

고분자 전해질 연료전지에서 다양한 기체확산층의 물리적 특성과 연료전지 성능 비교

이지정 · 김인태 · 장 언 · 이홍기[†] · 심중표*

군산대학교 화학공학과, [†]우석대학교 신소재공학과

(2007년 7월 18일 접수 : 2007년 11월 15일 채택)

Comparison of Cell Performance with Physical Properties of Gas Diffusion Layers in PEMFCs

Ji-Jung Lee, In-Tae Kim, Yan Zhang, Hong-Ki Lee[†], and Joongpyo Shim*

Department of Chemical Engineering, Kunsan National University, Jeonbuk, 573-701

[†]Department of Advanced Material Engineering, Woosuk University, Jeonbuk, 565-701

(Received July 18, 2007; Accepted November 15, 2007)

초 록

다양한 종류의 기체확산층 (gas diffusion layer, GDL)을 이용하여 고분자 전해질 연료전지의 성능을 시험하였으며 이를 통해 GDL의 물리적 특성과 연료전지의 성능과의 상관관계를 규명하고자 하였다. 전기전도도, 기공도, air permeability, water flux, PTFE 함량, micro-porous layer (MPL)의 유무에 따른 연료전지 성능의 변화가 관찰되었다. GDL의 물리적 특성들은 서로 밀접한 관계를 가지고 있어 연료전지의 성능변화에 영향을 주었다. Carbon paper나 carbon cloth상에 MPL의 형성이 GDL의 물리적 특성을 변화시켜 연료전지의 성능을 변화시킬 수 있음을 관찰하였다. 물리적 특성과 연료전지 성능과의 관계는 전류밀도의 크기에 따라 다른 경향을 나타내거나 혹은 무관한 경향을 보였다.

Abstract : PEMFC electrodes with various gas diffusion layers (GDL) were characterized to find out the effect of GDL on fuel cell performance. The physical properties of GDL such as electric conductivity, porosity, air permeability, water flux, PTFE content, etc had close relationship each other and affected on the variation of the cell performance. It was observed that the micro-porous layer (MPL) on carbon paper or cloth changed the physical properties of GDL and changed the cell performance. The variation of cell performance as a function of the physical properties of GDL showed different behaviors according to the amount of current density.

Keywords : PEMFC, Gas diffusion layer, Micro-porous layer, MEA

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)와 직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)의 성능을 결정하는 요인에는 고분자 전해질 막 (polymer electrolyte membrane, PEM), 촉매 (catalyst), 기체확산층 (gas diffusion layer, GDL), 전해질 전극 집합체 (membrane electrode assembly, MEA), 분리판 (bipolar plate) 등이 있다.¹⁾ 이러한 여러 요인 중 GDL은 전지 내에서 다음과 같은 역할을 수행한다. 1) 촉매층까지 반응기체를 운반하는 통로 역할, 2) 촉매층 내에서 생성된 또는 소모된 전자를 분리판으로 또는 분리판으로부터 전달하는 전기전도체의 역할, 3) 고분자 전해질 막이 수분을 적절히 유지할 수 있도록 수분을 공급 또는 제거하

는 역할, 4) 촉매층을 코팅할 수 있거나 MEA가 일정 형상을 유지할 수 있도록 하는 지지체의 역할 등을 수행한다.^{2,3)} 위의 역할을 적절히 수행하기 위해서는 GDL이 다공성이고 전기전도체이며, 소수성의 성질을 가져야 하며, 어느 정도의 기계적 강도를 가져야 한다. 현재 GDL을 시판하고 있는 여러 회사가 있으며 대표적으로 E-TEK, Ballard, SGL, NOK 등이 있고 가격 또한 상당한 차이가 있다. 시판되고 있는 많은 종류의 GDL은 주로 carbon paper 또는 cloth의 재질로 구성되어 있으며 회사에 따라 물리적인 특성에 차이가 있으며, 주로 carbon으로 이루어진 두께 50 μm 내외의 micro-porous layer (MPL)가 표면에 코팅된 형태로도 판매되고 있다.

본 연구에서 분석한 GDL의 경우도 10여종으로 각기 다른 물리적 특성과 연료전지 성능을 보여주었다. GDL의 PTFE 처리에 따른 특성변화,^{4,5)} 두께에 의한 효과,⁶⁾ MPL의 유무,⁷⁻⁹⁾ 압착에 따른 변화^{10,11)} 등에 대한 결과는 문헌에 다수 보고되었다.

*E-mail:jpskim@kunsan.ac.kr

하지만 다양한 종류의 GDL을 비교 분석하여 그로부터 성능과 물리적 특성의 차이, 경향성을 추론하는 연구는 극히 미약하다. 따라서 본 연구에서는 시판되는 다양한 종류의 GDL의 물리적 특성(예를 들어 두께, 기공분포, 소수성, 전기전도도 등)을 분석하고 이와 더불어 MEA를 제조하고 연료전지 성능을 시험하여 GDL의 물리적 특성이 전지 성능에 미치는 영향을 비교 분석하였다. 이를 통해 향후 PEMFC에서 GDL을 선택할 때 또는 새로운 GDL을 개발하고 할 때, 전지 성능에 영향을 미치는 물리적 특성의 가이드라인을 제공하는 것을 연구목적으로 한다.

2. 실험

2.1. 물질

촉매와 고분자 전해질막은 20% Pt/C(Johnson Matthey Fuel Cell, HiSPEC 3000)와, Nafion 112(DuPont, EW 1100, thickness 0.05 mm)를 일반적인 방법으로 전처리하여 사용하였다. GDL로 시판중인 E-TEK, Ballard, SGL Carbon, Fuel Cell Scientific (FCS)의 carbon paper또는 carbon cloth를 전처리없이 사용하였다. Table 1과 Fig. 1에 사용한 GDL의 물리적 특성과 SEM 사진을 나타내었다. Table 1에 나타낸 물리적 특성은 제조사의 홈페이지 또는 제품 설명서에 기록된 값을 사용하였으며 일부 값은 제조사로부터 제공되지 않아 빈 칸으로 남겼다. Sample name에서 "P"와 "C"는 paper 또는 cloth 형태를 의미하며, 모델명을 Table에 삽입하였다. "N"은 PTFE가 처리되지 않은 GDL이며, "M"은 MPL이 형성된 GDL을 의미한다.

2.2. MEA 제조 및 연료전지 성능시험

전극은 촉매 잉크를 만들어 GDL 위에 스프레이 코팅을 하는 방법으로 제조하였다. 촉매 잉크는 20% Pt/C에 증류수와 isopropyl alcohol (IPA)를 첨가한 후, 초음파를 이용하여 30분간 분산시키고, 다시 Nafion solution (5% solution, DE 521)

을 첨가한 후 다시 초음파로 30분간 분산시켜 제조하였다. 제조된 촉매 잉크를 auto spray system를 사용하여 원하는 백금 함량에 도달할 때까지 GDL 위에 코팅하고 건조하였다. 전극 면적은 anode와 cathode 각각 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 이고 백금 함량은 약 $0.3 \pm 0.02 \text{ mg/cm}^2$ 이었다. Hot press를 이용하여 전극과 전해질을 접합시켜 MEA를 제조하였다. Hot press할 때, 온도, 압력, 시간은 각각 120, 200bar, 2분간으로 고정하여 행하였다.

연료전지 운전은 자체 제작한 test station을 이용하여 가스유량, 가습기 온도, 셀 온도를 제어하였으며, 성능시험은 electric loader(대길전자, 200 W, 50 A, 20 V)에 의해 일정 전류(constant current) 방식으로 변화하는 전압 값을 측정하였으며, 전류가 변하였을 때 전압의 안정화가 이루어진 후 값을 취하였다. 사용된 반응 가스는 수소와 공기였으며 유량은 흐르는 전류에 대해 각각 1.5/3.0 과량으로 공급하였으며, 가습기의 온도는 90°C (수소)/ 70°C (공기)로 유지하였다. 셀의 온도는 연료전지 성능시험 동안 80°C 로 유지하였다.

2.3. 물리적 특성분석

각각의 GDL을 사용하여 제조한 전극의 성능과 제조사에서 제공하는 물리적 특성과 그밖에 제공되지 않은 특성의 관계를 밝히기 위하여 각 GDL의 물리적 특성을 분석하였다. GDL 내부의 PTFE 함량을 분석하기 위하여 열분석 (TG-DTA)을 행하였다. 각 GDL을 공기 분위기에서 연소시켜 GDL에 포함된 PTFE와 carbon의 함량을 분석하였으며 contact angle을 이용하여 표면의 소수성을 알아보기 위해 GDL 표면에 형성된 물방울의 형태를 관찰하였다. GDL의 표면의 형태를 관찰하기 위하여 SEM(JSM-5410, Jeol)을 이용하였으며 기공분포와 air permeability를 측정하기 위하여 Mercury porosimeter (AutoPore 9500, Micromeritics)와 자체 제작한 측정 장치 (Gurley model 4301 type)를 사용하였다. 자체 제작한 probe (지름 0.5 cm), Keithley 2000 & 2700과 DC power supply를 이용하여 2-probe

Table 1. Physical properties of various GDLs

sample name	Company Model	type	thickness (μm)	density (g/cm^3)	weight (g/m^2)	PTFE treated	porosity (%)	permeability ($\text{cm}^3/(\text{cm}^2\text{s})_{\text{air}}$)	conductivity ($\text{m}\Omega\text{cm}^2$)	MPL
GPB1	Ballard P50T	paper	180	0.34		15%		50sec/100cc ^a	11.7	no
GPE1	FCS TP060ST	paper	190	0.44		yes	78		80	no
GPS1	SGL 25BA	paper	190	0.21	40	5%	88	210 ^c	<10	no
GCB1N	Ballard 1071HCB	cloth	356	1.75	123	-	-	1.3sec/100cc ^a	7.7	no
GCE1	FCS CC-ST	cloth	375			yes				no
GCE1N	FCS CC-L	cloth	375	1.75		no				no
GPB1M	Ballard GDS1120	paper	210	0.4	79	yes		210sec/100cc ^a	14.5	on GPB1
GPB2M	Ballard GDS2120	paper	260	0.4	101	yes		145sec/100cc ^a	14.0	yes
GPE1M	E-TEK LT1200-N	paper	185	0.41	75	yes		0.5 ^b	485	on GPE1
GPS1M	SGL 25BC	paper	235	0.37	86	5%	80	1.0 ^c	< 12	on GPS1
GCE1M	E-TEK LT1200-W	cloth	270	0.5	200	yes		12 ^b	680	on GCE1

^aGurley (model : not available), ^bGurley 4340, ^cGurley 4118, 300cc

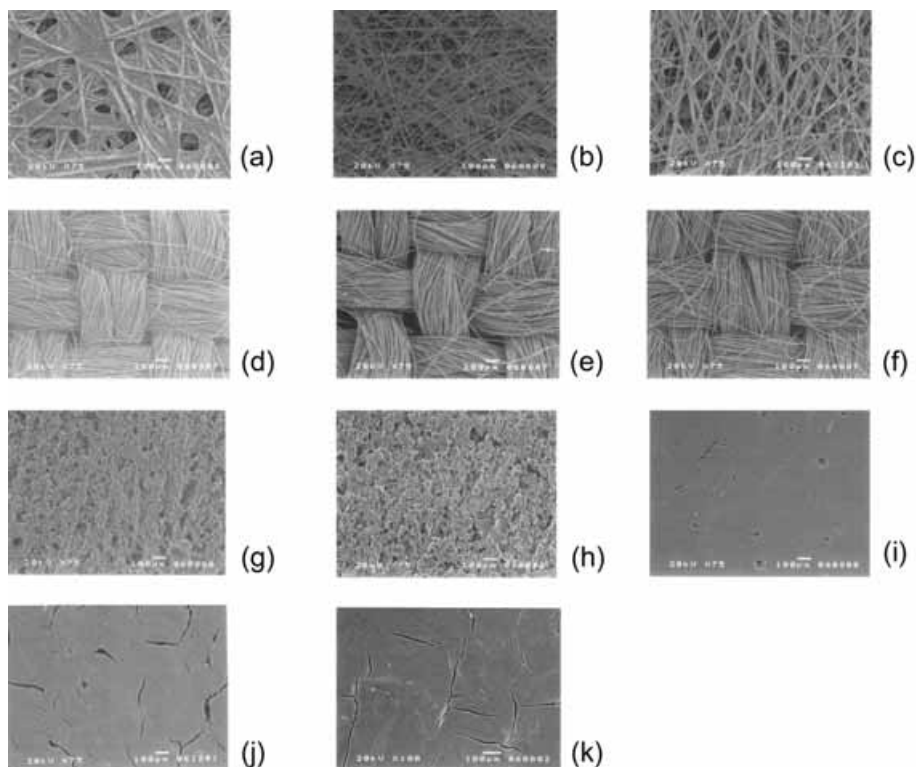


Fig. 1. SEM images of various GDLs. (a) GPB1, (b) GPE1, (c) GPS1, (d) GCB1N, (e) GCE1, (f) GCE1N, (g) GPB1M, (h) GPB2M, (i) GPE1M, (j) GPS1M, (k) GCE1M.

방식으로 GDL의 through-plane 저항을 측정하였다. 시편을 누르는 압력은 별도로 부과하는 것 없이 probe의 중량 (약 500 g) 으로 모든 시편에 동일하게 적용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 연료전지 성능시험

MEA에서 GDL의 역할은 전극 내부로 반응가스를 공급하고 반응 생성물인 물을 전극 밖으로 배출하여 수분이 촉매층 내에 존재하여 가스의 확산을 방해하는 것을 억제하며 고분자전해질 막이 수분을 적절히 유지하도록 수분의 공급을 조절하고 전자를 GDL의 안팎으로 전달하는 것이다. 많은 연구자들이 일반적으로 GDL의 형태를 carbon paper 혹은 carbon cloth를 사용하고 있다.^{12,13)} 그러나 연료전지의 운전조건과 MEA 제조에 따라 carbon paper와 cloth로 제조된 MEA의 전지성능이 다르다. 또한, carbon paper 또는 carbon cloth 상에 형성된 얇은 카본층인 micro-porous layer(MPL)가 수분 조절 효과로 인해 연료전지 성능 향상에 기여한다는 보고도 있다.^{14,15)} Prasanna et al⁶⁾은 carbon paper의 물리적 특성이 전지성능에 미치는 영향을 조사하였다. 보고에 의하면 기공크기와 기체 투과도가 전지성능에 중요한 인자이며, carbon paper의 두께와 기체투과도는 산소이득(oxygen gain)을 낮추는 데 결정적인 역할을 하였다. 또한 기공 크기가 커짐에 따라 산소극에서 flooding 현상이 나타남을 관찰하였다.

현재 시판되고 있는 GDL은 10여종이 이르고 있으며, paper와 cloth, 두께, PTFE 함량, 다공도, MPL의 유무에 따라 상당한 특성의 차이를 보이고 있다. 많은 종류의 GDL 중에서 가장

우수한 또는 연구자의 연료전지 운전조건에 적합한 GDL을 선택하는 것은 상당히 어렵고 많은 노력과 시간을 요구한다. 또한 새로운 형태의 GDL을 개발하기 위해서는 GDL이 가져야 하는 특성이 연료전지 성능에 직접적 또는 간접적으로 미치는 영향에 대해 파악되어야 한다. 이러한 조건을 만족시키기 위해 본 연구에서 여러 종류의 GDL의 전지 성능과 물리적 특성의 상관관계를 밝히고자 한다. Fig. 2에는 다양한 종류의 GDL로부터 제조된 MEA의 연료전지 성능을 나타내었다. 먼저 MPL이 없는 GDL의 경우 GCE1이 0.6 V이상에서는 낮은 성능을 보이다 고전류밀도 영역에서 가장 높은 성능을 보여주었으며 저전류밀도 영역에서는 GPB1이 좋은 성능을 보여주었다. GPB1의 경우 0.6 V이하에서 전류밀도의 증가가 둔화되는 것을 보여주는데 flooding에 의한 mass transfer의 장애로 인해 성능저하가 일어난 것으로 추측할 수 있으나 정확한 원인을 확인할 수는 없었다. Fig. 3은 전류밀도별 전압의 변화를 나타내었다. Fig. 2의 (b)과 Fig. 3에 나타낸 것처럼, GPB1과 GPS1의 경우 MPL의 형성으로 0.5 V에서 각각 약 71%와 18% 전류밀도 증가를 보였으나, GPE1의 경우 별다른 변화를 보이지 않았으며 GCE1의 경우 약 8% 정도 성능감소를 보였다. Nguyen et al과 Popov et al의 보고에 의하면, MPL이 MEA 내의 수분 조절과 기체 이동에 기여하여 전지성능을 향상시키는 역할을 하였다. MPL의 역할에 대한 자세한 분석은 본 연구의 관점을 벗어나는 것으로 본 논문에서는 다루지 않을 것이다. 그러나 MPL의 존재에 따른 전지성능의 변화에 대해 좀 더 구체적으로 논의하고자 한다. 먼저 GPB1과 GPB1M의 경우 MPL의 형성으로 인해 상당히 높은 성능 향상을 보여주었고 있다. 그러나 MPL의 두께가 증가할수록 (GPB2M의 경우) 전지성능의 증가폭이 감소하는 것

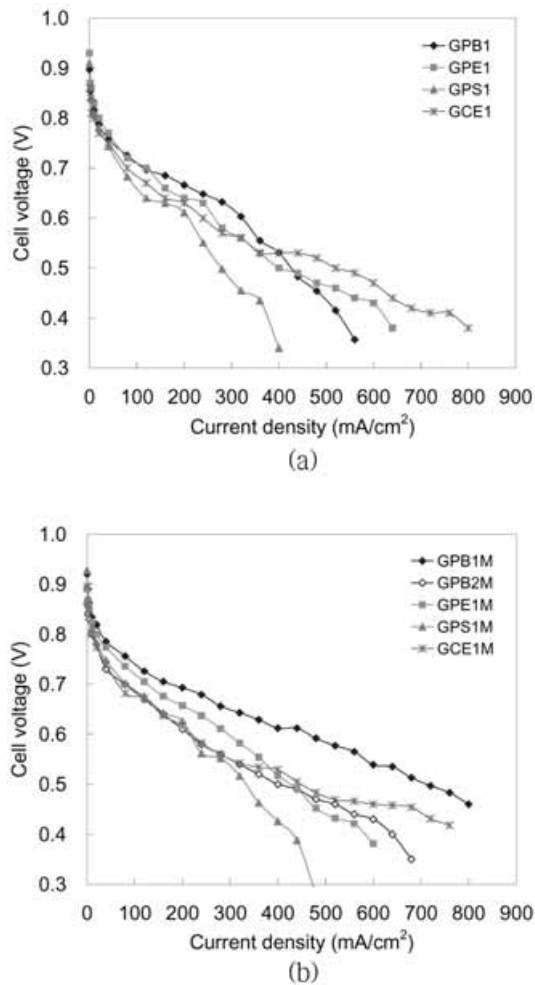


Fig. 2. Cell performance of various MEAs with different GDLs. (a) without MPL (b) with MPL.

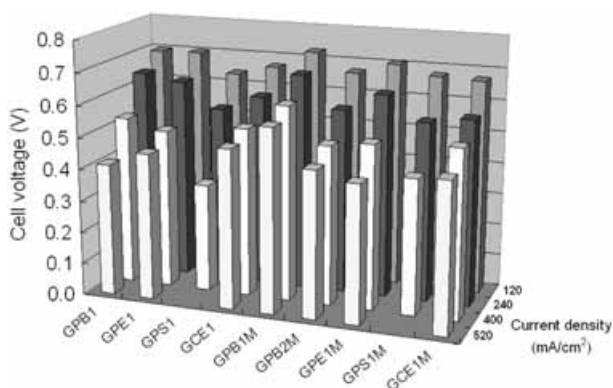


Fig. 3. Cell voltage of various MEAs with different GDLs at several current densities.

을 볼 수 있다. GPE와 GCE의 경우, paper나 cloth가 MPL의 존재로 인해 전지성능 향상이 확연히 보이지 않고 있다. GPS의 경우도 MPL로 인해 전지성능이 조금 증가하지만 GPB의 경우처럼 높은 증가를 보이지는 않는다. 연료전지의 운전조건이 다른 연구그룹과 달라 이와 같은 결과를 보일 수도 있으나 반복

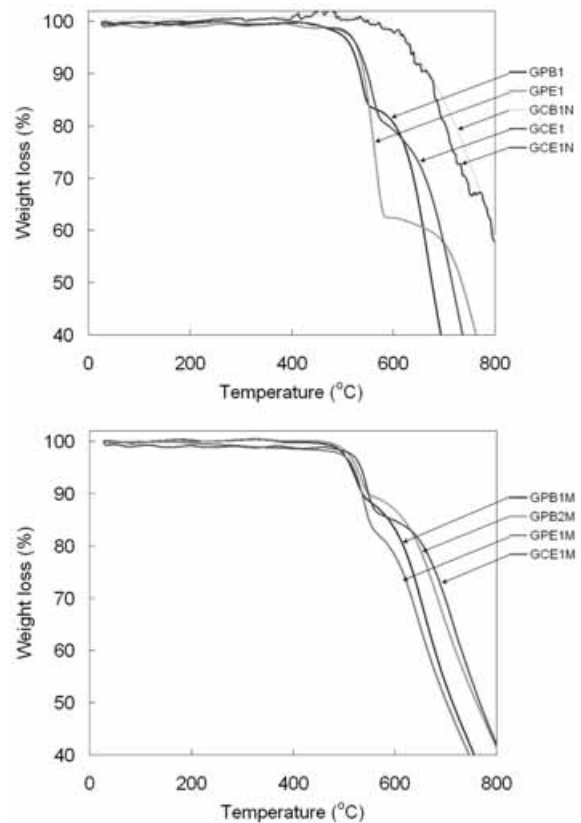


Fig. 4. Thermal gravimetric analysis of various GDLs in air atmosphere.

적인 실험을 통해 비슷한 양상을 얻을 수 있었다. 바꿔서 논하면, GPE와 GCE의 경우 MPL이 없는 경우에도 높은 전지성능을 보여주지만 GPB와 GPS는 MPL이 없을 경우 상대적으로 낮은 성능을 나타내었다. 이는 GPE와 GCE의 경우 MPL 없이도 우수한 수분 조절 및 기체 이동 특성을 가지고 있다고 해석할 수 있다. GPB와 GPS의 GDL은 반대의 경우로 추론할 수 있을 것이다.

3.2. GDL의 물리적 특성분석

현재 시판되는 기체확산층은 두께와 밀도, 소수성, 기공도, micro-porous layer(MPL)의 유무 등 물리적 특성에 차이가 있다. 본 연구에서 각 GDL에 대하여 모든 물리적 정보를 구할 수는 없었지만 두께와 밀도, PTFE 처리 유무, MPL의 유무 등의 기본적인 정보에 대해 일부분 메이커로부터 확보할 수 있었으며, 이를 Table 1에 정리하였다. GPB1M, GPB2M은 GPB1 위에 MPL을 형성한 제품이지만 MPL의 두께가 차이가 있음을 확인할 수 있으며, GPE1과 GPS1은 두께는 190 μm 로 같지만, 밀도에서 두 배 이상의 차이가 있음을 볼 수 있다.

GDL 내 또는 MPL을 포함한 GDL의 PTFE 함량을 확인하기 위해 시행한 열분석의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. PTFE 처리가 되어있지 않은 GCB1N과 GCE1N의 그래프는 약 550°C부터 질량 감소가 시작되었다. 그러나 PTFE 처리가 되어 있는 GPB1, GCE1의 경우는 약 500°C부근에서 질량의 20% 정도의 급격한 감소가 일어났으며 GPE1은 40% 정도의 질량 감소가 보인다. PTFE는 공기 중에서 약 500°C부터 열분해 연소하



Fig. 5. Pictures of water drop on various GDLs.

여 질량감소를 일으킨다.¹⁶⁾ 이 후 550°C이상에서 계속적인 질량 감소가 나타나는데 이는 탄소가 연소하면서 생기는 질량 감소이다. MPL이 형성된 GDL도 위와 같은 양상을 보이며 약 500°C부근의 질량 감소는 약 10-15%였다. 그러나 위의 결과로부터 MPL을 제외한 carbon paper와 cloth의 PTFE 함량은 확인할 수 없었다. GDL 표면의 소수성에 대한 정도를 확인하기 위해 간단히 표면에 형성된 물방울(지름 약 1 cm)의 사진을 Fig. 5에 나타내었다. PTFE를 처리하지 않은 GCB1N과 GCE1N에서조차도 PTFE가 처리된 GDL이나 MPL이 형성된 GDL에서와 같이 상당히 원형의 물방울이 유지되는 것으로 보아 carbon cloth 자체의 소수성이 어느 정도 존재하는 것을 알 수 있었다. 카본의 경우, 표면의 작용기(-COOH, -OH, =O 등) 유무 또는 양에 따라 소수성의 정도에 차이를 나타낸다.¹⁷⁾

GDL 내의 기공 크기와 porosity는 Mercury porosimeter를 사용하여 측정하여, 결과를 Fig. 6과 7에 나타내었다. Fig. 6에서 GPB1은 10-100 μm 정도의 기공이 많이 분포하고, 0.2 μm 정도의 기공이 형성되어 있는데 반해, 대부분의 MPL이 형성되지 않은 GDL의 경우 10-100 μm 정도에서 가장 많은 기공분포를 가진다. Carbon paper 혹은 cloth 위에 형성된 MPL이 10-100 μm 정도의 기공을 감소시키는 반면에 0.03-0.4 μm 의 기공을 새로이 형성하였다. 이를 통해, MPL이 carbon paper나 cloth의 내부로 침투하여 내부에 형성된 큰 기공을 감소시키고, 표면에 얇은 층을 형성하여 작은 기공을 형성함을 알 수 있다. 하지만 MPL이 형성되어 있지 않은 GPB1에 나타난 0.2 μm 정도의 기공 형성은 정확한 원인을 밝혀낼 수 없었다. Fig. 1의 SEM 사진에서 GPB1은 GPE1과 달리 carbon fiber 사이에 막이 형성된 것을 볼 수 있다. 40% PTFE가 처리된 GPE1과 시각적으로 비교하여도 GPB1 (약 20% PTFE 처리)에 형성된 막은 PTFE 막이 아님을 알 수 있다. 본 연구에서는 형성된 막이 정확히 어떤 물질인지 밝히지는 않았지만 그로 인해 0.2 μm 정도의 기공이 형성된 것으로 생각된다. PTFE 처리에 대해서, GCE1과 GCE1N, GCB1N의 비교를 통해 PTFE 처리에 따른 기공분포의 변화를 명확히 확인할 수 없어 PTFE는 기공의 형성이나 감소에 영향

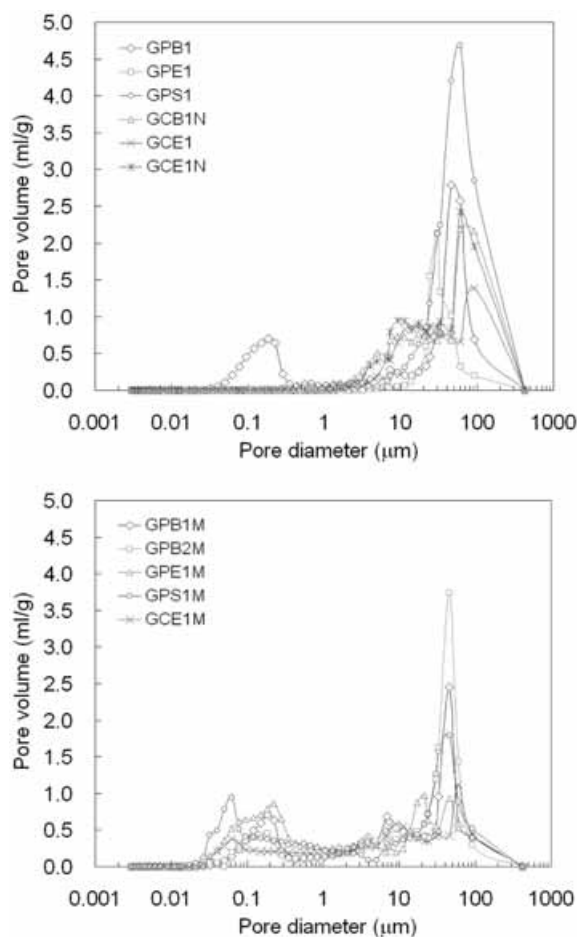


Fig. 6. Pore size distributions of various GDLs.

을 미치지 않는다고 결론지을 수 있을 것이다. Fig. 7에는 porosity, pore diameter, pore area를 나타내었다. 전반적으로

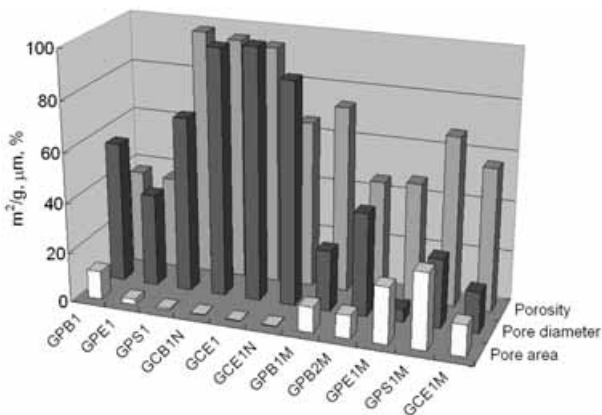


Fig. 7. Porosity, mean pore diameter and pore area of various GDLs.

carbon cloth가 paper보다 높은 porosity와 pore diameter를 보여주고 있으며, MPL이 없는 경우 제조사에 따라 또는 종류 (paper or cloth)에 따라 상당히 큰 차이를 보이는 반면에 MPL의 형성으로 인해 제조사별 기공 구조의 차이가 어느 정도 감소한 것을 볼 수 있다. Fig. 2에서 GPB1의 경우 MPL이 없을 때, GPE1이나 GCE1보다 고전류밀도 영역에서 낮은 성능을 보여주었으나 MPL이 형성된 후 높은 성능 향상을 보였다. 이는 MPL의 유무에 따른 연료전지 성능변화와 기공분포의 변화를 비교하여 추정하면, carbon paper와 cloth의 문제점을 MPL의 형성으로 어느 정도 극복이 가능할 것으로 예상할 수 있다.

GDL을 통한 반응기체와 수분의 이동을 분석하기 위해 Gurley air permeability (ASTM D737)와 water flux를 측정하였다. 연료전지 운전조건에서의 가습된 기체의 이동을 확인하기 위해 70°C로 가열된 가습기를 통과한 공기를 사용하였다. 기존의 연료전지 test cell의 한쪽으로 공기가 들어오면 GDL을 통과하여 반대쪽으로 나가도록 장치를 구성하였으며 cell 내에서 수증기의 응축을 막기 위해 cell의 온도를 80°C로 유지하였다. Inlet과 outlet 사이의 일정한 압력차 (Δ , 0.5 inch-water)를 유지하도록 가습기로 유입되는 공기의 유량을 조절하였다. 가습기를 통과하여 가습된 공기가 GDL (25 cm²)을 통과하여 반대편 outlet으로 유출되게 된다. 유출된 가습된 공기의 수분의 통과량을 측정하

기 위해 outlet에 condenser를 설치하여 일정 시간(약 2시간) 동안 모인 수분의 질량을 측정하였으며, 수분이 제거된 공기의 유량을 버블 유량계로 측정하였다. Fig. 8에 측정된 air permeability와 water flux를 나타내었다. MPL이 GDL을 통한 기체와 수분의 이동을 현저히 감소시키는 것을 알 수 있으며, 일부를 제외하고 기체의 투과와 수분의 이동은 상당히 비례의 관계가 있음을 알 수 있다. GPS1의 경우 air permeability에 비해 상당히 낮은 water flux를 보였으며 또한 GCB1N도 상대적으로 낮은 water flux를 나타내었는데 이는 낮은 PTFE 함량 (GPS1은 5%, GCB1N의 경우 PTFE 처리되지 않음)으로 인해 일정 시간 동안 GDL 내부에 수분이 흡착되는 것으로 추정된다. GDL의 높은 air permeability는 물질 이동 (mass transfer)과 대류 (convection)를 향상시키기 때문에 limiting current를 증가시키는 요인이 될 수 있다.¹⁸⁾

GDL의 중요한 역할 중 하나인 전자전달체로서의 기능을 조사하기 위해 GDL의 전기전도도 (through-plane)를 측정하였다. (Fig. 9) 결과를 통해 어떤 경향성을 찾을 수는 없었으나 GPS1의 경우를 제외하고 MPL이 GDL의 전기전도도를 약간 감소시키는 경향을 보였다. 전기전도도는 전극에서 중요한 요소로서 저항에 의한 전압 강하에 밀접하게 관련되어 있다. MPL 자체의 전기전도도를 높인다면 높은 전류밀도에서 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있을 것이다.

3.3. 연료전지 성능과 물리적 특성의 비교분석

연료전지의 성능에 직접적인 영향을 미치는 GDL의 요소로는 전기전도도, 기체투과도, 수분투과도이다. 전기전도도는 GDL과 bipolar plate간에 전기저항을 발생시켜 전압강하의 주원인이 되며, 기체투과도는 반응기체의 공급면에서 mass transfer에 영향을 주어 고전류밀도영역에서 농도분극(concentration polarization)의 원인이며, 수분투과도는 고분자 전해질막의 적절한 수분조절 및 cathode에서 반응 생성물인 수분의 제거와 직접적인 관련이 있다.

GDL의 전기전도도는 carbon의 재질, 전기전도체의 비율(다공도의 반대), PTFE의 함량에 따라 다르며 표면에 코팅된 MPL의 특성에 따라서도 변화하게 된다. Porosity가 증가함에 따라, 즉 전도체의 함량이 감소함에 따라, 또한 PTFE 함량이 증가함에 따라, 즉 부도체의 함량이 증가함에 따라 전도도는 감소할 것으로 예상할 수 있다. Fig. 10에 porosity와 PTFE 함량에 따

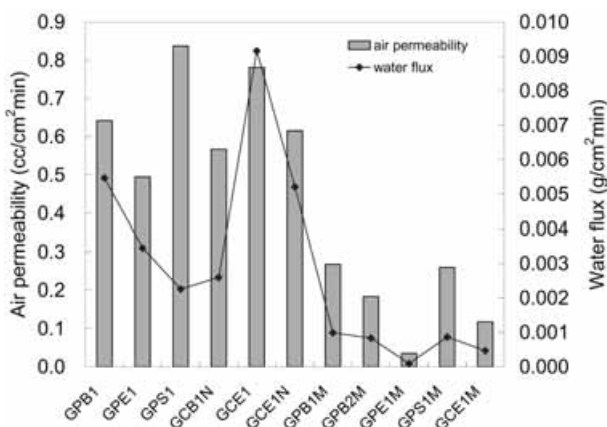


Fig. 8. Air permeabilities and water flux of various GDL using humidified air at 70°C.

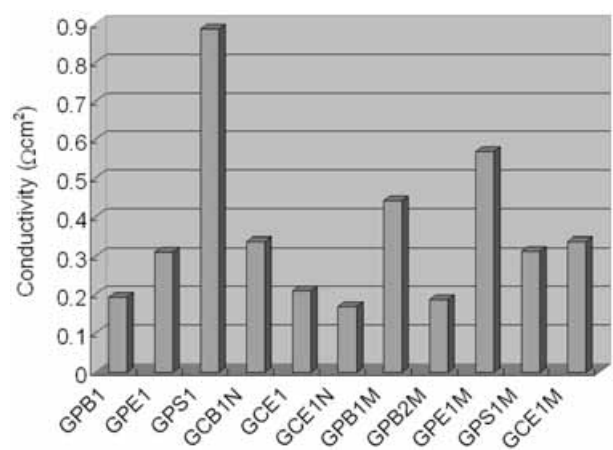


Fig. 9. Electrical conductivities (through-plane) of various GDLs.

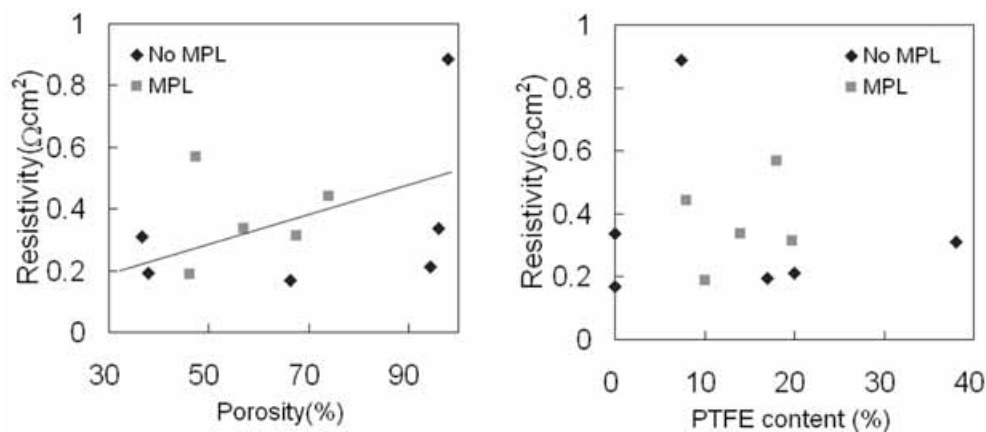


Fig. 10. Variation of conductivity according to porosity and PTFE content.

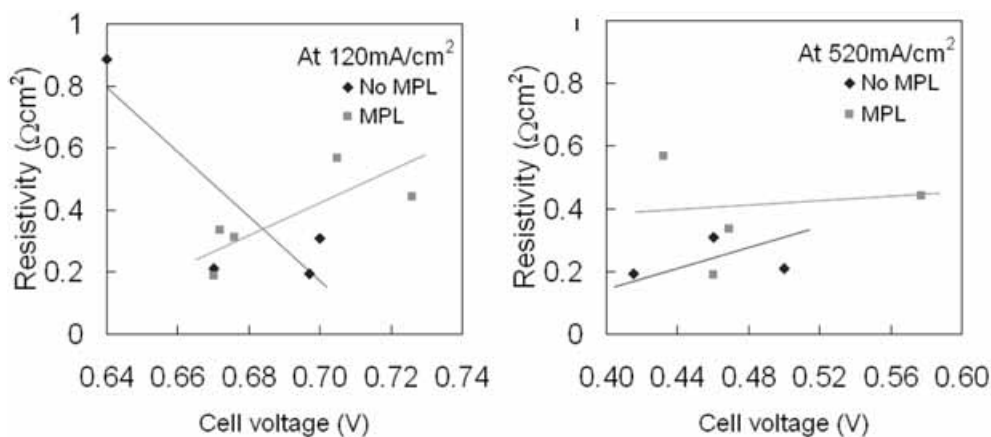


Fig. 11. Variation of cell voltage at 120 and 520 mA/cm² on resistivity.

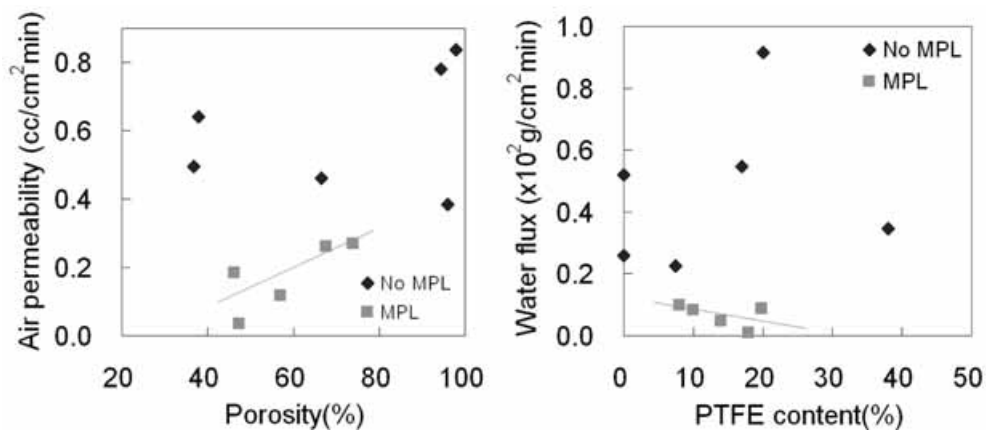


Fig. 12. Comparison of air permeability and water flux to porosity and PTFE content.

른 전도도의 변화를 나타내었다. Porosity가 증가함에 따라 전도도는 MPL의 형성 유무에 상관없이 감소하는 것을 확인할 수 있었으나 예상과 달리 부도체인 PTFE의 함량이 증가함에 따라 전도도의 변화에 대한 경향성을 찾을 수는 없었다.

Fig. 11에서, 낮은 전류밀도(120 mA/cm²)에서 GDL의 전도도와 셀 전압의 변화는 MPL의 유무에 따라 다른 경향을 보이고

있다. MPL이 없는 GDL의 경우, 전도도의 증가가 일정 전류에서 셀 전압을 증가시켰으나 MPL이 형성될 경우 반대의 경향을 보이고 있다. 고전류밀도 (520 mA/cm²)에서도 예상과 달리 전도도가 감소하거나 변화하지 않을 때 셀 전압이 증가하는 것을 볼 수 있다. Fig. 10과 11로부터 다음과 같은 추측을 유추할 수 있을 것이다. GDL의 porosity가 증가함에 따라 전기전도도가

감소하며 높은 전류밀도영역에서는 기체의 mass transfer가 중요한 요소로 작용할 것이다. 따라서 GDL 전도도의 감소로 인한 전압강하보다 반응기체의 확산저항 감소로 반응기체 공급이 원활해져 전압강하가 줄어드는 것으로 추측된다. 보다 정확한 해석은 기체 투과도와 전지성능 변화를 통해 밝힐 수 있을 것이다.

Porosity와 기체투과도, 그리고 water flux와 PTFE 함량은 밀접한 연관성을 가지고 있다.^{6,19,20} Fig. 12에 기체투과도와 porosity, water flux와 PTFE 함량의 관계를 나타내었다. 우선, MPL이 없는 GDL의 경우 뚜렷한 경향성을 확인할 수 없었으나 MPL이 형성된 GDL의 경우 두 가지 요소가 밀접한 연관성을 가지고 있음을 나타내었다. Porosity의 증가는 기체투과도를 증가시켰으며, PTFE는 water flux를 감소시키는 역할을 하였다. MPL의 유무에 따라 위의 결과로부터 다음과 같은 결론을 추측할 수 있을 것이다. GDL의 재질에 따라 기체투과도와 water flux는 영향을 받지만 carbon paper나 cloth 위에 형성된 MPL은 기체투과도와 water flux를 감소시켰으며, MPL의 기공도와 PTFE 함량이 지배적인 요인으로 작용한다고 추론할 수 있다.

GDL의 기공 특성과 연료전지 성능의 관계를 Fig. 13에 나타내었다. 낮은 전류밀도영역에서는 porosity(MPL이 없는 경우)와 pore size의 감소가 성능 향상으로 나타나지만, 높은 전류밀도영역에서는 두 요소의 증가와 성능 향상이 비례하는 결과를 보였다. Porosity 또는 pore size의 증가는 기체 이동의 증가와 밀접하며, 높은 전류를 얻기 위해서는 촉매층으로 기체확산이 원활하게 이루어져야 한다. 하지만, 낮은 전류 영역에서 두 요소의 감소와 성능 향상이 비례하는 이유는 명확한 해석을 내리기 어려우며 더 많은 고찰이 필요할 것으로 생각된다. Air

permeability와 water flux가 성능변화에 미치는 영향을 Fig. 14에 나타내었다. GDL의 기공 특성과 전지성능의 관계에서와 마찬가지로 air permeability와 water flux의 변화에 따른 연료전지의 성능변화도 낮은 전류밀도영역과 높은 전류밀도영역이 다른 경향을 보여주고 있다. 높은 전류밀도영역에서 air permeability의 증가가 전지성능의 향상과 비례하는 경향은 당연한 결과이며, water flux와 전지성능이 밀접한 관계를 보이는 것은 높은 전류로 인해 수소이온의 이동 또한 증가하게 되며, 외부로부터의 수분 공급이 고분자 전해질막의 수소이온 전도에 직접적인 영향을 미치기 때문으로 해석할 수 있다. 그러나 낮은 전류밀도영역에서는 반대 또는 무관한 경향을 보이고 있으며, 이는 기공 특성에 따른 변화와 유사한 결과이다.

4. 결 론

현재 시판되고 있는 다양한 종류의 GDL을 이용하여 전극을 제작하여 고분자 전해질 연료전지의 성능을 시험하였다. GDL의 물리적 특성으로 전기전도도, 기공도, 기체투과도, water flux, PTFE 함량 등을 측정하여 연료전지의 성능변화에 미치는 영향을 조사하였다. Carbon paper나 carbon cloth 상에 형성된 MPL이 연료전지의 성능 변화에 상당히 기여하였으며, carbon paper나 carbon cloth의 재질에 따라 성능 향상의 정도는 다르게 나타났다. MPL이 없는 GDL의 경우, GCE1이 가장 높은 연료전지 성능을 보여주었으며, MPL의 형성으로 인해 GPB1M이 가장 우수한 성능변화를 나타내었다. GDL의 전기전도도는 기공도와 PTFE 함량과 밀접한 관계를 보였으며, 기체투과도와

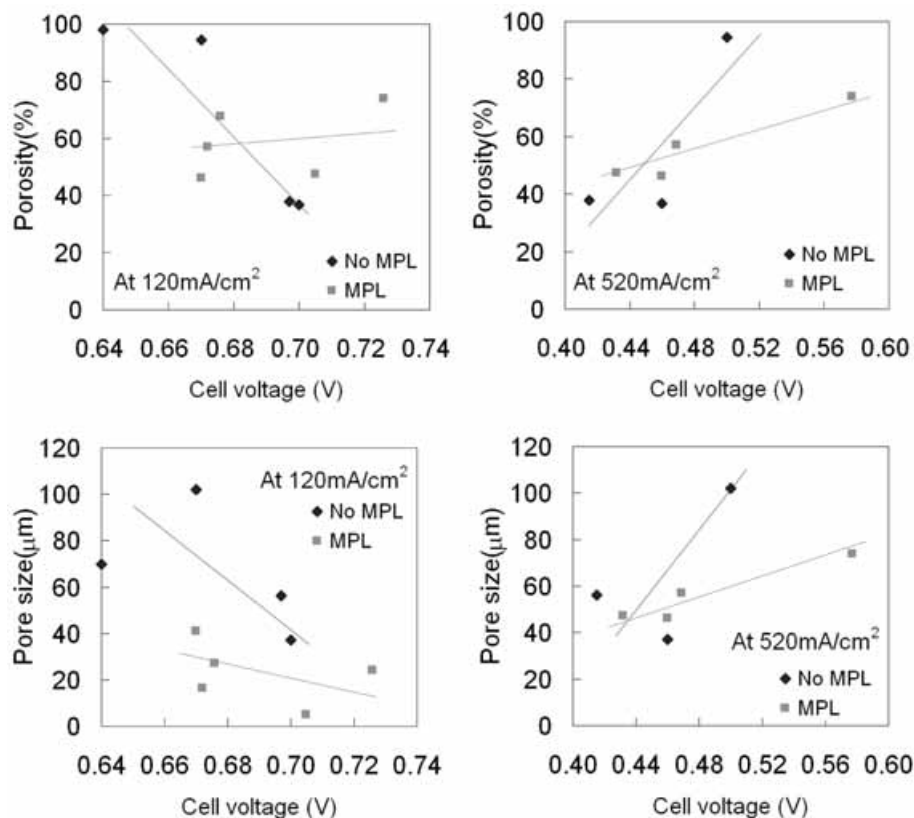


Fig. 13. Variation of cell voltage as function of porosity and pore size of GDLs.

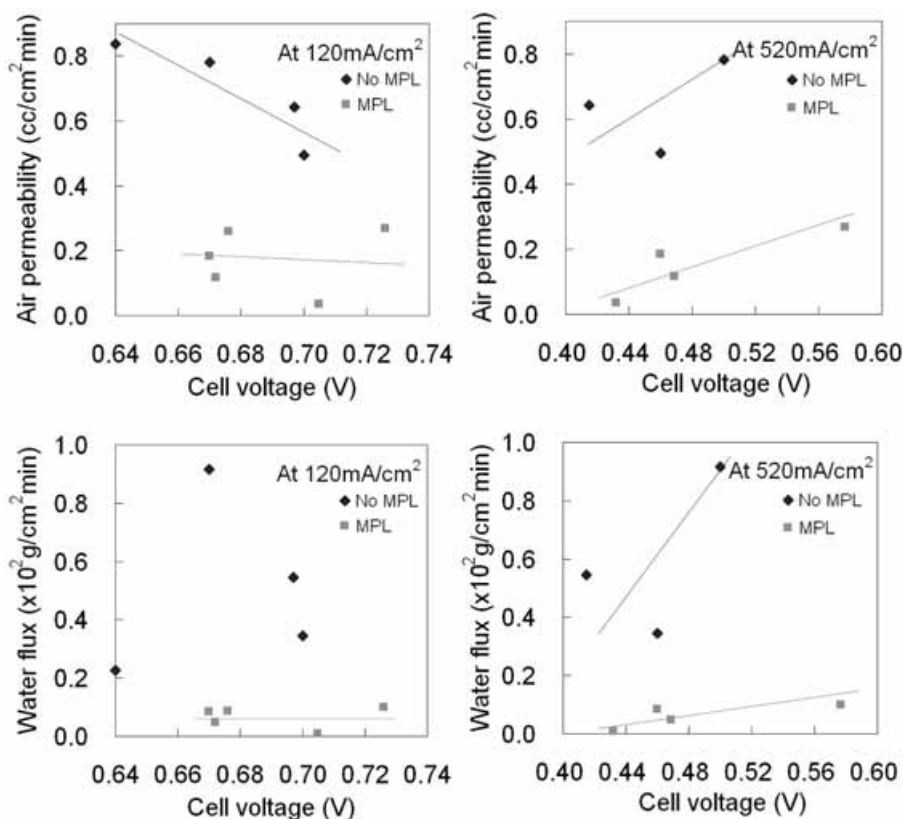


Fig. 14. Variation of cell voltage as function of air permeability and water flux.

water flux는 기공도와 PTFE 함량에 따라 변화하였다. 전류밀도의 크기에 따라 물리적 특성과 연료전지 성능과의 관계를 고찰한 결과, 낮은 전류밀도영역과 높은 전류밀도영역은 서로 다른 경향을 보여주었다. 높은 전류밀도영역에서는 GDL의 전기전도도보다 반응기체 혹은 수분의 이동속도와 관련된 요소에 의해 크게 영향을 받았으나 낮은 전류밀도영역에서는 무관하거나 또는 반대의 경향을 나타내었다. 결론적으로 GPS1과 같이 carbon paper 또는 carbon cloth의 전기전도도가 극히 낮을 경우 MPL을 형성하여 성능향상을 도모할 수 있으며, GCE1나 GPB1M처럼 GDL의 porosity를 향상시켜 air permeability를 높여 반응기체의 확산이 원활하여 촉매층 내부로 반응기체가 충분히 공급될 경우 성능이 향상될 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2005년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다.(KRF-2005-041-D00220) 또한, 산업자원부 신재생에너지 연료전지 핵심기술연구센터와 (재)전북테크노파크 연구개발사업의 재정적 지원을 받아 수행되었습니다. 이지정, 김인태, 장언은 지방대학혁신역량강화사업(NURI)으로 군산대학교 기계자동차 기술교육혁신사업의 장학금 지원에 감사를 표합니다. 한국기초과학지원연구원 전주센터의 기공분포 분석지원 (Pore Size Analyzer)에 감사를 표합니다.

참고문헌

- G. Hoogers, "Fuel Cell Technology Handbook", CRC Press, Ch. 6 (2003).
- S. Litster, G. McLean, *J. Power Sources*, **130**, 61 (2004).
- S. Srinivasan, "Fuel Cells; From Fundamentals to Application", Springer, p275, 2006.
- C. Lim, C. Y. Wang, *Electrochim. Acta*, **49**, 4149 (2004).
- G.-G. Park, Y.-J. Sohn, T.-H. Yang, Y.-G. Yoon, W.-Y. Lee, C.-S. Kim, *J. Power Sources*, **131**, 182 (2004).
- M. Prasanna, H. Y. Ha, E. A. Cho, S.-A. Hong, I.-H. Oh, *J. Power Sources*, **131**, 147 (2004).
- L. R. Jordan, A. K. Shukla, T. Behrsing, N. R. Avery, B. C. Muddle, M. Forsyth, *J. Power Sources*, **86**, 250 (2000).
- E. Antolini, R. R. Passos, E. A. Ticianelli, *J. Power Sources*, **109**, 477 (2002).
- A. M. Kannan, L. Munukutla, *J. Power Sources*, **167**, 330 (2007).
- S. Escrivano, J.-F. Blachot, J. Etcheve, A. Morin, R. Mosdale, *J. Power Sources*, **156**, 8 (2006).
- J. Ge, A. Higier, H. Liu, *J. Power Sources*, **159**, 922 (2006).
- T. Frey, M. Linardi, *Electrochim. Acta*, **50**, 99 (2004).
- S. Gamburgzev, A. J. Appleby, *J. Power Sources*, **107** (2002) 5.
- G. Lin, T. V. Nguyen, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1942 (2005).
- S. Park, J.-W. Lee, B.N. Popov, *J. Power Sources*, **163**, 357 (2006).
- Thermal analysis of PTFE from TA Instruments, www.tainstruments.com
- K. Kinoshita, "Carbon; Electrochemical and physicochemical properties", John Wiley & Sons, p87 (1988).
- M. V. Williams, H. R. Kunz, J. M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1617 (2004).
- J. P. Feser, A. K. Prasad, S. G. Advani, *J. Power Sources*, **162**, 1226 (2006).
- Z. Zhan, J. Xiao, D. Li, M. Pan, R. Yuan, *J. Power Sources*, **160**, 1041 (2006).