



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2022년 8월
석사학위 논문

가스 확산 층 열화에 의한 고분자
전해질막 연료전지의 성능 저하
연구

조선대학교 대학원

기계공학과

문종운

가스 확산 층 열화에 의한 고분자 전해질막 연료전지의 성능 저하 연구

Effect of gas diffusion layer degradation on performance of
polymer electrolyte membrane fuel cell

2022년 8월 26일

조선대학교 대학원

기계공학과

문종운

가스 확산 층 열화에 의한 고분자 전해질막 연료전지의 성능 저하 연구

지도교수 정 성 용

이 논문을 공학석사 학위 신청 논문으로 제출함

2022년 04월

조선대학교 대학원

기 계 공 학 과

문 종 운

문종운의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 조 홍 현 (인)

위 원 조선대학교 교수 정 성 용 (인)

위 원 조선대학교 교수 박 정 수 (인)

2022년 05월

조선대학교 대학원

Contents

Contents	i
List of Figure	iii
List of Table	v
Nomenclature	vi
Abstract	viii
제 1 장 서론	1
제 1 절 연구 배경	1
제 2 절 연구 목적	4
1. PEMFC의 구성	4
2. PEMFC의 작동 원리	6
3. 물관리의 중요성과 GDL 열화	11
제 2 장 실험 장치 및 방법	15
제 1 절 GDL 가속 열화 방법	15
제 2 절 접촉 각 측정	16
제 3 절 투과 압력 측정	17
제 4 절 PEMFC 성능 측정	18
제 5 절 PEMFC 가시화 촬영	23
제 6 절 촬영 이미지 처리	25

제 3 장 실험 결과 및 분석	27
제 1 절 접촉 각 변화	27
제 2 절 투과 압력 비교	31
제 3 절 I-V curve 분석	37
제 4 절 Liquid fraction	43
제 5 절 Flow pattern and residual liquid	47
1. Flow pattern	47
2. 잔류 액체 분석	56
 제 4 장 결 론	 59
 참고문헌	 61

List of Figure

Fig. 1.1 Configuration and operating principle of PEMFC	5
Fig. 1.2 Chemical reaction at cathode (Production of water)	8
Fig. 1.3 Configuration of MEA	9
Fig. 1.4 Nafion structure	10
Fig. 1.5 Chemical reaction in ionomer (ion conduction)	10
Fig. 1.6 SEM images of (a) GDL substrate and (b) MPL	14
Fig. 2.1 Accelerated degradation method of GDL	15
Fig. 2.2 Contact angle meter schematic diagram	16
Fig. 2.3 Schematic diagram of the pressure measurement	17
Fig. 2.4 Schematic diagram of the experimental PEMFC	21
Fig. 2.5 Schematic diagram of the performance measuring device	21
Fig. 2.6 Schematic diagram of visualization cell	24
Fig. 2.7 Schematic of visualization cell imaging	24
Fig. 2.8 Image processing process	26
Fig. 3.1 Contact angle at a solid-liquid-gas contact line	29
Fig. 3.2 Contact angle measurement data	30
Fig. 3.3 Contact angle reduction rate comparison graph	30
Fig. 3.4 Snap-off mechanism (a) before water penetration, (b) water passing through, (c) after the water has passed through	33
Fig. 3.5 Real-time flow rate change comparison graph(0.01 ml/min)	34
Fig. 3.6 Real-time flow rate change comparison graph(0.1 ml/min)	34
Fig. 3.7 GDL surface SEM images according to degradation time (a) original, (b) 12hr (c) 24hr	35
Fig. 3.8 MPL surface SEM images according to degradation time (a) original, (b) 12hr, (c) 24hr	36
Fig. 3.9 I-V curve performance measurement data	41
Fig. 3.10 Voltage reduction rate comparison graph	41
Fig. 3.11 I-P curve performance measurement data	42
Fig. 3.12 Maximum power reduction rate comparison graph	42

Fig. 3.13 Comparison of the contact angle between experimental and visualized PEMFC component 45
Fig. 3.14 Comparison of voltage reduction rates of experimental and visualized cells at 1.0 A/cm² 44
Fig. 3.15 Liquid fraction measurement data according to degradation time 46
Fig. 3.16 Types of two-phase flow through a horizontal pipe 49
Fig. 3.17 Comparison of flow patterns in the inlet channel (a: Original, b: 12 hr, c: 24 hr) 53
Fig. 3.18 Comparison of flow patterns in the middle channel (a: Original, b: 12 hr, c: 24 hr) 54
Fig. 3.19 Comparison of flow patterns in the outlet channel (a: Original, b: 12 hr, c: 24 hr) 55
Fig. 3.20 Residue distribution comparison (a: Original, b: 12 hr, c: 24 hr) 58

List of Table

Table 1.1 Types of fuel cells	3
Table 2.1 Theoretical flow rates of hydrogen and oxygen according to current change	22
Table 2.2 Theoretical flow calculation constant	22

Nomenclature

Symbol

F	:	패러데이 상수
I	:	전류 [A]
P	:	전력 [W]
R	:	저항 [Ω]
V	:	전압 [V]
θ	:	각도 [$^{\circ}$]
γ_{SV}	:	고체와 기체의 계면 에너지 [N/m]
γ_{SL}	:	고체와 액체의 계면 에너지 [N/m]
γ_{LV}	:	액체와 기체의 계면 에너지 [N/m]
P_{BT}	:	다공성 물질을 투과하기 위한 최대 압력 [N/m]
σ_{Water}	:	물의 표면장력 [N/m]
r_{pore}	:	기공의 크기 [μm]

Abstract

Effect of gas diffusion layer degradation on performance of polymer electrolyte membrane fuel cell

Moon Jong Woon

Advisor : Prof. Jung, Sung Yong, Ph.D.

Department of Mechanical, Engineering

Graduate School of Chosun University

Greenhouse gases such as carbon dioxide emitted from the reckless use of fossil fuels have accelerated global warming. Countries around the world are conducting various researches on new and renewable energy to replace fossil fuels to solve the various environmental problems caused by global warming. Among the different renewable energy technologies, polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) have high energy density, high output efficiency, and no emission of pollutants, attracting significant attention as future energy in various industrial fields. However, PEMFC has not yet become popular due to its high price and short lifetime. PEMFC converts chemical energy to electrical energy, which reduces the durability of internal components due to electrochemical degradation during operation, resulting in reduced operating performance. PEMFC's component degradation and reduced performance are closely related to water management controlled by the hydrophobicity of the gas diffusion layer (GDL). GDL's substrate and micro porous layer (MPL) gradually deteriorate as the operation time of the fuel cell increases, reducing hydrophobicity and cause flooding and drying, which lowers the overall efficiency of PEMFC.

Currently, PEMFC research is focused on improving the performance of the electrolyte membrane where the electrochemical reaction takes place and the catalyst layer containing platinum. However, as the drying and flooding phenomenon caused by the failure of water management accelerates the degradation of other parts and reduces the performance of the PEMFC, various studies need to be conducted on the cause and improvement of the performance of GDL, which plays the role of water management. In this study, an accelerated decomposition method using hydrogen peroxide was used to investigate the

effect of GDL degradation. To confirm the characteristic change of GDL due to the degradation of GDL, the contact angle of the surface and the pressure change during water injection were measured and compared in real time. GDL samples with different degradation times were combined into a single cell to observe the performance degradation of PEMFC. In addition, to analyze the cause of the performance decrease, the change in the two-phase flow in the channel due to the deterioration of the GDL was observed through a specially manufactured visualization cell. The flow occurring during the operation was captured and analyzed with a high-speed camera. The performance measurement cell and visualization cell were fabricated with fresh parts except for the degraded GDL of the cathode to observe whether the degradation of GDL affects the performance of the PEMFC.

The experimental results showed that the performance of a single cell decreased even though only the GDL was degraded, and the maximum power density and current density decreased according to the degree of degradation of the GDL. This means that the maximum power and operating time of the cell have been reduced. Due to the decreased hydrophobicity and the degradation of GDL, the contact angle of the surface gradually decreased with the degradation time. The water pressure required to penetrate the surface of the GDL also gradually decreased, and it was confirmed that the time taken to reach saturation inside of the GDL is getting shorter. This means that the polytetrafluoroethylene (PTFE) added for hydrophobicity inside the GDL is gradually lost over time, making it easier for water to pass through. Due to these reasons, as the GDL was degraded, the two-phase flow shape in the channel changed from the droplet shape to the annular flow. After the flow, the amount of water and residence time remaining on the surface of the GDL and the ribs of the channel gradually increased. The increase in the residence time of water in the channel and clogging of the internal pores due to the decrease in the hydrophobicity of the GDL prevents oxygen supplied as a reactant from diffusing toward the catalyst layer of the polymer electrolyte membrane, thereby increasing the mass transport loss. Due to these losses, the number of reactants required for a chemical reaction decreased as the current density increases, resulting in reduced performance.

Keywords: Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), Gas diffusion layer(GDL) degradation, Flow visualization, Reduced hydrophobicity, Mass transport loss

제 1 장 서론

제 1 절 연구 배경

2차 산업혁명 이후 인류의 문명은 급속도로 발전하였으며 현재까지도 지속적으로 발전하고 있다. 하지만 이러한 발전 뒤에는 환경오염이라는 책임이 뒤따랐다. 생활의 편리함과 인류의 발전을 위한 목적으로 인간은 무분별하게 환경을 파괴하였고, 특히 석유, 석탄 등과 같은 화석연료 사용량의 증가는 CO₂와 같은 온실가스를 대기 중으로 급격하게 배출시켰다. CO₂가 축적된 대기는 햇빛을 흡수한 이후 지구 표면에서 방출되는 복사 에너지를 가두고 지구를 가열하여 지구 온난화를 가속화시켰다. 지구 온난화는 극지방의 빙하를 해빙시켜 해수면을 상승시켰으며, 폭염과 가뭄, 엘니뇨와 라니냐 등 여러 가지 자연재해를 동반하며 인류의 생명을 위협하고 있다. IPCC 5차 평가 보고서에 따르면 현대의 지구온난화는 인간에 의해 발생했을 확률이 95%라고 평가하였고, 실제로 지구의 온도는 산업화 혁명 이전보다 급속도로 상승하였다 [1]. L. Al-Ghussain에 따르면 여러 온실가스 중에서도 대기 중의 CO₂ 농도가 지구 온난화에 지배적인 영향을 미친다고 하였다 [2]. 만약 우리 인간이 별다른 조치를 하지 않은 채 온실기체를 지속적으로 배출한다면, 편의를 위해 미뤄왔던 책임을 져야 할 것이다. 이러한 문제를 인지하고 대처하기 위해 전 세계의 여러 선진국은 2015년 12월 12일 파리에서 2100년까지 전 지구 평균 지표 기온 상승을 산업혁명 이전 대비 1.5℃ 이하로 낮추기 위한 파리 협정을 체결하였으며, 화석연료의 사용을 줄이기 위해 각국에서는 자동차의 배기가스에 탄소세를 도입하여 정해진 양 이상으로 이산화탄소를 배출할 시 그에 따른 세금을 부과하는 제도를 도입하고 있다 [3, 4]. 현재 국내에서는 온실가스 감축을 위한 친환경 자동차의 핵심 기술로 전기 자동차를 공급하고 있으며, 수소 자동차 개발을 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있다 [5].

이러한 문제로 현재 대부분의 나라에서는 화석연료를 대체할 신재생 에너지를 개발하는 연구들이 활발하게 이루어지고 있으며, 우리나라에서도 신재생 에너지를 개발하기 위한 연구가 많이 이루어지고 있다. 태양광, 풍력, 수력 등 여러 종류의

신재생 에너지 중에서도 연료전지는 수소를 연료로, 대기 중의 산소를 반응물로 사용하여 전기를 생성하는 전기 화학 에너지이며, 생성물로 물을 배출하여 NO_x , SO_x 등의 배기 연소물을 배출하지 않는 친환경성으로 인해 내연기관을 대체할 에너지 원으로 주목받고 있다 [6-10]. Table 1.1에 연료전지의 종류에 대해 나열하였다. 연료전지는 전해질의 종류와 사용 용도에 따라 크게 다섯 가지로 분류된다. 그중에서도 고분자 전해질막 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 높은 전력 밀도와 낮은 작동 온도로 인해 다양한 분야에 적용이 가능하며, 특히 운송용 차량에 사용되기 위한 연구가 이루어지고 있다 [11].

PEMFC는 내부의 부품들이 모두 고체상태로 고정되어있어 높은 신뢰성과 지속성, 정숙성을 가진 이상적인 시스템이며, 화학에너지를 열에너지로 변환시키고, 변환된 열에너지를 사용해 기계적 에너지를 발생시켜 기계를 작동시키는 연소기관과 다르게 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시키기 때문에 연소기관보다 에너지의 손실이 적다. 또한 충전되어있는 에너지를 소모하는 전기 배터리와는 다르게 내연기관과 같이 연료 탱크로부터 연료를 공급받아 에너지를 생성시킴으로써 하나의 발전기 역할을 하여 연료의 재충전 시간이 훨씬 빠르고, 에너지의 용량과 비례하여 커져야 하는 전기 배터리와 비교했을 때 용량의 선택이 훨씬 자유롭다는 장점을 가지고 있다.

하지만 연료전지는 내연기관과 전기 배터리에 비해 단위 중량당 전력 밀도가 낮다는 단점을 가지고 있으며, 이를 해결하기 위해 여러 개의 단일 셀을 스택을 쌓아 결합하여 사용하고 있다. 또한 화학 에너지를 사용하기 때문에 화학반응이 쉽게 이루어지도록 해주어야 하며, 촉매 층 (Catalyst layer, CL)의 표면에 백금을 도포하여 문제를 해결하였지만, 가격이 매우 비싸 상업적으로 사용하기 위해서는 효율과 백금 함량을 적절하게 조절하는 것이 중요하다. 마지막으로 PEMFC는 다른 에너지원에 비해 내구성이 매우 낮다는 단점이 있다 [12, 13]. PEMFC를 사용하기 위해서는 내구성 향상을 위한 추가적인 연구가 필요하며, US Department of Energy(DOE)에 따르면, PEMFC가 상업적으로 사용할 수 있기 위해서는 최소 10,000시간 이상 작동해야 한다고 알려져 있다 [14, 15]. PEMFC는 작동 중 과산화수소(H_2O_2)가 생성되어 PEMFC의 부품들을 열화 시키며 성능을 감소시킨다 [16-19].

Table 1.1 Types of fuel cells.

	PEMFC	PAFC	AFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Polymer membrane	Liquid H_3PO_4 (immobilized)	Liquid KOH (immobilized)	Molten carbonate	Ceramic
Charge carrier	H^+	H^+	OH^-	CO_3^{2-}	O^{2-}
Operating temperature	60-80°C	200°C	60-220°C	650°C	600-1000°C
Catalyst	Platinum	Platinum	Platinum	Nickel	Perovskites (ceramic)
Cell components	Carbon based	Carbon based	Carbon based	Stainless based	Ceramic based
Fuel compatibility	H_2 , methanol	H_2	H_2	H_2 , CH_4	H_2 , CH_4 , CO

제 2 절 연구 목적

1. PEMFC의 구성

Fig. 1.1은 PEMFC 단위 셀의 구조와 작동 원리를 나타낸 개략도이다. PEMFC는 크게 막 전극 접합체, 전해질막, 촉매 층, 가스 확산층, 가스켓, 유로 판, 집전판, 분리판으로 구성되어있으며 각각의 역할은 다음과 같다.

- **막 전극 접합체 (Membrane electrolyte assembly, MEA)**

- 전기 화학반응이 일어나는 곳으로 산소와 수소의 화학적 반응을 통해 전기에너지를 생성시키는 역할을 하는 film 형태의 접합체이다. 이온만을 통과시키는 전해질막과 촉매 층, 가스 확산층으로 이루어져 있다.

- **촉매 층 (Catalyst layer, CL)**

- 수소와 산소의 산화-환원반응의 촉매 역할을 하며, 일반적으로 PEMFC는 촉매제로 백금을 사용한다.

- **고분자 전해질막 (Polymer electrolyte membrane, PEM)**

- 이온만을 선택적으로 투과시키며, 외부로부터 유입되는 수소와 산소를 분리하여 직접적인 접촉을 막아주는 역할을 한다.

- **가스 확산층 (Gas diffusion layer, GDL)**

- 내부로 유입된 기체를 확산시켜 촉매 층으로 전달해주고 전기 화학반응에 의해 생성된 물이 채널을 통해 배출될 수 있게 하는 통로 역할을 한다.

- **가스켓 (Gasket)**

- 가스가 외부로부터 새는 것을 방지하기 위해 MEA 주변을 밀봉해주는 역할을 한다.

- 유로 판 (Flow channel plate or bipolar plate)

- 기체를 대류의 형태로 유입시켜주며, 전기 화학반응으로 생성된 물을 밖으로 배출시켜주는 역할을 한다. 전자를 집전판으로 전도해주는 역할도 함께하고 있다.

- 집전판 (Current collector plate)

- 수소로부터 분리된 전자가 외부 도선을 따라 흐를 수 있도록 모아주는 역할을 한다.

- 바깥 판 (End plate)

- PEMFC 스택의 지지체 역할을 한다.

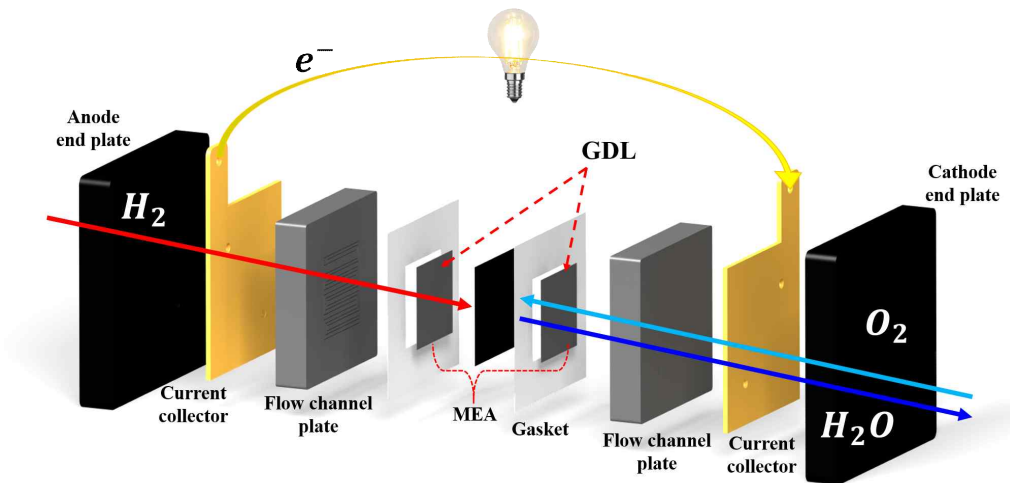


Fig. 1.1 Configuration and operating principle of PEMFC.

2. PEMFC의 작동 원리

PEMFC는 기전력을 생성시키기 위해 연료극(Anode)과 공기극(Cathode)으로 분리되어있으며, 작동 원리는 다음과 같이 설명할 수 있다. 외부에서 수소 기체가 공급되는 유로와 MEA 내부 사이에는 농도구배가 발생하며, 농도 차이에 의해 수소 기체는 가스 확산층의 미세한 기공을 통해 MEA 쪽으로 확산하게 된다. MEA로 확산한 수소는 촉매 층의 표면에서 식 1.2.1과 같이 수소이온으로 분리된다.

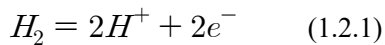


Fig. 1.2는 cathode 부에서 일어나는 화학반응을 나타낸 개략도이다. 산화반응을 통해 분리된 수소이온은 이온만을 통과시키는 전해질막을 통해 cathode로 이동하며, 촉매 층의 표면에 잔류해있는 전자는 집전판으로 전도된 이후 외부로 이어진 도선을 통해 cathode로 이동하게 되며, 이때 전류가 흐르게 된다. cathode의 촉매 층에 도달한 수소이온과 외부 도선을 따라 이동해 온 전자는 수소와 동일하게 확산을 통해 cathode로 공급된 산소와 만나 식 1.2.2과 같은 환원반응을 통해 물을 생성하며, 생성된 물은 유로를 통해 외부로 배출되게 된다.

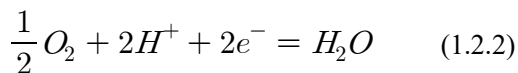


Fig. 1.3은 PEM과 GDL의 구조를 나타낸 개략도이다. PEMFC의 핵심 기술인 선택적 이온 투과의 역할을 하는 PEM은 대부분 Dupont사에서 개발한 Nafion 막과 carbon black에 백금이 결합된 촉매 층을 합쳐 사용한다 [20, 21]. Fig. 1.4는 Nafion의 화학 구조를 나타낸 개략도이다. Ionomer라고도 불리는 Nafion은 과불화 술폰산 이오노머(Perfluorosulfonic acid, PFSA) 전해질로, PTFE backbone에 황산 작용기(SO₃H)가 사슬 형태로 결합되어 있는 구조로 이루어져 있으며, 막이 수화될 시 친수성의 성질을 띠고 촉매에서 분리된 수소이온을 이동시켜주는 통로의 역할과 촉매 층의 구조적 지지체 역할을 한다 [22, 23].

Fig. 1.5는 수소이온이 ionomer를 통해 cathode로 이동하는 원리를 나타낸 개략도이다. 촉매 층에서 분리된 수소이온이 cathode로 이동하는 방법은 vehicle mechanism과 Grotthuss mechanism이 있다. Vehicle mechanism은 anode 쪽의 수소 이온과 H₂O가 결합되어 hydronium 형태로 cathode 쪽으로 직접 이동하는 방법이며, Grotthuss mechanism은 PEM이 수화 상태일 때 설폰산 결합이 해리되며 수소이온이 물과 결합하여 한 산에서 다른 산으로 hopping 하는 방법을 말한다 [24, 25]. 이렇듯, 수소이온은 물을 통해 이동하므로 PEM은 높은 이온 전도성을 갖기 위해 항상 수화되어있어야 한다 [24]

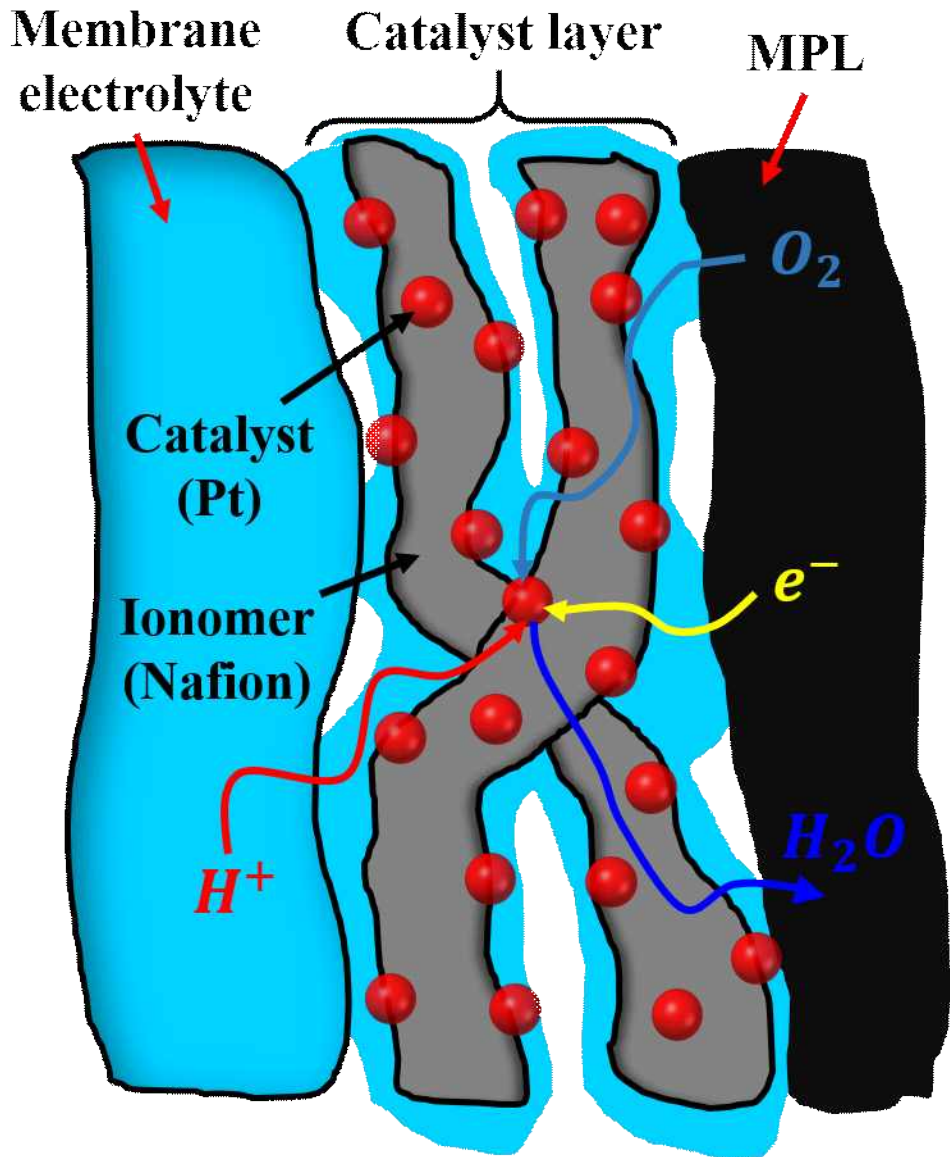


Fig. 1.2 Chemical reaction at cathode (Production of water).

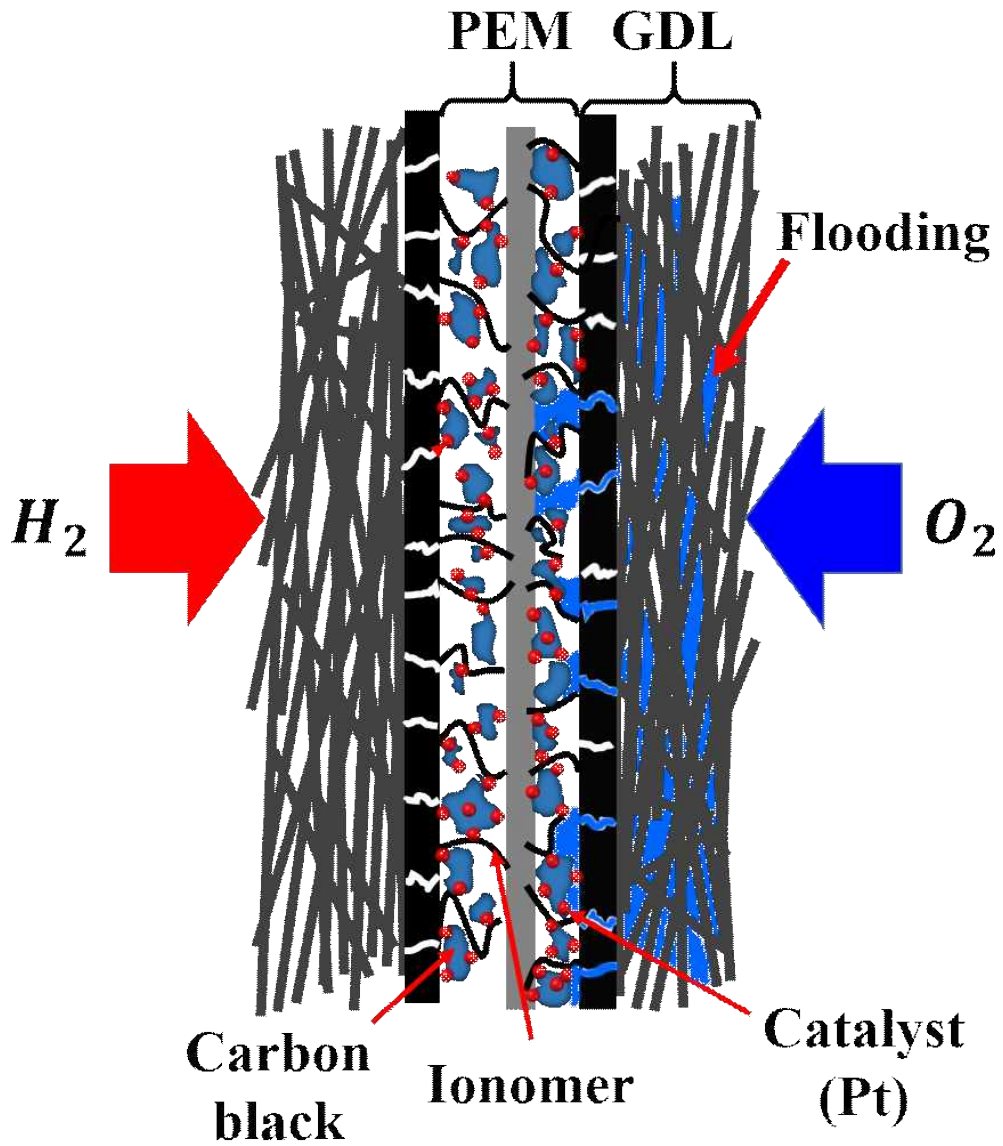


Fig. 1.3 Configuration of MEA.

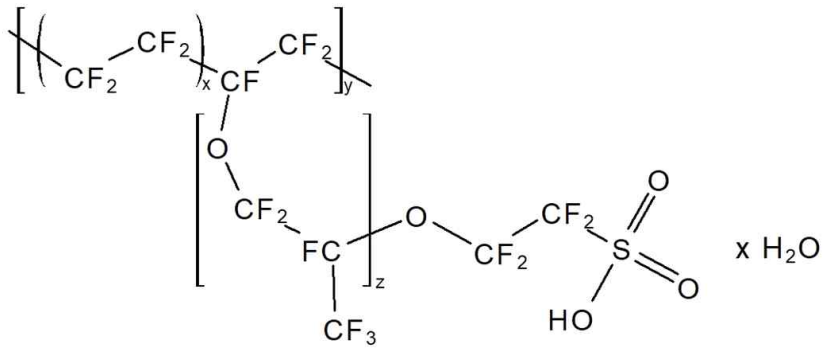


Fig. 1.4 Nafion structure.

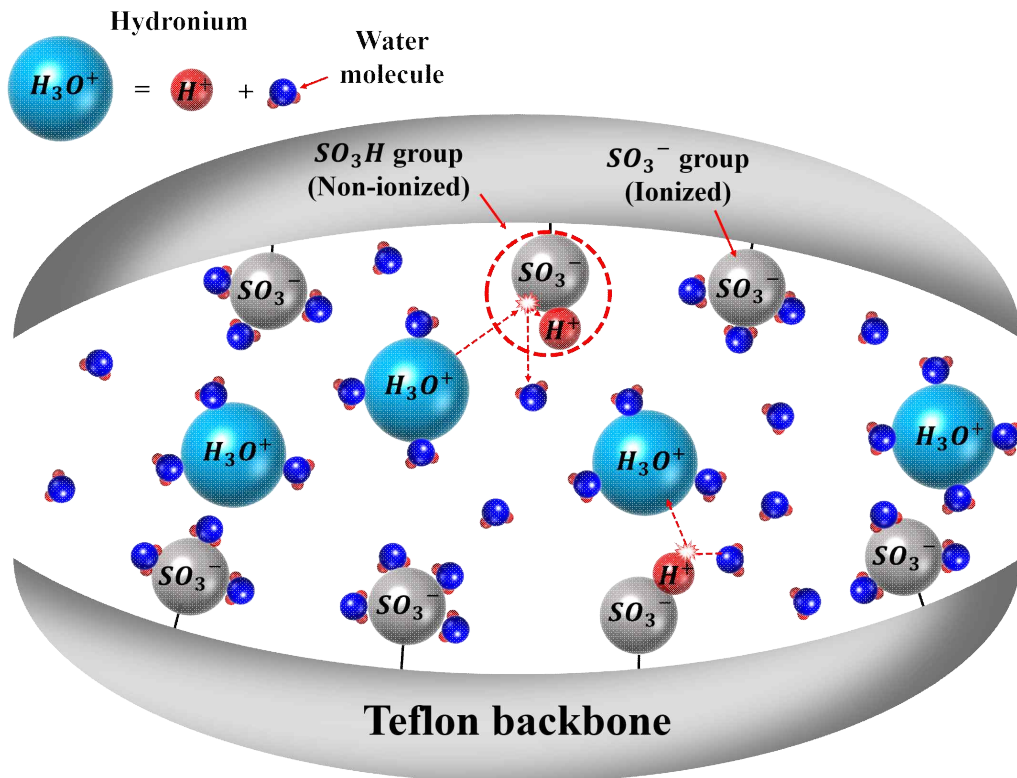


Fig. 1.5 Chemical reaction in ionomer (ion conduction).

3. 물 관리의 중요성과 GDL 열화

PEMFC 내부로 가습 되어 공급되는 기체에 포함되어있는 수분과 내부에서 환원반응에 의해 생성된 물은 역-확산과 전기-삼투 항력에 의해 이동한다 [26].

- 역-확산(Back-diffusion)

- PEMFC 내부의 물은 cathode에서 수소와 산소의 화학반응을 통해 생성되기 때문에 대부분 cathode에 액체 상태로 존재하게 된다. 이러한 결과는 anode와의 농도 차이를 발생시키고, 농도 차이로 인해 물이 anode에서 cathode 쪽으로 이동하게 되는 현상이다.

- 전기-삼투 항력(Electro-osmotic drag)

- Anode에서 생성된 수소 이온은 electric field에 의해 cathode로 이동하게 되며, vehicle mechanism과 Grotthuss mechanism에 의해 anode에 있던 물 분자도 cathode로 함께 이동하게 되는 현상이다.

일반적으로 물은 저 전류밀도에서는 cathode에서 생성된 물이 back-diffusion의 영향을 받아 membrane으로 충분히 공급되지만, 전류가 높아질수록 electro-osmotic drag의 영향을 많이 받아 cathode로 더 많은 양의 물이 이동하게 되며, 그 결과 membrane에 drying 현상이 발생하게 된다 [27]. 이러한 drying 현상은 짧은 시간 내에 전해질막을 심각하게 열화시켜, 막의 구조물이 떨어져 나가는 탈리(Elimination) 현상과 막에 미세한 구멍이 뚫리는 핀홀(Pin hole) 현상을 발생시키고 PEMFC의 성능을 급격하게 감소시킨다 [28, 29]. 반대로 촉매 층의 표면이나 GDL의 기공 영역에서는 물이 과하게 축적되게 되면 flooding 현상이 발생하여 반응물의 확산을 방해 하며 반응 지점으로 반응물의 공급이 원활하게 이루어지지 않아 PEMFC의 성능을 감소시키게 된다 [30].

전해질막의 이온전도성을 높이기 위해 막은 항상 수화되어있어야 하지만 너무 많은 물은 PEMFC의 작동 성능을 감소시키기 때문에 ‘적절한’ 물관리가 필수적으로 이루어져야 한다. 현재 PEMFC의 물관리는 GDL을 통해 이루어지고 있으며,

GDL은 유로 채널로부터 반응 기체를 촉매 층으로 확산시켜줄 뿐 아니라, 촉매 층에서 환원반응으로 생성된 물을 유로 채널로 이동시켜 외부로 배출시키는 통로의 역할을 담당하고 있다.

GDL은 기체의 확산을 용이하게 하기 위해 다공성 구조로 이루어져 있는 substrate와 촉매 층과의 접촉저항을 최소화하고 PEM 내부의 물이 쉽게 빠져나가지 못하게 하여 PEM 내부의 수화상태를 유지할 수 있게 하기 위해 카본 입자로 이루어진 미세 다공층(Micro porous layer, MPL)으로 이루어져 있다 [31]. Fig. 1.6은 GDL 표면을 주사 전자 현미경으로 촬영한 이미지이다. 여기서 (a)는 substrate의 표면이며 (b)는 MPL의 표면이다. GDL은 적절한 물관리와 동시에 내부의 flooding 현상이 발생하는 것을 방지하기 위해 소수성 물질인 PTFE(Polytetrafluoroethylene) 코팅이 되어있다 [32-34]. Substrate는 carbon fiber의 형태로 다공성 구조를 이루고 있으며, 사이사이에 PTFE가 접착되어있는 것을 확인할 수 있다. MPL은 제작 시 탄소 분말과 PTFE가 합쳐진 paper의 형태로 substrate에 비해 소수성이 크고 내부의 적절한 물관리를 하기 위해 crack을 통해 물이 배출된다.

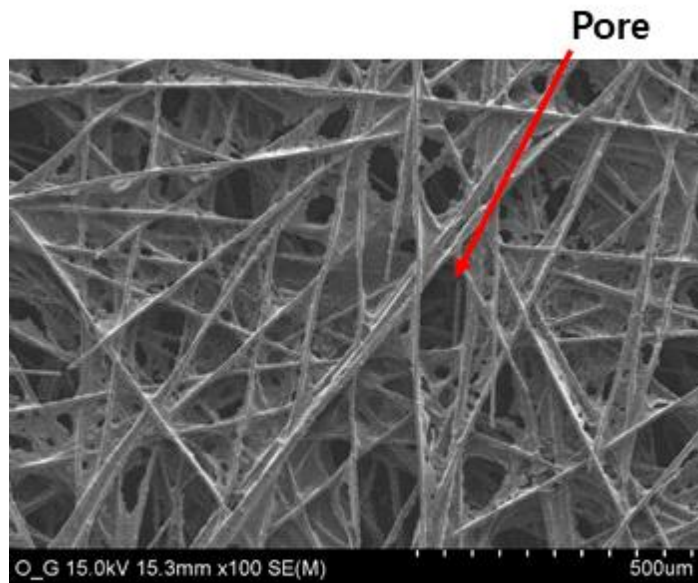
현재 PEMFC의 상용화에 가장 큰 어려움을 겪고 있는 문제점은 높은 가격과 내구성이다 [35]. PEMFC에서는 작동 중 발생하는 gas crossover 현상에 의해 생성되는 과산화수소와 산소 라디칼에 의해 내부 부품들이 열화되는 것으로 알려져 있으며, 높은 온도와 습도에서 작동할수록 gas crossover가 증가한다 [36-39]. 현재 PEMFC에 대한 연구는 PEMFC의 내부 부품 열화로 인한 성능저하를 개선하기 위해 전기 화학반응이 일어나는 핵심 부품인 전해질막과 백금을 도포하고 있는 촉매 층에 대해 집중적으로 이루어지고 있으며, 그에 반해 GDL의 성능을 개선하기 위한 연구는 상대적으로 많이 이루어지지 않고 있다 [40-43]. 하지만, GDL이 열화되면 소수성을 점차 잃게 되고 내부의 물관리가 제대로 이루어지지 않아 다른 부품들의 열화가 가속화되고 [44] 성능에 크게 영향을 미치는 만큼 GDL의 열화에 의한 성능 저하와 그 원인을 이해하는 것은 필수적이다.

Yang, Yange는 PEMFC 작동 중 GDL의 특성 변화가 성능에 영향을 미치는 원인을 조사하고자 GDL의 내구성 실험을 진행하였으며, 그 결과 GDL 내부의 소수성 물질 손실로 인해 친수성 표면이 노출되어 구조적인 붕괴를 일으키고, 이는

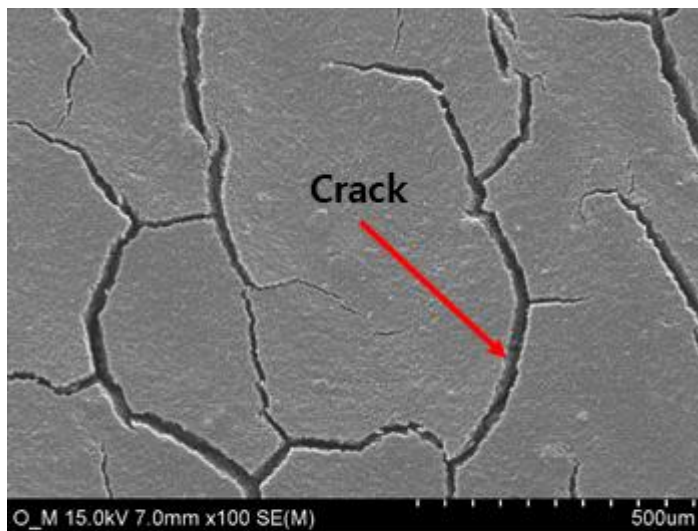
flooding 현상으로 인한 전기전도도 및 물질 전달 손실을 야기하여 성능을 저하시키는 것을 확인하였다 [45]. Zhang, X는 GDL과 CL 분해에 의한 성능 저하를 조사하기 위해 가속 스트레스 테스트를 진행한 이후 열화된 샘플들을 각각 새로운 부품과 결합하여 성능을 측정하였으며, CL과 GDL의 열화는 모두 mass transport loss에 기여하며 GDL의 열화는 특히 높은 상대습도에서 손실이 증가하지만, oxygen mass transport loss는 GDL보다 CL에서 더 크게 증가하는 것을 확인하였다 [46].

Juliane Kärtzel은 중성자 방사선 촬영을 통해 GDL의 열화에 따른 성능저하와 액적 크기 분포를 확인하였고, GDL의 열화 정도에 따라 응집되는 물의 평균 크기가 감소하였으며, GDL의 소수성이 저하됨에 따라 flow channel이 아닌 GDL의 표면에서 물이 응집되는 것을 확인하여 가스 공급을 막아 성능이 저하됨을 확인하였다 [47]. Donggun Ko는 GDL 표면과 flow channel쪽에서의 물 출적이 GDL 내부의 수분 분포변화에 미치는 영향을 x-ray를 사용하여 분석하였고, PEMFC 작동시 channel에서 substrate는 내부의 물의 양이 물의 축적량에 따라 증가하였지만 채널 rib 부분의 수분량은 일정하게 유지되는 것을 확인하였다 [48]. 이처럼 일부 연구자들에 의해 GDL의 열화에 따른 PEMFC의 성능 저하와 가시화를 통한 PEMFC 내부 물 거동에 의한 성능 변화를 관찰하기 위한 연구가 이루어졌지만, 아직까지도 GDL열화에 의한 물 수송과 성능 저하에 대한 이해는 부족한 실정이다.

본 연구에서는 PEMFC의 GDL 열화에 의한 내부 물 거동 변화와 그에 따른 성능 저하에 대하여 실험적으로 분석하고자 한다. 이를 위해 과산화수소를 이용하여 GDL을 가속열화시킨 이후 cathode에 결합하여 GDL 열화 정도에 따른 성능 변화를 측정하였으며, GDL 열화에 의한 물의 유동 변화를 확인하기 위해 특수 제작된 가시화 셀을 이용하여 cathode에서 유로 내부 유동을 고속 카메라로 가시화하고 분석하였다.



(a)



(b)

Fig. 1.6 SEM images of (a) GDL substrate and (b) MPL.

제 2 장 실험 장치 및 방법

제 1 절 GDL 가속 열화 방법

Fig. 2.1은 GDL을 가속 열화시키는 방법에 대한 개략도이다. 본 실험에서는 SIGRACET[®] SGL 39 BB 모델의 GDL이 사용되었다. 먼저, GDL을 가속 열화시키기 위해 35% wt, 90°C의 과산화수소에 GDL을 담가 원하는 시간만큼 열화시켰다. 이후 내부에 잔류해있는 과산화수소를 없애기 위해 DI water에 24시간 GDL을 담근 후 80°C의 건조기에 넣어 완전히 건조시켰다. GDL 샘플들의 열화 시간은 각각 4, 8, 12, 16, 24hr 동안 열화시켰으며 열화 정도에 따른 소수성 및 성능의 감소를 비교 분석하였다.

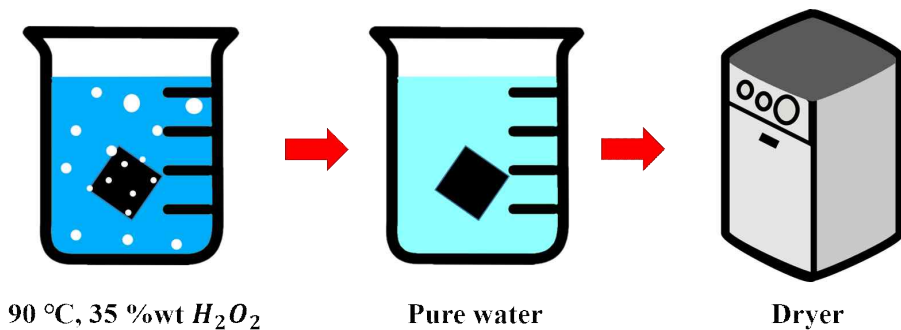


Fig. 2.1 Accelerated degradation method of GDL.

제 2 절 접촉 각 측정

Fig. 2.2 와 같이 (주)에스이오의 Phoenix-300 Touch 모델의 접촉 각 측정기를 사용하여 열화된 샘플들의 물방울 접촉 각을 측정하였다. 각각의 샘플들은 장비에 마련된 거치대 위에 올려졌으며, GDL 표면과 MPL 표면을 각각 따로 측정하여 열화 정도를 비교하였다. 샘플의 표면에 주사기를 이용하여 $5\mu\text{l}$ 의 DI water를 떨어뜨렸으며, 이때 떨어진 물방울의 접촉각을 장비를 이용하여 측정하였다. 실험의 신뢰성을 높이기 위해 한 샘플당 랜덤한 위치에 물방울을 10번 떨어뜨려 측정한 후 평균 접촉각을 계산하여 비교하였다.

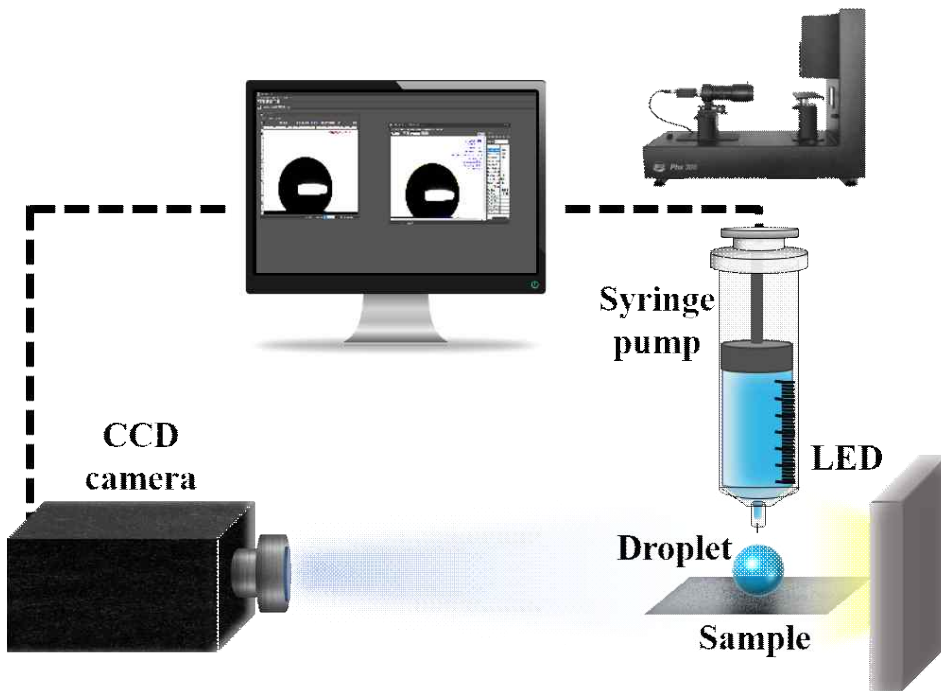


Fig. 2.2 Contact angle meter schematic diagram.

제 3 절 투과 압력 측정

Fig. 2.3은 GDL의 물의 투과 압력을 측정하는 장치의 개략도이다. 실제 PEMFC 작동 시 물이 배출되는 것을 재현하기 위해 filter holder에 MPL 부분을 물이 주입되는 쪽으로 채결하였고, 시린지 펌프 (LSP02-2A, Baoding Longer Precision Pump Co., Ltd.)를 사용하여 정해진 유량의 물을 GDL에 주입하여 변화하는 압력을 실시간으로 측정하였다. 유량은 0.01, 0.1 ml/min으로 주입하였으며, 이때의 압력 변화를 압력 트랜스듀서 (PX409-015GUSBH, OMEGA Co., Ltd)를 사용하여 10 reading/second로 측정하였다.

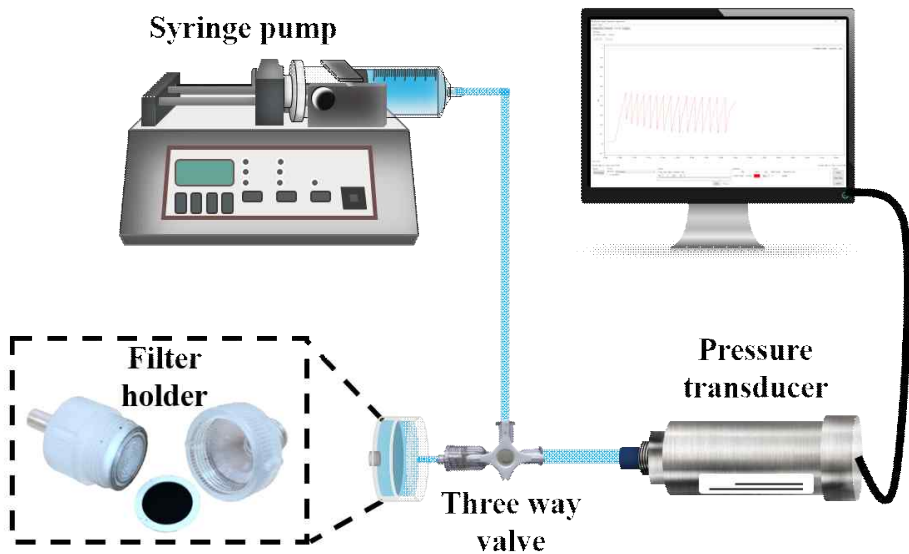


Fig. 2.3 Schematic diagram of the pressure measurement.

제 4 절 PEMFC 성능 측정

Fig. 2.4는 GDL의 열화에 의한 성능 변화를 확인하기 위하여 사용된 단일 셀을 나타낸다. 활성화 면적은 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 인 단일 셀을 사용하였으며, DONGJIN SEMICHEM CO., LTD. 의 MEA에 에너지 기술 연구소에서 별도의 PTFE 처리를 한 제품이 사용되었다. GDL은 전기 화학 반응에 의해 물이 주로 생성되는 cathode 측의 GDL만 변화시켰으며, anode 쪽의 GDL과 MEA는 모두 새로운 제품을 결합하여 GDL 열화에 의한 PEMFC의 성능 변화를 비교하였다.

단일 셀의 성능 측정은 Fig. 2.5와 같이 Wonatech 사의 smart 2 모델 파워 스테이션을 이용하여 진행하였다. 실험용 셀은 카트리지 히터와 외부 냉각장치를 이용해 70°C 로 조절되었으며, 열전대를 이용하여 cathode 측 유로 내부 온도를 실시간으로 측정하여 제어되었다. MEA를 수화시켜 수소의 이온 전도도를 유지하기 위해 실험 중 수소와 산소는 100%의 상대습도로 완전 가습 되어 셀에 공급하였으며, 가습 된 증기가 셀의 공급 부분에서 응축되는 현상을 방지하기 위해 연료의 공급온도는 셀 제어 온도보다 낮은 60°C 로 제어되었다.

수소와 산소는 셀의 전류밀도에 따라 요구되는 양이 달라지며, 효율적으로 기체를 공급하기 위해 다음과 같은 식으로 계산한다.

일반적으로 PEMFC 작동 시 산소는 1몰당 4개의 전자를 이동시키며, 전자의 총전량은 식 2.4.1과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{charge} = 4F \times \text{amount of } O_2 \quad (2.4.1)$$

여기서 F는 패러데이 상수를 의미한다. 위의 식을 시간으로 나눠주면 식 2.4.2와 같이 산소의 사용량을 알 수 있다.

$$O_2 \text{ usage} = \frac{In}{4F} \text{ moles } s^{-1} \quad (2.4.2)$$

여기서 n 은 셀의 스택 수를 나타내지만, 본 실험에서는 단일 셀을 사용하였으므로 $n=1$ 이 들어가게 된다. 다음으로 옴의 법칙에 따라 식 2.4.3을 식 2.4.4와 같이 전류에 관한 식으로 정리해주고 식 2.4.2에 대입해주면 식 2.4.5와 같다.

$$P = V \times I \times n \quad (2.4.3)$$

$$I = \frac{P}{V \times n} \quad (2.4.4)$$

$$O_2 usage = \frac{P}{4 \times V \times F} \text{ moles } s^{-1} \quad (2.4.5)$$

마지막으로 단위를 $kg \ s^{-1}$ 으로 변환시켜주면 식 2.4.6이 나오게 된다.

$$O_2 usage = \frac{32 \times 10^{-3} \times P}{4 \times V \times F} Kg s^{-1} \quad (2.4.6)$$

수소는 1몰당 2개의 전자를 이동시켜주므로 관련 식들을 동일하게 정리하면 2.4.7과 같이 정리할 수 있다.

$$H_2 usage = \frac{2.02 \times 10^{-3} \times P}{2 \times V \times F} Kg s^{-1} \quad (2.4.7)$$

계산에 필요한 상수들은 Table 2.1에 나타내었으며, 전류밀도에 따른 화학 반응에 필요한 이론적인 산소와 수소의 필요 유량은 Table 2.2에 나타내었다. 위의 식들을 사용하여 계산하였을 때 설정한 전류 밀도에 필요한 수소와 산소의 유량을 조절하며 실험을 할 수 있다. 하지만 본 실험에서는 최적의 유량에 따른 성능을 비교하는 것이 아닌 GDL의 열화에 따른 성능변화를 측정하는 것이 목적이기 때문에 수소와 산소는 각각 화학 양론비를 통해 충분한 유량인 1000 ccm, 750 ccm으로 고정하여 공급하였다.

결합한 셀은 내부가 건조하여 촉매 층 쪽에서 생성된 수소 이온 전달체가 충분히 수화되어있지 않고, 반응물이 충분히 확산하지 못하며, 수소 이온과 전자가 이동할 수 있는 실제 활성화 면적이 작아서 최적의 성능을 내지 못한다. 따라서 성능 측정 전 활성화(Activation) 과정이 필수적이다. 이를 위하여 초기에 연료전지 내부가 충분히 수화될 수 있도록 가습, 가열된 질소를 퍼징(Purging) 시켜준다. 이후 전압을 0.4~0.6 V로 2분 30초씩 변화시켜가며 2시간 30분 동안 활성화 작업을 진행하였다. 활성화까지의 과정은 모든 샘플을 동일하게 진행하였으며, 이후 전류를 증가시켜가며 전압을 측정해 셀 성능을 취득하였다. 활성화까지의 과정은 모든 샘플을 동일하게 진행하였으며, 이후 성능 실험을 진행하여 전류를 증가시켰을 때의 전압 감소를 측정하였다.

전류밀도는 OCV 상태부터 0.1 A/cm²씩 증가시켜가며 인가하였으며 실험의 신뢰성 향상을 위해 한 전류밀도마다 5분씩 데이터를 취득하며 증가시켰다. 실험 장비를 보호하기 위해 전류인가에 따른 전압 감소가 0.05V 이하로 떨어지면 실험이 종료되도록 설정하였다. 1 reading/second로 측정된 데이터를 평균하여 최종 I-V curve를 구하고 열화에 의한 성능 감소 정도를 비교하였다.

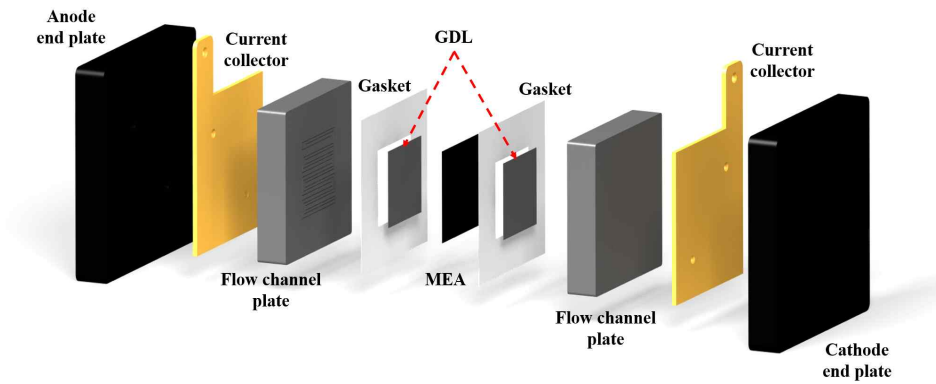


Fig. 2.4 Schematic diagram of the experimental PEMFC.

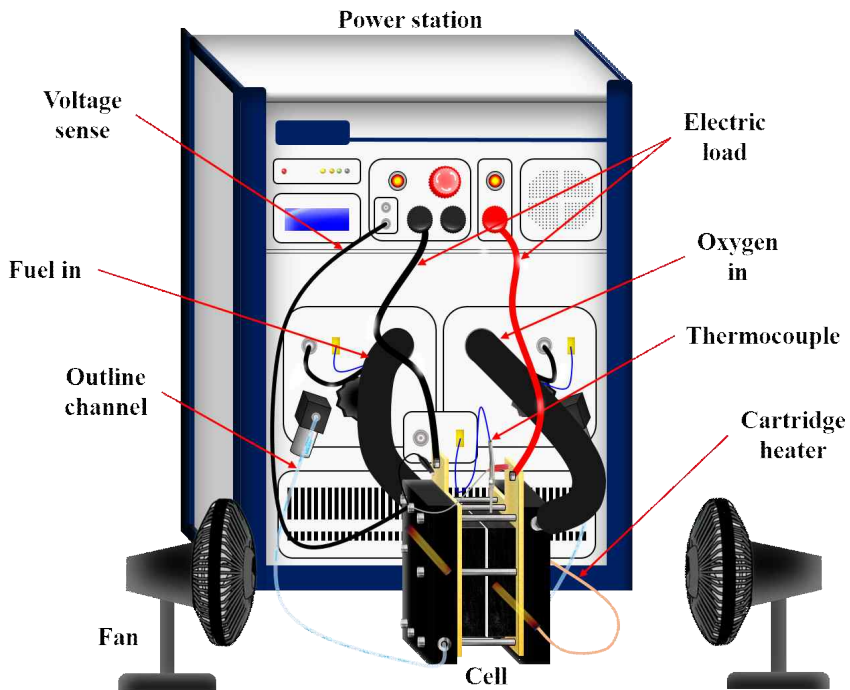


Fig. 2.5 Schematic diagram of the performance measuring device.

Table 2.1 Theoretical flow rates of hydrogen and oxygen according to current change.

Current density	Oxygen flow (ccm)	Hydrogen flow (ccm)	Current density	Oxygen flow (ccm)	Hydrogen flow (ccm)
0.1	17.41	25.95	2.1	365.54	544.85
0.2	34.81	51.89	2.2	382.95	570.80
0.3	52.22	77.84	2.3	400.36	596.74
0.4	69.63	103.78	2.4	417.76	622.69
0.5	87.03	129.73	2.5	435.17	648.63
0.6	104.44	155.67	2.6	452.58	674.58
0.7	121.85	181.62	2.7	469.98	700.52
0.8	139.25	207.56	2.8	487.39	726.47
0.9	156.66	233.51	2.9	504.80	752.41
1	174.07	259.45	3	522.20	778.36
1.1	191.47	285.40	3.1	539.61	804.30
1.2	208.88	311.34	3.2	557.02	830.25
1.3	226.29	337.29	3.3	574.42	856.19
1.4	243.69	363.23	3.4	591.83	882.14
1.5	261.10	389.18	3.5	609.24	908.08
1.6	278.51	415.12	3.6	626.64	934.03
1.7	295.91	441.07	3.7	644.05	959.97
1.8	313.32	467.01	3.8	661.46	985.92
1.9	330.73	492.96	3.9	678.86	1011.87
2	348.13	518.91			

Table 2.2 Theoretical flow calculation constant.

Reaction area	A	25	cm ²
Density	O₂	1.429	g L ⁻¹
	H₂	0.8988	g L ⁻¹
Faraday constant	F	96485.3383	C mol ⁻¹
Molar mass	O₂	32	g mol ⁻¹
	H₂	2	g mol ⁻¹

제 5 절 PEMFC 가시화 촬영

GDL 열화 시 물질 전달 손실과 이에 따른 PEMFC의 성능 저하를 발생시키는 원인을 유체학적 관점에서 분석하기 위해 유로 내부의 이상 유동을 가시화하였다. Fig. 2.6은 실험에서 사용한 가시화 셀의 개략도이다. 가시화용 셀의 구조는 실험용 단일 셀과 비슷하나 cathode 유로 내부 물의 분포와 유동을 관찰하기 위해 카본 플레이트로 제작된 유로 채널을 제거하고 집전판을 레이저 커팅하여 유로의 역할까지 할 수 있도록 특수 제작하였다. 가시화를 위하여 투명한 퀴츠 플레이트를 사용하였으며, 누수를 방지하기 위해 PFA(Perfluoroalkoxy) film을 집전판과 퀴츠 플레이트 사이에 추가하였다.

Fig. 2.7에 실험 시 물의 유동을 촬영한 방법을 나타내었다. 연료전지 작동 시 cathode 유로 내부 물 분포 및 유동은 고속 카메라(Fastcam mini UX50, Photron, USA)를 사용하여 가시화하였으며, OCV 상태에서 1.0 A/cm^2 의 전류밀도를 인가하였을 때 발생하는 유동을 500 fps (Frame per second) 조건으로 8.73 sec 동안 촬영하였다.

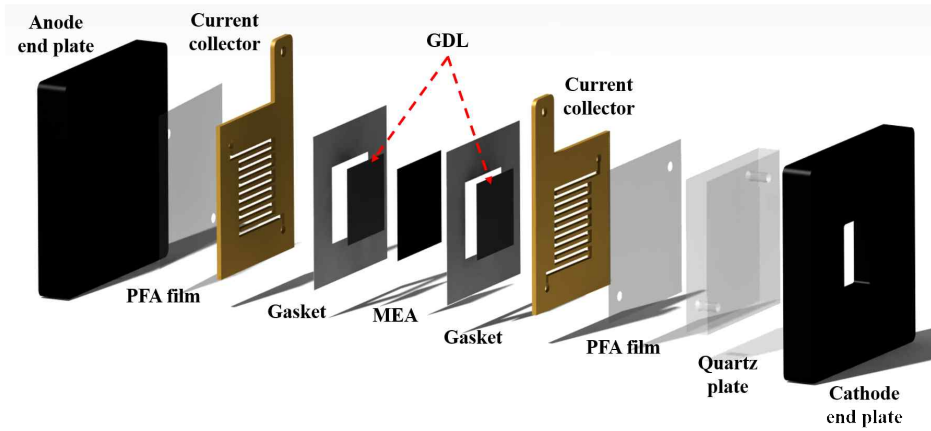


Fig. 2.6 PEMFC schematic for visualization.

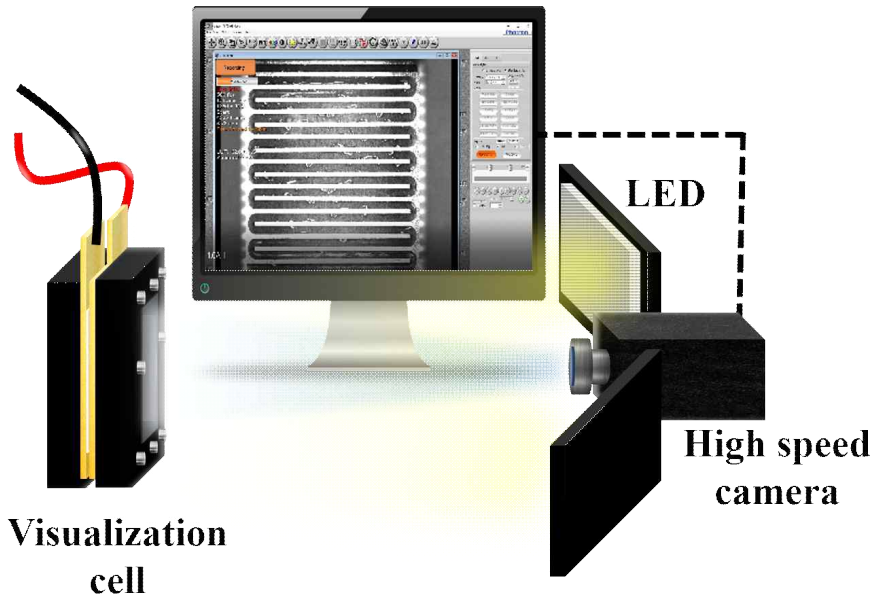
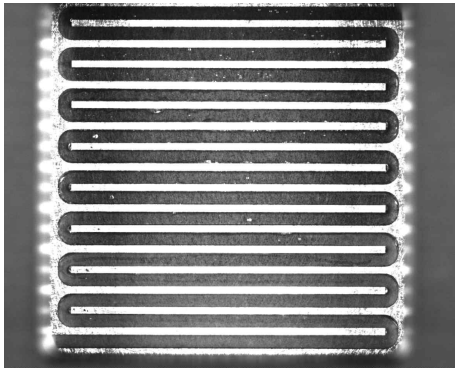


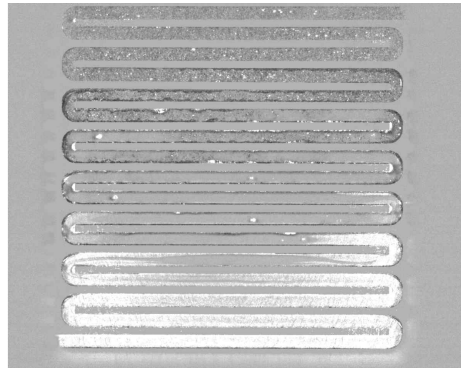
Fig. 2.7 Schematic drawing of visualization.

제 6 절 촬영 이미지 처리

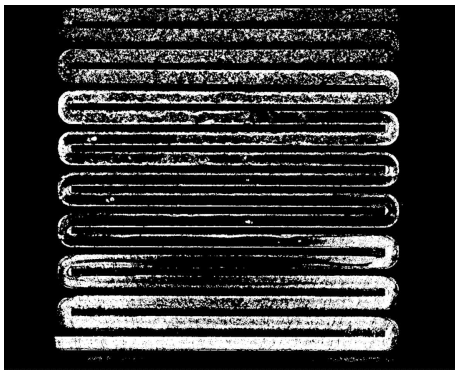
Fig. 2.8에 고속 카메라를 통해 촬영된 이미지를 분석하기 위해 후처리하는 과정을 나타내었다. 먼저 채널 내에 분포해있는 유체만을 명확하게 구분하기 위하여 Matlab 소프트웨어를 사용해 유동이 발생할 때의 영상과 배경 영상을 이용하여 FFC (Flat field correction)을 적용하였다. 이때, 전류 인가 전 OCV 상태의 cathode flow channel의 이미지를 촬영하여 background로 사용하였다. 이후 Image-J 소프트웨어를 이용하여 FFC 보정이 된 이미지에 임계값 보정 및 노이즈 제거 처리를 진행하였다. 노이즈 제거는 outlier 기능을 사용하여 흰색 2 pixel, 검은색 2 pixel 순으로 제거하였다. 최종적으로 물이 있는 부분을 명확하게 가시화하기 위하여 coloring 처리를 하였다. 이미지 처리된 영상으로부터 채널의 면적 대비 물의 면적을 측정하고, 유동이 발생한 시점부터 1000장의 영상을 이용해 GDL 열화에 따른 liquid fraction을 비교하였으며, 채널의 영역별 유동 변화를 분석하였다.



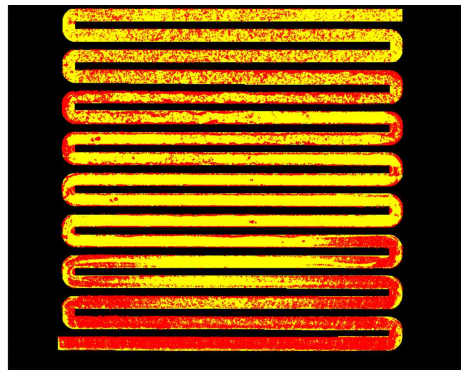
1. Test frame



2. Flat field correction



3. Threshold correction



4. Post image

Fig. 2.8 Image processing process.

제 3 장 실험 결과 및 분석

제 1 절 접촉 각 변화

고분자 전해질막 연료전지는 cathode에서 전기 화학반응으로 물이 생성되어 작동 시 내부에 물이 존재하게 된다. 하지만 유로 채널을 통해 물이 제대로 제거되지 않으면 flooding 현상이 발생하여 반응 가스의 mass transport loss가 증가해 성능이 감소하게 된다. 물체의 표면 에너지는 어떠한 물질이 가지고 있는 원자들 간의 결합에너지를 의미하며, 다른 물질과 결합할 수 있는 정도를 나타낸다. 표면 에너지를 측정하는 대표적인 방법은 표면의 접촉 각 측정이다.

Fig. 3.1과 같이 고체의 표면에 액적이 형성되었을 때 2차원으로 투영하면 표면에 대한 젖음성을 결정하는 접촉 각이 나타나게 되며, 정적 상태의 액적 접촉각은 식 3.1.1의 young's equation을 만족하게 된다.

$$\cos(\theta) = \frac{Y_{SV} - Y_{SL}}{Y_{LV}} \quad (3.1.1)$$

여기서 Y_{SV} 는 고체와 기체, Y_{SL} 은 고체와 액체, Y_{LV} 는 액체와 기체의 계면 에너지를 나타내며, 고체의 계면 장력이 낮아질수록 접촉 각이 낮아져 액적과 결합하기 쉬워지며 젖음성이 커지게 된다.

Fig. 3.2는 Original, 4hr, 12hr, 24hr GDL 샘플들의 substrate와 MPL 표면의 랜덤한 위치에 떨어트린 물방울의 접촉 각을 비교한 데이터이다. 측정 결과 GDL 열화에 의한 substrate의 표면 접촉 각은 145.9° 에서 133° 로 감소하였으며, MPL 표면 접촉 각은 156.5° 에서 133.1° 로 감소하는 것을 확인하였다. 이는 열화가 될수록 표면에 소수성 처리를 하기 위해 도포한 PTFE가 소실되어 소수성이 감소하는 것을 의미한다.

열화 시간의 증가에 따른 original sample 대비 접촉 각 감소율을 Fig. 3.3에 나타내었다. substrate의 표면은 열화에 따른 접촉 각이 최대 7% 감소하였지만, MPL의 접촉 각 감소율은 최대 15%가 감소해 GDL보다 감소율이 높아지는 것을 확인하였다.

이는 GDL과 MPL의 표면 특성에 따른 차이로 확인된다. substrate의 표면은 carbon cloth에 PTFE가 처리되어있어 MPL에 비해 기공 도가 크고, 액적이 접촉할 수 있는 표면적이 상대적으로 적기 때문에 PTFE가 소실되어도 접촉 각 감소율이 상대적으로 크지 않다. 반대로 MPL 표면은 carbon powder와 PTFE가 결합되어있는 paper의 형태로 액적이 접촉하는 표면적이 넓어 PTFE가 소실되고 난 이후에는 물방울이 표면에 더 잘 스며들 수 있게 된다. 그렇기 때문에 접촉각 감소율의 변화는 MPL에서 더 크게 나타나며, 24 hr에서는 GDL의 평균 접촉 각이 MPL보다 더 커지게 된다.

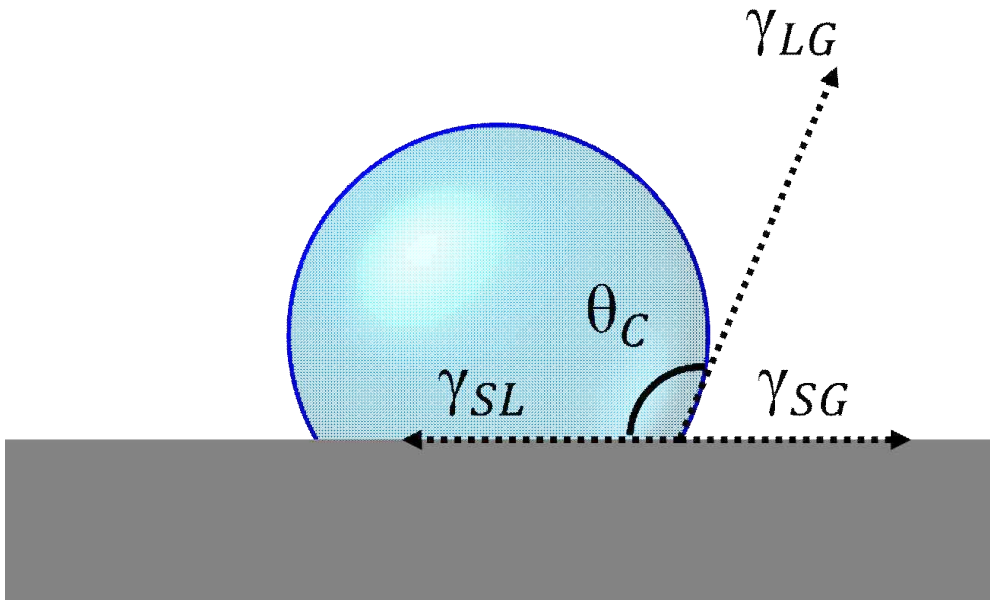


Fig. 3.1 Contact angle at a solid-liquid-gas contact line.

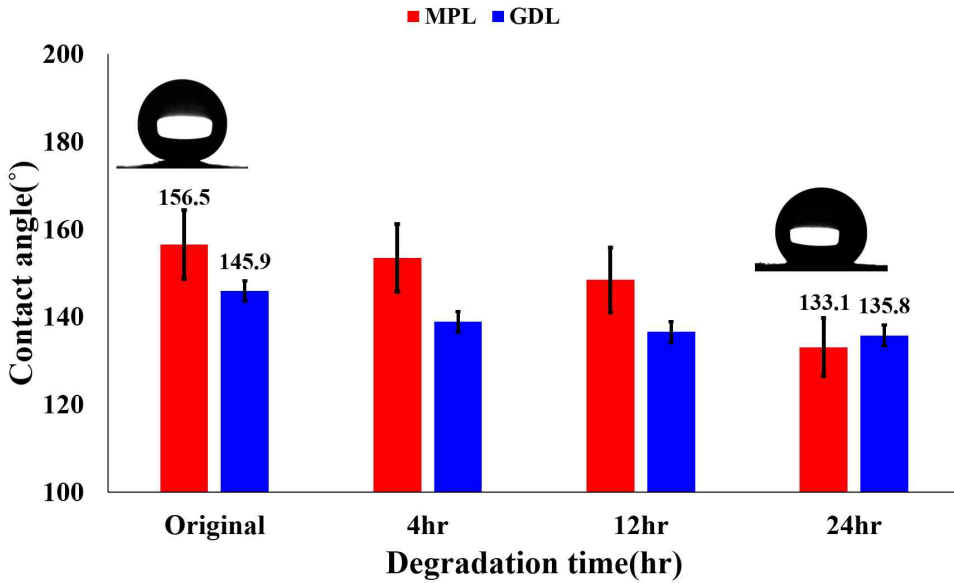


Fig. 3.2 Contact angle measurement data.

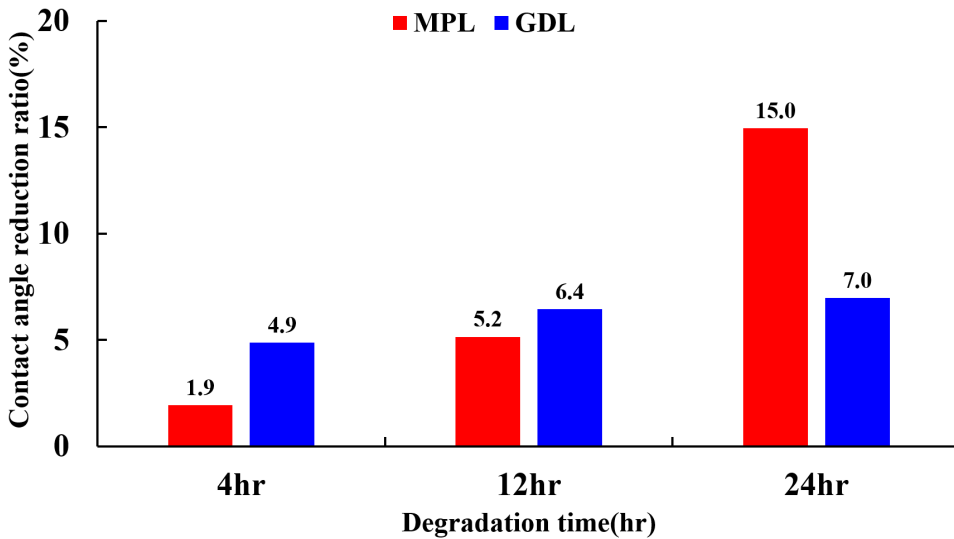


Fig. 3.3 Contact angle reduction rate comparison graph.

제 2 절 투과 압력 비교

Figs. 3.5-6은 2장 3절에 설명한 실험 장치를 이용하여 original, 8hr, 16hr GDL 샘플에 물을 각각 0.01, 0.1 ml/min의 유량으로 공급하였을 때 측정된 압력 데이터이다. 24hr GDL 샘플은 filter holder에 채결할 때 샘플이 쉽게 파괴되어 경향성을 보기 위해 8, 16hr GDL 샘플들로 대체하였다. 물이 다공성 물질을 투과하기 위해서는 식 3.2.1과 같이 영-라플라스 방정식(Young-laplace equation)의 식을 만족해야 하며, 물의 투과 압력은 다공성 물질 내부의 capillary pressure에 의해 결정된다 [49].

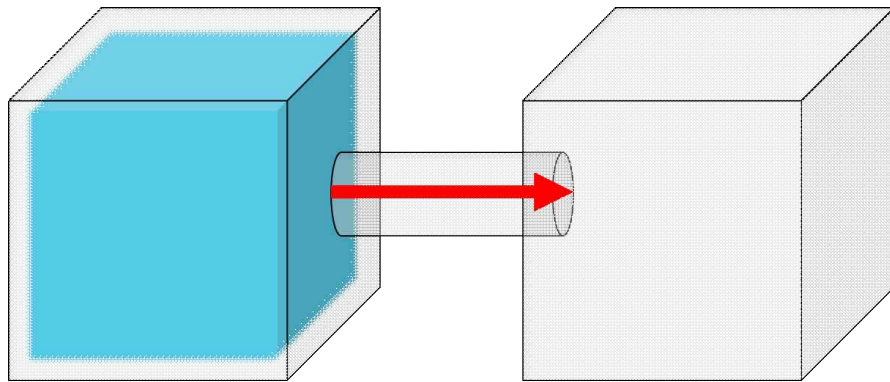
$$P_{BT} = \frac{2\sigma_{water} \cos\theta}{r_{pore}} \quad (3.2.1)$$

여기서 P_{BT} 는 다공성 물질을 투과하기 위한 최대 압력, σ_{water} 는 물의 표면장력, θ 는 물과 다공 물질 사이의 접촉 각, r_{pore} 는 기공의 크기를 의미한다. 이 식에 의하면 접촉 각의 감소, 기공의 크기 증가는 물이 다공성 물질을 투과하기 위한 압력이 감소함을 의미한다. 유체가 다공성 물질 내부에서 국소적으로 이동하는 mechanism으로는 크게 snap-off와 piston-like displacement가 있다. snap-off는 Fig. 3.4과 같이 유체가 다공성 물질을 통과할 때 끊어지며 통과하는 현상을 의미하며, piston-like displacement는 유체가 다공성 물질을 지속적으로 통과하는 현상을 의미한다.

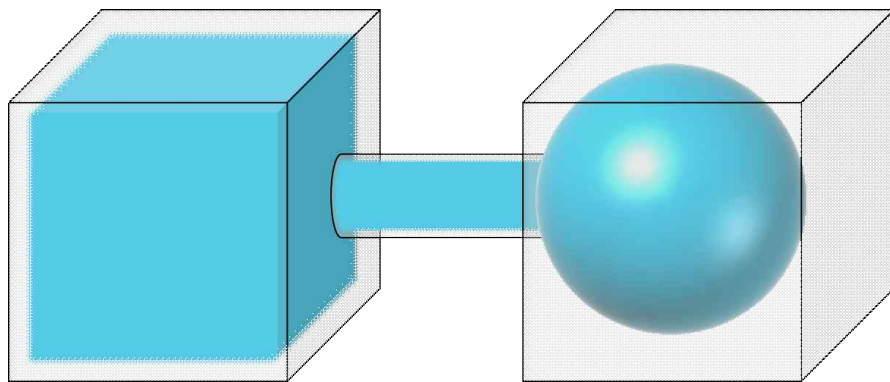
Fig. 3.5은 GDL에 0.01 ml/min의 유량을 공급하였을 때 압력 변동을 나타낸다. 모든 GDL 샘플에서 압력이 증가와 감소를 반복하는 변화를 보인다. 이러한 압력 변화 양상은 GDL 내부에서 물이 snap-off 형태로 전달되는 것을 의미한다. 이때 A 지점은 물이 처음 MPL을 투과하기 직전의 최대 압력, B 지점은 물이 snap-off 현상을 통해 기공을 투과한 직후의 압력, C 지점은 물이 다시 투과하기 직전의 최대 압력을 나타낸다. 실험 결과 A 지점은 original sample이 3.72 kPa로 가장 높았으며, GDL의 열화 정도가 심해짐에 따라 소수성 감소로 인하여 8hr, 16hr GDL에서 각각 3.48, 3.42 kPa로 투과압력이 점차 낮아진다.

Fig. 3.6은 0.1 ml/min의 유량을 공급할 때 압력 변화를 나타낸다. 0.01 ml/min으로 공급할 때와 달리 GDL 열화에 따라 압력 변동 양상이 달라진다. Fig. 3.5에서와 같이 original GDL에서는 압력이 반복적으로 증가하고 감소하는 양상을 나타내지만, 열화 GDL에서는 반복적인 압력 증감이 사라지는 것을 볼 수 있다. 이는 GDL 내부에서 물의 이동에 대한 지배적인 mechanism이 snap-off에서 piston-like displacement로 변화하는 것을 나타낸다. 이와 함께 투과 압력이 낮아지는 것은 GDL 내부 saturation이 증가하였다는 것을 나타낸다. 최대 투과압력(A)은 Original GDL이 3.69 kPa로 가장 높았으며, 8hr, 16hr GDL에서 각각 3.47, 2.99 kPa로 투과압력이 점차 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 국소 유동의 변화(B)가 열화 정도에 따라 확연하게 짧아지는 것을 확인하였는데, 이는 GDL 내부 saturation이 열화 정도가 커질수록 빠르게 높아지는 것을 의미한다. 이는 전기 화학 반응에 의한 물 생성량이 상대적으로 많은 고 전류밀도의 영역에서 GDL의 열화 정도가 심해질수록 flooding에 의한 성능 저하를 유발할 가능성이 높다는 것을 의미한다.

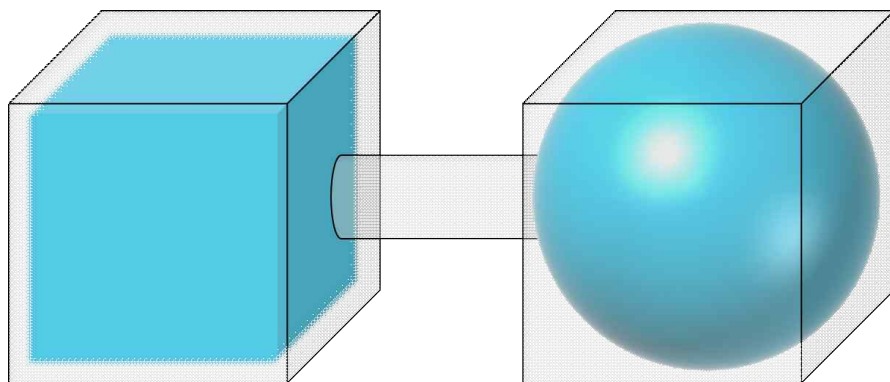
GDL의 열화에 따른 내부 구조체의 소실을 확인하기 위해 GDL과 MPL의 표면을 주사 전자 현미경 (Scanning electron microscope, SEM)으로 촬영하였다. Figs. 3.7-3.8은 각각 Original과 열화 샘플들의 substrate, MPL 표면을 촬영한 이미지이며, 여기서 (a)는 Original, (b)는 12hr, (c)는 24hr GDL을 촬영한 이미지이다. SEM 촬영 결과 열화 정도가 심해짐에 따라 탄소 구조물에 부착되어있는 PTFE가 점차 소실되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 표면의 접촉 각 감소와 함께 물이 GDL을 더 쉽게 통과하며, 내부의 saturation에 의해 flooding 현상이 발생하게 되고, 이는 곧 PEMFC의 성능 저하를 유발할 수 있다는 것을 의미한다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3.4 Snap-off mechanism (a) before water penetration, (b) water passing through, (c) after the water has passed through.

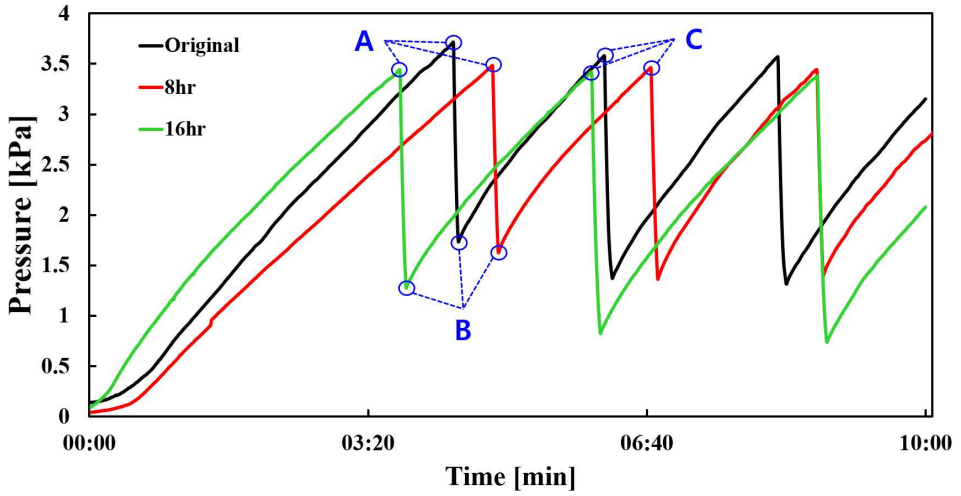


Fig. 3.5 Real-time flow rate change comparison graph(0.01 ml/min).

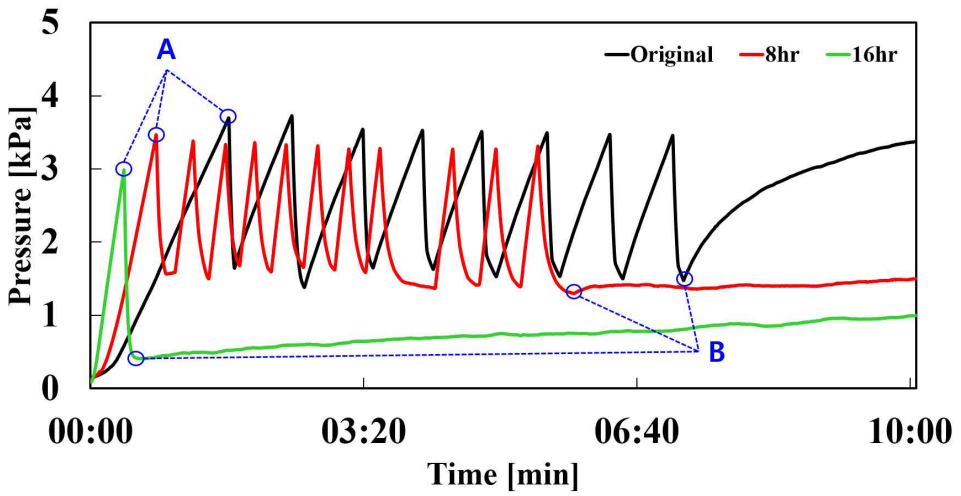


Fig. 3.6 Real-time flow rate change comparison graph(0.1 ml/min).

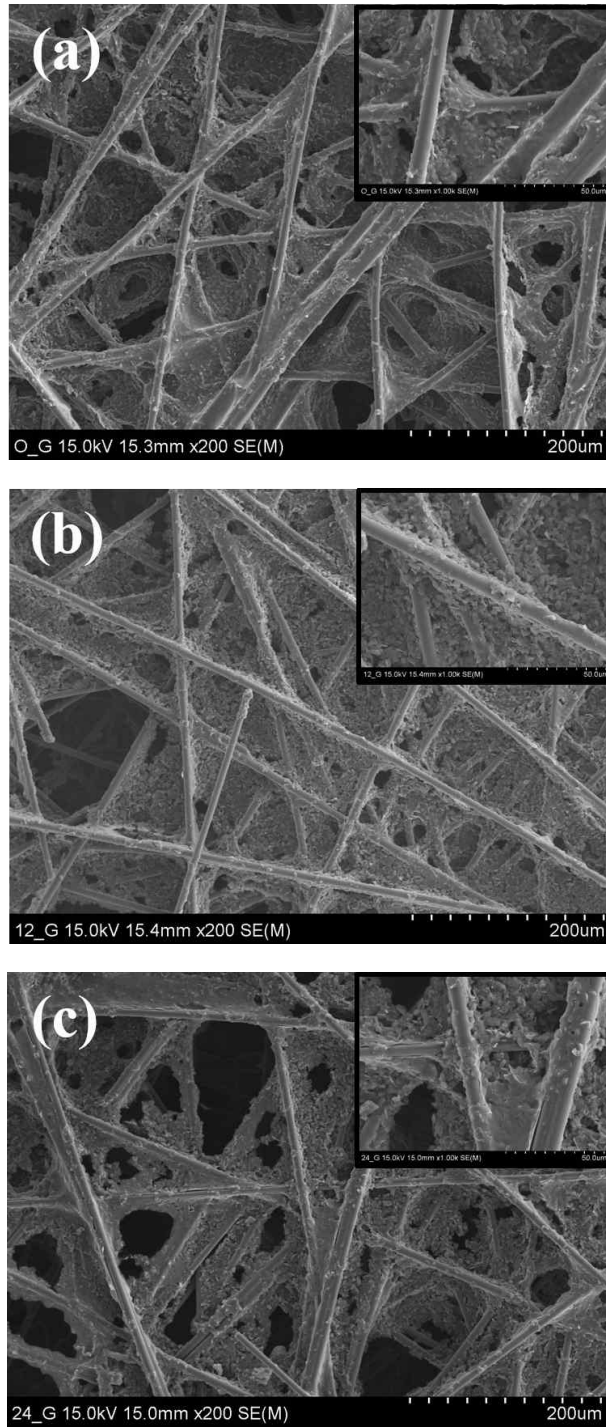


Fig. 3.7 GDL surface SEM images according to degradation time (a) original, (b) 12hr, (c) 24hr.

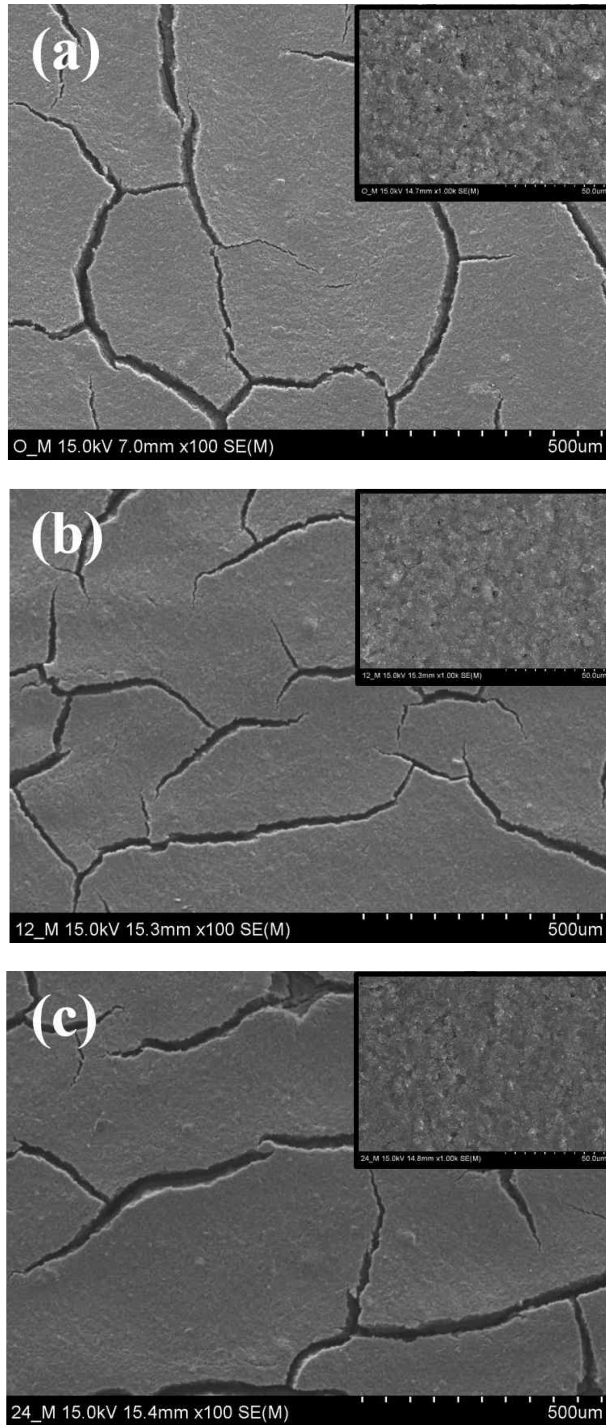


Fig. 3.8 MPL surface SEM images according to degradation time (a) original, (b) 12hr, (c) 24hr.

제 3 절 I-V curve 분석

GDL의 열화 정도에 따른 셀의 작동 성능 저하 정도를 비교하기 위하여 단일 셀의 cathode에 준비된 GDL 샘플들을 결합하고, OCV 상태에서부터 전류밀도를 0.1 A/cm²씩 증가시키며 전압을 측정하여 전류 밀도에 따른 평균 전압을 Fig. 3.9에 비교하였다. 실험 결과 다른 부품들을 제외한 cathode 쪽의 GDL이 열화된 것만으로도 전류밀도의 증가에 따른 voltage drop이 심각하게 감소하는 것을 확인하였다.

PEMFC에서 전압 감소는 전류밀도의 영역에 따라 지배적인 영향을 미치는 손실의 종류가 다른 것으로 알려져 있다. OCV 상태는 개회로 전압 상태로 수소와 산소가 결합하여 물이 생성되는 연료전지의 반응으로 물질의 화학에너지가 다른 손실 없이 전기에너지로 변환되는 영역이며, 연료극과 공기극의 전위차로 양쪽 극에서 주입되는 수소 및 산소의 농도에 의해 영향을 받는다. OCV는 다른 부품들의 영향을 받지 않고 연료극과 공기극의 산소 농도에 의한 전위차에 의해 측정이 되기 때문에 오로지 전해질막의 성능에 의해 전압이 결정되게 되고, 동일한 MEA를 사용하였기 때문에 모든 샘플은 거의 동일한 전압을 가진다. 실제로 손실이 없는 PEMFC는 일반적으로 25℃ 1bar의 환경에서 ‘이론적인’ OCV가 1.23V 정도 나와야 한다고 하지만, 실제로는 0.9~1.1V의 전압이 측정된다. 이러한 에너지 손실은 다음과 같은 현상에 기인한 것으로 알려져 있다.

■ Fuel crossover and initial currents

- 일반적으로 전해질막은 이온만을 투과시키는 것으로 알려져 있다. 하지만 실제로 전해질막은 작동 중 소량의 전자가 cathode 쪽으로 전도되고, 기공이 있기 때문에 실제 작동 시 수소 연료가 이온으로 분리되지 않고 그대로 막을 통과하는 경우가 발생하여 이론적인 전위차보다 낮게 나오게 된다.

OCV 상태에서 처음 전류밀도를 인가했을 때는 전압이 많이 감소하는 것을 확인할 수 있으며, GDL의 열화 정도와는 상관없이 마찬가지로 거의 동일하게 감소한다. 이러한 초기 전압 감소는 다음과 같은 손실로 인해 나타나게 된다.

■ **Activation losses**

- 수소연료전지는 전기 화학 반응에 의해 전기를 발생시키며, 수소가 이온과 전자로 분리되며 에너지를 발생시키는 원리이다. 일반적인 상태에서 화학반응이 일어나게 하기 위해서는 활성화 에너지보다 많은 에너지가 필요하기 때문에 전압의 일부가 사용되게 되며 이때 발생하는 손실을 활성화 손실이라고 한다. 이러한 손실은 성능이 좋은 촉매 층 활용, 전극 판의 거칠기 증가, 연료의 농도를 증가시키는 방법들을 통해 감소시킬 수 있다.

초기의 전압 감소 이후 전압은 전류밀도가 높아짐에 따라 선형적으로 감소하는 구간이 발생하며, 열화된 정도에 따라 전압 감소율이 차이가 나는 것을 확인할 수 있다. 이러한 영역은 PEMFC의 최대 효율이 나오는 구간으로 알려져있어 운전 영역으로 사용되며, 다음과 같은 손실에 의해 나타난다.

■ **Ohmic losses**

- 옴 저항 손실은 식 (3.3.1)과 같이 옴의 법칙에 따라 발생하는 손실을 나타낸다.

$$V = IR \quad (3.3.1)$$

전류(I, ampere)는 단위 시간 동안 이동하는 전자의 양을 나타내며 전자가 빠르게 이동할수록 전류도 커지게 된다. 전류가 점점 커지면 전자가 이동하는 양도 많아지게 되는데, 그에 따라 저항(R, resistance)도 점점 커지며 저항 손실이 발생하게 된다. 이러한 손실은 PEMFC 내부의 전극 판이나 부품들의 재료 성질에 따라 달라지게 되지만, 본 실험에서는 cathode 쪽의 GDL을 제외한 다른 부품들은 동일하게 유지했기 때문에 MPL이 열화됨에 따라 촉매 층과의 접촉저항 및 MEA saturation의 변화에 의한 ionic 저항이 증가하여 이 구간에서 전압이 감소하였음을 확인할 수 있다.

전류밀도를 계속 증가시키게 되면 어느 순간부터 전압이 선형적이지 않고 급격하게 감소하는 구간을 확인할 수 있으며, GDL 샘플의 열화시간이 증가함에 따라

전류밀도가 점차 낮은 영역에서 이 구간이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이렇듯 고 전류밀도 영역에서의 급격한 전압 감소는 다음과 같은 손실로 인해 나타나게 된다.

■ **Mass transport or concentration losses**

- 물질 수송 손실 또는 농도 손실이라고 불리는 이 손실은 전류가 증가함에 따라 전기 화학반응에 필요한 반응 가스들의 요구량이 많아지게 되는데, 농도구배에 의해 이동하는 가스들이 충분히 확산하지 못해 발생하게 된다.

본 실험은 GDL의 열화에 따른 성능을 보기 위해 성능을 측정하는 동안 충분한 유량을 고정하여 공급하였다. 따라서 농도 손실은 운전 조건에 결정되는 가스의 공급 부족이 아닌 채널 및 GDL을 거쳐 MEA로 전달되는 과정에서 발생하는 연료의 전달 손실에 의해 발생한다.

Original 샘플 대비 GDL의 열화에 따른 전압 감소율을 정량적으로 비교하여 Fig. 3.10에 나타내었다. 실험 결과 성능은 GDL이 열화될수록 점점 감소하였으며, 4hr 열화 샘플은 전압 감소율이 높지 않았지만, 12hr과 24hr 열화 샘플들은 성능이 심하게 감소하며 2.0 A/cm²의 전류밀도에서 전압이 각각 22.2 %, 76.5 % 감소하였다.

GDL의 열화 정도에 따른 셀의 전력 밀도 변화를 Fig. 3.11에 비교하였다. GDL 열화 정도에 따라 셀의 작동 범위가 심하게 감소하는 것을 확인하였고, 셀이 출력할 수 있는 최대 전력밀도도 심하게 감소하였으며, 이때 셀의 최대 전력 밀도는 4, 12, 24hr 열화 샘플에서 각각 13.5%, 42.2%, 61.2% 감소하였다 (Fig. 3.12).

셀의 성능 측정 결과에서 에너지 밀도는 연료전지 시스템의 단위 면적당 포함된 에너지의 양을 뜻하며, 전력 밀도는 단위 면적당 공급할 수 있는 전력의 양을 뜻한다. 에너지 밀도가 높은 시스템은 연료전지의 장시간 작동이 가능하며, 전력밀도가 높은 시스템은 고출력이 가능하다. GDL의 열화에 의한 전류밀도와 전력밀도의 감소는 연료전지의 최대 출력과 작동 시간이 감소함을 의미한다.

이러한 감소의 원인은 ohmic loss와 mass transport loss에 의한 것으로 볼 수 있으며, 앞서 언급한 바와 같이 GDL이 열화됨에 따라 내부를 이루고 있는 PTFE와 탄소가 소실되어 접촉 저항 및 ionic 저항 증가에 의해 ohmic loss가 증가하였다. 또한, 반응물인 물이 많이 생성되는 고전류 밀도에서는 제 2 절 에서의 결과로 미루어보았을 때 GDL의 소수성이 감소하여 물 배출이 원활하게 이루어지지 않아 반응 가스의 공급에 문제가 생겨 mass transport loss가 증가하였음을 추측할 수 있다. 4절에서는 이러한 물 배출 저하에 의한 mass transport loss를 확인하기 위하여 cathode 채널에서의 이상 유동(Two phase flow)을 가시화하였다.

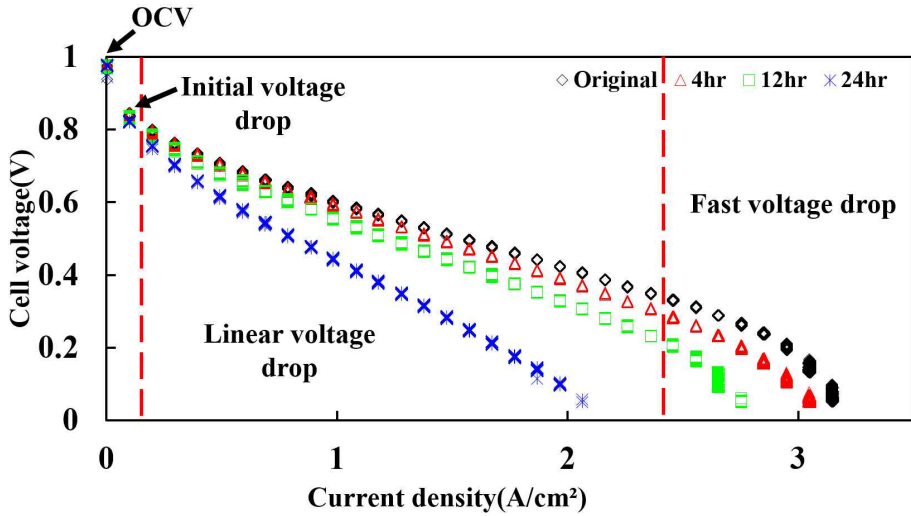


Fig. 3.9 I-V curve performance measurement data.

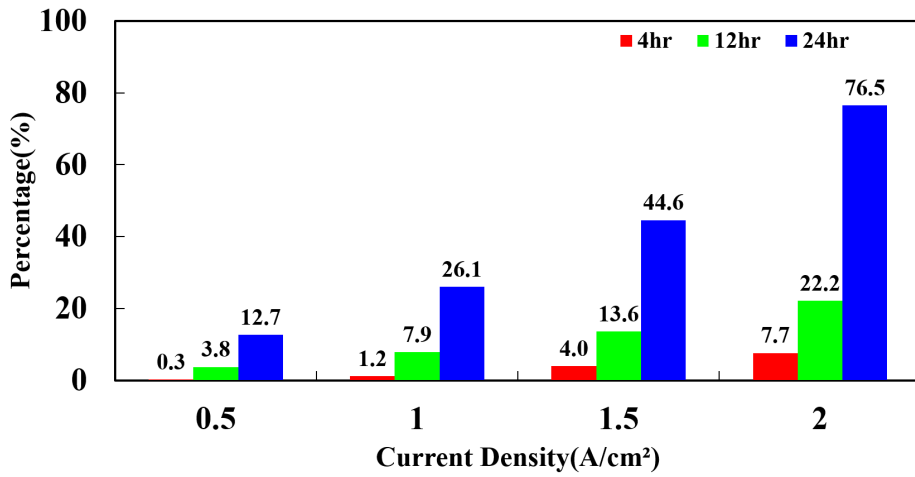


Fig. 3.10 Voltage reduction rate comparison graph.

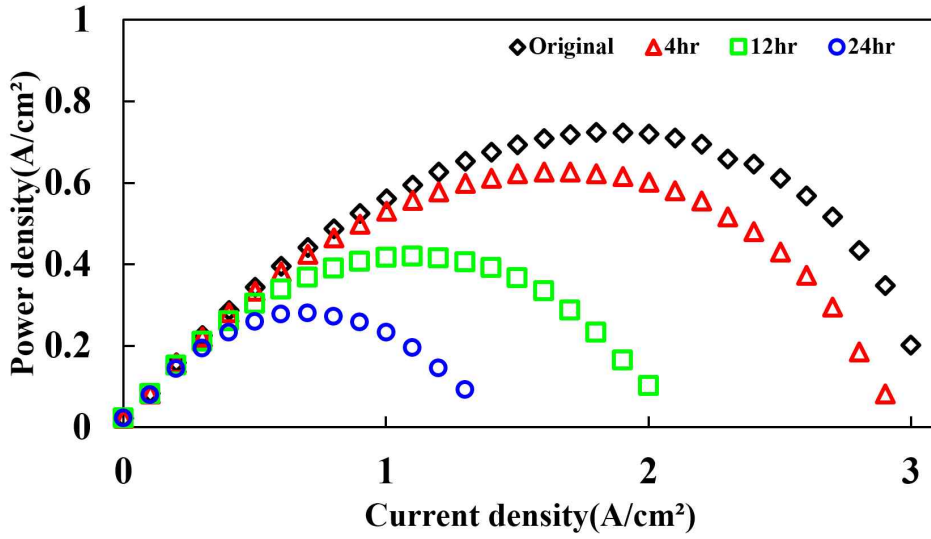


Fig. 3.11 I-P curve performance measurement data.

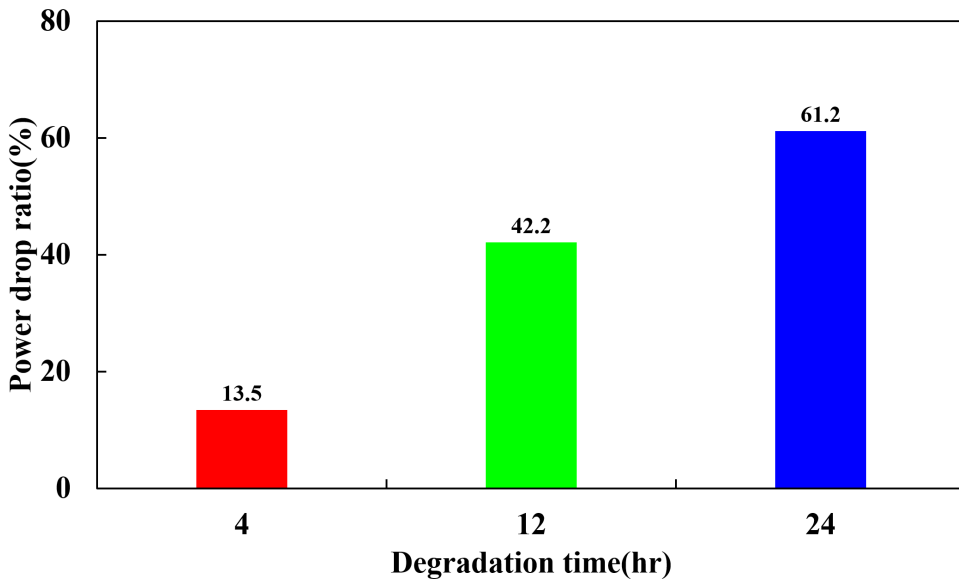


Fig. 3.12 Maximum power reduction rate comparison graph.

제 4 절 Liquid fraction

GDL의 열화에 따른 물 배출 및 mass transport loss 변화와 이에 따른 PEMFC의 성능 변화를 이해하기 위하여 cathode 채널 내부 물의 거동을 가시화하고 분석하였다. GDL로부터 채널을 통한 물의 배출은 채널의 리브를 따라 이동하기 때문에 GDL의 특성뿐 아니라 채널의 표면 젖음성에 영향을 받는다. 가시화를 하기 위해 실험용 셀에서 사용한 유로 플레이트를 제거하고 집전판을 가공하여 유로로 사용하였으며, 집전판과 투시 플레이트 사이에 PFA film을 결합하였기 때문에 실제 실험용 셀에 사용된 유로 플레이트와 집전판, PFA film의 젖음성을 확인하기 위해 접촉 각을 비교하였다 (Fig. 3.13). 측정 결과 탄소 재질로 이루어진 유로 플레이트의 접촉 각은 90.8° , 집전판과 PFA film은 각각 89.8° , 101.7° 로 젖음성이 유사하여 가시화 셀에서의 채널을 통한 물 배출 양상은 실제 셀에서와 유사하다고 할 수 있다.

열화된 GDL 샘플들을 가시화 셀에 결합하여 실제 성능을 측정하였을 때 성능 측정용 셀과 전압 감소율 양상을 비교하기 위해 I-V curve를 측정하고 1.0 A/cm^2 의 전류밀도에서의 전압 감소 차이를 비교하였다 (Fig. 3.14). 가시화 셀은 집전판을 가공하여 유로를 만들었기 때문에 전자가 이동할 수 있는 면적이 줄어들어 실제 셀보다 성능이 낮게 나온다. 하지만 성능 측정용 셀과 가시화 셀의 전압 감소율은 12hr 열화 샘플일 때 각각 7.9, 7.6%, 24hr 열화 샘플일 때 26.1, 22.4%로 비슷한 경향을 갖는 것을 확인하였다. 따라서 가시화 셀에서의 채널 내 유동 가시화 결과를 바탕으로 실제 셀 내부에서의 GDL 열화에 의한 성능 감소의 원인을 확인할 수 있다.

OCV 상태의 가시화 셀에 1.0 A/cm^2 의 전류밀도를 인가하고 cathode flow channel에서 발생하는 유동 영상을 고속 카메라를 이용하여 촬영하였다. 채널 내 액체의 비율을 통계적으로 확인하기 위하여 물이 배출되기 시작한 후 1,000장의 이미지를 분석하였으며, Matlab과 image J 프로그램으로 이미지 프로세싱 후 액체와 기체 분포를 분석하였다. Fig. 3.15는 유로 부분의 전체 면적 대비 물이 차지하는 면적을 계산한 liquid fraction 결과이다. Liquid fraction은 GDL의 열화 시간이 오래될

수록 점점 증가하였으며, original이 5.9%인 것에 반해 12시간과 24시간 샘플들은 각각 14.1%, 21.2%로 물이 차지하는 평균 면적이 점차 증가함을 알 수 있었다.

GDL의 열화시간 증가에 따른 liquid fraction의 증가는 GDL에서의 물 배출량 증가 및 열화에 의한 GDL의 소수성 감소에 기인한 GDL 표면으로부터 액적의 이탈 감소로 인하여 물의 배출을 지연시키게 되기 때문에 나타난다. 이러한 flooding 현상은 물이 더 많이 발생하는 고전류 밀도의 영역에서 두드러지게 나타나며 표면에 부착된 물은 GDL의 기공을 막아 MEA 쪽으로 공급되는 산소의 확산을 저하시켜 mass transport loss를 증가시키고, 결과적으로 셀의 작동 성능을 급격하게 저하시킨다.

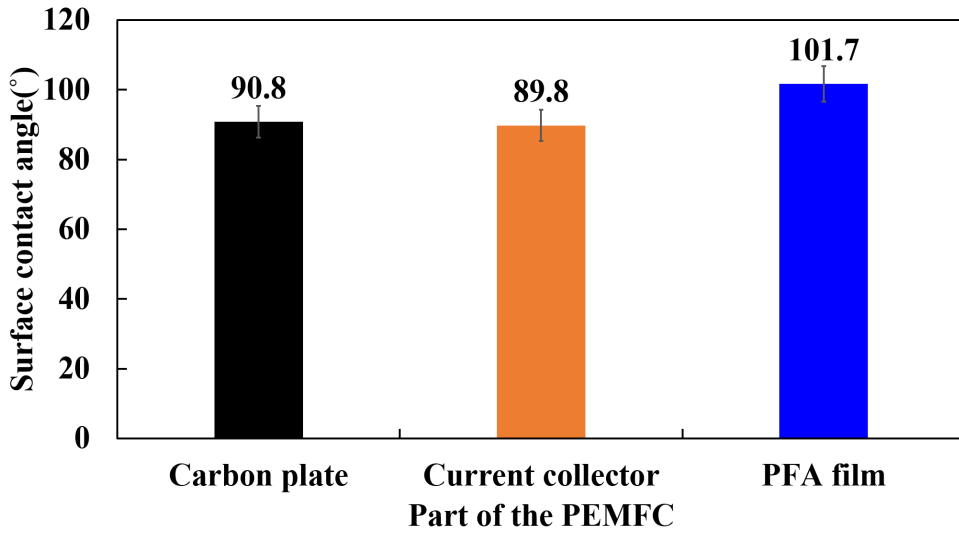


Fig. 3.13 Comparison of the contact angle between experimental and visualized PEMFC component.

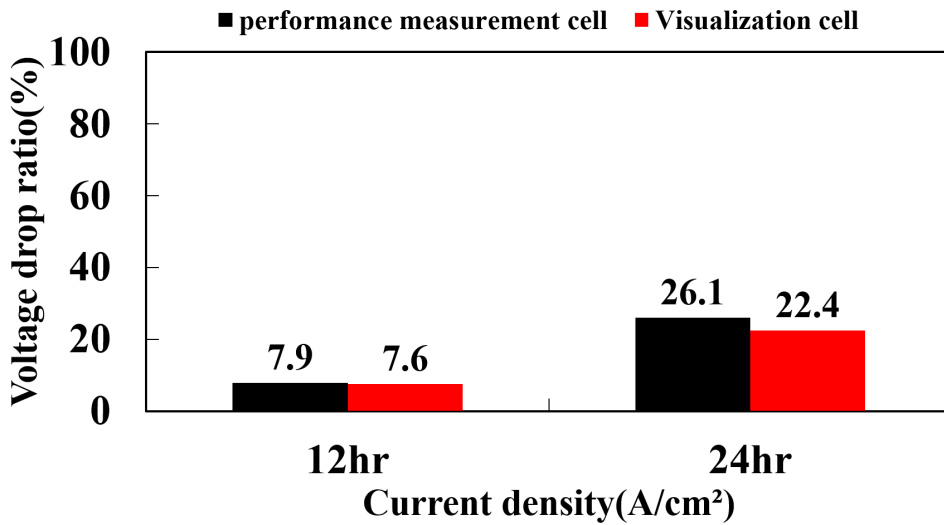


Fig. 3.14 Comparison of voltage reduction rates of experimental and visualized cells at 1.0 A/cm²

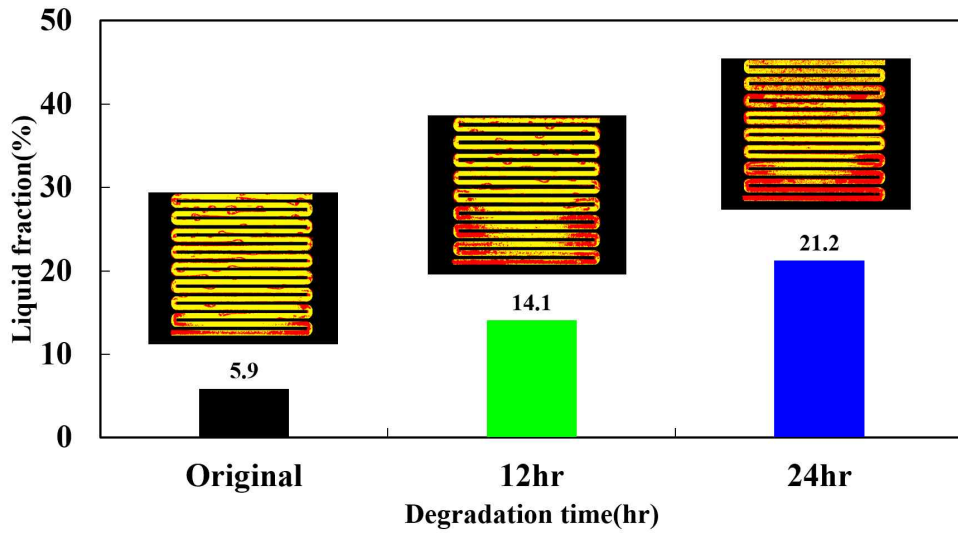


Fig. 3.15 Liquid fraction measurement data according to degradation time.

제 5 절 Flow pattern and residual liquid

1. Flow pattern

채널 내의 물의 배출 및 가스의 확산은 채널 내 이상 유동에 영향을 받는다. 본 절에서는 열화에 의한 채널 내 이상 유동 패턴을 비교하였다. 이상 유동 패턴은 유동 방향에 영향을 받으며 수직 유동과 수평 유동에서 상이한 유동 패턴이 관찰된다. 수직 유동에서는 유동의 방향이 위아래로 흐르므로 축 대칭의 형태를 띠고 수평 유동은 중력이 수직 방향으로 작용하므로 비대칭의 형태를 띠며 액체가 주로 관의 아래쪽으로 흐르는 경향을 가지고 있다. Fig. 3.16은 수평 관에서의 대표적인 2상 유동 패턴을 나타낸다. 수평 이상 유동의 기본 종류로는 기포류(Bubbly flow), 플러그류(Plug flow), 성층류(Stratified flow), 파형류(Wavy flow), 슬러그류(Slug flow), 환상류(Annular flow) 가 있으며, 각각의 유동은 다음과 같이 설명할 수 있다.

(a) 기포류

- 연속적으로 흐르는 액체 안에 작은 기포들이 분산되어 흐르는 형태이며, 부력의 영향을 받아 기포가 관의 상부에 주로 분포하며 흐르지만, 액체의 유량이 증가할수록 기포가 점차 균일하게 분포하며 흐르게 된다.

(b) 플러그류

- 기포류의 유속이 점차 느려지게 되면 기포들이 서로 합쳐져 기다란 형태의 기포가 형성되며, 부력에 의해 기포가 관의 위쪽 부분으로 흐르게 된다.

(c) 성층류

- 액체와 기체가 모두 느린 속도로 수평관 내를 흐르며, 기체와 액체의 상대속도가 작아 두 유체의 경계면이 부드럽게 흐른다.

(d) 파형류

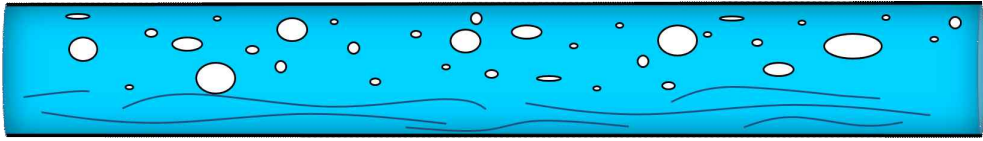
- 성층류에서 기체의 속도가 증가하여 기체와 액체 간의 상대속도가 크게 차이가 날 때 관찰되며, 경계면이 일정하게 흐르지 않고 표면파가 발생한다.

(e) 슬러그류

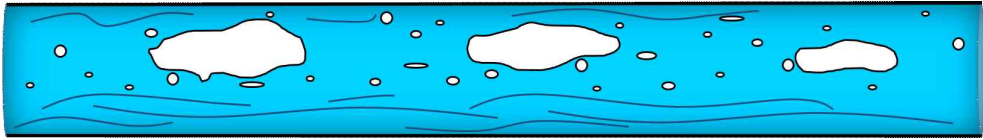
- 플러그류와 유사한 유동 형태를 보이지만 기체의 속도가 빨라짐에 따라 발생하는 유동이라는 특징이 있다. 파형류에서 기체의 속도가 더 빨라지게 되면 액체와 기체 사이의 경계면 파동이 커지면서 기포가 섞인 파동이 관의 상부를 간헐적으로 접촉하며 빠르게 움직인다. 액체 슬러그가 접촉한 관 상부에는 액체가 액 막의 형태로 일정 시간 동안 남아있게 된다.

(f) 환상류

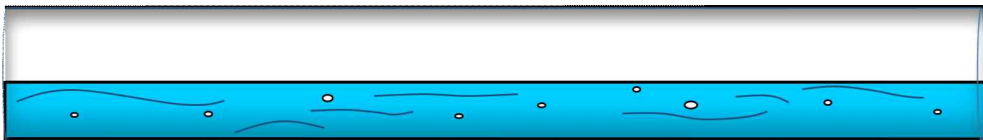
- 기체가 빠른 속도로 관의 중심 부분을 따라 흐르고 상대 속도가 느린 액체는 관의 벽을 따라 액 막의 형태를 가지며 관을 흐르게 된다. 이때의 액 막은 중력에 의해 관의 하부가 상부보다 두꺼운 형태로 흐르게 된다.



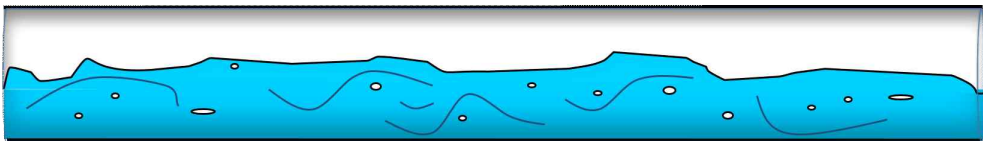
(a)



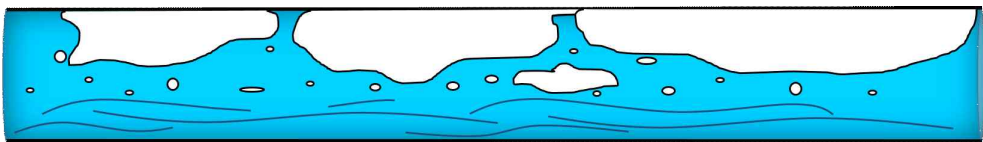
(b)



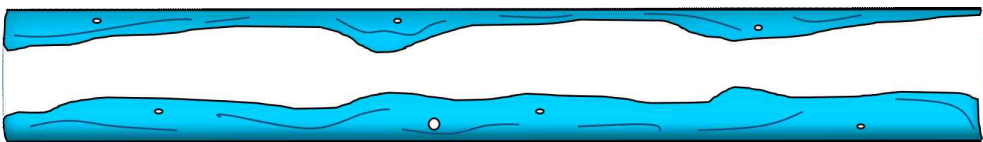
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 3.16 Types of two-phase flow through a horizontal pipe.

Figs. 3.17-19는 GDL의 열화 정도에 따른 유동을 flow channel의 입구부터 출구까지의 영역(입구, 중간, 출구 채널)으로 나누어 분석한 결과이다. 각 그림에서 (a), (b), (c)는 각각 original, 12hr, 24hr GDL을 채결한 셀의 유동을 나타낸다. 모든 영역은 2개의 채널을 기준으로 물이 유입되었을 때부터 나갈 때까지의 유동을 나타내었다.

입구 부근 유동을 Fig. 3.17에 비교하였다. Original sample에서는 액적 형태의 물이 GDL 표면으로부터 이탈하여 물이 액적의 형태를 유지한 채 흘러간다. 이는 original GDL에서는 특정 preferential path를 통하여 촉매 층에서부터 채널로 물이 배출되고 gas 유동에 의해 물방울이 GDL 표면으로부터 이탈할 수 있는 크기까지 물방울이 성장한 후 유동을 따라 이동하는 것을 의미한다. GDL이 열화되면 물은 GDL 내부 saturation이 상대적으로 높아진 상태로 배출되며 large pore의 비율이 증가한다 [49]. 따라서 substrate 층의 large pore에 일차적으로 물이 모이고, 다양한 path를 통하여 물은 채널로 배출된다. 이로 인하여 original GDL에 비해 상대적으로 많은 pore를 통하여 물이 채널로 나오며, 근접한 물은 서로 응집한 후 gas 유동을 따라 흘러간다. 이러한 결과로 12hr 동안 열화시킨 GDL의 물의 유동은 파형 유동과 슬러그 유동이 관찰되었으며, 24hr 동안 열화시킨 GDL에서는 GDL 표면에 넓은 액 막이 관찰되었다.

처음 나온 물이 상부 채널을 빠져나가기까지 걸리는 시간은 original GDL에서 420ms로 가장 길고, GDL이 열화될수록 시간은 점점 짧아져 12hr 및 24hr GDL에서 각각 80ms와 60ms로 측정되었다. 물이 gas 유동을 따라 흐르기 위해서는 물과 GDL 사이의 표면 장력에 의한 adhesion force보다 유동에 의한 drag force가 커지도록 물이 성장해야 한다. GDL 열화 시 상대적으로 많은 물 배출과 다양한 pore로부터 배출된 물의 응집이 입구 부근에서 물의 이동을 빠르게 하였다.

Original GDL에서는 물이 지나가고 난 뒤에 channel과 GDL에 액체가 거의 남아있지 않은 것을 확인할 수 있다. 반면 열화 GDL에서는 물이 gas 유동을 따라 흐른 후에도 GDL 표면 및 rib 부분에 물이 남아있으며, 그 양은 열화 시간이 증가할수록 늘어났다. 열화에 의한 GDL의 소수성 감소는 물이 표면에서 이탈할 때 물의 완전한 이탈을 방해한다. 또한 GDL이 열화되면 GDL 내부의 지배적인 국소 유동은

snap-off에서 continuous displacement로 변화한다 [49]. 이러한 국소 유동의 변화는 상대적으로 긴 시간 동안 GDL을 통한 물 배출이 이어지도록 한다. 이러한 GDL 표면의 소수성 감소와 지배적인 국소 유동의 변화가 Fig. 3.17에서와 같이 잔여 액체의 증가를 야기한 것으로 보인다.

Fig. 3.18은 중간 영역에서 나타나는 유동을 나타낸다. Original sample에서는 입구 채널에서부터 생성된 액적들이 흘러가며 합쳐짐에도 불구하고 환상 유동을 보이지 않고 입구 부근과 같이 물이 액적의 형태를 유지하며 느리게 흘러간다. 12hr sample에서는 상부에서 흘러온 물과 GDL 표면에서 생성된 물이 합쳐져 슬러그 형태로 흐르며 시간이 지날수록 채널 전체에 넓은 액막이 형성된다. (c) 24hr sample에서는 상부의 채널에서 모인 많은 양의 물이 흐르며 매우 짧은 시간 동안 슬러그 유동을 보여주었지만, 그 이후부터는 채널 곡선 부분에서의 물의 정체와 함께 환상 유동이 관찰된다.

24hr sample의 중간 채널 유동을 입구 채널과 비교하였을 때 흐르는 물의 양이 줄어든 것처럼 보인다. 이러한 현상은 GDL의 소수성 감소로 인한 표면의 adhesion force 증가에 기인한다. 24hr sample은 입구 채널에서 물이 흘러간 뒤에도 매우 많은 양의 물이 GDL의 표면에 오랜 시간 동안 남아있게 된다. 이러한 현상은 물이 모든 채널을 통과할 때마다 나타나며, 흐르는 물의 양보다 정체되어있는 양이 많아져 흐르는 양이 점점 줄어들게 되며, 상대속도가 줄어든 물은 채널의 rib과 GDL의 표면을 따라 천천히 흐르고, 상대속도가 빠른 gas는 채널의 중심부를 따라 이동하는 환상 유동이 발생하게 된다.

Fig. 3.19는 출구 부근의 유동을 나타낸다. 출구 부근에서는 촉매 층에서 생성되어 균일하게 채널로 배출된 전체 물이 모이는 곳으로 열화와 관계없이 과포화 및 물의 정체가 발생한다. 과포화 구간에서는 배출되는 물들이 채널 리브 부분을 따라 흐르며 이 영역에서의 지배적인 유동은 환상류이다. 과포화 상태인 출구 부근에서는 상류로부터 이동하는 물이 도달하기 이전에 PFA film에 mist 형태의 작은 액적이 맺힌다. Mist의 면적은 열화 시간이 오래될수록 증가하며, original sample에서는 열화 샘플들에 비해 상대적으로 오랜 시간이 지나도 mist의 면적이 크게 증가하지 않는다. 반면에 GDL의 열화가 심해질수록 mist의 면적이 증가하며, mist의 면

적이 커지는 속도도 빨라진다. 상류로부터 흘러온 물이 이 영역을 통과할 때 PFA film에 붙어있는 mist 들은 물과 함께 이동하여 일시적으로 사라진다. PFA film의 mist는 일정 시간이 지나면 다시 생성되며 열화 정도가 심해질수록 원래대로 돌아오는 데 걸리는 시간이 점점 빨라지게 된다.

연료전지의 성능을 저하시키는 flooding은 본 장에서 살펴본 유동 패턴뿐 아니라 물이 흐른 뒤 채널에 남아있는 물의 영향을 받기 때문에 5.2장에서는 이에 대한 분석을 진행하였다.

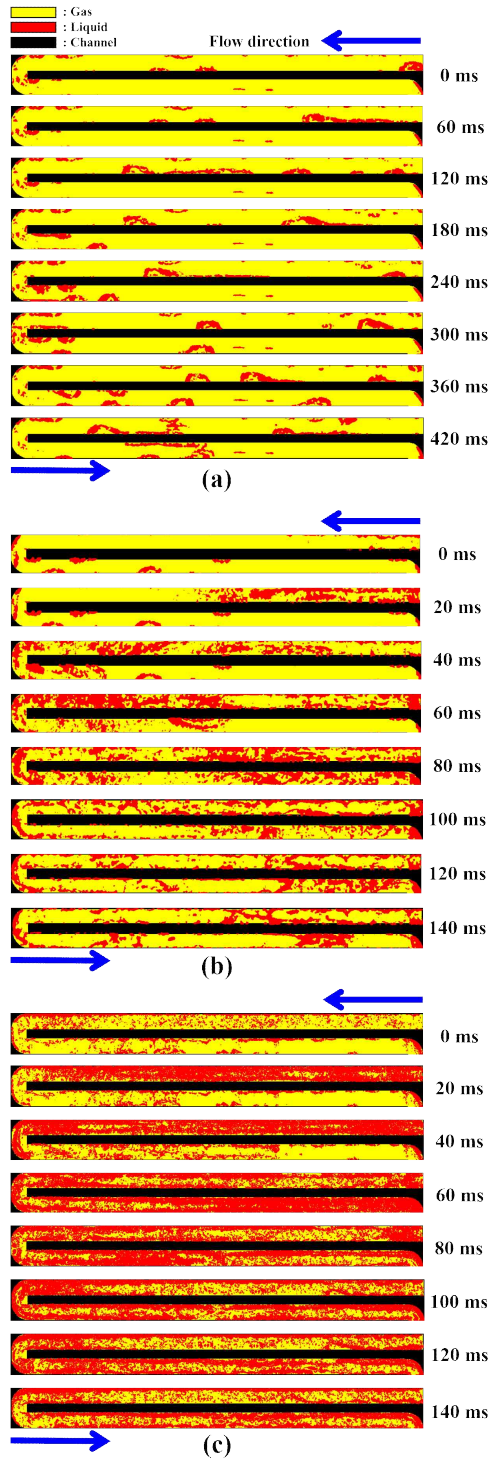


Fig. 3.17 Comparison of flow patterns in the inlet channel (a: Original, b: 12 hr, c: 24 hr).

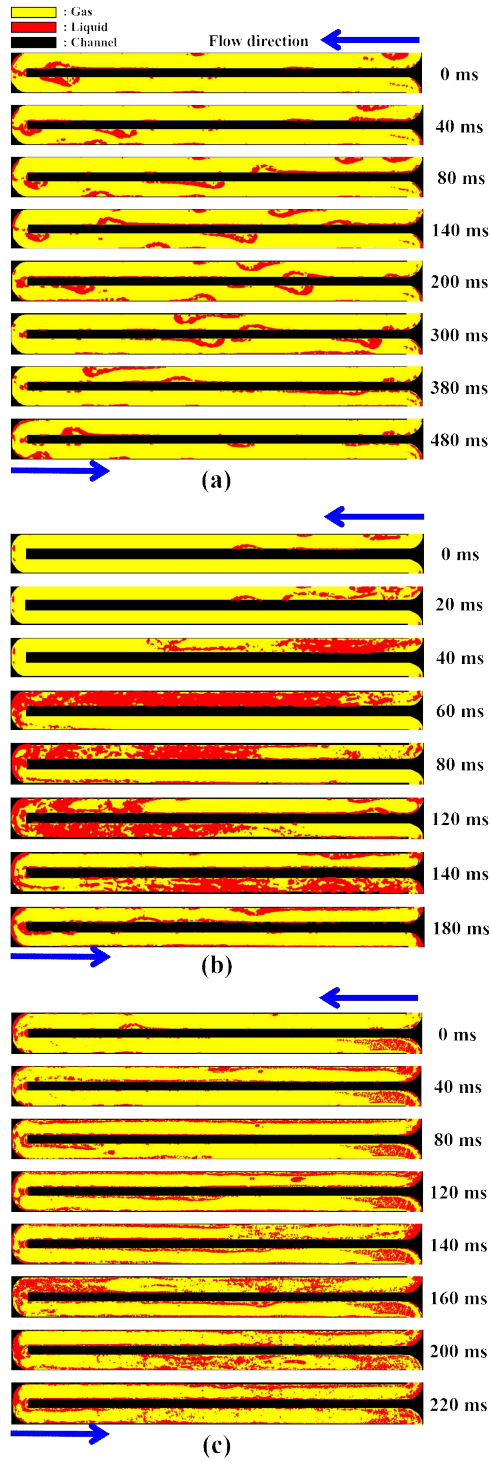


Fig. 3.18 Comparison of flow patterns in the middle channel (a: Original, b: 12 hr, c: 24 hr).

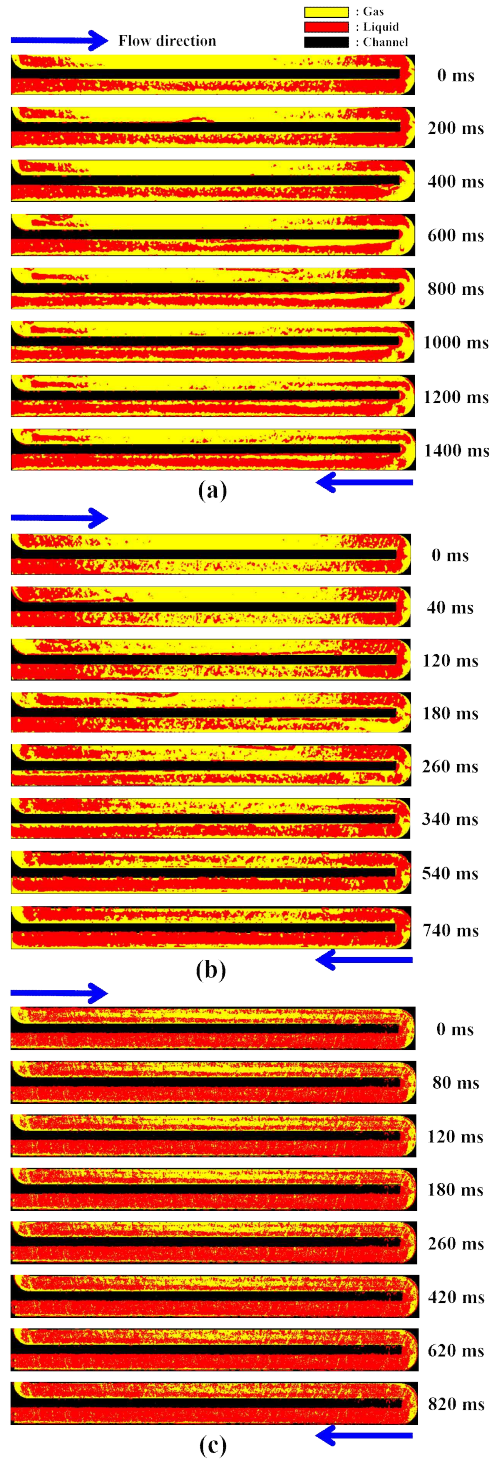


Fig. 3.19 Comparison of flow patterns in the outlet channel (a: Original, b: 12 hr, c: 24 hr).

2. 잔류 액체 분석

Fig 3.20은 물이 지나간 이후 200ms가 경과 하였을 때 채널 내 물 분포를 비교한 데이터이며 (a), (b), (c)는 각각 original, 12, 24hr GDL을 가시화한 데이터이다. 물이 배출되는 열일곱 번째 채널은 GDL의 열화와 관계없이 모두 과포화 상태로 PFA film이 mist가 존재하여 차이점을 비교할 수 없었다. 따라서 출구 부근 영역은 출구 채널과 유동 방향이 같은 열다섯 번째 채널을 비교하였다.

첫 번째 채널에서는 original 샘플의 경우 물이 흐른 뒤에 남은 물들이 채널의 리브 부분에 작은 액적의 형태로 남아있었으며, GDL의 표면은 매우 깨끗한 상태로 유지되었다. 12hr 샘플은 original GDL과 유사하게 물이 흐른 후 채널의 리브 부분에 물이 남아있으며 잔류하는 물의 양이 증가한다. 반면 24hr 샘플은 채널의 리브 부분에 액 막을 형성하였으며, GDL의 표면에 작은 물방울이 남아있는 것을 볼 수 있다.

중간 영역인 일곱 번째 채널에서는 입구 부근에 비하여 상대적으로 물이 적게 남아있는 것을 확인할 수 있다. 이는 앞 장에서 살펴본 바와 같이 크기가 큰 슬러그 형태의 액적 및 파형 유동이 GDL 표면과 채널의 물을 흡수하여 이동하기 때문이다. 이 영역에서 original과 12hr GDL에서는 전반적으로 물이 남아있지 않지만, 24hr 샘플은 채널의 리브 부분에 액 막을 형성하고 있으며, GDL의 표면에도 물이 남아있는 모습을 확인할 수 있다. 채널의 커브 구간에서는 GDL의 열화 시간이 증가할수록 물의 정체 및 mist에 의한 잔류 액체의 양이 증가한다.

출구 부근인 열다섯 번째 채널에서는 original 샘플의 경우 채널의 커브 구간을 제외하고는 잔류 액체가 없으며, GDL의 표면에도 물이 잔류하지 않는다. 하지만, GDL의 열화 시간이 증가할수록 잔류 액체의 양은 증가하며 특히 24hr 샘플에서는 채널의 절반 이상이 물이 잔류해있는 것을 확인할 수 있다.

채널의 위치에 상관없이 열화가 진행되면 잔류해있는 물의 양이 증가하는 것을 볼 수 있다. 유로를 통해 공급되는 산소는 cathode 쪽에서 GDL과 접촉해있는

CL의 표면과 유로의 산소 농도 차이에 의해 유로에서 GDL 쪽으로 확산을 통하여 공급된다. 하지만, 채널에 남아있는 물은 산소가 확산할 수 있는 GDL의 기공을 막아 mass transport loss를 증가시킨다. 이러한 손실은 셀의 전기 화학반응에 필요한 산소의 결핍을 유발하고 심각한 성능 저하를 야기한다.

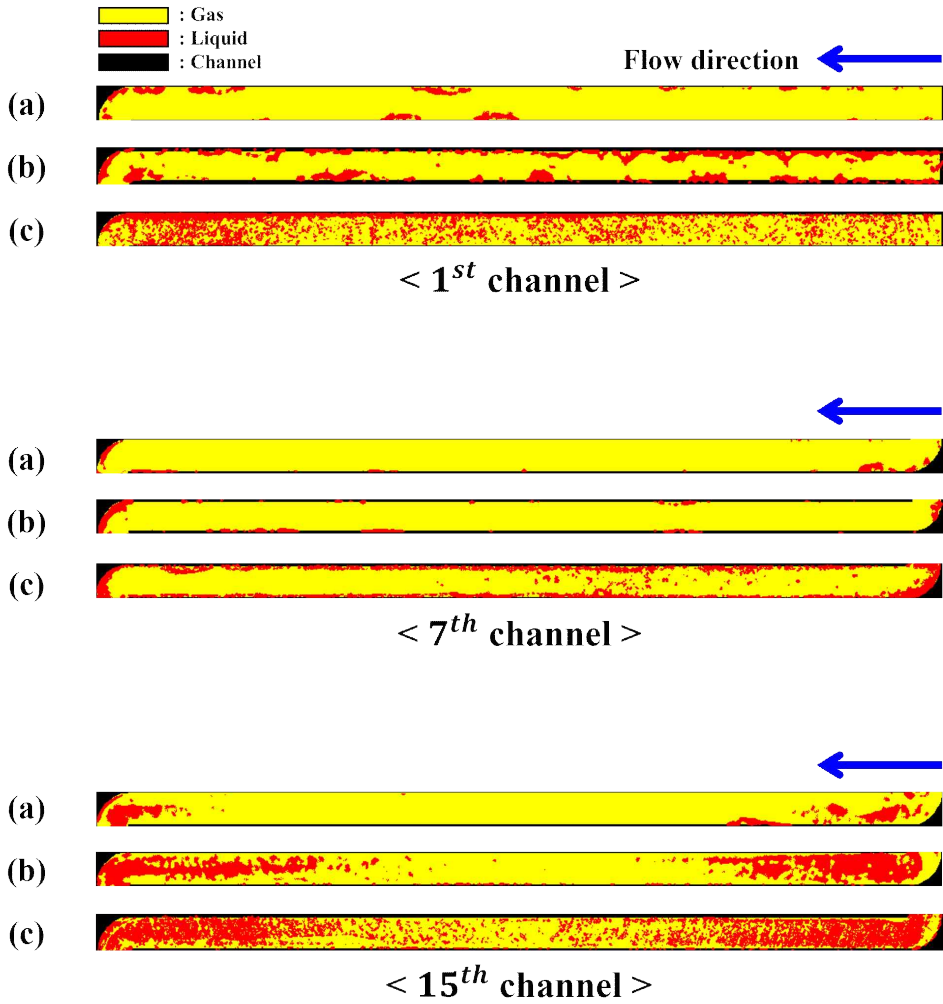


Fig. 3.20 Residue distribution comparison (a: Original, b: 12 hr, c: 24 hr).

제 4 장 결 론

본 연구에서는 GDL의 열화에 의한 PEMFC의 성능 저하와 그 원인을 분석하기 위해 과산화수소를 이용하여 GDL을 가속 열화시켰으며 이때 GDL sample은 4, 12, 24hr 동안 열화되어 original sample과 비교되었다. GDL의 열화에 따른 특성 변화를 확인하기 위해 표면의 접촉각 측정과 물의 투과압력 측정을 진행하였다. 또한 단일 셀의 cathode에 열화된 GDL을 결합하여 실제 작동 시 성능변화를 측정하였고, 특수 제작한 가시화 셀을 이용하여 1.0 A/cm²의 전류밀도에서 작동하였을 때 채널 내부 액체의 면적 비율을 확인하기 위해 물이 배출된 시점으로부터 1,000장의 이미지를 분석하였다. 마지막으로 cathode 채널 내부를 흐르는 이상 유동과 유동이 발생하고 200ms가 지난 뒤 채널과 GDL 표면의 상태를 입구, 중간, 출구 채널로 나누어 영역별로 분석하였다.

GDL substrate와 MPL 표면의 접촉 각은 열화 시간이 증가할수록 점점 감소하였으며, 이때 24hr sample의 접촉각 감소율은 substrate와 MPL 표면에서 각각 7%, 15%가 감소하는 것을 확인하여 열화에 의한 표면의 PTFE 소실로 인해 소수성이 감소하는 것을 확인하였다. GDL의 투과압력은 24hr sample의 내구성 문제로 인해 8, 16hr sample로 대체하여 측정하였으며, 0.1 ml/min의 유량을 공급하였을 때 original sample의 최대 투과압력이 3.69 kPa인 것에 반해 8, 16hr 샘플들은 각각 3.47, 2.99 kPa로 투과압력이 점차 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 GDL 내부를 투과하는 물의 국소 유동이 snap-off에서 piston-like displacement로 변화하는 시간은 GDL의 열화가 심해질수록 짧아지는 것을 확인하였고, 이는 GDL이 열화될수록 소수성 감소로 인해 내부의 saturation이 빠르게 높아져 flooding에 의한 성능저하를 유발할 수 있음을 의미한다.

GDL의 열화에 따른 특성 변화를 확인하고 이러한 결과가 실제 작동에 영향을 미치는지 확인하였다. 실험 결과 cathode의 GDL이 열화된 것만으로도 전압이 점차 감소하였으며, 2.0 A/cm²의 전류밀도에서 전압 감소율은 4, 12, 24hr sample을 결합하였을 때 각각 7.7%, 22.2% 76.5%가 감소하는 것을 확인하여 GDL의 열화가

PEMFC의 성능에 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다. 이러한 성능 저하의 원인을 분석하기 위해 가시화 촬영을 진행하였다. 먼저 cathode 유로 부분의 liquid fraction은 GDL의 열화 시간이 오래될수록 증가하였으며, original sample을 결합하였을 때 5.9%인 것에 비해 12, 24hr sample은 14.1%, 21.2%로 열화에 의한 GDL의 소수성 감소가 물의 배출을 지연시키는 것을 확인하였다. 다음으로 채널 내부의 물 배출시 발생하는 지배적인 유동 패턴을 분석하였다. Original sample은 preferential path를 통해 배출된 물이 액적의 형태로 흘러갔으며, gas 유동에 의해 물방울이 GDL 표면을 이탈할 수 있을 만큼 성장한 이후 흘러가는 것을 확인하였다. 반면 12, 24hr sample은 열화에 의한 소수성 감소로 인해 GDL 표면의 adhesion force를 증가시켜 물의 배출을 지연시켰고, GDL 내부의 saturation 증가로 인해 지배적인 유동이 12hr sample에서 슬러그 유동, 24hr sample에서 환상 유동으로 바뀌는 것을 확인할 수 있었다.

마지막으로 유동이 흐른 뒤 남아있는 물을 관찰하였다. 실험 결과 original sample은 남은 물들이 채널의 rib 부분에 작은 액적의 형태로 남아있었으며, GDL의 표면이 매우 깨끗한 상태로 유지되는 것을 확인하였다. 하지만 GDL의 열화 정도가 심해질수록 GDL의 표면에 작은 물방울들이 남아있었으며, 채널의 rib 부분에 액막을 형성하였고, 채널의 커브 구간에서 물의 정체와 mist로 인해 잔류 액체의 양이 증가하는 것을 확인하였다. GDL의 열화는 내부의 PTFE 소실로 인해 소수성이 감소하며, 소수성 감소로 인해 물과 GDL 표면과의 접촉 각이 감소하고, 내부의 saturation을 빠르게 증가시킨다. 이러한 결과는 채널을 통한 물 배출을 지연시키고, GDL의 표면과 채널의 rib, 커브 구간에 잔류해있는 물의 양을 증가시키며, GDL의 표면과 채널에 남아있는 물은 GDL의 기공을 막아 MEA 쪽으로 공급되는 산소의 확산을 저하시켜 mass transport loss를 증가시킨다. 이러한 손실은 셀의 전기 화학반응에 요구되는 산소의 결핍을 유발하여 셀의 심각한 성능 저하를 야기한다.

참고문헌

1. James, T., et al. "Relative sea-level projections for Canada based on the IPCC Fifth Assessment Report and the NAD83v70VG national crustal velocity model." Geological Survey of Canada: Ottawa, ON, Canada (2021).
2. Al-Ghussain, Loiy. "Global warming: review on driving forces and mitigation." *Environmental Progress & Sustainable Energy* 38.1 (2019): 13-21.
3. Cheng, Ya, et al. "Carbon tax and energy innovation at crossroads of carbon neutrality: Designing a sustainable decarbonization policy." *Journal of Environmental Management* 294 (2021): 112957.
4. Nong, Duy, Paul Simshauser, and Duong Binh Nguyen. "Greenhouse gas emissions vs CO2 emissions: Comparative analysis of a global carbon tax." *Applied Energy* 298 (2021): 117223.
5. Lee, Chew Tin, et al. "Enabling low-carbon emissions for sustainable development in Asia and beyond." *Journal of Cleaner Production* 176 (2018): 726-735.
6. Xu, Zhutian, et al. "Towards mass applications: A review on the challenges and developments in metallic bipolar plates for PEMFC." *Progress in Natural Science: Materials International* 30.6 (2020): 815-824.
7. Perry, Mike L., and Tom F. Fuller. "A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century." *Journal of the electrochemical society* 149.7 (2002): S59.
8. Nandjou, F., et al. "A pseudo-3D model to investigate heat and water transport in large area PEM fuel cells-Part 2: Application on an automotive driving cycle."

International Journal of Hydrogen Energy 41.34 (2016): 15573-15584.

9. Fazeli, Mohammadreza, et al. "Pore network modeling to explore the effects of compression on multiphase transport in polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers." *Journal of Power Sources* 335 (2016): 162-171.

10. Burheim, Odne S., et al. "Thermal conductivity in the three layered regions of micro porous layer coated porous transport layers for the PEM fuel cell." *international journal of hydrogen energy* 40.46 (2015): 16775-16785.

11. Ma, Shuai, et al. "Fuel cell-battery hybrid systems for mobility and off-grid applications: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 135 (2021): 110119.

12. Lafforgue, Clémence, et al. "Degradation of carbon-supported platinum-group-metal electrocatalysts in alkaline media studied by in situ Fourier transform infrared spectroscopy and identical-location transmission electron microscopy." *ACS Catalysis* 9.6 (2019): 5613-5622.

13. Zhang, Yuanliang, et al. "Study of the degradation mechanisms of carbon-supported platinum fuel cells catalyst via different accelerated stress test." *Journal of Power Sources* 273 (2015): 62-69.

14. Meyer, Quentin, Yachao Zeng, and Chuan Zhao. "Electrochemical impedance spectroscopy of catalyst and carbon degradations in proton exchange membrane fuel cells." *Journal of Power Sources* 437 (2019): 226922.

15. DRIVE, US. "Fuel Cell Technical Team Roadmap, 45-59." Department of Energy, USA (2017).

16. Bhattacharya, Sandeep, et al. "Mechanical Characterization of Catalyst Coated

Membranes Subjected to Isolated Chemical Degradation in PEM Fuel Cells." ECS Meeting Abstracts. No. 34. IOP Publishing, 2019.

17. Curtin, Dennis E., et al. "Advanced materials for improved PEMFC performance and life." *Journal of power Sources* 131.1-2 (2004): 41-48.

18. Gittleman, Craig S., Frank D. Coms, and Yeh-Hung Lai. "Membrane durability: physical and chemical degradation." *Polymer electrolyte fuel cell degradation* (2012): 15-88.

19. Oloman, Colin. *Electrochemical processing for the pulp and paper industry*. Electrochemical Consultancy, 1996.

20. Kim, Tae-Hyun, et al. "Influence of the Nafion agglomerate morphology on the water-uptake behavior and fuel cell performance in the proton exchange membrane fuel cells." *Applied Surface Science* 481 (2019): 777-784.

21. Shroti, Nivedita, and Maria K. Daletou. "The Pt-Co alloying effect on the performance and stability of high temperature PEMFC cathodes." *International Journal of Hydrogen Energy* 47.36 (2022): 16235-16248.

22. Ma, Shuang, et al. "¹⁹F NMR studies of Nafion™ ionomer adsorption on PEMFC catalysts and supporting carbons." *Solid State Ionics* 178.29-30 (2007): 1568-1575.

23. Balogun, Emmanuel O., et al. "Performance and durability studies of perfluorosulfonic acid ionomers as binders in PEMFC catalyst layers using Electrochemical Impedance Spectroscopy." *International Journal of Hydrogen Energy* 44.60 (2019): 32219-32230.

24. Kang, Haisu, et al. "Nanostructures of nafion film at platinum/carbon surface in catalyst layer of PEMFC: Molecular dynamics simulation approach." *The Journal of Physical Chemistry C* 124.39 (2020): 21386-21395.
25. Pereira, Franck, et al. "Advanced mesostructured hybrid silica- nafion membranes for high-performance pem fuel cell." *Chemistry of Materials* 20.5 (2008): 1710-1718.
26. Luo, Zhiping, et al. "Electro-osmotic drag coefficient and proton conductivity in Nafion® membrane for PEMFC." *International Journal of Hydrogen Energy* 35.7 (2010): 3120-3124.
27. Choi, Kyoung-Hwan, et al. "Water transport in polymer membranes for PEMFC." *Journal of Power Sources* 86.1-2 (2000): 197-201.
28. Chen, Ben, et al. "Performance degradation of a proton exchange membrane fuel cell with dead-ended cathode and anode." *Applied Thermal Engineering* 132 (2018): 80-86.
29. Mennola, Tuomas, et al. "Measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack." *Journal of power sources* 112.1 (2002): 261-272.
30. Shimpalee, S., U. Beuscher, and J. W. Van Zee. "Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performance." *Electrochimica Acta* 52.24 (2007): 6748-6754.
31. Flick, Sarah, et al. "Designed experiments to characterize PEMFC material properties and performance." *Applied energy* 129 (2014): 135-146.
32. El-kharouf, Ahmad, and Bruno G. Pollet. "Gas diffusion media and their degradation." *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*. New York, NY: Academic Press, 2012. 215-247.

33. Chen, Tao, et al. "Study on the characteristics of GDL with different PTFE content and its effect on the performance of PEMFC." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 128 (2019): 1168-1174.

34. Sosenkin, V. E., N. F. Nikol'skaya, and T. L. Kulova. "Porous structure and hydrophilic-hydrophobic properties of gas diffusion layers of the electrodes in proton-exchange membrane fuel cells." *Russian Journal of Electrochemistry* 44.3 (2008): 278-285.

35. Schmittinger, Wolfgang, and Ardalan Vahidi. "A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells." *Journal of power sources* 180.1 (2008): 1-14.

36. Ren, Peng, et al. "Degradation mechanisms of proton exchange membrane fuel cell under typical automotive operating conditions." *Progress in Energy and Combustion Science* 80 (2020): 100859.

37. Macauley, Natalia, et al. "Empirical membrane lifetime model for heavy duty fuel cell systems." *Journal of Power Sources* 336 (2016): 240-250.

38. Young, A. P., et al. "Ionomer degradation in polymer electrolyte membrane fuel cells." *Journal of The Electrochemical Society* 157.3 (2010): B425.

39. Inaba, Minoru, et al. "Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells." *Electrochimica Acta* 51.26 (2006): 5746-5753.

40. Cui, Lirui, et al. "The effects of different dimensional carbon additives on performance of PEMFC with low-Pt loading cathode catalytic layers." *International Journal of Hydrogen Energy* 46.29 (2021): 15887-15895.

41. Fan, Lixin, et al. "Comparison of the performance and degradation mechanism

of PEMFC with Pt/C and Pt black catalyst." *International Journal of Hydrogen Energy* 47.8 (2022): 5418-5428.

42. Yin, Yan, et al. "Ionomer migration within PEMFC catalyst layers induced by humidity changes." *Electrochemistry Communications* 109 (2019): 106590.

43. Salari, Sina, Jürgen Stumper, and Majid Bahrami. "Direct measurement and modeling relative gas diffusivity of PEMFC catalyst layers: the effect of ionomer to carbon ratio, operating temperature, porosity, and pore size distribution." *international journal of hydrogen energy* 43.34 (2018): 16704-16718.

44. Li, Winton, et al. "Production of hydrogen peroxide for drinking water treatment in a proton exchange membrane electrolyzer at near-neutral pH." *Journal of the Electrochemical Society* 167.4 (2020): 044502.

45. Yang, Yange, et al. "Property evolution of gas diffusion layer and performance shrink of fuel cell during operation." *Renewable Energy* (2022).

46. Zhang, Xu, et al. "Identification of performance degradations in catalyst layer and gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells." *Journal of Power Sources* 449 (2020): 227580.

47. Kätzel, Juliane, et al. "Effect of ageing of gas diffusion layers on the water distribution in flow field channels of polymer electrolyte membrane fuel cells." *Journal of Power Sources* 301 (2016): 386-391.

48. Ko, Donggun, Ho Jae Kwak, and Moo Hwan Kim. "The effects of water accumulation at the interface between gas diffusion layer and gas supplying channel on the water distribution in polymer electrolyte membrane fuel cells." *International Journal of Hydrogen Energy* 44.45 (2019): 24947-24953.

49. Park, Jooyoung, et al. "Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cell: Degradation effect of gas diffusion layer." *International Journal of Energy Research* (2022).