

## 동결/해동 열사이클이 PEFC의 GDL/MEA에 미치는 영향

임남윤<sup>2)</sup>, 박구곤<sup>1)</sup>, 박진수<sup>3)</sup>, 윤영기<sup>4)</sup>, 이원용<sup>5)</sup>, 임태원<sup>6)</sup>, 김창수<sup>7)</sup>

### Freeze/Thaw cycle effects on GDLs and MEAs of PEFC

Nam-Yun Lim, Gu-Gon Park, Jin-Soo Park, Young-Gi Yoon, Won-Yong Lee,  
Tae-Won Lim and Chang-Soo Kim

**Key words** : Polymer electrolyte fuel cell (고분자 전해질 연료전지), Water management (물관리), Freeze/thaw cycle (동결/해동 사이클), Cold start-up (냉시동)

**Abstract** : Proper water management is vital to achieve high performance and durability of PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell). The effects of the residual water from PEFC after purge in shut-down processes on GDL/MEAs were investigated with freeze/thaw cycles. Freeze/thaw cycle tests were conducted with single cells which were designed from transparent acryl plates. Single cells which contain several amount of residual water were cycles from 80°C to -28°C. The resistance changes of the single cells which have various amount of residual water were evaluated by ac-impedance analysis with 24 times of freeze/thaw cycles. Also, after the freeze/thaw cycles, the property changes were characterized by visual methods such as SEM, EPMA. Though it was difficult to observe noticeable property changes in the visual characterizations, the resistance of cells dramatically increased with the amount of remained water.

### 1. 서론

청정 고효율의 장점을 가지는 고분자 전해질 연료전지(Polymer electrolyte fuel cell, PEFC) 기술은 전기자동차의 동력원으로 개발이 활발히 진행되고 있다.

PEFC 운전에 있어서 막의 hydration을 위한 가습과, 운전 중에 전기화학 반응으로 생성된 물의 제거는 꼭 필요하다. 이것을 잘 조절하지 못할 경우 PEFC에 성능, 특히 내구성에 악영향을 미치는 dehydration 및 flooding 현상이 발생하기 때문에 적절한 물관리는 PEFC 운전에서 중요한 난제이다. 물관리 연구는 크게 두가지로 나눌 수 있다. 하나는 일반적인 운전 조건과 관련된 것이며, 다른 하나는 스타트업 및 섯다운 과정에서의 물관리이다. 최근에는 영하 조건에서의 스타트업 즉, 냉시동의 연구가 PEFC의 상용화를 위해 꼭 필요한 연구과제로 인식되어 많은 관심을 받고 있다. 그러나 PEFC의 물관리에 대한 논문은 꾸준히 많은 내용들이 발표되고 있지만<sup>1),2)</sup> 영하조건에서의 냉시동 연구는 아직은 새로운 분야에 속하고, 그것에 대한 연구 결과도 아직은 미흡한 수준이

다. Tero Hottiene 등은 PEFC의 0°C~-27°C 분위기 온도가 성능에 미치는 영향의 연구를 진행하였는데, 그 결과 cell의 초기조건을 건조 상태로 제어하였을 때 영하 5°C까지는 특별한 성능 저하가 없음을 확인하였다<sup>3)</sup>.

- 
- 1) 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단  
E-mail : gugon@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3782 Fax : (042)860-3104
  - 2) 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단  
E-mail : nyylim@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3599 Fax : (042)860-3104
  - 3) 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단  
E-mail : park@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3306 Fax : (042)860-3104
  - 4) 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단  
E-mail : ygyoon@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3506 Fax : (042)860-3104
  - 5) 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단  
E-mail : wy82lee@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3574 Fax : (042)860-3104
  - 6) 현대자동차 환경기술연구소  
E-mail : twlim@hyundai-motor.com  
Tel : (031)899-3200 Fax : (031)368-7622
  - 7) 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단  
E-mail : cskim@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3573 Fax : (042)860-3104

본 연구에서는 영하 조건에서 PEFC의 운전 후 셀에 잔여된 물이 GDL 및 MEA에 미치는 영향을 확인하기 위하여 아크릴 재질의 투명셀로 Closed cell 단위전지를 구성하여 결빙/해동 조건에서 온도 사이클 실험을 수행하였다. 결빙/해동 사이클 실험은 셀에 서로 다른 수분량이 포함된 4가지의 단위전지를 구성하여 결빙/해동 과정을 24번 반복하였고, 각 사이클 마다 AC-임피던스 분석을 통해 각 셀의 저항 값을 확인하였다. 또한 사이클 실험을 종료한 후 각 셀에 포함된 GDL과 MEA의 표면 및 단면 관찰을 통해 물리적 형상 변화를 확인하였다.

## 2. 실험

투명한 아크릴을 이용하여 제작된 단위셀을 사용하여 24번의 동결/해동(-28/80℃) 사이클 실험을 진행하였고, 사이클 실험 후 각각의 MEA에 대한 특성화 실험을 진행하였다. 상용 MEA를 표준으로 하여, SGL10BC를 GDL로 사용하고, 실리콘 재질의 가스켓을 적용하였다. 동결/해동 실험은 4종류의 각기 다른 수분량을 가지는 경우에 대해서 행해졌는데, 셀 중 'GDL50%'는 MEA가 100% 수화되고 GDL의 기공 중 50%가 수분으로 채워져 있는 경우이며, 'GDL100%'는 MEA 100%, GDL 100% 수화의 조건일 때, 'GDL100% C'는 MEA 100%, GDL 100% 수화, 그리고 채널에 수분이 전체부피의 약 25%를 차지하는 조건일 때, 그리고, 'Full'은 MEA와 GDL 100% 수화, 그리고 채널에 수분이 100% 차지할 경우를 나타낸다. 보다 상세한 내용은 표 2에 정리하였다.

Table 1 Freeze/thaw test conditions and variables

MEA	Commercial MEA
GDL	SGL 10BC
Active area	50cm <sup>2</sup>
Cell material	Transparent acryl plate
water amount	1. G50 : MEA 100%+GDL50% 2. G100 : MEA 100%+GDL100% 3. G100C : MEA100%+ GDL100% + channel 25% 4. G100F : MEA 100%+GDL100% + channel 100%
Temp. cycle	Wetting : 80℃ for 1hour Impedance analysis : 25℃
Cycle number	24

4가지 경우에 대한 이론적으로 계산된 수분량을 채결된 셀에 각각 주입하여 실험하였다. 실험 방법은 우선 셀에 계산된 수분량을 주입한 후 입출구를 밀폐하고, 각 주입된 수분을 셀 내부 전체에

골고루 분포시키기 위해 일정시간동안 80℃에서 유지시킨 후 임피던스를 분석하였다. 그리고 -28℃에서 일정시간 유지 하며 임피던스 분석을 수행한 후 상온에서 다시 셀의 저항을 측정 및 관찰하였다. 이 과정을 24번 반복하여 동결/해동 사이클에 따른 특성변화를 확인하였고, 모든 사이클이 끝난 후에는 SEM 분석을 통해 MEA의 단면 및 표면을 관찰하여 촉매층과 전해질 막의 물리적 특성 변화를 확인하였다.

## 3. 결과 및 분석

그림 1과 표 2에는 서로 다른 수분량을 포함하는 G50, G100, G100C, Full의 4가지 셀에 대하여 동결/해동의 온도 사이클에 따라 측정된 임피던스 분석 결과를 나타내고 있다. 보다 많은 양의 수분을 포함하는 경우, 사이클이 진행됨에 따라 저항 값이 증가정도가 훨씬 크게 나타남을 관찰할 수 있다. 일반적인 퍼지 조건에서 잔류할 수 있는 수분량인 G50의 경우, 셀 내 저항의 증가율이 크지 않음은 상당히 고무적인 결과이며, 향후 G50 조건에서 실제 연료전지 스택의 운전조건에서 사이클에 따른 성능변화를 확인해 볼 필요는 있다. 실제로는 발생하기 어렵지만 시료 Full의 경우는 셀 내부에 존재하는 수분이 셀에 물리적인 손상을 줄 가능성내여부를 확인하기 위해 평가된 경우인데, 셀 내에 존재하는 수분의 동결시 발생하는 상변화 및 부피변화가 셀의 저항을 증가시킴을 확연하게 볼 수 있다.

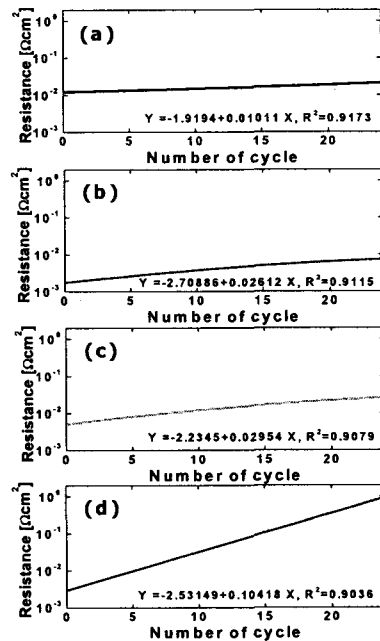


Fig. 1 Resistance change of cells with freeze/thaw cycles for the different amount of water containing cells (a) G50, (b) G100, (c) G100C and (d) G100F.

Table 2 Comparison of cell resistance changes for the different amount of water containing cells

Cell	Normalized cell resistance changes
G50	1 basis
G100	2.58
G100C	2.92
G100F	10.31

그림 2는 4가지의 수분량을 가지는 셀에 대한 24회의 동결/해동 사이클 실험 진행 후 분석한 MEA에 대한 SEM 사진이다. 단순히 SEM 사진만으로는 어떤 물리적 변화를 확인할 수는 없지만, 시료들에서 촉매층이 뭉쳐진 형상 바로 옆에서 틈새들을 발견할 수 있다. 이 틈새가 명확히 동결/해동 사이클에 의해 생긴 것인지, 초기 제조공정상 발생한 것인지에 대해서는 보다 면밀한 검토가 필요하다. 적어도 이러한 틈새로 수분이 모이고, 그 상태에서 동결될 경우, 틈새는 더욱 벌어져서 전체적으로 셀의 성능을 감소시킬 가능성이 매우 높음을 예상할 수 있다.

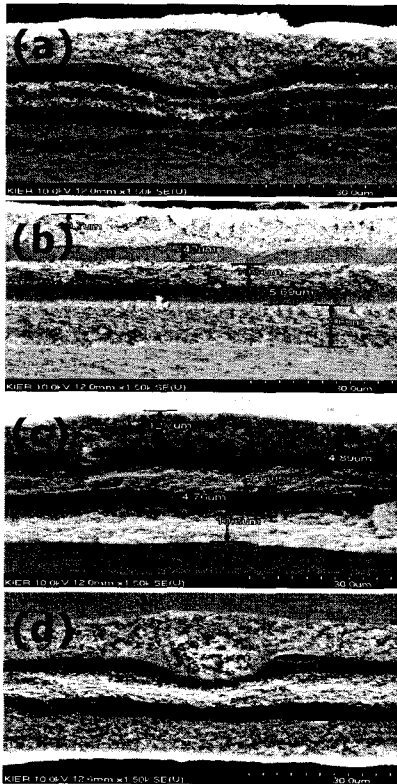


Fig. 2 SEM images of MEAs after 24 freeze/thaw cycle test. (a) G50, (b) G100, (c) G100C and (d) G100F.

#### 4. 결론

영하 조건에 노출되는 연료전지에 대해서 물리적, 전기화학적 성능변화를 확인해 보았다. 동결/해동 사이클을 진행하며, 셀 내의 저항 변화 및 물리적 형상변화를 확인할 수 있었다. 전해질 막 경우는 -28°C 조건에 10번의 사이클 동안 노출되었지만, 수소이온전도도 및 기체투과도 측면에서의 변화는 거의 찾아 볼 수 없어, 동결에 의해 전해질 막 자체가 손상되는 일은 거의 없다는 결론을 내릴 수 있었다. MEA 및 GDL을 포함하는 셀에 대한 24회의 동결/해동 사이클 시험 결과, 피지 후 셀 내에 존재하는 수분의 양에 따라 셀 내부의 저항 값 증가정도가 차이 남을 확인하였으며, 수분함량이 높을수록 저항의 증가 또한 높아짐을 관찰하였다. 평가 후 진행된 MEA의 SEM 분석에서는 전해질 막과 전극촉매 층 사이에 존재하는 틈새를 확인할 수 있었다. 이 틈새가 단순히 제조공정상에 생긴 것인지, 동결/해동 사이클 과정에서 발생한 것인지는 보다 면밀한 관찰이 필요하지만, 적어도 이 틈새에 존재하는 액상의 수분이 동결될 경우, 전극층과 전해질 막 사이의 접촉저항을 현저히 증가시킬 것으로 판단할 수 있었다.

#### 후기

본 연구는 산업자원부 신재생에너지 기술개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

#### References

- [1] Gu-Gon Park, Young-Jun Sohn, Tae-Hyun Yang, Young-Gi Yoon, Won-Yong Lee and Chang-Soo Kim, (2004) "Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC" *J. Power Sources*, vol. 131, pp. 182.
- [2] Gu-Gon Park, Young-Jun Sohn, Sung-Dae Yim, Tae-Hyun Yang, Young-Gi Yoon, Won-Yong Lee, Koichi Eguchi and Chang-Soo Kim, (2006) "Adoption of nano-materials for the micro-layer in gas diffusion layers of PEMFCs" *J. Power Sources*, in press.
- [3] Tero Hottinen, Olli Himanen, Peter Lund, (2006) "Performance of planar free-breathing PEMFC at temperatures below freezing" *Vol. 154, Issue 1, 9*, pp. 86-94