

Tape Casting법으로 제조한 인산형 연료전지 전해질 매트릭스의 미세구조 및 특성

윤기현 · 허재호 · 장재혁 · 김창수*

연세대학교 세라믹공학과

*한국에너지기술연구소

(1993년 12월 29일 접수)

Characteristics and Microstructure of Matrix Retaining Electrolyte in Phosphoric Acid Fuel Cell Prepared by Tape Casting

Ki Hyun Yoon, Jae Ho Huh, Jae Hyuk Jang and Chang Su Kim*

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

*Korea Institute of Energy Research

(Received December 29, 1993)

요 약

인산형 연료전지의 전해질 매트릭스를 SiC와 SiC whisker의 혼합비를 1:0.5, 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:3으로 변화시켜 tape casting법으로 제조하였다. 이때 슬러리의 점도가 5.9 poise이며 SiC 대 SiC whisker의 비가 1:1, 1:1.5, 1:2인 시편들이 기공율은 80~90%, 인산함침도는 2.5~6, 기공압은 700~2200 mmH₂O의 값을 나타내어 매트릭스의 요구조건을 만족시켰다. SiC whisker의 비율이 증가할수록 기공율이 증가하였으며, 기공크기의 주를 이루는 1~10 μm의 기공들 중에서 큰 기공의 비율이 상대적으로 크게 증가하였다. SiC와 SiC whisker의 혼합비율에 따른 매트릭스 내부와 매트릭스와 전극과의 계면에서의 특성을 관찰하기 위하여 임피던스를 측정된 결과, SiC 대 SiC whisker의 비가 1:2인 매트릭스가 계면 저항의 증가에도 불구하고 인산함침량의 증가로 인한 높은 이온전도도와 낮은 활성화 에너지에 의해 가장 효율적으로 수소이온을 이동시키는 것으로 나타났으며, 이 매트릭스를 사용하여 제조한 전지의 성능은 0.7 V일 때 약 220 mA/cm²의 전류밀도를 나타내었다.

ABSTRACT

Matrices retaining electrolyte in phosphoric acid fuel cell were prepared with SiC to SiC whisker mixing ratios of 1:0.5, 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:3 by tape casting method. When viscosity of the slurry was 5.9 poise and the SiC to SiC whisker mixing ratios were 1:1, 1:1.5, 1:2, the ranges of porosity, acid absorbency and bubble pressure were 80~90%, 2.5~6 and 700~2200 mmH₂O, respectively. Those ranges are acceptable for a practical electrolyte-retaining matrix. With increasing the mixing ratio of SiC whisker to SiC, the porosity and the vol.% of large pores in the main pore size distribution which is between 1 and 10 μm, increased rapidly. Impedance spectroscopy was measured to know characteristics of matrix inside and contact region of matrix to catalyst layer. When the SiC to SiC whisker mixing ratio was 1:2, hydrogen ions were transported in the matrix most effectively because of high ionic conductivity and low activation energy due to high acid absorbency in spite of high interfacial resistance. The cell current density of the cell made using the matrix was 220 mA/cm² at 0.7 V.

1. 서 론

연료전지는 수소와 산소가 이온화한 후 다시 결합하여

물이 되는 전기화학적 반응에 의해 전기에너지를 생산하는 발전장치로서 발전 단계에서 열에너지로의 전환과정이 없기 때문에 기존의 열기관보다 효율이 높을 뿐만

아니라 폐기물이나 소음 등의 환경 공해를 유발하지 않으므로 차세대 무공해 발전장치로 각광받고 있다¹⁻³⁾. 이 중 인산형 연료전지는 천연가스 등의 개질가스를 이용할 수 있고 액체 인산을 사용하여 얻어지는 높은 이온전도도로 인해 낮은 온도에서 작동할 수 있다는 장점에 의해 실용화를 위해 일찍부터 주목을 받아 왔다⁴⁾.

인산형 연료전지의 효율을 향상시키기 위해서는 다음과 같은 점이 중요한 요소로 작용한다. 첫째로 전극에서 수소와 산소의 이온화를 촉진시켜야 한다. 개스공급장치를 통하여 공급된 산소와 수소는 전극 촉매층과 맞닿아 있는 다공성 탄소 지지체의 기공을 통해 분산되고 이온화된다. 이 과정에서 공급 기체의 균일한 분산과 전극 촉매층의 이온화능력은 이론 전위치인 1.14 V를 형성하는데 중요한 요소로 작용한다. 두번째로는 전극촉매층과 전해질인 인산 사이에 형성되는 계면을 확대하는 것이다. 전극에서 형성된 이온은 계면을 통하여 전해질로 이동한다. 이 계면의 면적을 확대하는 것은 이온을 쉽게 이동하도록 하여 전지 효율을 향상시키는데 도움을 준다. 세번째로는 전해질로 이동한 이온이 반대쪽 극으로 효율적으로 이동하기 위하여 충분한 양의 인산이 필요하다는 점이다. 여기에 있어서는 매트릭스의 인산함수도가 매우 중요시 된다⁵⁾.

인산형 연료전지에서 필요로 하는 요소 기술 중 현재까지는 전지 전압 향상을 위해 전극 촉매층에 많은 관심을 기울여 왔다. 그러나 유동적인 액체 인산을 연료 전지 내에 유지시키기 위해서 필요한 인산함침용 매트릭스의 성능을 향상시키는 것은 계면과 내부의 이온전도 효율을 증가시킴으로써 전류밀도 증가에 기여할 뿐 아니라 장시간 사용에 있어서는 매우 중요한 요소이다. 이러한 성능 향상을 위해서는 매트릭스의 미세구조를 제어해야 한다. 본 실험에서는 SiC에 첨가하는 SiC whisker의 비율을 변화시켜 매트릭스 내부의 기공 크기와 기공율을 조절하였으며 임피던스 및 전지성능 측정으로 수소이온 전도에 미치는 미세구조의 영향을 고찰하였다.

2. 실험

SiC(Lonza, UF-05, average particle size : 1.24 μm)와 SiC whisker(Tokawhisker, TWS-100, average length : 10 μm, aspect ratio : 22.2)를 질량비 1 : 0.5, 1 : 1, 1 : 1.5, 1 : 2, 1 : 3(이후에는 W=0.5, 1, 1.5, 2, 3으로 표시)으로 혼합한 후 이 혼합물에 대하여 인산에 친화력을 가지는 결합제인 PES(polyestersulfone, -C₆H₄-SO₂-C₆H₄-O-)를 15 wt%의 질량비로 칭량하여 충분한 양의 용제인

dichloromethane(CH₂Cl₂)에 용해하였다. 이 용액을 SiC와 SiC whisker의 혼합물과 혼합하여 상온에서 교반하면서 용제를 증발시켜 원하는 점도를 이루었으며, 원하는 점도에 도달한 슬러리는 닥터 블레이드를 이용하여 테이프 캐스팅하였다. 이때 필름의 이동속도는 3 cm/sec로 하였으며 날의 높이는 분석의 편의를 위하여 0.3 mm로 고정하였다. 위와같이 제조한 시편은 상온에서 약 2시간동안 건조시킨후 300°C에서 30분간 열처리하여 PES의 입자들이 충분히 녹아 주위의 SiC 입자들을 결합시킬 수 있도록 하였다.

SEM(JEOL JXA 840A, JAPAN) 사진 관찰과 기공 크기 분포측정(mercury porosimeter, Autopore II 9220)을 통해 매트릭스의 미세구조를 분석하였고, 기공율, 기공압, 인산함침량의 측정으로 매트릭스의 요구조건을 만족시키는 조성을 선정하였으며, 결정된 조성의 매트릭스를 이용하여 완전한 단위전지를 구성한 후에 임피던스(EG

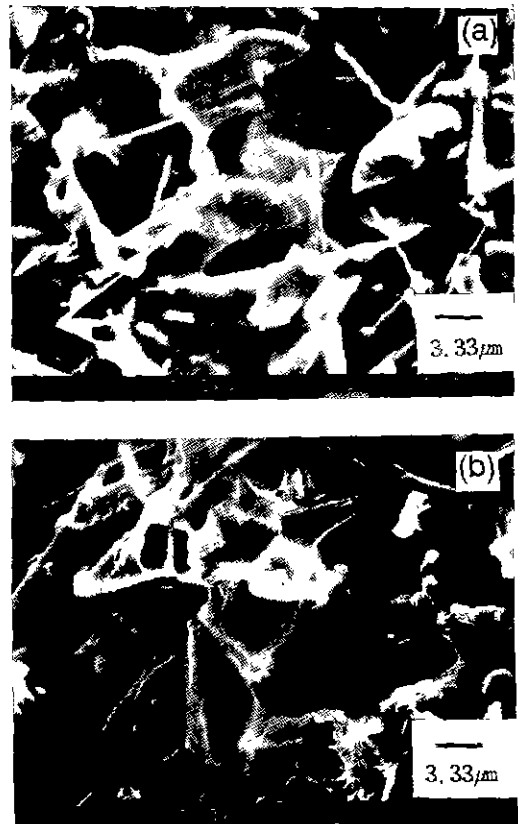


Fig. 1. SEM photographs before and after heat treatment in SiC-SiC whisker mixed matrix (W=2) (a) before heat treatment (b) after heat treatment

& G, Impedance Spectroscopy model 273) 및 전지 성능을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조

열처리 전후의 SEM 분석을 통하여 PES의 분산성을 알 수 있었다. Fig. 1의 (a)와 (b)에서 나타난 바와 같이 열처리 전에는 결합제인 PES가 각각의 입자주위에서 큰 덩어리로 뭉쳐서 있었으나 열처리 후에는 얇고 넓은 형태로 분산이 되어 입자들을 감싸고 있는 것이 확인되었다. 이런 결합제의 분산은 SiC간의 결합으로 매트릭스의 강도증진에 기여할 뿐만 아니라 크기가 작은 기공들을 형성시킴으로써 표면 거칠기의 감소와 기공압의 증가에도 영향을 미치게 된다.

Fig. 2의 (a)와 (b)는 SiC와 SiC whisker의 혼합비를 각각 1:1과 1:2로 하여 제조한 시편의 미세구조이며 이에 대한 기공 크기 분포를 Fig. 2의 (c)와 (d)에 나타

내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 혼합비의 차이는 기공율과 기공크기에 큰 영향을 미쳐 SiC whisker의 첨가량이 증가할수록 기공율이 증가하고 기공크기 또한 증가함을 알 수 있었다. 기공크기분포의 공통적인 특징은 0.01 μm 부분과 1~10 μm 부분에 주로 기공들이 분포하고 있다는 점이다. 이중 0.01 μm 부근의 기공들은 열처리에 의한 결합제의 분산시에 생성되거나 접촉하고 있는 SiC들간의 틈에 의해 생성되는 것으로 생각되며 매트릭스 내부에 있어서 인산과 접촉하는 부분의 표면 거칠기에 영향을 미쳐 접촉각을 감소시킴으로써 인산의 젖음성을 증가시키는 역할을 한 것으로 생각된다. 그리고 1~10 μm 크기의 기공들과 그보다 큰 기공들은 매트릭스 내부 및 표면에 형성되는 기공들이다. SiC whisker 첨가량의 증가에 따라 기공율과 큰 기공들의 형성이 증가했음을 알 수 있다. 이러한 기공율과 기공크기의 증가는 인산함침도에 직접적인 영향을 주게 된다.

Fig. 3은 매트릭스의 단면을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 매트릭스는 표면부근이 매트릭스의 내부

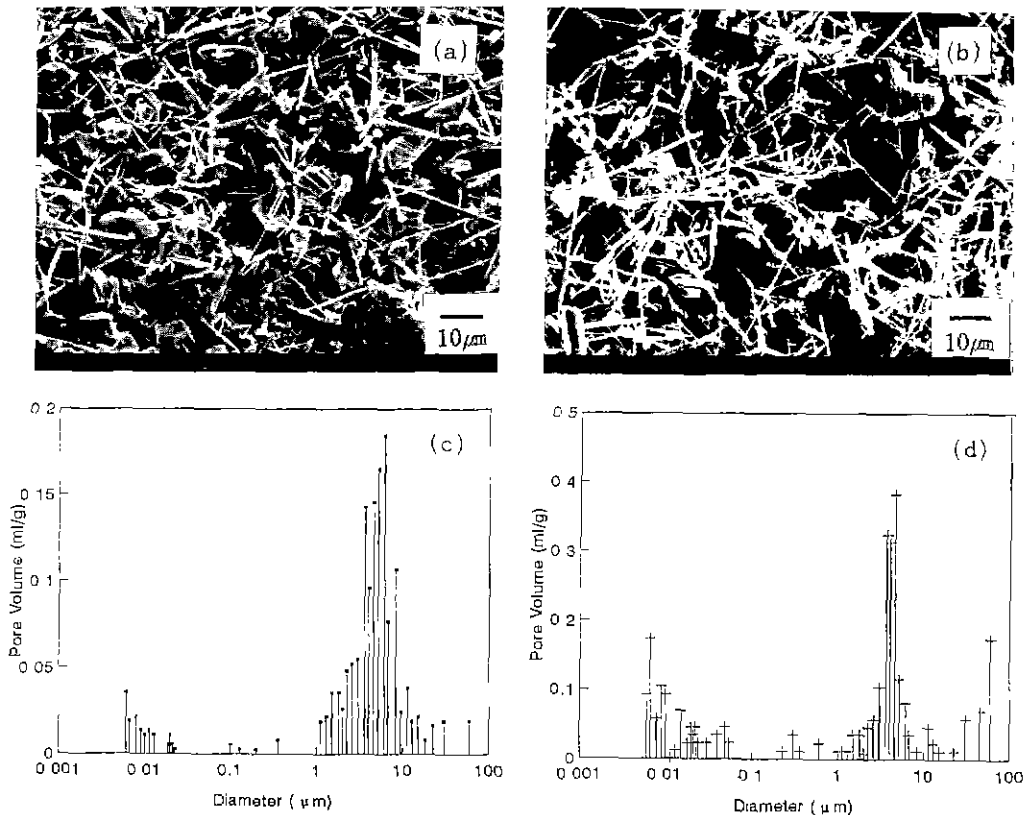


Fig. 2. SEM photographs and pore size distribution of SiC-SiC whisker mixed matrix. (a) SEM photographs, W=1 (b) W=2 (c) Pore size distribution, W=1 (d) W=2

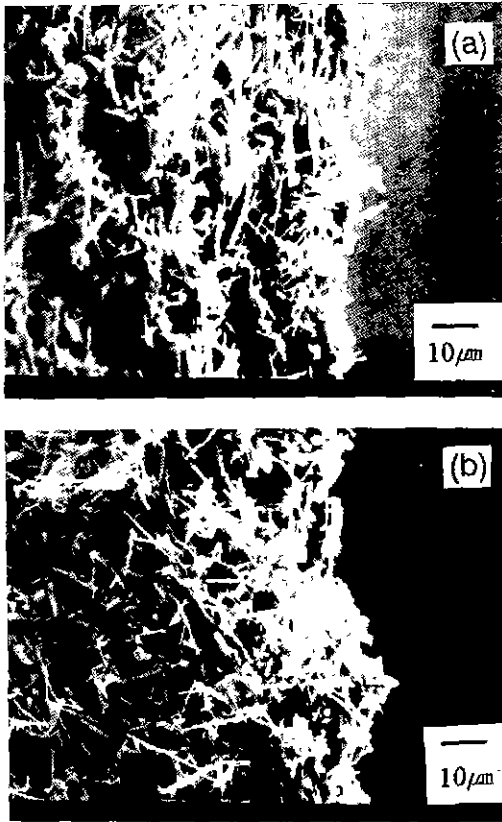


Fig. 3. Cross-sectional photographs of SiC-SiC whisker mixed matrix.
(a) S:W=2:1 (b) S:W=1:2

보다 더욱 밀도가 높고 작은 기공들로 이루어져 있다. 이 부분에 1~10 µm 부분의 기공들 중 상대적으로 작은 크기인 1~3 µm의 기공들이 위치하는 것으로 생각된다. 특히 SiC whisker의 첨가량이 많을 수록 표면부분의 밀도가 높은 부분의 두께는 감소하게 되는데 기공크기 분포도에서 SiC의 첨가량이 많은 경우가 SiC whisker의 첨가량이 많은 경우에 비해 1~3 µm의 기공들이 많이 생성되는 것으로 위의 추측을 확인할 수 있었다. 이러한 고밀도 영역은 SiC whisker 첨가량의 증가에 의해 그 두께가 감소함으로써 capillary force를 감소시켜 기공압을 떨어뜨리고 매트릭스 표면의 거칠기를 변화시켜 뒤에 언급할 접촉저항에 직접적인 영향을 미치게 된다.

3.2. 인산함침도와 기공압

SiC와 SiC whisker의 혼합비를 변화시켜 제조한 매트릭스에 대하여 기공율을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이때 기공율은 80~90% 정도로서, 알

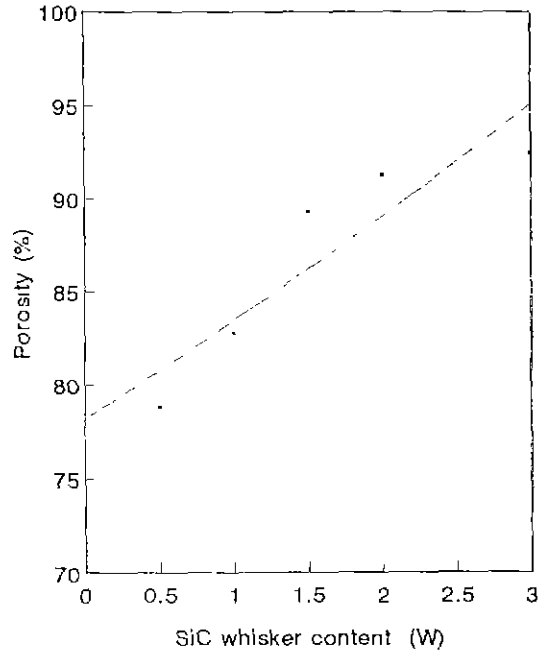


Fig. 4. Porosity according to SiC whisker content in SiC-SiC whisker mixed matrix.

려진 다른 방법에 의해 얻어지는 값보다 높은 기공율을 얻을 수 있었다?

한편 인산함침도와 기공압을 측정함으로써 위의 미세 구조관찰과 기공크기분석을 통하여 관찰한 결과를 확인할 수 있었다(Fig. 5). 인산함침도는 이온전도도에 직접 연관되어 있을 뿐 아니라 연료기체인 수소와 환원기체인 산소와의 반응에 의해 형성되는 H₂O에 따른 함침인산의 농도저하에 대한 영향을 줄이기 위해서도 매우 중요하다. 인산함침도 또한 SiC whisker 함량변화에 따라 기공율과 유사한 경향을 보이거나 SiC whisker 함량증가에 따른 증가량이 기공율의 증가량보다 크게 나타났다. 즉 기공율을 약간 증가시키는 것으로도 인산함침도를 크게 증가시킬 수가 있었다. 기공압은 기공율의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 큰 크기의 기공들에 의한 것으로 추측된다. 실제 연료전지에서 사용하기 위한 30 cm×30 cm 이상의 대형면적 매트릭스의 경우 최소 600 mmH₂O 이상의 기공압이 필요한 것으로 알려져 있다. 이 조건을 만족시키는 조성중 높은 이온전도도를 유지하기 위하여 인산함침도가 2.5를 초과하는 매트릭스를 사용가능한 조성으로 선정하였다. 이러한 조건에 적합한 조성으로는 W=1, 1.5, 그리고 2인 경우였다.

3.3. 임피던스

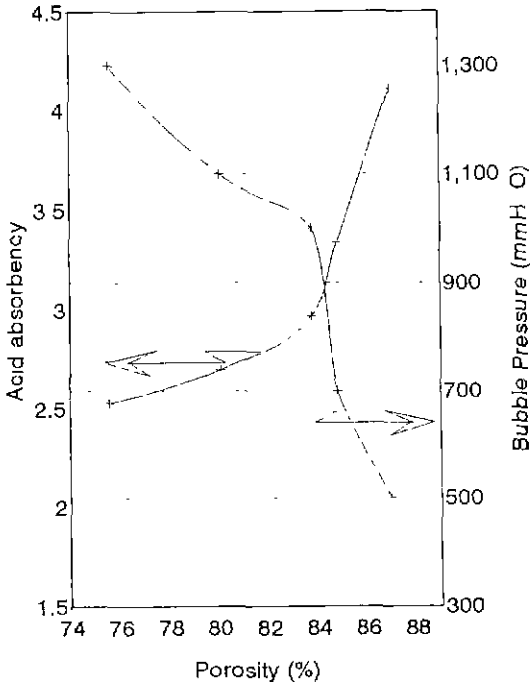


Fig. 5. Relationship among acid absorbency, bubble pressure and porosity in SiC-SiC whisker mixed matrix.

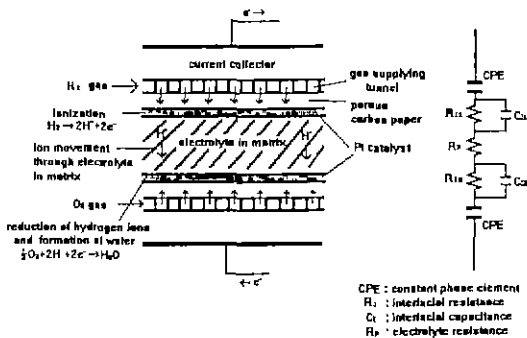


Fig. 6. Equivalent circuit of PAFC system for the impedance spectrum.

매트릭스의 내부와 전극과의 계면에서의 특성을 관찰하기 위하여 임피던스를 측정하였으며 이를 해석하기 위하여 등가회로를 구성하여 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 CPE(constant phase element)는 주파수에 의해 영향을 받지 않는 전극이며 저항은 무시된다. 이를 제외하면 전지는 크게 내부의 순수한 전해질 저항과 매트릭스와 전극과의 계면에서의 분극 현상에 의한 계면 저항으로 나타낼 수 있다^{8,9)}. Fig. 7은 뒷 절에서 제시한

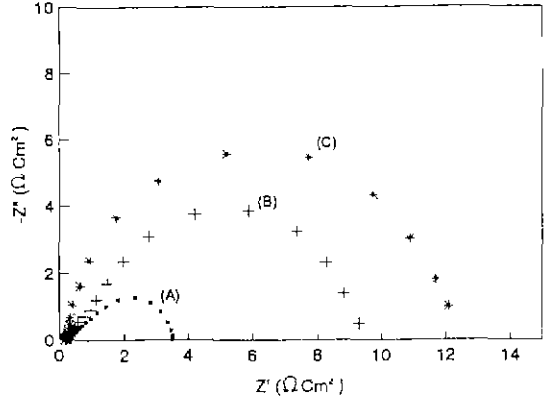


Fig. 7. Impedance analysis in SiC-SiC whisker mixed matrix.
(a) W=1 (b) W=1.5 (c) W=2

Table 1. Analysis of Impedance and Cell Performance

SiC : SiC whisker (weight fraction)	1 : 1	1 : 1.5	1 : 2
Electrolyte Resistance (Ω) at 190°C	0.65	0.44	0.38
Interfacial Resistance (Ω) at 190°C	7.415	9.351	13.17
Double Layer Capacitance C_{dl} (mF/cm ²)	86.5	78.3	72.8
Max Current Density (mA/cm ²)	850	1050	1150
Current/ C_{dl} (mA/mF)	9.83	13.4	15.8
Current Density at 0.7 V (mA/cm ²)	120	190	220

조건에 적합한 시편(W=1, 1.5, 그리고 2)에 대하여 각각 주파수를 변화시켜 임피던스를 측정하여 이를 cole-cole plot의 형태로 나타낸 것이다. 높은 주파수에서의 X절편은 Fig. 6의 등가회로에서 매트릭스 내부의 전해질 저항에 해당하고, 주파수가 감소함에 따라 저항값이 증가하여 일정한 값에 도달하는 두번째의 X절편이 등가회로에서 계면에서의 저항과 내부 전해질 저항의 합에 해당된다. 측정된 저항값을 등가회로에 적용시키고 매트릭스의 각 특성치를 계산하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타난 값들을 분석한 결과 SiC whisker의 함량증가에 따라 내부 인산저항값은 감소하였으나 계면 저항이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 SiC whisker의 첨가가 SiC의 충진을 방해하여 기공율을 높이는

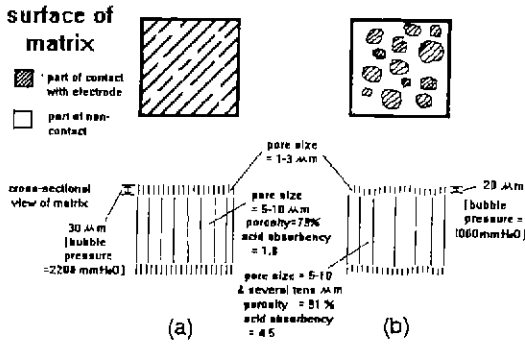


Fig. 8. Simple model of matrix.
(a) S:W=2:1 (b) S:W=1:2

역할을 하지만 반면 Fig. 4의 단면 SEM에서 나타난 바와 같이 전극과 접촉하는 매트릭스 표면을 거칠게 만들어 함침하고 있는 전해질과 전극과의 직접적인 접촉을 방해하는 부분을 형성하였기 때문이다 이때 계면저항은 내부저항에 비해 매우 높은 값을 나타내어 성능향상에 있어서 계면에서 인산과 전극과의 활성이 매우 중요한 요소로 확인되었다. 그러나 Table 1에 나타난 바와 같이 전해질과 전극의 접촉 면적 감소로 인하여 전기 이중층 정전용량은 감소하지만 높은 인산함침도에 기인한 높은 이온전도도에 의해 전극촉매층으로부터 생성된 모든 이온들이 효율적으로 이동하게 되어 전류의 흐름을 감소시키지 않았기 때문에 SiC 대 SiC whisker의 비율이 1:2인 경우에 단위 이중층 정전용량당 전류밀도는 가장 높아서 효율이 가장 좋은 것으로 나타났다. 이때 전류는 전압을 0.7 V로 고정하였을 때 1 cm²당 220 mA 정도로 기준에 비교된 값보다 높은 값을 얻을 수 있었다.

이러한 결과를 바탕으로 매트릭스의 내부구조를 모델링하기 위하여 Fig. 8에 SiC의 첨가량이 많은 경우와 whisker의 첨가량이 많은 경우에 대하여 접촉상태와 내부구조를 형상화하고 그에 따른 실험치와 매트릭스의 역할을 표시하였다. 매트릭스의 표면 부근은 작은 기공이 주를 이루어 기공압을 유지하는데 기여를 하며, 내부는 큰 기공이 주를 이루어 큰 인산함침량으로 높은 이온 전도도를 유지하는데 기여를 하는 것으로 구분하였다. 이러한 입자들의 수직배열 모델은 매트릭스에서 중요한 특성인 이온의 이동, 기공압 등이 모두 매트릭스 평면에 수직한 축 방향으로만 작용하는 것이 이상적이라는 점을 중시하여 설정하였다¹⁰.

4. 결 론

1. SiC에 대한 SiC whisker의 비율이 증가할수록 기

공율이 증가하였으며, 기공 크기의 주를 이루는 1~10 μm의 기공들 중에서 큰 기공의 비율이 상대적으로 크게 증가하였다. 그러나 큰 기공의 증가로 인하여 기공압을 감소하였고, 표면의 거칠기가 증가하였다.

2. 임피던스 분석을 통하여 전해질과 계면의 특성을 분석한 결과 SiC whisker의 함량이 증가할수록 높은 인산함침량에 의해 전해질 저항값은 감소하였으나 전해질과 전극과의 기하학적인 접촉면적이 감소하여 계면에서의 저항은 증가하였다

3. SiC whisker 함량의 증가로 표면이 거칠어져 계면에서의 저항이 증가하였으나 높은 인산함침량에 기인한 이온의 효율적인 이동으로 W=2인 매트릭스가 0.7 V에서 220 mA/cm²으로 최고치 전류밀도를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 G-7 과제의 일부로서 한국 에너지 기술 연구소의 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. A. Mcdougall, Fuel Cells, pp. 5-21 and 31-52, John Wiley & Sons (1976).
2. C. Berger, Handbook of Fuel Cell Technology, Prentice-Hall Inc. (1968).
3. A.J. Appleby and F.R. Foulkes, Fuel Cell Handbook, pp. 3-54, VAN NOSTRAND REINHOLD, New York.
4. 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. (1982).
5. J.A. Trainham and J. Newman, "The Effect of Electrode Placement and Finite Matrix Conductivity on the Performance of Flow-Through Porous Electrodes," *J Electrochem. Soc.*, **125**(1), 58-68 (1978).
6. R.E. Mistler, D.J. Shanefield, and R.B. Runk, "Tape Casting of Ceramics," Ceramic Processing Before Firing, pp. 411-448, Wiley, New York (1978).
7. 윤기현, 이현임, 이근행, 김창수, "인산형 연료전지용 SiC-SiC Whisker 전해질 매트릭스 특성," 한국요업학회지, **29**, 8 (1992).
8. Seishi Goto, "Evaluation of Pore Structure," *セラニックス*, **23**(8), 706-710 (1988).
9. R.N. Wenzel, *J. Phys. Colloid Chem.*, pp. 53, 1466 (1949).
10. N. Nakagawa, C. Kuroda, and M. Ishida, "A New Equivalent Circuit for Pt/YSZ of a Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell: Relation Between the Model Parameters and the Interface Characteristics," *Solid State Ionics*, pp. 411-414, 40/41 (1990).