

## 인산형 연료전지용 SiC MATRIX 제조

김영우 · 이주성

한양대학교 공과대학/공업화학과

### Manufacture of SiC matrix for PAFC

Yeong Woo Kim and Ju Seong Lee

Department of Industrial Chemical., College of Engineering  
Hanyang University., Seoul. Korea

#### 요 약

인산형 연료전지에서의 인산 전해질을 지지하기 위한 다공성 매트릭스의 제조는 결합제인 PTFE와 각종입자의 크기를 갖는 SiC분말 또는 whisker를 혼합 사용하여 제작하였다. 매트릭스로서 갖추어야 될 기본조건중에 bubble pressure와 인산 전해질의 함침량은 전지운영시 전극성능에 가장 큰 영향을 미칠것이라 보아 다공성 전극의 pore size보다 작은 pore size를 가지는 매트릭스를 제작하였다. 각종 SiC입자 크기와 PTFE함량에 따라 제작된 matrix의 bubble pressure와 함침량을 측정하였으며 porosimeter를 이용하여 측정된 매트릭스의 다공도와 비교하여 인산형 연료전지에 사용할 수 있는 최적의 매트릭스 조건을 결정하였다.

**Abstract**—Porous matrices to contain and support phosphoric acid were prepared with PTFE as binder and SiC whisker or SiC powders of various particle size for phosphoric acid fuel cell(PAFC). Among the matrix characteristics the most important factors in stack performances were thought to be the bubble pressure and electrolyte wettability. And then matrix was constructed to have pore size smaller than that of electrode. The bubble pressures and wettabilities of matrices manufactured with various size of SiC and different PTFE contents were investigated and related with the porosities measured by porosimeter, and then the optimum manufacturing condition of matrix for PAFC was determined.

#### 1. 서 론

인산형 연료전지에서 전해질 매트릭스는 anode와 cathode 사이에 놓여져 두전극의 전기적 접촉을 방지할 뿐 아니라 전해액을 담지, 지지하여 이온전달의 매개체 역할을 한다. 사용되는 전해질은 100w/o 인산으로서 연료전지 작동조건하에서 (180~220°C) 부식성이 낮고 다른 산에 비해 상당히 안전하다. 그러나 인산 전해질은 이온 전도도( $\kappa=0.58 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  ~  $0.6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  at 190°C)가 비교적 작기 때문에 이 이온전도도에 대한 저항을 줄이기 위해 전해질 매트릭스의 두께를 가능한 최소화 하여 사용하여야 한다<sup>1,2)</sup>. 현재 트리플루오르메탄술폰산등 이온 전도도가 높은 새로운 산 전해질이 시도되고 있으나<sup>3, 6)</sup>, 기계 전극쪽으로 전해질이 스며나

오고 고가인 점 등의 문제가 있어 이에 대해 더 많은 연구가 진행중이다. 인산형 연료전지용 작동조건에서 매트릭스가 갖추어야 할 조건을 간단하게 요약하면 다음과 같다.

1) 매트릭스는 전해질 액체의 투과율이 좋아야 될 뿐 아니라 전극보다 작은 pore size를 갖고 있어 반응가스의 cross over를 방지하기에 충분한 bubble pressure 값을 가져야 한다.

2) 인산 전해질에 대한 높은 함침율과 물리적, 기계적 강도가 우수하여야 한다.

3) 전기적으로 완전히 부도체이어야 하며 인산용액에 화학적으로 안정하여야 한다.

4) 이러한 조건을 만족시키면서 높은 이온전도성을 갖기 위해 최소의 두께를 가져야 한다.

인산 전해질의 매트릭스를 제조하기 위해서 1960년대에는 glass fiber paper가 사용되었으나 1970년대부터 binder역할을 해주는 PTFE(polytetra fluoroethylene)와 인산용액에 화학적으로 안정하고 전기적으로 절연체인 SiC가 주로 사용되어 왔다.

SiC입자 크기 및 PTFE함량은 매트릭스의 pore size 및 bubble pressure를 결정하는 중요한 요소이다. 그래서 SiC입자 크기는 0.1~10 um의 범위가 적당하고 PTFE 함량은 10w/o 이하로 제한하여 사용되고 있다<sup>7)</sup>. 따라서 본 연구는 각종크기를 갖는 SiC분말과 SiC whisker를 사용하여 매트릭스 제작방법 및 PTFE함량, 두께 등의 조건을 달리하여 인산의 함침량, 기포압력 등의 특성을 측정함으로써 PAFC용 매트릭스가 갖추어야 할 조건을 만족하는 매트릭스의 제작에 중점을 두었다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 시약 및 재료

매트릭스를 제조할 때 사용된 SiC는 Showa전공(일본)사의 SiC분말(1, 2, 3, 4, 6.3 um)과 Tokai(일본) whisker(L:30 um, D:0.5 um)를 사용하였으며 매트릭스의 결합제로는 PTFE 현탁액(Du Pont 30-J)을 사용하였다. 그 외의 시약은 모두 특급시약을 사용하였다.

### 2-2. 인산의 정제 및 제조

85w/o 이상의 농도를 갖는 인산의 제조는 정제된 인산을 진공 오븐에 넣어서 농축시켰다. 시판되고 있는 인산 수용액의 정제 및 농축은 다음과 같이 하였다.

정제과정은 85w/o 인산을 25w/o 과산화수소수와 3:1의 비로 섞은 후 상온에서 2시간 정도 교반하였다. 다음 50~70°C에서 인산이 담겨있는 용기를 1시간 정도 가열하였다. 그리고 100°C로 다시 올려 반응하지 않은 과산화수소수를 제거하기 위해 다시 1시간 가량 반응시켰다. 정제된 인산을 90°C, 80 cmHg의 진공상태에서 과량의 물을 증발시켜 100w/o의 인산을 만들었다. 이때 90°C, 80 cmHg의 조건은 인산을 pyro-또는 poly-phosphate의 폴리머형성을 방지하기 위해서 였다<sup>2)</sup>.

### 2-3. 매트릭스 제작

앞에서 서술한 조건들을 만족하는 매트릭스를 제작하고자 다음과같은 방법으로 제작하였다.

SiC분말과 PTFE현탁액이 균일하게 분산 혼합된 그릇에 isopropyl alcohol을 20v/o첨가하여 SiC분말과 Teflon이 응집하여 층분리가 일어날 때까지 교반하였다. 층분리가 일어나면 상등액을 붓고 침전물을 90°C 오븐 속에 넣어 수분을 제거하였다. 매트릭스의 제작을 손쉽게

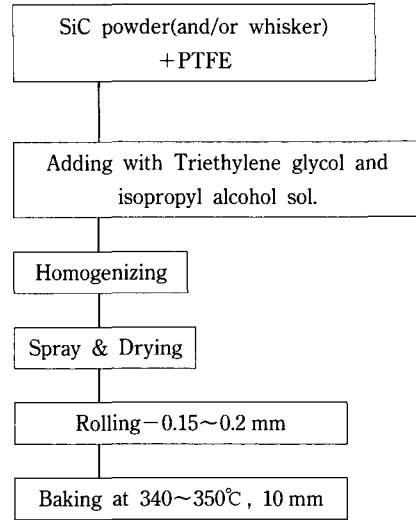


Fig. 1. Chart of matrix manufacturing process.

하고자 PTFE응집제인 isopropyl alcohol과 유화제인 triethylene glycol(TEG로 명명)을 일정량 혼합(1:1~2:1)한 후 수분이 제거된 PTFE/SiC시료에 넣어 골고루 혼합하였다. 이때 보다 섞임이 잘 되도록 하기 위해서 60~70°C의 열을 가하면서 반죽하였다. 약 15분간 계속 반죽한 후 고무상의 형태가 되었을 경우 90~95°C의 열판위에서 hot rolling 방법으로 0.15 mm 두께를 갖는 매트릭스를 제작하였다. 마지막으로 매트릭스 sheet속에 존재하고 있는 계면활성제(Triton X-100, TEG 등) 등의 유기물을 제거하고 또한 Teflon의 소결을 위해서 350°C 공기중에서 10분간 열처리 하였다. Fig. 1에 매트릭스의 제작공정을 간단하게 도시하였다.

### 2-4. 매트릭스의 기포압력 및 함침률 측정

매트릭스의 함침율 및 기포압력을 측정하는 장치를 Fig. 2에 나타내었다. 인산의 함침량은 Fig. 2(b)에 나타난 장치를 이용하여 측정하였다. 190°C 인산위에 올려놓은 Kureha 카본 종이위에 측정하고자하는 매트릭스를 올려놓고 다시 그위에 또다른 Kureha 카본 종이를 얹은 다음 약 30분 후에 단위 무게당 또는 단위 부피당 매트릭스에 스며든 인산의 양을 측정하여 함침량으로 하였다.

Fig. 2(a)의 기포압력 장치는 모두 Teflon으로 제작되었으며 측정장치(셀) 앞, 뒤에 두개의 완충장치(bumper)를 각각 설치함으로써 질소 가스를 불어넣을 때 매트릭스에 대한 돌발적인 압력의 발생을 줄였다. 측정 cell구조는 #16 sus망 위에 매트릭스가 놓여져 있고 다시 Teflon ring 2개가 놓여진 구조로서 이때 2개의 Te-

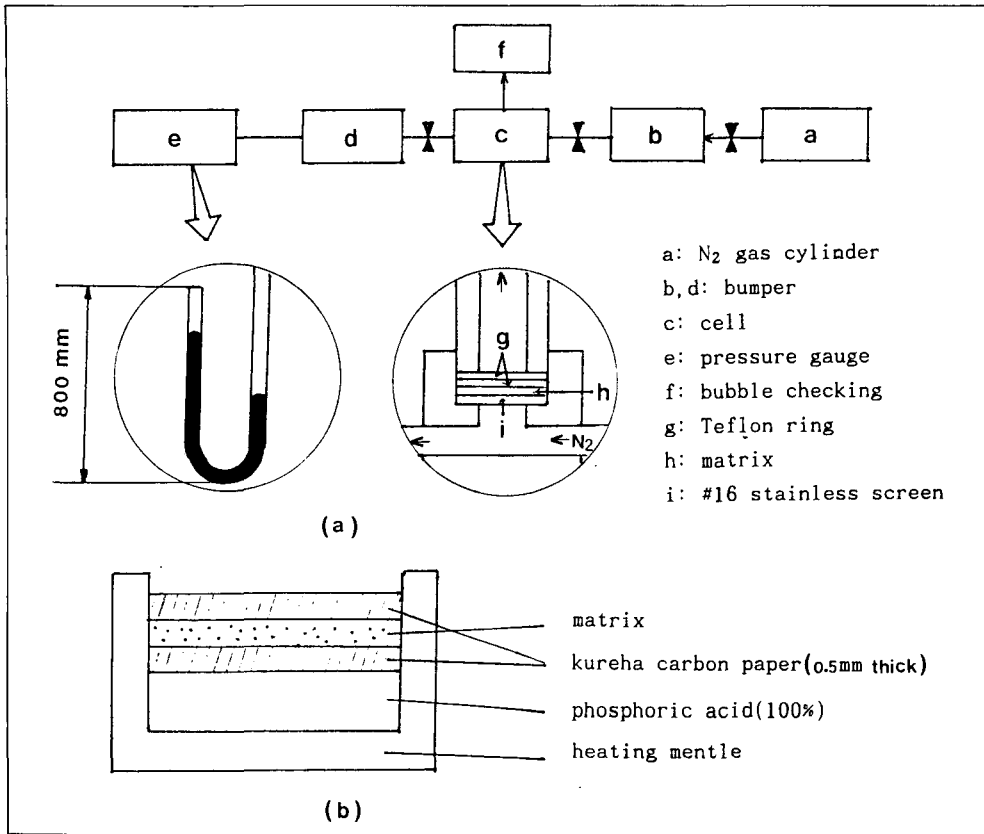


Fig. 2. Bubble pressure(a) & wettability(b) measurement apparatus.

flon ring은 가스의 sealing 및 나사의 조임을 원활하게 하기위함이었다. 질소가스의 압력을 서서히 증가시키면서 bubble checking 부에 처음 기포가 생성될때 나타나는 수은 기둥의 높낮이의 차이를 기포압력값(mmHg)으로 나타내었다.

2-5. 다공도 및 인장강도 측정

메트릭스의 다공도는 porosimeter(Micromeritics pore size 9320)로 측정하였으며, 인장 강도는 Tensilon UTM-4~100(TOYO사) 장치로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Wettability

입경이 다른 각종 SiC분말을 사용하여 PTFE함량을 10~30w/o으로 변화시키면서 매트릭스의 함침률을 측정하였다. Fig. 3(a)는 매트릭스 단위부피당 전해질의 함침량을 나타내었으며 Fig. 3(b)는 단위 무게당 함침된 인산의 양을 나타내었다.Fig.3에서 나타난 바와 같이

함침율은 입자의 크기에 관계없이 PTFE함량이 증가할 수록 감소함을 볼 수 있었다.

단위 부피당 전해질의 함침량(g/cm<sup>3</sup>)은 입경이 큰 SiC분말쪽이 입경이 작은 SiC분말보다 다소 높은 함침률을 보였으나 단위 무게당 전해질의 함침량(g/g)은 입경이 작을 수록 더 높은 함침율을 나타내었다. 특히 whisker로 제작한 매트릭스가 월등히 높은 함침율을 나타내었다. 이러한 원인은 같은 양의 PTFE를 binder 로 사용하여 입경이 작은 SiC분말이나 매우 넓은 비 표면적을 갖고 있는 whisker로 매트릭스를 만들 경우 다공성이 크게 증가 되었기 때문이라고 생각 하였다. 그러므로 함침율과 다공성은 서로 비례함을 알 수 있었으며 이에 대한 측정결과를 Fig.4에 나타내었다.

3-2. 기포압력

Fig.5는 상용화 되어 있는 Tokai 매트릭스와 PTFE 함량에 따라 제작된 매트릭스의 기포 압력을 나타내었다. PTFE함량이 증가할 수록 사용된 모든 매트릭스의 기포 압력이 증가함을 볼수 있었다. 같은 양의 PTFE

함량(예;10w/o)에 대하여 SiC분말을 사용하여 매트릭스를 제작할때 SiC입자가 작을 수록 기포압력이 낮았으며 whisker를 사용하였을 경우 그 보다 더욱 낮았음을 알 수 있었다. 그 까닭은 비표면적이 큰 입자들, 즉 입경이 작은 SiC분말이나 whisker를 사용하여 매트릭스를 제작할 경우 같은 양의 PTFE함량에서 다공성은 증가되었으나(Fig. 3), 전해질을 강하게 담지할 수 있는 작은 pore의 생성이 적게 이루어 졌기 때문이라고 생각되며 보다 기포압력을 높이기 위해서는 PTFE함량을 증가시키거나 큰 입자의 SiC분말을 사용하여야 함을 알 수 있었다. 결과 whisker를 사용하여 직접 제작한 매트릭스와 Tokai 매트릭스가 각각 340, 342 mmHg로 가장

낮은 기포압력을 나타내었다. 따라서 SiC입경이 작을 수록 또는 비표면적이 클수록 기포압력이 감소함을 알 수 있었으며 Fig.3에서 나타난 바와 같이 함침량은 그 반대로 증가함을 알 수 있어 기포압력과 함침량이 서로 반 비례 관계임을 알 수 있었다. 대개 인산형 연료전지에 사용되는 매트릭스의 기준 기포 압력은 261 mmHg<sup>7)</sup>로 알려져있다.

3-3. 혼합 매트릭스

앞서의 결과에서 입경이 작은 SiC분말이나 whisker를 사용하여 매트릭스를 만들 경우 비표면적이 커 함침율은 증가하나 기포압력은 오히려 감소함을 알 수 있었고 입경이 큰 분말을 사용할 경우에 그 반대임을 알 수 있었다. 그러므로 비표면적이 적고 입경이 큰 SiC분말과 비표면적이 매우 큰 whisker를 여러가지 비율로 혼합하여 매트릭스를 만들경우 보다 함침량과 기포압력을

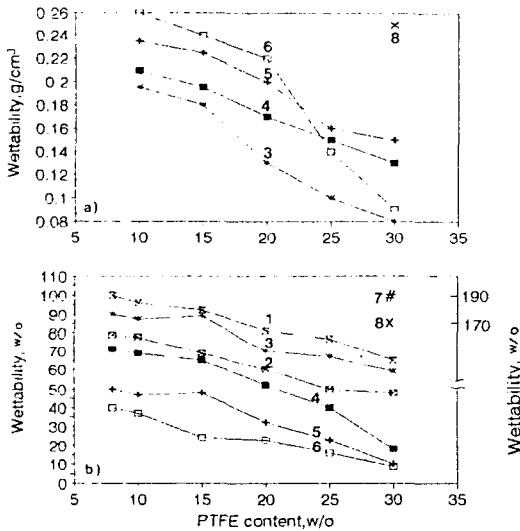


Fig. 3. The effect of PTFE content on the wettability of matrices utilizing various SiCs.

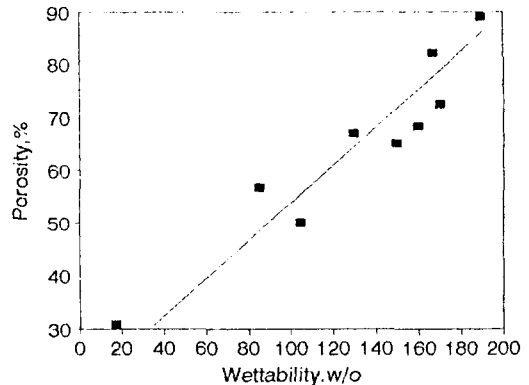


Fig. 4. Linear relationship between porosity and wettability.

Table 1. Characteristics of various matrices.

Matrix composition			Bubble pressure (mmHg)	Wettability		Porosity %	Tensile strength (Kg/cm <sup>2</sup> )
Powder(6.3 um) :Whisker	Ptee %	Teg %		g/g	g/cm <sup>3</sup>		
0:1	30	0	340	170	0.24	72.4	8.2
1:1	20	0	450	130	0.22	67	—
2:1	20	0	500	105	0.23	50	—
1:2	20	0	415	150	0.21	65.0	—
1:0	30	0	630	17	0.1	30.7	—
0:1	30	5	310	167	0.26	82.	7.0
1:1	20	5	356	190	0.34	88.9	6.5
1:0	20	5	370	85	0.19	56.7	4.8
Tokai	28.57	?	342	160	0.27	68.3	5.5

증가시켜 향상된 매트릭스를 제조할 수 있다고 보였다. 또한 TEG를 첨가함으로써 보다 전극제조를 원활하게 할 뿐 아니라 함침량을 증가 시킬수 있다고 생각되어 각종 무게비로 혼합하여 제작한 매트릭스의 특성들을 비교하여 Fig.3 및 Table 1에 나타내었다.

Table 1에 나타난 바와 같이 whisker 또는 SiC분말을 단독으로 사용했을 때보다 혼합하여 제작한 매트릭스가 함침율과 기포압력 면에서 보다 향상된 값을 보여줌을 알 수 있었다. 또한 함침율을 더욱 증가시키고 매트릭스의 제작을 손쉽게 하기위해 TEG를 첨가 함으로써 함침율이 증가하였음을 알 수 있었으며 인장강도도 함께 증가 하였음을 알 수 있었다.

Fig.3에서 나타난 바와 같이 10w/o PTFE 함량에 대해서 6.3um의 SiC분말로 매트릭스를 제작할 경우 TEG를 첨가함으로써 함침율이 38w/o에서 80w/o로 증가함을 볼 수 있고, 2um의 SiC powder를 사용하였을 경우에도 86w/o에서 95w/o로 함침량이 증가되었음을 볼 수 있었다.

따라서 매트릭스의 제작을 용이하게 하고 PTFE와 SiC분말과의 혼합을 보다 균일하게 하기 위하여 유화

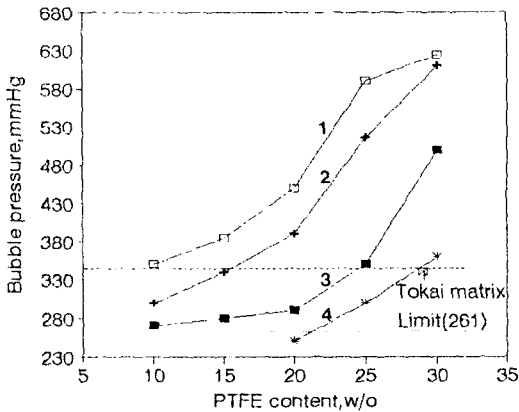
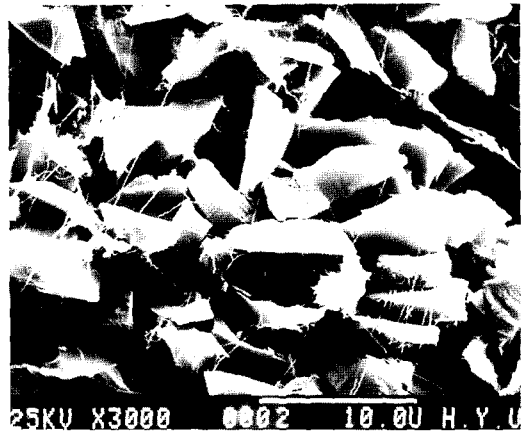


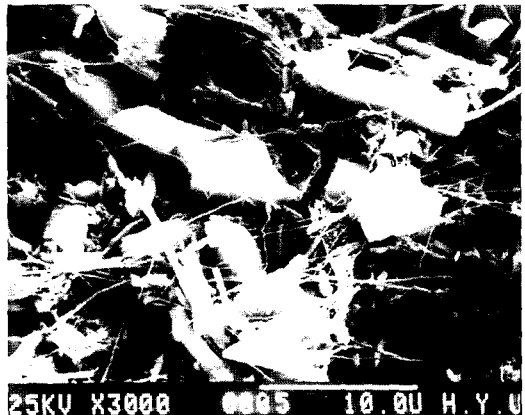
Fig. 5. Dependences of bubble pressure of matrices on PTFE contents.

제로서 TEG( triethylene glycol)를 혼합한 결과 함침률에 상당히 큰 영향을 주었음을 알 수 있었다.

Fig. 6 은 whisker와 6.3 nm의 SiC분말을 무게비로



(a)



(b)

Fig. 6. SEM photographs of matrices. (a): Matrix prepared with 10% PTFE and 6.3 nm SiC powder (b): Matrix prepared with 20% PTFE and 6.3 nm SiC powder and whisker(1:1)

Table 2. Comparison of physical properties of Tokai and made matrix.

Properties	Tokai	Made matrix
Tensile strength (Kgf/cm <sup>2</sup> )	5.5	6.5
Porosity (%)	68.3	88.9
Bubble pressure (mmHg)	342	356
Composition ratio (PTFE/SiC)	28.57/71.43	20/80 (powder (6.3 um/whisker=1/1)

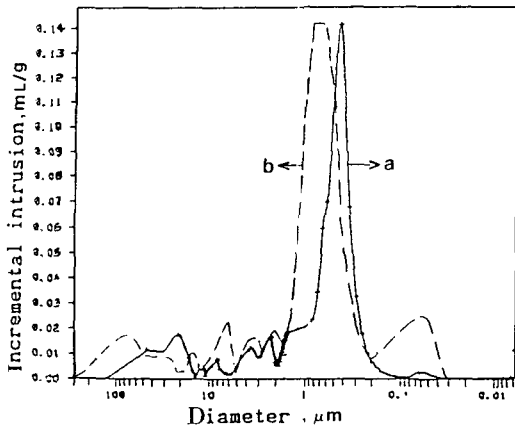


Fig. 7. Pore distribution diagrams of Tokai(a) & made matrix(b).

1:1로 혼합하고 PTFE함량을 20w/o, TEG를 5w/o를 첨가하여 제작한 매트릭스(a)와 6.3 μm SiC분말과 PTFE함량을 10w/o, TEG를 5w/o 첨가하여 제작한 매트릭스(b)의 단면도를 관찰한 SEM 사진이며, Table 1은 Tokai 제품과 본 제품과의 물리적 성질을 비교한 것이며 Fig. 7은 현재 시제품으로 나와 있는 Tokai제품의 매트릭스와 본 연구에서 제작한 매트릭스(Fig. 6(b))의 기공분포도를 비교하여 나타낸 그림이다. Fig. 6의 SEM 사진에서 TEG를 첨가 함으로서 SiC분말과 whisker 그리고 PTFE가 매우 고르게 분산 되었음을 알 수 있었으며 (b) 매트릭스의 경우 이때의 인장강도는 6.5 Kgf/cm<sup>2</sup> 이었고 함침율은 190w/o, 다공도는 88.9% 이었다.

Fig. 8은 이들 매트릭스를 실제 단전지에 응용하여 시간에 따른 전극성능을 비교하여 나타낸 그림이다.

사용된 전해질은 100w/o 인산용액으로 매트릭스에 함침시켜 사용하였으며 작동온도는 150°C 였다. 전극은 PTFE(50w/o)가 결합된 Pt/carbon(VULCAN XC-72)다공성 전극<sup>4)</sup>이며 이때 사용된 촉매의 양은 0.5 mg/cm<sup>2</sup> 이었다.

Fig. 8에서 나타난 바와 같이 Tokai 매트릭스와 본 연구에서 제작한 매트릭스(whisker: powder(6.3 nm)=1:1)모두가 시간이 지남에 따라 전극성능이 감소함을 볼 수 있었으나 제작한 매트릭스가 다소 우수함을 알 수 있었다. Fig. 8에서와 같이 전극성능을 떨어뜨리는 원인으로서의 촉매에 기인된 것, 전극구조 자체에 기인된 것 그리고 그 밖의 원인에 의한 것이 다소 있겠으나 매트릭스에서 함침량에 따른 IR강하와 작동시간에 따른 전해질의 마름 현상이 가장 중요한 영향일 것이라 생각하였다. 그 이유는 함침율이 큰 매트릭스의 경우 많은 전해질을 함유하고 있기 때문에 IR강하가 적을 것이며

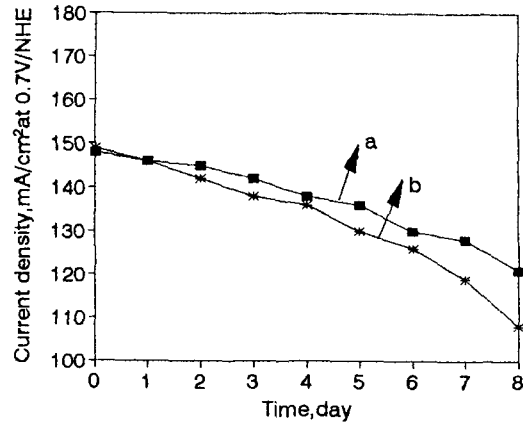


Fig. 8. Comparison of cell performances as to matrices a: Made matrix b: Tokai matrix.

극부적인 전해질의 마름현상 또한 늦어지게 때문이다. 따라서 본 연구에서 제작된 매트릭스가 Tokai 매트릭스보다 성능이 다소 우수함은 함침율이 커 전해질의 마름을 늦추어 주었을 뿐 아니라 인산전해질에 대한 담지력(기포압력)이 높았기 때문이라고 생각하였다.

실제 인산형(혹은 알카리형) stack(multi cell)운전에 있어서 전해질의 마름을 방지하기 위해서 작동 압력을 높여 인산의 증발속도를 늦추거나 인산 전해질을 계속 공급하여 줄수 있는 인산 “저장소” 또는 circulating system을 설치하여 사용함으로써 stack의 수명을 향상시키고 있는데 바로 그러한 이유때문이다.

인산전해질의 마름을 방지하여 수명을 증가시킬 뿐 아니라 전극성능을 보다 향상시키고자 수소극보다 산소극의 가스압력을 다소 높게 걸어 주는데 이때 매트릭스는 이러한 압력차이를 견딜 수 있는 높은 기포압력값을 가져야 한다.

따라서 전지성능에 매트릭스의 함침율과 기포압력이 매우 중요한 요소임을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

인산형 연료전지에 사용가능한 매트릭스를 제작하고 자 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 입경이 작은 SiC powder가 입경이 큰 SiC powder보다 큰 함침율을 나타내었다.
2. Powder보다 whisker로 만든 매트릭스가 더 큰 함침율을 나타내었다.
3. 그러나 whisker로 만든 매트릭스의 기포압력은 powder로 만든 매트릭스보다 좋지 않았다.
4. 따라서 SiC powder와 whisker를 일정한 비로 혼

합하여 매트릭스를 제작함으로써 우수한 기포압력 및 함침율을 보였다.

5. PTFE를 혼합하여 매트릭스를 제작할 경우 유연성을 주고자 TEG를 첨가함으로써 함침량이 보다 향상된 매트릭스를 제조할 수 있었다.

6. 본 연구에서 제작한 매트릭스중 가장 우수한 매트릭스는 TEG 5w/o를 첨가하여 제작한 whisker+SiC powder(1:1)+PTFE(20w/o) 매트릭스였다. 이때의 인장강도는 6.5 Kgf/cm<sup>2</sup>이었고 함침율은 190w/o, 다공도는 88.9% 이었으며 기포압력은 356 mmHg이었다.

## 감 사

본 연구는 동력 자원부에서 시행한 대체에너지 기술 개발사업비 지원에 의해 수행된 결과이며, 이에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. H. R. Kunz and G. A. Gruver, *Electrchimica Acta*, **219**, 23 (1978).
2. D. T. Chin, H. H. Chang, *J. Applied Electrochemistry*, **19**, 95 (1989).
3. P. N. Loss, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 882 (1983).
4. A. J. Allpeby and B. S. Baker, *ibid.*, **125**, 404 (1978).
5. A. A. Adams, R. T. Foley and H. J. Barger, *ibid.*, **124**, 1228 (1977).
6. P. Zelency, B. R. Scharifker, and J. O·M. Bockris, *ibid.*, **13**, 2262 (1986).
7. A. J. Appleby, F. R. Foulkes, "Fuel Cell Handbook", Van Nostrand Reinhold, N. Y (1989).
8. Y. W. Kim, J. S. Lee외, "인산형 연료전지용 전극 제작및 응용" 중간 보고서, 동력자원부 (1991).
9. J. I. Park, D. Y. Yoo, J. S. Lee, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **28**, 395 (1990).
10. J. I. Park, J. W. Kim, J. S. Lee, *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **1**, 224 (1990).
11. J. W. Kim, Y. W. Kim, J. S. Lee, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **29**, 513 (1991).
12. J. W. Kim, Y. W. Kim, J. S. Lee, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **24**, 162 (1991).