는 증가하였다. 또한 SiC whisker의 혼합비율이 높아질수록 수소이온 전도에 관여하는 활성화에너지 값은 낮아지는 결과를 나타내어 SiC : SiC whisker의 혼합비율이 2 : 1인 경우에는 0.25 eV이었으나 1 : 2인 경우에는 0.16 eV였다. 이는 SiC whisker 첨가비율이 높은 매트릭스일수록 수소이온 확산이 용이한 미세구조를 갖기 때문이다. 혼합비율을 달리한 각각의 매트릭스에 대해 단위 전지성능을 측정한 결과 매트릭스가 수소기체의 역류현상을 방지할 수 있는 기공압을 갖는 범위에서는 인산 흡수도에 비례하여 높은 성능을 나타내었다. 또한 SiC : SiC whisker의 혼합비율이 1 : 2이고 두께 0.25 mm인 매트릭스에 대한 연료전지성능값은 700 mV에서 전류밀도 140 mA/cm²이었으나 매트릭스 두께를 0.20 mm로 감소시킨 경우는 170 mA/cm²로 향상된 값을 나타내었다.

ABSTRACT

Sheets of SiC-SiC whisker mixed matrix were prepared from the mixed slurry of SiC whisker and SiC matrix by the rolling method. With the increase of SiC whisker, the pore size, the porosity and the phosphoric acid absorbency of the matrix were increased, while the bubble pressure was decreased. The activation energy for the transfer of H⁺ ion was decreased with the increase of mixing ratio of SiC whisker to the SiC matrix from the measurement of hydrogen ion conductivity. The activation energy was evaluated as 0.25 eV when the mixing ratio of SiC whisker to the SiC matrix was 1 : 2 and the activation energy was 0.16 eV for the 2 : 1 matrix. It means that SiC whisker matrix contributes to attain a better microstructure for the diffusion of hydrogen ion. From the measurement of single cell performance of matrix with various mixing ratio, it is concluded that if SiC-SiC whisker mixed matrix has a sufficient bubble pressure to prevent the crossover of H₂ gas, the current density of a fuel cell is increased with the increase of acid absorbency of the matrix. Current density was improved from 140 mA/cm² for 0.25 mm thickness of matrix to 170 mA/cm² for the 0.20 mm one at 700 mV.

1. 서 론

연료전지의 초기 성능은 전극의 분산된 백금 촉매층에

의해 좌우되지만, 그 성능을 유지하는 역할은 매트릭스 층에 의존한다. 즉, 투입된 수소기체를 이온화시키는 역할은 백금 촉매층이 하지만, 이렇게 하여 이온화된 수

소를 이동시키는 역할은 인산과 같은 액체 전해질이어야 한다^{1~3)}. 따라서 액체 전해질을 사용함으로서 얻어지는 높은 이온전도도를 이용하려면 전해질 매트릭스의 개발이 중요하다^{4,5)}.

전해질 매트릭스가 갖추어야 할 조건 중 특히 중요한 두 가지 요소는 기공암이 높고 인산함침량이 많아야 한다는 것이다. 이때 기공암은 기공크기의 합수이며 인산함침속도와 함침량도 매트릭스층내의 기공크기와 기공율에 관련되어 있다⁶⁾. 본 실험에서는 SiC로 이루어진 매트릭스의 경우 기공크기가 작아 인산함침율이 떨어지므로 이를 보완하기 위해 SiC whisker를 첨가하여 판상형의 매트릭스를 제조하였고, 이때 첨가비 증가로 인한 기공율의 증가가 매트릭스 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 매트릭스의 기공암 감소와 인산 함침양의 증가현상중 어느 물성이 연료 전지 성능에 더욱 큰 영향을 미치는지를 고찰하였으며 SiC whisker 첨가비율을 높임으로써 발생되는 수소이온 확산에 대한 영향을 알아보기 위하여 수소이온 전도도를 측정하였다.

2. 실험방법

2.1. 매트릭스 제조

PTFE(polytetrafluoroethylene, [-CF₂CF₂-], 분자량 : 1792.7)를 결합제로 사용하여 SiC 분말(평균입경 : 1.24 μm)에 대해서는 10 wt%, SiC whisker(aspect ratio : 3/50)에 대해서는 20 wt%를 첨가하여, SiC : SiC whisker의 혼합비율을 1:0, 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4, 0:1 등으로 달리한 각각의 혼합물에 물을 배합하여 점도를 매우 낮게한 뒤 교반하면서 물을 증발시켜 원하는 점도의 슬러리(slurry)를 제조하였다.

매트릭스 제조방법으로는 후막제조시 사용되는 롤링(rolling)법을 이용하였는데 이는 제조공정이 용이하고 롤링의 속도와 압력에 따라 두께조절이 쉬우며 넓은 면적의 매트릭스를 제조할 수 있고 대량생산에 적합하기 때문이다. 이 방법으로 위에서 제조한 슬러리로 0.25 mm 및 0.20 mm의 2가지 두께의 판상체를 성형하고 상온에서 24시간 건조시킨뒤 350°C에서 20분간 열처리하였다⁷⁾.

2.2. 매트릭스 물성 측정

각각의 매트릭스의 표면을 SEM으로 관찰한 후 매트릭스의 기공크기 분포를 mercury porosimeter(Autopore II 9220. V 1.05, Micromeritics社)를 사용하여 측정하였다. 또한 두께 0.25 mm의 매트릭스를 190°C로 유지된 인산(H₃PO₄)에 함침시킨뒤 매트릭스에서 더 이상의 기

포가 발생하지 않을 때 꺼내어 인산함침에 필요한 시간과 매트릭스 단위 질량당 흡수된 인산량을 계산하였다. 또한 매트릭스는 연료전지내에서 수소기체의 역류현상을 방지할 수 있는 충분한 기공암을 가져야 하므로 실험실 자체적으로 제조한 기공암 측정장치를 이용하여 각각의 매트릭스의 기공암을 구하였다.

2.3. 매트릭스의 수소이온 전도도 측정

SiC : SiC whisker를 1:4, 1:2, 1:1, 2:1 등으로 혼합한 매트릭스(두께 0.25 mm)를 택하여 각각의 매트릭스에 대한 수소이온 전도도를 측정하였다. 각각의 매트릭스를 인산에 충분히 함침시킨뒤 단위전지(전극면적 1×1 cm²)에 장착하여 항온을 유지토록 하였다. 그 후 연료기체인 수소와 산화제인 산소를 흘려주어 빌전 전압과 전류가 정상상태에 도달하게 하였다. 정상상태 도달 후 주파수가 1 KHz로 고정된 milliohmmeter(4328 A milliohmmeter, Hewlett Packard社)를 이용하여 단위전지의 전체 저항을 측정한 뒤, 매트릭스층을 빼고 저항을 다시 한번 측정하였다. 이 두 값의 차이를 매트릭스의 저항치로 정한 후 다음 식으로부터 수소이온 전도도를 구하였다⁸⁾.

$$\sigma = \frac{\Delta x}{R \cdot A} \quad (1)$$

여기서 σ : 수소이온 전도도

Δx : 매트릭스 두께

R : 전기저항

A : 매트릭스 면적

위의 실험을 각각의 매트릭스에 대하여 130, 150, 170, 190°C 등에서 반복 실험하였다. 또한 전해질 매트릭스층의 두께를 줄임으로써 생기는 수소이온 전도도의 변화를 보기 위하여 두께가 0.20 mm이고 SiC : SiC whisker의 혼합비율이 1:2인 매트릭스에 대해서도 같은 실험을 행하였다.

2.4. 단위전지 성능 측정

본 연구에서 제조한 전해질 매트릭스의 조건변화가 전지성능에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 Fig. 1과 같은 단위전지에 장착하여 성능을 측정하였다. 단위전지는 전극 및 전해액으로 구성되며 여기에는 전극을 지지하고 전극에 수소 및 산소를 공급할 통로를 가진 두 개의 양극판(bipolar plate)과 전해액 유지구조인 매트릭스 등이 포함된다. 여기에 가스공급장치, 접전체(current

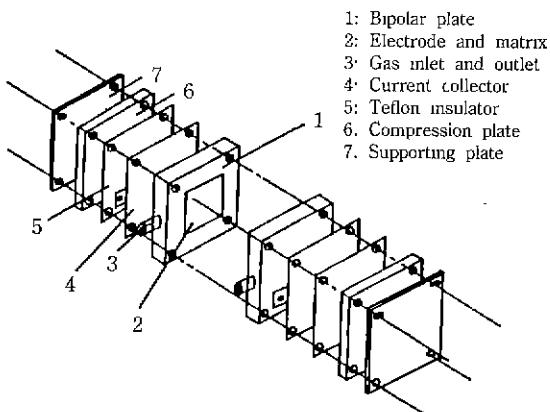


Fig. 1. Schematic diagram for the structure of a single cell.

collector) 등을 부착하여 완전한 전지를 구성하도록 하였다^{9,10)}. 조립한 단위전지는 190°C로 유지된 오븐에 24시간 동안 넣어 인산이 매트릭스에 충분히 함침되도록 하였다. 성능 측정에 사용된 단위전지의 전극면적은 1×1 cm²이고, 190°C로 가열된 수소와 산소를 50 cc/min의 유량으로 양 전극에 공급하였으며, 단위전지도 가열기를 통하여 190°C로 유지시켰다. 이러한 측정장치를 이용하여 두께 0.25 mm로 제조된 각각의 매트릭스(SiC : SiC whisker = 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1)에 대한 성능을 측정하였다. 또한 전해질층을 통과하는 수소이온의 경로를 짧게 함으로써 전해질층의 저항을 줄이고자¹¹⁾ 이들 전해질층을 두께 0.20 mm로 보다 얇게 제조하여 단위전지 성능을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 매트릭스의 미세구조 관찰

Fig. 2는 SiC와 SiC whisker를 일정비율(1 : 0, 2 : 1, 1 : 1, 0 : 1)로 혼합하여 제조한 매트릭스들의 미세구조를 SEM으로 관찰한 것이다. 구형입자에 의해 입자크기가 큰 SiC whisker는 성형체의 기공크기를 확장시키는 역할을 하므로^{12,13)} SiC whisker의 혼합비율이 높아짐에 따라 기공크기와 기공율이 점차 증가되는 것이 나타나며 표면조도(surface roughness)도 증가되는 것으로 보인다.

Fig. 3은 각 매트릭스의 기공크기의 분포를 조사한 결과인데 SiC whisker의 혼합비율이 높아질수록 전체적인 기공크기 분포 또한 큰 쪽으로 이동함을 알 수 있다. 각

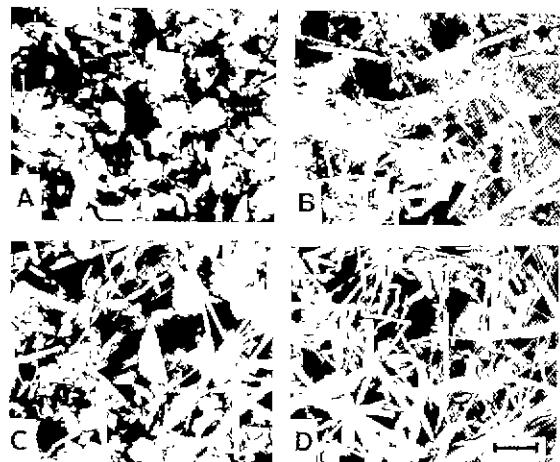


Fig. 2. SEM photographs of the SiC-SiC whisker mixed matrix with variation of SiC:SiC whisker mixing ratio (bar=5 μm).

(A) 1:0, (B) 2:1, (C) 1:1, (D) 0:1

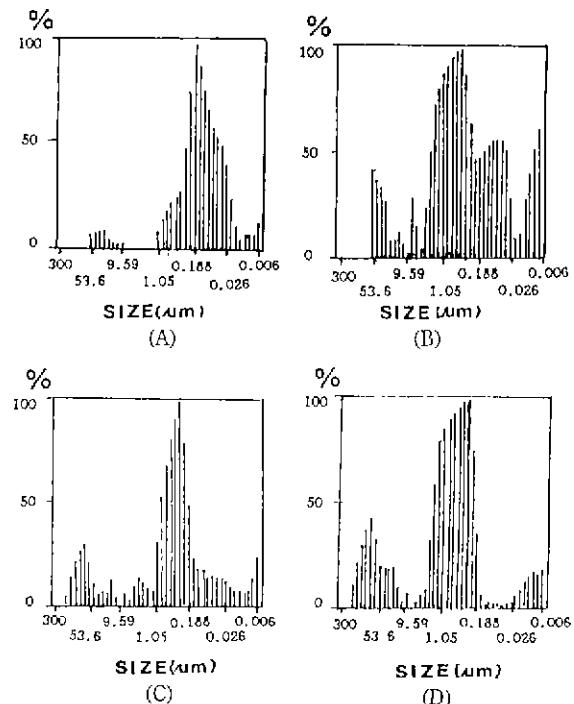


Fig. 3. Pore size distribution of the SiC-SiC whisker mixed matrix with variation of SiC:SiC whisker mixing ratio (incremental pore volume per gram % vs. pore diameter).

매트릭스를 일정한 압력을 이용하여 판상채로 제조할 때 봉상 모양의 SiC whisker는 성형체의 충진을 방해하기

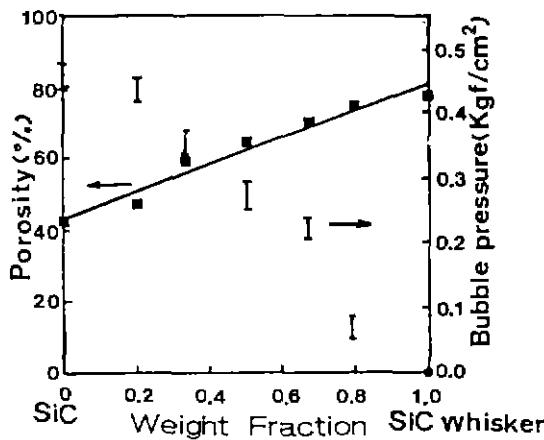


Fig. 4. Porosity and bubble pressure of the SiC-SiC whisker mixed matrix with variation of SiC:SiC whisker mixing ratio.

때문에 SiC whisker 첨가비율이 높아질수록 총진율은 떨어지게 된다. 따라서 SiC로만 이루어진 매트릭스는 기공율이 41.7%인데 반해 SiC whisker 매트릭스는 77.0 %에 달하였다(Fig. 4).

3.2. 매트릭스 물성 측정

매트릭스의 기공압은 매트릭스 내의 기공반경에 반비례한다⁶⁾. 본 실험에서는 SiC whisker가 첨가될수록 매트릭스의 기공크기는 커지고 기공압은 작아지는 결과를 나타내어 Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 SiC : SiC whisker의 혼합비율이 1 : 1인 경우에는 기공압이 약 0.26 kgf/cm²이었으나, SiC whisker 매트릭스에 대해서는 거의 0이었다.

한편 Washburn equation⁶⁾에 따르면 액체의 침투속도는 기공 반지름에 비례한다. 따라서 SiC whisker 혼합비율이 큰 매트릭스일수록 기공크기가 커지게 되며, 앞에서 SEM 사진(Fig. 2)으로 확인한 바 기공의 형태가 더욱 불규칙적으로 형성되기 때문에 인산 흡수속도가 빨라지며 결국 SiC whisker로만 이루어진 매트릭스가 가장 빨리 wetting된다. Fig. 5에 나타난 실험결과는 이러한 경향과 일치한다. 또한 Sangiorgi에 따르면¹⁴⁾ 표면 조도(surface roughness)가 증가할수록 접촉각이 커져 접착에너지(adhesion energy)가 감소하게 되므로 매트릭스내의 표면조도가 커질수록 인산이 쉽게 흡수되게 된다. 결국 매트릭스에 흡수된 인산의 총량, 즉 인산흡수도(acid absorbency)는 Washburn equation, Sangiorgi 이론, 그리고 매트릭스의 기공율과 기공형태 등 모두에

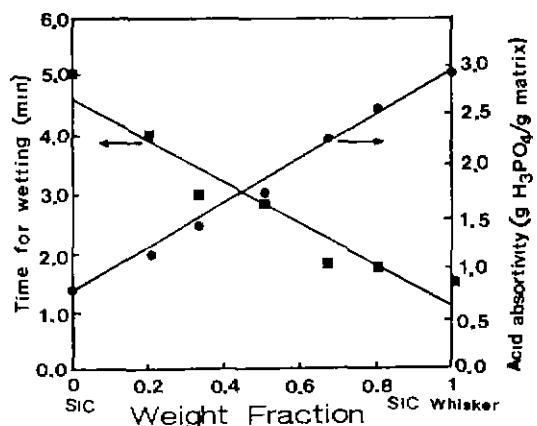


Fig. 5. Wetting time and acid absorptivity of the SiC-SiC whisker mixed matrix with variation of SiC:SiC whisker mixing ratio.

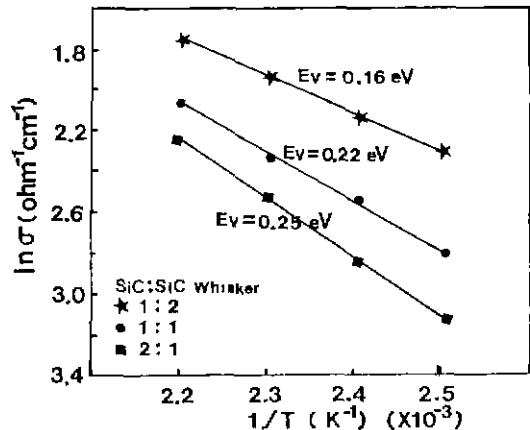


Fig. 6. Hydrogen ion conductivity of the SiC-SiC whisker mixed matrix with variation of SiC:SiC whisker mixing ratio.

(A) 1:0, (B) 2:1, (C) 1:1, (D) 0:1

관련되어 본 실험에서는 SiC 매트릭스에 SiC whisker를 혼합함으로써 기공크기, 기공율, 그리고 표면조도가 모두 증가되어 인산흡수도가 향상되었다(Fig. 5).

그런데 SiC whisker의 침가분율이 높은 매트릭스는 인산흡수율이 커지는 반면에 기공압이 작아지므로 인산흡수율과 기공압 두 가지 모두 크게 떨어지지 않는 3가지 조성(SiC : SiC whisker = 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1)의 매트릭스를 택하여 porosimeter로 기공크기 분포를 조사한 결과, Fig. 3에서 나타난 바와 같이 대략 0.188~1.05 μm 정도의 크기를 공통적으로 갖고 있는 것으로 나타났다.

Table 1. Characteristics of SiC-SiC whisker mixed matrix which has a film thickness 0.25 mm. The values of the activation energy were evaluated from Fig. 8 at temperatures between 130°C and 190°C.

	SiC:SiC whisker mixing ratio		
	1:2	1:1	2:1
bubble pressure (Kgf/cm ²)	0.23	0.27	0.35
acid absorptivity (g H ₃ PO ₄ /g matrix)	2.3	1.8	1.4
ionic conductivity at 190°C (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	0.18	0.13	0.11
activation energy (ev)	0.16	0.22	0.25

3.3. 매트릭스의 수소이온 전도도 측정

연료 전지내에서 수소와 산소의 역류현상을 방지할 수 있는 기공압을 가진 매트릭스(SiC : SiC whisker 혼합비율 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1) 세 가지를 선택하여 각각의 매트릭스에 대한 수소이온 전도도를 측정하였다.

각 매트릭스에 대하여 130, 150, 170, 190°C 등에서의 저항치를 측정하였는데 각 매트릭스는 온도증가에 따라 점차 낮은 저항치를 나타내었다. 이를 전도도값으로 환산한 후에 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 SiC whisker 첨가비율이 클수록 온도증가에 따른 전도도 증가율이 작다. 이것은 수소이온이 전도되어 나가는 데 필요한 활성화에너지가 작다는 것을 의미한다. 각 매트릭스에 대해 계산된 활성화에너지 값을 Table 1에 나타내었다. 표에서 나타난 바와 같이 SiC whisker 첨가분율이 커질수록 매트릭스는 넓은 기공분포와 기공율을 갖기 때문에 인산 함침율이 커지며, 기공압은 떨어진다. 또한 미세구조적으로도 수소이온이 확산되어 나가는 데 용이한 구조를 갖기 때문에 수소이온 전도에 대해 상대적으로 낮은 활성화에너지값을 갖게된다. 그러나 SiC에 대한 SiC whisker 혼합비율이 1 : 4 이상이 되면 기공압이 너무 작게되어 수소기체의 역류현상이 일어나므로 주의하여야 한다. 따라서 수소이온 전도도값은 매트릭스의 기공압이 수소기체의 역류현상을 방지할 수 있는 임계값 이상을 갖는다면 매트릭스의 인산 함침성이 의존한다고 볼 수 있다.

본 실험에서 제조된 각각의 SiC-SiC whisker 매트릭스의 활성화에너지 값은 alkali halide와 같은 물질에서 알카리이온이 자기확산(self diffusion)하는데 필요한 활

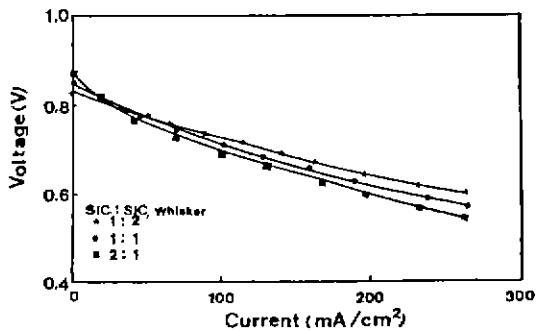


Fig. 7. Single cell current of the SiC-SiC whisker mixed matrix with variation of SiC:SiC whisker mixing ratio at the film thickness of 0.25 mm.

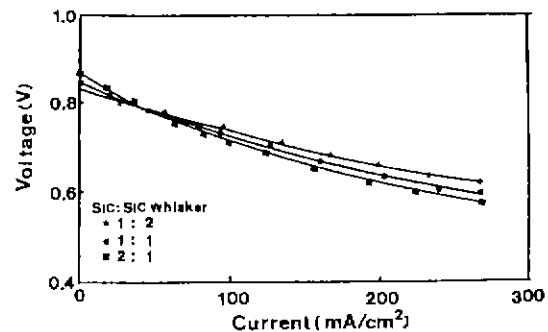


Fig. 8. Single cell current of the SiC-SiC whisker mixed matrix with variation of SiC:SiC whisker mixing ratio at the film thickness of 0.20 mm.

성화에너지값(예; NaCl에서 Na이온의 자기확산을 위한 활성화에너지값 0.77~1.80 eV)에 비해 상당히 낮은 편이다¹⁵⁾. SiC whisker 첨가비율 증대에 따른 수소이온 전도도 향상과 활성화에너지 값의 감소는 다음 절에 언급될 연료전지 성능에 커다란 영향을 미칠 것으로 예상된다.

3.4. 연료전지 성능 측정

앞에서 택한 3가지 조성의 매트릭스(SiC : SiC whisker=1 : 2, 1 : 1, 2 : 1, 매트릭스 두께 0.25 mm)에 대해 각각의 연료전지 성능 테스트를 한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 연료전지의 초기 운전시에는 매트릭스의 기공압이 높을수록 개최로 전압(O.C.V; open circuit voltage)값이 높았으나, 전체적인 연료전지 성능은 수소이온 전도도에 영향을 받으므로 인산흡수도가 좋은 매트릭스 (SiC : SiC whisker=1 : 2)일수록 성능이 좋았다. 즉 매트릭스의 기공압이 수소기체의 역류현상을 방지할 수

있는 임계값 이상을 갖기만 하면 전해질층의 전도도를 높여 ohmic 손실을 줄이고자¹¹⁾ SiC 전해질 매트릭스의 두께를 0.20 mm로 줄여 성형한 뒤 각각의 매트릭스(SiC : SiC whisker=2:1, 1:1, 1:2)에 대해 다시 연료전지 성능 테스트를 실시하였다. SiC : SiC whisker의 혼합비율이 1:2인 두께 0.25 mm 매트릭스는 700 mV에서 140 mA/cm²를 나타내었으나 매트릭스의 두께를 0.20 mm로 감소시킨 경우는 170 mA/cm²로 향상된 전류밀도를 나타내었다. 이는 두 전극 사이의 전해질 층에서 생기는 이온 전도에 대한 방해현상이 줄어들었기 때문이다(Fig. 8).

5. 결 론

인산형 연료전지에 있어서 SiC 매트릭스에 SiC whisker를 첨가함으로써 생기는 영향을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. SiC로 이루어진 매트릭스에 SiC whisker를 첨가할수록 기공크기와 기공율은 증가하였으며, 따라서 기공입은 감소하고 인산 흡수도는 증가하였다.
2. 인산 함침도가 높은 매트릭스일수록 수소이온 전도도값이 높았으며, 전도에 관여하는 활성화에너지 값은 SiC : SiC whisker의 혼합비율이 2:1인 경우에는 0.25 eV이었으나 1:2인 경우에는 0.16 eV로 낮아지는 결과를 나타내었다.
3. 단위전지 성능을 측정한 결과 매트릭스가 기체의 역류현상을 방지할 수 있는 기공입을 만족시키는 범위에서는 인산 흡수도에 비례하여 연료전지 성능이 높아졌다.
4. SiC : SiC whisker의 혼합비율이 1:2이고 두께 0.25 mm인 매트릭스의 연료전지 성능은 700 mV에서 전류밀도가 140 mA/cm²이었으나 매트릭스의 두께가 0.20 mm로 감소하면 170 mA/cm²로 향상된 값을 나타내었다.

감사의 말씀

본 연구는 과학기술처 특정연구사업 연구로 수행되었

으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. Kinoshita, F.R. McLarnon and E.J. Cairns, "Fuel Cells Handbook," U.S. DOE, Office of Fossil Energy, p.16, p.38 (1988).
2. J.T. Glass, G.L. Cahen, Jr and G.E. Stoner, "The Effect of Phosphoric Acid Concentration on Electrocatalysis," *J. Electrochem. Soc.*, **136**(3), 656-660 (1989).
3. A.A. Adams and H.J. Barger, Jr., "A New Electrolyte for Hydrocarbon Air Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **121**(8), 987-990 (1974).
4. B.S.B., "Matrix Member for Containing Fuel Cell Acid Electrolyte," USP 4,276,356 (1981).
5. R.D. Breault, "Silicon Carbide Electrolyte Retaining Matrix for Fuel Cells," USP 4,017,664 (1977).
6. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces," pp. 435-436, John Wiley & Sons (1982).
7. K.A. Klmedinst, W.M. Vogel, "Rheological Characterization and Thermal Degradation of PTFE," *J. Mater. Sci.*, **11**, 794-800 (1976).
8. R.M. Rose and L.A. Shepard, "The Structure and Properties of Materials," pp.75, John Wiley & Sons (1966).
9. 최수현 외, "소출력 연료전지 발전기 개발(II)," 과학기술처/한국동력자원연구소, p.112-114 (1989).
10. 최수현 외, "소출력 연료전지 발전기 개발(III)," 과학기술처/한국동력자원연구소, p.55 (1990).
11. Bockris, J.O'M. and Srinivasan, S.: "Fuel Cell; Their Electrochemistry," McGraw-Hill, Inc., p.182 (1969).
12. H. Christner, "Technology Development for Phosphoric-Acid Fuel Cell (Phase II)," Final Report, Energy Research Corporation (1981).
13. K. Takahashi, K. Shimamoto, A. Arakane and K. Tseuneyoshi, "Electrolyte Matrix for Fuel Cells," JP 6489, 151 (1989).
14. R. Sangiorgi, M.L. Muolo and A. Bellosi, *J. Mat. Sci. and Eng.*, **A103**, pp.277-283 (1988).
15. Leonid V. Azaroff and James J. Brophy, "Electronic Processes in Materials," p.366, McGraw-Hill Book Company (1963).