

복소임피던스법에 의한 인산형 연료전지용 전해질 매트릭스 특성

윤기현 · 장재혁 · 허재호 · 김창수* · 김태희**

연세대학교 세라믹공학과

*한국에너지기술연구소

**안동대학교 재료공학과

(1994년 10월 11일 접수)

Characteristics of Matrix Retaining Electrolyte in a Phosphoric Acid Fuel Cell Analyzed by A.C. Impedance Spectroscopy

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

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

*Korea Institute of Energy Research

**Dept. of Material Eng., Andong University

(Received October 11, 1994)

요 약

SiC powder와 SiC whisker의 혼합 비율을 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 0:1로 변화시키고 tape casting 법으로 인산형 연료전지의 전해질 매트릭스를 제조하였다. 다공성 매트릭스의 제조에 적합한 분산제인 sorbitan monooleate를 SiC 분말에 대하여 3wt% 첨가한 경우, 분산제를 첨가하지 않고 제조한 매트릭스에 비하여 기공율은 미소하게 감소하고 기공압이 크게 증가하였으며 제조가능한 매트릭스의 면적이 크게 증가하였다. 제조한 매트릭스를 사용하여 단위전지를 구성한 후, 교류 임피던스법과 전류밀도 증가에 따른 전압 강하 곡선을 이용하여 매트릭스의 whisker 비율 변화에 따른 전해질 저항과 계면에서의 분극 저항이 전지 성능에 미치는 영향을 고찰하였다. whisker의 비율이 증가할수록 기공율과 인산 함침도가 증가하여 내부 전해질 저항이 감소하였고, 전극과의 접촉 면적이 감소하여 계면에서의 분극 저항은 증가하였다. 또한 높은 전위에서는 분극 저항의 값이 전해질 저항에 비해서 상당히 크기 때문에 분극 저항이 주도적인 영향을 미치며, 실제 전지 사용 전위 부근(0.7 V)에서는 두가지 저항이 크기가 비슷하기 때문에 모두 영향을 미치고, 그 이하 전위에서는 전해질 저항의 값이 크게 되어 전해질 저항이 주도적인 영향을 미쳤다.

ABSTRACT

Matrices retaining electrolyte of a phosphoric acid fuel cell (PAFC) have been prepared with SiC powder to SiC whisker mixing ratios of 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 0:1 by a tape casting method. When 3 wt% dispersant (sorbitan monooleate) is added to a matrix, the porosity of the matrix decreases a little while the bubble pressure and area of the matrix increase remarkably in comparison with no dispersant content. Effect of the electrolyte resistance and the polarization resistance on performance of a PAFC has been investigated using A.C. impedance spectroscopy. With the increase of whisker content, the electrolyte resistance decreases due to the increase of porosity and acid absorbancy, and the polarization resistance increases due to the increase of surface roughness. The polarization resistance affects current density predominantly at the higher potential than 0.7 V because the polarization resistance is considerably larger than the electrolyte resistance. Both the electrolyte resistance and the polarization resistance affect current density near 0.7 V of the fuel cell operating potential because they have similar values. The electrolyte resistance affects current density predominantly at the lower potential than the fuel cell operating potential because the electrolyte resistance is larger than the polarization resistance.

Key words: Matrix retaining electrolyte, Phosphoric acid fuel cell, Electrolyte resistance, Polarization resistance

1. 서 론

인산형 연료 전지(PAFC, phosphoric acid fuel cell)에 사용되는 매트릭스의 재료로는 인산에 대한 안정성이 우수한 SiC를 1970년대부터 사용하여 왔다. 매트릭스로서의 역할을 충분히 하기 위해서는 이외에도 다음과 같은 조건을 필요로 한다. 첫째 기공율이 커야 한다. 기공율이 크게 되면 그만큼 인산이 차지할 수 있는 자리가 많아지게 되고 인산이 많으면 전극에서 생성된 이온의 이동이 활발해지게 되기 때문이다. 둘째 큰 기공보다는 작은 기공으로 이루어져야 한다. 작은 기공은 큰 기공보다 capillary force가 커서 인산을 함침하는 힘이 크기 때문에 기공압을 증가시켜 가스의 crossover를 방지하고 산소 전극에서 발생하는 물에 의해 인산의 농도가 감소되는 것을 줄일 수 있다¹⁾. 세째 균일한 기공 분포를 가지는 것이 좋다. 큰 기공이 불규칙하게 존재하면 기공압이 낮아지고 큰 기공에 인산이 함침되지 않을 경우 기공율에 비하여 인산함침율이 낮아지게 된다²⁾. 네째 이온이 이동하는 경로를 줄이기 위해 가능한 얇아야 한다³⁾. 다섯째 전극 촉매층 사이에서 압력을 견딜 수 있는 기계적 강도와 유연성(flexibility)을 가져야 한다. 이외에도 전극 촉매층과의 기하학적 접촉 면적을 증가시키기 위하여 매트릭스의 표면이 매끄러워야 한다.

위와같은 조건을 만족시키기 위하여 먼저 SiC powder 대신에 SiC whisker를 사용하여 입자간 충진을 방해함으로써 기공율을 증가시키고, 인산 젖음성이 우수한 결합제인 PES(polyestersulfone)를 사용하여 인산함침량을 증가시켰다⁴⁾. Whisker 입자의 크기가 일정할 경우 기공 크기를 작게 하면서 기공율을 증가시키기는 어렵기 때문에, 기공율을 거의 감소시키지 않으면서 균일한 기공 분포를 가져 불규칙하게 존재하는 큰 기공을 없앨 수 있는 분산제를 선택하여 첨가하였다. 이는 일반적인 tape casting이나 slip casting 시에 첨가하는 분산제의 경우 성형체의 밀도를 증가시키는데 목적이 있지만 이와는 달리 본 연구에서는 다공성 매트릭스를 제조해야 하기 때문에 이러한 특수성을 고려하여 직접 매트릭스를 제조한 후 매트릭스의 특성을 고찰하여 알맞은 분산제를 선택하였다⁵⁻⁷⁾. 매트릭스의 성형방법은 얇은 sheet 형태의 대량 생산에 가장 적합한 테이프 캐스팅 법을 사용하였다⁸⁾.

본 연구에서는 먼저 전해질 매트릭스와 같은 다공성 구조체 재료에 적합한 분산제와 그 첨가량을 결정하였다. 그리고 SiC powder와 whisker의 혼합비를 1:1에서 0:1까지 변화시켜 매트릭스를 제조한 후, SiC 재료의

종류와 혼합비의 변화에 따른 매트릭스의 미세구조 변화가 전지 성능에 어떠한 영향을 미치는 가를 고찰하였다.

위의 각 실험에서 인산을 함침한 매트릭스의 내부와 전극과의 계면에서의 전기 화학적 특성을 분석하기 위하여 단위 전지를 구성한 후 임피던스를 측정하였다. 특히 매트릭스의 미세 구조와 내부 전해질 저항과의 관계와, 표면의 기하학적 형태와 계면에서의 분극 저항과의 관계를 분리하여 고찰함으로써 전지 성능을 향상시키기 위하여 매트릭스의 개선 방향을 예상하여 보고자 하였다.

2. 실 험

매트릭스의 구성 물질은 SiC whisker와 SiC powder, 결합제인 PES(polyestersulfone), 분산제인 Span 80(sorbitan monooleate), 용제인 dichloromethane(CH_2Cl_2)을 사용하였다. 원료로 사용한 SiC whisker는 Tokawhisker, Japan사의 TWS-100(average length: 10 μm , aspect ratio: 22.2, bulk density: 0.04~0.1 g/cm^3 , apparent density: 3.20 g/cm^3), SiC powder는 Lonza사의 UF-05(average particle size: 1.24 μm , apparent density: 3.21 g/cm^3)를 사용하였다.

먼저 SiC 총 분말에 대하여 0 wt%, 3 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 20 wt%, 30 wt%의 분산제 Span 80을 용제인 dichloromethane에 완전히 용해시킨 후 powder와 whisker의 질량비를 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 0:1로 변화시킨 powder와 whisker의 혼합물을 분산제가 녹아 있는 용제에 첨가한 후 분산제의 분자들이 SiC 입자들의 주위를 완전히 둘러쌀 수 있도록 계속 교반하였다. 한편 dichloromethane에 결합제인 PES를 총 분말에 대하여 20 wt%의 비율로 혼합하여 완전히 용해시킨 후 이 혼합액을 다시 SiC 분말이 들어 있는 용액과 혼합하였다. 여러 첨가물들을 균일하게 혼합시키고 원하는 slurry의 점도를 얻기 위하여 교반을 계속하면서 용제를 자연 증발시켰다. 제조한 slurry를 doctor blade를 이용하여 tape casting 하였다. film의 이동 속도는 5 cm/sec , 날의 높이는 400 μm 로 고정하였다. 위와같이 제조한 sheet는 상온에서 1시간 이상 건조시킨 후 300°C 까지 승온 속도를 5°C/min로 유지하고, 300°C에서 10분간 열처리 하였다.

SEM 사진, 기공크기분포측정(mercury porosimeter, Quantachrome Autopore) 등을 통하여 SiC powder와 SiC whisker의 혼합 비율에 따른 미세 구조 변화를 관찰하고 기공율, 인산함침도, 기공압도 매트릭스의 요구

조건을 측정하였다.

매트릭스의 내부 전해질 저항과 매트릭스와 전극 촉매층 계면에서의 분극 저항을 측정하여 매트릭스의 미세 구조 변화와 표면 상태가 전지의 성능에 어떠한 영향을 미치는가 알아보기 위하여, 주파수의 범위를 10^5 Hz에서 10^{-3} Hz까지 변화시키며 임피던스(EG & G, Impedance spectroscopy model 273)를 측정하였다. 또한 연료 전지의 성능을 나타내는 전류 밀도 증가에 따른 전압 강하(I-V 특성)를 측정하였다. 전류 밀도는 단위 전지와 연결된 외부 회로의 부하를 변화시켜 조절하였다.

단위 전지의 전극 면적은 1×1 cm, 수소 기체의 공급량은 20 cc/min, 산소 기체의 공급량은 30 cc/min, 단위 전지의 온도는 190°C 를 유지하였다. 한국 에너지 기술 연구소에서 1993년도에 제조한 전극을 사용하였으며 전극에 의한 영향은 고정시키기 위하여 일정한 특성을 가진다고 가정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세 구조

분산제의 적절한 첨가량을 결정하기 위하여 SiC는 SiC whisker 만을 사용하고 결합제의 첨가량은 SiC에 대하여 20 wt%로 고정시킨 후 분산제의 첨가량을 0 wt%, 3 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 20 wt%, 30 wt%로 변화시켜 매트릭스를 제조하였으며, 이때 분산제의 첨가량 변화에 따른 기공율과 기공압의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 분산제의 첨가량이 증가할수록 기공율은 감소하고 기공압은 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 기공율이 거의 직선적으로 감소하는데 반하여 기공압은 급속하게 증가하다가

10 wt%부터는 거의 일정한 값을 나타내는데, 이는 분산제의 첨가량이 0 wt%에서 10 wt%까지는 불규칙하게 존재하는 큰 기공의 제거와 whisker의 충전에 의해 기공율이 감소하고 기공압은 증가하는데 비하여 10 wt%에서 30 wt%까지는 큰 기공의 제거와 whisker의 충전은 더 이상 일어나지 않고 과량의 분산제가 결합제와 화합물을 형성하여 열처리 후에도 burn out 되지 않은 채 whisker 사이에서 공간을 차지함으로써 기공 크기는 거의 변화가 없이 기공율만 감소시키기 때문인 것으로 생각된다.

다공성 매트릭스에 적합한 분산제의 첨가량은 SiC에 대하여 약 3 wt%라고 생각되는데, 이는 0 wt%의 경우 기공율은 제일 높지만 기공압이 충분하지 못한데 비하여 3 wt%의 경우 기공율은 90%에서 89.5%로 조금 감소하는 반면 기공압이 600 mmH₂O에서 1100 mmH₂O로 크게 증가하기 때문이다.

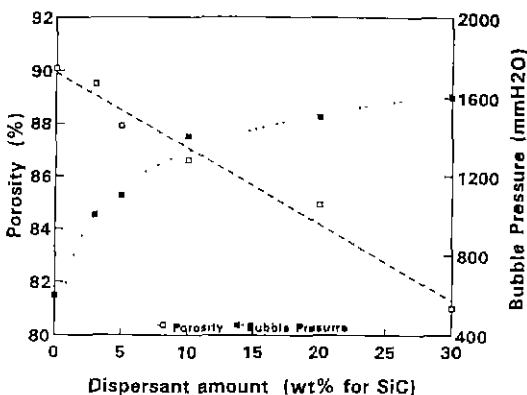


Fig. 1. Porosity and Bubble pressure of matrices with different dispersant amounts

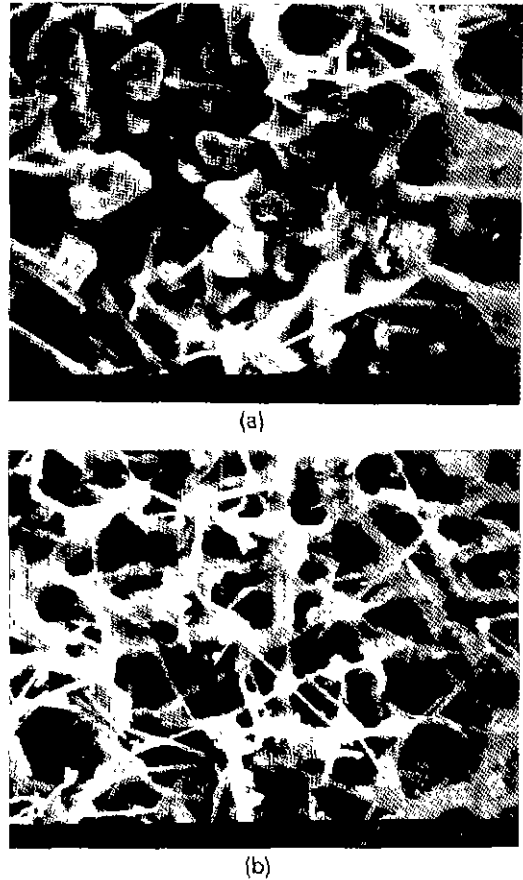


Fig. 2. SEM photographs of matrices with different weight ratios of SiC powder to SiC whisker
a) P : W=1 : 1, b) P : W=0 : 1

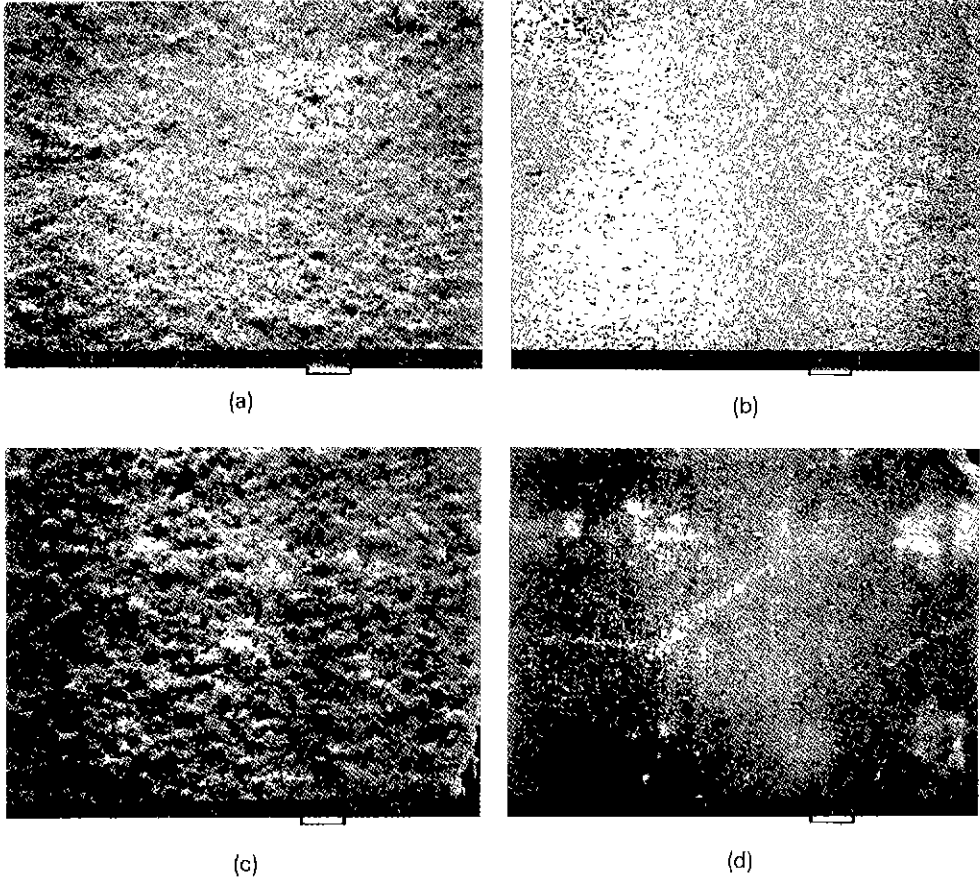


Fig. 3. SEM photographs of surfaces of matrices

a) upper side, b) bottom side (P : W=1 : 2), c) upper side, d) bottom side (P : W=0 : 1)

분산제의 첨가량을 SiC 분말에 대하여 3 wt%로 고정하고 SiC powder와 SiC whisker의 질량비를 변화시켜 제조한 매트릭스의 미세 구조와 표면 상태를 Fig. 2와 3에 각각 나타내었다. Fig. 2에서 1 : 1로 제조한 경우 powder들이 whisker 사이에서 빈 공간을 차지하여 0 : 1로 제조한 매트릭스 보다 기공이 적음을 알 수 있다. 또한 Fig. 3에서 0 : 1로 제조한 매트릭스의 표면이 1 : 2로 제조한 경우에 비해서 더 거친 것을 알 수 있는데, 이는 1 : 2로 제조한 경우 표면에서도 역시 powder가 whisker 사이에 존재하므로 표면 거칠기를 감소시키기 때문이다. 1 : 1과 0 : 1로 제조한 매트릭스의 기공 크기 분포를 측정하여 SEM 사진의 결과를 확인하였다(Fig. 4). 두 조성의 매트릭스 모두 1~5 μm 크기의 기공이 전체 기공의 주를 이루고 있는 것을 알 수 있으며, 기공율의 차이는 기공 크기 분포의 차이 없이 1~3 μm 크기의 기공의 양에 의해 결정되는 것을 알 수 있다. powder와

whisker의 혼합 비율에 관계없이 기공의 주를 이루는 기공의 크기가 비슷한 것은, 매트릭스가 80~90%의 아주 높은 기공율을 가지는 다공성 구조임으로 매트릭스를 이루는 기공이 입자와 입자 사이에 존재하는 틈으로 이루어져 입자의 크기가 크게 변하지 않는 한 비슷한 크기의 기공을 갖는 것으로 생각된다.

SiC powder와 SiC whisker의 혼합비를 각각 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 0 : 1로 변화시키고 결합제와 분산제는 SiC에 대하여 각각 20 wt%, 3 wt%를 첨가하여 제조한 매트릭스의 기공율과 인산함침도를 Fig. 5에, 기공압을 Fig. 6에 나타내었다. 비교를 위하여 분산제를 첨가하지 않고 제조한 매트릭스의 기공율과 기공압을 함께 나타내었다. whisker의 비율이 증가할수록 기공율은 직선적으로 증가하여 앞의 미세 구조 관찰 결과를 확인할 수 있었으며 인산 함침도는 기공율이 높은 부분에서 더욱 급격하게 증가하여 0 : 1로 제조한 경우 각각 90%의

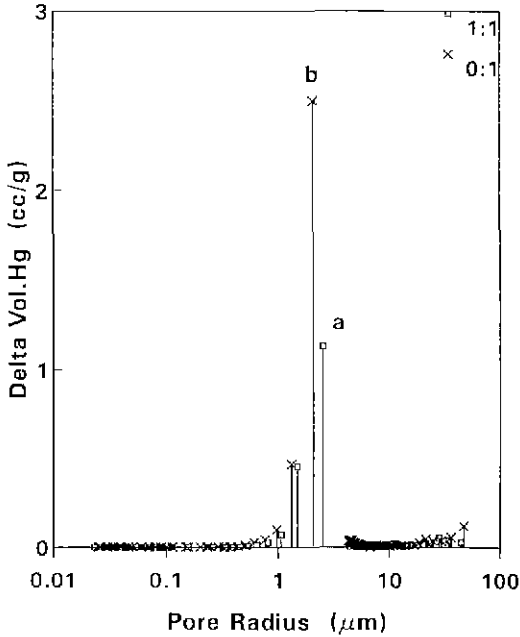


Fig. 4. Pore size distribution of matrices with different weight ratios of SiC powder to SiC whisker
a) P : W=1 : 1, b) P : W=0 : 1

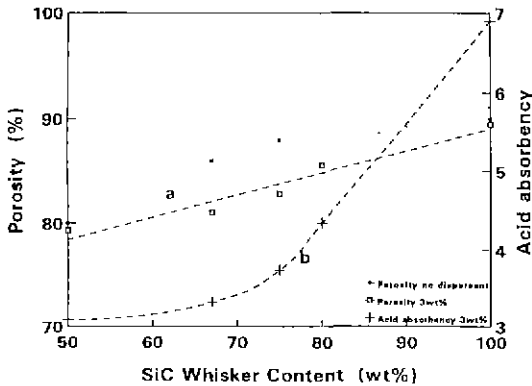


Fig. 5. Porosity and acid absorbency of matrices vs. SiC whisker content
a) porosity, b) acid absorbency

기공율과 6.9의 인산함침도를 나타내었다. 특히 인산 함침량은 이온 전도도에 직접적인 영향을 미치며, 인산 함침량이 증가할수록 수소 기체와 산소 기체의 반응으로 형성되는 H₂O에 의한 인산의 농도 저하를 줄일 수 있으므로 전지의 성능에 중요한 역할을 한다¹⁰⁾. 기공율은 whisker의 비율이 증가할수록 기공의 증가로 인하여 감소하는 경향을 나타내었으나 0 : 1로 제조한 경우 1100

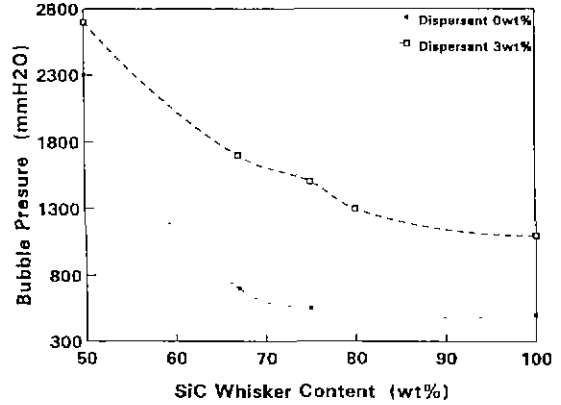


Fig. 6. Bubble pressure of matrices vs. SiC whisker content

mmH₂O를 나타내어 30×30 cm 면적의 매트릭스 제조에도 충분한 값인 것으로 나타났다. 또한 분산제를 첨가하지 않은 매트릭스에 비하여 3 wt%를 첨가한 매트릭스는 전 조성에 걸쳐 기공율이 조금 낮은 값을 나타내었으나 기공압은 상당히 향상된 값을 가지는 것으로 나타나 실제 대형 매트릭스의 제조에 더욱 적합할 것으로 기대된다.

3.2. 교류 임피던스 분석

인산형 연료 전지에 대하여 측정 전위의 변화에 따른 Nyquist plot의 일반적인 형태와 이 Nyquist plot을 바탕으로 등가 회로를 구성하여 Fig. 7에 함께 나타내었다. 전해질 저항은 측정 전위의 변화에 상관없이 일정하며 전극과 매트릭스 계면에서의 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 감소하는 것을 알 수 있다¹⁰⁾. 따라서 전지 운전 전위에서는 전해질 저항과 분극 저항 모두 전지 성능에 영향을 미칠 것으로 예상된다. 등가 회로는 인산을 함침하고 있는 매트릭스와 수소 전극과의 계면, 매트릭스와 산소 전극과의 계면은 capacitor와 저항의 병렬 연결로, 매트릭스 내부는 저항만으로, 이들은 각각 직렬로 연결된 단순한 형태로 구성하였다^{11,12)}. 전해질인 인산이 액체이므로 여러가지 분극 현상이 존재하는 고체 전해질과는 달리 이중층에서 발생하는 화학 변환에 의한 분극 이외의 분극 현상은 무시할 수 있기 때문이다. 구성된 등가 회로는 실제 단위 전지의 임피던스를 측정된 그림과 비교하여 구성의 정당성을 확인하였다. 보통 전극의 임피던스 측정은 반전지 형태로 하지만 액체 전

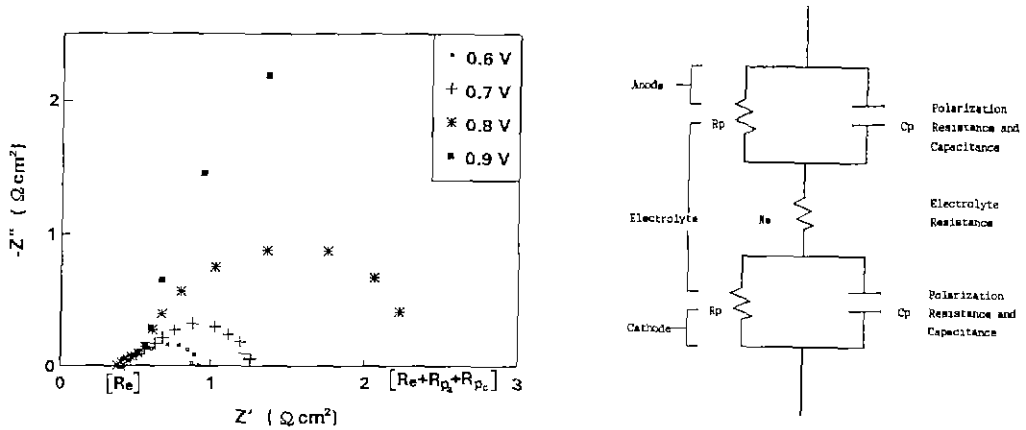


Fig. 7. Nyquist curves with different potentials and Equivalent circuit of PAFC

해질을 함침하고 있는 매트릭스를 측정하기 위해서는 반전지 구성이 불가능하기 때문에 단위 전지를 구성한 후 측정하였으며, 따라서 Nyquist plot의 형태도 수소 전극과의 계면에서 나타나는 아주 작은 반원과 산소 전극과의 계면에서 나타나는 큰 반원이 합하여진 형태로 구성되어 있으며 등가 회로 역시 두개의 병렬 회로가 존재하는 형태로 구성하였다.

SiC powder와 whisker의 비율을 변화시켜 제조한 매트릭스의 전해질 및 분극 저항이 단위 전지의 성능에 어떠한 영향을 미치는가 알아보기 위하여 powder와 whisker의 혼합 비율을 1:1, 1:3, 1:4, 0:1로 변화시켜 제조한 매트릭스를 사용하여 단위 전지를 구성한 후 임피던스 분석을 하였다. 먼저 OCV(open circuit voltage) 부근인 0.9 V에서 측정한 임피던스 값을 Fig. 8(a)에 나타내었다. Whisker의 비율이 증가할수록 분극 저항이 증가하였음을 알 수 있다. 이는 whisker의 비율이 증가할수록 Fig. 3에 나타난 바와 같이 매트릭스의 표면이 거칠어져서 전극 촉매층과의 접촉 면적이 감소하였기 때문이라 생각된다. 내부의 전해질 저항은 whisker의 비율이 증가할수록 기공율이 증가하여 인산 함침량이 증가하기 때문에 감소하는 경향을 나타내었으나 분극 저항이 너무 크기 때문에 그림에서는 잘 나타나지 않았다. 전해질 저항은 측정 전위에 관계없이 일정하므로 0.7 V에서 측정한 Fig. 8(b)를 참조하면 된다. 다음으로 전지의 실제사용 전위 부근인 0.7 V에서 측정한 임피던스 값을 Fig. 8(b)에 나타내었다. Whisker의 비율이 증가할수록 인산 함침량의 증가로 인하여 전해질 저항이 감소하였음을 알 수 있으며 분극 저항은 0.9 V에서와 마

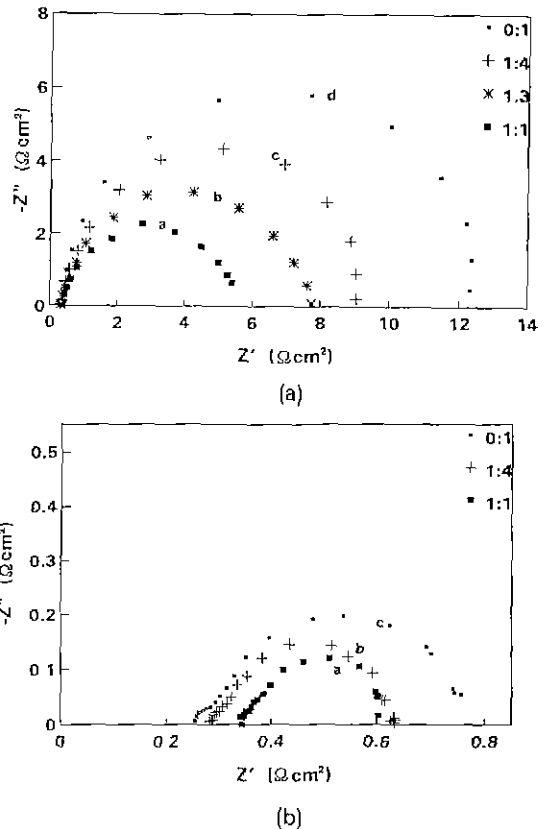


Fig. 8. Nyquist curves at 0.9 V and 0.7 V of a single cell using matrices with different weight ratios of SiC powder to SiC whisker
a) at 0.9 V for open circuit potential,
b) at 0.7 V for operating potential

Table 1. Impedance Analysis and Performance Test for the Single Cell Using Matrices with Different Weight Ratios of SiC Powder to SiC Whisker

SiC powder / SiC whisker (wt.ratio)	1 : 3	1 : 4	0 : 1
Internal resistance at 190°C (Ωcm^2)	0.31	0.29	0.27
Double layer capacitance C_{dl} (mF/cm ²)	275	288	292
Current density at 190°C, 0.7 V (mA/cm ²)	240	251	252
Current density at 190°C, 0.6 V (mA/cm ²)	470	523	573

참가지로 증가하였음을 알 수 있다. 그러나 분극 저항의 크기가 상당히 감소하여 전해질 저항과 거의 같은 값의 범위를 갖게되었음을 알 수 있으며, 전해질 저항의 감소는 전지 성능을 향상시키는 요인으로, 분극 저항의 증가는 성능을 감소시키는 요인으로 작용할 것으로 예상된다.

측정 전위에 따른 분극 저항의 변화를 보면, 인산형 연료 전지의 경우 0.7 V 이상의 높은 전위에서는 전극 촉매층과 매트릭스 계면에서의 분극 저항이 전해질 저항에 비하여 상당히 크기 때문에 전지 성능에 더욱 주도적인 영향을 미치게 되며, 실제 전지 사용 전위 부근에서는 전해질 저항과 분극 저항의 크기가 비슷하기 때문에 모두 영향을 미치며, 0.6 V 이하의 낮은 전위에서는 분극 저항에 비하여 큰 값을 가지는 전해질 저항이 주도적인 영향을 미칠 것으로 생각된다. 따라서 전지 사용 전위에 따라 주도적인 영향을 미치는 저항 성분의 종류가 달라지므로 이러한 점도 매트릭스를 선택하는 중요한 변수가 될 것으로 생각된다.

Table 1에 powder와 whisker 혼합비의 변화에 따른 전해질 저항과 이중층 정전 용량 값을 나타내었다. 이중층 정전 용량은 $C = 1/(\omega R) = 1/(2\pi fR)$ 식을 이용하여 계산하였으며, 이때 C는 이중층 정전 용량, ω 는 각 주파수, R은 저항(임피던스 반원의 반경), f는 주파수를 각각 의미한다^{11,13)}. whisker의 비율이 증가함에 따라 이중층 정전 용량(double layer capacitance)이 약간씩 증가하는 것으로 나타났는데 그 이유는 다음과 같다. 매트릭스뿐만 아니라 전극 촉매층 역시 전극 반응 면적을 증가시키기 위하여 충분한 시간 동안 인산을 흡수시키게 되는데, 이 때까지는 반응 면적이 같으므로 이중층 정전

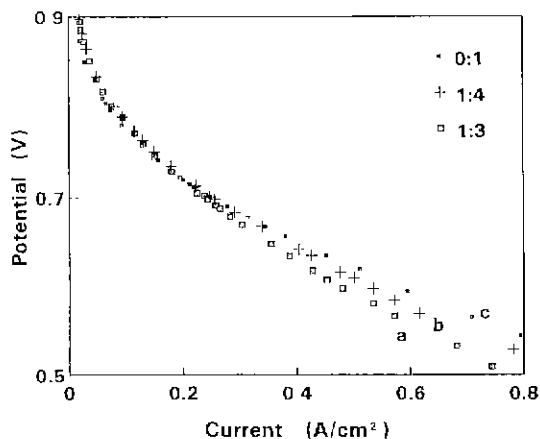


Fig. 9. Potential vs. current in a single cell
a) P : W=1 : 3, b) 1 : 4, c) 0 : 1

용량이 같다고 가정할 수 있다. 그러나 단위 전지 구성시 받는 압력으로 인하여 매트릭스의 수축 부피 만큼의 인산이 상압에서는 침투할 수 없었던 미세한 기공으로 침투하게 되어 인산 함침량이 많은 0 : 1의 경우 매트릭스로부터 공급될 수 있는 인산의 양이 더 많아지기 때문에 이중층(double layer)의 면적이 증가하여 이중층 정전 용량이 증가한 것으로 생각된다.

3.3. 단위 전지의 성능

SiC powder와 SiC whisker의 혼합비를 각각 1 : 3, 1 : 4, 0 : 1로 변화시켜 제조한 매트릭스를 사용하여 구성한 단위 전지의 전류 밀도 증가에 따른 전압 강하 곡선을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 8에서의 전해질 및 분극 저항값에 따라 전압강하 곡선이 결정되었으며, 이 전압강하 곡선의 형태 및 해당 전위의 전류 밀도 값에 따라 연료 전지의 사용 전위와 알맞는 특성의 매트릭스를 결정할 수 있다.

높은 전위에서는 분극 저항의 영향이 크기 때문에 0 : 1의 경우가 1 : 3, 1 : 4의 경우보다 더 급격한 전류 밀도 감소를 보이고 있으나, 전지 사용 전위 부근과 그 이하에서는 내부 전해질 저항 값이 분극 저항보다 큰 영향을 미치기 때문에 완만한 감소 형태와 함께 높은 전류 밀도 값을 나타내었다. Table 1에 0.7 V와 0.6 V에서의 전류 밀도 값을 임피던스 분석 값과 함께 나타내었다. 0.7 V에서는 전해질 저항의 감소에도 불구하고 분극 저항의 증가로 인하여 0 : 1의 경우 1 : 4, 1 : 3의 경우와 비슷한 값의 전류 밀도를 나타내었으나, 0.6 V에서는 whisker의 비율이 증가할수록 큰 폭으로 증가하여

전해질 저항이 낮은 0:1의 경우 가장 큰 값의 전류 밀도를 나타내었다.

4. 결 론

1. 소량의 분산제 첨가로 불규칙하게 존재하는 큰 기공을 제거함으로써 기공압이 크게 향상되었으며 대형 매트릭스의 제조가 더욱 용이하였다.
2. SiC powder와 SiC whisker의 혼합 비율을 변화시켜 제조한 매트릭스를 사용하여 구성된 단위 전지의 경우 whisker의 비율이 증가할수록 기공율의 증가로 인산 함침량이 증가하게 되어 내부 전해질 저항이 감소하였고, 전극과의 접촉 면적이 감소하여 계면에서의 분극 저항은 증가하였다.
3. 높은 전위에서는 분극 저항의 값이 전해질 저항에 비해서 상당히 크기 때문에 분극 저항이 전지 성능에 주도적인 영향을 미치며, 0.7 V 부근에서는 두가지 저항의 크기가 비슷하기 때문에 모두 영향을 미치고, 그 이하의 전위에서는 전해질 저항의 값이 크게 되어 전해질 저항이 주도적인 영향을 미쳤다.
4. 전지 사용 전위를 0.7 V로 고정한 경우에는 whisker 비율이 증가함에 따라 비슷한 전류 밀도 값을 나타내었고, 전지 사용 전위를 0.6 V로 고정한 경우에는 전류 밀도 값이 크게 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 G-7 과제의 일부로서 한국에너지기술연구소의 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, pp. 4-21, John Wiley & Sons (1991).
2. G.R. Gavalas, C.E. Megriss and S.W. Nam, "Deposition of H₂-Permsselective SiO₂ Films," *Chemical Engineering Science*, **44**(9), 1829, (1989).
3. Kishida K. and R. Anahara. National Fuel Cell Seminar Abstract, p. 149, (1983).
4. J.C. Trocciola, J. Powers and R.G. Martin, "Silicon Carbide Matrix for Fuel Cell," U.S. Patent, 4695518, (1987).
5. Richard E. Mistler, "Tape Casting: The basic Process for Meeting the Needs of the Electronics Industry," *Ceram Bull.*, **69**(6), 1022, (1990).
6. Barry H Rabin, "Modified Tape Casting Method for Ceramic Joining: Application to Joining of Silicon Carbide," *J Am. Ceram. Soc.*, **73**(9), 2757, (1990)
7. James J. Thompson, "Forming Thin Ceramics," *Ceram. Bull.*, **42**(9), 480, (1963).
8. J.S Reed, Principles of Ceramic Processing, pp. 395-399, John Wiley & Sons (1988).
9. R.T. Fotey, On the properties of a Fuel Cell Electrolyte, Univ. Washington (1979).
10. 한국동력자원연구소, 연료 전지 전극 촉매 특성 연구, pp. 27-37, 한국과학기술원 (1990).
11. J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy, pp 1-26, John Wiley & Sons (1987).
12. C. Gabrielli, Use and Applications of Electrochemical Impedance Techniques, Technical report, Centre National de la Recherche Scientifique France, Iss A, pp. 3-11, (1990).
13. J.E. Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method," *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2657-2670, (1969).