

## 인산형 연료전지(PAFC)용 전해질 매트릭스의 제조방법이 전극/매트릭스 계면특성에 미치는 영향

윤기현 · 최재열 · 장재혁 · 김창수\*

연세대학교 세라믹공학과

\*한국에너지기술연구소

(1997년 8월 22일 접수)

### Effect of Preparation Methods of a Matrix Retaining Electrolyte on the Characteristics of a Phosphoric Acid Fuel Cell

Ki Hyun Yoon, Jae Yeol Choi, Jae Hyuk Jang and Chang Soo Kim\*

Dept of Ceramic Eng., Yonsei University

\*Korea Institute of Energy Research

(Received August 22, 1997)

#### 요 약

SiC whisker와 결합제인 PES(polyestersulfone)를 기본으로, 용매, 분산제, 가스제로는 각각 dichloromethane, span 80(sorbitan monooleate), TPP(triphenyl phosphate)를 사용하여, 테이프캐스팅, 롤링, 테이프 캐스트-코팅, 롤-코팅법 등의 방법으로 매트릭스를 제조하여 전해질 매트릭스의 제조방법에 따른 단위전지 특성의 변화를 고찰하였다. 다양한 방법으로 제조한 전해질 매트릭스를 사용하여 단위전지를 구성한 후, 교류임피던스법 및 순환전류 전압법을 이용하여 연료전지 특성을 분석하였다. 테이프 캐스트-코팅법으로 제조한 매트릭스로 구성된 단위전지가 전극 내의 전극활성면적인 삼상계면 면적의 증가로 인하여 가장 작은 분극저항을 가지는 것으로 나타났으며, 전지 성능 측정 결과에서도 0.6 V에서 466.34 mA/cm<sup>2</sup>의 가장 높은 전류밀도를 나타내었다.

#### ABSTRACT

The matrices which consisted of SiC whisker, PES(polyestersulfone) as a binder, span 80(sorbitan monooleate) as a surfactant, TPP(triphenyl phosphate) as a plasticizer and dichloromethane as a solvent, have been prepared by the various methods such as tape casting, rolling, tape cast-coating and roll-coating method. The fuel cells of single stack type using these matrices are characterized by ac impedance spectroscopy and cyclic voltammetry technique. A fuel cell using a matrix prepared by the tape cast-coating method shows the best performance of 466.34 mA/cm<sup>2</sup> at 0.6V because it has the lowest polarization resistance at the interface between electrodes and a matrix due to the largest three phase contact region of gases, catalyst and electrolyte.

**Key words :** Matrix retaining electrolyte, Phosphoric acid fuel cell, Polarization resistance, Three phase contact region

#### 1. 서 론

19세기 영국의 그로브경(Sir. W.R. Grove)에 의해 최초로 발명된 이후 연료전지는 그 에너지 효율성 및 환경적인 측면으로 인해 최근 관심이 더욱 고조되고 있다.<sup>1)</sup> 연료전지는 화학에너지를 열에너지로의 전환단계를 거치지 않고 직접 전기에너지로 전환시키므로 Carnot cycle에 의한 에너지 제한을 받지 않아 높은 에너지 효율

을 가지며<sup>2)</sup>, 소음이 적고, 공해 물질을 만들어 내지 않고, 작은 크기의 발전기로도 큰 발전용량을 얻을 수 있으므로 외딴 지역의 발전 장치로 이용되거나<sup>3)</sup>, 군사용 및 우주 항공용으로 이용되고 있으며, 최근에 관심을 모으고 있는 전기 자동차에 대한 동력원으로서도 연구가 진행되고 있다.<sup>4)</sup> 여러 종류의 연료전지 중 가장 실용화에 접근한 인산형 연료전지(PAFC)는 CO<sub>2</sub> gas에 의한 성능 저하 현상(CO<sub>2</sub> poisoning)이 없고<sup>5)</sup>, 200°C 정도의

고온에서도 1~2% 정도의 CO에는 안정하며, 또한 전극 반응에 의한 폐열을 다시 이용할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 아직까지 실용화되는 데에는 해결되어야 할 문제점들이 있는데, 그 중 특히 느린 산소환원반응에 의한 큰 음극 과전압의 문제와 장시간 운전시의 급격한 성능 저하의 문제점이 가장 시급하게 해결되어야 할 과제이다.<sup>6)</sup> PAFC의 성능을 결정하는 것은 다공성 전극 내에서 전극, 반응 가스, 촉매로 이루어지는 삼상계면의 면적으로 이것은 전극의 미세 구조 및 전해질인 인산에 대한 젖음성 등에 의해 결정된다. 따라서 이제까지 PAFC에 대한 연구는 이러한 삼상계면이 형성되는 전극에만 집중되어져 왔다.<sup>7)</sup> 그러나 실제적으로 삼상계면을 결정짓는 요소는 전극 뿐만 아니라 전극과 직접 접촉하고, 양쪽 전극 사이에서 전해질인 인산을 유지하여 이온의 전도 통로를 만들어 주는 매트릭스에 의해서 큰 영향을 받는다. 특히 다공성 전극내의 전기화학적 활성 면적인 삼상계면의 면적을 결정한다는 점에서 매트릭스의 중요성도 간과될 수 없다.

PAFC용 매트릭스로서 안정적으로 사용되기 위해서는 여러가지 특성을 만족시켜야 한다. 즉 높은 기공율 및 기공압을 가져야하며 열전도도가 우수하고 전자에 대해 부도체이어야 한다. 또한 고온 고전위 상태에서 인산에 대해 내산성이 우수해야 한다.<sup>8,9)</sup> 위의 조건들 이외에도 전극과의 계면 접촉 면적을 넓히기 위해 표면이 매끄러워야 하며<sup>9)</sup>, 또한 인산에 대한 젖음성이 높아야 매트릭스 내부에 존재하는 기공이 모두 인산을 함침할 수 있어서 전해질에 의한 전해질 저항, Re를 감소시킬 수 있다.<sup>10,11)</sup> 본 실험에서는 위의 매트릭스의 필요 조건 중 고기공율을 실현하기 위해 일반적으로 사용되는 SiC powder 대신 SiC whisker를 사용하였으며, 인산에 대한 젖음성을 증진시키기 위하여 이전에 결합제로 사용되어 오던 PTFE(polytetrafluoroethylene) 대신 인산에 대해 친화성(lyophilicity)을 갖는 PES(polyester-sulfone)를 결합제로 사용하였다.<sup>12)</sup> 그러나 위의 구성요소들만으로 제조된 매트릭스의 경우에는 결합제인 PES가 충분한 가소성을 갖지 못하기 때문에 실제 작업에 사용되기에는 부적절하다. 따라서 이러한 작업성의 문제를 해결하기 위하여 적합한 가소제인 TPP(triphenyl phosphate)를 첨가해 가소성을 증진시켰다.

이전까지는 구형의 SiC powder를 사용하여 매트릭스를 제조하는 방법으로 롤링법<sup>13)</sup>, 테이프 캐스팅법<sup>14)</sup>, 코팅법<sup>9)</sup>, 스크린 프린팅법이나 분무법<sup>11)</sup> 등이 사용되어 왔다. 본 실험에서는 위의 제조 방법 중 이미 결과가 보고된 바 있는 SiC whisker를 사용한 테이프 캐스팅법<sup>15)</sup>과 롤링법 및 이들을 응용하여 코팅법에 적용시킨 테이프 캐스트-코팅법 및 롤-코팅법을 개발하고, 구형의 SiC

powder 대신 침상형의 SiC whisker를 사용하여 매트릭스를 제조한 후 제조방법의 차이에 따른 각 특성들을 비교하여 보았다.

## 2. 실험

전해질 매트릭스의 기공율을 높이기 위해서 일반적으로 사용하는 SiC particle 대신 SiC whisker로 매트릭스를 제조하였다. 결합제로는 인산함침도를 높이기 위해 인산에 대해 친화성을 갖는 PES(polyestersulfone)를 사용하였다.<sup>15)</sup> 균일한 미세 구조를 얻기 위해 용매인 dichloromethane( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )에 친화성을 갖는 span 80(sorbitan monooleate)을 분산제로 사용하였으며, 작업성의 향상을 위해 TPP(triphenyl phosphate)를 가소제로 첨가하였다. 사용된 SiC whisker는 Tokarwhisker사의 TWS-100(average length: 10  $\mu\text{m}$ , aspect ratio: 22.2, bulk density: 0.04~0.1  $\text{g}/\text{cm}^3$ , apparent density: 3.20  $\text{g}/\text{cm}^3$ )을 사용하였으며, span 80은 Yakuri 사의 CP급, dichloromethane은 Yakuri 사의 GR급을 사용하였다. 본 실험에서는 첨가량을 SiC whisker에 대한 wt%로 나타내었는데, 이는 용매의 양이 다른 구성물에 대하여 너무 큰 값을 가지기 때문이다.

전해질 매트릭스의 제조공정은 다음과 같다. SiC whisker 분말 1 g당 10 ml에 해당하는 용매 dichloromethane에 SiC whisker 분말 무게에 대해 3 wt%에 해당하는 span 80을 첨가해 30 분 가량 교반하여 분산제를 용매에 완전히 용해시킨 후 SiC whisker를 첨가하여 2시간 동안 교반시켜 입자가 완전히 분산되도록 한다. 한편 SiC whisker의 20 wt%에 해당하는 PES를 충분한 양의 용매에 넣고 초음파 진동장치를 이용하여 완전히 용해시킨 후, 가소제인 TPP를 SiC whisker 무게에 대하여 10 wt%를 첨가해 30 분 이상 교반하여 투명한 용액 상태의 결합제 용액을 만든다. 이렇게 제조된 결합제 용액(PES와 TPP의 혼합 용액)을 SiC whisker와 span 80의 slurry에 첨가하고 2시간 동안 교반시킨 후, 파개를 제거하여 용매를 증발시켜 캐스팅에 적합한 점도인 4 poise가 되도록 한다. 위와 같이 제조된 slurry로 테이프 캐스팅법이나 롤링법을 이용하여 낱장 형태나 코팅된 형태의 매트릭스를 제조한다. 여기서 코팅된 형태는 전극위에 직접 테이프 캐스팅하는 방법을 테이프 캐스트-코팅법, 전극 위에서 직접 롤링하는 방법을 롤-코팅법이라고 하였다. 테이프 캐스팅법을 이용하여 캐스팅하는 경우에는 위의 slurry를 이중날 doctor blade를 이용해 250  $\mu\text{m}$  정도 두께의 낱장 형태로 캐스팅한다. 이때 doctor blade의 날높이는 첫번째가 500  $\mu\text{m}$ , 두번째가 350  $\mu\text{m}$ 가 되도록 하며, 뽑음속도(casting speed)는

10 cm/sec로 한다. 롤링법을 이용할 경우에는 slurry를 운반 필름 위에 붓고 롤러 높이가 400 μm인 롤러로 10 cm/sec의 캐스팅 속도로 롤링시킨다. 낱장 형태가 아닌 코팅된 매트릭스를 제조할 시에는 테이프 캐스팅법을 이용하거나 롤링법을 이용하는 경우에 상관없이 운반 필름 위에 전극을 고정시키고, 그 위에 매트릭스를 직접 캐스팅시킨다. 제조된 매트릭스는 건조실에서 하루동안 충분히 건조시킨 후 열처리한다. 매트릭스의 열처리는 우선 100°C/hr의 승온속도로 220°C까지 승온시킨 후, span 80과 잔류 가스체를 제거하기 위해 220°C에서 30분간 유지시킨다. 그리고 다시 같은 승온속도로 300°C까지 승온시킨 후 결합제가 SiC whisker 입자 둘레를 충분히 둘러싸서 입자 사이에서 결합력을 발휘할 수 있도록 다시 300°C에서 30분 유지시킨 후 로냉시킨다.

각 매트릭스의 기공율은 아르키메데스법을 이용하여 측정하였으며, 인산함침도는 건조 매트릭스의 질량에 대한 인산을 함침한 매트릭스의 질량의 비로 나타내었다. 실제 연료전지의 작동 조건 하에서 매트릭스가 견디는 압력차인 기공압을 측정하기 위해, 인산을 함침시킨 후 한쪽면에 질소 가스를 불어 넣어 압력을 증가시키면서 반대편에 기포가 발생할 때의 압력을 측정하였다.

전류-전압 특성, 임피던스 및 순환전류전압 특성 등을 측정하기 위해 제조된 매트릭스를 이용하여 단위전지를 구성하였다. 단위전지는 전극반응이 일어나는 전극 촉매층과 이를 지지하며 촉매층 내로의 반응 가스 공급을 돕는 전극 지지체로 구성된 양극(수소전극)과 음극(산소전극), 그리고 그 사이의 이온 통로인 전해질을 유지하는 전해질 매트릭스로 구성되어 있다. 여기에 전극 내로 반응 기체를 공급하는 가스 통로의 역할과 전극반응에서 생긴 전자를 외부와 연결시켜주는 역할을 하는 bipolar plate와 이 bipolar plate를 통해 나온 전자를 모아 외부 회로와 연결시켜주는 집전체 등으로 구성되어 있다. 단위전지의 전극면적은 1 cm×1 cm이고 전해질로는 105% 농축 인산을 사용하였으며, 수소 기체의 공급량은 50 cc/min, 산소 기체의 공급량은 75 cc/min, 단위전지의 온도는 170°C로 유지하였다. 전극은 한국 에너지 기술연구소에서 제조한 전극을 사용하였으며, 전극의 Pt 촉매 담지량은 1 mg/cm<sup>2</sup>이다.

교류임피던스법을 이용하여 전극과 매트릭스의 계면 상태가 변함에 따라 단위전지의 분극저항(Rp)과 전해질 저항(Re)이 어떠한 영향을 받는가를 알아보았다. 측정 장치는 Potentiostat(EG&G Princeton Applied Research model 273)와 Frequency Response Analyzer(Solartron Schlumberger 1255 HF)를 연결하여 사용하였다.

교류임피던스법과 연계하여 순환전류전압법을 응용함으로써 매트릭스 표면상태의 변화 및 코팅이 전극 내의

삼상계면 면적에 어떠한 영향을 미치는 가를 확인하였다. 그리고 이때 얻어진 곡선의 면적으로부터 활성전극면적을 구하였다. 기준전극(reference electrode)으로는 측정 전위 범위에서 비교적 일정한 전위를 유지하는 수소전극(anode)을 사용하였다. 우선 각 매트릭스로 단위전지를 구성하고, 삼상계면의 면적을 측정하고자 하는 전극 쪽에는 수소 기체를 주입하고, 그 반대편 전극에는 질소 기체를 주입하였다. 초기 유지 시간(purging time)은 240 초로하고, 조건 전위(condition potential)는 가하지 않았으며, 0.05 V~1.00 V의 범위를 50 mV/sec의 scan rate로 10회 순환 후 결과를 얻었다. 얻어진 삼상계면의 면적은 기하학적 전극 면적에 대한 측정된 실제 활성 전극 면적의 비를 의미하는 roughness factor로 나타내었다.

연료전지의 성능을 측정하기 위해 전압 강하에 따른 전류밀도의 증가를 측정하였다. 단위전지의 집전판에서 나온 연결선을 가변 저항기(ED Lab. RU-610A decade resistor box)와 교류 전류계(Keithley 177 microvolt DMM) 및 교류 전압계(Hewlett Packard 34401A multimeter)와 연결하여 측정하였다. 가변 저항기의 부하를 0.1 Ω에서 100 kΩ의 범위로 변화시키면서 I-V 특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 제조 방법에 따른 매트릭스의 기공율 및 인산함침도의 변화를 나타낸 것이다. 제조 방법에 따라 기공율과 인산함침도는 거의 변화가 없다. 기공율과 인산함침도는 SiC powder와 whisker의 크기 및 모양과 혼합비에 가장 크게 의존하며 테이프 캐스팅 또는 롤링시 slurry의 점도에 의존한다.<sup>14)</sup> Fig. 2에 테이프 캐스팅법과 롤링법에 의해 제조된 매트릭스의 기공 크기 분포를

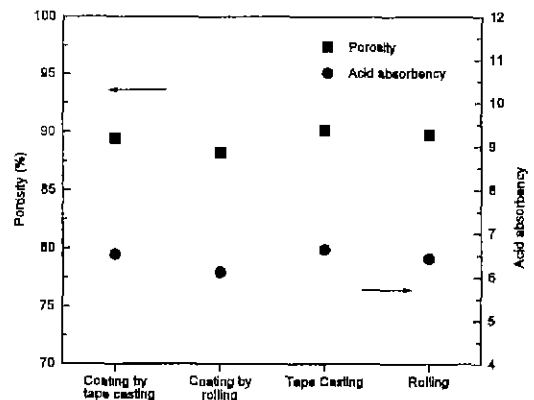


Fig. 1. Porosity and acid absorbency of matrices prepared by the various methods.

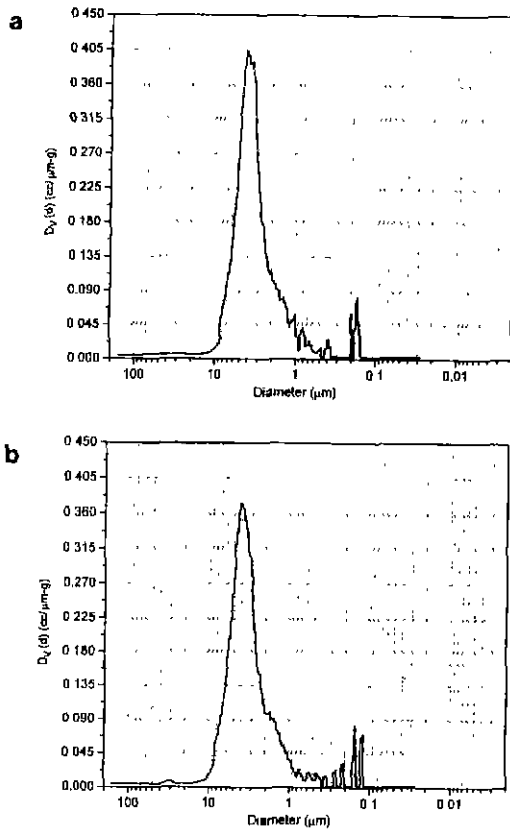


Fig. 2. Pore size distribution of matrices prepared by the various methods. a) tape casting method and b) rolling method.

나타내었는데, 제조 방법에 관계없이 매트릭스 내부의 기공 크기는 3-5 μm가 주를 이루고 있음을 알 수 있으며, 이는 이전의 실험결과와도 일치하고 있다.<sup>15)</sup>

Fig. 3에 제조 방법에 따른 매트릭스의 기공압 변화를 나타내었다. 기공율과 기공크기분포가 거의 동일하기 때문에 이론적으로 제조방법의 변화에 관계없이 기공압이 같아야 하지만 측정결과 큰 차이를 나타내었다. 테이프 캐스팅법과 테이프 캐스팅-코팅법에 의해 제조된 매트릭스가 롤링법 및 롤-코팅법에 의해 제조된 매트릭스에 비해 높은 기공압을 나타내고 있는데, 이것의 원인은 롤링법에 의해 제조된 매트릭스의 경우 롤링시 slurry가 롤러의 표면에 달라붙는 부분에서 약 300 μm 정도의 매트릭스 두께에 비하여 상대적으로 큰 open pore가 생기기 때문이다. 또한 동일한 기공 크기를 갖는 날장 형태의 매트릭스에 비해 코팅된 매트릭스가 더 낮은 기공압을 나타내는데, 이것은 날장 형태의 경우에 사용되는 운반 필름보다 코팅의 경우에 운반 필름 대신 사용되는 전극의 표면이 균일하지 못해서 역시 부분적으로 매트릭

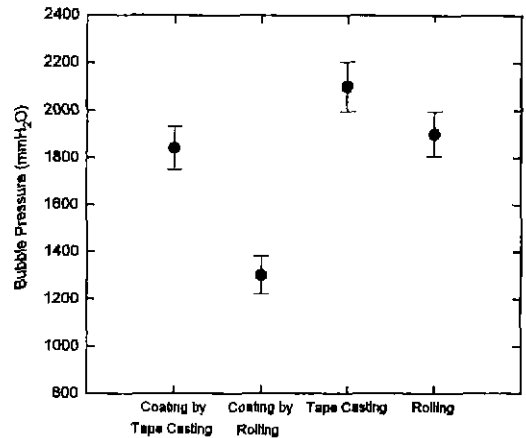


Fig. 3. Bubble pressure of matrices prepared by the various methods.

스의 두께가 얇은 곳이 존재하기 때문이다. 이러한 기공 압은 매트릭스의 전지 장착시 전지성능에는 직접적인 관계가 없지만 매트릭스가 대형화가 될수록 내구성에 영향을 미친다. 위와같이 대형 매트릭스를 제조할 때 발생할 수 있는 표면의 큰 기공 및 두께의 불균일성 등의 문제점은 공정상의 개선 연구로서 매트릭스의 '표면 평탄화 처리' 중 하나인 '구형입자 분무공정'을 개발하여 해결하였다.<sup>15)</sup>

Fig. 4는 테이프 캐스팅법과 롤링법에 의해 제조된 매트릭스의 윗면과 아랫면을 나타낸 SEM 사진이다. (a)와 (b)는 테이프 캐스팅법으로 제조한 매트릭스의 윗면과 아랫면이고 (c)와 (d)는 롤링법으로 제조한 매트릭스의 윗면과 아랫면을 각각 나타내고 있다. 전체적으로 윗면이 아랫면에 비하여 표면의 거칠기가 더 심한 것을 알 수 있는데, 이는 SiC whisker 입자가 10 μm의 평균 길이와 20 이상의 종횡비(aspect ratio)를 가지는 침상으로 이들이 완전한 colloid 형태로 존재할 수 없어 테이프 캐스팅 후 건조시 어느정도 중력에 의해 가라앉기 때문이다. 롤링법에 의해 제조된 매트릭스의 경우는 롤링시 롤러의 표면 장력때문에 slurry가 조금씩 따라 올라와서 매트릭스의 윗 표면이 거칠어진다. 윗면의 경우 테이프 캐스팅 법으로 제조한 매트릭스에 비하여 롤링법으로 제조한 매트릭스의 표면 거칠기가 더 심하게 나타나는데 이는 기공압 측정에서 나타난 결과와 일치하고 있다. 또한 SEM 사진에서 보면 표면의 morphology 뿐만 아니라 밀도도 차이가 있음을 알 수 있다. 매트릭스의 아랫면은 입자의 분포가 밀하게 존재하는 반면, 윗면은 소하게 입자가 존재함을 알 수 있다. 이는 매트릭스 건조시 매트릭스 내부의 SiC whisker 입자가 중력에 의해 아래로 가라앉기 때문이며, 따라서 매트릭스의 아랫면

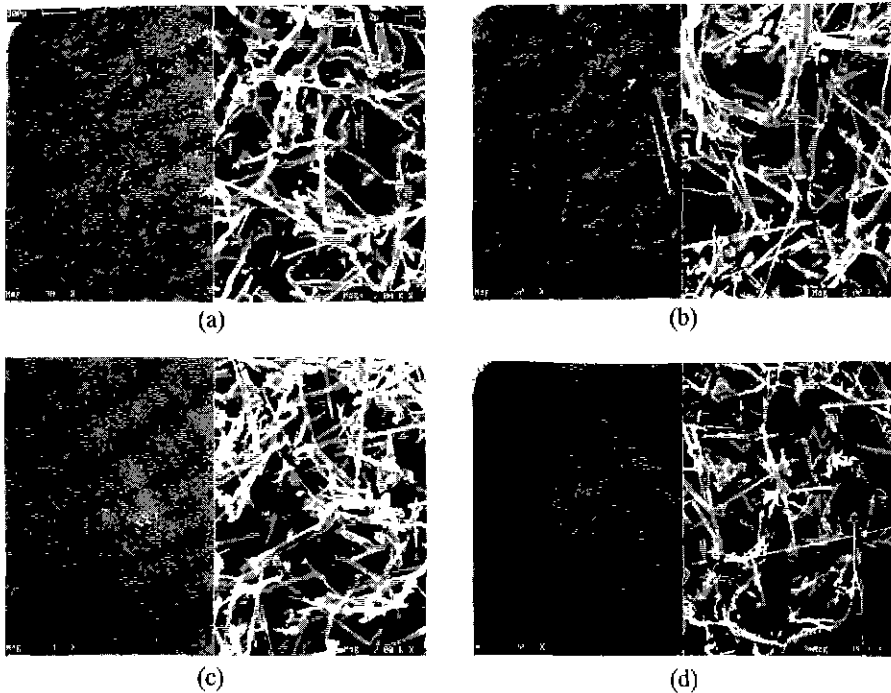


Fig. 4. SEM photographs of matrices prepared by the various methods. a) tape casting method (upper side), b) tape casting method (bottom side), c) rolling method (upper side) and d) rolling method (bottom side).

은 입자가 밀하게 존재하게 되어 기공을 및 기공 크기가 감소한다. 그러나 윗면은 입자가 소하게 존재하므로 기공을 및 기공 크기가 증가한다. 따라서 이러한 매트릭스로 단위전지를 구성하면 표면이 부드럽고 입자가 밀하게 존재하는 아랫면과 접촉한 전극은 매트릭스와의 접촉 면적이 커져 삼상계면의 면적이 넓어질 것이므로 더 작은 분극저항을 갖게 될 것으로 예상되지만, 동시에 매트릭스의 기공율이 작아 함침된 인산의 양이 적으므로 전극반응에 의해 생성된 이온의 확산 속도가 다소 감소할 것으로 예상된다. 이에 비해 거친 표면을 갖고 입자가 소하게 존재하는 윗면과 접촉한 전극은 분극저항이 크게 증가할 것으로 예상된다. 이와 같은 매트릭스의 표면 morphology의 차이에 따른 삼상계면과 분극저항의 변화는 다음의 교류임피던스 분석 및 순환전류전압법에 의한 측정으로 알 수 있다.

Fig. 5는 낱장 형태로 제조한 매트릭스와 전극 위에 직접 코팅한 매트릭스가 단위전지 내에서 전극과 이루는 접촉 상태를 나타내는 단면 SEM 사진이다. 단위전지 성능 측정 후 매트릭스와 전극을 꺼내어 그 단면을 분석하였다. 코팅 매트릭스가 전극 위에서 직접 제조하였기 때문에 낱장 형태의 매트릭스에 비해 전극과의 접촉이 더 우수함을 확인할 수 있으며, 이러한 차이는 삼상계면의 면적과 연관되어 교류임피던스 분석결과 분극

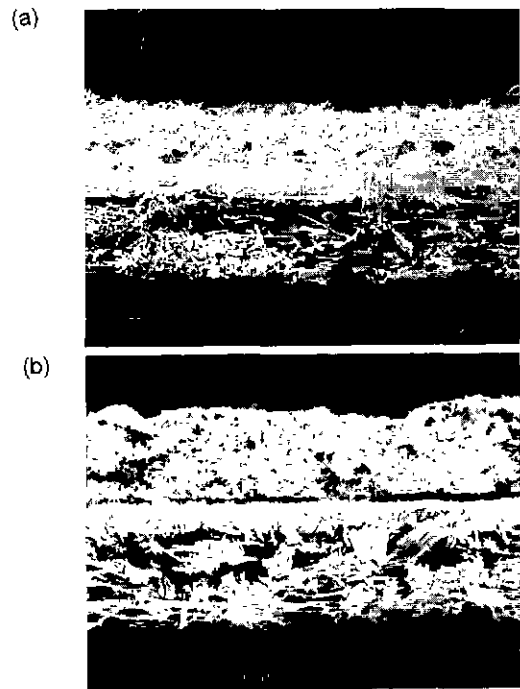


Fig. 5. SEM photographs of the interface between an electrode and a matrix. a) a matrix coated on the electrode and b) a matrix of sheet-type

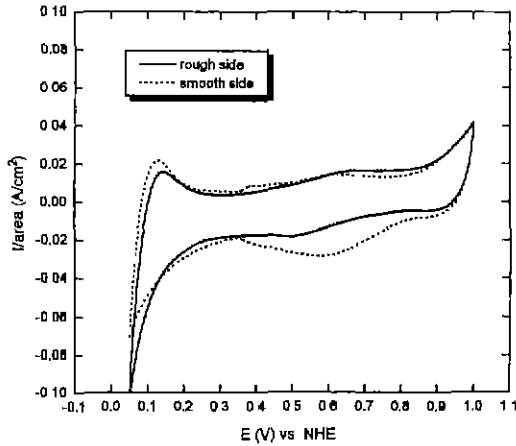


Fig. 6. Cyclic voltammograms of the interface between an electrode and a matrix. rough side: the interface between an electrode and the upper side of a matrix (roughness factor=2674.29), smooth side: the interface between an electrode and the bottom side of a matrix (roughness factor=3270.48).

저항값의 차이로 나타날 것으로 예상된다.

매트릭스의 거친 윗면과 매끄러운 아랫면이 전극 내에 만들어내는 삼상계면의 면적 차이를 알아보기 위하여 이 두면과 전극사이 계면에 대한 순환전류전압 곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 측정된 순환전류전압곡선(cyclic voltammogram)의 모양은 이전의 다른 실험 결과<sup>17)</sup>와 일치하며 수소 흡착에 의한 피크 및 이중층 영역(double layer region) 등이 모두 나타나 있다. 표면이 매끈한 매트릭스의 아랫면의 경우, 기하학적 전극 면적(겉보기 크기)에 대한 측정된 전극의 실제 활성 반응 면적의 비를 의미하는 roughness factor가 3270.48로 큰데 비해, 표면이 거친 윗면은 2674.29에 불과하다. 따라서 매끈한 아랫면이 거친 윗면에 비해 전극 촉매층 내에 더 넓은 삼상계면을 만들어 낼 수 있다. 이 roughness factor들은 일반적인 다공성 Pt 전극의 roughness factor 값인 2000정도에 비하여 큰데<sup>6)</sup>, 이는 측정시 H<sub>2</sub> 휘발이나 지지체 탄소의 이중층 충전용량(double layer capacity) 등에 의한 전류값이 수소흡착에 의한 전류값에 더해져 나타나기 때문이다.<sup>18)</sup>

Fig. 7은 다양한 제조 방법으로 제조된 매트릭스를 사용하여 구성된 단위전지의 교류임피던스 측정 결과이다. Nyquist 곡선이 고전위에서 더 완벽한 반원 형태를 보이는데, 이는 일반적인 연료전지의 임피던스 측정 결과와 일치한다.<sup>19)</sup> 전해질 저항은 측정 전위의 변화에 상관없이 일정하며, 수소전극과 산소전극 각각에 해당하는 두 개의 반원으로 이루어져 있는 전극과 매트릭스 계

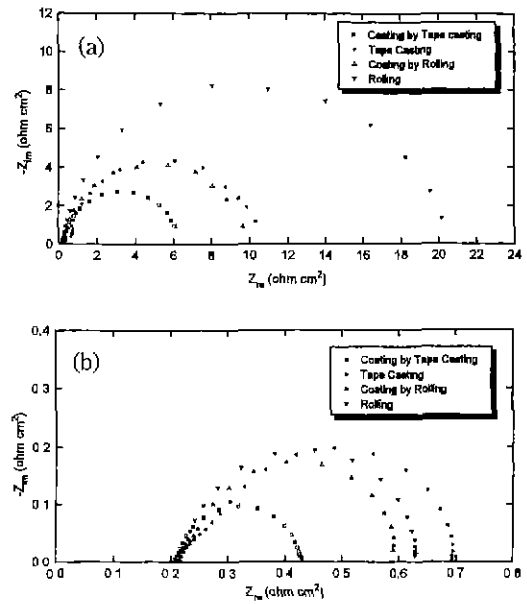


Fig. 7. AC impedance spectroscopy of the fuel cells using the matrices prepared by the various methods. (a) at 0.9V and (b) at 0.7V

면에서의 분극 저항은 측정 전위가 감소함에 따라 전극 주위에 집중되어 있던 수소 이온이 활발히 이동하게 되어 0.7-0.6 V 부근에서는 내부 저항과 비슷한 크기로 감소한다. 일반적으로 수소 전극에서의 분극 저항은 산소 전극에 의한 분극 저항에 비하여 아주 작기 때문에 거의 하나의 반원으로 이루어진 것처럼 보인다. 등가 회로는 인산을 함유하고 있는 매트릭스와 수소 전극과의 계면, 매트릭스와 산소 전극 사이의 계면은 커패시터와 저항의 병렬 연결로 매트릭스 내부는 저항만으로, 이들은 각각 직렬로 연결된 단순한 형태로 구성하였다.<sup>15)</sup> 전해질인 인산이 액체이므로 여러 가지 분극 현상이 존재하는 고체 전해질과는 달리 이중층에서 발생하는 화학 변환에 의한 분극 이외의 분극 현상은 무시할 수 있기 때문이다. 구성된 등가회로는 실제 단위 전지의 임피던스를 측정된 그림과 비교하여 구성의 정당성을 확인하였다.

제조방법의 차이에 관계없이 기공률 및 인산함침도가 비슷하기 때문에 내부저항을 나타내는 Re는 거의 차이가 없었으며, 전극과 매트릭스 계면에서의 접촉 상태에 의존하는 분극저항의 차이가 크게 나타났다. 먼저 Fig. 7의 (a)는 OCV(open circuit voltage) 부근인 0.9V에서 측정한 Nyquist 곡선이다. 테이프 캐스팅-코팅법에 의해 제조된 매트릭스로 만든 단위전지가 가장 작은 분극저항, Rp를 나타내며, 그 다음은 롤-코팅, 테이프 캐스팅, 롤링법의 순서로 Rp 값을 나타내고 있다. 전지 운전 전위 부근인 0.7 V에서도 분극 저항의 절대값은 크게 감

소하였지만 0.9 V에서와 같은 경향을 나타내고 있다 (Fig. 7(b)). 이는 Fig. 5에서 확인한 바와 같이 코팅법으로 제조한 매트릭스가 낱장 형태의 매트릭스에 비해 전극과의 계면에서의 접촉 상태가 우수하여 더 넓은 삼상계면을 만들기 때문이다. 또한 테이프 캐스팅법에 의해 제조된 매트릭스가 롤링법에 의해 제조된 매트릭스에 비해 작은 분극저항을 나타내는데, 이는 테이프 캐스팅법에 의해 제조된 매트릭스의 표면이 롤링법에 의해 제조된 매트릭스의 표면보다 매끈하여 전극과의 계면 접촉이 넓기 때문이다. 위의 교류임피던스 측정 결과로부터 전지의 성능을 예상하여 보면 다음과 같다. 매트릭스 내의 기공율이 일정하므로 매트릭스에 함침된 전해질에 의한 전해질 저항이 같고, 외부 도선 및 stack에 의한 저항 과전압이 일정하다고 가정하면, 매트릭스와 전극 계면에서의 분극저항이 작은 순서로 전지 성능이 나타나리라 예상할 수 있다. 위의 Nyquist 곡선들로부터 전극 내의 삼상계면과 관계되는 이중층 충전용량, Cdl을 구하여 보았다.<sup>20)</sup> Cdl 값이 크면 저장할 수 있는 하전의 양이 더 크다는 것을 의미하며 이는 더 넓은 삼상계면을 의미한다. 가장 작은 분극저항을 갖는 테이프 캐스트-코팅법으로 제작된 매트릭스로 구성된 단위전지가 199.82 mF/cm<sup>2</sup>로 가장 큰 Cdl 값을 나타내었으며, 다음은 롤-코팅법, 테이프 캐스팅법, 롤링법 등의 순서대로 나타났는데, 이는 앞의 분극저항 측정 결과와 일치하며, 이를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 Cdl과 분극저항의 역수가 직선적인 비례관계를 갖는 것은 분극저항의 감소가 증가된 삼상계면 면적에 의한 것이라는 가정을 확인해 주는 결과이다.

Fig. 9에 여러 가지 공정으로 제조한 매트릭스들로 구

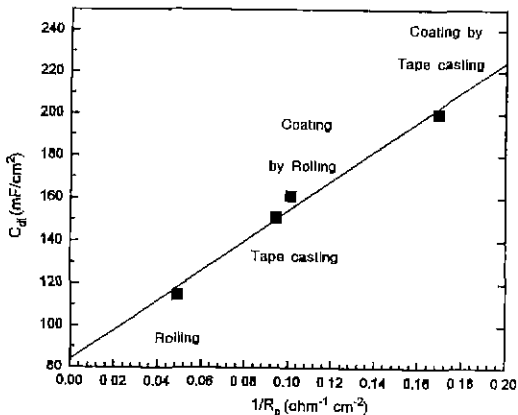


Fig. 8. The relationship between double layer capacitances and polarization resistances of the fuel cells using the matrices prepared by the various methods.

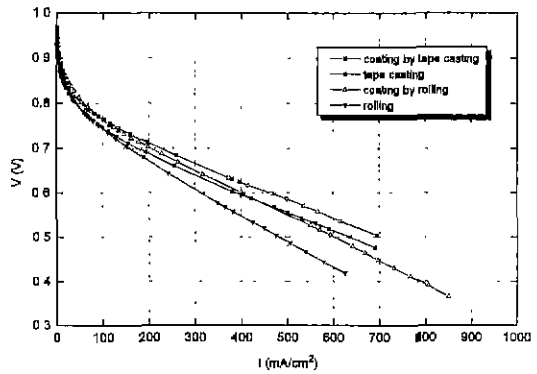


Fig. 9. The performance test of the fuel cells using the matrices prepared by the various methods.

성된 단위전지의 전류-전압 특성을 나타내었다. 교류임피던스 분석에서 예상할 수 있었던 바와 같이 가장 넓은 삼상 계면으로 인하여 가장 작은 값의 분극 저항을 가지는 테이프 캐스트-코팅법에 의해 제조된 경우가 가장 우수한 성능을 나타내었다. 그 다음은 롤-코팅, 테이프 캐스팅, 롤링법으로 제조한 매트릭스를 장착한 연료전지 순으로 성능을 나타내었으며 이는 교류 임피던스 결과와 일치하고 있다. 특히 테이프 캐스트 코팅법으로 제조한 매트릭스를 사용하여 구성한 단위전지의 경우 0.6 V에서 466.34 mA/cm<sup>2</sup>의 높은 전류밀도를 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

제조방법에 따라 기공율 및 인산함침도에 의존하는 내부저항은 비슷한 값을 나타내었으나, 전극과 매트릭스 계면에서의 접촉 상태에 의존하는 분극저항은 큰 차이를 나타내었다. 전극 위에 매트릭스를 직접 코팅하는 방법이 일반적인 낱장 형태로 제조하는 매트릭스에 비해 가스/촉매층/인산이 이루는 삼상계면의 면적이 증대하여 더 낮은 분극저항 값을 나타내었다. 또한 롤링법에 의해 제조된 매트릭스보다는 테이프 캐스팅법에 의해 제조된 매트릭스가 더 낮은 분극저항 값을 나타내었다. 따라서 테이프 캐스트-코팅법에 의해 제조된 경우가 가장 우수한 성능을 나타내었으며, 그 다음은 롤-코팅, 테이프 캐스팅, 롤링법으로 제조한 매트릭스를 장착한 연료전지 순으로 나타났다. 테이프 캐스트-코팅법으로 제조한 매트릭스를 사용하여 만든 단위전지의 경우 0.6 V에서 466.34 mA/cm<sup>2</sup>의 높은 전류밀도를 얻을 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 G-7 과제의 일부로서 한국에너지기술연구

소의 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. Leo J.M.J. Blomen and M.N. Mugerwa, Fuel Cell Systems, pp.19-88, 307-309, Plenum Press, New York (1993)
2. H.A. Liebhafsky, "The Fuel Cell and the Carnot Cycle," *J. Electrochem. Soc.*, **106**(12), 1068-1071 (1959)
3. A. Ascoli, J.D. Pandya and G. Redaelli, "Electrical characterization of a 2.5 kW Phosphoric acid fuel Cell stack Operating on Simulated Reformed Biogas," *Energy*, **14**(12), 875-878 (1989)
4. A.J. Appleby and F.R. Foulkes, Fuel Cell Handbook, pp.16-19, 105-202, 322-323, Van Nostrand Reinhold, New York (1989)
5. K.R. Williams and D.P. Gregory, "Electrolytes for low Temperature Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **110**(3), 209-213 (1963)
6. A. McDougall, Fuel Cells, pp.24-46, 53-66, John Wiley & Sons Inc., New York (1986)
7. M. Sakaguchi and M. Ohta, "Characterization of the Three-phase Equilibrium on a Porous Electrode for Fuel cell," *J. Electrochem. Soc.*, **136**(7), 1923-1927 (1989)
8. M. Ueno, T. Shirogami and N. Segawa, "Fuel Cell Electrolyte Matrix and Method for Manufacturing the Same," U.S. Patent, 4,661,423 (1987)
9. R.C. Stewart, Jr., "Process for Forming a Fuel Cell Matrix," U.S. Patent, 4,173,662 (1979)
10. K. Mitsuda, "Single Component Cell for Phosphoric Acid Type Fuel Cell," U.S. Patent, 4,517,260 (1985)
11. R.D. Breault, "Silicon Carbide Electrolyte Retaining Matrix for Fuel Cells," U.S. Patent, 4,017,664 (1977)
12. J.C. Trocciola, J. Powers and R.G. Martin, "Silicon Carbide Matrix for Fuel Cells," U.S. Patent, 4,695,518 (1987)
13. K. Mitsuda, I. Hirata, H. Miyoshi and K. Kitazaki, "Method of Manufacturing an Electrode for a Fuel Cell," U.S. Patent, 4,603,060 (1986)
14. K.H. Yoon, J.H. Huh, J.H. Jang, C.S. Kim and E.S. Kim, "Modelling of an Electrolyte Matrix for a Phosphoric Acid Fuel Cell," *J. Mater. Sci.*, **31**, 6063-6067 (1996)
15. 윤기현, 장재혁, 허재호, 김창수, 김태희, "복소임피던스법에 의한 인산형 연료전지용 전해질 매트릭스 특성," 한국요업학회지, **32**(2), 189-196 (1995)
16. 윤기현, 홍성하, 장재혁, 김창수, "PAFC용 전해질 매트릭스의 표면 평탄화 처리가 전지 특성에 미치는 영향", 한국재료학회지 (채택되었음)
17. T. Maoka, "Electrochemical Reduction of Oxygen on Small Platinum Particles Supported on Carbon in Concentrated Phosphoric Acid," *Electrochimica Acta*, **33**(3), 371-383 (1988)
18. J.C.K. Ho and D.L. Piron, "Real Active Surface area Determination by Adsorption/desorption of Overpotential Deposited Hydrogen," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(4), 1144-1149 (1995)
19. I.D. Raistrick, "Impedance Studies of Porous Electrodes," *Electrochimica Acta*, **35**(10), 1579-1586 (1990)
20. W.M. Vogel and K.A. Klindinst, "Gas diffusion and Electrolyte Penetration in Porous gas Diffusion Electrodes," *Electrochimica Acta*, **22**, 1385-1388 (1977)



ASAP 2010)를 이용한 분체의 표면적 측정도 동시에 행하였다. 유변학적인 거동은 점도계(Haake, VT500)를 사용하여 조사하였으며 특히 분산제의 최적량 결정에 있어서는 일정한 전단 변형률에서 분산제량을 변화시킬 때 점도가 가장 낮은 점으로 정하였다. 그 외 시트의 수축률을 버니어캘리퍼스(Mitsutoyo, CD-20)를 사용하여 측정하였고 밀도는 시트의 크기와 무게로 계산하였다. 시트의 파단면의 미세구조는 주사전자현미경(SEM: JEOL, JSM-5400)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 본 실험에서 사용한 AES11, AM21 알루미

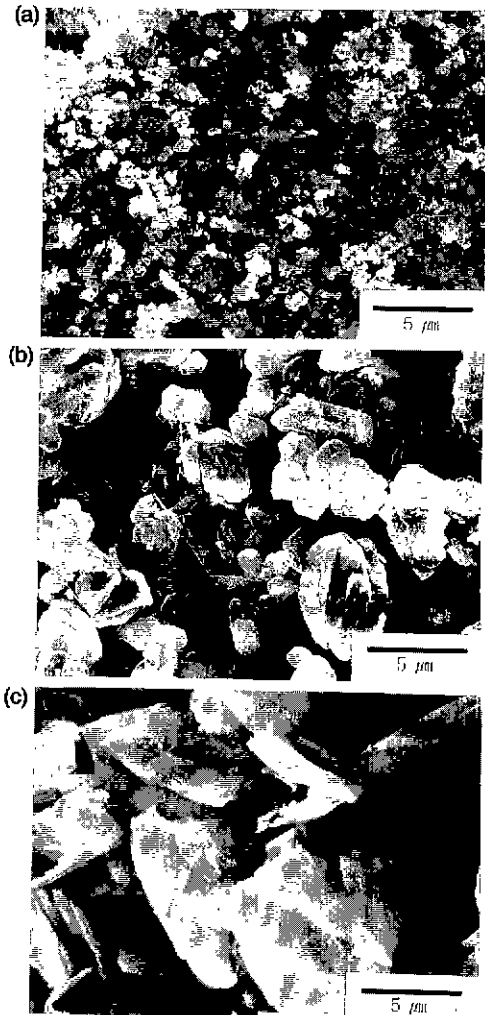


Fig. 1. Microstructures of used (a) AES11, (b) AM21 and (c) talc powders.

나 및 활석 분체의 주사전자현미경사진이다. Fig. 1의 (a)에는 AES11 알루미나 분체를 나타내었는데 침강법으로 측정된 분체의 평균입경은 0.42 μm, 그리고 BET로 측정된 비표면적이 7.0 m<sup>2</sup>/g으로 나타났다. (b)에는 AM21 알루미나 분체를 나타내었는데 평균입경이 3.58 μm 그리고 비표면적이 1.2 m<sup>2</sup>/g으로 나타나 이들간의 입자 크기는 8배 이상, 그리고 비표면적은 6배 정도 차이가 나는 것으로 평가되었다. 그 외 입자의 형태나 분산 정도는 서로 유사하였다. 한편 (c)에는 활석 분체를 나타내었는데 입자 모양은 불규칙하지만 모두 판상의 형태를 가지고 있으며, 침강법으로 측정된 평균입경은 7.86 μm, 비표면적은 5.85 m<sup>2</sup>/g으로 나타났다.

Fig. 2의 (a), (b), (c)는 각각 AES11, AM21 그리고 활석 분체에 대하여 분산제량에 따른 슬러리의 점도 변화를 나타낸 것이다. 전단 속도는 15/s로 하였다. AES

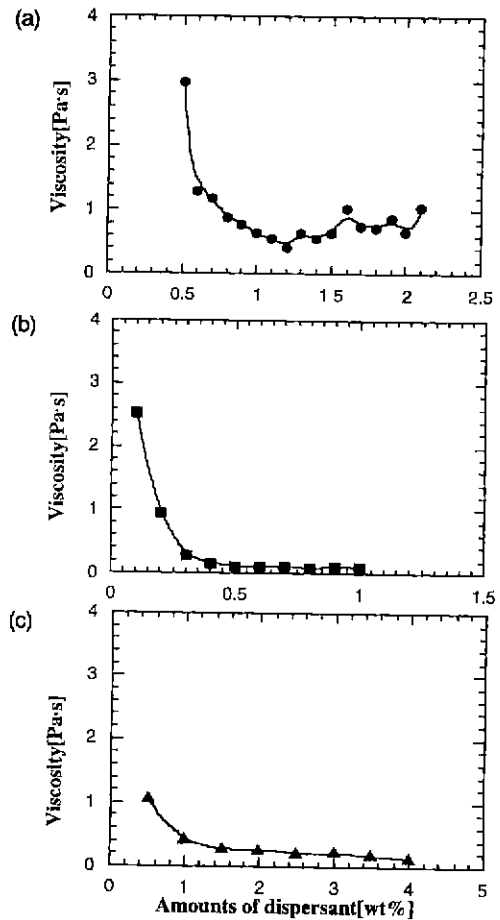


Fig. 2. Variations of viscosity in (a) AES11, (b) AM21 and (c) talc powders with an addition of dispersants. Shear rate is 15/s.