

건조조건에 따른 고분자 전해질 연료전지 기체확산층 기공분포 변화

진정환, 박기태, 조동현, 김성현*
고려대학교 화공생명공학과
(kimsh@korea.ac.kr)

Effect of drying condition on pore distribution of micro porous layer (MPL) in polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) by using pore forming agent

Jeong Hwan Chun, Ki Tae Park, Jo Dong Hyun, Sung Hyun Kim*
Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
(kimsh@korea.ac.kr)

서론

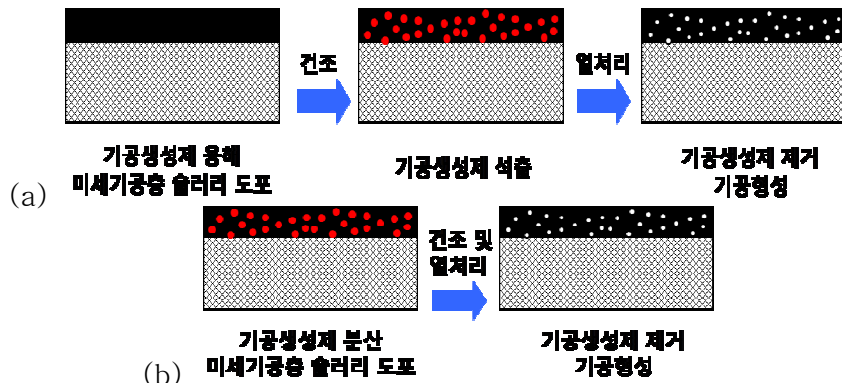
고분자 전해질 연료전지 (PEMFC)의 기체확산층 (GDL)은 원료가스가 촉매층에 고르게 전달 되도록 하는 이동 통로를 제공하며, 운전 중 촉매층에서 생성된 물의 배출 통로로 이용된다. 연료전지를 고전류밀도 영역에서 운전하게 되면 다량의 물이 촉매층에서 생성되게 되고 이때 생성된 물이 빠르게 배출되지 않으면 원료가스의 이동을 방해하여 전지 성능의 감소를 초래하게 된다 [1]. 이에 따라 촉매층에서 생성된 물의 배출을 용이하게 하기 위하여 기체확산층을 다공성기체 (GDM)와 미세기공층 (MPL)의 이중 구조로 제조한다. 기체확산층 내의 미세기공층은 보통 카본 파우더와 테프론 (PTFE)의 혼합물로 이루어져 있다. 촉매층과 접촉하는 미세기공층은 접촉저항을 최소화 하기 위하여 표면이 매끄럽고, 촉매층에서 생성된 물을 빠르게 제거하기 위하여 소수성이 강하여 접촉각이 크다. 지금까지 미세기공층의 구성물질 및 함량이 미세기공층의 물성과 전지성능에 미치는 영향을 분석하는 실험이 진행되어 왔다 [2]~[6]. 미세기공층을 통해 물과 원료가스가 이동하기 때문에 미세기공층의 기공도와 기공 분포는 전지성능과 밀접한 관련이 있다.

이 연구의 목적은 미세기공층 건조과정에서 건조조건에 따른 미세기공층의 기공도와 기공 분포를 변화를 파악하고 이 변화가 전지성능에 미치는 영향을 분석하는 것이다. 미세기공층은 슬러리 상태로 다공성기체 위에 도포된 후 건조, 열처리 과정을 거치게 되는데 이때 건조 온도에 따라 미세기공층의 기공도와 기공분포는 달라지게 된다. 본 실험에서는 건조조건에 따른 미세기공층의 기공 변화를 좀더 확실히 하기 위하여 미세기공층 슬러리 제조 시에 기공형성제를 첨가하였다. 이때 사용된 기공생성제는 열처리 과정에서 분해 또는 기화가 가능하여 열처리 후 잔류물질이 없어야 하며, 제조 과정에서 유해한 물질이 발생해서는 안되는 특성을 지녀야 한다. 수은 기공도계를 사용하여 기공도 및 기공 분포의 변화를 측정하였다.

실험

증류수와 프로필렌글리콜을 혼합한 용매에 카본파우더와 테프론 현탁액을 첨가하여 미세기공층 슬러리를 제조한다. 이렇게 제조한 슬러리를 다공성기체로 사용된 카본페이퍼 위에 도포한다. 도포가 완료 되면 100°C에서 건조과정을 통해 용매를 제거하고, 350°C에서 열처리를 실시한다.

기공생성제는 미세기공층 슬러리 제조 과정에서 첨가한다. 기공생성제의 종류에 따라 2가지 방식으로 기공을 형성하게 된다. 기공생성제가 미세기공층 슬러리 용매에 용해될 경우 건조과정을 통해 석출 시키고 열처리과정에서 제거한다 (Fig. 1 (a)). 기공생성제가 미세기공층 슬러리 용매에 녹지 않을 경우 슬러리 내에 기공생성제를 분산시켜 석출과정 없이 바로 열처리를 통해 제거한다 (Fig. 2 (b)).



< Fig. 1 기공형성제 첨가를 통한 기공형성 : (a) 용해, (b) 분산 >

이번 실험에서 사용된 기공형성제의 종류 및 특성은 Table. 1 에 정리하였다 [7].

< Table. 1 기공형성제 종류 및 특성 >

물질명	분자식	분자구조	분해온도	비 고
탄화수소암모늄 Ammonium bicarbonate	NH_4HCO_3	NH_4^+ 	107.5°C 이상	슬러리 용매에 용해됨 열처리 과정에서 분해됨 암모니아와 이산화탄소로 분해됨.

이번 실험에서는 3가지의 건조조건을 설정하여 시료를 제조하였다. 건조조건은 저온, 중온, 고온 3가지로 나누어서 실험하였고, 기공도 비교를 위해 기공형성제를 포함하지 않고 중온에서 건조한 시료를 제조하였다. 4 가지 미세기공층의 제조 조건은 Table. 2 에 정리하였다.

< Table. 2 미세기공층 제조 조건>

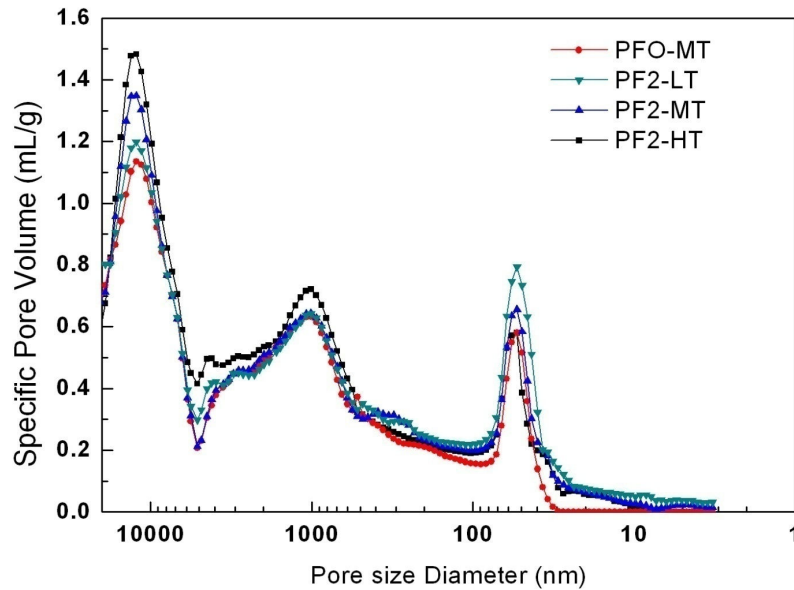
Sample	공정특성	비 고
PF2-LT	저온 건조	기공형성제 탄산수소암모늄 사용
PF2-MT	중온 건조	
PF2-HT	고온 건조	
PFO-MT	중온 건조	기공형성제 미사용

제조된 미세기공층 시료의 기공 분포는 수은 기공도계를 사용하여 측정하였고, 기공도 및 기공분포와 밀접한 관련이 있는 기체투과도 (Darcy coefficient)는 실험실에서 자체 제조한 실험 장비를 사용하여 측정하였다.

전지성능 측정은 2가지 가습조건에서 실시하였다. 고가습 조건인 상대습도 100%와 저가습 조건인 상대습도 50%에서 전지성능을 측정하였다. Cell의 온도는 65°C로 설정하였고, 수소 / 공기의 stoichiometry는 1.5 / 2.0 으로 설정하였다. Cell의 체결 압력은 90 kgf/cm² 으로 유지하며 Constant current 방식으로 전지성능을 측정하였다.

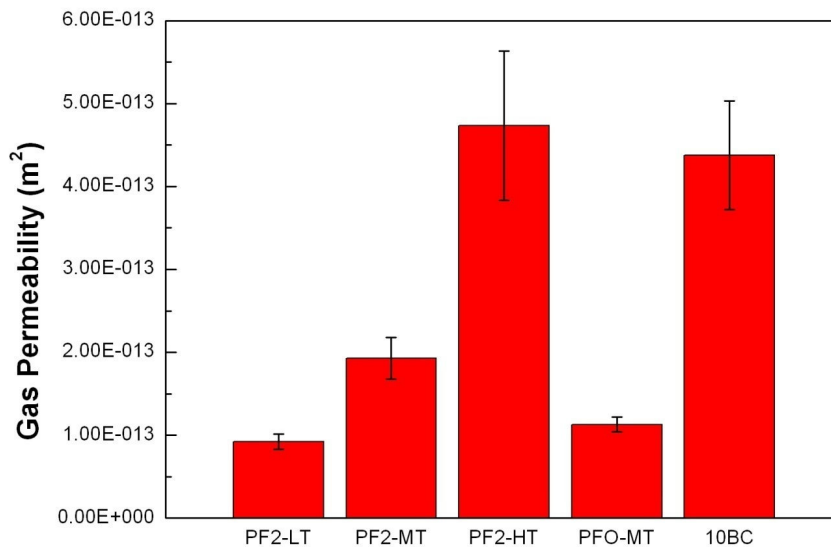
결과 및 토론

건조조건에 따른 미세기공층의 기공분포 측정결과는 Fig. 2 와 같다.



< Fig. 2 건조조건에 따른 미세기공층의 기공분포 >

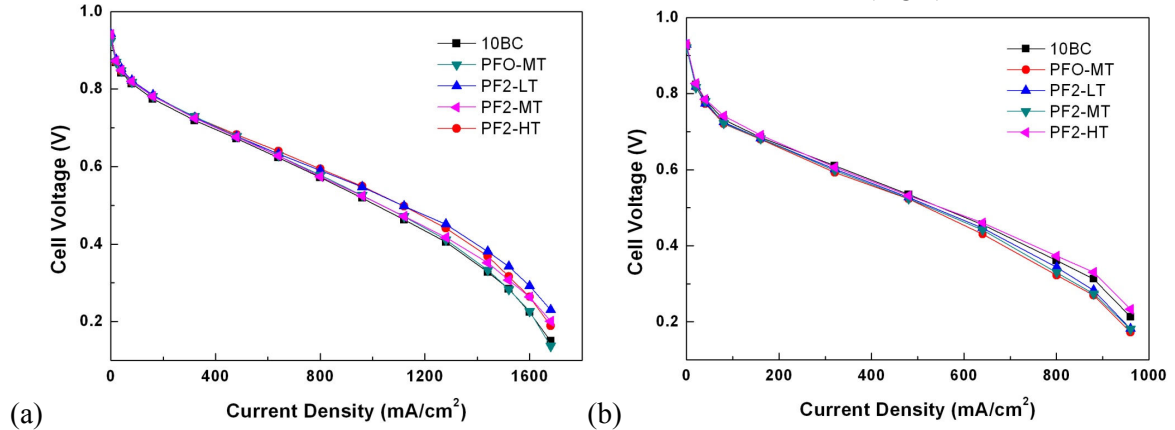
기공 분포의 측정 결과 저온에서 건조한 경우 100nm 이하의 작은 기공이 많이 발달하고 고온에서 건조한 경우 1 μ m 이상의 큰 기공이 많이 발달하는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 기공 분포는 기체투과도에 영향을 미친다 (Fig. 3).



< Fig. 3 건조조건에 따른 미세기공층 기체투과도 >

Fig.3 에서 볼 수 있듯이, 건조 온도가 증가함에 따라 미세기공층의 기체투과도가 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 건조온도가 높을수록 큰 기공이 많이 발달하여 기체투과도가 증가기 때문이다. 또한 같은 중온에서 건조한 경우에 기공 형성제를 사용한 PF2-MT가 기공형성제를 사용하지 않은 PFO-MT 보다 기체투과도가 큰 것으로 보아 기공형성제가 제 기능을 수행하였다는 것을 알 수 있다. 마지막의 10BC는 현재 가장 많이 쓰이는 GDL 중 하나로 기체투과도의 절대적인 값을 비교하기 위하여 측정하였다.

이러한 기공분포와 기체투과도는 전지성능에 큰 영향을 미친다 (Fig.4)



< Fig. 4 전지성능 측정 결과 ; (a) RH 100%, (b) RH 50% >

Fig. 4 에 따르면 상대습도 100%의 고가습 조건에서는 저온 건조를 통해 작은기공이 발달한 PF2-LT가 가장 우수한 성능을 보이고, 상대습도 50%의 저가습 조건에서는 고온 건조를 통해 큰 기공이 발달한 PF2-HT가 가장 우수한 성능을 보인다. 이는 고가습 조건에서는 고전류 밀도 영역에서 많은 양의 물이 발생하기 때문에 물배출에 유리한 작은 기공이 발달한 MPL (PF2-LT)을 사용한 경우 전지성능이 좋고, 저가습 조건에서는 많은 양의 물이 발생하지 않기 때문에 원활한 물배출 보다 원료기체의 이동에 유리한 큰기공이 발달한 MPL (PF2-HT) 을 사용한 경우가 전지성능에 좋은 영향을 미치기 때문으로 해석된다.

결론

미세기공층의 건조조건이 기공도 및 기공 분포에 미치는 영향을 알아보기 위하여 3가지의 건조조건에서 실험을 실시하였다. 저온, 중온, 고온에서 각각 건조된 시료는 수은기공도계를 사용하여 기공분포를 측정하였고, 자체 제조한 실험 장비를 사용하여 기체투과도를 측정하였다. 기공분포와 기체투과도 측정 결과 미세기공층을 저온에서 건조한 경우 100nm 이하의 작은 기공이 발달하여 기체투과도가 작으며, 고온에서 건조한 경우 1 μ m 이상의 큰 기공이 발달하여 기체투과도가 크게 나타났다. 전지성능 측정결과 RH 100% 조건에서는 물배출에 유리한 작은 기공이 발달한 저온 건조 미세기공층을 사용한 경우가 가장 좋은 전지성능을 보였고, RH 50% 조건에서는 원료 기체의 이동에 유리한 큰 기공이 발달한 고온 건조 미세기공층을 사용한 경우가 가장 좋은 전지성능을 보였다.

참고문헌

- [1] Passalacqua E, Lufrano F, Sguadrino G, *ElectrochimActa* **43**, 3665 (1998)
- [2] Antolini E, Passos RR, Ticianelli EA, *J. Power Sources* **109**, 477 (2002)
- [3] Jordan LR, Shukla AK, Behrsing T, *J. Power Sources* **86**, 250 (2000)
- [4] Wang XL, Zhang HM, Zhang JL, *Electrochim Acta* **51**, 4909 (2006)
- [5] Jordan LR, Shukla AK, Behrsing T, *J. Appl Electrochem* **30**, 641 (2000)
- [6] Giorgi L, Antolini E, Pozio A, Passalacqua E, *Electrochim Acta* **43**, 3675 (1998)
- [7] 金炳熙 (2000), 한국사전연구소, 成文 理化學辭典