

체결압이 고분자연료전지 기체확산층의 표면성질에 미치는 영향

안은진 · 박구곤* · 윤영기 · 박진수 · 이원용 · 김창수

한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단

(2007년 10월 30일 접수 : 2007년 11월 8일 채택)

Effect of Clamping Pressure on Surface Properties of Gas Diffusion Layer in PEFCs

Eun-Jin Ahn, Gu-Gon Park*, Young-Gi Yoon, Jin-Soo Park, Won-Yong Lee, and Chang-Soo Kim

Fuel Cell Research Center, KIER 71-2 Jangdong Yuseonggu, Daejeon, 305-343, Korea

(Received October 30, 2007 : Accepted November 8, 2007)

초 록

고분자연료전지에 사용되는 다공성 매체인 기체확산층은 그 특성에 따라 원활한 기체의 확산과 물 배출을 결정지며 그 결과 연료전지 성능과 내구성에까지 영향을 미친다. 최적의 물관리와 기체확산층 내에서의 이상(two phase) 유동 이해를 위해서는 실제 체결 조건에서의 기체확산층의 성질을 아는 것이 중요하다. 이에 대해 물리적, 전기화학적, 기계적 성질을 알기 위한 실험 등이 수행되어져 왔다. 하지만 실제 스택의 체결 조건에서 기체확산층의 표면 화학적 변화에 대한 실험은 그다지 알려져 있지 않다. 본 연구에서는 단순한 체결 과정만으로도 기체확산층에 대한 물리화학적 변화를 야기할 수 있음을 확인하였으며, 기체확산층을 구성하는 탄소 섬유 및 PTFE의 손상과 변형을 전자주사현미경으로 직접 관찰할 수 있었다. 관찰된 물리적 손상이 표면의 소수성 변화에 미치는 영향을 알아보기 위해 표면 원소 성분 분석과 농도가 다른 에탄올 수용액 흡수량 측정을 수행하였다. 그 결과 체결압에 의해서 분리판의 rib 전단 및 아래에서 심한 파손이 일어나며, 탄소 섬유의 끊어짐 및 섬유 사이에 존재하는 탄소 파우더 역시 심하게 눌린 현상을 관찰할 수 있었다. 체결과정을 경험한 기체확산층에 대한 liquid uptake양을 확인한 결과, 표면 PTFE 함량의 상대적 감소가 기체확산층의 표면을 소수성에서 친수성으로 변화시켰음을 직접적으로 확인하였다.

Abstract : Characteristics of GDL (Gas Diffusion Layer) mainly determine the gas diffusion and water removal in a cell, thereby changing the performance and affecting durability of PEFC. To optimize the water management and understand the two phase flow in a GDL, it is important to study the behaviors of GDL micro structure under the real operating condition. In the clamped condition of cell, the GDL beneath the rib is more compressed than beneath the channel. Many researches on physical, electrochemical, mechanical behaviors of gas diffusion layer has been conducted. However, changes in surface properties under clamped condition have rarely studied. In present study, the morphology of broken connections of carbon fibers and detachment of PTFE coatings on the fibers were shown from the microscopic observations. In addition, changes in wetting properties of GDL by compression were investigated by using XPS and liquid uptake methods. The hydrophobic characteristics of GDL surface beneath the rib of the flow field plate are changed due to the deformation of micro structure.

Keywords : Compression, Wetting property, Gas diffusion layer, Polymer electrolyte fuel cell

1. 서 론

연료전지는 전기화학 반응에 의한 연료와 공기의 화학에너지를 전기에너지로 변화시키는 발전장치이다. 이 중 고분자연료전지는 작동온도가 비교적 낮아 빠른 시동이 가능하고, 부피/무게 대비 출력이 높으며 제작이 비교적 간단하다는 등 여러 장점을 가지고 있지만 상용화를 위해서는 해결해야 할 문제가 있다. 그 중 한 가지가 원활한 물배출로 최근 분리판과 막 전극 접합체(Membrane Electrode Assembly) 사이에서 물의 배출 통로가

되는 기체확산층에 대한 관심이 증가하고 있다. 고분자연료전지 시스템에서 물은 수소 양이온 전도에 있어 중요한 역할을 한다. 고분자 막에서의 높은 물의 양은 이온 전도도를 높여 이롭지만 과한 물의 양은 전지의 성능을 감소시키는 원인이 된다. 왜냐하면 기체확산층 내의 기공과 촉매층에서 응결된 액상의 물은 기체확산층의 기공을 막아 기체 확산을 감소시키며 촉매층의 활성 면적을 덮어 반응량을 감소시켜 급격한 연료전지의 성능 저하를 가져오기 때문이다. 또한 촉매의 열화를 촉진시켜 장기적으로 전지의 내구성을 저하시키는 원인이 되기도 한다.

탄소 소재의 다공성 매체인 기체확산층은 반응에 의해 생성된 물을 촉매층에서 분리판의 유로 방향으로 제거할 뿐만 아니

*E-mail:gugon@kier.re.kr

라 분리판의 rib 아래로의 우회유동을 포함하여 분리판 유로에서부터 촉매층까지 기체 공기를 전달한다. 또한 전자의 이동이 일어나며 막 전극 접합체에서 생긴 열을 외부로 전달하는 매체이기도 하다.¹⁾ 이러한 기체확산층의 역할을 고려해 보았을 때 기공률이 클수록 물 및 기체투과도는 증가하며, 반대로 전기 및 열전도도는 낮아진다는 것을 알 수 있다. 소수성(hydrophobicity), 두께, 미세다공층(microporous layer)의 부착 여부와 종류, 탄소 함유의 배열에 따른 구조 등은 위에서 언급한 기체확산층의 물성에 영향을 미치는 변수이다. 소수성은 소수성 고분자(PTFE)의 함량에 따라 달라지며 기체확산층 내에서 물을 함유 그리고 배출하는 성질을 결정한다. 이에 대해 Lin and Nguyen은 기체확산층의 두께와 소수성 고분자(PTFE)의 함량이 전극 범람(flooding) 정도에 미치는 영향을 보았다.²⁾ 또한 Park 등은 미세다공층의 존재여부 및 종류에 따른 기체투과도 및 전기전도도의 변화를 알아보았으며 최종적으로 물관리에 미치는 영향에 대해 연구하였다.³⁾ 기체확산층의 재료적 성질에 관한 지식을 심화시키기 위해 물리적, 전기화학적 특성과 압력에 따른 기계적 성질 변화에 대한 실험이 진행되어왔다. 다양한 종류의 상용 기체확산층(carbon paper, felt, cloth)에 대해 접촉각, 기공률 및 기공크기분포 등과 같은 물성값 측정과 압력에 따른 기체투과도와 열전도도, 접촉 저항과 두께 변화 측정이 각각의 경우에 따라 이루어졌다.^{4,5)} 특히 실제 운전 중에는 연료전지를 구성하는 분리판, 기체확산층, 막 전극 접합체 사이의 접촉 저항을 줄이고 전기 전도와 열전도를 높이기 위해 적정 압력으로 체결되기 때문에 체결 조건에서 기체확산층의 물성 변화를 알 필요가 있다. Lee 등은 다른 종류의 상용 기체확산층을 사용하여 각 경우 체결압에 따른 연료전지 성능의 변화를 알아보기 위한 실험을 수행하였으며, Ihonen 등은 carbon paper와 cloth 소재의 기체확산층에 대한 체결 정도가 물질 전달 손실에 미치는 영향에 대해 알아보았다.^{4,6)} 최근에는 Bazylak 등에 의해 체결압이 기체확산층에서의 미세 구조에 손상을 주고, 이로 인해 방수 처리 능력이 떨어져 물이 이동하는 경로를 결정하게 된다는 보고를 하였다.⁷⁾ 이러한 실험을 통하여 얻은 기체확산층의 특성을 바탕으로 체결된 조건에서 다공성 매체인 기체확산층 안에서 일어나는 이상(two phase) 유동을 이해하고자 하는 방향으로 진행되어 가고 있다.

기체확산층 표면의 습윤 성질(wetting property)은 직접적으로 물거동에 영향을 미칠 가능성이 있는 중요한 특성임에도 불구하고 심도 있는 연구가 이루어지고 있지 않다. 본 연구는 특히 체결 과정에서 일어날 수 있는 기체확산층의 물리화학적 표면 변화에 초점을 맞춰 실험을 진행하였다. 체결압에 의해 물리적으로 손상된 탄소 함유와 탄소 함유에서 벗겨진 PTFE 등과 같은 재료의 손상 및 변형을 전자주사현미경으로 관찰하였다. 분리판의 rib에 의해 손상된 기체확산층 부분은 표면의 소수성 성질이 변한다는 것을 liquid uptake와 XPS 표면 분석으로 확인하였다.

2. 실험방법

기체확산층(gas diffusion layer: GDL)은 일반적으로 carbon paper 혹은 cloth와 같은 지지체(gas diffusion medium: GDM)와 이 재료의 한쪽 혹은 양쪽에 코팅된 carbon black 재질의 미세다공층(micro-porous layer: MPL)으로 구성되어 있다.

실험에 사용된 기체확산층인 Sigracet® SGL10BC는 직선으로

뻗은 탄소 섬유와 구부러진 탄소 섬유가 얽혀 무작위적으로 3차원 배열되어 있는 non woven material로 상대적으로 약한 비등방성을 가지고 있다(Fig. 1). SGL10BC는 25 kPa 압력에서 두께가 380 μm(DIN 53855)이며, 지지체에 PTFE 5 wt%가 처리되고 지지체에 코팅된 미세다공층에 PTFE 23 wt%가 처리되어 있는 탄소 그래파이트 펠트(carbon graphite felt)이다. 사용된 탄소 섬유의 평균 지름은 약 8 μm 로 관찰되었으며, 방수를 목적으로 PTFE가 코팅 되어 있다. 체결압을 가할 때 rib 대 채널의 비율이 1:1.5인 분리판을 사용하여 그 사이에 기체확산층을 삽입한 후 체결하였다. 기체확산층은 종류에 따라 적정 압력 조건이 다르기 때문에 SGL10BC를 초기 두께의 25%, 30%, 35%만큼 누른 후 성능 평가를 해보았다(Fig. 2). 일반적으로 초기 두께의 (25-30)% 늘렸을 때 성능이 높으며 35%만큼 과하게 늘렸을 경우에는 전체적으로 성능이 낮게 나옴을 실험을 통해 알 수 있었다. 이 성능 평가 결과를 바탕으로 30%만큼 늘렸을 때 기체확산층의 표면 성질의 변화를 알아보았다.

구조적 특성을 알아보기 위해 전자주사현미경(scanning electron microscope, Philips Expert B.V.)을 사용하여 초기 미세구조 및 체결 후 기체확산층의 변화된 부분의 형상을 관찰하였다. 체결 전과 후, PTFE의 탈착으로 인한 표면의 불소성분의

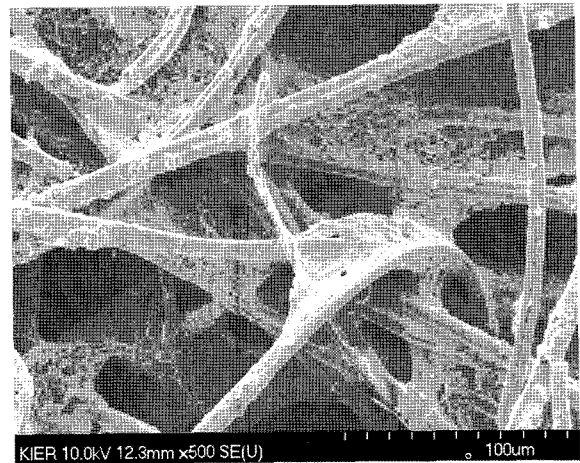


Fig. 1. Micro structure of fresh GDL(Sigracet® SGL10BC).

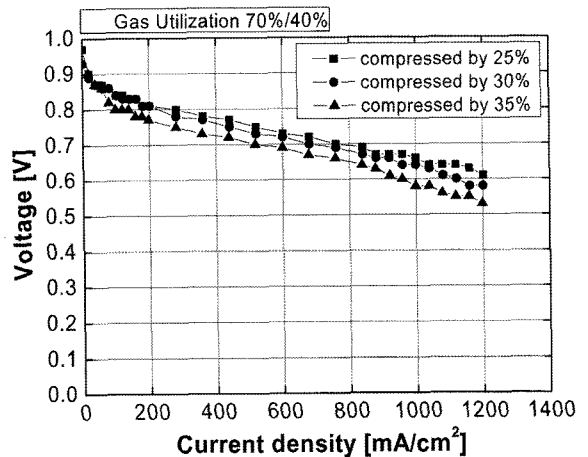


Fig. 2. Performance test under various compression levels.

조성 변화를 알아보기 위해 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy (ESCALAB MK-II (UK VG Scientific Ltd.)))를 사용하였다. 체결에 따른 재료의 소수성 변화정도를 확인하기 위해, liquid uptake 실험을 진행하였다. Liquid uptake 분석을 하기 위해 PTFE 처리를 하지 않은 샘플, PTFE 5 wt%가 처리된 샘플, PTFE 5 wt%가 처리되었으며 체결 압력조건으로 눌러진 샘플, 세 가지 종류의 기체확산층 샘플을 준비하였다. 순수한 물만을 사용할 경우 방수처리가 된 기체확산층 안으로 용액이 흡수되지 않는다. 따라서 미세한 표면 성질 변화를 확대하여 알아내기 위해 (0-100)%의 에탄올이 포함된 수용액을 만들고 준비된 기체확산층 내로 스며드는 양을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기체확산층의 구조적 변화

실제 고분자연료전지 스택 내에서는 체결압시 분리판에 가해지는 압력이 분리판의 rib과 맞닿는 기체확산층에 물리적 손상을 줄 수 있다. 탄성과 높은 강도를 갖는 기체확산층의 재료적 성질에도 불구하고 체결압으로 인해 물리적 손상을 받은 부분이 전자주사현미경으로 관찰되었다. 누르기 전 기체확산층 SGL10BC(Fig. 1)와 초기 두께의 30%만큼 눌렀을 때, rib의 전단에서 받은 힘으로 인해 탄소 섬유들의 연결이 끊어지고 뭉개져 rib 아래에 해당하는 부분이 내려가 표면에 굴곡이 생김을 Fig. 3(a)에서 확인할 수 있다. Fig. 3(b)는 탄소 섬유들 사이에 있던 파우더가 뭉개진 표면을 500배 확대하여 나타내었으며

Fig. 3(c)는 탄소 섬유들 사이에 연결이 끊어진 모습을 1000배 확대하여 나타내었다. 기체확산층의 탄소 섬유들이 손상을 입으면서 섬유를 코팅하고 있던 PTFE도 탈락되었다. Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯 전단력을 받은 섬유는 끊어지고 섬유가 끊어지면서 PTFE가 벗겨짐을 확인할 수 있다. 또한 모자렐라 치즈처럼 늘어난 PTFE 코팅의 변형된 모습도 Fig. 4(b)에서 관찰할 수 있다. 변형된 PTFE의 표면(Fig. 5(a))에서의 탄소(Fig. 5(b))와 불소를 EDAX로 mapping해보면 거미줄처럼 늘어진 부분이 체결압에 의해 손상을 받아 변형된 PTFE로, 주 원소인 불소가 mapping(Fig. 5(c)) 되어 보임을 알 수 있다. 이상의 사진을 통해 운전하지 않아도 단순 체결만으로 기체확산층 표면 성질이 손상을 받아 소수성에서 친수성으로 변할 거라 예상할 수 있다.

3.2 기체확산층의 소수성 변화

Table 1은 XPS를 통해 체결 과정에 의해서 생길 수 있는 기체확산층 표면의 PTFE 농도의 감소를 정리한 결과이다. PTFE의 절대량을 직접 측정하기는 어렵기 때문에 PTFE의 주 구성 원소인 불소의 농도를 측정하여 표면에서의 PTFE의 상대적인 농도 변화를 알아보았다. 불소의 농도 변화는 시료 표면의 탄소와 불소의 분포의 상대적 비교에 의해 결정된다. PTFE 변형의 가장 주된 원인은 기체확산층의 구조적 변화에 기인한다. 끊어진 섬유와 벗겨진 PTFE 코팅이 증가할수록 탄소의 노출이 증가하고 상대적으로 불소는 감소한다. 대부분의 불소의 손실은 미세다공층(micro-porous layer)에서보다 지지체(gas diffusion medium)에서 발견되며 4.2%의 상대적 손실이 관찰되었다. 이

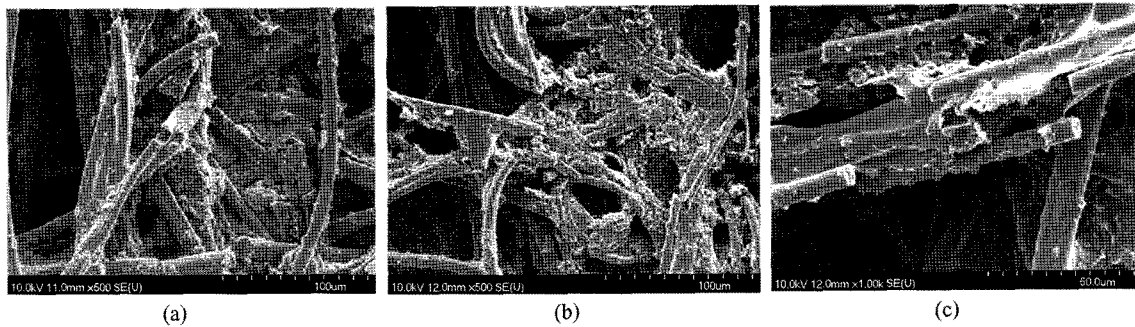


Fig. 3. SEM images of clamped GDLs (a) ruptured morphology compressed by the edge of the rib (b) squashed surface pressed by rib (c) broken bonds of carbon fibers.

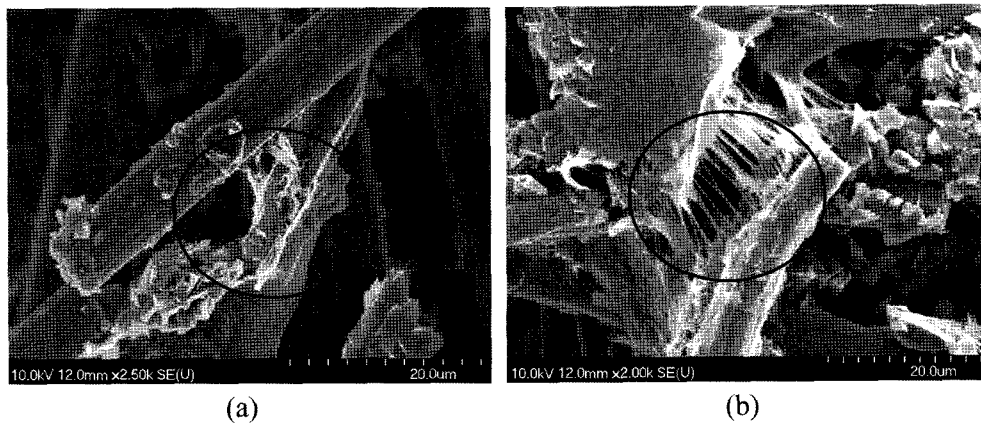
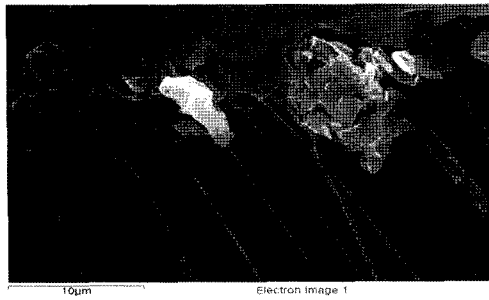
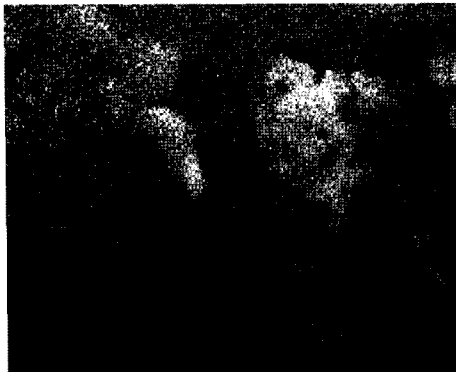


Fig. 4. SEM images of damaged PTFE coatings, (a) detached PTFE coatings, (b) stretched PTFE coatings.

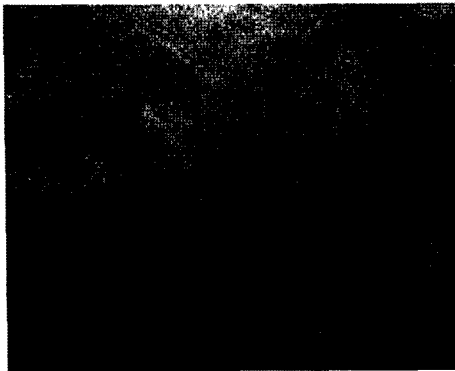


(a)



C Kα1,2

(b)



F Kα1,2

(c)

Fig. 5. EDAX mapping images of PTFE coatings. (a) SEM image, (b) carbon mapping, (c) fluorine mapping.

는 지지체 부분이 분리판과 맞닿아 rib의 edge부근에서 물리적 손상을 직접적으로 받고 미세다공층은 상대적으로 손상이 적어 불소의 손실이 거의 발견되지 않는 듯싶다. PTFE 코팅의 주된 역할이 방수임을 고려할 때 체결압으로 인한 표면에서의 PTFE

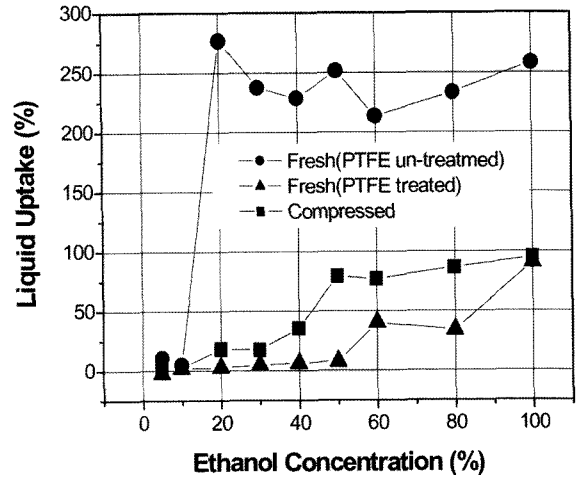


Fig. 6. Liquid uptake of fresh and compressed GDLs.

의 상대적 손실은 기체확산층의 방수 능력의 감소와 연관성이 있을 것이라 생각해 볼 수 있다.

PTFE 코팅의 손실과 방수 능력 손상 사이의 관계를 알아보기 위해 liquid uptake양을 확인하였다. Fig. 6은 세 종류의 기체확산층 -체결 전(PTFE 0 wt%), 체결 전(PTFE 5 wt%), 체결 후(PTFE 5 wt%) - 내로 스며든 에탄올수용액 양을 측정된 그래프이다. 액체가 스며드는 정도는 시료가 용액에 젖은 무게와 건조 무게 차이로 다음 식과 같이 계산된다.

$$Liquid\ uptake(\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100$$

PTFE 코팅을 하지 않은, 체결 전 샘플은 20%의 낮은 에탄올 수용액에서 이미 포화점을 보이고 있다. 5 wt% PTFE 처리가 된 샘플의 경우 에탄올 함량이 60%, 즉 물의 양이 에탄올보다 적어야 liquid uptake가 일어난다. 반대로 체결 조건으로 눌린 경우, 5 wt% PTFE 처리가 된 기체확산층의 경우 눌리지 않은 샘플에 비해 낮은 50% 에탄올 농도 용액에서 포화되어 방수 능력이 감소함을 알 수 있다. 에탄올 농도가 100%일 경우 눌린 샘플과 눌리지 않은 샘플 사이의 스며든 액체량은 차이가 없었다. 스며든 정도는 고체 재질과 액체 사이의 표면 장력과 비례하며 PTFE coating은 기체확산층과 액체 사이의 표면 장력을 감소시키고 이는 다시 액체의 흡수 정도를 감소시킨다. 따라서 에탄올 농도 100%일 경우 PTFE 처리가 전혀 되지 않은 샘플과 PTFE 처리가 된 샘플의 액체 흡수량은 큰 차이를 보였다.

Borup 등은 운전 후 소수성 감소는 연료전지의 내구성에 영향을 미칠 수 있다고 발표하였다.⁸⁾ 하지만 본 연구결과에서는 단순한 체결과정 만으로도 물리적 손상을 유발할 수 있으며, 이로 인해 방수 정도가 달라질 수도 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 일상적인 운전에 의한 기체확산층의 열화와 단순한 체결로 인한 물리적 손상 및 표면 PTFE의 상대적 감소는 분리되어

Table 1. Changes of fluorine concentration on the GDL surface measured by XPS analysis

Surface Fluorine Contents (%)	Fresh		Compressed	
	GDM	MPL	GDM	MPL
	53.7	46.8	49.5	46.1

확인될 필요가 있다. 더불어 기체확산층의 표면 성질 변화가 물의 원활한 배출에 미치는 영향을 심도 있게 알아봐야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구의 목적은 실제 스택의 체결 조건에서 기체확산층의 표면특성 변화를 알아보는 데 있다. 기체확산층의 탄소섬유 및 PTFE coating의 손상을 포함한 미세구조의 손상을 전자주사현미경으로 관찰하였다. 전자주사현미경으로 찍은 사진을 통해 분리판의 rib아래에서 체결압을 받은 기체확산층의 표면이 물리적 손상을 많이 받음을 보여준다. 놀리기 전과 체결압을 받아 놀린 후의 표면의 소수성을 표면 원소 분석과 에탄올 수용액의 흡수율을 통해 확인하였다. 일반적인 체결 조건하에서 표면 불소의 농도의 상대적 감소는 4.2% 임에 비해 방수정도는 심하게 감소함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 신재생에너지 프로젝트형 기술개발 사업(2004-N-FC12-P-01)의 일환으로 진행되었습니다.

참고문헌

1. M. Mathias, J. Roth, J. Fleming and W. Lehnert, "Handbook of Fuel Cells Fundamentals Technology and Applications, Vol 3" Vielstich,

H. Hasteiger and A.Lamm, Editors, 517, John Wiley & Sons, New York (2003).

2. G. Lin, T. V. Nguyen, 'Effect of thickness and hydrophobic polymer content of the gas diffusion layer on electrode flooding level in a PEMFC', *Journal of The Electrochemical Society*, **152(10)**, A1942 (2005).
3. G-G Park, Y-J Sohn, S-D Lim, T-H Yang, Y-G Yoon, W-Y Lee, K. Eguchi and C-S Kim, 'Adoption of nano-material for the micro-layer in gas diffusion layers of PEMFCs', *Journal of Power Source*, **163**, 113 (2006).
4. J. Ihonen, M. Mikkola, G. Lindbergh, 'Flooding of gas diffusion layer in PEMFCs, Physical and electrochemical characterization', *Journal of The Electrochemical Society*, **151(8)**, A1152 (2004).
5. S. Escribano, J. F. Blachot, J. Etcheve, A. Morin, R. Mosdale, 'Characterization of PEMFCs gas diffusion layers properties', *Journal of Power Sources* **156**, 8(2006).
6. W-K Lee, C-H Ho, J. W. Van Zee, M. Murthy, 'The effects of compression and gas diffusion layers on the performance of a PEM fuel cell', *Journal of Power Sources*, **84**, 45 (1999).
7. A. Bazylak, D. Sinton, Z-S. Liu, N. Djilali, 'Effect of compression on liquid water transport and microstructure of PEMFC gas diffusion layers', *Journal of Power Sources*, **163**, 784 (2007).
8. R. L. Borup, D. Wood, J. R. Davey, F. H. Garzon and P. M. Welch, 'Durability and Degradation Mechanisms of PEM Fuel Cell Components', *The Knowledge Foundations's 2nd Annual International Conference on Fuel Cells Durability & Performance*, Miami (USA), December 7 -8, 2006.