

고분자 전해질막 연료전지 기체확산층의 열화과정 및 영향

진정환, 박기태, 김성현*
고려대학교 화공생명공학과
(kimsh@korea.ac.kr)

The Effect of Degradation of Gas Diffusion Layer In PEMFC

Jeong-Hwan Chun, Ki-Tae Park, Sung-Hyun Kim*
Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
(kimsh@korea.ac.kr)

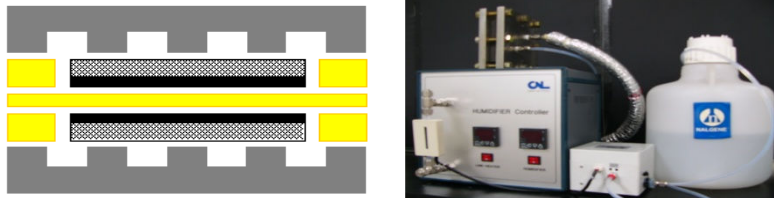
서론

고분자 전해질막 연료전지 내 기체확산층은 연료 기체가 촉매층까지 균일하게 전달되도록 하며, 촉매층에서 발생하는 전기화학적 반응의 생성물인 물이 배출되는 통로 역할을 한다. 기체확산층은 Macro-porous한 Gas Diffusion Medium(GDM)과 Micro-porous Layer(MPL)의 2개의 층으로 이루어져 있다. 이중 MPL은 carbon powder와 Teflon(PTFE)로 이루어져 있어 소수성을 띄며 촉매층에서 발생하는 물을 밖으로 배출시키는데 중요한 역할을 한다. 고전류밀도 영역에서 발생할 수 있는 Flooding 현상을 억제하기 위해 MPL은 꼭 필요하다. 실제로 Passalacqua 등은 고전류밀도 영역에서 MPL층을 첨가한 경우가 그렇지 않은 경우에 비해 매우 높은 전지성능을 나타낸다고 하였다.¹⁾ MPL의 구성물질인 carbon powder의 종류나 PTFE의 함량은 전지성능에 많은 영향을 미친다. 실제로 여러가지의 carbon powder를 사용하여 MPL의 특성이나 전지성능을 측정하는 실험이 이루어 졌으며,^{2),3),4),5)} PTFE 함량에 따른 전지성능을 측정하여 최적의 PTFE함량을 도출하는 실험도 진행중이다.⁶⁾ 또한 기체확산층 내에서의 물질 거동을 전산모사를 통해 연구함으로써 기체확산층의 물성이 전지성능에 미치는 영향을 예측하고 있다.^{7),8)}

연료전지가 상용화 되기 위해서는 아직 많은 문제점을 보완하여야 한다. 연료전지의 장기 운전 내구성 확보도 그 중 하나이다. 현재 기체확산층의 내구성에 관한 실험은 촉매층이나 전해질막에 비해 미비한 수준이다. 따라서 본 연구에서는 연료전지의 장기 운전 시 기체확산층의 열화가 진행되는 과정을 관찰하고 기체확산층의 열화가 전지성능에 미치는 영향에 대하여 분석하였다.

실험

열화실험을 위해 Dummy Cell을 Fig.1과 같이 제작하였다.



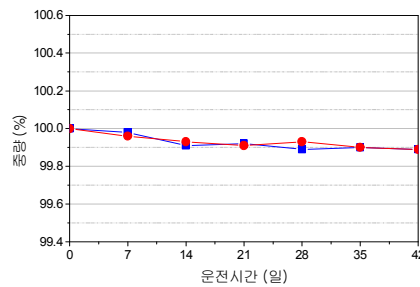
<Fig.1> Dummy Cell

실제 전기화학적 반응이 일어나지 않으므로 Nafion 막을 대신하여 400 μ m두께의 Teflon gasket을 사용하였다. Cell의 운전조건은 온도를 70 $^{\circ}$ C로 설정하였고 양극, 음극에 모두 실제 Cell 운전조건인 9 l/min(10A/cm² 기준)으로 공기를 공급하였으며 이때 가습기를 통하여 상대습도를 0에서 100%까지 변화를 주었다. 실험에 사용된 GDL은 SGL사의 10BB를 사용하였고 일정 기간 간격으로 시료를 채취하였다. 시료의 질량변화를 일정간격으로 측정하고, 표면 상태는 SEM과 광학현미경으로 촬영하였다. 또한 PTFE의 화학공학의 이론과 응용 제14권 제1호 2008년

유실량을 확인하기 위하여 TGA 분석을 실시하였고 PTFE 유실에 따른 소수성변화를 관찰하기 위해 접촉각을 측정하였다. 열화가 이루어진 기체확산층을 사용하여 전지성능을 측정하여 열화가 전지성능에 미치는 영향을 분석하였다.

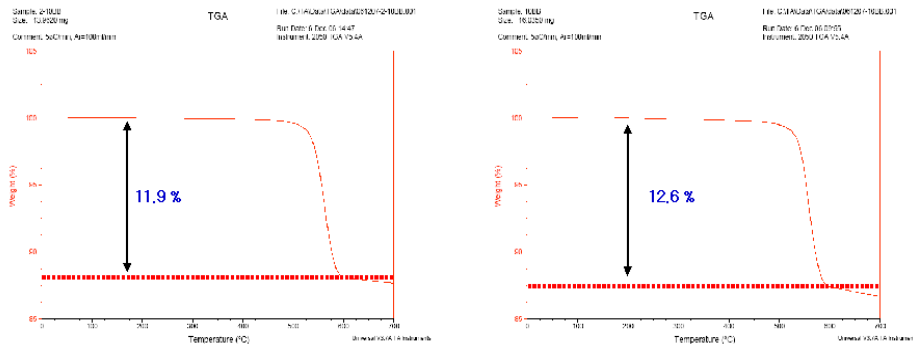
결과 및 토론

Dummy Cell을 공기유량 9 l/min(RH 100%)으로 6주간 운전하며 1주일 간격으로 기체확산층의 질량을 측정하였다. Fig.2를 보면 시간이 지남에 따라 질량이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 그 감소량이 전체의 0.2%미만이므로 열화에 의한 질량 감소는 상당히 미비한 수준인 것을 알 수 있다.



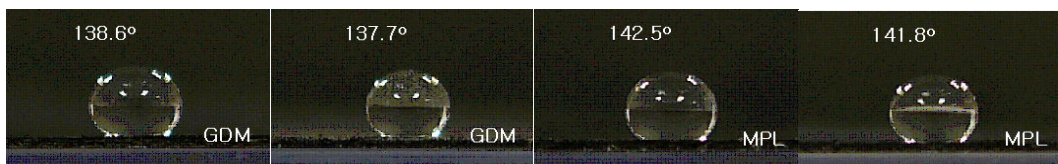
<Fig.2> 열화과정을 통한 기체확산층의 질량 변화

열화가 이루어 지지 않은 fresh한 기체확산층과 6주간의 열화실험을 마친 기체확산층을 TGA분석을 통해 비교해 보았다. TGA 분석 결과 550℃에서 기체확산층내의 PTFE가 산화되며 질량변화가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Fig.3에서 fresh한 기체확산층과 열화된 기체확산층의 경우 각각 11.9%, 12.6%의 질량 감소를 보였다. 이 결과는 기체확산층이 열화과정에서 PTFE 소실에 의해 질량이 감소하는 것이 아님을 말해준다. 따라서 열화과정에서 기체확산층내의 탄소 성분의 소실이 발생한다는 것을 알 수 있다.



<Fig.3> 기체확산층 TGA 분석: (a)Fresh, (b)열화

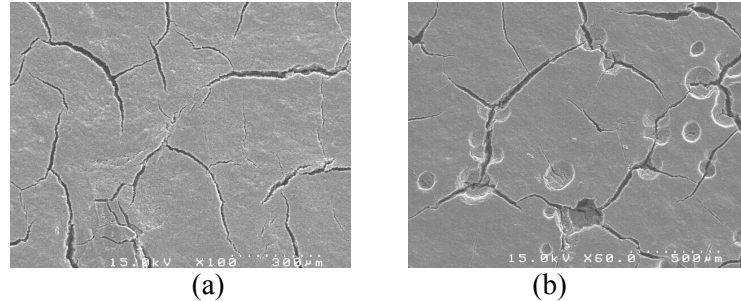
접촉각 측정 결과 열화된 기체확산층이 fresh한 경우보다 접촉각이 더 크게 나타났다 (Fig.4). 이 결과는 열화과정을 통해서 기체확산층내의 탄소 성분이 소실됨으로써 나타나는 것으로 해석할 수 있다. 이는 TGA분석결과 기체확산층의 질량감소가 PTFE만의 소실이 아닌 탄소 성분의 소실에 의한 것이라는 결론을 뒷받침 해준다.



(a) (b) (c) (d)

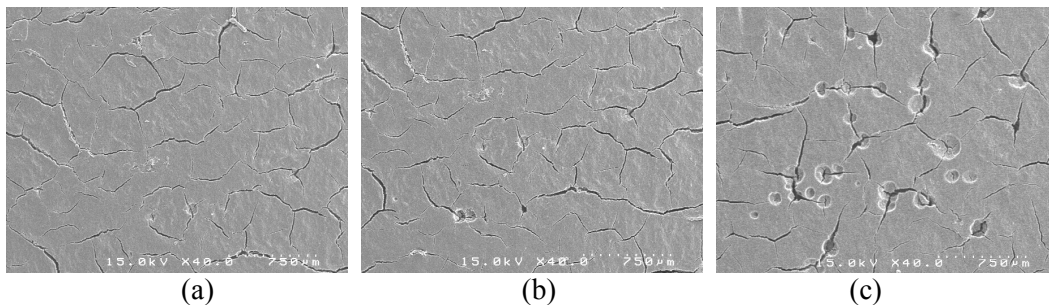
<Fig.4> 기체확산층 접촉각 측정: (a),(b)Fresh (c),(d) 열화

열화가 진행된 후 기체확산층의 표면을 SEM으로 관찰하였다. 기체확산층의 MPL표면에 균열이 존재하였고 이러한 균열을 중심으로 원형모양의 손상이 Fig.5와 같이 관찰되었다.



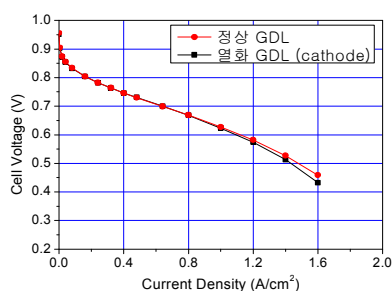
<Fig.5> 기체확산층 표면 SEM 사진: (a)Fresh (b)열화

MPL에 원형모양의 손상이 발생하는 원인을 3가지로 가정하였다. 첫째는 Cell을 체결하는 과정에서 체결압에 의해 균열주위로 손상이 발생하는 것이다. 둘째는 Air flow에 의하여 MPL 표면의 균열주위가 떨어져 나가면서 손상이 발생하는 것이다. 마지막으로 균열 주위에 물이 응축하여 이로 인해 원형의 손상이 발생하는 것이다. 위의 3가지 가정의 타당성을 밝히기 위하여 실험을 실시하였다. 첫째 체결압에 의한 손상을 확인하기 위해 Cell을 체결하고 1주일간 Air flow 없이 70°C로 유지하였다. 그 결과 Fig.6(a)와 같이 손상이 전혀 발생하지 않았다. 둘째로 Air flow의 영향을 확인하기 위해 Dummy Cell을 70°C 무가습 조건에서 9 l/min의 Air flow로 4주간 운전하였다. 그 결과 Fig.6(b)와 같이 균열 주위의 손상이 발견 되었지만 그 양이 매우 작았다. 마지막으로 균열 주위에 응축되는 물에 의한 손상을 확인하기 위하여 70°C, 상대습도 100%에서 9 l/min의 Air flow로 4주간 Dummy Cell을 운전하였다. 그 결과 Fig.6(c)와 같이 균열 주위에 손상이 많이 발견되었다. 따라서 MPL 표면에 발생하는 손상의 원인은 가습된 물이 MPL 표면 균열 주위에 응축되어 발생한 것으로 판단된다. 기공 내에서 물은 모세압에 의해 작은 기공에서 큰 기공으로 이동하는 현상을 보인다. 이로 인해 MPL내에 존재하는 물이 GDM으로 배출되기 전에 기공이 큰 균열 주위로 모이게 되고 이렇게 응축된 물이 배출되는 과정에서 균열 주위에 원형의 손상이 발생하는 것으로 판단된다.



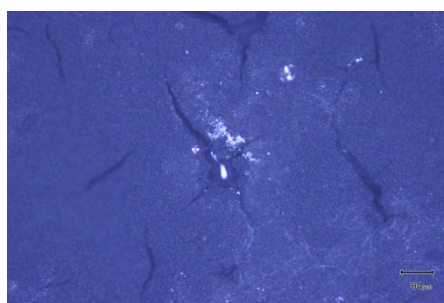
<Fig.6> MPL표면 SEM 사진 : (a)체결 시, (b) 무가습, (c) 상대습도100%

열화실험을 통해 MPL 표면에 원형의 손상이 발견할 수 있었다. 이러한 손상은 기체확산층과 촉매층 사이의 접촉저항을 증가 시킴으로 전지성능의 저하를 야기할 수 있다. 또한 원형의 손상 부위에 물이 고여있을 경우 원료 기체의 이동을 방해하여 물질전달 저항을 증가시킴으로서 전지성능 저하를 가져올 수 있다. 이를 확인하기 위하여 열화에 의한 손상이 발생한 기체확산층을 사용하여 전지성능을 측정된 결과 Fig.7과 같이 고전류밀도 영역에서 전지성능이 저하되는 것을 확인 할 수 있었다.



<Fig.7> Fresh한 기체확산층과 열화된 기체확산층을 이용한 IV curve

이는 고전류밀도 영역에서는 촉매층에서 다량의 물이 발생하게 됨으로 이로 인해 MPL 표면에 발생한 손상부위에 물이 고이면서 전지성능이 저하된 것으로 판단된다. 실제로 상대습도 100%가습조건에서 Dummy Cell을 운전했을 때 MPL 표면 손상부위에 물이 응축되는 것을 확인 할 수 있었다(Fig 8).



<Fig.8> MPL 손상부위에 고인 물

결론

연료전지의 열화과정 및 열화가 전지성능에 미치는 영향을 알아보기 위해 Dummy Cell을 제조하여 가습조건에서 열화실험을 실시하였다. 6주간 Dummy Cell을 운전하며 기체확산층의 질량 변화를 측정하고 TGA분석을 실시하였으며 접촉각을 측정하였다. 그 결과 기체확산층의 질량이 0.2%정도 감소하였고 이러한 질량 감소는 PTFE의 소실에 의한 것이 아니라 기체확산층 내의 탄소성분의 소실에 의한 현상임을 TGA분석과 접촉각 측정을 통해 알 수 있었다. 열화실험을 진행하며 기체확산층 표면을 관찰한 결과 MPL표면의 균열 부위에 원형의 손상을 발견하였으며 이러한 손상의 원인이 MPL의 균열 주위에 가습되어 주입된 물이 응축하여 배출되는 과정에서 발생하는 것으로 실험을 통해 예상할 수 있었다. 이러한 MPL 표면의 손상에 의해 촉매층과 기체확산층 사이의 접촉저항이 증가하며 손상부위에 물이 고여 물질전달 저항을 증가시킴으로서 고전류밀도 영역에서 전지성능의 저하를 야기하는 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] Passalacqua E, Lufrano F, Sguadrino G, *ElectrochimActa* **43**, 3665 (1998)
- [2] Antolini E, Passos RR, Ticianelli EA, *J. Power Sources* **109**, 477 (2002)
- [3] Jordan LR, Shukla AK, Behrsing T, *J. Power Sources* **86**, 250 (2000)
- [4] Wang XL, Zhang HM, Zhang JL, *Electrochim Acta* **51**, 4909 (2006)
- [5] Jordan LR, Shukla AK, Behrsing T, *J. Appl Electrochem* **30**, 641 (2000)
- [6] Giorgi L, Antolini E, Pozio A, Passalacqua E, *Electrochim Acta* **43**, 3675 (1998)
- [7] Pasaogullari U, Wang CY, *J. Electrochem Soc* **151**, A399 (2004)
- [8] Yan WM, Soong CY, Chen F, Chu HS, *J. Power Sources* **125**, 27 (2004)