

인산형 연료전지용 고분자 박막 매트릭스 제조

심재철, 은영찬, 신동열*, 이주성

한양대학교 공과대학 공업화학과

*한국 에너지 기술 연구소

Manufacture of Thin Polymer Matrix for PAFC

J. C. Shim, Y. C. Eun, D. Y. Shin*, J. S. Lee

Dept. of Industrial Chem., College of Engineering

Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

*Korea Institute of Energy Research, Daejeon, Korea

Abstract

Porous matrices for PAFC were prepared with chemically synthesized polyaniline powders. Phosphoric acid doped polyaniline showed decreasing electric conductivities as the temperature increased. Above 100°C, it showed negligible conductivities. It was stable in phosphoric acid up to 250°C. SiC powders or SiC whiskers were added to polyaniline to decrease the thermal expansion of polyaniline. 10% of polytetrafluoroethylene(PTFE) was also added as a binder. The bubble pressures and wettabilities of matrices were investigated and compared with the porosities measured by porosimeter. Based on these data, the optimum manufacturing condition was determined. The bubble pressure of the matrix made by adding 25w/o SiC whiskers was 345mmHg, the wettability was 235w/o, and the porosity was 83%. In the unit cell operation, the performances of polyaniline matrices were as good as those of SiC matrices. This result suggested that polyaniline can be a possible candidate for the matrix material of PAFC.

1. 서 론

연료 전지에서 사용되는 전해질 매트릭스는 두 전극의 전기적 접촉을 방지할 뿐만 아니라 전해액을 담지, 지지하여 이온 전달의 매개체 역할을 해야 한다. 전해질로는 100% 인산이 사용된다. 인산형 연료전지용 전해질은 작동 조건하에서(180~220°C) 부식성이 낮고 이온 전도도가 높으며 다른 산

에 비해 상당히 안정해야 한다. 그러나 인산 전해질은 이온 전도도($\kappa=0.58\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\sim 0.6\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ at 190°C)가 비교적 작기 때문에 이에 대한 저항을 줄이기 위해 전해질 매트릭스의 두께를 가능한 최소화하여 사용하는 것이 필요하다^{1,5)}. 현재 트리플루오르 메탄술폰산 등 이온전도도가 높은 새로운 산 전해질이 시도되고 있으나³⁻⁶⁾, 기체 전극 쪽으로 전해질이 스며 나오고 가격이 비싼 점 등의 문

제가 있기 때문에 더 많은 연구가 필요하다. 인산형 연료전지용 작동 조건에서 매트릭스가 갖추어야 할 조건을 간단하게 요약하면 다음과 같다.

우선 매트릭스는 전해질의 투과율이 높고 반응가스의 cross over를 방지하기에 충분한 bubble pressure값을 가져야 하며, 인산 전해질에 대한 높은 흡침률과 물리적, 기계적 강도가 우수하여야 하고, 전기적으로는 완전히 부도체이어야 하며 인산 용액에 화학적으로 안정하여야 한다. 이러한 조건을 만족시키면서 높은 이온전도성을 갖기 위해서는 최소의 두께를 가져야 한다.

인산 전해질의 매트릭스를 제조하기 위해서 1960년대에는 glass fiber paper가 사용되었으나 1970년대부터 결합제 역할을 해 주는 polytetrafluoroethylene(PTFE)와 인산 용액에서 화학적으로 안정하고 전기적으로 절연체인 SiC가 주로 사용되어 왔다.

그러나 현재 사용되고 있는 SiC 매트릭스는 재료의 비중이 크고 sheet상으로 제작하기에 어려운 점이 많다. 이를 보완하기 위해서 본 연구에서는 polyaniline(이하 PAn으로 약칭) 고분자를 재료로 하여 인산형 연료전지의 매트릭스를 제작하여 이의 특성을 검토하였다. 고분자가 인산으로 doping될 경우 일반적으로는 대부분의 고분자가 소수성의 특성을 나타내는 것에 반하여 본 PAn은 친수성을 나타내기 때문에 인산의 흡침을 용이하게 하며, 또한 높은 열적 안정성(400°C 이하에서)을 나타낸다. PAn의 열에 대한 팽창률을 낮추고자 SiC분말과 SiC whisker를 일부 첨가하여 박막 매트릭스를 제작하여 인산에 대한 흡침량, 기포압력 등의 특성을 측정하여 PAn의 PAFC용 매트릭스로서의 사용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2. 1 시약 및 재료

Polyaniline(PAn)의 중합을 위해 사용한 시약

으로는 aniline, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 등 모두 특급 시약을 사용하였다. 특히 aniline은 감압 증류로 정제하여 사용하였다. 매트릭스를 제조할 때 첨가된 SiC는 Showa전공(일본)사의 SiC분말($3\mu\text{m}$)과 Tokai(일본)사의 SiC whisker(L: $30\mu\text{m}$, D: $0.5\mu\text{m}$)를 사용하였으며 매트릭스의 결합제로는 PTFE 현탁액(Du Pont 30-J)을 사용하였다. 그 외의 시약은 모두 특급 시약을 사용하였다.

2. 2 인산의 정제 및 제조

85w/o이상의 농도를 갖는 인산을 제조하기 위해 정제된 인산을 진공 오븐에 넣어서 농축시켰다. 시판되고 있는 인산 수용액을 정제 및 농축하기 위하여 다음과 같이 하였다.

정제 과정은 85w/o인산을 25w/o과산화수소수와 3:1의 비로 섞은 후 상온에서 2시간, 50~70°C에서 1시간 정도 가열반응시켰다. 그 후 미반응 과산화수소수를 제거하기 위해 100°C로 1시간 가열하였다. 이 정제된 인산을 90°C, 80mmHg의 감압상태에서 과량의 물을 증발시켜 100%의 인산을 만들었다. 이 때 인산의 pyro-phosphate 또는 poly-phosphate로의 고분자 형성을 방지하기 위해서 90°C, 80mmHg의 조건을 유지하였다²⁾.

2. 3 PAn 합성

HCl(1M)과 aniline(0.1M)의 혼합 용액 200ml에 HCl(1M), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.1M)의 혼합 용액 200ml를 서서히 적하시키면서 화학중합법에 의해 반응을 진행시켰다. 반응 온도 조건은 모두 25°C였다.

위와 같이 제조된 PAn의 분말을 증류수에 여러 번 세척한 후 PAn에 일부 doping되어 있는 물질을 NH_4OH (1M)용액으로 완전히 탈 doping시켰다. 다시 증류수로 세척, 건조 후 상온에서 진공 건조하였다. 건조된 분말을 200°C, 100% 인산 전해질에 30시간 이상 처리한 후 증류수로 희석하여 여과지로 여과시킨 다음 PAn분말을 상온에서 건

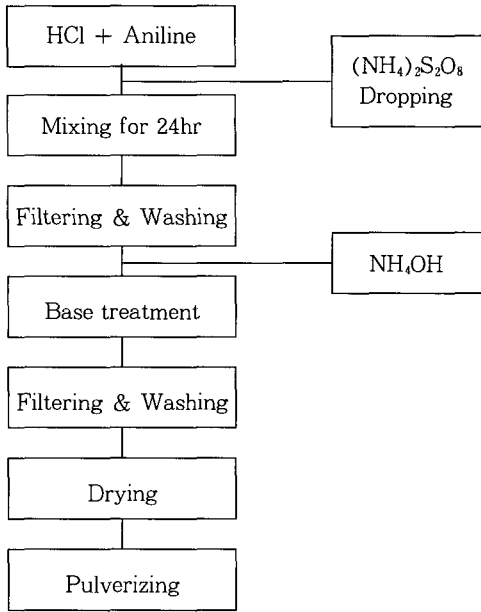


Fig. 1 Chart for the preparation of PAN powders.

조하여 사용하였다. 화학중합법에 의한 PAN의 제조 방법을 Fig. 1에 간략하게 도시하였다.

2. 4 매트릭스 제작

PAN분말 또는 PAN-SiC의 혼합분말을 PTFE 현탁액에 균일하게 분산시킨 후 isopropyl alcohol을 20w/o첨가하여 PAN분말(또는 PAN-SiC의 혼합분말)과 PTFE가 응집하여 층분리가 일어날 때까지 교반하였다. 층분리가 일어난 후 상등액을 버리고 침전물을 90℃ 오븐 속에 넣어 수분을 제거하였다. 매트릭스의 제작을 용이하게 하고자 PTFE응집체인 isopropyl alcohol과 유화제인 triethylene glycol(이하 TEG로 명명)을 일정량 혼합(1:1~2:1)한 후 수분이 제거된 시료에 넣어 골고루 혼합하였다. 이 때 보다 섞임이 잘되도록 하기 위해서 60~70℃의 열을 가하면서 반죽하였다. 약 15분간 계속 반죽한 후 고무 상의 형태가 되었을 경우 90~95℃의 열판위에서 hot rolling 방법으로 0.15mm 두께를 갖는 매트릭스를 제작하였

다. 마지막으로 매트릭스 속에 존재하고 있는 계면활성제(Triton X-100, TEG등) 등의 유기물을 제거하고 PTFE를 소결하기 위해서 350℃ 공기 분위기에서 5분간 열처리하였다. 마지막으로 200℃, 100% 인산 용액에 20시간 이상 3회 이상 처리하여 사용하였다. Fig. 2에 매트릭스의 제작 공정을 간략하게 도시하였다.

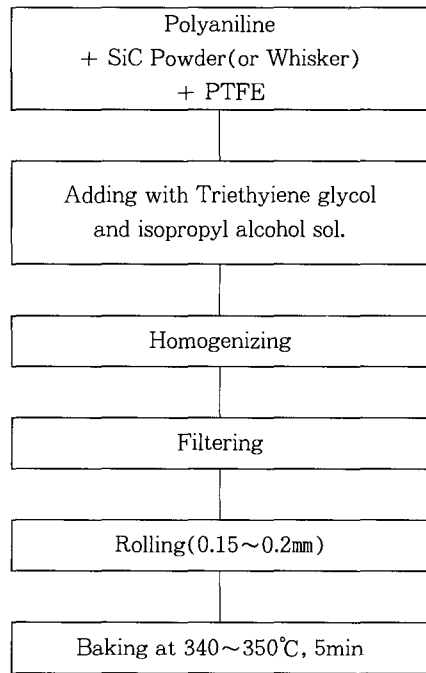
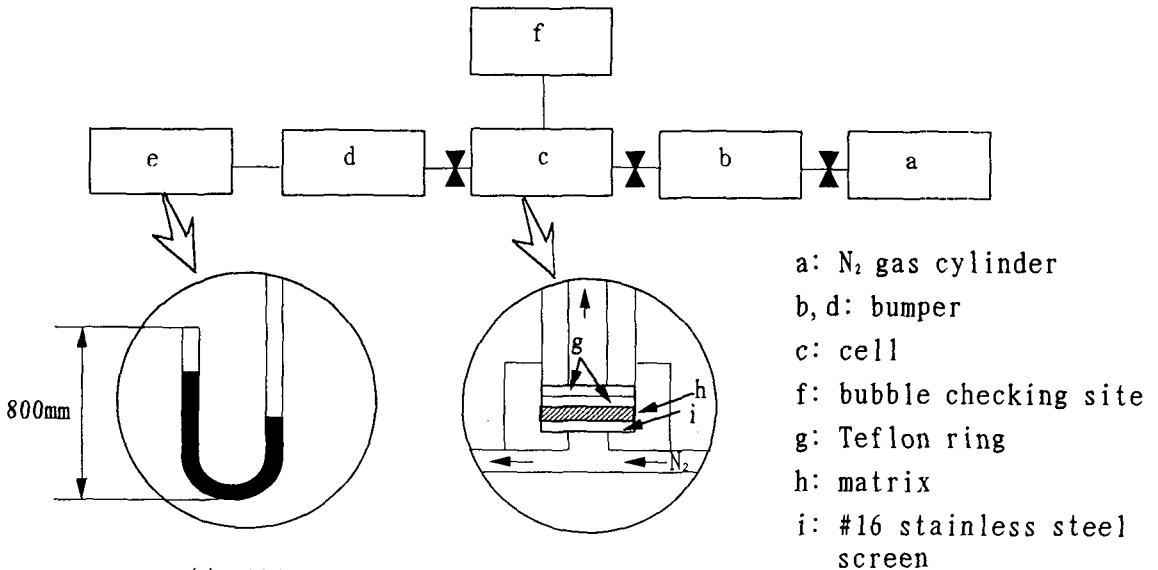


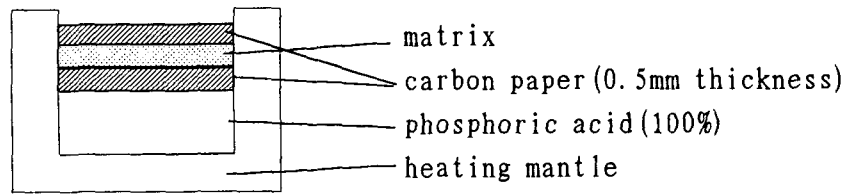
Fig. 2 Chart for the manufacture of matrix.

2. 5 매트릭스의 기포압력 및 함침률 측정

매트릭스의 함침률 및 기포압력을 측정하는 장치를 Fig. 3에 나타내었다. Fig.3(a)의 기포압력 측정장치는 모두 teflon으로 제작되었으며 측정장치(cell)의 앞, 뒤에 두 개의 완충 장치(bumper)를 각각 설치함으로써 질소 가스를 불어넣을 때 예상되는 매트릭스에 대한 돌발적인 압력의 발생을 방지하였다. 측정 cell구조는 #16 sus망 위에 매트릭스가 놓여져 있고 다시 teflon ring 2개가 놓여진 구조이다. 이 때 2개의 teflon ring은 가스의



(a) Bubble pressure measurement apparatus



(b) Wettability measurement apparatus

Fig. 3 Bubble pressure(a) and wettability(b) measurement apparatus

누출을 방지하고 나사의 조임을 원활하게 하기 위하여 설치하였다. 질소 가스의 압력을 서서히 증가시키면서 bubble checking부에 처음으로 기포가 생성될 때 나타나는 수은 기둥의 높낮이의 차이를 기포압력값(mmHg)으로 나타내었다.

인산의 함침량은 Fig. 3(b)에 나타난 장치를 이용하여 측정하였다. 190℃ 인산 위에 카본 종이를 올려놓고 그 위에 측정하고자 하는 매트릭스를 올려 놓은 후 다시 그 위에 또 다른 카본 종이를 얹은 다음 약 30분 후에 단위 무게당 매트릭스에 스며든 인산의 양을 측정하여 함침량을 계산하였다.

2. 6 분석 및 측정

합성한 PAn의 morphology를 관찰하기 위하여 SEM(scanning electron microscope, Jeol Model JCM-35CF)을 이용하였고, PAn의 열적 안정성을 고찰하고자 열중량분석 TGA(Thermal Gravimetric Analysis, Du Pont Thermal Analyzer Model-2100)을 이용하였으며 매트릭스의 다공도는 porosimeter(Micromeritics pore size 9320)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PAn의 열적 안정성

PAn은 화학적 및 전기화학적 방법으로 중합이 가능한데 그 중합 방법에 상관없이 라디칼 양이온을 거쳐 중합되는 것으로 알려져 있다⁷⁾. 본 연구에서의 PAn중합은 대량 합성이 가능하고 전도성을 낮게 제조할 수 있는 화학중합방법을 이용하였다. Fig. 4에 화학적으로 제조한 PAn분말의 SEM사진을 나타내었다. 대체로 표면적이 넓은 둥근 공모양임을 알 수 있다.



Fig. 4 SEM photograph of PAn powders synthesized chemically

PAn은 최근에 알려진 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)용매를 제외한 대부분의 용매에 전혀 녹지 않는 물질로 알려져 있기 때문에 전기적, 자기적, 광학적 특성을 요구하는 분야에서는 가공이 어려운 난점이 있지만 본 연구에서는 인산에 대한 용해성이 없으므로 매트릭스로서의 사용 가능성이 높은 장점이 있다.

우선 PAn의 인산에 대한 열적 안정성을 검토하여 보았다. 250°C, 100%인산 용액에서 50시간 이상 가열한 후 침전물을 거른 후 증류수로 세척하였다. 남아 있는 여액의 색깔은 푸른색을 나타내었으며 이는 PAn의 원용액과 같은 색깔이었다. 이

러한 결과는 화학적으로 중합된 PAn고분자에서 저분자의 PAn oligomer들이 용출되어 나오는 것이라 판단되었다. 따라서 저분자의 PAn을 제거한 PAn분말로 만든 매트릭스는 200°C, 100%인산 용액에서 녹거나 분해되지 않고 안정함을 알 수 있었다.

Fig. 5는 화학적으로 중합된 PAn의 열적 안정성을 측정하고자 TGA로 분석한 결과를 나타내었다. 승온 속도 5°C/min으로 하여 질소 기류 하에서 측정하였다. 대략 400°C이상에서 초기 분해가 일어나기 시작하는 내열성 고분자임을 확인할 수 있어 200°C 전후에서는 안정함을 알 수 있었다.

Fig. 6은 화학적으로 중합된 PAn을 10% PTFE와 혼합하여 만든 매트릭스와 순수 SiC로 만든 매트릭스를 인산 용액으로 doping한 후 150, 200°C에서의 전도도에 대한 변화를 비교하고자 임피던스 방법으로 측정, 비교한 그림이다. 그림에서 나타난 바와 같이 150, 200°C에서 PAn으로 제작한 매트릭스가 순수 SiC로 만든 매트릭스와 거의 똑같은 형태의 nyquist diagram을 나타내고 있으며 이는 SiC와 같은 전형적인 부도체임을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 인산형 연료전지용 매트릭스로서 사용가능함을 보여주었다.

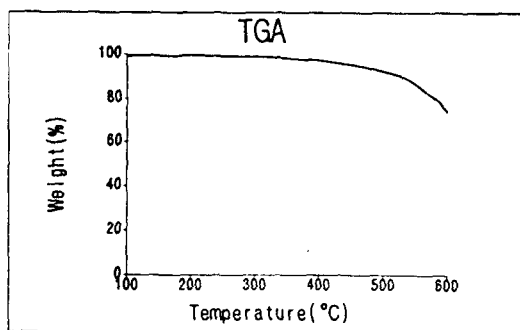


Fig. 5 TGA thermogram of typical PAn powders synthesized chemically (temperature increasing rate; 5°C/min)

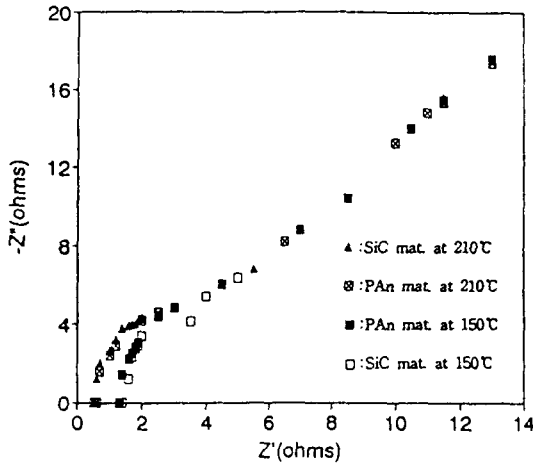


Fig. 6 Nyquist plots of SiC and PAn matrices as to the temperature

3. 2 함침률 및 기포압력

인산형 연료전지에서 전지 성능을 향상시키기 위해서는 인산 전해질의 마름을 방지해야 하며 수소 극보다 산소 극의 가스 압력을 다소 높게 걸어 주는데 이 때 매트릭스는 이러한 압력 차이를 견딜 수 있는 높은 기포압력값을 가져야 한다. 따라서 전지 성능에 매트릭스의 함침률과 기포압력은 매우 중요한 요소이므로 이에 대해 검토하였다.

순수 PAn분말에 대하여 PTFE함량을 5, 8, 10, 15, 20w/o으로 변화시키면서 매트릭스의 함침률 (wettability)을 측정하였다. Fig. 7에 PTFE함량

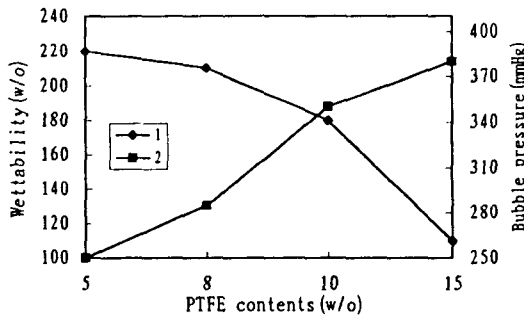


Fig. 7 PAn matrix characteristics as to the PTFE contents
1 : Wettability
2 : Bubble pressure

에 따른 매트릭스 단위 무게당 전해질의 함침률과 기포압력과의 관계를 나타내었다. 그림에서와 같이 함침률은 PTFE함량이 증가할수록 감소함을 볼 수 있었으며 기포압력은 그와 반대로 증가함을 볼 수 있었다. 20w/o이상의 PTFE를 첨가할 경우에는 인산이 함침되지 않았다. 결과적으로 함침률과 기포압력 및 매트릭스 제작의 용이성을 고려할 때 PTFE함량을 10w/o로 첨가하는 것이 가장 좋은 매트릭스 제작 조건이라고 생각되었으며, 이 때의 기포압력은 350mmHg이었으며 함침률은 180w/o 이었다.

다음은 매트릭스의 강도를 높이고, PAn고분자의 열팽창 계수를 낮추기 위하여 SiC분말 또는 SiC whisker를 첨가하여 매트릭스를 제작하였었다. 또한 함침률을 더욱 증가시키고 매트릭스의 제작을 손쉽게 하기 위해 triethylene glycol(이하 TEG)를 첨가함이 좋다는 내용이 전 보고⁸⁾에 알려져 있다. 따라서 TEG를 첨가하여 함침률을 증가시켜 보았다. Table 1에 각종 SiC매트릭스와 PAn 매트릭스의 특성을 함께 비교하여 나타내었다.

Table 1에 나타난 바와 같이 10w/o PTFE함량에 대해서 3 μ m의 SiC분말을 10w/o첨가하여 매트

Table 1. Characteristics of various matrices.

Matrix composition			Bubble Pressure	Wettability w/o	Porosity %
a : b : c	PTEE w/o	TEG %			
0 : 1* : 1	20	0	>400	130	67
0 : 1* : 1	30	5	>350	190	88.9
9 : 1 : 0	10	0	>400	165	-
9 : 1 : 0	10	5	>350	180	73
3 : 0 : 1	10	0	>330	190	-
3 : 0 : 1	10	5	>345	235	84
1 : 0 : 0	10	5	350	180	75
Tokai	28.57	(?)	342	160	68.3

a : PAn, b : SiC powder(3 μ m),
c : SiC whisker b* : SiC powder(6.3 μ m),

릭스를 제작한 경우 5%TEG를 첨가함으로써 함침률이 165w/o에서 180w/o로 증가하였고 25w/o whisker를 사용하였을 경우에도 190w/o에서 235rw/o로 함침률이 증가하였음을 알 수 있었다. 따라서 매트릭스의 제작을 용이하게 하고 PTFE와 SiC분말/whisker 그리고 PAn과의 혼합을 보다 균일하게 하기 위하여 유효제로서 TEG를 혼합한 결과 함침률에 상당히 큰 영향을 주었음을 알 수 있었다.

PTFE함량을 10w/o로, TEG를 5w/o로 고정한 후 SiC 분말(또는 SiC whisker)의 함량을 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35w/o로 변화시키면서 함침률 및 기포압력을 측정된 결과를 각각 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다. SiC분말을 첨가하였을 경우에는 함량이 증가할수록 함침률은 감소하고 기포압력에는 그다지 변화가 없음을 알 수 있었다. SiC whisker를 첨가하였을 경우에는 함량이 증가함에 따라 인산함침률은 증가하고 기포압력은 낮아짐을 알 수 있었다. SiC분말의 함량이 증가할수록 함침률이 감소하는 까닭은 SiC의 비중이 PAn에 비해 훨씬 크기 때문이다.

특히 SiC whisker로 제작한 매트릭스는 SiC분말로 제작한 것과는 달리 whisker의 첨가율이 증가할수록 함침률이 증가하였다. 기포압력은 SiC whisker함량이 25w/o까지는 조금씩 낮아지는 값을 보였

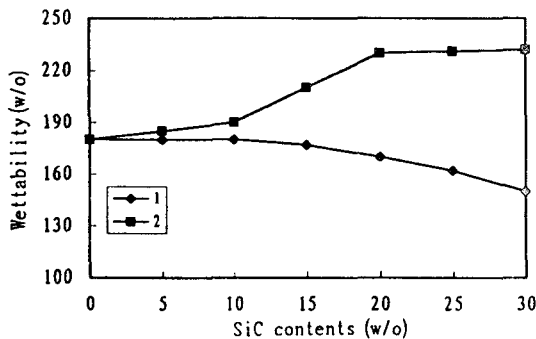


Fig. 8 Wettability of PAn matrix as to the SiC contents

- 1 : SiC powder + PAn + 10%PTFE + TEG(5%)
- 2 : SiC whisker + PAn + 10%PTFE + TEG(5%)

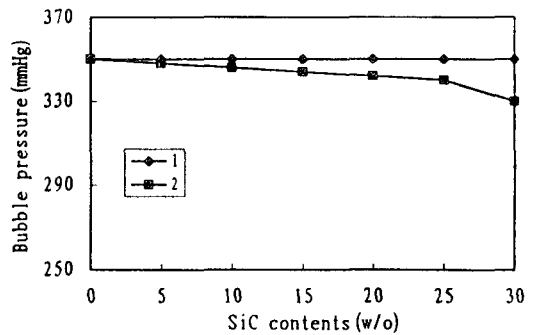


Fig. 9 Bubble pressure of PAn matrix as to the SiC contents

- 1 : SiC powder + PAn + 10%PTFE + TEG(5%)
- 2 : SiC whisker + PAn + 10%PTFE + TEG(5%)

으나 25w/o이상에서는 기포압력이 보다 급격히 감소하는 경향을 보였다. SiC whisker의 첨가율이 증가할수록 함침률이 증가하는 이유는 같은 양의 PTFE를 결합제로 사용할 경우 whisker가 매우 넓은 비표면적을 갖고 있어 다공성이 매우 크게 증가되고 매트릭스의 비중이 낮아지기 때문이다.

상용화되어 있는 Tokai 매트릭스와 SiC whisker:SiC분말[1:1]로 만든 매트릭스⁸⁾ 및 25w/o whisker가 첨가된 PAn매트릭스의 기공 분포 특성을 측정된 결과, 대부분의 기공분포가 모두 0.1~1 μ m범위에 나타났으나, SiC whisker를 30w/o 이상 첨가하여 만든 매트릭스의 경우에는 큰 기공 쪽(>1 μ m)에서도 다소의 다공성을 보였다. 인산형 연료전지에 사용되는 매트릭스의 기준기포압력은 대체로 261mmHg 이상인 것으로 알려져 있다⁹⁾.

3. 3 PAn 매트릭스를 사용한 단전지 실험

PAn : SiC whisker[3:1]을 혼합하여 제작된 매트릭스를 실제 단전지에 응용하여 시간에 따른 전극성능과 매트릭스의 안정성을 검토하여 보았다. 이에 대한 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

사용된 전해질은 100% 인산 용액으로 매트릭스에 직접 함침시켜 사용하였으며 작동 온도는 150 $^{\circ}$ C였다. 전극은 PTFE(50w/o)가 결합된 Pt/car

bon(VULCAN XC-72) 다공성 전극이며⁸⁾, 이 때 사용된 촉매의 양은 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 이었다. 연료는 혼합 가스(수소 75%, 이산화탄소 25%)를 사용하였으며, 산화제는 공기를 사용하였다.

작동시간 50시간이 경과할 때까지 전극성능은 초기 전류밀도 $175\text{mA}/\text{cm}^2$ 값으로 유지하면서 거의 변화하지 않았다. 그러나 50시간이 지난 후 전극 성능이 다소 떨어져 60시간 지난 뒤 $170\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 값을 나타내었다(Fig. 10(1)).

따라서 이러한 원인 분석을 위하여 다음과 같이 고찰하였다. 우선 앞서 60시간 동안 사용한 매트릭스를 그대로 다시 사용하고 전극만 새로이 교체한 후 다시 운전을 하여 보았다(Fig. 10(2)). 초기 전극 성능은 앞서 전극 성능보다 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 낮은 $165\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 값을 보였으나 시간이 흐름에 따라 계속 감소하는 경향을 나타내어 60시간이 지난 뒤 초기 전류밀도보다 낮은 전류밀도 값을 나타내었다. 이 때 초기 전류밀도값이 (Fig. 10(1))의 결과보다 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 낮은 값을 보이고 시간이 지남에 따라 전류밀도가 감소하는 까닭은 전극을 새 것으로 대체하였을 경우 새로운 전극 내부에도 삼상계면이 이루어지기 위해서 일부의 인산이 함침되어야 한다. 따라서 매트릭스에 함침된 일부의 인산이 전극 쪽으로 빠져나와 상대적으로 매트릭스의 인산함침량이 감소하게 되어 매트릭스내의 저항이 증가되어 나온 결과로 생각하였다. 그러나 앞서 사용한 똑같은 매트릭스인 Fig. 10(1) 및 Fig. 10(2)를 이번에는 100% 인산 전해질에 재함침하고 또 다른 새로운 전극으로 대치하여 운전한 결과(Fig. 10(3)), 처음의 전극성능 Fig. 10(1)과 거의 같은 $170\text{mA}/\text{cm}^2$ 이상의 값을 나타내었다. 따라서 위와 같은 실험 결과로서 알 수 있는 사실은 60시간의 짧은 기간 동안의 전극성능의 감소 원인은 일부는 다공성 전극의 특성, 즉 촉매의 특성이나 전극 구조 자체 등의 다공성 전극 자체에 의한 전극 성능 감소에 의한 것으로도 보이나 대부분은 매트릭스의 특성 즉, 함침량에 따른 IR강하와 작동 시간에 따른 전해질의

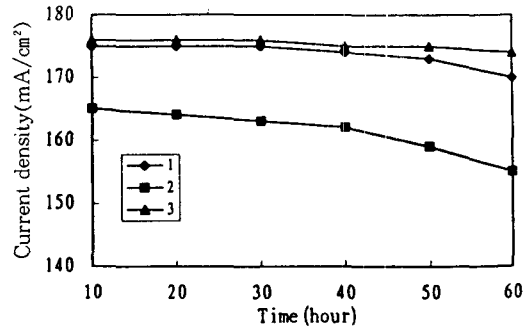


Fig. 10 Cell performances with PAn matrix an to the operation time

- 1 : Initial cell
- 2 : With exchanged electrodes newly, but not matrix
- 3 : With exchanged electrodes newly, and rewetted matrix

마름 현상 등에 의한 것이라고 본다.

실제 인산형 연료전지 stack(multi cell) 운전에서 전해질의 마름을 방지하기 위해서 작동 압력을 높여 인산의 증발 속도를 늦추거나 인산 전해질을 계속 공급하여 줄 수 있는 인산 "저장소" 또는 circulating system을 설치하여 사용함으로써 stack의 수명을 향상시키고 있다.

전 보고⁸⁾에 나타난 SiC(분말:whisker[1:1])만으로 만든 매트릭스와 본 연구에서 실험한 PAn:SiC whisker[3:1]을 혼합하여 제작한 매트릭스가 거의 비슷한 결과(Table 1 참조)를 보였으며, 300시간 이상 전지 작동 후에도 매트릭스의 물성과 전기적 특성을 관찰한 결과 아무런 변화가 없음을 보아 이러한 매트릭스가 인산형 연료전지에 사용이 가능함을 알 수 있었다.

4. 결 론

PAn은 전도성 고분자로서 사용되는 물질 중의 하나로 보통 무기산 또는 특정한 유기산으로 doping할 경우 상온에서 최고 $10\text{S}/\text{cm}$ 정도까지의 전도성을 나타낸다고 알려져 왔다. 그러나 온도가 증가

할 수록 doping된 PAn은 전도성이 급격히 떨어지는 현상을 보였으며 특히 인산으로 doping된 PAn은 100°C 이상에서는 거의 부도체가 됨을 알 수 있었다. 또한 열에 대한 순수 PAn의 분해 온도가 400°C 정도로 높기 때문에 200°C 정도에서는 안정하게 사용될 수 있음을 TGA로 확인할 수 있었다.

250°C, 100% 인산 용액에 PAn분말을 혼합한 후 50시간 이상 교반하여도 PAn의 열분해에 기인되는 현상을 관찰할 수 없었다. 따라서 PTFE로 결합된 PAn sheet가 인산형 연료전지의 매트릭스로 사용될 수 있음을 보았다. 다만 PAn고분자가 열에 대한 팽창률이 커 순수 PAn으로 고분자 매트릭스를 만들어 사용하기에는 곤란하나 SiC분말이나 SiC whisker를 첨가함으로써 열에 대한 매트릭스의 팽창을 줄일 수 있었다.

PAn : SiC whisker[3 : 1]을 혼합하여 제작된 매트릭스가 그 중 우수한 결과를 나타내었으며 이때 함침률은 235w/o이고 기포압력은 345mmHg이었다.

단전지 작동시 SiC분말과 SiC whisker의 조성만으로 만든 매트릭스와의 전극성능⁸⁾을 비교한 결과 거의 같은 경향을 보였으며 PAn : SiC whisker [3:1]을 혼합하여 제작된 매트릭스의 경우 SiC 분말대신 비중이 낮은 PAn을 대체한 것으로 인산형 연료전지의 경량화에 도움을 줄 수 있음을 보였다.

감 사

본 연구는 통상산업부의 G7기술 개발사업비 지원에 의해 수행된 결과이며, 이에 감사를 드립니다.

또한 본 연구에 참여한 연구원(심재철)은 한양대학교 신소재공정공학원의 장학지원에 대하여 감사의 뜻을 전합니다.

참 고 문 헌

1. H. R. Kunz and G. A. Gruver, *Electrochimica Acta*, 23(1978) 219.
2. D. T. Chin, H. H. Chang, *J. Applied Electrochemistry*, 19(1989) 95.
3. P. N. Loss, *J. Electrochem. Soc.*, 130(1983) 882.
4. A. J. Allpeby and B. S. Baker, *ibid.*, 125 (1978) 404.
5. A. A. Adams, R. T. Foley and H. J. Barger, *ibid.*, 124(1977) 1228.
6. P. Zelency, B. R. Scharifker, and J. O. M. Bockris, *ibid.*, 13(1986) 2262.
7. H. S. Lee, *Polymer(Korea)*, 12(1988) 36.
8. Y. W. Kim, J. S. Lee, *Energy Engg. J.*, 2 (1993) 187.
9. A. J. Appleby, F. R. Foulkes, "Fuel Cell Hand Books," Van Nostrand Reinhold, N.Y (1989).
10. Y. W. Kim, J. S. Lee, "인산형 연료전지용 전극제작 및 응용" 중간 보고서, 동력자원부 (1991).
11. J. I. Park, D. Y. Yoo, J. S. Lee, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, 28(1990) 395.
12. J. I. Park, J. W. Kim, J. S. Lee, *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, 1(1990) 224.
13. J. W. Kim, Y. W. Kim, J. S. Lee, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, 29(1991) 513.
14. J. W. Kim, Y. W. Kim, J. S. Lee, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 24(1991) 162.
15. J. S. Lee, "인산형 연료전지용 단위전지 요소 기술 개발" 중간보고서, 동력자원부(1991).