

고분자형 연료전지의 미세기공층 표면에 존재하는 균열이 기계적 내구성과 전지성능에 미치는 영향

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

Effect of cracks in the surface of micro porous layers on the mechanical durability and performance of a PEMFC

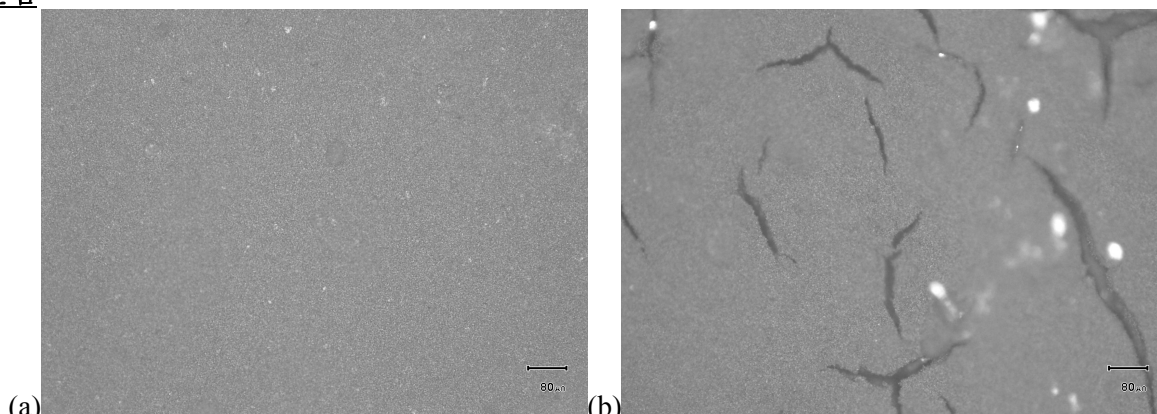
Jeong Hwan Chun, Jo Dong Hyun, Ji Young Lee, Sung Hyun Kim*
Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
(kimsh@korea.ac.kr)

서론

고분자형 연료전지는 높은 효율과 적은 소음, 그리고 친환경적이라는 장점으로 인해 미래의 수송용 전력으로 각광받고 있다^{1,2)}. 그러나 고분자형 연료전지가 상용화에 이르기 까지 넘어야 할 기술적인 문제가 남아있다. 고분자형 연료전지의 내구성 확보, 즉 일정 수준 이상의 장기 운전 성능이 보장되어야 한다³⁾. 고분자형 연료전지의 핵심 부품은 막 전극 접합체이다. 이는 이온전도성 고분자막과 촉매층, 그리고 기체확산층으로 이루어져 있다^{4,5)}. 기체확산층은 반응물인 수소와 산소를 촉매층으로 고르게 전달하는 역할을 수행 하며, 전기화학반응의 생성물이 물이 배출되는 통로이다. 일반적으로, 촉매층에서 생성된 물의 효율적인 배출을 위해 기체확산층 표면에 미세기공층을 도포하여 사용한다. 따라서 미세기공층에 손상이 발생할 경우 고분자형 연료전지 내에 물질전달 문제가 야기되고 전 지성능은 감소한다.

본 실험에서는 미세기공층의 열화 가속 실험을 통해 미세기공층의 표면에 발생하는 손 상을 관찰하였다. 또한 미세기공층 표면에 존재하는 균열이 내구성에 좋지 않은 영향을 미친다는 사실을 확인하였고, 이를 개선하기 위하여 표면에 균열이 존재하지 않는 미세 기공층을 제조하여 미세기공층의 내구성을 향상시켰다.

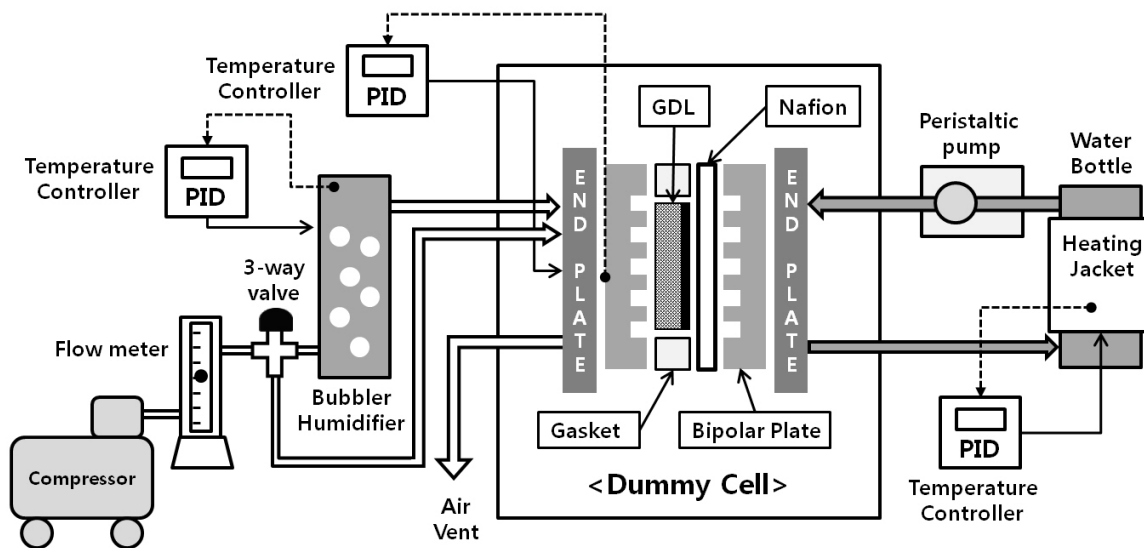
실험



<Fig.1. Surface image of home-made MPLs; (a)Crack-free MPL, (b)Cracked MPL>

본 실험에서는 표면에 균열이 있는 미세기공층과 균열이 없는 미세기공층 2가지를 제 조하여 열화 가속 실험을 수행하였다. 미세기공층은 카본과우더, 테프론 현탁액, 물, 그리고 IPA를 기계적으로 혼합하여 슬러리를 제조하여 만든다. 이렇게 제조된 슬러리를 카본 페이퍼와 같은 다공성 기체 위에 도포한 후 건조과정과 열처리 과정을 거치면 다공성 기 체와 미세기공층 2층구조의 기체확산층의 제조가 완료된다. 미세기공층 슬러리가 건조되

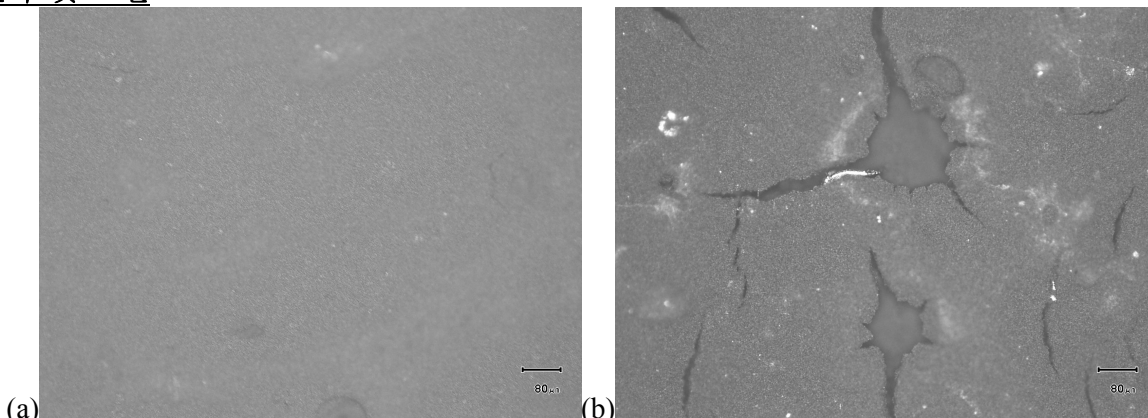
는 과정에서 발생하는 급격한 부피 변화로 인해 표면 균열이 발생하게 되는데 이를 이용하여 Fig.1과 같이 표면 균열 정도를 조절한 미세기공층을 제조하였다.



<Fig.2. Schematic diagram of experimental apparatus used to degradation of MPL>

미세기공층의 열화 가속 실험을 위하여 Fig.2와 같은 Dummy cell을 설계하였다. Dummy cell은 미세기공층의 기계적인 열화만을 발생시키기 위하여 전기화학반응이 일어나는 촉매층을 제거하였고, 가속 실험을 위하여 과량의 공기 (10 L/min)를 2 주간 흘려주었다. 전기화학반응 없이 촉매층에서 발생하는 물의 효과를 나타내기 위하여 반대편 유로를 통해 물을 흘려 주었다.

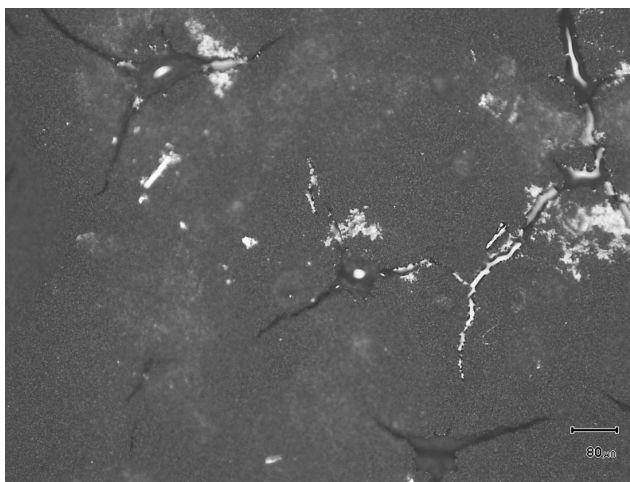
결과 및 고찰



<Fig.3 The morphology of the surface of the home-made MPLs after 2 weeks of degradation; (a) Home-made crack-free MPL, (b) Home-made cracked MPL>

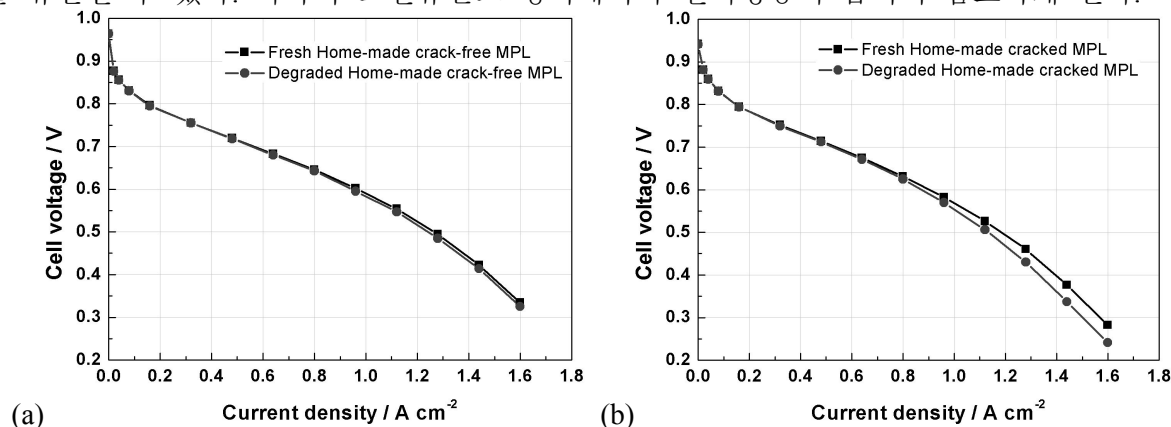
미세기공층의 열화 가속 실험 결과를 Fig.3에 나타내었다. Fig.3(a)에서 볼 수 있듯이 표면에 균열이 존재하지 않는 미세기공층의 경우 열화 실험 후 표면에 눈에 띄만한 손상이 발생하지 않았다. 하지만 미세기공층 표면에 균열이 존재할 경우 그 균열 주변으로 원형의 손상이 발생하는 것을 알 수 있다 (Fig.3(b)). 이러한 원형의 손상은 표면 균열에 응축된 물에 의한 것으로 예상된다. 미세기공층 내의 물은 모세관 현상에 의해 작은 기공에서 큰 기공으로 쉽게 이동하게 된다^{6,7}. 따라서 표면 균열과 같은 큰 기공에는 미세기공층 내의 물이 쉽게 고일 수 있고, 이렇게 고인 물이 배출되는 과정에서 표면 균열 주위

에 손상을 입히게 되는 것이다. 표면 균열에 물이 고이고, 배출되는 과정이 계속해서 반복되게 되면 Fig.3(b)와 같은 원형의 손상이 발생하게 된다. Fig.4는 열화 가속 실험 중에 발생한 원형의 손상과 표면 균열에 고여있는 물을 보여준다.



<Fig.4. Accumulation of water in puddle-shape defects on the surface of MPL>

직접 제조한 미세기공층을 cathode에 사용하여 전지성능을 측정된 결과를 Fig.5에 나타내었다. Fig.5(a)는 표면에 균열이 없는 미세기공층을 사용하여 전지성능을 측정된 결과로서, 기계적인 열화 전과 후의 전지성능 차이가 미미한 것을 확인할 수 있다. 하지만 Fig.5(b)를 보면, 표면 균열이 존재하는 미세기공층의 경우 기계적 열화 후에 고전류 밀도 영역에서 급격한 전지성능 감소를 나타냈다. 이는 미세기공층 표면에 균열이 존재할 경우 기계적 열화에 의해 농도분극이 커진다는 사실을 나타낸다. 미세기공층 표면에 균열이 존재할 경우 기계적 열화에 의해 원형의 손상이 발생하게 된다. 앞에서 언급한 바와 같이, 이렇게 발생된 원형의 손상에는 촉매층에서 발생한 물이 쉽게 고이게 된다. 이렇게 고인 물은 반응물인 공기가 촉매층으로 전달되는 것을 방해하게 되고, 결과적으로 범람을 유발할 수 있다. 따라서 고전류밀도 영역에서의 전지성능이 급격히 감소하게 된다.



<Fig.5. Polarization curves using fresh and degraded home-made MPLs in the cathode; (a) Home-made crack-free MPL, (b) Home-made cracked MPL>

결론

미세기공층의 열화 가속 실험 결과 및 전지성능 측정 결과를 통해 미세기공층의 표면 균열이 고분자형 연료전지의 내구성을 감소시킨다는 사실을 알 수 있었다. 열화 과정을 거치는 동안 미세기공층 표면 균열 주위로 원형의 손상이 발생하게 되고, 이렇게 발생한 원형의 손상에 물이 고여 고전류밀도 영역에서의 전지성능을 감소시켰다. 따라서 미세기공층의 기계적 열화를 방지하기 위하여 표면 균열이 없는 미세기공층을 제조하였고, 열

화실험과 전지성능 측정결과 미세기공층에 표면에 균열을 제거할 경우 기계적 내구성이 강화되고 전지성능 감소도 줄어든다는 사실을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] K.A. Starz, E. Auer, Th. Lehmann, R. Zuber, Characteristics of platinum-based electrocatalysts for mobile PEMFC applications, *J. Power Sources* 84 (1999) 167-172.
- [2] M.M. Hussain, I. Dincer, X. Li, A preliminary life cycle assessment of PEM fuel cell powered automobiles, *Applied Thermal Engineering* 27 (2007) 2294-2299.
- [3] Bouchra Wahdame, Denis Candusso, Fabien Harel, Xavier François, Marie-Cécile Péra, Daniel Hissel, Jean-Marie Kauffmann, Analysis of a PEMFC durability test under low humidity conditions and stack behaviour modelling using experimental design techniques, *J. Power Sources* 182 (2008) 429-440.
- [4] Jeong Hwan Chun, Ki Tae Park, Dong Hyun Jo, Sang Gon Kim, Sung Hyun Kim, Numerical modeling and experimental study of the influence of GDL properties on performance in a PEMFC, *Int. J. Hydrogen energy* 36 (2011) 1837-1845.
- [5] Shengsheng Zhang, Xiaozhi Yuan, Haijiang Wang, Walter Mérida, Hong Zhu, Jun Shen, Shaohong Wu, Jiujuun Zhang, A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells, *Int. J. Hydrogen energy* 34 (2009) 388-404.
- [6] Haolin Tang, Shenlong Wang, Mu Pan, Runzhang Yuan, Porosity-graded micro-porous layers for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources* 166 (2007) 41-46
- [7] Jeong Hwan Chun, Ki Tae Park, Dong Hyun Jo, Ji Young Lee, Sang Gon Kim, Eun Sook Lee, Jy-Young Jyoung, Sung Hyun Kim, Determination of the pore size distribution of micro porous layer in PEMFC using pore forming agents under various drying conditions, *Int. J. Hydrogen energy* 35 (2010) 11148-11153.