

기체확산층의 미세다공층 침투 깊이에 따른 고분자 전해질형 연료전지의 내구성능 저하 분석에 관한 연구

박재만¹ · 오환영¹ · 조준현² · 민경덕^{1†} · 이은숙³ · 정지영³

¹서울대학교 기계항공공학부, ²한국에너지기술연구원, ³(주)JNTG

Study on the Durability Characteristics of the PEM Fuel Cells having Gas Diffusion Layer with Different Micro Porous Layer Penetration Thicknesses

JAEMAN PARK¹, HWANYEONG OH¹, JUNHYUN CHO², KYOUNGDOUG MIN^{1†},
EUNSOOK LEE³, JY-YOUNG JYOUNG³

¹School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul Nat'l Univ., 1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Republic of Korea

²Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Republic of Korea

³JNTG Co., Ltd., 235-36 Mannyun-ro, Jeongnam-myeon, Hwasung-si, Gyeonggi-do 445-961, Republic of Korea

Abstract >> Durability characteristics of Gas Diffusion Layer(GDL) is one of the important issues for accomplishing commercialization of Proton Exchange Membrane Fuel Cell(PEMFC). It is strongly related to the performances of PEMFC because one of the main functions of GDL is to work as a path of fuel, air and water. When the GDL does not work on their proposed functions due to the degradation of durability, mass transfer in PEMFC is disturbed and it might cause the flooding phenomenon. Thus, investigating the durability of GDL is important and understanding the GDL degradation process is needed. In this study, electrochemical degradation with carbon corrosion is introduced. The carbon corrosion experiment is carried out with GDLs which have different MPL penetration thicknesses. After the experiment, the amount of degradation of GDL is measured with various properties of GDL such as weight, thickness and performance of the PEMFC. The degraded GDL shows loss of their properties.

Key words : Gas diffusion layer(기체확산층, GDL), Micro porous layer(미세다공층, MPL), Durability(내구성능), PEM Fuel cell(고분자 전해질형 연료전지), Carbon corrosion(탄소부식)

1. 서 론

고분자 전해질형 연료전지 (Proton Exchange Membrane

Fuel Cell, PEMFC) 는 100℃ 이하의 낮은 작동온도를 가지며, 출력밀도가 크며, 빠른 시동성 및 정지성을 가지고 있어 자동차용 동력원 및 가정용 발전기를 대체할 수 있다는 점에서 각광받고 있다. 그러나 PEMFC의 내구성 확보 문제는 상용화에 이르기 까지 해결되어야 할 문제로 남아있다.

PEMFC의 내구성 문제를 해결하기 위해 지금까지

[†]Corresponding author : kadmin@snu.ac.kr

[접수일 : 2013.6.18 수정일 : 2013.6.28 게재확정일 : 2013.6.30]

Copyright © 2013 KHNES

많은 연구들이 이루어졌으나, 주로 전해질막-전극 접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)에 관한 연구로 국한되어 있었고, 그 내용에 따르면 MEA는 연료전지 작동 환경에서 온도 및 가습 상태 변화에 따른 수축, 팽창을 반복함에 따라 표면의 촉매층에 영향을 주어 내구성이 저하 되는 것으로 조사되었다.¹⁻⁴⁾ 하지만 이에 반해 기체확산층(Gas Diffusion Layer, GDL)의 내구성에 관한 연구는 지금까지 매우 제한적으로 이루어 졌다. GDL은 PEMFC 내에서 반응물인 수소와 공기, 그리고 생성물인 물의 물질 전달의 이동 통로가 될 뿐 아니라, 전기 및 열 전도체 역할, 그리고 MEA를 양쪽에서 지지하는 기계적 지지체 역할 등 매우 중요한 역할을 수행하고 있고, 이러한 GDL 또한 다양한 설계 인자들을 포함하고 있는데다가, 다양한 환경에 의해 내구성이 저하될 수 있기 때문에 GDL의 내구성 저하가 PEMFC에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 다양한 연구가 필수적이다.⁵⁻⁷⁾

GDL의 설계 인자로는 다양한 부분이 존재하나, 과거에는 GDL 내의 소수성을 조절하는 연구가 주목을 받았다면, 최근에는 랜덤한 구조를 지니는 GDL에서 인위적으로 기공 통로를 만드는 연구가 주목을 받고 있다. 그 중 하나는 미세다공층 (Micro Porous Layer, MPL)에 기공 형성제를 사용하여 기공 통로를 만드는 것이고 또 다른 하나는 MPL을 기재쪽으로 침투시켜 기공크기 분포를 연속적으로 분포시켜 기공 통로로서의 역할을 수행 할 수 있도록 하는 것이다.⁸⁻⁹⁾

GDL의 내구성능을 저하시키는 요인으로는 크게 물리적인 요소와 화학적인 요소로 나눌 수 있다. 물리적인 요소는 물에 의한 용탈효과, 기체의 흐름에 의한 침식효과 등이 있으며, 화학적인 요소는 탄소 부식(carbon corrosion)에 의한 내구성 저하를 들 수 있다. 탄소 부식 현상은 전기화학적 반응에 의해 GDL을 이루고 있는 탄소가 산화되는 것을 의미한다.⁵⁻⁶⁾

본 연구에서는 GDL의 설계인자 중 하나인 MPL

의 기재층(substrate layer)으로의 침투 깊이에 따른 GDL의 내구성능 저하 분석을 위해, 탄소 부식에 의한 화학적 손상 기법을 도입하여, 서로 다른 MPL 침투 깊이를 갖는 GDL의 내구성능이 어떠한 차이를 보이는지, 더 나아가 PEMFC 성능에 어떠한 영향을 미치는지 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 기체확산층 (GDL)

본 연구에서 사용된 GDL은 총 두 가지로, 기재는 carbon paper로 이루어져 있으며, 서로 다른 MPL 침투 깊이를 가지고 있다. Fig. 1에서 나타낸 바와 같이, 두 샘플의 주사형전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM, Carl Zeiss SUPRA 55VP) 단면 이미지를 보면, GDL-A의 경우 MPL의 침투 깊이가 없이 단순히 기재층 위에 MPL

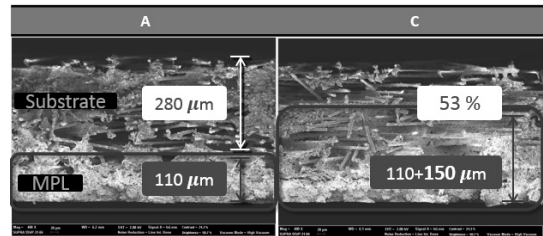


Fig. 1 Cross-section FESEM images

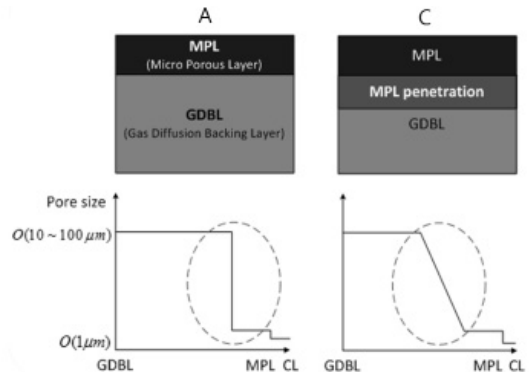


Fig. 2 Pore size variation of GDLs along cross-sectional direction

이 얹혀진 GDL이며, GDL-C의 경우 MPL이 기재층으로 절반 이상 침투되어 MPL의 총 두께가 전체 GDL 두께의 절반 이상을 차지하는 GDL이다. 이러한 두 GDL은 MPL의 침투 깊이에 따라 Fig. 2에서 보듯이 GDL의 수직방향에 따라 GDL-A의 경우 기재층과 MPL 사이의 기공크기 분포가 급격하게 변화하게 되고, GDL-C의 경우 기공크기 분포가 보다 완만한 기울기를 가지고 변화하는 효과를 가지게 된다. 기재층과 MPL 사이의 기공크기 분포의 차이는 PEMFC 내의 GDL을 통한 물질 전달의 차이를 야기해 연료전지 성능의 차이를 유발할 수 있다.

2.2 탄소 부식 실험

본 연구에서 설계된 탄소 부식 실험은 Potentiostat (Solartron analytical 1255B LF Frequency Response Analyzer and 1480A Multistat) 을 사용한 3전극 기법을 통해 이루어졌다. Fig. 3에서 보듯이 0.5 몰의 황산수용액에 기준 전극으로는 포화 염화칼륨(saturated KCl) 을 전해질로 사용하는 Ag/AgCl을 사용하였고, 상대 전극으로는 백금 메시(Pt mesh) 를 사용하였다. 작업 전극으로는 준비된 두 GDL을 사용하여 탄소 부식 시켰다. 1.45V의 일정한 전압을 총 96 시간 동

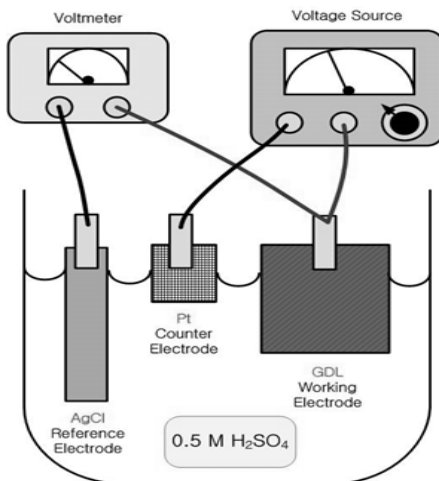


Fig. 3 Schematic illustration of 3-electrode setup for carbon corrosion test

안 인가하였으며, 96 시간의 실험은 하루 평균 PEMFC 작동 시 시동 시와 정지 시에 일어날 수 있는 탄소 부식 효과를 고려하여, 총 5,000 시간의 운전 중 일어날 수 있는 탄소 부식과 동일한 효과를 지니는 시간에 해당한다.⁶⁾

2.3 물성치 측정 및 단위 연료전지 성능 실험

2.3.1 중량 측정

중량 측정은 Fast PM measurement system (CHD 100-D) 을 통해 이루어졌으며, 이 장비의 최소 측정 단위는 $10\mu\text{g}$ 으로 매우 민감한 측정도를 가지기 때문에, 본 연구에서는 측정값의 신뢰도를 높이기 위하여 모든 샘플의 중량은 측정을 시작한 뒤 30초 후의 값으로 기록하였으며, 3번 측정 후 평균값을 취하였다.

2.3.2 두께 측정

두께 측정은 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 크기를 갖는 GDL 샘플을 9등분 하여 해당 위치의 두께를 마이크로미터(Mitutoyo, M12025, accuracy of $1\mu\text{m}$)를 통해 측정 하였으며, 탄소 부식 실험 전 후의 같은 위치를 측정하여 실험 전 후의 두께 변화를 확인하였다.

2.3.3 단위 연료전지 성능 측정

연료전지 성능 측정은 25cm^2 의 평행사행유로 채널($1\text{mm} \times 1\text{mm}$) 을 갖는 단위 셀(cell) 을 통해 이루어졌으며, 촉매층이 코팅된 전해질막(GORE™ PRIMEA® 5710)을 사용하였다. 고순도의 수소와 공기가 사용되었으며, 전해질막 타입의 기습기를 통해 기습 기체

Table 1 Experimental conditions of the performance test

Property	Condition
Active area	$5 \times 5 \text{ cm}^2$
Temperature	65°C
Relative Humidity	100%, 50%
Pressure	Ambient
S/R (Anode/Cathode)	2.0 / 1.5

를 공급하였다. 실험 조건은 Table 1에 나타내었으며, 보다 자세한 실험 프로토콜과 방법은 Reference 논문에서 서술되어 있다.⁷⁾

3. 결과 및 고찰

3.1 연료전지 기초 성능 분석

GDL의 내구성능 저하 실험 전 두 샘플의 연료전지 기초 성능을 측정하였다. Fig. 4에서 보듯이 두 GDL의 전류-전압 곡선(I-V curve)에서 상대습도(Relative Humidity, RH) 100% 조건에서는 GDL-C를 사용한 경우가 고 전류밀도 영역에서 GDL-A에

비해 더 나은 성능을 가지는 것을 확인할 수 있다. 반면, RH 50% 조건에서는 GDL-A의 성능이 중 전류밀도 영역부터 GDL-C에 비해 더 나은 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. GDL-C가 고 가습 조건에서는 유리하고 저 가습 조건에서는 불리한 결과를 나타내는 것은, 해당 GDL이 연료전지 내 생성된 물의 배출에 용이한 구조를 가진다는 것을 의미한다. 고 가습 조건에서는 물 생성에 의한 flooding을 방지하기 위해 지속적인 물 배출을 필요로 하고, 저 가습 조건에서는 GDL이 물을 어느 정도 머금고 있어야 역으로 전해질막 쪽으로 수분을 공급하여 전해질막의 수화를 도와 안정적인 성능을 유지할 수 있다. 이러한 실험 결과를 바탕으로, MPL의 침투가 더 깊은 GDL이 물 배출에 좀 더 유리한 조건을 가지고, MPL의 침투가 없을수록 GDL이 물을 머금을 수 있는 특징을 지닌다는 것을 알 수 있다.

3.2 내구성능 저하 전후 물성치 변화 분석

탄소 부식에 의한 내구성능 저하 실험 전후의 물성치 변화를 측정하였다. Table 2에서 보듯이 중량의 경우 GDL-A의 경우 실험 전후 약 1.08%의 중량 변화가 나타났으며, GDL-C의 경우 약 2.39%의 중량 변화를 보였다. 이는 GDL-C의 경우 더 많은 탄소 부

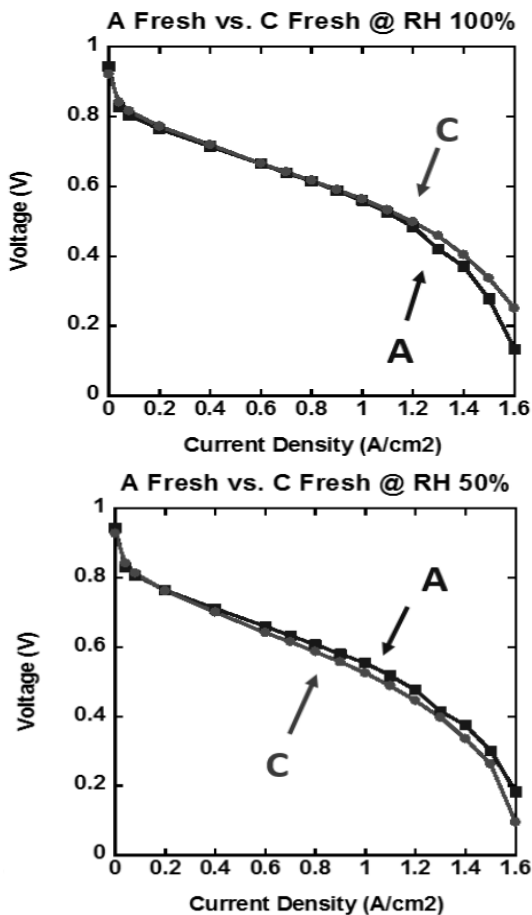


Fig. 4 I-V curve of a unit fuel cell with fresh GDLs under different humidity conditions: RH 100% and RH 50%

Table 2 Weight loss of samples: GDL-A and GDL-C

Weight	GDL-A	GDL-C
Fresh (mg)	418.59	379.46
Aged (mg)	414.07	370.40

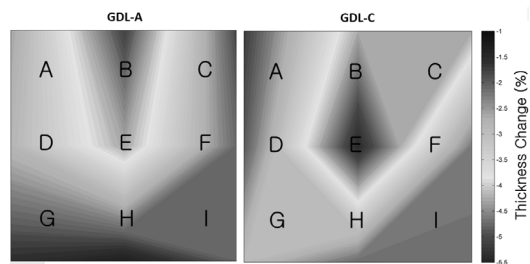


Fig. 5 Thickness change of samples: GDL-A and GDL-C

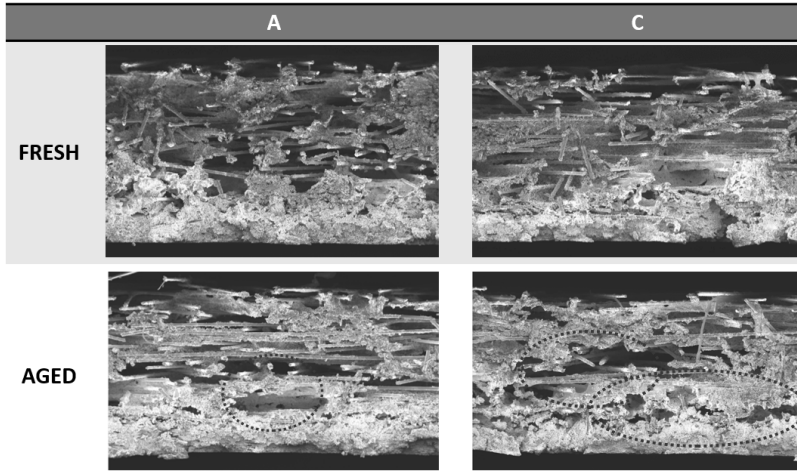


Fig. 6 FESEM images before and after carbon corrosion of GDL-A and GDL-C

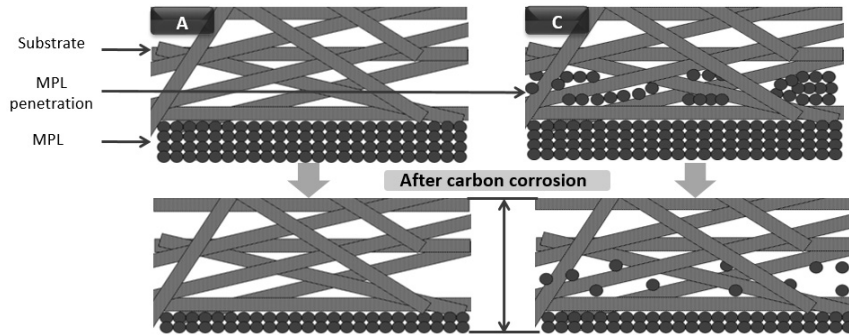


Fig. 7 Schematic illustration of carbon corrosion mechanism of GDLs: GDL-A and GDL-C

식이 일어났다는 것을 의미하며, MPL의 침투 깊이가 깊을수록 탄소 부식에 불리하다는 것을 의미한다.

반면 두께의 경우 Fig. 5에서 보듯이 GDL-A의 경우 평균적으로 약 2.6% 감소, GDL-C의 경우 약 3% 감소하는 결과를 나타내었고 샘플 간 중량 변화율 차이에 비해 두께 변화율의 차이가 크지 않은 것은 결과를 보이는데, 이는 실험 전후의 FESEM 이미지 분석을 통해 고찰해 볼 수 있다.

선행 연구에 따르면, GDL에 탄소 부식이 일어나는 경우, 기재와 MPL사이의 경계면이 상대적으로 취약해 먼저 탄소 부식이 일어나며, 탄소 부식 이후에 GDL의 단면을 살펴보면, 그 경계가 부식되어 사이가 벌어지는 것을 확인할 수 있다.¹⁰⁾ 본 연구에서도 두 가지 GDL의 탄소 부식 이후 단면 FESEM 이

미지를 살펴본 결과, Fig. 6에서 보이듯이, 기재와 MPL사이의 경계가 탄소 부식에 취약한 것을 확인할 수 있었다. 즉, 탄소 부식에 취약한 기재와 MPL 사이의 경계면이 먼저 부식되기 때문에 Fig. 7에 나타난 것처럼, GDL-C의 기재 사이로 침투된 MPL이 상대적으로 먼저 부식되지만, 기재의 탄소 함유들은 형태를 유지하고 있기 때문에 두 샘플 사이의 두께 변화 차이가 중량 변화 차이에 비해 크지 않은 것으로 설명할 수 있다.

3.3 GDL 내구성능 저하 후 연료전지 성능 분석

두 GDL을 탄소 부식 실험을 통해 내구성능 저하 후, 단일 셀을 사용하여 연료전지 성능을 측정된 결

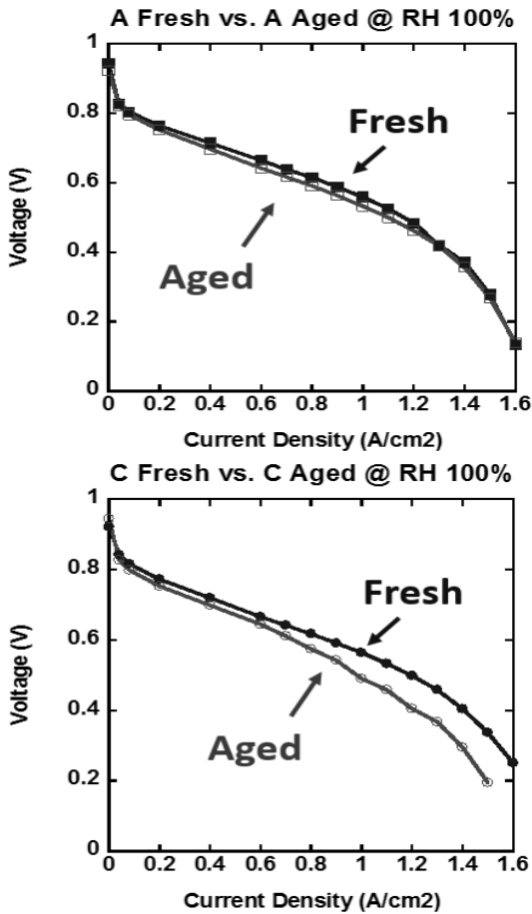


Fig. 8 I-V curve of a unit fuel cell with fresh and aged GDLs under RH 100% condition

과, Fig. 8에서 보이듯이 GDL-A의 경우 중 전류밀도 구간에서 저항 손실(ohmic loss)이 증가하여 성능이 감소하는 결과를 보였고, GDL-C의 경우 중 전류밀도 구간에서부터 성능하락이 시작되어 고 전류밀도 구간에서 물질 전달에 따른 농도 손실(mass transfer loss)이 커져 성능이 크게 떨어지는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 GDL-C의 경우 내구성능 저하된 GDL을 사용하였을 시, GDL의 손상으로 인해 물 배출이 원활하지 못하여 고 전류밀도 구간에서 flooding이 유발된 것으로 보인다. 특히 앞서 분석한 것처럼, 초기 성능에서 고 전류밀도 구간에서 우의를 보이던 GDL-C의 MPL 침투 구조가 탄소 부식을 겪으면서 기재사이로 침투된 MPL이 산화됨에 따라 물 배출에

유리하던 구조가 변형되어, 생성된 물이 기재와 MPL 경계 사이에 고이게 됨으로써 flooding을 유발하게 되는 것으로 보인다.

4. 결론

본 연구에서는 GDL의 설계 인자와 내구성 저하 요인이 PEMFC에 미치는 영향을 파악하기 위하여 서로 다른 MPL 침투 깊이를 갖는 GDL을 탄소 부식 실험을 통해 내구성능을 저하시키고, 분석을 통해 그 특성을 파악하고 연료전지 성능에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 기재 방향으로 깊은 MPL 침투 깊이를 갖는 GDL의 경우 MPL과 기재 사이의 기공크기 분포도가 연속적인 크기 변화를 갖게 되어 물 배출에 유리한 구조를 지니게 되고 이는 고 기습 조건에서 연료전지 성능에 유리한 결과를 나타낸다.
- 2) 기재 방향으로 MPL 침투가 없는 GDL의 경우 MPL과 기재 사이의 불연속적인 기공크기 분포를 가지게 되며, 이는 MPL과 기재 사이에서 물을 잠시 머금고 있는 특성을 지니게 되어 전해질막에 역으로 물을 공급할 수 있어 저 기습 조건에서 연료전지 성능에 유리한 결과를 나타낸다.
- 3) GDL이 탄소 부식을 통해 내구성능 저하되는 경우, 기재와 MPL 사이의 경계면이 상대적으로 취약하며, 따라서 MPL 침투가 깊은 GDL에 더 많은 탄소 부식이 발생하였다. 이는 기재와 MPL 경계면에 물이 고이는 효과를 유발하여 GDL의 물 배출 능력을 저하시킨다.
- 4) MPL 침투 깊이가 깊은 GDL의 경우, 탄소 부식 이후에 고 기습조건에서 연료전지 성능을 측정할 결과, concentration loss가 증가하여 고 전류밀도 영역에서 성능 하락이 두드러졌으며, 이는 GDL의 물 배출 능력이 저하되었다는 것을 뒷받침 해 준다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부가 지원하는 신재생에너지기술개발사업(KETEP, 2011301003007D) 및 서울대학교 정밀기계설계공동연구소의 후원을 받아 수행되었습니다.

Reference

1. V. A. Sethuraman, J. W. Weidner, A. T. Haug, L. V. Protsailo, "Durability of perfluorosulfonic acid and hydrocarbon membranes: effect of humidity and temperature", *J. Electrochem.*, Vol. 155, No. 2, 2008, pp. B119-124.
2. Y. H. Tang, J. L. Zhang, C. J. Song, J. J. Zhang, "Single PEMFC design and validation for high-temperature MEA testing and diagnosis up to 300°C", *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 10, No. 9, 2007, pp. B142-146.
3. S. R. Samms, S. Wasmus, R. F. Savinell, "Thermal stability of Nafion in simulated fuel cell environments", *J. Electrochem. SOC.*, Vol. 143, No. 5, 1996, pp.1498-1504.
4. N. Ramaswamy, N. Hakim, S. Mukerjee, "Degradation mechanism study of perfluorinated proton exchange membrane under fuel cell operating conditions", *Electrochim. Acta.*, Vol. 53, No. 8, 2008, pp. 3279-3295.
5. T. Ha, J. Cho, J. Park, K. Min, H. Kim, E. Lee, J. Jyoung, "Experimental study of the effect of dissolution on the gas diffusion layer in polymer electrolyte membrane fuel cell", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 36, No. 19, 2011, pp. 12427-12435.
6. T. Ha, J. Cho, J. Park, K. Min, H. Kim, E. Lee, J. Jyoung, "Experimental study on carbon corrosion of the gas diffusion layer in polymer electrolyte membrane fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 36, No. 19, 2011, pp. 12436-12443.
7. J. Cho, T. Ha, J. Park, K. Min, H. Kim, E. Lee, J. Jyoung, "Analysis of transient response of a unit proton-exchange membrane fuel cell with a degraded gas diffusion layer", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 36, No. 10, 2011, pp. 6090-6098.
8. J. H. Chun, K. T. Park, D. H. Jo, J. Y. Lee, S. G. Kim, S. H. Park, E. S. Lee, J. Jyoung, S. H. Kim, "Development of a novel hydrophobic/hydrophilic double micro porous layer for use in a cathode gas diffusion layer in PEMFC", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 36, No. 14, 2011, pp. 8422-8428.
9. J. Cho, J. Park, H. Oh, K. Min, E. Lee, J. Jyoung, "Analysis of the transient response and durability characteristics of a proton exchange membrane fuel cell with different micro-porous layer penetration thickness", *Appl. Energy*, Vol. 111, 2013, pp. 300-309.
10. G. Chen, H. Zhang, H. Ma, H. Zhong, "Electrochemical durability of gas diffusion layer under simulated proton exchange membrane fuel cell conditions", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 34, No. 19, 2009, pp. 8185-8192.