

X-선 단층 촬영을 이용한 동결과 융해가 기체확산층에 미치는 영향에 대한 실험적 연구[§]

제준호* · 김종록* · 도승우* · 김무환**†

* 포항공과대학교 기계공학과, ** 포항공과대학교 첨단원자력공학부

Experimental Study of Freeze and Thaw Effect on Gas Diffusion Layer Using X-Ray Tomography

Junho Je^{*}, Jongrok Kim^{*}, Sungwoo Doh^{*} and Moo Hwan Kim^{**†}

^{*} Dept. of Mechanical Engineering, Pohang University of Science and Technology.

^{**} Division of Advanced of Nuclear Engineering, Pohang University of Science and Technology.

(Received December 15, 2010 ; Revised February 9, 2011 ; Accepted February 11, 2011)

Key Words: X-Ray Tomography(X-선 단층 촬영), Freeze and Thaw(동결과 융해), Deformation(변형), Gas Diffusion Layer(기체확산층)

초록: 본 논문은 동결과 융해가 고분자 전해질 연료전지 내의 기체확산층에 미치는 영향에 대해 X-선 단층 촬영법을 이용하여 수행한 실험적 연구이다. 고분자 전해질 연료전지는 외부 온도가 0 도 이하가 되면 내부의 물이 동결되며, 외부 온도가 0 도 이상으로 상승하면 다시 녹는 과정을 겪게 된다. 이 과정은 연료전지의 내부 구조에 변형을 야기하고 이로 인해 연료전지의 전력과 수명의 감소를 야기하게 된다. 기체확산층은 연료전지 내부에서 가장 두꺼운 다공성층이며, 이로 인해 가장 많은 변형이 발생된다. 본 연구에서는 포항 방사광 가속기의 X-선 단층 촬영법을 이용하여 물의 동결과 융해 과정이 기체확산층의 내부 구조에 미치는 변화를 관찰하였다. 이 기체확산층의 구조 변화가 고분자 전해질 연료전지의 전력 생산과 수명에 미치는 영향에 관해 논의하였다.

Abstract: We used X-ray tomography to carry out an experimental study to visualize the effect of freeze and thaw cycles on the gas diffusion layer (GDL) in a polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). A PEMFC has freeze and thaw cycles if the fuel cell is operating at a below-freezing ambient temperature. The cycle permanently deforms the fuel-cell capillary structures and reduces the ability of the cell to generate electric power and also reduces its service life. The GDL is the thickest capillary layer in the fuel cell, so it experiences the most deformation. The X-ray tomography facility at the Pohang Accelerator Laboratory was used to observe the structural changes in GDLs induced by a freeze and thaw cycle. We discuss the effects of these structural changes on the power production and service life of PEMFCs.

- 기호설명 -

1. 서론

- CCD : 전하결합소자(Charge Coupled Device)
- GDL : 기체확산층(Gas Diffusion Layer)
- MEA : 막전극집합체(Membrane Electrode Assembly)
- W : 일율의 단위 (Watt)
- °C : 섭씨 온도

연료전지는 반응 물질의 화학적 결합 에너지를 전기에너지로 변환하는 장치이며, 이때 부산물로 열 에너지가 발생한다. 고분자 연료전지는 양이온의 이동을 원활하게 하기 위해 고분자 멤브레인을 사용하는 연료전지로, 수 W 에서부터 수백 kW 의 전력을 뽑아 낼 수 있다. 작동 온도가 100°C 이하이며, 소형으로 제작이 가능하기 때문에 특히 자동차의 엔진에 사용될 수 있는 가능성이 높은 연료전지이다. 그러나 자동차 엔진으로 연료전지를 사용하는데 있어서 여러 문제점

§ 이 논문은 대한기계학회 2010 년도 추계학술대회(2010. 11. 3.-5., ICC 제주) 발표논문임

† Corresponding Author, mhkim@postech.ac.kr

© 2011 The Korean Society of Mechanical Engineers

이 존재한다. 그 중 가장 큰 문제점 중 하나는 겨울에 고분자 연료전지가 얼었다 녹았을 경우이다.⁽¹⁾ 고분자 연료전지를 작동할 때에는 반드시 물이 생성될 수 밖에 없다. 만약 이 물이 연료전지가 작동하지 않는 상황에서 얼게 된다면, GDL 및 MEA 에 존재하는 물은 얼면서 팽창하게 되고 결론적으로 GDL 과 MEA 구조의 변화를 야기하게 된다. 기존의 연구들은 그러한 구조의 변화에 의한 영향을 보기 위해 전자주사 현미경 (SEM)⁽²⁻⁴⁾ 이나 다른 가시화 장비⁽⁵⁾들을 이용하여 그 구조를 가시화 해왔다. 이러한 방법에 비해 X-선 단층 촬영은 그 구조를 손상시키지 않고, 단지 외부에 X-선을 주사하는 것 만으로 GDL 의 내부를 가시화할 수 있다는 큰 장점을 가지고 있다.^(6,7)

본 연구에서는 포항공과대학교내에 위치한 포항가속기연구소(PAL)의 7B2 빔라인의 X-선 현미경 시스템을 이용하여 GDL 이 얼었다가 녹았을 경우의 구조의 변화를 GDL 에 다른 추가적인 손상 없이 가시화할 수 있었다.

2. 실험

2.1 실험 장치

GDL 을 지지하기 위해 Fig. 1 과 같이 설계된 지지구를 사용하였다. 2 개의 속이 빈 원통형 구조는 그 구조의 가장 자리를 가압함으로써 GDL 을 지지할 수 있는 형태의 구조이며, 그 가운데에는 지름이 1.4mm 인 구멍이 존재한다.

물은 그 구조의 아래 구멍에서 가압되어 공급되며, 위쪽 부분은 대기 중에 노출되어 있는 형태이다. 이 구조에서 먼저, 한번도 얼려지지 않은 GDL 을 놓고 그 구조를 가시화한다. 그 다음 가압된 물을 아래 구멍을 통해 공급해서 그 물이 GDL 을 침투할 수 있도록 한다. 이 때 가압된 물의 압력도 측정하였다. 그 다음으로, 가압된 물의 압력을 올려 물이 GDL 을 통과하도록 한 뒤, 그 장비 모두를 얼린다. 한번 얼린 GDL 을 녹인 다음, 가압된 물을 다시 아래 구멍

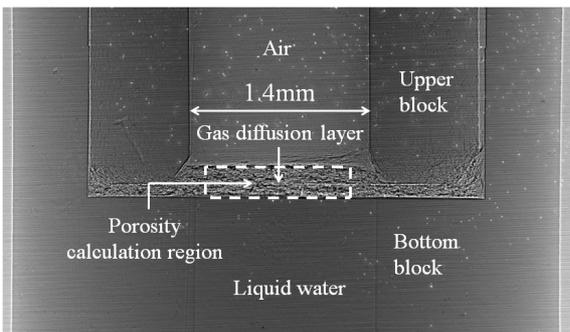


Fig. 1 Housing and GDL for X-ray tomography

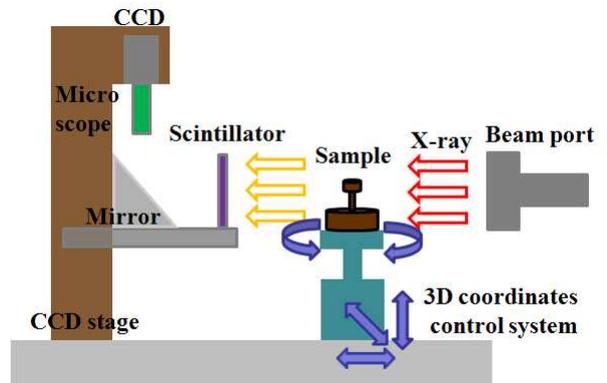


Fig. 2 Schematic diagram of X-ray tomography system

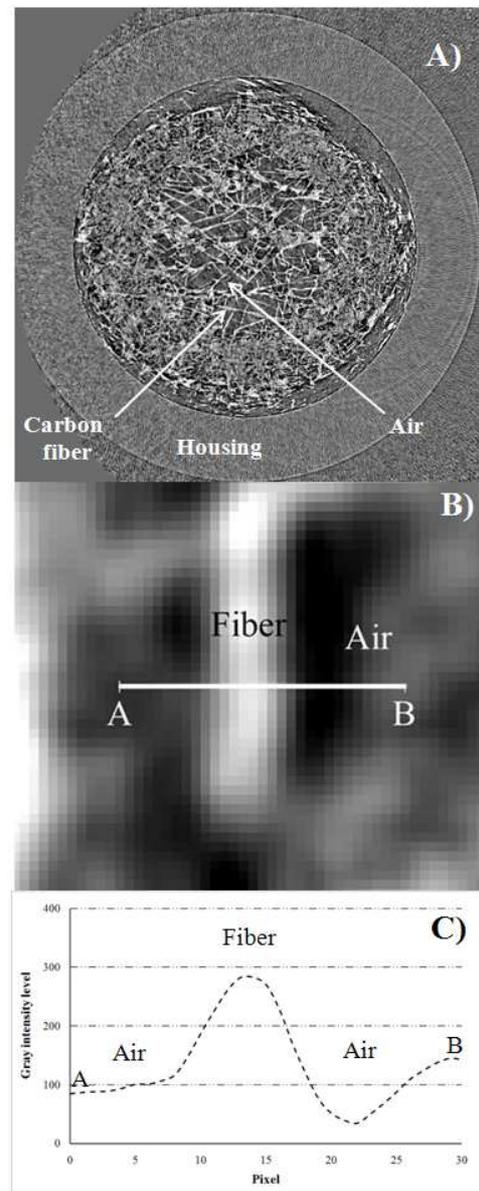


Fig. 3 A) Reconstructed X-ray tomography image, B) close-up of reconstructed slice, and C) intensity value along line A B in B)

을 통해 주입하여 물이 GDL 을 완전히 통과할 때의 압력을 측정한다.

2.2 X-선 단층 촬영 시스템

포항가속기 연구소의 7B2 빔라인의 X-선 현미경 시스템(Fig. 2)을 이용하여 X-선 단층 촬영을 하였다.

시편은 중앙의 회전 가능한 구조 위에 올려지고, 포항가속기연구소의 7B2 빔 라인에서 나오는 X-선을 시편에 비춘다.

X-선(광자 에너지 2.8-5.5KeV)이 시편을 통과하고, 통과한 X-선을 전환막(Scintillator)이 가시광선으로 바꾼다. 그 가시광선은 거울에 반사되어 4008x2672 픽셀의 CCD 카메라로 들어가게 된다. Fig. 1의 장비가 시야 범위에 들어올 수 있는 최대 확대 배율인 5 배율 렌즈(5.05 X 3.36mm의 시야 범위)가 사용되었다. 시편을 총 180 도 회전하면서, 일정 회전 각도(0.5 도) 만큼 회전한 뒤의 이미지를(Fig. 1) 촬영하여 총 381 장의 이미지를 획득하였다. 이때 X-선에 의한 GDL 내부 표면의 에너지의 변화를 최소화하기 위해 빔 셔터를 사용하여 물체의 형상 이미지를 얻기 위해 필요한 최소한의 X-선(각 이미지의 노출 시간: 0.2-0.3 초)만을 조사하였다. 획득한 이미지는 상용 3 차원 재구성 프로그램인 OCTOPUS 8.3⁽⁸⁾를 사용하여, 이미지를 재구성하여 단층이미지(Fig. 3-A), 3-B))를 얻었다. 그 이미지에서의 한 영역에서의 밝기 데이터를 정량적으로 측정하였다.(Fig. 3-C))

3. 결과 및 토의

3.1 GDL의 들뜸

상용 단층 촬영 프로그램을 이용하여 얼리기 전 (Fig. 4-A))과 얼렸다가 녹인 후(Fig. 4-B))의 단면 이미지를 재구성했다. 전체 장치를 얼리는 동안 그 내부의 물이 얼면서 그 부피가 증가하게 된다. 장치의 위쪽은 대기에 노출되어있기 때문에 부피 증가는 Fig. 4-B)의 결과와 같이 GDL을 들뜨게 만들게 된다. 동결로써 한번 들뜬 GDL은 그 물을 녹인 후에도 그 들뜸이 어느 정도 유지가 된다. 따라서 동결과 용해 과정이 반복될수록 GDL의 들뜸은 더욱 커지고, 이는 연료전지의 전기적 저항 및 물질수송 손실에 영향을 주게 된다. 또한 동결과 용해 과정은 연료전지의 접촉저항의 관점에서 그 저항 값을 증가시키는 효과를 가지게 된다.⁽⁹⁾ 연료전지 운전 후 영도 이하에 연료전지가 있게 된다면, 그 물이 밖으로 배출되기 전에 얼게 될 것이다. 이런 동결과 용해 현상은 연료전지의

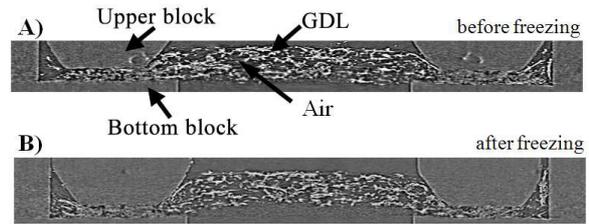


Fig. 4 cross section image of GDLs : A) GDL before freezing, B) Dried GDL after one freeze and thaw cycle

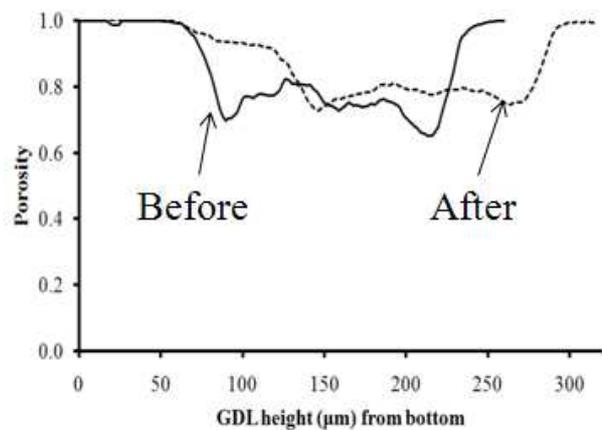


Fig. 5 Porosity distribution of GDL before and after freezing experience

GDL이 채널부분으로 들뜨게 만드는 효과를 야기할 것이다. 이런 들뜸은 MEA와 GDL의 경계부분을 변형시키고 멀어지게 만들어 접촉 저항의 관점에서 연료전지 내부저항을 크게 만드는 요인이 될 것이다. 이런 가능성에 대한 자세한 연구는 본 연구에서 수행되지는 않았다. 단지 동결과 용해 과정을 통해 GDL이 들뜨게 되고, 이는 MEA와 GDL의 경계부분에 공간을 만들게 된다는 것은 본 연구를 통해 추측할 수 있었다.

3.2 다공률의 증가

얼리기 전과 후의 GDL의 부분적인 다공률은 재구성한 이미지에서 Fiber의 구조의 비를 계산함으로써 측정할 수 있다(Fig. 5). 재구성된 이미지를 통해 측정된 다공률은 얼리기 전보다 얼린 후에 증가한다. 이 측정된 다공률은 재구성된 각 이미지의 평균값으로 계산되기 때문에 정확한 다공의 크기에 대해서 표현할 수는 없지만, 전체적인 다공률이 증가하는 것은 결국 다공 내부의 물이 얼면서 부피 팽창하여 다공의 크기를 증가시켰기 때문이라 추측할 수 있다.

일반적으로 다공 크기가 작으면, 다공 크기가

클 때보다 저항이 커, 물질이동이 어렵다. 이는 본 실험에서 얼리기 전에는 가압된 물이 3.7kPa 에서 GDL 을 통과한 반면, 얼린 후에는 0.5kPa 에도 가압된 물이 GDL 을 통과하는 것을 통해 확인할 수 있다. GDL 에 갈라짐 때문에 발생하는 압력의 차이가 있다고 하지만, 이 데이터 자체는 결론적으로 동결과 용해 과정 후에 연료전지는 GDL 을 통한 물 배출이 용이해진다는 것을 알 수 있다. 이 효과는 촉매 층이나 MEA 등의 습도를 감소시키는 요인이 되고 결국 MEA 를 통한 수소이온의 전도도가 감소하게 된다.⁽¹⁰⁾ 그러나 낮은 습도는 촉매 층의 내구성을 증가시키는 긍정적 효과를 얻을 수도 있다.⁽¹¹⁾ 그러므로 우리는 동결과 용해 과정 후에 GDL 을 통한 물 배출이 용이해진다는 것이 연료전지의 성능을 향상시킬지 혹은 감소시킬지에 대해 확신할 수는 없다.

4. 결 론

본 연구에서 얼리기 전과 후의 GDL 의 구조를 X-선 단층촬영을 통해 가시화하고 비교하였다. GDL 은 그 내부의 물이 얼면서 팽창함으로써 변형되는데, 이 변형은 얼었던 물이 다시 녹아 없어지더라도 유지되는 성격을 가진다. 이 결과로부터, 동결과 용해 과정이 실제 연료전지에서 GDL 을 들뜨게 만들고 이는 결국 MEA 와 GDL 사이의 공간을 만들게 된다. 이 공간은 동결과 용해 과정 후의 연료전지의 성능 저하의 원인이 될 수 있다. 또한 얼린 후의 GDL 의 다공률의 크기를 증가시키고, 통과하는데 필요한 물의 압력을 감소시킨다. 이 것은 연료전지의 성능에 긍정적인 효과와 부정적인 효과 모두를 가진다.

후 기

이 논문은 2010 년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 과학기술 국제화사업 연구와(M60602000005-06E0200-00410) 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 세계수준의 연구중심대학육성사업(WCU)으로부터 지원받아 수행되었습니다.(R31 - 30005) 또한 포항방사광가속기에서의 실험은 교육과학기술부와 포항공대의 지원을 받았습니다.

참고문헌

- (1) Eikerling, M., Kornyshev, A.A. and Kucernak, A.P., 2006, "Water in Polymer Electrolyte Fuel Cell," *Physics Today*, Vol. 59, pp. 38~44.
- (2) Zhang, S.S., Yu, H.M., Zhu, H., Hou, J.B., Yi, B.L. and Ming, P.W., 2006, "Effects of Freeze/thaw Cycles and Gas Purging Method on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 14, pp. 802~805.
- (3) Park, G-G, Lim, S.-J., Park, J.-S., Yim, S.-D., Park, S.-H., Yang, T.-H., Yoon, Y.-G and Kim, C.-S., 2010, "Analysis on the Freeze/Thaw Cycled Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Current Applied Physics*, Vol. 10, S62~S65.
- (4) Luo, M.J., Huang, C.Y., Liu, W., Luo, Z.P. and Pan, M., 2010, "Degradation Behaviors of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Under Freeze/Thaw Cycles," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, pp. 2986~2993.
- (5) Ishikawa, Y., Hamada, H., Uehara, M. and Shiozawa, M., 2008, "Uper-Cooled Water Behavior Inside Polymer Electrolyte Fuel Cell Cross-Section Below Freezing Temperature," *Journal of Power Sources*, Vol. 179, pp. 547~552.
- (6) Büchi, F.N., Flückiger, R., Tehlar, D., Marone, F. and Stampanoni, M., 2008, "Determination of Liquid Water Distribution in Porous Transport Layers," *ECS Transactions*, Vol. 16, pp. 587~592.
- (7) Becker, J., Flückiger, R., Reum, M., Federica, F. N. B. and Stampanoni, M., 2009, "Determination of Material Properties of Gas Diffusion Layers-Experiments and Simulations Using Phase Contrast Tomographic Microscopy," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 156, B1175-B1181.
- (8) Octopus website, <http://www.ugct.ugent.be/>
- (9) Cho, E.A., Ko, J.-J., Ha, H.Y., Hong, S.A., Lee, K.-Y., Lim, T.-W. and Oh, I.-H., 2003, "Characteristics of the PEMFC Repetitively Brought to Temperatures below 0°C," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 150, A1667-A1670.
- (10) Zawodzinski, T.A., Derouin, C. Jr., Radzinski, S., Sherman, R.J., Smith, V.T., Springer, T.E. and Gottesfeld, S., 1993, "Water Uptake by and Transport Through N117 Membranes," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 140, pp. 1041~1047.
- (11) Borup, R.L., Davey, J.R., Garzon, F.H., Wood, D.L. and Inbody, M.A., 2006, "PEM Fuel Cell Electrocatalyst Durability Measurements," *Journal of Power Sources*, Vol. 163, pp. 76~81.