

박판형 미세다공 표면에서의 미소액적의 동결

박 천 완, 이 동 규, 백 종 현*, 강 채 동**†

전북대학교 대학원, *한국생산기술연구원, **전북대학교 기계공학과

Freezing of Micro-size Water Droplet on Micro Porous Surface

ChunWan Park, DongGyu Lee, JongHyeon Peck*, Chaedong Kang**†

Graduate School, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

*Korea Institute of Industrial Technology, Chonan 330-825, Korea

**Department of Mechanical Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

(Received October 13, 2010; revision received January 4, 2011)

ABSTRACT: Gas diffusion layer(GDL) in PEMFC performs the discharge of water vapor smoothly. When GDL is revealed to cold environment, the freezing of the water droplet or water net in GDL occurs. The purpose of this work is to observe the cooling and freezing behavior of the water droplet which meets to the microporous surface and air under the various low temperature conditions. GDL was coated with waterproof material, which has three types of coating rate, 0, 40 and 60%. Water droplets in series of sizes on GDL were supercooled, frozen and crystalized orderly by circulating low temperature brine. The process of cooling was investigated with the temperature and the snapshot of the water droplet.

Key words: Supercooling(과냉각), Gas Diffusion Layer(GDL, 가스확산층), Freezing(동결), PEMFC(고분자 전해질 연료전지)

기 호 설 명

n : 빈도수 [-]
 t_{sc} : 과냉각 해소 시간 [sec]
 T_{in} : 냉각판 입구 온도 [K]
 T_{out} : 냉각판 출구 온도 [K]
 ΔT_{sc} : 과냉도 [K]
 ΔT_{avg} : 평균과냉도 [K]
 θ : 접촉각 [deg]

b : 브라인
 avg : 평균

하첨자

sc : 과냉각

1. 서 론

수송용 및 가정용으로 많이 사용되고 있는 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)에서 스택 내부에 잔존하는 물의 비율은 성능에 큰 영향을 미친다.^(1,2) 여기에 기체확산층(Gas Diffusion Layer, GDL)은 두께 0.5 mm 이하의 다공층으로서 전기전도성, 기계적 강도성, 소수성 등의 성질을 가지며 MEA와 분리판 사이에 위치하여 전해질막의 수분조절과 스택내부의 생성된 물을 분산, 배출시켜 적정수분을 유지시키는 등 PEMFC에서 핵심적인 구성요소이다. 그러나 GDL 표면에서 MPL 도포나 PTFE 코팅을 사용하여 스택 내부의 수분을 적절히 조절하는 방법이 제안

† Corresponding author

Tel.: +82-63-270-2318; fax: +82-63-270-2315

E-mail address: ckang@jbnu.ac.kr

되었으며^(3,4) 수분 배출의 지연에 따른 플러딩(flooding)-유로폐색현상을 확인하고 이를 개선시키기 위한 시도가 보고되고 있다.^(5,6) 즉 스택 내부에 원활치 못한 수분배출로 잔존하는 액적이 저온의 환경에 노출되었을 경우, 동결로 인한 시스템 시동의 지연이나⁽⁵⁾ 유로폐색에 의한 성능이 저하되는 현상⁽⁶⁾ 등이 확인되었다. 또한 동결 해동 사이클의 반복에 의한 GDL 표면의 PTFE 코팅 손상 및 GDL의 손상이 시스템의 성능저하에 미치는 영향을 살펴기도 하였다.⁽⁷⁾ 현재까지 진행되어진 대부분의 연구들은 GDL층에 형성되는 액적의 억제, GDL 표면에서 수분 배출이 원활하지 못하고 지연됨으로 인한 플러딩 그리고 플러딩 상태에서 저온환경에 노출되었을 때 수분이 동결된 환경 하에서 시스템 시동 응답성 내지는 성능에 미치는 영향을 파악하는 등 주로 이차적인 파생현상의 파악에 초점을 두고 있다.⁽⁸⁾

이에 본 연구에서는 미소액적을 갖는 미세 다공질성 GDL이 저온환경에 노출될 때 동결에 영향을 주는 인자를 파악하는 것을 목표로 하였다. 이를 위해 각 조건에 대한 냉각실험에서 온도측정을 통해 동결과정을 파악하였고, 동결현상의 부분가시화를 통해 GDL 표면에서 액적의 동결현상을 관찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

PEMFC내 GDL에서 발생하는 플러딩 및 액적의 동결 현상을 관찰하기 위하여 Fig. 1과 같이 냉각 및 가시화 실험장치를 구성하였다.

실험장치는 크게 냉각/가시화부, 저온 항온조(Jeio Tech-RBC31, 0~-45°C)로 구성된 온도조절부, GDL 층 및 T형 열전대($\phi 0.12$ mm)의 측정부, 그리고 실

체현미경(Leica M165C $\times 120$), 데이터 수집장치(Agilent 34970A, 20Ch) 및 PC로 구성된 자료수집부로 되어 있다. 냉각/가시화부는 주위를 발포폴리스틸렌수지로 단열하였으며, 간헐적인 현미경 관찰을 위해 단열재 내측 상부를 투명아크릴수지로 창을 구성하여 실험 및 관찰이 이루어지는 동안 외부환경의 영향을 최소화 하였다. GDL과 열전대는 아크릴을 이용하여 직경이 ± 0.1 mm의 크기를 갖는 균일한 교점 내에 고정 되도록 제작하였다. 실제 GDL의 고정된 모습과 열전대의 고정위치를 Fig. 1(a)에 나타내었다. 열전대는 냉각판 입출구 2개소, 냉각판 상에 5개소, 단열상자 내부 1개소에 설치하여 온도를 측정하였다.

연료전지 스택이 저온환경에 노출되는 상황을 구현하기 위해서 저온항온조에서 냉각된 브라인이 냉각/가시화부로 순환되어 GDL을 냉각시키도록 구성하였다. 냉각판의 입구와 출구의 온도를 측정하여 냉각온도를 조절하였으며, 바이패스 밸브를 이용하여 냉각속도를 일정하게 고정하였다. 가시화된 실험 장치에서 과냉각이 해소되는 순간과 동결이 이루어진 이후 액적 주변에서의 빙 결정 성장을 실제 현미경을 통하여 관찰하였다. 또한 GDL 표면에서 측정된 온도는 데이터 수집장치를 통해 PC에 기록하였다. GDL은 일반적인 단위전지 셀의 면적과 동일한 크기인 5 \times 5(cm²)로 절단하여 고정하였으며, GDL 표면에 열전대와 마이크로 피펫을 이용하여 정량화하였다.

2.2 실험방법

플러딩에 의해 GDL 표면에서 생성된 임의 크기의 액적을 모사하기 위해 마이크로 피펫(1~25 μ L)을 이용하였다. 액적은 증류수를 이용하여 각각 6, 15,

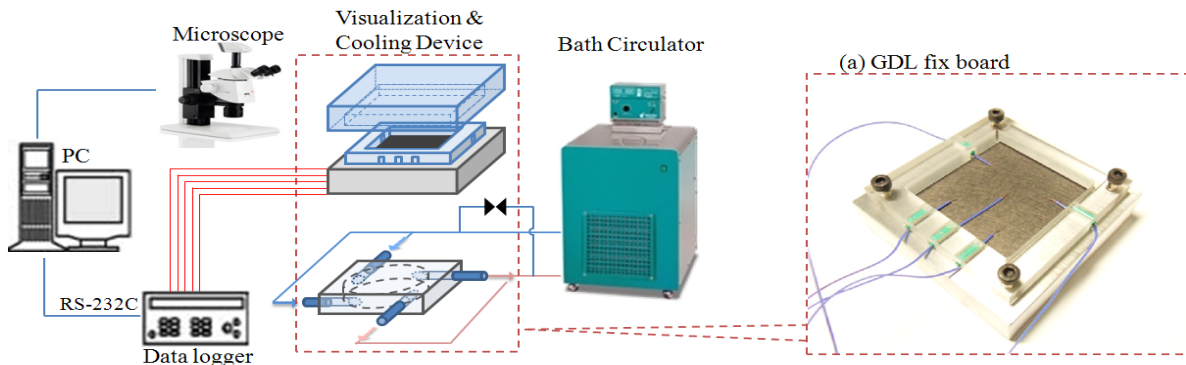


Fig. 1 Experimental device of cooling.

30 μL 로 정량화 하였으며, 정량화된 액적은 GDL에 고정된 열전대에 접촉시켰다. GDL 표면 상에 놓인 액적 가운데 과냉각 해소된 액적이 주변의 과냉각 상태 액적의 해소에 영향을 미치는 것을 억제하기 위해 가급적 액적 간 간격을 띄웠다. 또한 액적과 접촉하는(엄밀하게는 액적 내 함입되는) 열전대의 선단부는 미세 용접된 구형형태로 하여 과냉각 해소에 미치는 영향을 줄이고자 하였다. 예비실험을 통하여 가급적 과냉각 해소의 영향을 적게 받도록 설치하였다. 한편 단열튜브를 통해 단열상자 내 냉각 시험부까지 순환되는 저온항온수조의 브라인에 의해 약 275 W의 냉각열전달률로 냉각시켜 냉각면 온도를 -20°C 로, 상대습도를 40% RH로 일정하게 유지시켰다. 냉각열전달률은 냉각장치의 입구와 출구의 온도차를 이용하여 계산하였다. 또한 GDL 표면에 접촉한 액적의 냉각 및 동결현상은 1초간격으로 수집되는 온도데이터와 현미경에 의해 1분간격으로 PC에 수집되는 영상을 통하여 파악하였다.

GDL 표면의 조건 및 액적의 크기에 따른 냉각·동결 특성을 파악하기 위하여 Table 1과 같이 실험 조건을 구성하였으며 각 조건마다 20회의 액적 냉각실험을 수행하였다. GDL(TGPH-060, Toray사, 일본)은 기본 물성값이 동일하며 표면의 발수처리 정도에 따라서 PTFE 코팅률의 차이를 보인다. Table 2에 GDL의 물성값을 나타내었다.

Table 1 Experimental condition

| Toray TGP-H 060 (5 \times 5 cm ²) | PTFE Coating (Wet Proofing) | Droplet size (μL) |
|---|-----------------------------|--------------------------------|
| | 0 wt% | 6(\times 5Point) |
| | 40 wt% | 15(\times 2Point) |
| | 60 wt% | 30(\times 1Point) |
| Relative humidity | 40 RH% (in test section) | |

Table 2 Thermal properties of GDL⁽⁹⁾

| Properties | Unit | TCP-H-060 |
|------------------------|---|-----------|
| Thickness | mm | 0.19 |
| Bulk density | g/cm ³ | 0.44 |
| Porosity | % | 78 |
| Surface roughness | μm | 8 |
| Gas permeability | $\frac{\text{mL} \cdot \text{mm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmAq}}$ | 1900 |
| Electrical resistivity | | |
| -through plane | $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ | 80 |
| -in plane | $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ | 5.8 |

3. 실험결과 및 고찰

3.1 액적의 크기에 따른 영향

Fig. 2는 6 μL 크기의 액적으로 진행되어진 동결실험의 온도이력을 나타낸 그래프이다. 액적은 GDL과

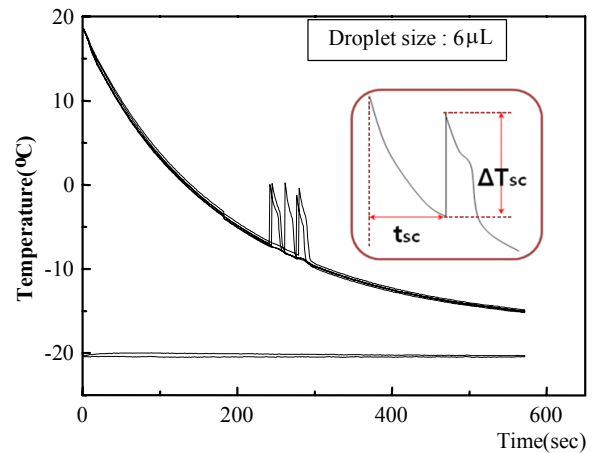
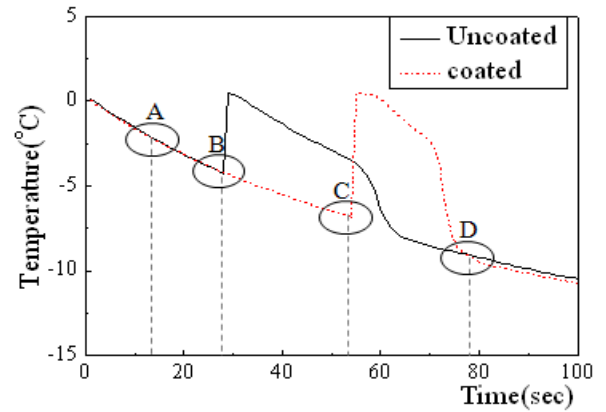
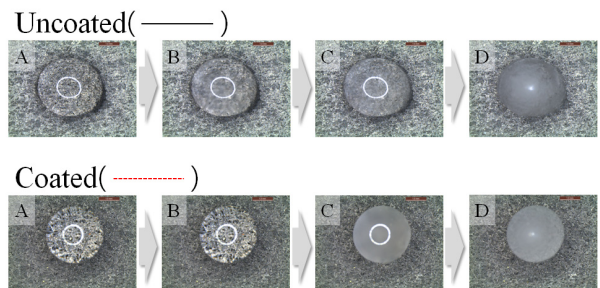


Fig. 2 Time history of the temperature of water droplet.



(a) the enlargement of time variation of temperature



(b) snapshot of droplet freezing

Fig. 3 Water droplet cooling and freezing.

함께 온도가 18°C일 때를 초기상태로 하여 약 -20°C로 유지되는 냉각판에 의해 점차로 냉각 되어 동결 온도 이하에서 과냉각 상태를 유지하다가 과냉각이 해소되어(시점 t_{sc}) 액적의 온도가 동결점까지 상승하여 동결이 이루어진 것을 알 수 있다. 이 때 동결 온도에서부터 과냉각 해소온도까지를 과냉도(ΔT_{sc})로 정의하였다.

Fig. 3은 액적이 냉각되는 동안 액적의 동결과정과 온도이력을 비교하여 나타낸 것이다. 액적의 과냉도가 작은 경우에는 과냉각이 해소된 이후 액적 전 영역으로의 동결 전과시간이 길게 나타난 반면, 과냉도가 큰 경우에는 과냉각 해소 이후 동결 전과시간이 짧게 나타났음을 알 수 있다.

Fig. 4는 액적의 크기를 6 μ L로 고정하고 GDL 표면에 PTFE가 코팅되지 않은 경우와 40 wt% 코팅된 경우에 각각 20회 반복실험을 통한 과냉도의 분포를 나타낸 그래프이다. 과냉도는 3~12 K 사이에 나타나지만 PTFE가 40 wt% 코팅된 GDL에서 높은 과냉도에 분포하는 것을 확인할 수 있다.

액적의 평균과냉도를 구하기 위해 액적의 냉각 및 동결로부터 수집된 과냉도 기초데이터를 식(1)에 적용시켰다.

$$\Delta T_{avg} = \frac{\sum_i^m \Delta T_{SC} \times n_i}{\sum_i^m n_i} \quad (1)$$

Fig. 5는 액적의 크기와 GDL 표면의 서로 다른 조

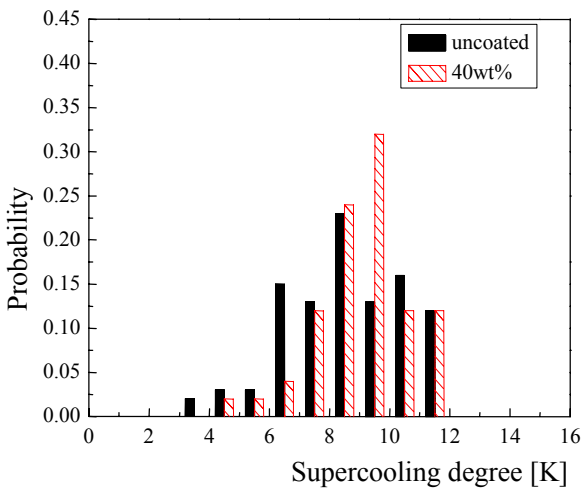


Fig. 4 Distribution of averaged supercooling degree to 6 μ L droplet size.

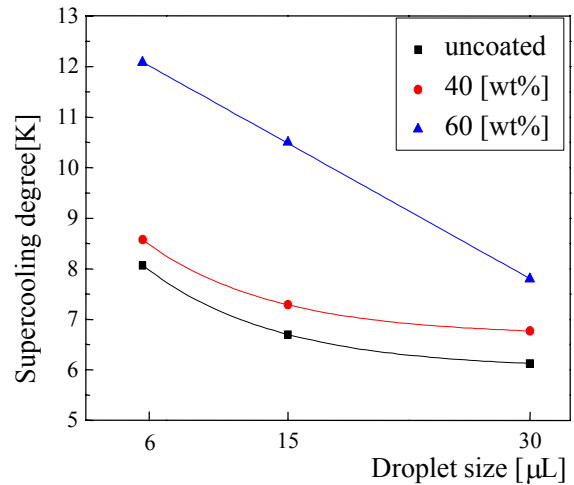


Fig. 5 The variation of the averaged supercooling degree to water droplet size.

건에 따른 평균 과냉도의 변화를 나타낸 그래프이다. 동일 냉각조건 하에서 코팅이 되지 않은 GDL (■) 상에 액적의 크기가 6, 15, 30 μ L로 증가함에 따라 과냉도는 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 액적의 크기 차이가 표면적 및 접촉면적의 크기에도 영향을 주어 주위 환경으로부터 과냉각 상태 액적의 해소에 영향을 받기 쉽기 때문으로 판단된다. 즉, 냉각이 진행되는 동안 표면적이 상대적으로 큰 액적에서 과냉각이 보다 빨리 해소될 수 있는 확률이 증가하게 되어 평균 과냉도는 작아질 것이 예상된다.

또한 동일한 크기의 액적 하에서 PTFE 코팅률이 0, 40, 60 wt%로 증가함에 따라 평균 과냉도가 증가하고 있다. 이는 GDL의 코팅률이 증가함에 따라 다공층이 물을 분산·흡수시키기 어려운 발수성 표면으로 전환되어 동일 수량에 대해 표면적을 보다 작게 하는 성질을 갖추어 GDL 내부로 물이 침투하기 어려워지고 액적의 접촉면적을 줄이는 역할을 하게 되어, 결국 복잡한 표면구조를 갖는 GDL 표면으로부터 과냉각 해소인자의 영향을 줄일 수 있게 함으로써 평균 과냉도의 증가에 영향을 준 것으로 추정된다.

3.2 반복 동결에 따른 과냉도 변화

본 실험에서 사용한 GDL은 두께가 0.19 mm의 종잇장(sheet) 형태로 PEMFC의 정상적인 작동을 위해서는 물의 적정 배출 및 수분의 적정유지 뿐만 아니라 내구성 측면을 갖추는 것이 중요하다. 이에 코팅된 GDL에 대하여 동일한 냉각 및 동결실험을 반

복하였을 때 평균 과냉도가 어떻게 달라지는지 살펴 봤다.

Fig. 6는 PTFE 코팅이 이루어진 GDL 표면에서 반복 냉각실험의 누계에 따른 평균 과냉도의 변화를 나타낸 것이다. 그 결과 동결 및 해동이 반복되는 실험이 반복될수록 평균과냉도는 지속적으로 감소하는 경향을 보였다. 이는 GDL에 PTFE 코팅을 하여 발수성을 개선시켰을 지라도 GDL 상의 액적에 대한 동결실험을 반복함에 따라 GDL을 구성하는 탄소섬유에 코팅된 PTFE는 부분적 박리를 일으켜 GDL의 발수성을 감소시키게 되고 GDL과 액적의 접촉면적 증가 및 액적의 GDL 내부로의 침투 증가로 이어짐으로서, 결국 과냉각 해소인자가 증가되어 평균 과냉도가 감소한 것으로 추정된다.

Fig. 7은 액적이 놓인 부분의 GDL 표면 일부를 반복실험 실시 전과 실시 후에 SEM으로 관찰한 사진이다. Fig. 7(a)는 동결실험 전의 GDL 표면 확대사진으로 탄소섬유 표면 주위로 PTFE층이 고르게 분포하는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 7(b)는 반복실험을 25회 실시한 후의 사진으로 PTFE 코팅이 부분적으로 박리가 이루어진 것을 확인할 수 있다. 이러한 변화를 접촉각 측정을 통해 수치화 하여 Fig. 8에 나타내었다. 접촉각은 접촉각 측정기(SEO, Phoenix 300, $\pm 0.1^\circ$)를 통해 화상처리에 의해 구하였다. 일반적으로 PTFE 코팅이 되지 않은 GDL의 표면에서는 100° 전후의 접촉각을 나타내었다. 그에 비해 PTFE 코팅이 이루어진 GDL에서는 PTFE 코팅률이 달라짐에 따라서, 즉 40 wt%일 때 $129\sim 130^\circ$ 에서 실험 후

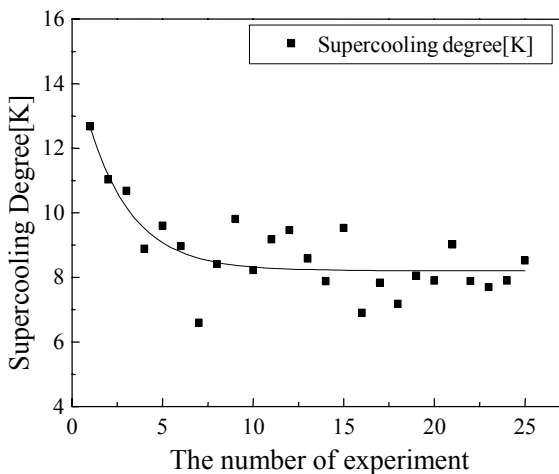
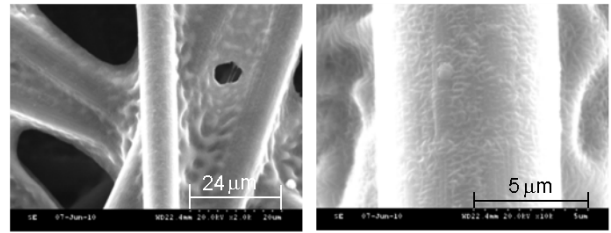
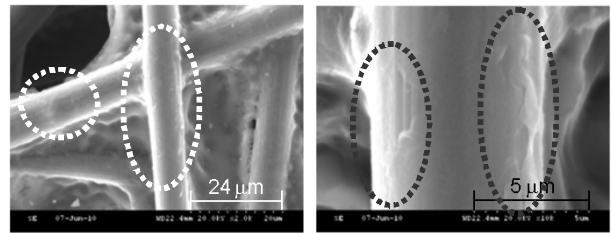


Fig. 6 The relationship between the number of experiment and the supercooling degree.



(a) PTFE coating before experiment



(b) damaged PTFE coating after freezing

Fig. 7 SEM photograph of carbon fiber in GDL.

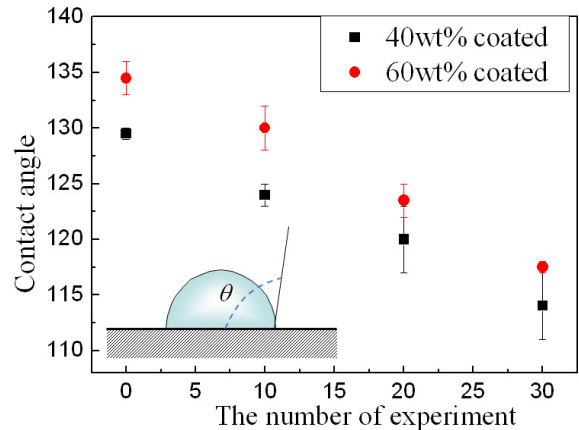


Fig. 8 The relationship between the number of experiment and contact angle.

$108\sim 112^\circ$ 로, 또한 60 wt%일 때는 $133\sim 136^\circ$ 에서 실험 후 $117\sim 121^\circ$ 로 접촉각이 각각 감소하였다. 냉각실험의 반복횟수가 증가함에 따른 접촉각의 감소는 Fig. 5의 결과와 정성적으로 일치하며 그 원인으로서 PTFE 코팅의 부분 박리에 의한 표면의 열물리적 특성 변화, 즉 발수성 특성의 약화에 기인한 것으로 판단할 수 있다.

4. 결 론

PEMFC 연료전지의 저온시동시의 문제점으로 지적되고 있는 미세다공질층 내 수분동결 거동을 과

악하기 위해 GDL 표면상의 액적에 대한 냉각 동결 실험으로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 발수성(PTFE)코팅의 유무에 관계없이 액적의 양을 6, 15, 30 μL 로 증가시키기에 따라 액적의 평균과냉도는 감소하였다.

2) GDL의 PTFE 코팅률이 0, 40, 60 wt%로 높아짐에 따라 표면에서 액적의 평균과냉도는 각각 6.9, 7.5, 10.1 K으로 증가하였다.

3) 반복 냉각 실험을 실시한 결과 GDL 표면에서 PTFE 코팅의 박리가 발생하였으며, 이러한 박리현상으로부터 접촉각이 감소하였고 과냉도가 점진적으로 감소하였다.

4) 반복실험으로부터 GDL 내 PTFE 코팅의 부분 박리가 발생하였고 반복실험 횟수가 증가함에 따라 GDL 표면에서 액적의 접촉각은 점차 감소하였으며 동결 해동의 반복이 발수성 약화를 가져오는 것으로 확인되었다.

후 기

이 논문 2009년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2009-0077782).

참고문헌

1. Urbani, F., Barbera, O., Giacoppo, G., Squadrito, G., and Passalacqua, E., 2008, Effect of operative conditions on a PEFC stack performance International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 33, No. 12, pp. 3137-3141.
2. Kraytsberg, A. and Ein-Eli, Y., 2006, PEM FC with improved water management, Journal of Power Sources, Vol. 160, No. 1, pp. 194-201.
3. Krishnamurthy, B. and Deepalochania, S., 2009, Effect of PTFE content on the performance of a Direct Methanol fuel cell International J. Hydrogen Energy, Vol. 34, No. 1, pp. 446-452.
4. Tang, H., Wanga, S., Pana, M., and Yuana, R., 2007, Porosity-graded micro-porous layers for polymer electrolyte membrane fuel cells, Journal of Power Sources, Vol. 166, No. 1, pp. 41-46.
5. Zhang, L., 2008, Model predictive control of water management in PEMFC, J. Power Sources, Vol. 180, No. 1, pp. 322-329.
6. Jiao, K. and Li, X., 2010, Cold start analysis of polymer electrolyte membrane fuel cells International journal of hydrogen energy, Vol. 35, No. 10, pp. 5077-5094.
7. Lim, N.-Y., Park, G.-G., Park, J.-S., Yoon, Y.-G., Lee, W.-Y., Lim, T.-W., and Kim, C.-S., 2006, Freeze/Thaw cycle effects on GDLs and MEAs of PEFC, proceedings of KSNRE 2006 Spring Annual Conference, pp. 96-98.
8. Lu, Z., Kandlikar, S. G., Rath, C., Grimm, M., Domigan, W., White, A. D., Hardbarger, M., Owejan, J. P., and Trabold, T. A., Water management studies in PEM fuel cells, Part II : Ex situ investigation of flow maldistribution, pressure drop and two-phase flow pattern in gas channels, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34, No. 8, pp. 3445-3456.
9. Toray GDL material catalog http://www.torayca.com/properties/en/images/report_eng09_2.html.