

PAFC용 전해질 매트릭스의 표면 평탄화 처리가 전지 특성에 미치는 영향

윤기현 · 홍성하 · 장재혁 · 김창수*

연세대학교 세라믹공학과

*한국에너지기술연구소

Surface Smoothing Effects of a Matrix Retaining Electrolyte on Characteristics of a PAFC

K. H. Yoon, S. H. Hong, J. H. Jang and C. S. Kim*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

*Korea Institute of Energy Research

(1997년 9월 4일 받음, 1997년 11월 4일 최종수정본 받음)

초 록 인산형 연료전지(PAFC)용 전해질 매트릭스의 표면 거칠기를 감소시켜 분극저항을 줄이고 작업성을 향상시키기 위해 SiC whisker를 사용하여 일반적인 테이프 캐스팅법으로 제조된 매트릭스의 거친 표면을 평탄화 처리하였다. 구형 입자의 분무공정을 이용하여 표면 평탄화 처리(process 1)하는 경우와 롤링을 이용하여 표면 평탄화 처리(process 2)하는 두가지 공정을 시도하였으며, 두가지 공정 모두 기공율과 인산 함침도를 유지시키면서, 매트릭스의 표면 거칠기를 감소시키고 기공압, 가소성 및 인장강도를 향상시킬 수 있었다. 위와 같이 제조한 매트릭스로 연료전지를 구성하여 교류 임피던스 분석을 한 결과, 표면 평탄화 처리는 매트릭스 표면의 거칠기를 감소시킴으로써 전극과의 접촉시 계면에서의 분극 저항을 감소시켜 전지성능을 향상시키는 것으로 나타났다. process 2는 표면의 거칠기 감소뿐 아니라 표면에서의 인산함침도가 커서 가장 우수한 전지특성을 나타내었으며, process 1은 매트릭스 표면에 불규칙하게 존재하는 거대 기공을 완전히 제거하고 기공압을 크게 향상시킬 수 있기 때문에 대형의 매트릭스 제조를 가능하게 하였다.

Abstract The surface smoothing processes were applied to the preparation of an electrolyte matrix of a PAFC (phosphoric acid fuel cell) to reduce the polarization resistance and enhance the workability of a PAFC. The one(process 1) was to spray SiC powders on a rough side of the matrix prepared by the tape casting method and the other(process 2) was to roll a rough side of the matrix prepared by the tape casting method. The matrices prepared by both process 1 and process 2 showed higher bubble pressure, tensile strength and flexibility than those of the matrix without the surface smoothing process. The surface smoothing processes were found to improve cell performance by analyzing ac impedances of the fuel cells with the matrices prepared by three different processes. The process 2 showed the best performance among the three processes because an active reaction area of the electrode was enlarged due to the reduced surface roughness of interfaces between a matrix and an electrode and the use of a lyophilic binder for phosphoric acid. The large scaled matrices could be fabricated using the process 1 because a few large open pores which were obstacles in preparation of the large scaled matrix, were removed using the powder spraying.

1. 서 론

연료전지는 전기 화학적 반응을 통하여 연료의 연소열을 직접 전기에너지로 변환시키는 장치로써 에너지의 이용률이 매우 높고 천연가스나 메탄올과 같은 석유 대체 연료를 사용할 뿐 아니라 공해물질의 생성이 거의 없어 에너지절약 및 환경오염 방지에 커다란 역할을 할 수 있다¹⁻³⁾. 300 °C 이하의 저온에서 사용하는 저온형인 인산형 연료전지(PAFC)는 천연가스등의 개질가스를 이용할 수 있고 공해를 일으키지 않으며 전도도가 높은 액체를 전해질로 사용하여 낮은 온도에서도 작동할수 있는 장점 때문에 일찍 부터 주목을 받아왔다⁴⁻⁵⁾. 또한 CO₂ 가스에 의한 성능 저하 현상(CO₂ poisoning)이 없고, 200 °C 정도의 고온에서도 1~2 % 정도의 CO에는 안정하며, 또한 전극 반응에 의한

폐열을 다시 이용할 수 있다는 장점이 있다⁶⁾.

지금까지 연료전지의 성능을 향상시키기 위해서는 가장 중요한 요소인 전극 촉매층의 특성 향상에 집중되어 왔다. 그러나 전극 사이에서 액상의 전해질인 인산을 유지하여 이온의 전도 통로의 역할을 하는 매트릭스 역시 전지의 장시간 안정한 운전에 큰 영향을 미치며, 또한 실제로 전극 반응이 일어나는 삼상계면 면적에 영향을 미침으로써 직접적인 성능에도 중요하다고 할 수 있다⁷⁾. 다공성 구조체인 매트릭스의 기공율을 향상시켜 더 많은 양의 인산을 함침시키기 위하여 SiC 구형 입자 대신 SiC whisker를 사용하거나, 일반적으로 사용되는 결합제인 PTFE(polytetrafluorethylene) 대신 인산에 친화력을 갖는 PES(polyestersulfone)을 사용하는 등의 재료적인 측면에서의 개선과 아울러, 테이프 캐스팅법, 롤링법, 코팅법 등의 다양한 제조방

법을 시도하여 가장 적합한 방법을 선택하려는 연구들이 수행되었다⁷⁻⁹⁾. SiC whisker를 사용하여 제조할 경우 매트릭스의 윗면은 doctor blade 또는 롤러에 의해 표면의 whisker가 굽히거나 붙게되어 건조후 표면의 형상이 거칠고 불규칙하게 된다. 반대로 carrier film에 접하는 매트릭스의 아랫면은 매끈하며 균질한 입자 분포를 이룰 수 있게 되어 윗면과의 표면 상태의 차이가 크게된다. 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 예상되고, 이에 비해 거친 표면을 갖고 입자가 소하게 존재하는 윗면과 접촉한 전극은 분극저항이 증가할 것으로 예상된다⁶⁾.

따라서 본 연구에서는 테이프 캐스팅법으로 제조된 매트릭스의 장점인 고기공율과 높은 인산함침도를 유지하면서, 작업성을 향상시키고 분극저항을 감소시키고자 매트릭스의 거친 표면에 대하여 표면을 평탄하게 하는 공정을 개발하였다. 먼저 첫 번째 방법으로 구형 입자의 분무공정을 이용하여 SiC whisker들 사이를 메움으로써 거친 표면을 평탄화 처리 하였다. 두번째 방법으로는 테이프 캐스팅법으로 제조된 매트릭스를 열처리하기 전에 롤링 공정을 추가함으로써 매트릭스의 표면을 평탄하게 처리하였다. 위의 두가지 표면 평탄화 처리 공정에 대하여 가장 적합한 조건을 결정하고 기존의 테이프 캐스팅법으로 제조된 매트릭스와 비교하여 매트릭스의 표면 평탄화 처리가 연료전지의 특성에 어떠한 영향을 미치는가를 고찰하였다.

2. 실험 방법

매트릭스의 구성 물질로는 SiC whisker와 친 인산성 결합제인 PES(polyestersulfone), 분산제인 span 80(sorbitan monooleate)과 가스제인 TPP(triphenyl phosphate)를 사용하였다. 용매로는 결합제인 PES에 대해 용해력을 가진 dichloromethane(CH₂Cl₂)을 사용하였다^{7-8,10)}. SiC whisker 분말 1 g당 10 ml에 해당하는 용매 dichloromethane을 준비하고, 여기에 SiC whisker에 대해 3 wt%에 해당하는 span 80을 첨가해 30 분 가량 교반하여 분산제가 용매에 완전히 용해되도록 한다. 이 용액에 SiC whisker를 첨가하여 2 시간 동안 교반시켜 분산제의 분자들이 SiC 입자들의 주위를 완전히 둘러쌀 수 있도록 완전히 분산시킨다.

한편 SiC whisker 무게의 20 wt%에 해당하는 PES를 충분한 양의 용매에 넣고 초음파 진동기를 이용하여 투명한 상태의 용액이 되도록 완전히 용해시킨다. PES가 용해된 용액에 다시 TPP를 첨가해 30 분 이상 교반하여 투명한 용액 상태가 되게 한다. 이렇게 제조된 PES와 TPP의 혼합 용액을 미리 2 시간이상 교반시킨 SiC whisker와 span 80의 slurry에 첨가한 후, 다시 2 시간 동안 교반시켜 PES와 TPP의 혼합물이 SiC whisker 입자의 둘레를 고르게 둘러싸도록 한다.

마지막 단계로 여러 첨가물들을 균일하게 혼합시키고 위

의 최종 slurry가 캐스팅에 적합한 점도인 4 (±1) poise 가 되도록 용매를 자연 증발시키며 교반시킨다. 위와 같이 제조된 slurry로 doctor blade를 사용한 테이프 캐스팅법을 이용하여 sheet 형태의 매트릭스를 제조한다. 테이프 캐스팅법을 이용하여 캐스팅하는 경우에는 위의 slurry를 250 μm정도 두께의 sheet 형태로 캐스팅한다. 이때 doctor blade의 날 높이는 350 μm가 되도록 하며, 뺨음속도는 10 cm/sec로 한다.

이렇게 제조한 매트릭스를 건조시킨후 표면 평탄화 처리를 하고 열처리한다. 표면 평탄화 처리의 첫 번째는 매트릭스가 전극과 접촉하는 아랫 부분의 반대편인 윗면의 표면 거칠기를 개선하기 위하여 SiC 구형 입자를 사용하여 whisker로 제조한 매트릭스의 윗면에 분무공정하는 방법이다. 용매로써 물, 분산제로써 PEG(polyethylene glycol)를 사용하고, 결합제로써 PTFE(polytetrafluoroethylen)를 사용하여 slurry를 만들어, 테이프 캐스팅하여 제조한후 건조시킨 whisker 매트릭스의 거친 윗면에 분무한 후 열처리하였다. 분무시 PTFE를 사용한 이유는 PES를 용해할 수 있는 dichloromethane이 독성이 강해서 분무공정에 부적절하기 때문이다. 두 번째 방법은 테이프 캐스팅하여 제조한 매트릭스를 건조한 후 열처리하기 전에 거친 윗면을 롤링 처리 하여 표면 평탄화 처리를 한 후 열처리하는 공정이다. 이 두 공정을 편의상 각각 process 1, process 2로 하였다. 그림 1에 매트릭스의 제조 공정도를 나타내었다.

표면 평탄화 처리를 하여 제조한 매트릭스의 내부 구조와

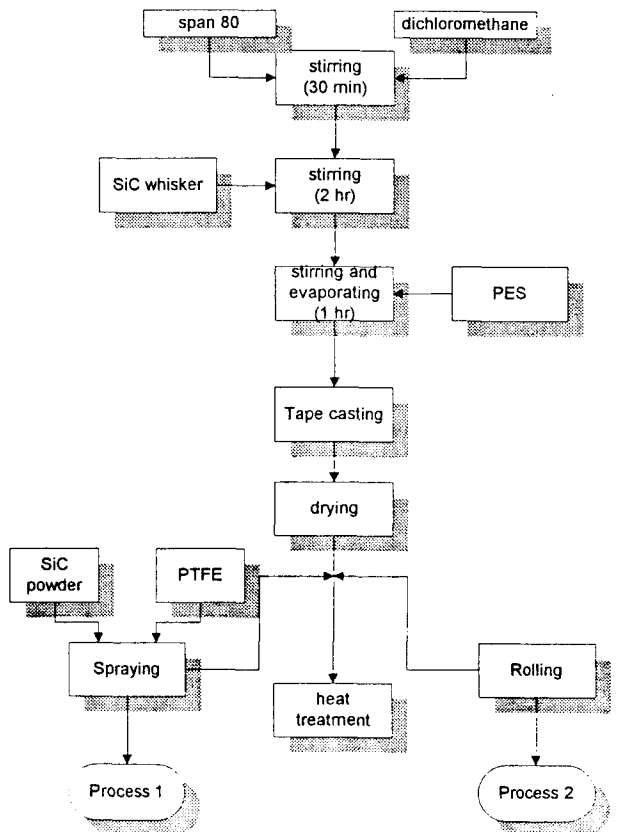


Fig. 1. Flow chart of matrix preparation.

기공 분포, 표면의 변화를 알아보기 위해서 표면 평탄화 처리를 하여 제조한 매트릭스의 윗면과 단면을 SEM으로 관찰하였다. 기공율은 아르키메데스법을 이용하여 측정하였으며, 인산함침도는 건조 매트릭스에 인산을 완전히 함침시킨후 표면의 인산을 제거하고 인산을 함침하고 있는 매트릭스의 무게를 측정한 후 매트릭스 함침된 인산의 질량의 비로 다음과 같이 결정하였다.

인산함침도 =

$$\frac{\text{인산을 함침한 매트릭스의 질량} - \text{매트릭스의 질량}}{\text{매트릭스의 질량}}$$

기공압은 실제 연료전지의 작동 조건하에서 매트릭스의 양단에 걸리는 압력차를 견디어 내고 양 전극을 통하여 공급되는 산소와 수소기체의 cross-over를 방지하기 위한 능력이다. 우선 매트릭스에 105 % 인산을 함침시킨 후 기공압 측정장치에 넣고 매트릭스의 한쪽 면에 질소 가스를 서서히 흘려 보내면서 압력을 증가시켜 반대편 면에 기포가 생길 때까지의 압력을 기공압으로 결정하였다.

위와같이 제조한 매트릭스를 사용하여 단위전지 형태의 연료전지를 구성한 후 전기화학적 특성 및 성능을 측정하였다. 전극과 매트릭스의 계면 상태가 변함에 따라 단위전지의 분극저항, R_p 와 전해질 저항, R_e 가 어떠한 영향을 받는가를 알기 위해 교류 임피던스 측정을 수행하였다. 측정 장치는 Potentiostat(EG&G Princeton Applied Research model 273)와 Frequency Response Analyzer(Schlumberger 1255 HF)를 연결하여 사용하였으며, 측정 및 결과 분석은 Model 398 Electrochemical Impedance software 1.01 program(EG&G Princeton Applied Research)을 사용하여 수행하였다. 180 °C의 온도에서 O.C.V.(open circuit voltage) 부근인 0.9 V와 전지의 실제 사용 전위 부근인 0.7 V에서 각각 임피던스 측정을 하여 그 결과를 Nyquist plot 형태로 나타내었다. 얻어진 곡선에 대해 복소 최소 자승법(CNLS, complex nonlinear least squares)을 수행해 양극 및 음극의 분극저항을 구하였다¹¹⁾. 본 연구에서 분극저항, R_p 과 전해질저항, R_e 값은 전극의 기하학적 면적에 대한 단위면적당 특성값으로 나타내었다. 연료전지의 성능은 전압 강하에 따른 전류밀도의 증가(I-V 특성)의 형태로 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.

3. 결과 및 고찰

SiC 구형 입자 분무공정을 이용한 process 1에 대하여 분무하는 구형 입자층의 두께에 따른 매트릭스의 기공율과 인산 함침도를 그림 2에 나타내었다. 구형 입자층의 두께가 증가할수록 기공율과 인산함침도가 감소하는데, 이는 막대형의 whisker보다 단위 부피당 충전 밀도가 높은 구형 입자가 매트릭스 윗면의 whisker 틈새를 차지하기 때문이다.

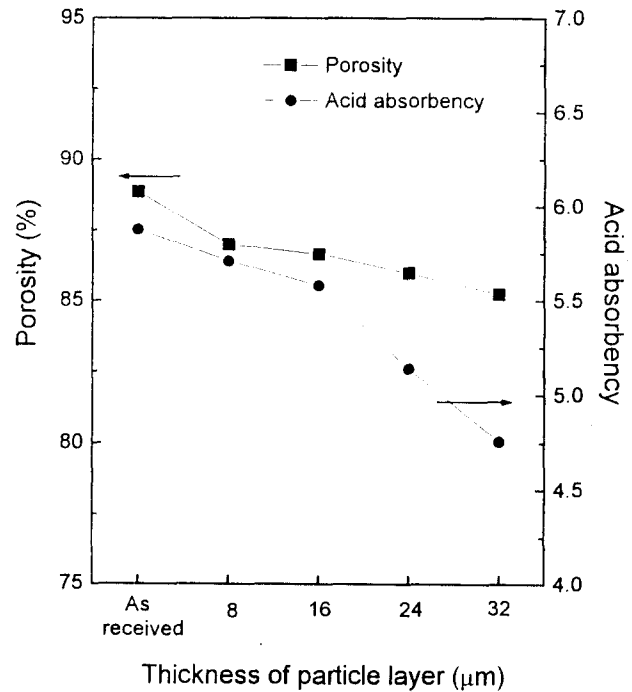


Fig. 2. Porosity and acid absorbency of matrices with different thickness of particle layer.

특히 인산 함침도의 경우는 분무하는 구형 입자층에 사용되는 PTFE가 소수성 결합제이기 때문에 PES를 사용한 경우에 비하여 같은 기공율일 때 더 낮은 인산함침도를 나타내고 있다. 또한 구형 입자층의 두께(두께에 대한 오차 범위는 ±10 %)가 약 16 μm와 약 24 μm 사이에서 인산함침도의 감소 기울기의 변화 정도가 심한 것을 관찰할 수 있었는데, 이러한 이유는 구형 입자층의 두께가 약 16 μm 이상 되는 경우 테이프 캐스팅법으로 제조된 매트릭스의 거친 틈새를 채워 주는 효과뿐만 아니라 구형 입자들만으로 구성된 새로운 층을 형성하기 때문이다.

그림 3은 process 1에 대하여 분무하는 구형 입자층의 두께에 따른 기공압 측정 결과이다. 구형 입자층의 두께가 증가할수록 기공압이 증가하는데, 이러한 이유는 기공율과 인산 함침도의 경우와 마찬가지로 구형 입자층이 쌓이면서 가스가 지나가는 경로가 whisker만으로 이루어진 매트릭스 층에 비해서 좁아지고, 충전 밀도가 높은 구형 입자가 더 높은 압력을 견딜 수 있기 때문이다. 구형 입자층의 두께가 어느 정도 이상이 되면 표면 평탄화 정도는 차이가 없기 때문에 기공율과 인산함침도가 크게 저하되지 않고, 기공압 향상에 기여하게 되며 표면의 거칠기도 해소할 수 있는 구형 입자층의 두께는 약 16 μm정도가 가장 적당한 것으로 생각된다. 그리고 일반적인 테이프 캐스팅법으로 제조된 매트릭스의 경우 막대형인 whisker들이 서로 불규칙하게 얽힌 구조를 이루면서 기공율과 인산 함침도가 증가하지만, 불규칙하게 얽힌 구조 사이로 극소수의 거대한 open pore가 표면에 발생할 경우 가스의 cross-over가 일어나 매트릭스로서의 기능을 상실하게 되는 경우가 있었다. 하지만 분무공정을 이용하는 표면 평탄화 처리가 매트릭스 표면

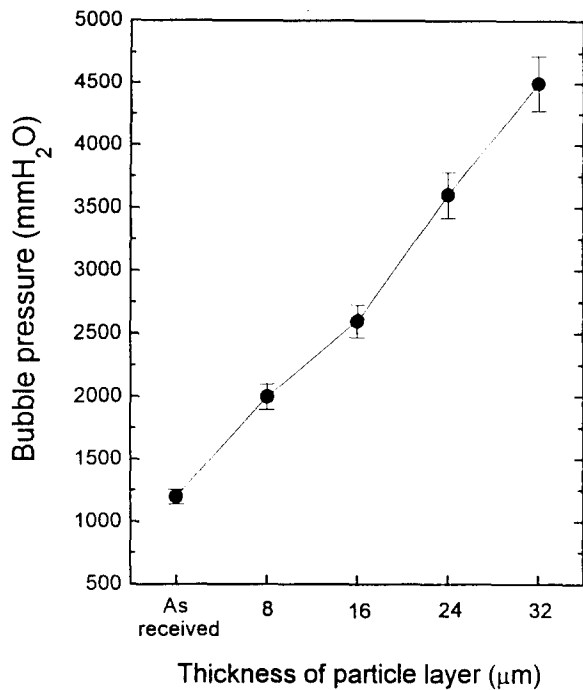


Fig. 3. Bubble pressure of matrices with different thickness of particle layer.

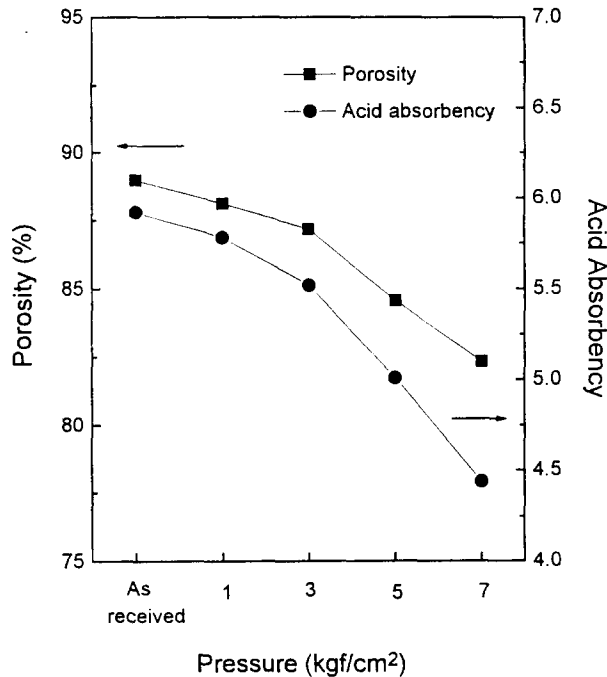


Fig. 4. Porosity and acid absorbency of matrices with different rolling pressure.

의 틈새를 막아 준다는 점을 이용하여 지금까지 테이프 캐스팅법으로 매트릭스를 제조할 경우 대형 면적의 매트릭스 제조의 걸림돌이 되어 왔던 극소수의 큰 기공 또는 open pore를 제거할 수 있게 되어 40 cm×40 cm의 대형 매트릭스를 제조할 수 있었으며, 그 이상의 대형 매트릭스도 제조 가능하게 되었다. 따라서 이러한 process 1로 매트릭스를 제조할 경우 대형 매트릭스의 제조를 가능하게 하면서

기존의 테이프 캐스팅법으로 제조된 매트릭스가 가지고 있던 장점인 높은 기공율과 인산 함침도를 크게 저하시키지 않으면서도, 작업성 향상이 예상되고 또한 매트릭스 표면의 거칠기를 해소하여 분극저항의 감소로 인한 단위 전지의 성능 향상도 예상되어진다.

다음은 매트릭스 제조시 롤링법을 사용하여 표면 평탄화 처리를 하는 process 2에 대하여 롤링시 가해주는 압력에 따른 매트릭스의 기공율과 인산 함침도를 그림 4에 나타내었다. 롤링시 가해주는 압력이 증가할수록 기공율과 인산 함침도가 점점 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 이유는 롤링시 가해주는 압력이 증가할수록 매트릭스가 받는 압력이 증가하면서 whisker로 이루어진 매트릭스 표면 및 내부의 기공들이 감소하게 되고 이에 따라 기공율과 인산 함침도가 떨어지기 때문이다.

그림 5는 롤링시 가해주는 압력에 따른 매트릭스의 기공 압 측정 결과이다. 롤링시 가해주는 압력이 증가할수록 매트릭스 내부의 기공들이 감소하고 매트릭스 내부 whisker 사이의 접촉면적이 증가하면서 매트릭스가 치밀해지고 균일해지므로 가스가 지나가는 통로가 좁아지게 되어 기공압이 증가하는 경향을 나타내었다. 롤링시 가해주는 압력에 따른 표면 평탄화 정도를 조사해 보면 process 1의 경향과 마찬가지로 롤링시 가해주는 압력이 3 kgf/cm²되는 경우와 5 kgf/cm²되는 경우 사이에 기공율의 변화가 심한 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 롤링시 가해주는 압력이 너무 낮을 경우 매트릭스의 표면 평탄화 정도가 떨어지게 되지만 5 kgf/cm²이상 압력을 가해 주었을 경우에는 매트릭스 내부의 whisker층이 파괴되어 오히려 다공성 매트릭스가 요구

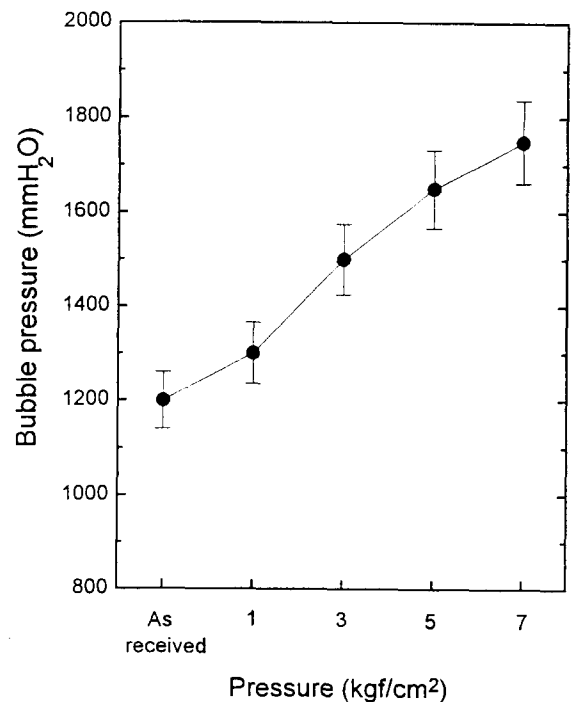


Fig. 5. Bubble pressure of matrices with different rolling pressure.

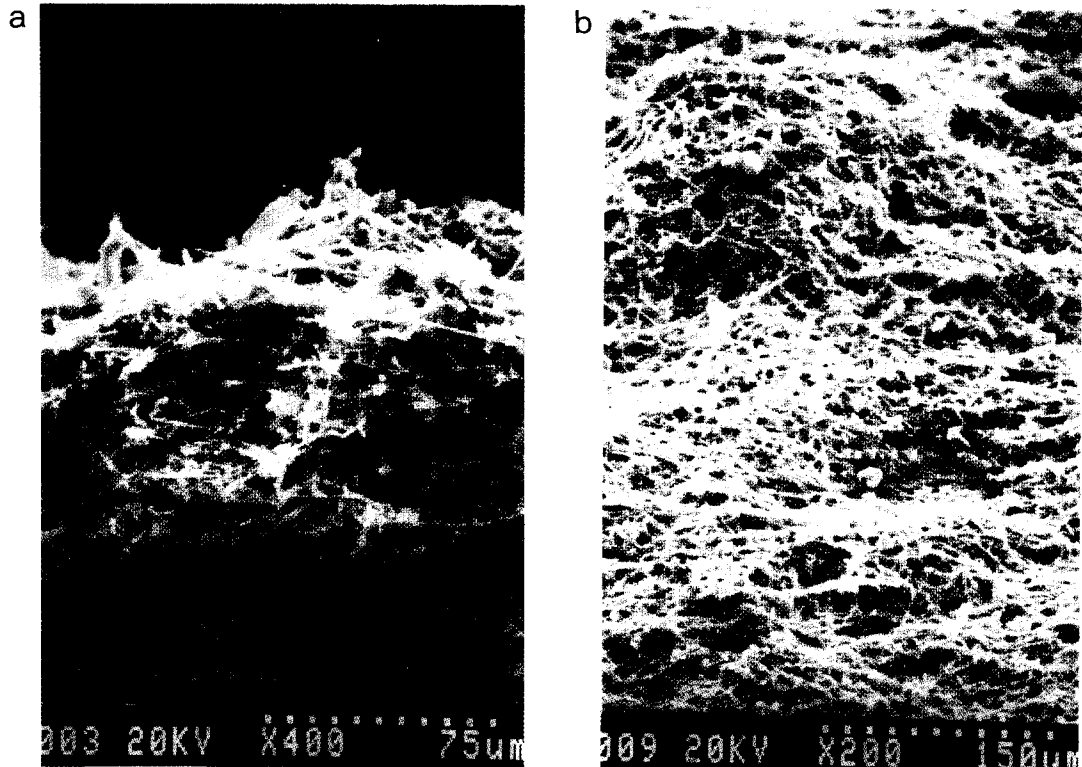


Fig. 6. SEM photographs of matrix prepared by tape casting. (a) cross section, (b) rough side

하는 물리적 특성이 크게 저하하게 되므로 3 kgf/cm²의 압력이 가장 적당할 것으로 생각된다.

그림 6은 표면 평탄화 처리를 하기 전에 일반적인 테이프 캐스팅법으로 제조한 매트릭스의 단면과 표면을 나타낸 SEM 사진이다. 매트릭스의 표면의 형상이 매우 거칠고 불규칙한 것을 알 수 있으며, 단면을 나타낸 사진에서는 매트릭스 내부의 기공크기와 기공분포도 불균일한 것을 알 수 있다. 그림 7은 일반적인 테이프 캐스팅법으로 제조한 매트릭스에 process 1 공정을 이용하여 표면 평탄화 처리한 매트릭스의 단면과 표면을 나타낸 SEM 사진이다. 일반적인 테이프 캐스팅법으로 제조한 매트릭스와 비교해서 매트릭스의 표면의 거칠기가 크게 감소하였음을 알 수 있고 whisker로 제조한 매트릭스 위에 일정한 두께의 구형 입자층이 덮여 있음을 확인할 수 있다. 그림 8은 일반적인 테이프 캐스팅법으로 제조한 매트릭스에 process 2 공정을 이용하여 표면 평탄화 처리한 매트릭스의 단면과 표면을 나타낸 SEM 사진이다. 역시 일반적인 테이프 캐스팅법으로 제조한 매트릭스와 비교해서 매트릭스의 표면의 거칠기가 크게 감소하였음을 알 수 있으며, 매트릭스 내부의 기공크기와 기공분포도 균일한 것을 알 수 있다. 특히 process 2로 제조한 매트릭스의 경우 친인산성 결합제만을 사용하고 whisker만으로 이루어져 있기 때문에 일반적인 테이프 캐스팅법으로 제조한 매트릭스는 물론, process 1으로 제조한 매트릭스에 비해서도 더 높은 기공율 및 인산함침도를 가짐으로써 더 우수한 전지 성능을 나타낼 것으로 예상된다.

일반적인 테이프 캐스팅법과 두가지의 표면 평탄화 처리

를 한 매트릭스로 단위전지 형태의 연료전지를 구성하여 교류 임피던스를 측정하여 Fig. 9에 나타내었다. 먼저 연료전지의 O.C.V. 부근인 0.9 V에서의 교류임피던스 측정결과를 보면, process 2를 이용하여 표면 평탄화 처리를 한 경우의 전해질 저항, R_e 은 0.25 Ω cm로 일반적인 테이프 캐스팅법으로 제조한 경우의 0.23 Ω cm와 process 1의 0.26 Ω cm에 비하여 전해질 저항, R_e 은 큰 차이가 없지만 전극과 매트릭스의 계면에서의 분극 저항, R_p 는 16.42 Ω cm로 일반적인 테이프 캐스팅법으로 제조한 경우의 19.21 Ω cm와 process 1의 18.25 Ω cm에 비하여 감소한 것을 알 수 있다. 이는 표면 평탄화 처리로 인해서 매트릭스 표면의 거칠기가 감소하여 전극과의 계면 접촉 면적이 증가하고 이로 인해서 매트릭스와 전극과의 계면에서 더 넓은 삼상계면(가스과 전해질과 촉매가 만나는 전극활성반응면)을 만들기 때문이다.^{7-8,12)} process 1의 경우가 process 2에 비하여 분극 저항, R_p 이 크게 개선되지 못한 이유는 구형 입자 사용으로 인한 매트릭스 표면에서의 기공을 감소와 소인산성 결합제의 사용으로 인한 인산함침도의 감소 때문이다. 이러한 결과를 확인하기 위해서 삼상계면의 면적과 직접적인 관계를 가지고 있는 이중층 충전용량, Cdl을 $1/(2\pi \cdot R)$ 식을 이용하여 조사하였다. 이때 f는 반원의 정점에서의 측정 주파수이고 R은 반원의 지름인 R_p 에 해당한다¹¹⁾. 일반적인 테이프 캐스팅법으로 제조된 매트릭스의 경우에는 159.94 mF/cm², process 1로 제조한 매트릭스의 경우 168.36 mF/cm² 그리고 process 2로 제조한 매트릭스의 경우 187.12 mF/cm²의 값을 나타내어 분극저항의 경향과 일치하는 결과를 나타내었다. O.C.V. 부근인 0.9 V에서는 수소이온과 산

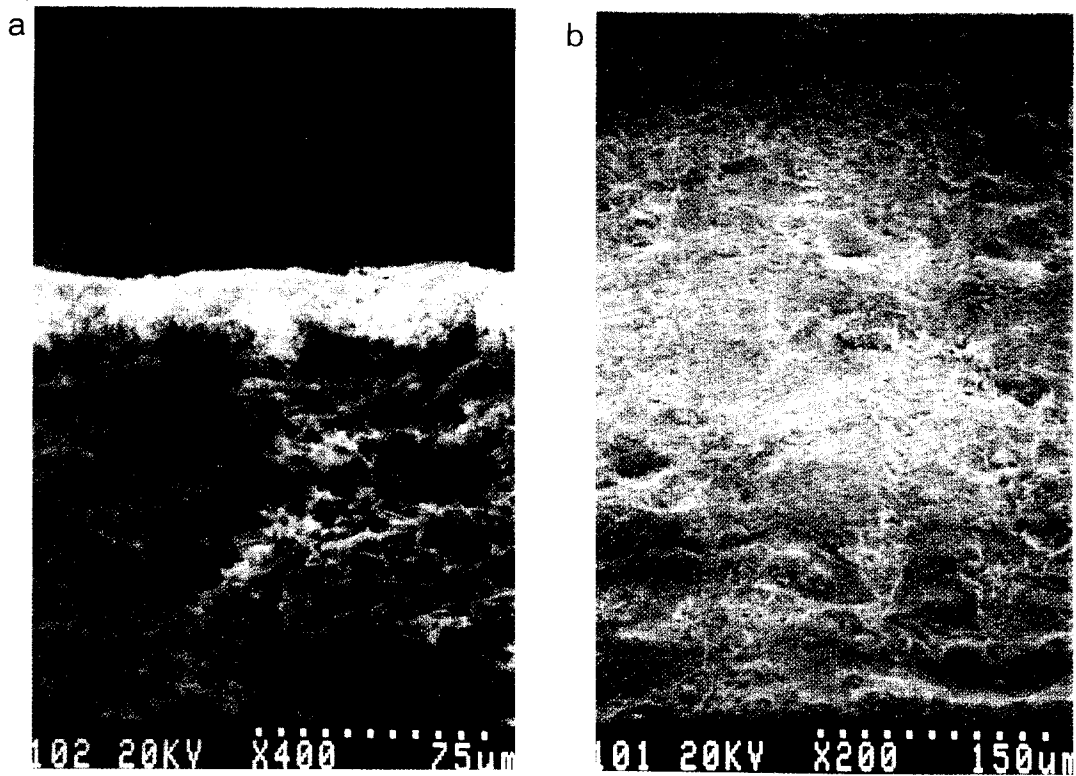


Fig. 7. SEM photographs of matrix prepared by process 1. (a) cross section, (b) rough side

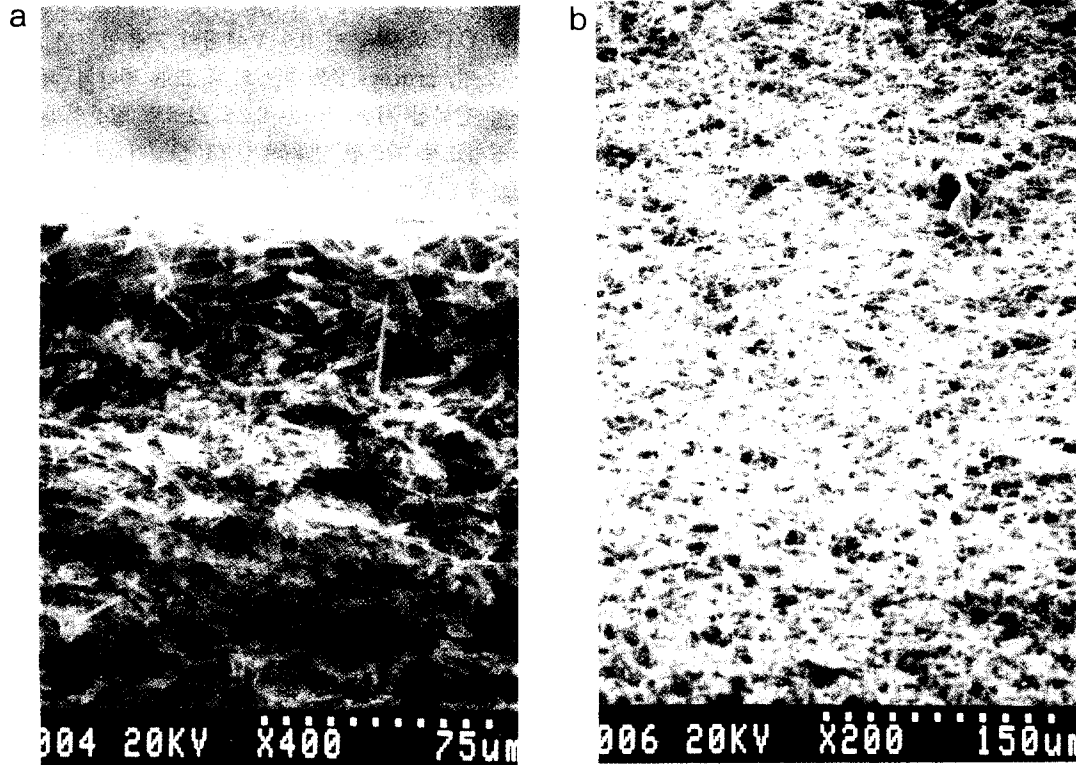


Fig. 8. SEM photographs of matrix prepared by process 2. (a) cross section, (b) rough side

소이온이 전극에 trap되어 있어 거의 평형상태를 이루고 있으나 전위가 감소하면서 trap되어 있던 이온들이 이동하면서 전도되므로 실제 사용 전위 부근에서의 분극저항값은 O.C.V.에서와는 크게 다르다. 따라서 실제 사용 전위 부근

인 0.7 V에서 교류 임피던스 측정을 해보았다¹³⁾. 0.7 V의 경우에서도 0.9 V의 경우와 같은 경향을 얻을 수 있었는데, 이들을 비교해 볼 때 고 전위에서의 분극 저항의 차이가 실제 사용 전위에서 까지 영향을 미친다고 할 수 있다.

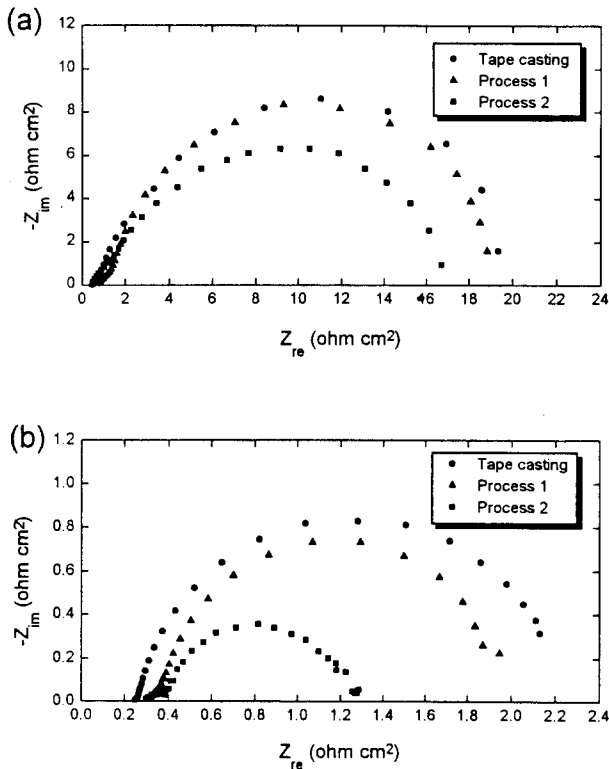


Fig. 9. A.C. Impedance diagrams of single cells using matrices prepared by various processes. (a) 0.9V, (b) 0.7V

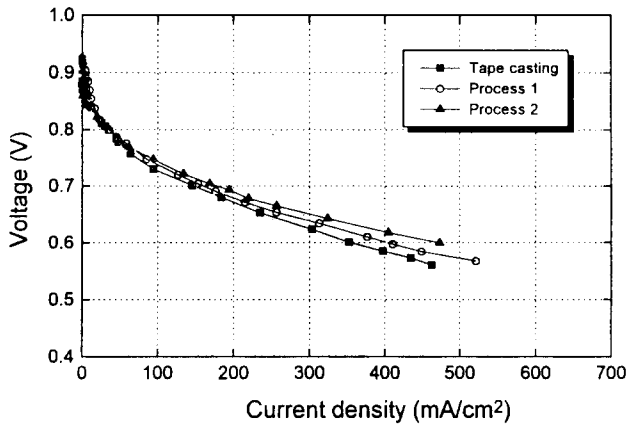


Fig. 10. I-V characteristics of single cells using matrices prepared by various processes.

이러한 교류 임피던스 측정의 결과로부터 외부 도선 및 stack에 의한 저항 과전압이 일정하다고 가정하면, 매트릭스 내의 기공율과 인산 함침도에 따른 매트릭스에 함침된 전해질에 의한 전해질 저항이 거의 차이가 없으므로 매트릭스와 전극 계면에서의 분극 저항이 작은 순서인 process 2, process 1, 일반적인 테이프 캐스팅법으로 제조한 경우의 순으로 전지 성능이 우수하리라고 예상할 수 있다.

일반적인 테이프 캐스팅법, process 1, process 2의 공정으로 제조한 매트릭스로 구성된 연료 전지의 전류-전압 특성을 Fig. 10에 나타내었다. 앞의 교류 임피던스 분석에서 예상할 수 있었던 바와 같이 process 2에 의해서 제조된

매트릭스가 가장 높은 전류밀도 값을 나타내고 있으며, 그 다음은 process 1, 일반적인 테이프 캐스팅법의 순으로 우수한 성능을 나타내었다. 이러한 이유는 앞서 언급한 바와 같이 표면 평탄화 처리에 의한 분극 저항의 감소로 설명할 수 있으며, 특히 process 2에 의해서 제조된 매트릭스를 사용하여 구성된 연료전지의 경우 0.7 V에서 183 mA/cm², 0.6 V에서 475 mA/cm²의 높은 전류 밀도를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

1) 매트릭스의 표면 거칠기를 감소시켜 분극저항을 줄이고 작업성을 향상시키기 위하여 일반적인 테이프 캐스팅법으로 제조된 매트릭스의 거친 표면을 평탄화 처리하였다. 구형 입자의 분무공정을 이용하여 표면 평탄화 처리(process 1)하는 경우와 톨링을 이용하여 표면 평탄화 처리(process 2)하는 두가지 공정을 시도하였으며, 두가지 공정 모두 기공율과 인산 함침도를 유지시키면서, 매트릭스의 표면 거칠기를 감소시키고 기공압과 가소성 및 인장강도를 향상시킬 수 있었다. 특히 process 1은 매트릭스 표면에 불규칙하게 존재하는 큰 기공을 완전히 제거하고 기공압을 크게 향상시킬 수 있기 때문에 대형의 매트릭스 제조를 가능하게 하였다.

2) 교류 임피던스 분석 및 전류-전압 특성 측정 결과 process 2에 의해서 제조된 매트릭스로 구성된 연료전지가 가장 우수한 성능을 나타내었으며, 그 다음은 process 1, 일반적인 테이프 캐스팅법으로 제조한 경우의 순으로 우수한 성능을 나타내었다. 이러한 이유는 표면 평탄화 처리에 의한 분극 저항의 감소로 설명할 수 있다. process 1의 경우가 process 2에 비하여 분극 저항이 크게 개선되지 못한 이유는 구형 입자의 사용으로 인한 매트릭스 표면에서의 기공 감소와 소인산성 결합체의 사용으로 인한 인산함침도의 감소 때문이다. process 2에 의해서 제조된 매트릭스를 사용하여 구성된 단위 전지의 경우 0.7 V에서 183 mA/cm², 0.6 V에서 475 mA/cm²의 높은 전류 밀도를 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. Leo J.M.J. Blomen and M.N. Mugerwa, **Fuel Cell Systems**, pp.19~88, 307~326 Plenum Press, New York (1993)
2. A. Mcdougall, *Fuel Cells*, pp.32~66, John Wiley & Sons Inc., New York (1986)
3. C.A. Roberts, "40-KW On Site Fuel Cell Seminar, Power Plant Becomes a Reality", National Fuel Cell Seminar, Nov. 14-18, Newport Beach, Calif., USA. (1982)
4. J.A. Trainham and J. Newman, "The effect of Electrode Placement and Finite Matrix Conductivity on the Performance of Flow-Through Porous Electrode," *J. Electrochem.Soc.*, **125**(1), pp.58-68

- (1978)
5. K.R. Williams and D.P. Gregory, "Electrolytes for low temperature fuel cells", *J. Electrochem. Soc.*, **110**(3), pp.209~213 (1963)
 6. 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**, pp.6063~6067 (1996)
 7. 윤기현, 허재호, 장재혁, 김창수, "tape casting법으로 제조한 인산형 연료전지 전해질 매트릭스의 미세구조 및 특성", *한국요업학회지*, **31**(4), 375~380 (1995)
 8. 윤기현, 장재혁, 허재호, 김창수, 김태희, "복소임피던스 법에 의한 인산형 연료전지용 전해질 매트릭스 특성", *한국요업학회지*, **32**(2), 189~196 (1995)
 9. R.C. Stewart, Jr., "Process for forming a fuel cell matrix", U.S. Patent, 4,173,662 (1979)
 10. M.J. Coplan and G. Götz, "Heterogeneous sulfonation process for difficultly sulfonatable poly (ether sulfone)", U.S. Patent, 4,413,106 (1983)
 11. J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, pp.7~12, 78~95, 159~182, John Wiley & Sons, New York (1987)
 12. V. Alderucci, V. Recupero, L. Pino, R.D. Leonardo, D.L. Cocke, N. Giordano and F. Parmigiani, "Characterization of the morphological modification induced by long term operations on phosphoric acid fuel cell (PAFC) electrodes", *J. Appl. Electrochem.*, **20**, pp.811~817 (1990)
 13. S. Gilman, "Studies of anion adsorption on platinum by the multipulse potentiodynamic (m.p.p.) method. I. Kinetics of chloride and phosphate adsorption and associated charge at constant potential", *J. Phys. Chem.*, **68**(8), pp.2098~2111 (1964)