

고분자 전해질 연료전지 기체확산층의 열화실험에 따른 변화 및 영향

천 국, 박기태, 이향미, 최동웅, 김성현*
고려대학교 화공생명공학과
(kimsh@korea.ac.kr*)

Degradation of Gas Diffusion Layer in PEM Fuel Cell

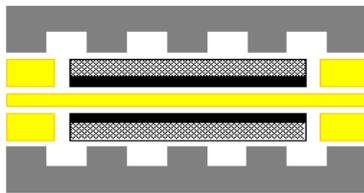
KooK Chun, Ki-Tae Park, Hyang-Mee Lee, Dong-Woong Choi, Sung-Hyun Kim*
Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
(kimsh@korea.ac.kr*)

서 론

고분자 전해질 연료전지에서 기체 확산층은 전극에 연료를 균일하게 공급하고 전극에서 발생한 물을 외부로 방출하는 통로 역할을 한다. 특히 GDL과 촉매층 사이에는 미세 기공층 (micro porous layer, 이하 MPL)을 첨가시키는데 이는 연료전지의 접촉저항을 줄이는 역할 뿐만 아니라 촉매층에서의 응축된 물을 MPL의 Micro pore에서 GDL의 Macro pore로 빠르게 전달하여 flooding현상을 막는 역할 또한 한다. Passalacqua 등은 고전류 영역에서 MPL층을 첨가한 경우가 그렇지 않은 경우에 비해 매우 높은 성능을 보인다고 한다.¹⁾ MPL층을 첨가하지 않은 경우 응축된 물이 GDL의 pore를 막아 심각한 flooding현상이 나타나고 촉매층이 GDL층으로 전이되는 등 전반적인 연료전지 성능 하락시키는 요인들을 발견하였다. PTFE함량에 따라 MPL층의 기공 크기나 물성에 차이를 나타내는데 함량이 많을 경우 기공이 작아져 기체연료의 이동이 원활치 못하며 낮은 경우 기공이 커짐에 따라 응축 물이 GDL층으로 전달되지 못하여 flooding현상을 보인다.²⁾ 최근에는 다양한 carbon black을 이용하여 MPL층을 제조함으로써 그 특징 및 성능에 대한 실험이 활발히 진행되고 있고^{3), 4), 5)} 또한 MPL과 GDL층에서의 전산모사를 통한 전달현상을 연구함으로써 MPL과 GDL층의 물성이 전지 성능에 미치는 영향을 예측하고 있다.^{6), 7)}

연료전지의 상용화를 위하여 내구 안정성은 확보되어야 한다. 본 연구에서는 연료전지 장기 운전에 따른 GDL과 MPL층의 형상 및 물성의 변화를 관찰하고 이에 따른 전지에 미치는 영향에 대하여 분석하였다.

실 험



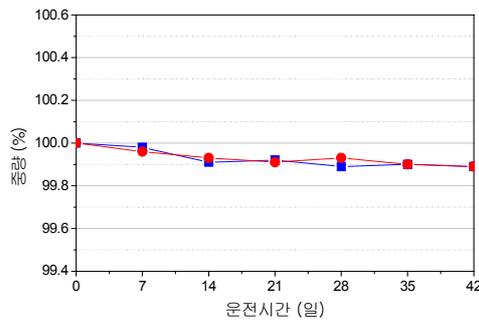
<Fig.1> Dummy cell 모식도 및 실험장치

Fig.1과 같이 dummy cell을 제작하였다. 400 μ m의 Teflon gasket을 사용하였고 Nafion membrane을 대신하여 동일 두께의 Teflon sheet을 사용하였다. 운전조건은 셀 온도 70 $^{\circ}$ C, cathode, anode 유량 모두 실제 셀 운전조건인 5~7배인 9 l/min(10A/cm² 기준)으로 air를 공급하고 가습기를 통하여 RH 0, 50, 100%로 실험하였다. GDL은 상용 GDL인 10BB (SGL.Co)을 사용하고 일정 기간 간격으로 sampling을 하였다. dummy cell의 sample과 실제 전지 운전을 한 GDL의 비교를 위해 10일간 10A조건으로 운전한 GDL도 sample하였다.

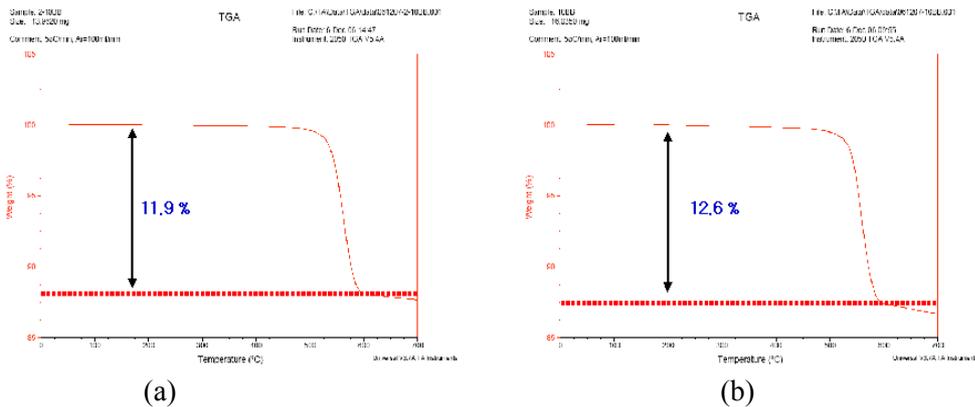
Sample의 표면 형태는 SEM image analyzer로 측정하였으며 질량을 측정하여 중량변화를 관찰하고 PTFE의 유실량을 확인하기 위하여 TGA 분석을 실시하였다. 또한 PTFE 유실에 따른 소수성변화를 관찰하기 위해 접촉각을 측정하였다.

결 과

air 유량 9l/min(RH 100%)로 dummy cell을 6주간 운전하여 1주일 간격으로 GDL을 sample하였다. 먼저 GDL sample의 질량을 측정하여 중량 변화 관찰을 통해 air flow에 의한 GDL의 침식 여부를 판단하였다. Fig.2을 보면 미미한 질량 감소는 보이지만 실제 전지 flow조건 5배에 이르는 가혹조건으로 6주간 운전한 것에 비하면 질량 감소가 0.2% 미만인 것은 air flow나 가습 물에 의한 GDL의 열화는 매우 미비함을 보여준다. 여기서 감소한 질량의 원인을 분석하기 위하여 TGA analysis을 실시하였다.(Fig.3) TGA 결과 550°C부근에서 Fresh한 GDL의 경우 11.9%, 열화 GDL의 경우 12.6%의 질량 감소를 보였다. 이 온도에서의 질량 감소는 GDL의 PTFE의 산화에 의한 것이다. 열화 GDL의 질량감소폭이 더 크다는 것은 fresh GDL에 비해 GDL내 상대적으로 PTFE가 많음을 나타내는 것이다. 이를 통해 미량의 GDL 질량감소는 GDL 자체 carbon의 유실에 의한 것으로 보인다.

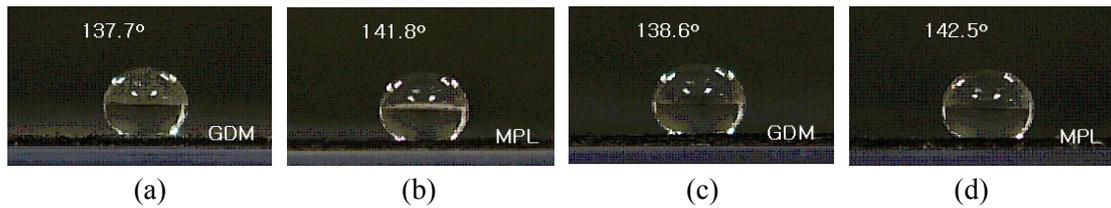


<Fig.2> 기간별 GDL의 질량 변화



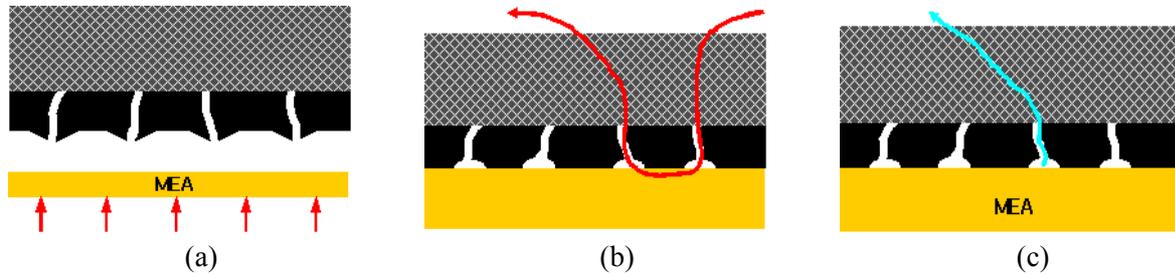
<Fig.3> TGA 분석: (a)Fresh GDL, (b)열화 GDL

두 GDL의 접촉각을 측정한 결과 Fresh GDL보다 열화 GDL의 접촉각이 크게 나타났다. 이 열화 GDL의 소폭의 접촉각 상승은 열화에 의한 질량 감소가 carbon 침식에 의한 것이라는 결론을 뒷받침해준다.



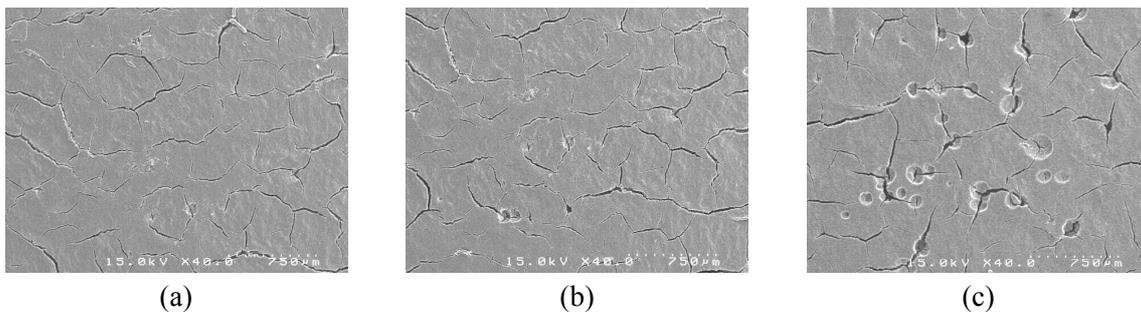
<Fig.4> GDL 접촉각 측정: (a),(b)Fresh (c),(d) 열화

다음은 각 기간별 sample의 표면 변화를 관찰하기 위해 SEM image을 분석하였다. GDL 층에서의 표면변화는 관찰되지 않았으나 MPL층의 경우 Fresh MPL층의 표면에 crack이 존재하였고 열화 GDL의 경우 이러한 crack 주위에 원형의 함몰된 손상부위가 발생하였다.(Fig.6) 이러한 손상의 원인으로 세 가지 중 한가지로 분석된다.<Fig.5> 먼저 (a)의 경우 MPL 제조 시 crack이 발생함과 동시에 표면에 요철이 생겨 전지 체결 시 돌출부위의 변형에 의한 것, (b)의 경우 가습 물과 관계없이 순수 기체 flow에 의한 침식에 의한 손상, (c)의 경우는 가습 물이 MPL과 membrane층 사이에 응축되어 그로 인해 형성된 손상, 이 세 가지 중 하나로 분석된다.



<Fig.5> MPL층 손상 원인: (a)체결시, (b)기체 flow에 의한 손상, (c)응축물에 의한 손상

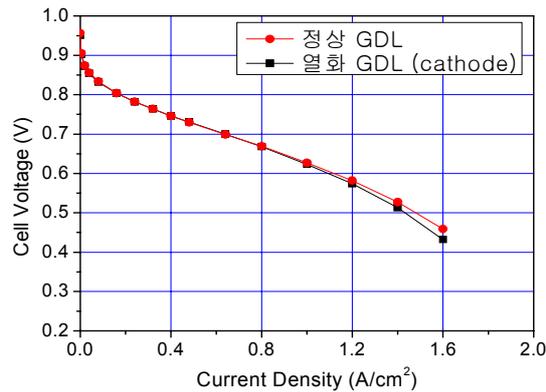
먼저 체결 시에 생성된 손상인지를 판단하기 위해 dummy cell을 체결 후 어떠한 air flow를 공급하지 없이 셀 온도만 70°C로 유지한 채 2일 경과 후 sample을 SEM image 측정하였다. Fig.6.(a)에서 보는바와 같이 MPL층에 어떠한 손상부위도 관찰되지 않았기 때문에 체결에 의한 손상이 아님을 알 수 있었다. 기체 flow에 의한 손상 유무를 판단하기 위해 air를 9l/min(무가습) 조건으로 4주간 공급한 경우 Fig.6.(b)에서 보면 MPL 표면에 약간의 손상은 발견되지만 미비한 것으로 보아 주요 원인은 아니다. 응축물에 의한 손상 유무를 판단하기 위해 air flow를 9l/min(RH 100%) 조건으로 4주간 공급한 경우 Fig.6.(c)에서 보면 MPL표면에 많은 손상 부위가 관찰된다. 따라서 MPL층의 표면 손상의 주원인은 가습된 물이 MPL표면에 응축되어 그로 인해 MPL층이 함몰된 것으로 판단된다. 이러한 원인은 기공 내에서 물은 모세압에 의해 작은 기공에서 큰 기공으로 이동하는데 MPL층 내의 응축물이 GDL로 이동하여 배출되는 것보다 먼저 기공이 큰 crack주위에 모여들기 때문인 것으로 보인다. 이로 인해 crack에 다량의 물이 응축하게 되고 이 응축물의 부



<Fig.6>MPL층 표면 SEM image: (a)체결 시, (b)무가습 조건, (c)100% 가습 조건

피만큼 구형의 함몰형태의 손상이 생긴 것이다.

위와 같이 생성된 MPL층의 손상은 연료전지 내에 MPL/촉매층 계면에 접촉저항을 증가시키고 손상부위에 물이 응축하여 존재할 경우 촉매의 active site를 막아 전지의 반응을 막기 때문에 성능하락의 요인이 된다. 뿐만 아니라 공급된 air의 flow를 막음으로써 mass transport 저항을 증가시킨다. 이러한 현상은 특히 실제 전지 운전 시 고전류 영역에서 다량의 물이 발생하기 때문에 위와 같은 MPL손상은 가속화 될 것이고 따라서 큰 전지 성능 하락을 야기할 것이다. 실제로 아래의 <Fig.7>에서 보는 바와 같이 고전류 영역에서 전지 성능 하락을 관찰 할 수 있다. 아래의 전지 단위셀 성능실험은 6주간의 100% 가습조건에서의 열화 GDL을 이용하여 측정된 것이다.



<Fig.7> Fresh와 열화 GDL를 이용한 실제 전지 IV 곡선

결 론

MPL의 장기 운전에서 따른 열화를 분석하기 위해 dummy cell을 제작하여 실험하였다. 기간별 질량 변화의 경우는 매우 소폭의 질량 감소를 보였으며(0.2%미만) TGA분석과 접촉각 측정을 통해 이 질량 감소는 PTFE 유실에 의한 감소가 아닌 GDL carbon의 유실에 의한 것으로 나타났다. 4주 dummy cell 100%가습조건으로 열화된 GDL의 경우 MPL표면에 crack주위에 함몰된 손상부위가 발생한 것을 관찰할 수 있었는데 이는 가습된 물이 응축하여 MPL 표면 crack주위로 모여들어 생성된 것으로 보인다. 이렇게 생성된 MPL 손상부위로 인하여 전지의 접촉저항이 증가하고 촉매의 active site를 막아 전지 성능을 하락시킨다. 특히 고전류 영역에서 다량의 물이 발생하기 때문에 이와 같은 MPL 손상에 의한 전지 성능하락 폭도 커졌다.

References

- [1] Passalacqua E, Lufrano F, Sguadrino G, *Electrochim Acta* **43**, 3665 (1998)
- [2] Jordan LR, Shukla AK, Behrsing T, *J. Appl Electrochem* **30**, 641 (2000)
- [3] Jordan LR, Shukla AK, Behrsing T, *J. Power Sources* **86**, 250 (2000)
- [4] Antolini E, Passos RR, Ticianelli EA, *J. Power Sources* **109**, 477 (2002)
- [5] Wang XL, Zhang HM, Zhang JL, *Electrochim Acta* **51**, 4909 (2006)
- [6] Pasaogullari U, Wang CY, *J. Electrochem Soc* **151**, A399 (2004)
- [7] Yan WM, Soong CY, Chen F, Chu HS, *J. Power Sources* **125**, 1557 (2005)