

MSP 기법을 적용한 고분자 전해질 연료전지 가스확산층의 포로시메트리 연구

이 용 택[†]
한남대학교 기계공학과

Porometric Study on the Gas Diffusion Layer in PEMFCs Using Method of Standard Porosimetry

Yongtaek Lee[†]

Department of Mechanical Engineering, Hannam University, Daejeon 306-791, Korea

(Received July 9, 2012; revision received December 24, 2012)

ABSTRACT: The structure of pore network of gas diffusion layers (GDLs) in PEMFCs plays a critical role in determining the transport phenomena of reaction gas as well as generated water. In addition, the interactive characteristics between water and surface of pore are no less important than the structural characteristics of pore network. In this study, porometric investigation is conducted for two kinds of GDL using method of standard porosimetry which enable to distinguish hydrophobic pores from hydrophilic pores of GDLs. The porosity of TGPH-120 decreases by 6% by adding 30 wt.% of PTFE, but the porosity of hydrophilic pores decreases by 12%. The relation of p_c - S_{nw} varies with the addition of PTFE, especially at low p_c .

Key words: Fuel cell(연료전지), PEMFC(고분자전해질 연료전지), GDL(가스확산층), Porosity (공극률), Capillary pressure(모세관압력), PTFE

기 호 설 명

p_c : 모세관압력 [Pa]
 r : 공극 직경 [m]

그 리 스 문 자

θ : 접촉각 [°]
 σ : 표면장력 [N/m^2]

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)는 각광받는 차세대 에너지원 중의 하나이며, 자동차와 같은 수송장치나 휴대용 전자장비와 같이 이동이 가능하면서도 높은 에너지밀도와 저장성을 가지는 응용분야에 적용이 기대되고 있다. PEMFC는 수소를 연료로 사용하며 환원제로 공기중의 산소를 이용하여 전력과 열을 발생시킨다. PEMFC의 내부에서 발생하는 반응물의 이동은 Fig. 1에 표현되어 있다. 전형적인 PEMFC는 폴리머형태의 전해질막(membrane)과 그 양쪽에 백금 등의 촉매층이 있고, 촉매층은 가스확산층(gas diffusion layer, GDL)로 덮혀있다. GDL의 외부에는

[†] Corresponding author

Tel.: +82-42-629-8279; fax: +82-42-629-8293

E-mail address: neotrin@hnu.kr

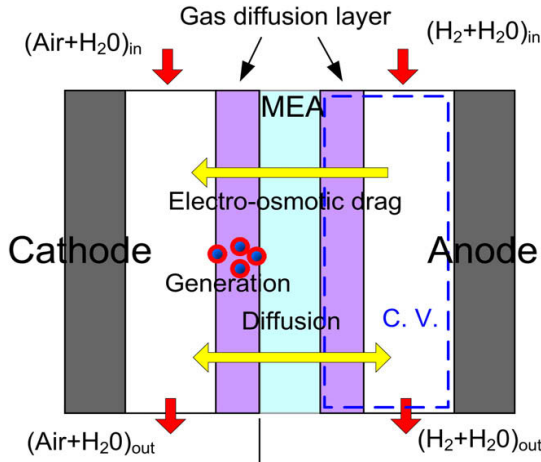
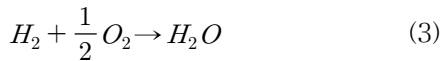
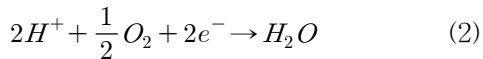
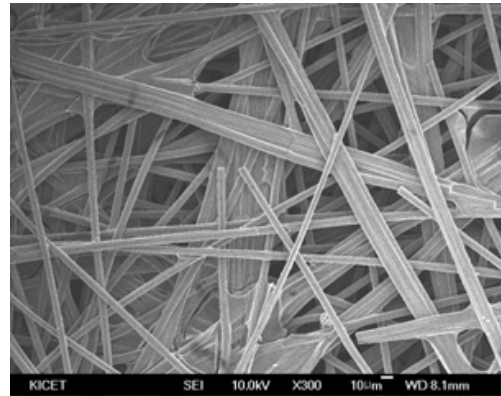


Fig. 1 Schematic of the water-transport mechanism in the PEMFC.⁽¹⁰⁾

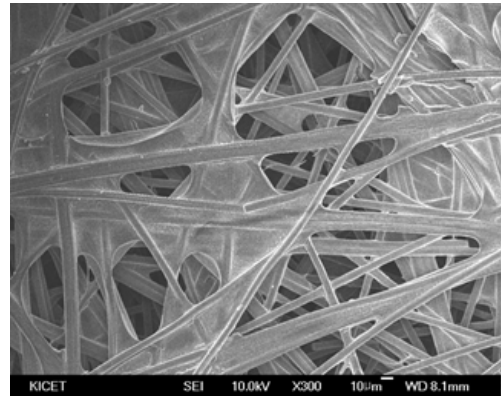
가스가 공급되는 채널이 존재한다. 수소극(anode)의 채널을 통하여 공급되는 수소는 GDL을 통하여 수소극의 촉매층으로 이동하고 그곳에서 프로톤과 전자로 분리된다(식(1)). 전자는 전극을 통하여 전지의 외부로 이동하고 프로톤은 이온만을 통과시키는 전해질막을 통하여 공기극(cathode)로 이동한다. 공기극의 촉매층에서는 수소극으로부터 이동해 온 프로톤과 공기극 채널로부터 공급된 산소, 그리고 공기극 전극을 통해 이동해 온 전자가 결합하여 물을 생성한다(식(2)). 이 과정을 종합하여 표현하면 식(3)과 같다.



고분자 전해질 연료전지에 있어서 수소, 공기와 같은 반응가스의 촉매층으로의 이동과 생성된 물의 플로우 채널로의 배출은 특히 고전류밀도 영역에서의 성능향상에 지배적인 역할을 한다. 이러한 물질전달은 GDL 내의 공극네트워크(pore network)를 통하여 발생하므로 이에 대한 연구가 중요하다. 그러나 GDL은 10 μm 정도의 두께를 가지는 매우 가는 탄소섬유를 무작위로 배치시키고 접합제를 이용하여 서로 고정시키는 방법으로 제조하기 때문에 이러한 탄소섬유들간의 간격으로 생성되는 공극네트워크의 형상과 크기는 임의로 결정할 수 없다. Fig. 2에 나타나 있듯이 탄소섬유들로 이루어진 공극의 크기도 다양할



(a)



(b)

Fig. 2 SEM images of GDLs with (a) 0 wt.% PTFE and (b) 20 wt.% PTFE.

뿐만 아니라 공극들의 연결로 이루어진 공극네트워크의 형상 역시 매우 복잡하다. 따라서 직접적인 방법으로는 그 크기와 분포를 측정하기 어렵다.

GDL과 같은 다공성물질의 porosity와 pore size distribution을 측정하기 위하여 기존에는 수은을 이용한 MIP(mercury intrusion porosimetry)가 널리 사용되었다.⁽²⁻⁵⁾ MIP는 사용압력 범위가 넓어서 압력에 따른 공극의 크기를 고해상도로 분석할 수 있는 장점이 있는 대신에 충분한 강도를 지니지 못한 시편의 경우에는 측정과정에서 파손될 수 있는 단점이 있다. 그리고 무엇보다도 MIP는 구조적인 분석이외에 발수도와 같은 공극의 표면 특성은 파악할 수 없다는 특징도 있다. 최근에 널리 사용되고 있는 GDL은 물의 배출성능을 향상시키기 위하여 PTFE와 같은 발수제를 GDL에 코팅하여 사용한다. 이 과정에서 모든 공극이 균일하게 코팅되지 않으므로 공극네트워크의 내부의 구조적인 특성뿐만 아니라 물과 공극의 표면과의 상호성질을 파악하는 것이 GDL에서의 물질이동을 예측하는데 오히려 더욱 중요한 요

소이다. GDL의 공극에서의 물의 이동은 공극의 크기가 매우 작기 때문에 capillary 메커니즘에 의하여 지배된다. 따라서 최근에 개발되고 있는 GDL은 물에 대한 capillary 특성을 조절하기 위하여 PTFE (polytetrafluoroethylene)과 같이 발수성을 띠고 있는 물질에 의하여 공극의 표면이 코팅처리 되어있다. Fig. 2(b)는 Fig. 2(a)와 동일한 GDL에 PTFE를 20 wt.% 코팅한 GDL의 SEM 이미지를 보여준다. 공극네트워크의 구조와 동시에 표면에서의 물의 젖음성의 변화가 예측된다. 이처럼 물이 통과유체로 사용되는 GDL은 구조적인 특성 이외에 공극의 표면과 물의 상호작용을 고려하는 것이 물의 이동특성을 분석하는 데 매우 중요하다.

본 연구에서는 다공성물질의 공극네트워크에 대하여 구조적인 특성과 동시에 공극 표면과 유체간의 상호특성을 측정하기 위하여 Vol'fkovich et al.⁽⁶⁾에 의하여 제안되고 개발된 MSP(method of standard porosimetry) 기법을 사용하여 다양한 종류의 GDL의 공극네트워크에 대한 연구를 진행하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 원리

MSP는 액체가 다공성물질 내부의 공극들로 자발적으로 흡수되는 성질과 접촉된 두 개 이상의 다공성 물질사이의 모세관압력 평형(capillary pressure equilibrium)을 이용한다. Fig. 3는 MSP의 원리를 나타내고 있다.⁽⁷⁾ MSP를 사용하기 위해서는 포화도(saturation)와 모세관압력의 관계가 알려진 다공성

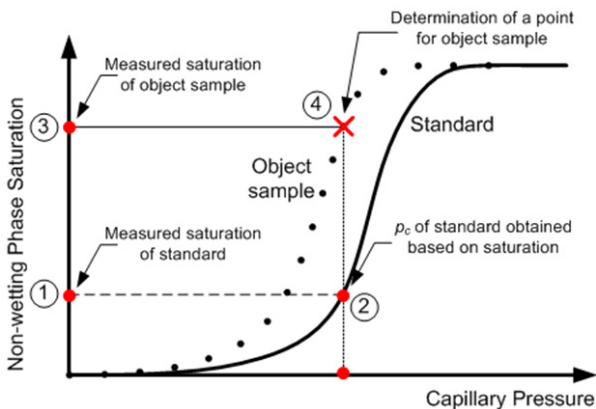


Fig. 3 Procedure of obtaining capillary pressure vs. saturation curve of object sample using MSP.

물질을 표준시료(standard)로 사용한다. 동일한 액체로 모든 공극들이 포화된 표준시료와 GDL 샘플을 접촉시킨 상태로 일정시간 유지시키면 두 다공성 물체내에 포함된 액체는 모세관압력의 평형상태에 도달하고 이후 다음의 단계를 거친다. ① 액체를 포함하고 있는 표준시료의 질량을 측정하고 건조 상태의 표준시료의 질량을 고려하여 표준시료의 포화도를 구한다. ② 이미 알고 있는 표준시료의 포화도-모세관압력($S_{nw}-p_c$) 곡선을 이용하여 현재의 모세관압력을 결정한다. ③ GDL 샘플의 질량을 측정하고 건조 상태의 GDL 샘플의 질량을 고려하여 GDL의 포화도를 결정한다. ④ GDL의 포화도와 표준시료의 p_c 를 이용하여 GDL에 대한 한 점을 결정한다. 표준시료와 GDL에 포함되어 있는 액체를 조금씩 증발시키며 ①~④단계를 반복하면 GDL 샘플에 대한 $S_{nw}-p_c$ 곡선을 완성할 수 있다. 모세관압력과 공극의 크기의 관계는 Young-Laplace equation^(8,9)으로부터 구할 수 있다.

$$p_c = \frac{2\sigma\cos\theta}{r} \quad (4)$$

2.2 실험장치 및 실험조건

Fig. 4는 표준시료와 GDL의 접촉이 일어나는 챔버의 개략도이다. 챔버내에서 GDL은 두 개의 표준시료와 접촉된 상태로 일정온도와 일정압력 조건하에서 일정시간 유지된다. 이러한 과정동안 시료들의 내부에 흡수되어 있는 유체의 일부가 증발되며 3개의 시료들 사이에서 새로운 모세관압력의 평형이 이

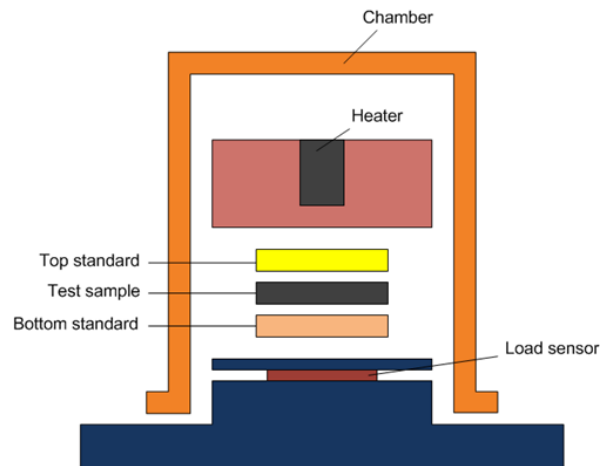


Fig. 4 Schematic of evaporation chamber used for MSP.

루어진다.

본 실험에서 GDL과 표준시료를 포화시키는 액체로는 옥탄과 물이 사용되었다. 옥탄은 젖음성이 매우 좋은 액체로서 거의 모든 표면에서 접촉각 $\theta \approx 0^\circ$ 로 근사가능하다. 따라서 옥탄을 포화액체로 사용한 경우는 GDL의 전체 공극률을 구할 수 있다. 그러나 물을 포화액체로 사용한 경우, 공극이 PTFE 등으로 발수코팅이 되어 있으면 자발적인 침투가 용이하지 않다. 따라서 물을 사용한 MSP의 결과는 물을 포함할 수 있는 친수공극들만 측정되게 된다. 챔버의 온도는 옥탄과 물의 경우 모두 50°C 로 유지하였다.

GDL의 발수성을 향상시키기 위하여 사용되는 PTFE의 영향을 측정하기 위하여 본 실험에서는 두 가지의 GDL을 사용하였다. 두 GDL은 TGPH-120을 바탕으로 하고 있으며 하나는 PTFE를 포함하지 않고, 다른 하나의 GDL은 30 wt.%의 PTFE를 포함하고 있다.

본 실험과정에서 단 단계에서의 포화도는 질량의 측정으로 결정되므로 질량 측정장치의 정확도는 매우 중요한 요소이다. 액체를 포함하고 있는 GDL의 질량은 정밀저울로 측정되었으며 저울의 해상도는 0.0001 g 으로 GDL에 포함되어 있는 액체의 미세한 질량변화를 측정하기에 적당하다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 5는 공극의 크기에 따라서 누적된 공극부피를 시편의 전체 부피에 대한 비율로 나타내고 있다. 작은 사이즈의 공극으로부터 그 크기가 커짐에 따라서 공극이 차지하는 부피의 변화를 누적하여 나타내기 때문에 실제로 해당 크기의 공극이 존재하지 않거나, 그 공극 내부로 액체가 유입되지 않는다면 그 영역에서는 그래프의 기울기가 0에 가깝게 된다. Fig. 5(a)는 내부에 흡수되는 액체로서 옥탄을 사용한 결과이다. 발수제인 PTFE가 각각 0 wt.%와 30 wt.%가 포함된 GDL을 비교한 결과 전체 공극률은 각각 78%과 72%로 PTFE가 포함되지 않은 GDL이 다소 높은 값을 나타내었다. 공극의 크기에 따른 공극부피의 변화를 살펴보면 PTFE 0 wt.%의 PTFE의 경우, 공극의 반지름이 약 $0.05\ \mu\text{m}$ 에서부터 $0.1\ \mu\text{m}$ 사이에서 공극부피가 약간 증가함을 알 수 있다. 이 크기에 해당되는 공극은 탄소섬유들로 인하여 구성된 실질적인 공극 이라기보다는 탄소섬유의 표면이나, 탄소섬유를 서로 접합시켜주는 접합제의

표면, 그리고 탄소섬유와 접합제 간의 일부 공극의 크기가 측정된 것으로 판단된다. 같은 맥락에서 30 wt.%의 PTFE를 포함하고 있는 GDL의 경우에는 PTFE의 코팅에 의하여 탄소섬유의 표면 일부나, 아니면 아주 작은 공극들이 먼저 메꾸어졌기 때문에 반경 $0.1\ \mu\text{m}$ 부근에서의 공극부피의 증가의 정도가 다소 작으며 해당되는 공극의 크기도 다소 큰 쪽으로 이동하였다. 두 가지의 GDL에 있어서 공통적으로 누적 공극부피는 공극의 반경이 약 $10\ \mu\text{m}$ 와 $25\ \mu\text{m}$ 사이에서 급격히 증가함을 볼 수 있다. 이는 GDL을 구성하고 있는 대부분의 공극의 반경이 $10\ \mu\text{m}$ 에서 $25\ \mu\text{m}$ 사이에 위치하고 있음을 보여준다.

물을 사용하여 공극의 누적부피를 측정한 결과는 Fig. 5(b)에 표현되어 있다. PTFE가 포함되지 않은 GDL에 대해서는 거의 동일한 전체 공극률(78%)을 나타내고 있으나 30 wt.%의 PTFE가 포함된 GDL에 대해서는 약 66%로 옥탄을 사용한 경우와 다소 차이를 보이고 있다. 이는 공극의 일부가 PTFE로 코팅되어 물의 침투를 억제하고 있기 때문이다. 본 실험에서는 GDL 내부로의 물의 침투를 좀 더 증가시키기 위하여 물의 비등과정을 거쳤으며 비등과정이 없는 경우에는 GDL 내부로의 물의 침투는 더욱 어렵게 될 것이다.⁽⁷⁾ Fig. 5(b)에 나타나있는 그래프들은 Fig. 5(a)의 그래프와 비교하였을 때 공극의 분포가 계속하여 완만하게 증가하며 공극의 사이즈가 넓은 범위에 걸쳐져 있는 것과 같은 결과를 보여준다. 그러나 SEM 분석 등을 통하여 실제의 공극의 크기를 관찰한 결과 이는 실질적이지 못한 것으로 판단된다. 이와 같은 결과가 얻어진 이유를 다음과 같이 유추한다. 공극네트워크는 수없이 많은 공극들이 연결되어 생성되게 되는데 그 공극들이 모두 같은 발수성을 띠고 있는 것이 아니다. 즉 공극의 일부는 PTFE로 완벽히 코팅되기도 하지만 바로 인접한 공극의 경우는 일부만 코팅될 수도 있으며 그 인접한 공극은 PTFE의 영향을 받지 않았을 수도 있다. 이와 같이 하나의 공극네트워크 내에서 일관되지 않은 복잡한 물과의 상호특성을 가지고 있기 때문에 GDL과 표준시료 사이의 모세관압력의 관계가 물이 조금씩 증발할 때 마다 새로운 평형에 이르게 되고 식(4)에서 계산된 바와 같이 공극의 크기도 넓은 범위에 분포된 것과 같이 결과를 나타내었다.

Fig. 6은 모세관압력(p_c)와 포화도(S_{sw})의 관계를 나타내었다. p_c - S_{sw} 의 관계는 GDL 내부에서의 물의

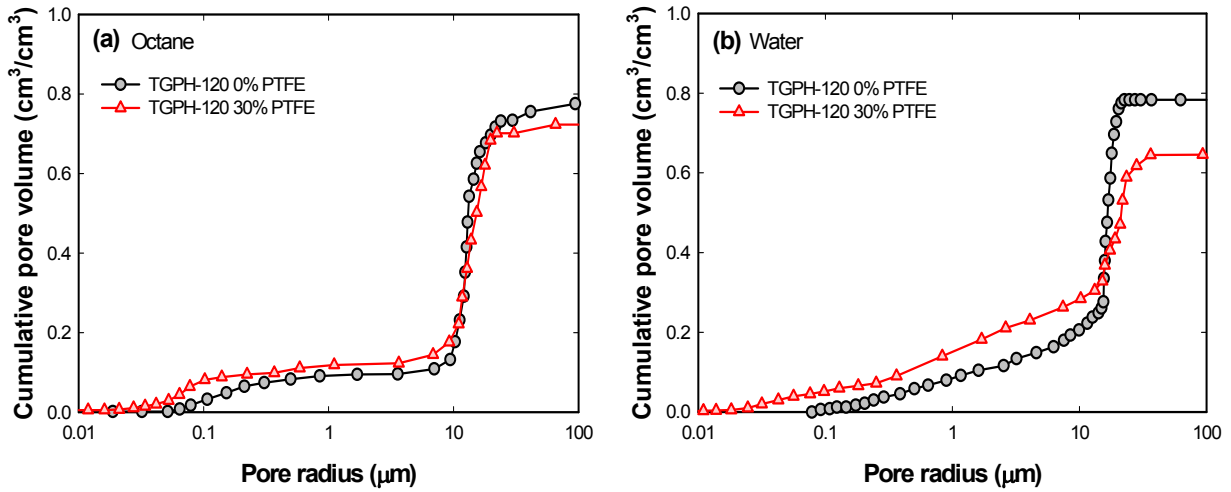


Fig. 5 Cumulative pore volume for GDL with 0 and 30 wt.% PTFE when the liquid is (a) octane and (b) water.

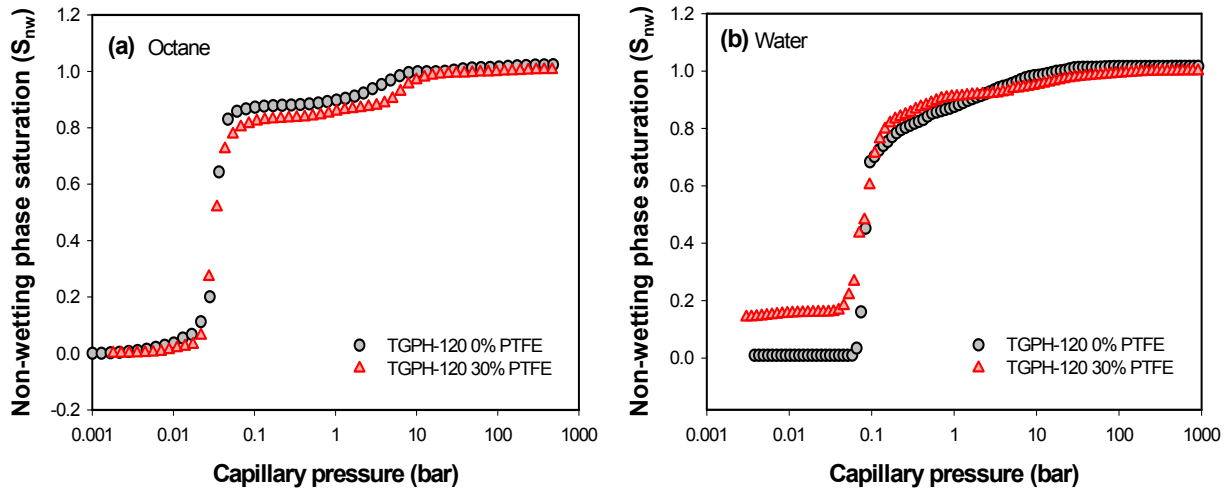


Fig. 6 Comparison of saturation vs. capillary pressure curves for GDLs with 0 and 30 wt.% PTFE when the liquid is (a) octane and (b) water.

잔존량을 예측하는데 있어서 매우 유용한 정보이다. p_c-S_{nw} 의 관계는 실험을 통한 상관식으로 얻을 수 있으나 실제의 PEMFC의 GDL에 대한 관련 연구가 부족하여 최근까지도 GDL의 모델링에 있어서 Leverett J-function을 주로 사용하고 있는 실정이다. 이 Leverett J-function은 흙과 모래와 같은 입자로 이루어진 다공성물질에서의 물의 이동을 통하여 얻어진 결과물이며 GDL과 같은 혼합된 젖음성을 띠는 물질에서의 물의 이동을 예측하기에는 정확성이 상당히 떨어지기에 이를 보완하기 위하여 실제의 GDL을 이용한 p_c-S_{nw} 의 상관식이 필요하다.⁽¹¹⁾

Fig. 6(a)는 옥탄을 사용한 경우의 결과이다. 그래프의 세로축은 non-wetting phase(이 경우에는 공기)

의 포화도이며 각각의 GDL의 공극부피를 기준으로 하였기 때문에 0에서 1사이에서 존재한다. 옥탄을 사용한 경우 각각 0 wt.%와 30 wt.%의 PTFE를 포함하고 있는 GDL에 대하여 거의 동일한 패턴을 나타내고 있다. 옥탄을 사용한 경우는 공극의 표면과 액체와의 상호특성의 영향이 없기 때문에 이 결과는 30 wt.%의 PTFE 함유량이 전체적인 공극네트워크의 구조적인 분포를 크게 변화시키지 않았음을 의미한다. 반면에 물을 사용한 Fig. 6(b)의 경우에는 높은 모세관압력 범위에서는 두 가지의 GDL이 유사한 패턴을 보이나 30 wt.%의 PTFE를 포함하고 있는 GDL의 경우 낮은 모세관압력(< 0.1 bar)에서 공극기가 완전히 제거되지 못하였다. 이는 일부의 공극이 PTFE

에 의하여 발수성을 가지게 되어 물이 침투하지 못하고 공기로 채워진 공극의 비율을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 MSP 기법을 이용하여 서로 다른 PTFE 함유량을 가지는 GDL의 공극네트워크에 대하여 구조적인 특성을 측정하였고, 이와 더불어 공극의 표면과 그 곳에 침투하는 액체와의 상호특성을 분석하였다. 이를 통하여 아래와 같은 결론을 도출하였다.

(1) TGPH-120 GDL은 30 wt.%의 PTFE 코팅으로 인하여 전체 공극률은 약 6% 감소하였다. 그러나 실질적으로 물이 침투할 수 있는 공극은 발수코팅으로 더욱 감소되었으며 PTFE를 함유하고 있지 않은 GDL에 비하여 12% 정도 감소하였다.

(2) GDL을 구성하고 있는 공극의 크기는 약 10 μm 에서 25 μm 사이의 반경을 띠고 있으며 PTFE의 함유로 인하여 그 크기가 크게 변화하지 않았다.

(3) 물에 대한 p_c - S_{nw} 의 관계는 30 wt.%의 PTFE 함유로 인하여 다소 차이를 보이며 일부의 발수공극들로 인하여 S_{nw} 이 0에 도달하지 못하였다.

후 기

이 논문은 2012학년도 한남대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, Y., Kim, B., Kim Y., and Li, X., 2011, Appl. Energy, Vol. 88, pp. 5111-5119.
2. Antolini, E., Pozio, A., Giorgi, L., and Passalacqua, E., 1998, J. Mater. Sci., Vol. 33, pp. 1837-1843.
3. Kong, C. S., Kim, D. Y., Lee, H. K., Shul, Y. G., and Lee, T. H., 2002, J. Power Sources, Vol. 108, pp. 185-191.
4. Lee, H. K., Park, J. H., Kim, D. Y., and Lee, T. H., 2004, J. Power Sources, Vol. 131, pp. 200-206.
5. Lee, C. and Merida, W., 2007, J. Power Sources, Vol. 164, pp. 141-153.
6. Volkovich, Y. M., Bagotzky, V. S., Sosenkin, V. E., and Blinov, I. A., 2001, Colloids Surf. A, Vol. 187-188, pp. 349-365.
7. Lee, Y., Shakhshir S. A., Li, X., Structure and wettability characterization of gas diffusion layers in proton exchange membrane fuel cells, Unpublished.
8. Gostick, J. T., Fowler, M. W., Ioannidis, M. A., Pritzker, M. D., Volkovich, Y. M., and Sakars, A., 2006, J. Power Sources, Vol. 156 pp. 375-387.
9. Kumber, E. C., Sharp, K. V., and Mench, M. M., 2007, J. Electrochem. Soc., Vol. 154, pp. B1295-B1304.
10. Lee, Y., Kim, B., and Kim, Y., 2009, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 34, pp. 7768-7779.
11. Kumber, E. C., Sharp K. V., and Mench M. M., 2007, J. Power Sources, Vol. 168, pp. 356-368.

1. Lee, Y., Kim, B., Kim Y., and Li, X., 2011, Appl.