

중성자 라디오그래피 방법을 이용한 직접 메탄올 연료전지 공기극의 내부 물 분포 가시화

제준호* · 도승우* · 김태주** · 김종록** · Xie Xiaofeng*** · 김무환*†

* 포항공과대학교 첨단원자력공학부, ** 한국원자력연구원, *** Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua Univ.

Visualization of Water Distribution in Cathode Side of a Direct Methanol Fuel Cell Using Neutron Radiography

Junho Je*, Sungwoo Doh*, TaeJoo Kim**, Jongrok Kim**, Xie xiaofeng*** and Moo Hwan Kim*†

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

** The Korea Atomic Energy Research Institute.

***Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University.

(Received August 25, 2011 ; Revised July 30, 2012 ; Accepted July 31, 2012)

Key Words: Neutron Radiography(중성자 영상법), DMFC(직접 메탄올 연료전지), Visualization of Water Distribution(물 분포 가시화)

초록: 본 연구에서는 한국원자력연구원 중성자 영상장치와 중성자 영상법을 이용하여 운전 조건에 따른 DMFC 공기극 내부의 물 및 탄소 분포 변화를 가시화하였다. 운전 중에 연료극에서 발생하는 탄산 가스 때문에 정량적인 물량 계측은 힘들지만, 개회로 결과와 비교했을 때, 상대적으로 탄산가스와 물 분포 변화를 가시화할 수 있었다. 이는 중성자 영상법은 직접 메탄올 연료전지의 공기극 채널 형상 최적화 및 적절한 물 관리에 유용한 정보를 제공할 수 있으며, 이를 바탕으로 성능 향상에 크게 기여할 것으로 예상된다.

Abstract: In this study, the water distribution in the cathode side of a direct methanol fuel cell (DMFC) is visualized using a neutron imaging technique at the Neutron Radiography Facility (NRF), KAERI. It is difficult to quantify the water content in the cathode side because of CO₂ gas. A compared open circuit voltage (OCV) image, relative CO₂, and water distribution can be visualized by the neutron imaging technique. This means that the neutron imaging technique is useful for the optimization of the flow field design and the establishment of water management, and, in turn, for the improvement of the cell performance.

- 기호설명 -

- i : 구성체의 색인
- t : 물질의 두께(m)
- μ : 감쇄 계수 (m²/g)
- Φ : 전환막 앞에서의 중성자속 (n/sec m²)
- Φ₀ : 테스트 섹션 앞에서의 중성자속 (n/sec m²)

1. 서 론

지난 몇 년 동안 연료전지 기술 향상을 위한 연구가 전세계적으로 활발하게 진행되어 왔다. 특히, 수소 저장 문제 해결을 위해, 직접 메탄올

연료전지(DMFC)에 대한 연구가 최근에는 집중적으로 수행되고 있다.

직접 메탄올 연료전지⁽¹⁾는 메탄올에 존재하는 수소를 이용하는 전기를 생성하므로, 수소의 저장 및 수송이 간편하기 때문에 주로 노트북 등의 소형전자기기의 에너지원으로 각광받고 있다. 직접 메탄올 연료전지는 여타 다른 고분자 전해질연료전지들과 마찬가지로 전기화학적 반응이 일어나는 막전극 집합체(MEA)와 기체확산층(GDL), 전류수집 및 연료의 공급 유로를 만들어주는 분리판으로 구성되어 있다.

수소 고분자 전환막 연료전지(PEMFC)는 공급되는 수분의 양에 따라 수소 이온 전도도 저하 현상이 발생하여 연료전지의 성능이 저하되기 때문에 운전 조건에 따른 적절한 수분 관리가 필요하다. 그러나 직접 메탄올 연료전지 연료극(Anode)에 메탄올 수용액을 직접 공급하기 때문에 이러한 문제는 거의 발생

† Corresponding Author, mhkim@postech.ac.kr

© 2012 The Korean Society of Mechanical Engineers

하지 않는다. 그렇지만, 메탄올 수용액을 타고 수소 이온이 반응하지 않고 메탄올과 함께 멤브레인을 직접 넘어가는 크로스오버(Cross-over)로 인하여 연료전지의 성능이 저하되는 현상이 발생한다. 또한, 공기극(Cathode)에 액체 상태의 물이 바로 배출되지 못하고 정체되어 있는 경우에는 기체확산층에서 촉매층으로의 산소 공급이 원활하지 않아 연료전지의 성능이 저하되게 된다(Flooding). 그러므로 DMFC 도 PEMFC 와 마찬가지로 적절한 수분 관리를 위해 운전 중인 연료전지를 가시화할 수 있는 기법이 필요하다.

수소 고분자 전환막 연료전지 내부의 물 분포를 가시화하기 위해 중성자 가시화 방법^(2,3)과 X 선 가시화 방법⁽⁴⁻⁸⁾을 이용하여 내부 물 분포를 가시화하고 있다. 그러나 직접 메탄올 연료전지의 경우 공기극에 메탄올 수용액을 공급함에 따라 공기극에 비해 연료극에 매우 많은 물이 분포하게 되고 반응에 의해 연료극에서 탄산가스⁽⁹⁾가 발생하여, 공기극 내부의 물 분포를 정량화 하는데 어려움이 있다. 중성자 가시화 기법을 이용해서는 탄산가스의 분포를 가시화하는데 그치고 있다.⁽¹⁰⁾

본 연구에서는 수소 고분자 전환막 연료전지 성능 향상에 활발하게 활용되고 있는 중성자 영상법을 직접 메탄올 연료전지에 적용하여 운전 중에 발생하는 탄산가스 및 물 분포를 가시화하고, 중성자 영상법의 적용 가능성을 확인하였다.

2. 실험

2.1 실험 장치 및 실험 조건

직접 메탄올 연료전지를 운전 및 평가하기 위해 PRO-POWER 사의 Fuel Cell Analyzer PRO200F⁽¹¹⁾ 를 사용하였다(Fig. 1 참조). 본 평가 장비를 이용하여 공기극 및 연료극에 압축 공기 및 메탄올 수용액을 각각 일정 유량으로(공기: 0~3000 cc/min, 메탄올 수용액 : 0.1~45ml/min) 공급하였다. 또한 카트리지 히터와 PID 온도 컨트롤러를 이용하여 연료전지의 작동 온도를 60 도로 일정하게 유지하였다.

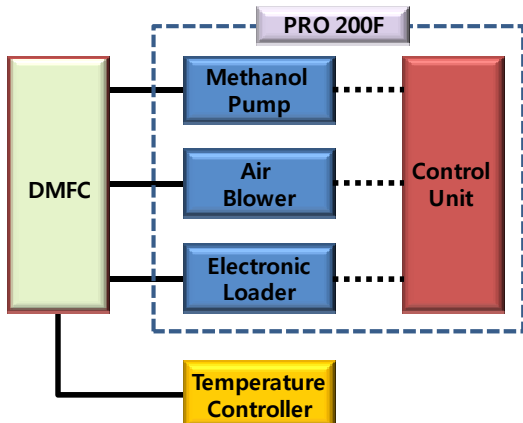


Fig. 1 Schematic diagram of DMFC analyzer

본 실험에서 사용된 연료전지의 반응면적은 48.2cm² 이고, 평면 방향으로의 가시화를 위해 채널의 입구와 출구가 가시화 방향을 가리지 않도록 제작되었다. 채널은 3 열 사형 구조(3-channel serpentine)이며, 깊이 1 mm, 폭 1mm 이다. 연료극은 수평방향으로부터 채널이 시작하는 방향으로 이루어져있고, 공기극은 수직방향으로 시작하는 구조를 가지고 있다. 막전극 집합체는 Nafion117 을 사용하였고, 연료극 및 공기극의 촉매는 각각 5mg/cm²의 PtRu black 과 5mg/cm²의 Pt/C 을 사용하였다. 기체확산층은 TGP-H-060 을 기반으로 하여 PTFE 를 6% 코팅하고, 미세 다공층을 생성하였다. 연료극과 공기극에 1 몰 농도의 메탄올을 10ml/min 과 공기 1000cc/min 각각 일정하게 공급하였다.

2.2 중성자 영상 장치

본 연구에 사용된 중성자 영상 장치는 한국 원자력 연구원의 중성자 영상 촬영 설비(NRF)를 이용하였다. 중성자 영상법에는 중성자원, 전환막, 그리고 카메라 시스템이 사용된다. Fig. 2 과 같이 중성자를 연료전지 내에 입사시키게 되면, 입사된 중성자는 연료전지를 투과하면서 물체의 두께와 통과하는 물질의 종류에 따라 감쇄율이 다르다. 감쇄된 중성자는 전환막과 반응하여 약 450nm 의 가시광선으로 발생하며, 이를 카메라 시스템을 이용하여 가시화한다. 노출시간은 5 초이고, 공간 분해능은 115 μm*118 μm/pixel 이다. 연료 전지 내의 안정적인 상태를 보장하기 위하여 전류량을 변화시킨 후, 10 분 이상 원하는 조건의 전류량을 유지시킨 후 이미지를 촬영하였다.

2.3 이미지 처리 기법

중성자 영상법은 물질을 투과하는 중성자속(Neutron flux)는 지속적으로 감소한다는 원리를 이

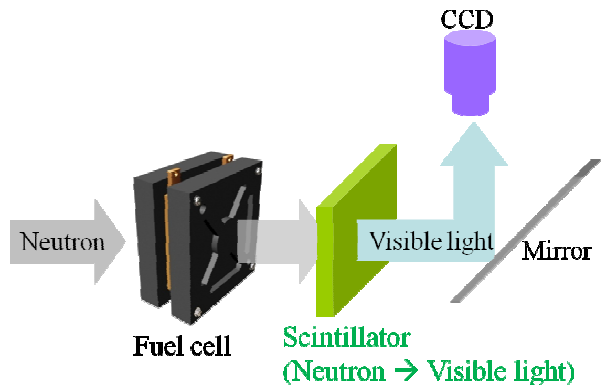


Fig. 2 Schematics of Neutron visualization systems



Fig. 3 Conceptual design of neutron imaging process

용하며, 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$\Phi = \Phi_0 e^{-\sum_i \mu_i t} \quad (1)$$

여기서 Φ 는 전환막 전단에 도착하는 중성자속을 의미하며, Φ_0 는 중성자원에서 발생하는 중성자속을 의미한다. 그리고, μ 는 물질의 중성자 흡수 계수를 나타내며, t 는 물질의 두께이다. 식 (1)을 이용한 중성자 영상법의 이미지 처리 및 정량화 방법은 다음과 같다.

- 운전하지 않는 연료전지를 중성자 영상법으로 가시화한다. (Dry 이미지)
- 운전 중인 연료전지를 중성자 영상법으로 가시화한다. (Wet 이미지)
- Wet 이미지를 Dry 이미지로 나누고, 자연 로그를 취해 μt 값을 구한다.

$$\ln\left(\frac{\Phi_{wet}}{\Phi_{dry}}\right) = \ln\left(\frac{\Phi_0 e^{-\left(\sum_i \mu_i t + \mu_{water} t_{water}\right)}}{\Phi_0 e^{-\sum_i \mu_i t}}\right) = \mu_{water} t_{water} \quad (2)$$

- 물의 두께나 체적은 보정을 통해 구한 물의 중성자 흡수 계수 값을 이용하여 아래와 같이 계산할 수 있다.

$$t_{water} = -\frac{1}{\mu_{water}} \ln\left(\frac{\Phi_{wet}}{\Phi_{dry}}\right) \text{ or } V = t_{water} \times A \quad (3)$$

DMFC의 경우 연료극으로 메탄올 수용액을 항상 공급하고, 본 연구의 주된 관심 대상은 운전 중에 공기극에서 생성되는 수분의 양이기 때문에, 연료극에 메탄올 수용액을 완전히 채운 상태의 이미지{개회로(Open Circuit Voltage, OCV) 상태의 이미지}를 Dry 이미지로 사용하였다. Fig. 3은 물의 중성자 흡수 계수 값을 측정하기 위해 만든 보정 시편의 중성자 이미지와 이미지 처리 기법을 이용하여 최종적으로 보정 시편 내부에 존재하는 물이 어떻게 표현되는지를 보여주고 있다.

중성자 영상법으로 측정한 이미지는 흑백이기 때문에 운전 조건에 따른 물 변화를 눈으로 식별하기가 쉽지 않다. 이를 해결하기 위해 이미지를 의사색채화(pseudo-color) 하였다. Fig. 4에서 검은 영역은 물의 양이 적다는 것을 나타내며, 붉은 색은 물의 양이 많은 것을 의미한다. 개회로 상태에서는 연료극 채널에 메탄올 수용액이 가득 차 있는 것을 Fig. 4를 통해 알 수 있다.

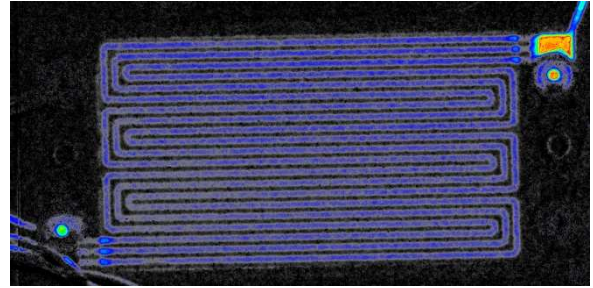


Fig. 4 Pseudo-colored neutron image: OCV image divided by Dry image

본 연구에서는 공기극 내부에 존재하는 물 분포만을 가시화하기 위해 연료전지의 부하 조건에 따른 이미지를 개회로 상태에서 촬영한 이미지를 이용하여 상대적인 물 분포 변화를 가시화하였다. 이론적으로 연료전지에서 발생하는 전류량을 증가시키면, 이에 따라 공기극내부에 생성되는 생성수의 양은 증가하게 된다. 그러므로 공기극에 생성수가 유동에 쓸려 내려가지 않고 남아있는 부분은 개회로 상태의 이미지 보다 중성자속이 작다. 그러므로, 개회로 상태를 기준으로 삼을 경우, 운전 조건에 따라 공기극에서 개회로 상태에 비해 물의 분포 변화를 쉽게 확인할 수 있다.

3. 실험 결과 및 토론

3.1 연료극 메탄올 수용액의 분포

Fig. 4는 개회로 상태에서의 이미지를 Dry 이미지로 나눈 이미지이다. 개회로 상태에서는 연료극 내에 메탄올 수용액으로 가득 차 있다. 이 때문에 개회로 상태의 이미지에는 메탄올 수용액에 의한 감쇄 정도만큼 감쇄된 밝기 세기가 나타나게 되고, 이를 Dry 이미지로 나누게 되면 Fig. 4와 같이 채널에 메탄올 수용액이 흐르고 있는 만큼의 두께에 비례하는 값이 파랗게 컬러화된 것을 확인할 수 있다. 채널에 흘러가는 물은 연료극 측의 채널 구조인 3 열 사행구조의 채널을 따라 수용액이 일정하게 흘러가고 있는 것을 잘 보여주고 있다.

Fig. 5은 각 전류상태에서의 이미지를 Dry 이미지로 나눈 값이다. Fig. 4 이미지는 개회로 상태의 연료전지 내부에는 화학적 반응이 매우 작기 때문에 반응에 의해 생성된 물질은 거의 없다. 따라서, 메탄올 수용액이 균일하게 채널을 채우고 있는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 Fig. 5의 각 전류 별 이미지를 Fig. 4와 비교해보면, 균일하게 채널에 물이 존재하는 곳이 대부분이나 부분적으로 채널에 물이 존재하지 않는 부분인 검은 빈 공간을 발견할 수 있다.

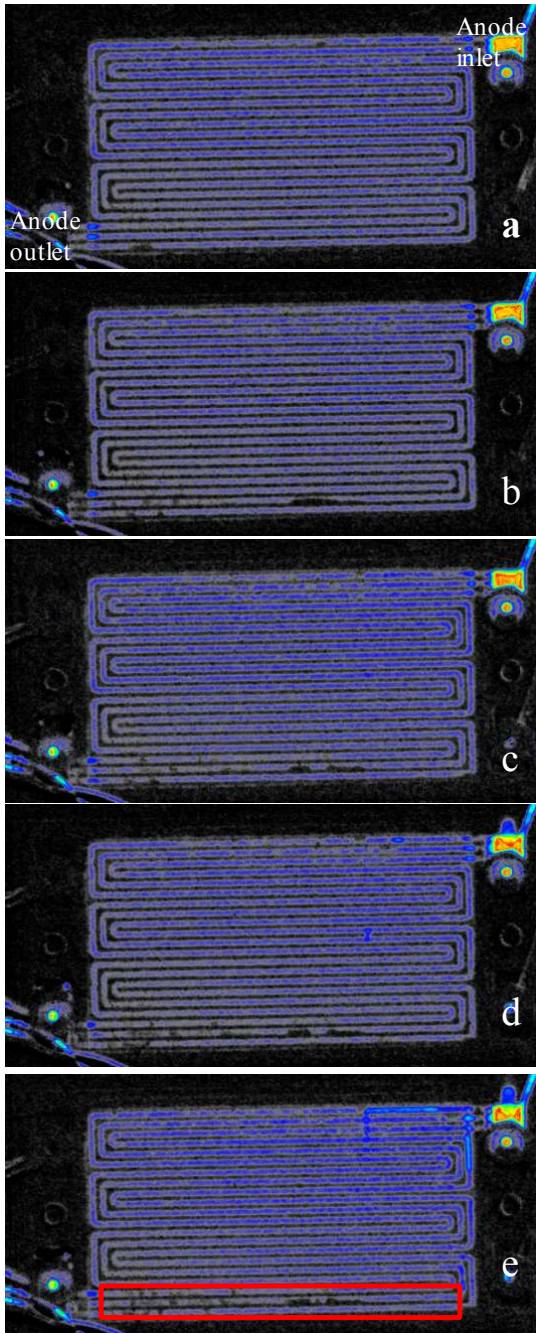


Fig. 5 Colorized total water images in operating status divided by Dry image, (a) 1A, (b) 2A, (c) 3A, (d) 4A, (e) 5A

일정한 유량을 공급하였을 경우의 상태를 충분히 유지한 후에 촬영한 이미지이고, 채널 내에 메탄올 수용액 이외의 다른 생성물로 가능한 물질은 메탄올의 화학적 반응으로 인해 생성된 탄산가스 밖에 없기 때문에 빈 공간의 생성 원인은 탄산 가스라고 타당하게 유추할 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 5의 5A 영역에 만들어놓은 빨간색 사각박스 내의 밝기값의 평균 값을 전류 값에 따

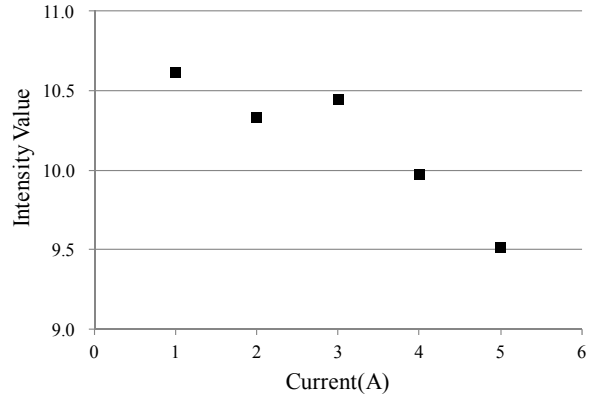


Fig. 6 The mean intensity values according to the current values in the red rectangular box from Figure 5

라 그려 놓은 그래프이다. 밝기값은 생성되는 탄산가스가 존재할수록 작은 값을 가지게 된다. 따라서 전류가 증가함에 따라 전체 평균 밝기값이 작아짐을 확인할 수 있다. 이미지 내에서 탄산가스에 의해 밝기값이 작아지는 것뿐만 아니라 공기극 측에 반응에 의해 생성되는 물의 양이 증가할수록 밝기값은 커지는 효과를 동시에 가지게 된다. 따라서 Fig. 6에 표기된 평균 밝기값은 두 효과가 겹쳐져서 나타난 이미지이기 때문에 완벽히 탄산가스에 의한 효과만을 나타내는 지표는 아니다. 하지만, 생성되는 물의 양이 탄산가스 양에 비해 미비하게 때문에 전류 값이 증가할수록 생성되는 탄산가스의 양은 커진다는 것은 명확함을 확인할 수 있다.

3.2 공기극의 생성수의 특징

Fig. 7은 전류 값에 따라 만들어진 이미지를 개회로 상태의 이미지로 나눈 값을 가지화한 이미지이다. 개회로 상태에서의 이미지는 채널 내에 메탄올 수용액이 가득 찬 상태의 이미지인데, 개회로 상태의 이미지로 나뉘춤으로써 연료극 측에 존재하는 물의 두께값을 없애버리고, 공기극 측에 반응에 의해 생성된 물의 두께값에 의한 밝기값만 얻어낼 수 있다. 하지만 Fig. 5에서 언급한 것과 같이 탄산가스에 의한 밝기값 변화를 보정하지는 못하기 때문에 정확한 물 두께값을 정량화하지는 못한다. 하지만 Fig. 7에서 각 전류 값에 따른 평균 밝기값을 보면, 밝기값은 전류량에 따라 일관되게 증가한다는 것을 확인할 수 있다. 후 처리된 가지화 이미지에서 전류량에 따라 전체적인 평균 밝기값은 이미지 처리기법에서 언급한 것과 같이 생성된 물 두께값이 선형적으로 비례한다. 탄산가스가 발생된 부분에서의 오차가 존재하지만, 연

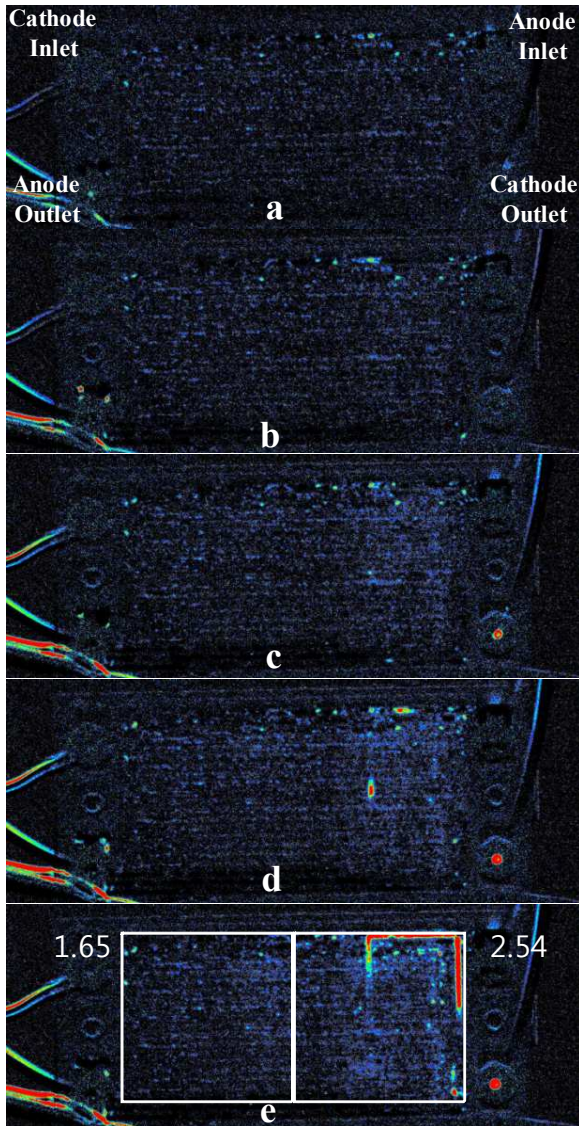


Fig. 7 Colorized cathode side water images in operating status divided OCV image, (a) 1A, (b) 2A, (c) 3A, (d) 4A, (e) 5A

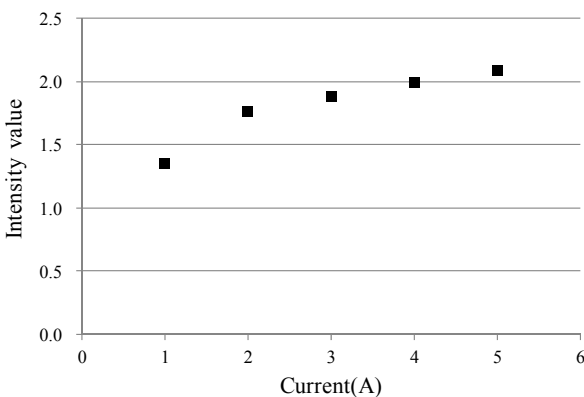


Fig. 8 The mean intensity values according to the current values in the total active area of the cell from Figure 7

료전지의 전류를 증가시키에 따라 물의 양이 많아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 전류량이 커짐에 따라 공기극의 물 분포가 많아지는 정도는 공기극의 출구부분이 입구부분보다 두드러지는 것을 확인할 수 있다. Fig. 7의 5A에 표시된 두 흰 사각형에서 각각 계산한 평균 밝기값을 보면, 공기극 출구단에 가까운 오른쪽 부분이 왼쪽부분보다 크다는 것을 확인할 수 있다. 즉, 공기극 출구단 쪽에서의 물의 양이 입구단 쪽에서의 물의 양보다 현저히 많음을 확인할 수 있다.

특히 5A의 전류량을 부하시켰을 경우의 출구측의 채널 한 줄이 물로 가득 찬 것을 확인할 수 있다. 출구단 쪽으로 가면서 공기극 내의 물 양이 증가하게 되고, 출구단에 가까우면서 가장 위쪽에 있는 채널에서 가장 먼저 채널 전체를 물이 막는 flooding 현상을 확인할 수 있다. 이러한 경우에 채널로 통하는 반응 물질인 산소의 흐름을 막게 되어 촉매층에서의 산소 농도 감소로 인한 연료전지의 성능 감소를 유발하게 된다.

4. 결론

본 연구에서는 중성자 라디오그래피 방법을 이용하여 운전 조건(전류량)에 따른 직접 메탄올 연료전지 공기극 내부의 물 분포를 정량적으로 가시화하였다. 본 연구로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

- (1) 직접 메탄올 연료전지의 특성에 의한 한계에도 불구하고 연료 극에서 발생하는 탄산가스 기포를 가시화 하였으며, 이것의 양이 전류량에 따라 많아지는 추세를 확인할 수 있었다.
- (2) 공기극의 후단 및 전류의 세기가 증가할수록 생성수의 양이 증가함을 확인할 수 있었다.
- (3) 직접 메탄올 연료전지 내부의 생성수와 탄산가스 분포의 가시화 이미지는 채널 디자인 개발 및 성능 분석에 중요한 정보로 활용할 수 있을 것이다.

후 기

이 논문은 2009년도 한국연구재단 국제협력사업의 지원으로 수행된 연구결과임(과제번호: F01-2009-000-10060-0). 그리고 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 세계수준의 연구중심대학육성사업(WCU)으로부터 지원받아 수행되었습니다. (R31 - 30005)

참고문헌

- (1) Larminie, J. and Dicks, A., 2007, Fuel Cell Systems

- Explained, WILEY.
- (2) Turhan, A., Heller, K., Brenizer, J. S. and Mench, M. M., 2006, "Quantification of Liquid Water Accumulation and Distribution in a Polymer Electrolyte Fuel Cell Using Neutron Imaging," *Journal of Power Sources*, Vol. 160, pp. 1195~1203.
- (3) Hickner, M. A., Siegel, N. P., Chen, K. S., Hussey, D. S., Jacobson, D. L. and Arifc, M., 2008, "In Situ High-Resolution Neutron Radiography of Cross-Sectional Liquid Water Profiles in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 155 pp. B427~B434.
- (4) Kim, T. J., Kim, J. R., Sim, C. M., Lee, S. W., Kaviany, M., Son, S. Y. and Kim, M. H., 2009, "Experimental Approaches for Distribution and Behavior of Water in PEMFC Under Flow Direction and Differential Pressure Using Neutron Imaging Technique," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, pp. 600325~600327.
- (5) Manke, I., Hartnig, Ch. Grünerbel, M. and Lehnert, W., Kardjilov, N., Haibel, A., Hilger, A., Banhart, J. and Riesemeier, H., 2007, "Investigation of Water Evolution and Transport in Fuel Cells with High Resolution Synchrotron x-Ray Radiography," *Applied Physics Letters*, Vol. 90, p. 174105.
- (6) Hartnig, C., Manke, I., Kuhn, R., Kardjilov, N., Banhart, J. and Lehnert, W., 2008, "Cross-Sectional Insight in the Water Evolution and Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Applied Physics Letters*, Vol. 92, pp. 134106.
- (7) Hartnig, C., Manke, I., Kuhn, R., Kleinau, S., Goebbels, J. and Banhart, J., 2009, "High-Resolution In-Plane Investigation of the Water Evolution and Transport in PEM Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, Vol. 188 pp. 468~474.
- (8) Maier, W., Arlt, T., Wannek, C., Manke, I., Riesemeier, H., Krüger, P., Scholta, J., Lehnert, W., Banhart, J. and Stolten, D., 2010, "In-Situ Synchrotron X-Ray Radiography on High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Electrochemistry Communications*, Vol. 12, pp. 1436~1438.
- (9) Yang, H. and Zhao, T. S., 2005, "Effect of Anode Flow Field Design on the Performance of Liquid Feed Direct Methanol Fuel Cells," *Electrochim Acta*, Vol. 50, pp. 3243~3252.
- (10) Schröder, A., Wippermann, K., Mergel, J., Lehnert, W., Stolten, D., Sanders, T., Baumhöfer, T., Sauer, D. U., Manke, I., Kardjilov, N., Hilger, A., Schloesser, J., Banhart, J. and Hartnig, C., 2009, "Combined Local Current Distribution Measurements and High Resolution Neutron Radiography of Operating Direct Methanol Fuel Cells," *Electrochemistry Communications*, Vol. 11, pp. 1606~1609.
- (11) <http://propower.co.kr/download/PRO200F.pdf>.