

비휘발성 용매(NMP)를 사용한 인산형 연료전지(PAFC)용 전해질 매트릭스 제조 및 특성

윤기현 · 양병덕
연세대학교 재료공학부
(1999년 8월 11일 접수)

Preparation and Characteristics of a Matrix Retaining Electrolyte for a Phosphoric Acid Fuel Cell Using Non-volatile Solvent, NMP

Ki Hyun Yoon and Byung Duk Yang

School of Materials Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received August 11, 1999)

초 록

SiC whisker와 결합제 PES(polyethersulfone), 그리고 비휘발성 용매인 NMP(n-methyl-2-pyrrolidone)를 사용하여 매트릭스 제조에 적합한 결합제와 가소제의 조건을 고찰하였다. 휘발성 용매에서 비휘발성 용매로의 변화가 매트릭스에 미치는 특성 변화와 연료 전지에 미치는 영향을 연구하였다. 충분한 기공압을 나타내면서도 SiC whisker를 감쌀 수 있는 결합제의 최소량은 약 17 wt%. 고분자 사슬(polymer chain) 사이에 들어갈 수 있는 가소제의 최대량은 약 10 wt%였다. 비휘발성 용매로 제작된 매트릭스는 건조시간이 길어서 휘발성 용매에 비하여 기공 크기가 작기 때문에 기공압은 증가하였으나, 전체적인 기공 부피가 감소하였다. 기공부피 감소로 인해 인산함침도가 줄어들어서, 동일한 두께에서 전해질의 이온 전도도 감소에 기인한 내부 저항 증가로 인하여 단위 전지 성능이 다소 감소하였다.

ABSTRACT

Preparation and characteristics of a matrix retaining electrolyte using SiC whisker, PES binder, and NMP(n-methyl-2-pyrrolidone) as a non-volatile solvent for a phosphoric acid fuel cell were investigated. The conditions of binder and plasticizer, and the effects of substituting a volatile solvent by a non-volatile solvent were also studied. The minimum amount of the binder was about 17 wt% for the proper bubble pressure and surrounding SiC whiskers. And the maximum amount of the plasticizer was about 10 wt% to be fitted into the polymer chain of the binder. The matrix prepared by using a non-volatile solvent needed longer time to dry, and its pore size was smaller compared with that of the matrix prepared by using volatile solvent. The small pore size resulted in decrease of the overall pore volume. The ionic conductivity in the condition of the same thickness was decreased due to decrease of phosphoric acid absorbancy. As the internal resistance of the electrolyte increased, the fuel cell performance slightly decreased.

Key words : Matrix retaining electrolyte, Phosphoric acid fuel cell, Non-volatile solvent, NMP(n-methyl-2-pyrrolidone)

1. 서 론

차세대 전기 에너지원으로 기대되고 있는 연료전지 발전은 기존 화석 연료의 고갈로 인한 대체 에너지 필요성과 환경 오염 방지를 위한 청정 에너지 개발 필요성을 만족시키는 기술로서 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁾ 여러 연료전지 발전 기술 중에서 가장 실용화에 근접해 있는 인산형 연료전지는 상용화가 되기 위해서는 약 40,000시간 이상 안정적으로 신뢰성 있게 운전되어야 하고, 전류 밀도가 높은 스택을 만들어서 시스템의 가격을 낮추어야 하는 과제를 안고 있다.^{2,3)} 그밖에 상용화를 위한 인산형 연료전지의 성능 향상을 위해서는 핵심 요소 기술인 전극 제조 기술, 매트릭스

제조 기술, 단위전지 제조 기술 등이 매우 중요하다. 이 중에서 매트릭스는 전극 사이에서 액상 전해질인 인산을 함유하여 이온의 전도 통로를 만들어 주는 역할을 하므로 전지의 안정한 운전에 큰 영향을 미치며, 또한 실제로 전극 반응이 일어나는 삼상계면 면적에 영향을 미친다는 점에서 그 중요성을 간과할 수 없다.⁴⁾

기존에 개발된 인산형 연료전지용 전해질 매트릭스는 주원료인 SiC powder와 결합제로서 PTFE (polytetrafluoroethylene)를 사용하여 rolling법이나 coating등의 방법으로 제조하여 왔다.⁵⁾ 이와 같이 제조된 매트릭스는 성형이 용이하고 용매로서 물을 사용하기 때문에 작업성이 뛰어나다는 장점이 있는 반면에 구형 SiC powder 입자를 사용하였으므로

기공율이 작고 또 소수성 결합제 사용으로 인해 인산함침도 저하라는 단점을 갖게 되었다. 본 실험실에서는 이러한 단점을 극복하기 위해 SiC whisker를 사용하여 기공율을 높이고, 인산 친화성(lyophilicity) 결합제인 PES (polyethersulfone)를 사용하여 인산함침도를 높였으며,⁶⁾ 가소제 TPP (triphenyl phosphate)를 첨가하여 PES의 가소성을 증진시킴으로써 SiC whisker 입자 사이의 접촉면이 부족하여 취성 파괴를 일으키는 문제점을 극복하여 대형 면적의 매트릭스 형태로 실제 사용될 수 있도록 하였다.⁷⁾

매트릭스와 같이 고기공을 세라믹스 제작에 적합한 tape casting 성형방법에서 사용하는 용매는 비수용성 용매를 많이 사용하는데, 비수용성 용매는 낮은 온도에서 건조가 가능하고 건조시간이 짧으며, 원료 분말의 수화를 방지할 수 있다는 장점이 있으나 독성과 화재의 위험성이 존재한다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점은 최근 큰 사회적 문제로 대두되고 있는 환경 오염 문제를 유발시키고 작업성을 저하시켜 상용화에 문제가 되기 때문에 수용성 용매를 사용한 성형 공정의 개발이 시급한 실정이다. 기존에 연구되었던 SiC whisker와 PES를 이용한 매트릭스⁷⁾에 사용되었던 용매 dichloromethane 역시 비수용성 휘발성 용매로서 매우 유독하여 작업성이 떨어지고, 강한 휘발성 때문에 점도를 제어하기 어려워 작업의 재현성이 떨어지는 단점이 있었다. 따라서 본 실험에서는 SiC whisker-PES 매트릭스의 장점인 고기공율과 높은 인산함침도를 살리면서, dichloromethane 용매의 유독성으로 인한 작업성의 저하를 막고, 작업의 재현성을 높이기 위해 무독성 용매, NMP(n-methyl-2-pyrrolidone)를 사용하였다. 비휘발성 용매인 NMP는 환경 오염 문제가 없고 휘발성이 적어 점도 제어가 용이하여 작업성이 좋다는 장점을 지니고 있으면서 또한 결합제 PES에 대해 충분한 용해력을 갖고 있다는 특성이 있다. 이러한 비휘발성 용매를 사용하여 매트릭스를 제조하기 위하여 이에 적합한 결합제와 분산제의 조건을 연구하였고, 용매변화가 매트릭스 물성과 연료 전지에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 인산형 연료전지용 매트릭스의 제조

매트릭스의 구성 물질로는 기공율을 높이기 위해 SiC whisker(TWS-100, Tokai Carbon co., Japan, average length: 10 μm , aspect ratio: 22.2)를 사용했고, 결합제로서 인산에 친화성을 갖고 있는 PES (polyethersulfone)를 사용하였다. 용매로는 PES에 대한 용해력을 갖고 있는 비휘발성 용매인 NMP(99+%, Lancaster, England)를 사용하였고, 가소제로서 PES와 NMP에 적합한 DBP (Dibutyl Phthalate, Aldrich, USA)를 첨가하여 slurry를 제조하였다.

매트릭스의 제조 공정은 SiC whisker 분말 1 g당 5.2 ml에 해당하는 용매 NMP를 준비하고 SiC whisker를 첨가

하여 교반시킨다. 한편 결합제 PES를 결합제 1 g당 8 ml에 해당하는 NMP 용매에 첨가하여 초음파 진동장치(ultrasonic agitation)를 이용하여 완전히 용해시켰다. PES가 용해된 용액에 가소제 DBP를 첨가해 30분 이상 교반하여 용해시킨 후, 2시간 이상 교반시킨 SiC whisker slurry에 첨가시키고 다시 3시간 이상 교반시켜 결합제가 whisker 주위를 고르게 둘러싸도록 한다. 위와 같이 제조된 slurry를 얇은 세라믹 성형체 제조에 적합한 제조 공정인 doctor blade를 이용하여 tape casting법으로 sheet 형태의 매트릭스를 뽑아낸다. doctor blade의 날 높이는 350 μm 가 되도록 하며, 뽑음 속도(casting speed)는 10 cm/sec로 하였다. 캐스팅된 slurry는 60°C를 유지하면서 건조기에서 하루 이상 충분히 건조시킨 후 잔류물질들을 제거하고 결합제가 SiC whisker 둘레를 충분히 둘러싸서 입자 사이에서 결합력을 발휘할 수 있도록 열처리한다. 매트릭스의 열처리는 100°C/hr의 승온 속도로 202°C까지 승온시킨 후, 기공 속에 잔류하는 NMP를 제거하기 위해 202°C에서 30분간 유지시켰다. 그리고 결합제의 유리 전이 온도인 220°C 이상이 되도록 다시 같은 승온 속도로 330°C까지 승온시키고, 결합제가 SiC whisker 입자를 둘레를 충분히 둘러싸서 입자 사이에서 결합력을 발휘할 수 있도록 다시 340°C에서 30분 유지시킨 후 냉각시켰다.

2.2. 매트릭스의 물성 측정

결합제가 SiC whisker주위를 감싸는데 필요한 양을 알기 위하여 slurry의 점도 변화를 측정하였으며, 이때, 회전 원통 점도계(viscometer, Brookfield, Model:LVT)를 사용하였다. slurry를 내경 20 mm인 원통에 80 cc를 담아서 회전 속도를 30 rpm으로 측정하였다. 결합제 변화량에 따른 매트릭스의 기공율은 아르키메데스 법을 이용하여 측정하였고 기공 크기 분포는 mercury porosimeter (Autopore II, Micromeritics)를 이용하였다. 매트릭스의 양단에 걸리는 압력차를 견디어 내는 능력인 기공압은 인산을 함침한 매트릭스에 질소 기체를 흘려 보내면서 압력을 증가시키면서 측정하였다.

가소제 변화량에 따른 매트릭스의 가소성 변화를 측정하기 위하여 강도 측정기(Hounsfield Test Equipment, Model:10K-C)를 사용하여 단순 굽힘 강도 실험을 하였다. 측정 시편의 크기는 10 mm×50 mm×0.25 mm이고 down speed는 분당 5 mm이었다. 측정할 시편을 굽힘틀(bending die)에 수평으로 위치시킨 후 시편을 굽혀 시편이 파괴될 때까지의 굽힘 각도, θ 를 가소성의 정도로 사용하였고, 이때 받은 응력(flexural strength)을 측정하였다.

용매변화에 따른 매트릭스의 물성 변화가 연료전지에 미치는 영향을 조사하기 위하여 단위 전지를 구성하고 교류 임피던스와 전류-전압 특성을 측정하였다. 전극은 1 cm×1 cm 면적 Pt 촉매 담지량이 1 mg/cm²인 것을 사용하였고, 전해질로는 105% 농축 인산을 사용하였으며, 단위 전지의

온도는 180°C를 유지하였다. 매트릭스는 동일한 조건에서의 특성을 관찰하기 위하여 각각 250 μm 두께의 매트릭스를 사용하였다. 교류 임피던스의 측정 장치로는 Electrochemical Interface (Solatron SI1287)와 Impedance/grain-phase Analyzer (Solatron SI1260)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결합제 첨가량에 따른 매트릭스의 물성 변화

인산형 연료전지용 매트릭스는 고상 소결을 하지 않고 결합제에 의한 액상 소결을 하기 때문에 결합제의 첨가량은 매트릭스의 기공율과 기공크기에 영향을 미치는 중요한 요소이다. Fig. 1은 결합제 변화량에 따른 slurry의 점도 변화이다. 결합제 첨가량이 10 wt%에서 17 wt%까지 증가될 때까지는 낮은 점도를 보이다가 17 wt% 이상 첨가되면서 점도가 급격히 증가됨을 보이고 있다. 이러한 경향은 첨가된 고분자 결합제가 SiC whisker 주위를 고루 감싸서 입체 안정화(steric stabilization)를 역할을 하다가⁸⁾ 17 wt% 이상이 되면 SiC whisker를 감싸고 남은 잉여의 고분자 결합제가 서로 응집되어 점도가 증가되기 때문이다.⁹⁾ 실제 결합제 첨가량에 따른 매트릭스의 내부 구조를 살펴보기 위해 SEM을 사용하여 17 wt%와 21 wt%의 매트릭스를 비교하여 보았다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 17 wt% 매트릭스의 경우 결합제가 whisker 입자 주위를 고루 감싸고 있는 반면에 21 wt%의 경우에는 whisker를 감싸고 남은 잉여의 결합제가 응집되어 기공을 채우고 있는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 사실들은 기공 크기 분포를 통해 확인할 수 있는데, Fig. 3은 mercury porosimeter를 이용한 17 wt%와 21 wt% 매트릭스의 기공 분포도이다. 첨가량 17 wt%의 매트릭스의 경우는 평균 기공 크기가 2.83 μm 인데 비하여 21 wt% 매트릭스는 2.50 μm 로서 평균 기공 크기가 줄어든 것을 볼 수 있는데 이는 점도 측정 실험 결과가 SEM 내부구조 분석 결과를 잘 설명해 준다.

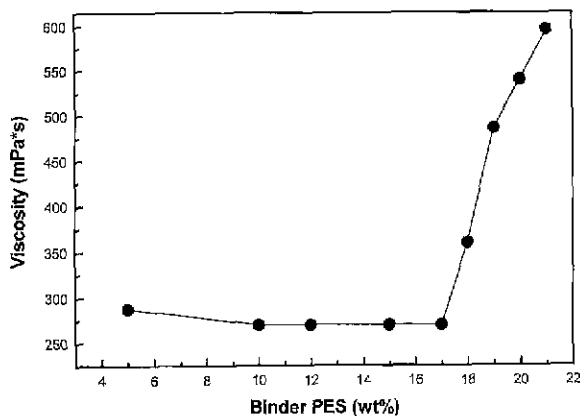


Fig. 1. Viscosity of a slurry as a function of PES (polyethersulfone) concentration.

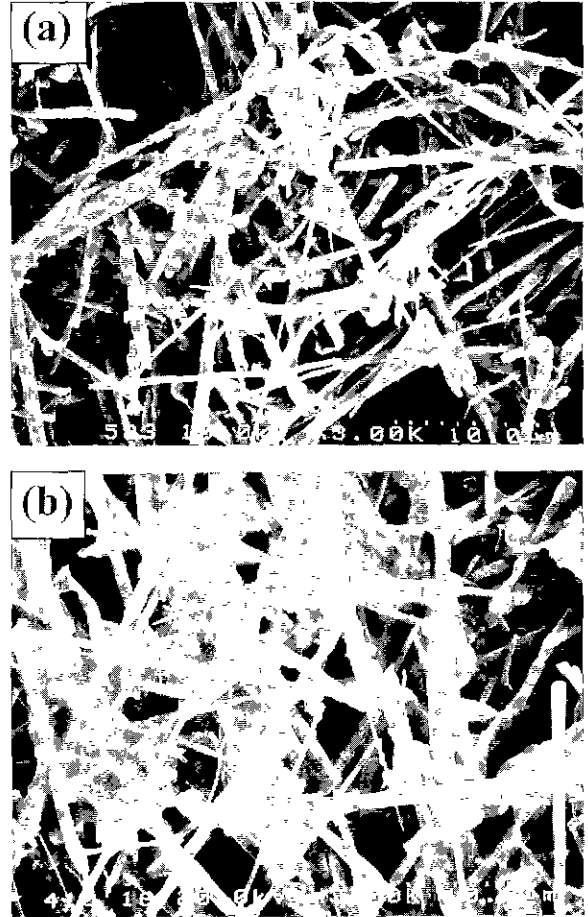


Fig. 2. SEM photographs of matrices vs. binder (PES) content a) 17 wt% PES and b) 21 wt% PES.

Fig. 4는 결합제 첨가량에 따른 매트릭스의 기공율과 기공압의 변화를 보여 주는데 결합제 첨가량이 증가할수록 기공율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 위에서 설명한 것처럼 결합제가 증가할수록 기공을 채우기 때문이다. 기공율은 82%에서 75%까지 변화되었는데, 이것은 비휘발성 용매인 NMP를 사용해도 침상 구조인 SiC whisker와 인산에 친화성이 있는 결합제 PES로 인한 높은 기공율을 유지하는 것을 나타낸다.

매트릭스의 기공압은 연료 전지의 안정적인 작동을 위해 매우 중요한 특성인데, 매트릭스의 평균 기공 크기는 기공압에도 큰 영향을 준다. 기공압은 결합제 첨가량이 증가할수록 증가하는데 실제 매트릭스로 사용될 수 있는 기공압이 1000 mmH₂O임을 고려할 때¹⁾ 기공압이 2300 mmH₂O인 15 wt%이상의 매트릭스는 연료 전지에 사용하는데 충분함을 알 수 있다. 이러한 높은 기공압 특성을 이용하여 매트릭스의 두께를 줄이면, 단위 전지의 내부 저항을 감소시킬 수 있다.

결합제로 사용되는 PES는 일반적으로 사용되는 불화 탄소계 고분자 결합제인 PTFE (polytetrafluoroethylene)나 FEP (fluorinated ethylene propylene)와는 달리 인산 친화성 결

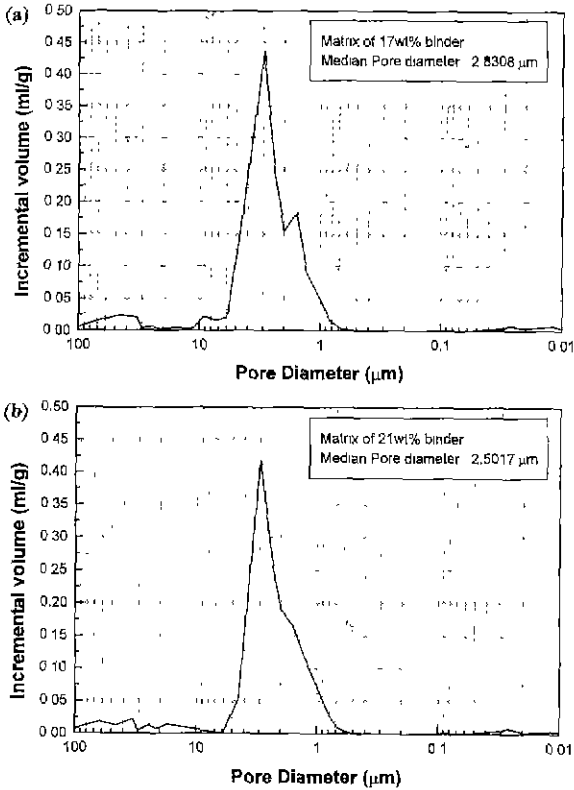


Fig. 3. Pore size distribution of matrices vs. binder (PES) content a) 17 wt% PES and b) 21 wt% PES.

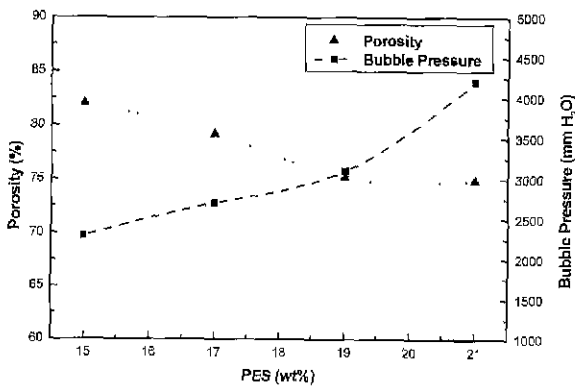


Fig. 4. Porosity and bubble pressure of matrix as a function of PES (polyethersulfone).

합제이기 때문에, 매트릭스의 기공율을 저하시키지 않는 범위에서 많은 양을 사용하여 매트릭스의 강도를 높일 수 있다는 장점이 있다. 따라서 결합제의 첨가량은 2700 mmH₂O의 충분한 기공압을 나타내면서도, 최대의 기공율을 얻기 위해 SiC whisker를 고루 감쌀 수 있는 결합제 양 17 wt%가 최적 조건으로 판단된다.

3.2. 가소제 첨가량에 따른 매트릭스의 물성 변화

결합제로 사용하는 PES는 인산에 대한 친화성이 있어서 인산함침량과 함침 속도의 향상이라는 장점을 있는 반면에

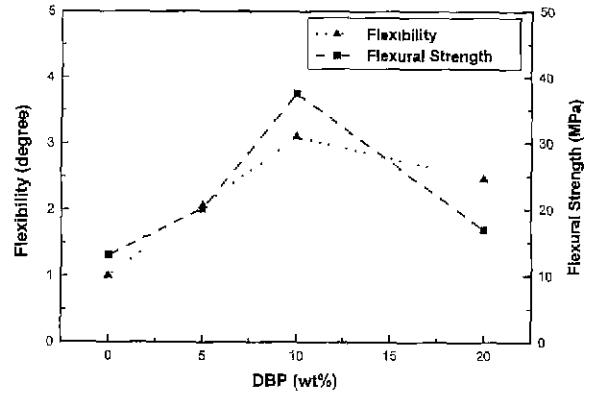


Fig. 5. Flexibility and flexural strength characteristics of matrices as function of DBP(dibutyl phthalate) concentration.

액상 소결(liquid phase sintering) 후에 가소성이 부족하여 취성 파괴를 일으킴으로써 대형 면적의 매트릭스 형태로 사용하는데 문제를 야기 시킨다. 이를 극복하기 위해 PES 및 용매인 NMP에 적합한 (compatible) DBP (Dibutyl Phthalate)를 첨가하는 가소제로서 사용하였다. Fig. 5는 DBP 첨가량에 따른 매트릭스의 가소성과 꺾임 강도의 변화이다. DBP가 10 wt%까지 증가됨에 따라 가소성도 증가하다가 그 이상 첨가되면 가소성이 약간 감소함을 볼 수 있다. 이것은 첨가된 가소제가 결합체인 PES의 고분자 사슬(polymer chain)사이에 끼어 들어가 PES 사슬의 미끄러짐(sliding)을 용이하게 하여 가소성을 증진시키다가⁸⁾ 그 이상의 가소제가 첨가되면 고분자 사슬 사이에 끼어들고 남은 잉여의 가소제가 잔류해 있다가¹⁰⁾ 열처리 시에 제거되면서 그 자리에 거대 기공을 남기기 때문에 저기서부터 취성 파괴가 일어나는 것으로 판단된다. 매트릭스의 꺾임 강도 역시 가소성 측정 결과와 일치하는데 10 wt%이상에서 강도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 가소제의 첨가량은 가소성을 증진시킬 수 있는 최소량이 가장 적절한 양이므로⁸⁾ 10 wt%가 가장 최적의 첨가량이라고 판단된다.

3.3. 용매 변화에 따른 매트릭스의 물성 변화

비휘발성 용매인 NMP와 휘발성 용매인 dichloromethane의 특성 비교를 Table 1에 나타내었다. 독성 용매인 dichloromethane에 비해 NMP는 무독성이어서 작업성 향상이라는 장점이 있지만, 실제 매트릭스의 물성에 가장 큰 영향을 미치는 특성은 증기압이다. 건조 용력이 최대가 되고, 건조 동안 발생하는 수축의 대부분이 일어나는 기간은 CRP(constant rate period)인데 이 구간에서의 증발 속도는 다음과 같다.

$$V_E = k(P_V - P_A) \quad (1)$$

V_E : 용매의 증발속도

k : 증발 상수

P_V : 용매의 증기압

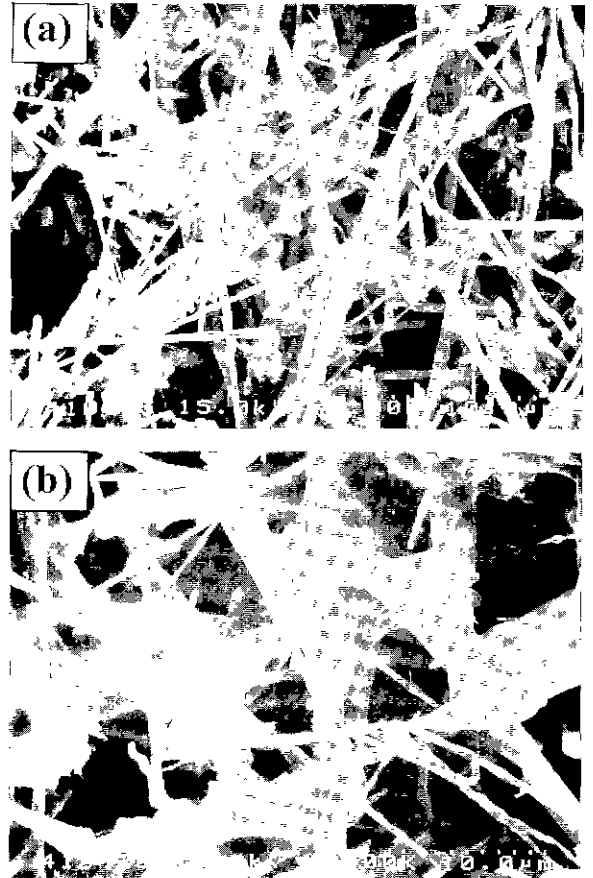
P_A : 주변의 증기압

Table 1. The Characteristic Properties of Two Different Solvents

	NMP (n-methyl-2-pyrrolidone)	dichloromethane
Chemical formula	C ₅ H ₉ -NO	CH ₂ Cl ₂
Boiling point (°C)	202	39.8
Specific gravity	1.03	1.3
Vapor Pressure (mmHg)	0.5 (at 25°C) 4 (at 60°C)	350 (at 20°C)
Miscibility with Water	miscible	immiscible
Toxicity	non toxic	carcinogenic

이때 표면에서 일어나는 증발은 벌크 용매에서 일어나는 증발과 거의 일치한다고 볼 수 있기 때문에 용매의 증발 속도는 용매의 증기압에 비례하게 된다.¹¹⁾ dichloromethane의 증기압이 20°C에서 350 mmHg인 반면에 NMP의 경우는 건조 온도인 60°C에서 4 mmHg로 매우 낮아 건조 속도가 늦고 매트릭스가 수축이 되는 CRP 구간이 길어져 수축이 많이 된다. 또한 SiC whisker는 10 μm의 평균 길이와 22.2의 종횡비(aspect ratio)를 가지는 침상구조로서 완전한 colloid 형태로 존재할 수 없다. 따라서 tape-casting 후에 건조되는 동안 colloid가 아닌 SiC whisker는 중력에 의해 가라앉기 때문에⁷⁾ 건조시간이 긴 NMP의 경우 매트릭스가 보다 치밀하게 건조된다. Fig. 6은 NMP로 제작된 매트릭스(매트릭스 1)와 dichloromethane으로 제작된 매트릭스(매트릭스 2)의 내부구조를 보여주는 SEM 사진이다. 매트릭스 1의 경우 평균 기공 크기가 2.69 μm인 반면에 매트릭스 2의 경우는 3.50 μm이기 때문에, 용매의 증기압에 따른 건조 속도 차이가 가져오는 내부 구조 차이가 뚜렷하게 나는 것을 알 수 있다. 건조 속도의 차이는 매트릭스의 기공 크기뿐만 아니라 매트릭스의 표면의 거칠기에도 영향을 주는데 이것은 Fig. 7의 매트릭스 1과 매트릭스 2의 표면과 직선 상에서의 거칠기를 측정하여 SEM 사진을 통해 알 수 있다. 매트릭스 1의 표면이 매트릭스 2의 표면에 비해 보다 치밀하고 평탄한 것을 볼 수 있다. 이것은 SiC whisker 입자가 평균 10 μm의 길이와 20 이상의 종횡비(aspect ratio)를 가지는 침상으로 완전한 colloid 형태로 존재할 수 없어 테이프 캐스팅 후 건조시 중력에 의해 가라앉기 때문이다. 즉, 매트릭스 1의 경우 건조 속도가 느려 매트릭스의 하부에서부터 상부에 이르기까지 SiC whisker들이 치밀하게 적층되는데 비해 매트릭스 2의 경우는 SiC whisker들이 하부에서는 어느 정도 치밀하게 적층되나 상부에 있는 입자들은 치밀한 구조로 정렬하기 전에 건조가 끝나서 아랫면에 비해 소(少)하게 존재하게 되어 기공 크기가 클 뿐만 아니라 표면의 상태도 거칠어진다.⁷⁾

Table 2는 250 μm 동일한 두께의 매트릭스 1과 매트릭스 2의 특성을 비교한 것이다. 비휘발성 NMP를 사용한 매트릭

**Fig. 6.** SEM photographs of matrices prepared by a) NMP (matrix 1) and b) dichloromethane (matrix 2).

스 1의 경우 앞의 실험 결과에서 살펴본 것처럼 휘발성 용매 dichloromethane을 사용한 매트릭스보다 기공 크기가 작아서 기공압은 증가하는 반면에 같은 두께의 매트릭스에 있어서 전체적인 기공율의 감소를 가져오는 것을 알 수 있다.

이와 같은 용매 변화에 따른 매트릭스의 특성 변화가 전체 단위 전지에 미치는 영향을 살펴보기 위해 단위 전지를 구성하여 교류 임피던스를 측정하였다. 동일한 조건에서 매트릭스의 구조 변화가 가져오는 차이를 측정하기 위하여 매트릭스의 두께는 매트릭스 1, 2 모두 250 μm로 하였다.

Fig. 8은 전지 운전 전위부근인 0.7V에서 매트릭스 1과 매트릭스 2를 사용한 단위 전지의 교류 임피던스를 결과를 Nyquist plot으로 나타낸 것이다. 이에 상응하는 등가회로는 다음과 같다. 인산을 함침하고 있는 매트릭스와 수소 전극과의 계면, 그리고 매트릭스와 산소 전극과의 계면은 capacitor와 저항의 병렬 연결로 구성하였고, 매트릭스 내부는 전해질 저항만으로 각각 직렬 연결된 것으로 구성하였다.¹²⁾¹³⁾ 매트릭스 2를 사용한 경우 단위 전지 내부의 전해질 저항은 0.22 Ωcm²인데 비해 매트릭스 1의 경우에는 전해질 저항이 0.33 Ωcm²으로 매트릭스 2보다 높게 나타났다. 비휘발성 용매 NMP를 사용한 매트릭스는 동일한 두께일 때 전체적인 기공 부피(pore volume)가 줄어들게 되는데, 매트릭

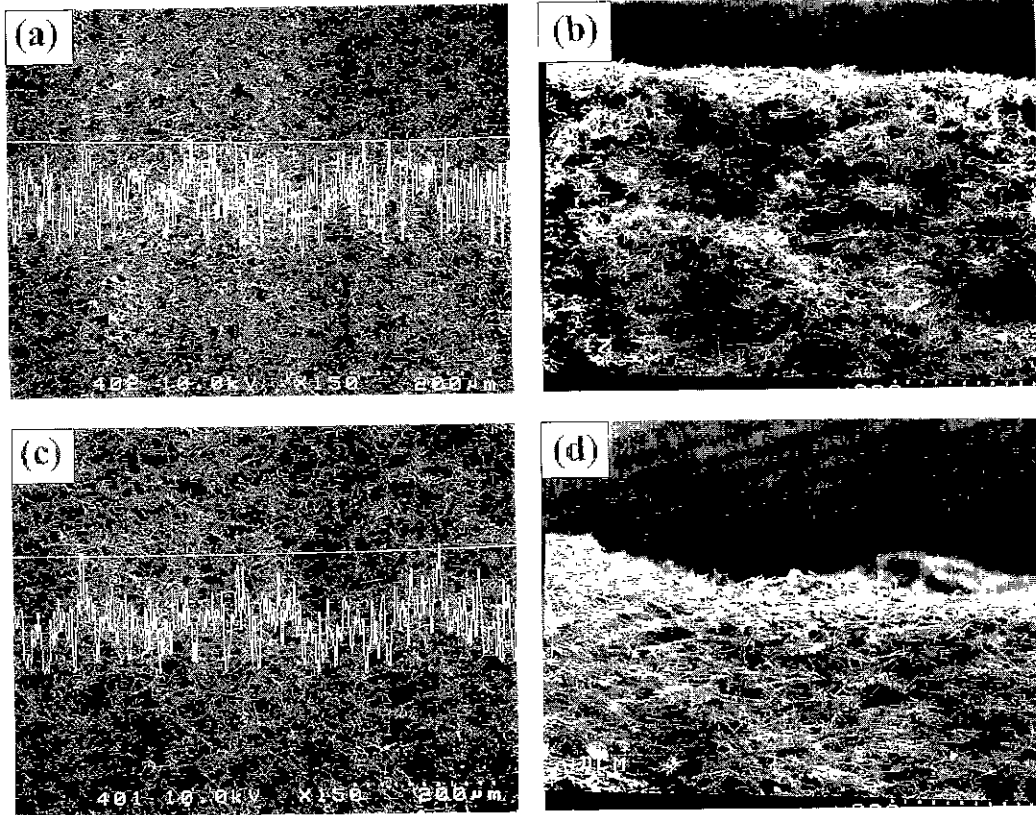


Fig. 7. SEM photographs of matrices prepared by NMP (matrix 1) and dichloromethane (matrix 2); a) morphology of matrix 1, b) cross section of matrix 1, c) morphology of matrix 2 and d) cross section of matrix 2.

Table 2. Characteristics of Matrices Prepared by NMP (Matrix 1) and Dichloromethane (Matrix 2)

	Matrix 1	Matrix 2
두께 (μm)	250	250
기공율 (%)	79.1	89.0
평균 기공 크기 (μm)	2.83	4.0
기공압 (mmH ₂ O)	2700	1480

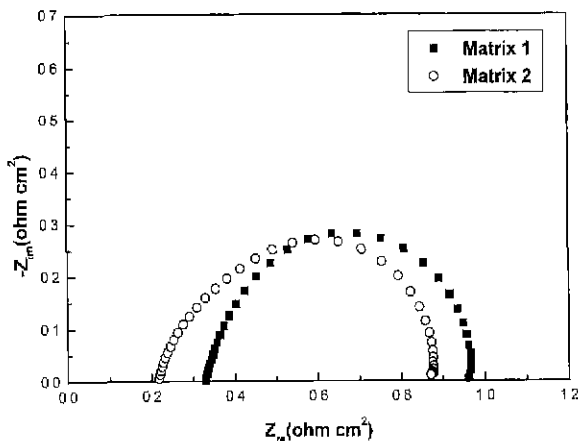


Fig. 8. AC impedance spectroscopy of single cells with sheet matrices prepared by using NMP (matrix 1) and dichloromethane (matrix 2).

스의 기공 부피 감소는 인산함침도 저하를 가져와 전해질의 이온전도도의 감소를 가져오기 때문에 전해질의 내부 저항이 증가된다.¹³⁾

이에 반해 분극 저항의 경우는 매트릭스 2의 경우 0.65 Ωcm²이고 매트릭스 1의 경우는 0.63 Ωcm²인데 이것은 Fig. 7에서 살펴본 바와 같이 표면이 매트릭스 2보다 평탄하기 때문에 기공을 감소에 기인하는 전극과의 삼상계면 감소를 상쇄시켜,⁷⁴⁾ 거의 동일한 분극 저항 값을 나타낸다.

Fig. 9는 매트릭스 1과 매트릭스 2를 사용한 단위 전지의 전류-전압 특성을 나타내었다. 매트릭스 2를 사용한 단위 전지의 경우 0.7V에서 147 mA/cm²의 전류밀도를 나타냈으나 매트릭스 1의 경우 139 mA/cm²으로 좀더 낮은 전류 밀도 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 매트릭스 1을 사용한 단위 전지의 개회로 전압(open circuit voltage, O.C.V.)가 매트릭스 2의 0.90V와 비슷한 0.91V를 나타내면서도 전압 강하가 큰 이유는 앞의 교류 임피던스의 결과에서 살펴 본 것처럼 매트릭스 1의 기공율 감소에 기인한 내부 전해질 저항 증가에 기인한다.

그러나 매트릭스 1은 실제 사용되는데 요구되는 기공압보다 2배이상 높기 때문에 매트릭스 2보다 두께를 줄일 수 있고, 이런 경우 전해질 저항의 감소를 가져와 단위 전지의 성능 향상을 기할 수 있을 것이고 이에 관한 실험은 계속될 것이다.

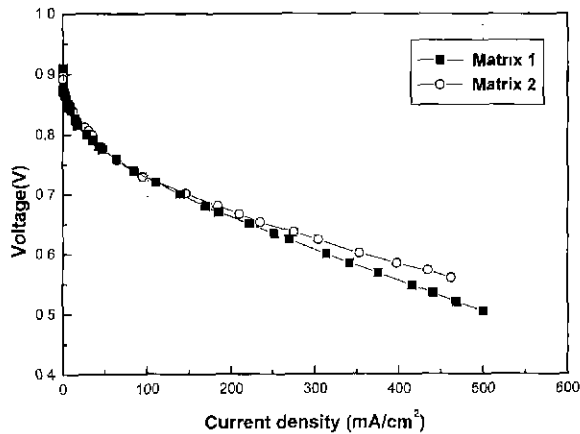


Fig. 9. I-V characteristics of single cells with sheet matrices prepared by using NMP (matrix 1) and dichloromethane (matrix 2).

4. 결 론

1. 매트릭스 제조 방법에 있어서 결합제 PES의 첨가량은 충분한 기공압을 나타내면서 SiC whisker 주위를 골고루 감쌀 수 있는 최소량은 약 17 wt%이며, 이때 기공율은 79.17%이고 기공압은 2700 mmH₂O이었다.

2. 매트릭스의 가소성을 증진시키기 위해 첨가한 가소제 DBP의 첨가량은 결합제의 polymer chain 사이에 들어갈 수 있는 최대량 양인 약 10 wt%일 때 가소성과 쥐임 강도가 가장 높았고, 이때 쥐임 강도는 37.5 MPa이었다.

3. NMP로 제조한 매트릭스(매트릭스 1)는 dichloromethane으로 제조한 매트릭스(매트릭스 2)에 비해 기공 크기가 작아 기공압이 증가하였으나 전체적인 기공 부피가 감소하여, 동일한 두께의 매트릭스의 경우 전해질의 이온 전도도가 감소하여 내부 저항이 증가하였다. 이때 매트릭스 1의 내부 전해질 저항은 0.33 Ωcm²이었고, 매트릭스 2는 0.22 Ωcm²이었다. 이러한 전해질 저항 증가로 인해 단위 전지의 전류-전압 특성도 다소 저하되었다. 매트릭스 1을 사용한 단위 전지의 경우 0.7V, 0.6V에서 각각 139 mA/cm², 313 mA/cm²의 값을 나타냈고, 매트릭스 2의 경우는 147 mA/cm², 352 mA/cm²였다.

감사의 글

본 연구는 대체에너지 기술개발사업 과제의 일부로서 LG-Caltex 정유의 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa. Fuel Cell Systems, pp. 19-88, 271-284, 307-309 Plenum Press, New York, 1993.
2. A. J. Appleby and F. R. Foulkes, Fuel Cell Handbook, pp. 503-538. Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
3. J. Aragane, H. Urushibata, and T. Murahashi, "Proton Deficiency in a Phosphoric Acid Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(1), 125-129 (1995).
4. R. C. Stewart, Jr., "Process for Forming a Fuel Cell Matrix," U.S. Patent, 4, 173,662 (1979).
5. R. D. Breault. "Silicon Carbide Electrolyte Retaining Matrix for Fuel Cell," U.S. Patent, 4,017,664 (1977).
6. J. C. Tricciola, I. Powers and R. G. Martin, "Silicon Carbide Matrix for Fuel Cells," U.S. Patent, 4, 695,518 (1987).
7. K. H. Yoon, J. Y. Choi, J. H. Jang, Y. S. Cho, and K. H. Jo. "Electrode/Matrix Interfacial Characteristics in a Phosphoric Acid Fuel Cell," *J. Appl. Electrochem.*, (accepted).
8. H. Hellebrand, "Tape Casting"; pp. 216-238 in Materials Science & Technology, Vol. 17A, Edited R. W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer, VCH Publisher Inc., New York, 1996.
9. T. S. Chung, S. K. Teoh and X. Hu. "Formation of Ultrathin High-performance Polyethersulfone Hollow-fiber Membranes." *Journal of Membrane Science* 133, 161-175 (1997).
10. R. B. Seymour, Additives for Plastics Vol. 2, New Developments, pp. 39-47 Academic Press, 1980.
11. G. W. Scherer, "Theory of Drying," *J. Am. Ceram. Soc.* **73**(1), 3-14 (1990).
12. J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy. pp. 1-26, John Wiley & Sons, New York, 1987.
13. K. H. Yoon, J. H. Jang and Y. S. Cho. "Impedance Characteristics of a Phosphoric Acid Fuel Cell," *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 1755-1758 (1998).