

X선 영상기법을 이용한 고분자 전해질형 연료전지의 수분분포 가시화

임남윤* · 박구곤** · 김창수** · 이상준†

Visualization of Water Distribution in a Polymer Electrolyte Fuel Cell Using an X-ray Imaging Technique

Nam-Yun Lim, Gu-Gon Park, Chang-soo Kim and Sang Joon Lee

Abstract. Water management in polymer electrolyte fuel cell (PEFC) has been receiving large attention as an important issue in practical applications. Proper water management is vital to achieve high performance and durability of PEFC. In this study, an X-ray imaging technique was employed to visualize the water distribution in a PEFC quantitatively. X-ray images of the PEFC components with and without water were distinguished clearly. From the visualized X-ray images, we could evaluate the water distribution in the region between separator and gas diffusion layer (GDL) quantitatively. In addition, the contact angle of water in the micro-channels was also clearly visualized.

Key Words: PEFC (고분자 전해질형 연료전지), Water management (물관리), X-ray imaging technique (X선 영상기법)

1. 서 론

고효율의 청정에너지를 얻을 수 있는 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte fuel cell, PEFC) 기술은 전기자동차의 동력원으로 개발이 활발히 진행되고 있다. 이러한 PEFC는 수소와 산소가 반응하여 물과 전기를 생산하는 발전기술로서 전해질 막, 전극 촉매, 기체 확산층, 분리판 등으로 구성된다. 전해질 막으로 주로 사용되는 나피온(nafion)은 수분이 존재하는 조건하에서만 수소이온의 전도성을 가지므로 수소이온의 원활한 이동을 위해서는 연료극과 공기극에 공급되는 기체에 대한 가습이 요구된다. 전해질 막 측면에서는 수분이 많을수록 유리하지만 전극 촉매, 기체확산층 및 분리판 측면에서는 과도한 수분이 존재할 경우, 연료전지의 성능이 저하 되기 때문에 원활한 수분 공급 및 배출, 즉 물 관리(water management)가 필요하다. 따라서

PEFC 운전에서 적절한 물관리는 매우 중요하며, 상용화 단계에 있어서 해결하여야 하는 난제 중 하나이다⁽¹⁾.

최근 들어 PEFC 물관리의 중요성과 필요성이 증대되면서 이에 대한 다양한 연구들이 진행되고 있다. 특히 가시화 도구를 이용하여 PEFC에서 발생하는 수분의 분포와 정량화에 대한 연구가 많은 부분을 차지하고 있다. 예를 들어, 중성자 영상기법(neutron image technique)을 이용하여 운전 중인 PEFC 내부의 수분 분포를 파악한 가시화 연구가 수행되었다⁽²⁾. 이밖에 MRI⁽³⁾ 와 X선 영상기법⁽⁴⁾을 이용한 물분포 및 정량화를 시도한 연구도 발표되었으며, 투명한 cell을 제작하여 물의 이동 및 분포를 관찰하는 연구도 수행되었다⁽⁵⁾.

2006년 Myers는 PEFC 내부에 존재하는 수분의 양 및 분포가 PEFC의 내구성에 중요한 역할을 한다고 보고하였다⁽⁶⁾. 또한 Yang 등⁽⁷⁾은 투명셀을 이용하여 운전 시간에 따라 채널에서 물방울의 생성, 제거, 그리고 재생성에 대한 동적 과정을 연구하였으며, 표면 장력에 의해 물방울이 채널 표면으로 밀착됨을 확인하였다. 하지만 셀 내부에서 생성 및 축적되는 물의 절대량은 확인할 수 없었다고 보고하였다. 2006년 Owejan 등⁽⁸⁾은

†포항공과대학교 기계공학과
E-mail: sjlee@postech.ac.kr

*포항공과대학교 기계공학과

**한국에너지기술연구원

중성자 영상기법을 이용하여 PEFC 내부의 수분분포를 측정하였다. 이 연구에서 그들은 간접방식으로 생성된 물의 분포 및 그 양을 확인하였지만 셀 재질 등에 제한점이 있다고 보고하였다. 2007년 Shinha 등⁽⁴⁾은 X선 미세 단층촬영법(X-ray micro tomography)을 사용하여 기체 퍼지(gas purge) 시간을 변화시키면서 GDL(gas diffusion layer) 내부의 수분분포를 측정하였다. 그러나, 연구범위가 GDL에 국한되어 있어서 수분의 배출에 크게 영향을 미치는 유로(flow channel)의 재료적인 특성이 고려되지 못하였다. PEFC 내부의 수분 가시화를 위한 다양한 영상기법 중 중성자 영상기법은 2차원적인 수분분포 맵(map)을 제공하지만 X선 영상기법에 비해 복잡하고 고가이며, 분해능이 떨어진다. MRI는 탄소와 같이 자기적인 유도 물질이 재료로 사용될 경우 수분의 관찰이 어려우므로 GDL 내부의 수분을 정량화하기에는 어려움이 따른다⁽⁴⁾.

본 연구에서는 임상용 X선관을 이용한 X선 영상기법을 PEFC 내부 가시화 연구에 적용하여 그 유용성을 확인하고자 한다. 먼저 기초실험 과정으로 PEFC의 구성품으로 사용되는 GDL과 흑연 재질의 기체 유로가 있는 분리판을 대상으로 X선 영상을 취득하고, 수분을 가시화 하였다. 또한 X선 영상기법을 이용한 PEFC 가시화 연구에서 측정 가능한 실험조건을 확인하였다.

2. X선관 방사선

Fig. 1은 임상용으로 사용되고 있는 일반적인 X선관

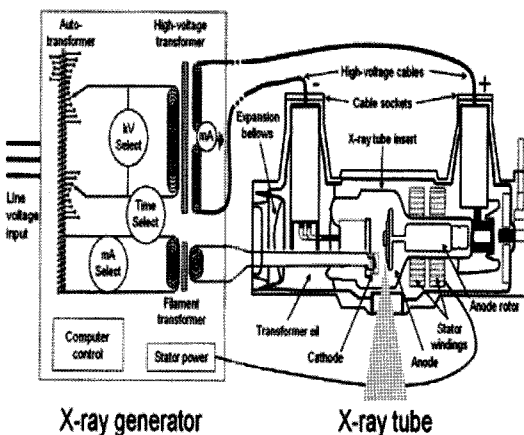


Fig. 1. Basic structure of an X-ray tube [Seibert J.A., 2004]⁽⁹⁾

의 구조를 보여주고 있다. X선 발생장치에서 변압기에 의해 고압의 전압이 발생하고, 이는 X선관의 양극(anode)과 음극(cathode)에 가해져 그 사이에 전기장이 형성된다. 음극에서 방출된 전자는 전기장에 의해 가속되어 양극에 충돌하며, 충돌과정에서 에너지 변환에 의해 X선이 발생하게 된다. 가속된 전자의 운동 에너지(E)는 전자의 전기량(e, $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$)에 전압(V)을 곱한 값($E=eV$)으로 표시되며, 전자의 전기량이 일정하므로 X선관의 관전압을 높이면 전자의 운동에너지가 증가하게 된다. 전자가 양극에 충돌하는 과정에서 대부분의(99%이상) 운동에너지는 열로 바뀌기 때문에 X선관의 작동과정에서 많은 열이 발생하며, 이 문제를 해결하기 위해 냉각에 많은 배려가 필요하다. Fig. 1을 보면 냉각을 위해 양극이 회전식 로터 구조로 되어 있으며, 열에 비교적 강한 텅스텐과 폴리브텐이 양극의 재료로 많이 쓰이고 있다.

임상용 X선관에서는 표적(target)에 충돌한 전자의 운동에너지 중 일부가 X선으로 변환되어 생성되며, 생성된 X선은 원뿔(cone)형태로 퍼져 나가게 된다. 임상용 X선관의 경우, 취득한 X선 영상의 결맞음성(coherence)이 가속기 X선에 비해 떨어지기 때문에 위상대비 영상은 생성되지 않으며, 샘플 구성물질의 X선 흡수율 차이에 기인한 흡수대비 영상을 얻게 된다. 물질을 통과한 X선의 강도는 다음과 같은 식으로 나타낸다.

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1)$$

여기서 I 는 두께가 x 인 물질을 통과하여 약해진 X선의 강도를 의미하며, I_0 는 초기 광량, μ 는 해당 물질의 X선 흡수율(attenuation coefficient)을 나타낸다. 흡수율 μ 는 일반적으로 밀도(ρ)나 원자번호(Z)가 클수록 커지며, 밀도로 나눈 값(μ/ρ)을 질량감쇄율(mass attenuation coefficient)이라고 부른다. 특정 에너지의 방사선마다 물질 고유의 특정 μ/ρ 값을 가지며, 이 값이 다른 물질들로 구성된 샘플의 경우, 흡수대비 영상을 얻을 수 있다. 선명한 X선 영상을 얻기 위해서는 얻고자 하는 샘플의 X선 흡수율 특성을 고려하여 X선관의 전압을 적절하게 조절하는 것이 중요하다.

3. 실험장치와 측정기법

본 연구에서는 X선관의 원리와 특성을 고려하여

Varian사의 A272 모델을 임상용(medical) X선 영상 시스템의 구성요소로 사용하였다. 이 X선관은 의료진 단용으로 사용되는 X선관 중에서 가장 작은 0.3/0.6 mm의 초점크기를 가지며, 40~150kVp 범위의 관전압과 함께 100/300mA의 비교적 큰 관전류를 가지고 있다. 그리고 Fig. 2(b)에 나타낸 X선관의 제어장치는 최근에 개발된 고주파 인버터 방식의 SMS-525 기종으로, 60Hz주파수를 갖는 일반 AC전원을 수 kHz의 고주파전원으로 변환하여 X선관의 전원으로 사용하기 때문에 안정적으로 고르게 출력되는 X선을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 그리고 X선관에서 방출되는 방사선으로부터 연구자를 보호하기 위해 실험실 공간을 2~3 mm 두께의 납판으로 밀폐하였으며, 순간적으로 큰 전력을 필요로 하는 X선관을 원활하게 작동시키기 위해 30kVA에 해당하는 전기시설을 구축하였다.

디지털 신호에 의해 X선관이 특정시점에 작동하도록 하기 위해 포토커플러(photo coupler) 소자를 이용하여 간단한 회로를 구성하고 핸드스위치 단자를 이용한 동기장치로부터 나온 디지털 신호에 의해 X선관이 작동하도록 하였다. 이때 X선관은 1~2초 정도의 준비 시간을 주어야 작동 가능한 상태로 되기 때문에 동기 장치의 2개 채널을 이용하여 X선관의 작동에 필요한 준비신호 및 발사신호를 제어하도록 하였다. CCD 카메라로는 특수 제작된 냉각 CCD 카메라(cooled CCD camera)를 사용하였으며, CCD 디텍터의 픽셀 크기는 9 μm이다. 실제 공간해상도는 X선 빔 특성에 의해 약 15 μm 정도이며, 시간분해능은 수 ms까지 제어가 가능하다. Fig. 2(c)는 본 실험에서 사용한 구축된 X선관을 이송 장치에 부착한 모습을 찍은 사진이다.

본 연구에서는 흑연재질의 폭이 1.2 mm이고 깊이가 0.8 mm인 기체 유로가 있는 분리판과(separator)과 기체확산층(gas diffusion layer, GDL, 10BC, SGL社)의 PEFC 구성품을 사용하여 X선 영상을 취득하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 PEFC 구성요소의 X선 영상

Fig. 3(a)는 PEFC의 주요 구성요소인 유로가 있는 분리판을 X선 영상기법으로 찍은 영상을 나타낸다. 여기서 보면 기체가 통과하는 기체 채널 부분은 회색으로, 그리고 릿(rib) 부분은 흑색으로 나타나고 있다. X선관으로 취득한 영상은 샘플을 구성하는 물질들의 X선 흡

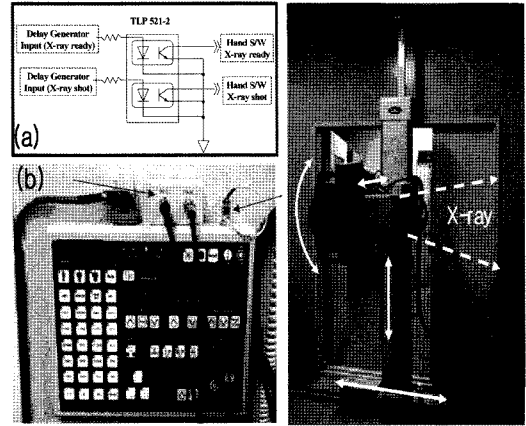


Fig. 2. X-ray imaging system (a) Synchronization circuit for medical X-ray imaging system, (b) X-ray tube control console, and (c) X-ray tube attached on a traverse system.

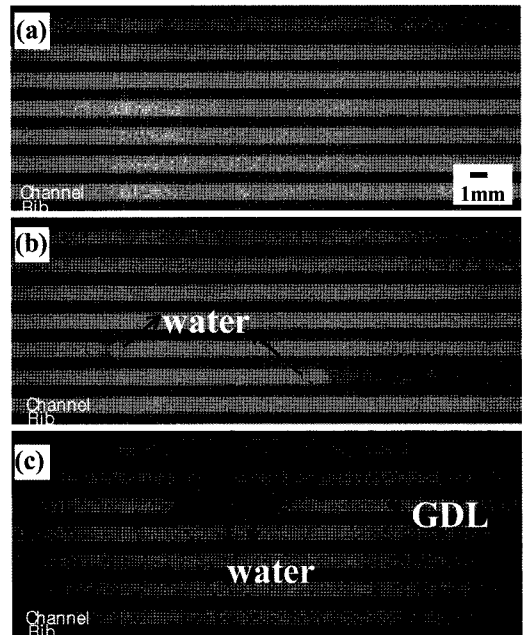


Fig. 3. X-ray images of (a) separator only, (b) separator and water, and (c) acryl plate, separator, water, and GDL.

수율 차이에 기인한 흡수대비에 의해 형성되는데, 흡수율은 재료의 원자번호가 높고 밀도가 높을수록 크게 나타난다. 또한 재료의 두께가 두꺼울수록 흡수대비에 의한 명암 차가 뚜렷하게 나타나기 때문에, 주된 구성

물질인 흑연 분리판의 립부분은 채널부분에 비해 두꺼우므로 흡수율이 상대적으로 크게 나타나고 있다. Fig. 3(b)는 분리판에 수분이 포함되었을 경우 수분의 존재 유무를 확인하기 위해 분리판의 유로가 있는 부분에 물을 떨어뜨린 후 취득한 X선 영상을 보여주고 있다. 이 결과로부터 분리판에 수분이 포함되어 있을 때 그것을 구분하는 것이 가능하고, PEFC 구성품 내부에 형성된 수분의 메니스커스(meniscus) 특성 파악도 가능하다는 것을 알 수 있다. Fig. 3(c)는 아크릴판, 분리판, GDL의 3개 구성품을 겹친 상태에서 수분 분포를 찍은 X선 영상을 나타낸 것이다. 수분은 분리판의 유로 있는 부분에 떨어뜨리고 GDL 조각을 그 위에 덮었으며, 약 2.5 cm 두께의 아크릴을 사용하였다. X선관의 위치로부터 아크릴판, 분리판, 수분, GDL의 순으로 구성품을 배치하였다. Fig. 3(c)를 보면 아크릴로 인해 Fig. 3(a), (b) 보다는 전체적으로 약간 어두워졌으나 분리판이나 수분, 그리고 GDL에 대한 각각 구성품의 구분에는 어려움이 없을 만큼 아크릴의 흡수율이 낮은 것으로 나타났다.

Fig. 4는 수분이 포함된 분리판과 금(gold)으로 제작한 ring 모양의 고리를 겹쳐서 얻은 X선 영상을 보여주고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 금 고리가 덮고 있는 부분에서는 채널과 수분의 차이를 구분할 수 없었다. 이것은 금의 흡수율이 탄소로 구성된 분리판에 비해 매우 크기 때문이다. 따라서 X선을 이용한 PEFC의 수분분포 가시화를 위해서는 PEFC의 끝판(end plate)은 아크릴처럼 X 선이 잘 통과하는 재질로 구성되어야 함을 알 수 있었다.

Fig. 5는 GDL이 포함된 부분과 포함되지 않은 부분에 위치한 수분의 메니스커스를 보여주는 X선 영상이

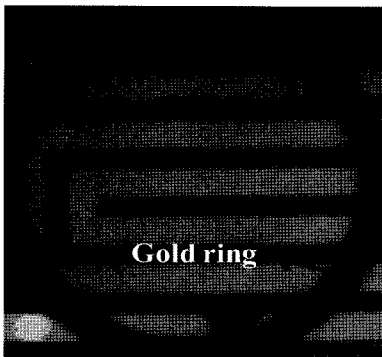


Fig. 4. X-ray image of separator, and liquid water covered with a gold ring.

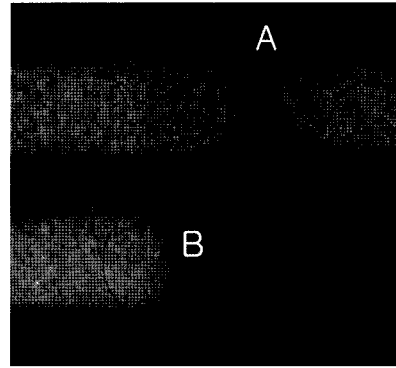


Fig. 5. Configuration of meniscus between water and air in a channel (a) with GDL and (b) without GDL.

다. 그림에서 볼 수 있듯이 A영역의 수분에 대한 메니스커스의 곡률이 B영역의 메니스커스의 곡률에 비해서 크을 알 수 있다. 이것은 GDL에 포함된 PTFE의 소수성(hydrophobicity) 특성에 기인한 것으로 보인다.

4.2 수분분포의 정량화

Fig. 6은 X선 영상에 나타난 그레이 레벨(gray level)을 보정(calibration)하고 이를 이용하여 물의 정량화가 가능한 지를 확인하기 위하여 일정량의 조영제(X-ray

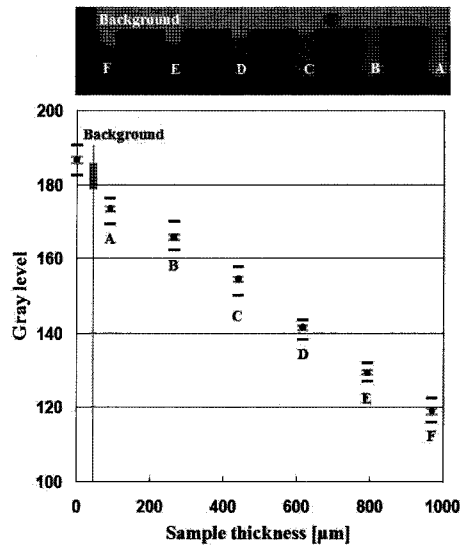


Fig. 6. Gray level variation according to sample thickness (A) 0.09, (B) 0.27, (C) 0.44, (D) 0.62, (E) 0.79, (F) 0.97 mm.

contrast media) 용액을 두께가 다른 6개의 홀더에 넣고 이들의 X-ray 영상을 얻은 결과와 그 영상에서 추출한 그레이 레벨을 나타내고 있다. 조영제로는 iopamidol 을 사용하였다. 그림에 나타난 바와 같이 샘플 두께가 두꺼워 질수록 낮은 그레이 레벨의 어두운 영상을 얻었다. 두께가 가장 두꺼운 0.97 mm의 그레이 레벨은 약 120이었으며, 가장 얇은 0.09의 경우 175로 나타났다. 0.17 mm 정도의 두께차이에 대해 약 10 정도 그레이 레벨에 차이가 나타났다. 이와 같은 결과를 통해 두께에 따라 다르게 나타나는 그레이 레벨의 데이터를 이용하게 되면 PEFC 내부 수분분포를 정량화할 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 7은 채널과 립 부분을 찍은 X선 영상과 임의의 수평선을 따라 추출한 그레이 레벨 분포를 나타낸 것

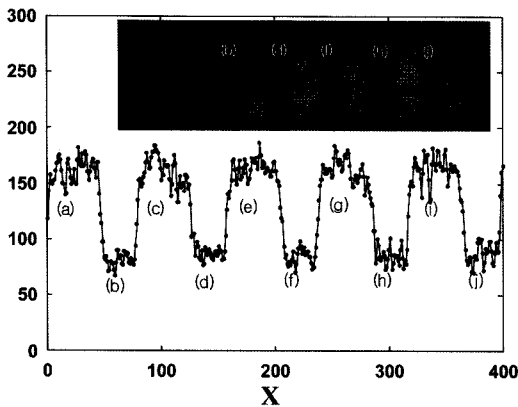


Fig. 7. Gray level profile across channels and ribs of the separator.

이다. 유로가 있는 분리판의 채널 부분에서는 그레이 레벨이 큰 값을 가지며, 립부분은 낮은 그레이 레벨 값을 보여주고 있다. 여기서 그레이 레벨은 X선 흡수율 차이에 의한 흡수대비를 나타내며, 그레이 레벨이 작을수록 X선 흡수율이 크다는 것을 의미한다. 그림에 나타난 바와 같이 립의 그레이 레벨은 약 70이고 채널의 그레이 레벨은 약 170으로, 립과 채널의 그레이 레벨 차이는 약 100 정도로 나타났다.

Fig. 8은 수분이 포함된 채널 부분을 지나는 수평선을 따라 추출한 그레이 레벨을 보여주는 결과이다. 그림에서 (a) 부분은 채널 영역이며 (b)는 립에 해당하는 그레이 레벨을, 그리고 (c)는 채널에 수분이 포함된 부분의 그레이 레벨을 나타낸다. 여기서 (a)와 (c) 부분의 그레이 레벨 차이는 약 70 정도로, 이 정도의 그레이 레벨 차이이면 수분의 존재 유무를 채널이나 립으로부터

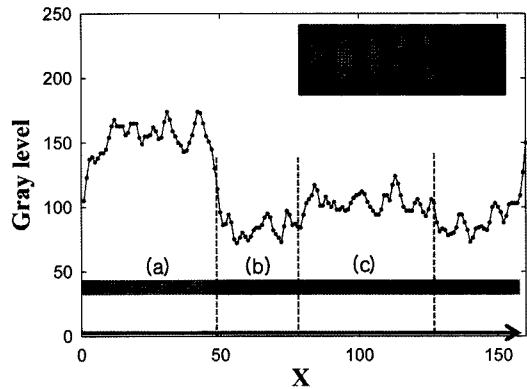


Fig. 8. Variation of gray level along a line passing liquid layer.

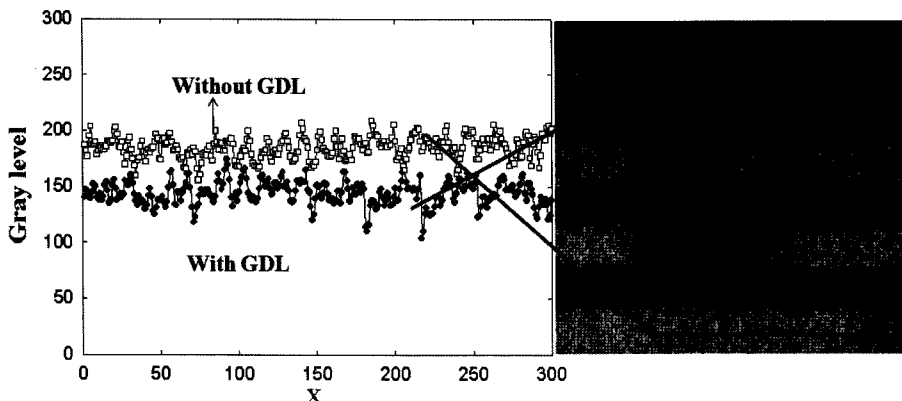


Fig. 9. Variation of gray level in a micro-channel with and without GDL.

뚜렷하게 구분해 낼 수 있다.

Fig. 9는 GDL이 존재하는 부분과 GDL이 없는 부분에서의 그레이 레벨 차이를 보여주고 있다. X선 영상에 표시된 점선은 GDL조각이 겹쳐진 부분을 나타낸다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 GDL이 포함된 채널 부분의 그레이 레벨은 GDL이 포함되어 있지 않는 경우에 비해 약 50 정도 낮은 값을 가짐을 알 수 있다.

4. 결 론

X선 영상기법을 이용하여 PEFC의 최적 물관리 연구를 위한 가시화 연구의 가능성을 확인하였다. 본 연구에서는 PEFC 내부의 수분 존재 유무를 확인하였고, 메니스커스 특성 변화를 가시화하였다. X선 영상기법에서는 PEFC의 끝판으로 금과 같은 높은 원자번호의 금속재질을 사용할 경우 가시화가 불가능하게 되므로 아크릴과 같은 X선 흡수율이 낮은 재질을 사용하여 됨을 알 수 있었다. 본 연구를 통해 분리판과 GDL 사이의 수분분포를 가시화하는 것이 가능하였으며, 정량화도 가능할 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단(KOSEF)의 국가지정연구실(NRL) 사업(M10600000276-06J000-27610)의 지원을 통해 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- 1) Mench M.M., Dong Q.L. and Wang C.Y., 2003, "In situ Water Distribution Measurements in a Polymer Electrolyte Fuel Cell", J. Power Sources, Vol. 124, pp. 90-98
- 2) Feindel K. W., Bergens S.H. and Wasylishen R.E., 2006, "The Use of 1H NMR Microscopy to Study Proton-exchange Membrane Fuel Cells", ChemPhys. Chem., Vol. 7, pp. 67-75
- 3) Geiger A.B., Tsukada A., Lehmann E., Vontobel P., Wokaun A. and Sherer G. G., 2003, "In Situ Investigation of Two-Phase Flow Patterns in Flow Fields of PEFC's Using Neutron Radiography", Fuel Cells, Vol. 2, pp. 92-98
- 4) Sinha P.K., Halleck P. and Wang C.Y., 2006, "Quantification of Liquid Water Saturation in a PEM Fuel Cell Diffusion Medium Using X-ray Microtomography", Electrochem. & Solid-state Letters, Vol.9(7), pp. A344-A348
- 5) Xhang F.Y., Yang X.G. and Wang C.Y., 2006, "Liquid Water Removal from a Polymer Electrolyte Fuel Cell", J. Electrochem. Soc., Vol. 153(2), pp. A225-232
- 6) Meyers J. P., 2005, "Fundamental Issues in subzero PEMFC Startup and Operation", Sub-freezing Temperature Effects on Fuel Cells Workshop Phoenix AZ, February 1-2, 2005, pp. 1077-1080
- 7) Yang X.G, Zhang F.Y., Fubawy A.L. and Wang C.Y., 2004, "Visualization of Liquid Water Transport in a PEFC", Electrochem. & Solid-state Letters, Vol. 7(11), pp. A408-A411
- 8) Owejan J.P., Trabold T.A., Jacobson D.L., Baker D.R., Hussey D.S. and Arif M., 2006, "In Situ Investigation of Water Transport in an Operating PEM Fuel Cell Using Neutron Radiography: Part 2 - Transient Water Accumulation in an Interdigitated Cathode Flow Field", Int. J. of Heat Mass Transfer, Vol. 49, pp.4721-4731
- 9) Seibert J.A., 2004, "X-ray Imaging Physics for Nuclear Medicine Technologists. Part 1: Basic Principles of X-ray Production", J. Nucl. Med., Vol. 32, pp. 139-147