수전해 · 연료전지 가역셀에서 이중 가스 확산층의 효과

황철민¹ · 박대흠² · 정영관^{3†} · 김경훈³ · 김종수⁴

¹이노베이션 케이알, ²현대 건설연구소, ³금오공과 대학교, ⁴한국 기계연구원

Effect of Double Porous Layer on a Polymer Electrolyte Unitized Regenerative Fuel Cell

CHUL-MIN HWANG¹, DAE-HEUM PARK², YOUNG-GUAN JUNG^{3†},
KYUNGHOON KIM³, JONGSOO KIM⁴

¹Department of Energy & Environment Technological Development, Innovation KR Co., Ltd.,

²Research & Development Division, Hyundai Engineering & Construction Co., Ltd.,

³Department of Mechanical Engineering, Kumoh National University of Technology

⁴Korea Institute of Machinery and Materials, 156 Gajeongkuk-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Korea

Abstract >> TUnitized reversible fuel cells (URFC) combine the functionality of a fuel cell and electrolyzer in one unitized device. For a URFC with proton exchange membrane, a titanium (Ti)-felt is applied to the gas diffusion layer (GDL) substrate at the oxygen electrode, and additionally titanium (Ti)-powders and TiN-powders are loaded in the GDL substrate as a micro porous layer (MPL). Double porous layer with TiN MPL was not acceptable for the URFC because both of fuel cell performance and electrolysis performance are degraded. The double porous layer with Ti-powder loading in the Ti-felt substrate influence rarely for the electrolysis performance. In contrast, the change of pore-size distribution brings a significant improvement of fuel cell performance under fully humidification conditions. This fact indicates that the hydrophobic meso-pores in the GDL play an important role for mass transport.

Key words : roton exchange membrane (양자 교환막), Fuel cell (연료전지), Electrolyzer (수전해장치), Gas diffusion layer(가스확산층), Water management (물관리)

1. 서 론

지구온난화와 화석연료의 고갈이라는 위기감과 에너지 소비의 급격한 증가로, 세계적으로 대체에너지의 연구개발에 대한 요구가 한층 높아지고 있다. 한국은 현재 에너지 소비량 세계 10위, 석유 소비량 6위권의 에너지 다소비 국가이며, 에너지 소비의 약

97%, GDP의 8.2%를 수입에 의존하고 있어 신재생 에너지 개발 및 수소에너지에 대한 기술력 확보가 절실한 실정이다.

태양광 혹은 풍력 등의 신재생에너지원으로부터 전기에너지 이용은 에너지 공급 안정성을 확보하기가 어렵고, 자연환경 조건의 변화에 민감하기 때문에 최근 대용량 에너지 저장 시스템과의 연계가 논의되고 있다. 대용량 전기 에너지 저장 방법의 하나로 regenerative fuel cell (RFC) 시스템을 이용하면, 잉여 전기에너지를 수전해 장치를 이용해 수소를 만들어

[†]Corresponding author : jyng_kr@Kumoh.ac.kr

[접수일 : 2013.6.20 수정일 : 2013.8.14 게재확정일 : 2013.8.31]

Copyright © 2013 KHNES

저장, 재생된 수소를 다시 연료전지를 이용하여 발전하는 병렬 혹은 보완 이용이 가능해 지고 신재생에너지의 보급을 촉진할 수 있다.

수전해 · 연료전지 가역셀 (URFC : Unitized regenerative fuel cell)은 RFC의 두 주요장치(연료전지&수전해)의 기능을 하나의 유닛에서 사용할 수 있는 시스템 장치이다. 기본적으로 두 기능은 아래반응식과 같이 가역 반응이며, 셀의 주요 요소는 크게 다르지 않기 때문에 가역적 이용이 가능하다^{1~14)}.

URFC 기술은 수전해 효율 및 연료전지 효율을 전체 적으로 감안한 교환효율(round-trip efficiency)을 주요 성능 기준으로 잡고 있다. 일반적으로 PEM 수전해는 고체 고분자 전해질(ex: Nafion)을 사용하고, 산소극(음극) 전극 및 촉매로 백금 분말(Pt black), 산화 루테튬(RuO₂), 산화 이리듐(IrO₂), 등이 사용되며, 수소극(양극) 촉매로 백금(Pt)이 주로 사용된다. PEM 연료전지도 고체 고분자 전해질(ex: Nafion)을 사용하지만, 양극과 음극 모두 전극 및 촉매로 카본 블랙과 Pt가 사용되며¹⁵⁾, 가역셀(Unitized Regenerative Fuel Cell)은 두 기능에 모두 좋은 성능을 가지는 양극 및 음극 전극과 촉매를 선택하여야 한다. 가역셀의 수전해 운전 중 물과 만나는 산소극 분리판과 가스(물) 확산 다공층 재료, 그리고 전극재료와 촉매는 PEM 수전해 장치에 이용되는 내 부식성 및 수전해 효율에 높은 금속재료(Titanium)로 구성이 되며, 수소극 구성품들은 부식위험이 낮으므로 연료전지에서 사용되는 카본재료로 구성이 가능하다. 가역셀은 연료전지 모드에서 가습된 수소, 산소 가스를 연료로 사용하고, 수전해 모드에서는 액상의 물을 공급하기 때문에 전해질 막 내부 수분함량이 크게 변하며, 이러한 수화와 탈수의 반복으로 인해 막과 전극의 기계적 결합력이 약해져 셀 저항증가, 셀 성능감소, 셀 장기 내구성 감소 등이 야기되므로 가역셀 운전에서

Table 1 MEA specification

MEA Part		Characteristic
Membrane		Nafion 115
Catalyst	H ₂ side	Pt black
	O ₂ side	Pt + IrO ₂ black

물 관리는 주요한 성능인자이다.

이번 연구에서 사용된 MEA 특성은 Table 1과 같으며, 실제적인 실험은 물 관리에 있어서 주요 구성품인 산소극 가스확산층(GDL)에 관해서 이루어 졌다. 이전 연구결과에서 보면¹⁶⁾, 수전해 모드에서 GDL의 공극 크기가 유일하게 성능에 영향을 미쳤을 뿐 공극률, 발수제 코팅처리 등은 성능에 영향을 미치지 않았다. 평균 공극크기가 50마이크로 이상에서 공극이 크면 클수록 성능이 저하되는 특성을 보이는 것을 확인하였다. 그래서 본 연구에서는 마이크로 공극을 만들어 줄 수 있는 다양한 금속 혹은 산화금속 파우더를 이용하여 Micro-Porous Layer (MPL)를 GDL 표면에 도포하여 이중 가스 확산층을 만들었다. MPL은 일반적인 연료전지에서 물 관리 능력 향상을 기대 할 수 있는 방법이다. 하지만 수전해 모드에서는 어떤 영향을 줄 것인지에 대한 연구는 아직 까지 제대로 이루어지지 않았다. 따라서 이번 연구의 목적은 이중 가스 확산층의 물관리 능력 변화와 수전해 및 연료전지 성능 변화를 함께 살펴보고, 가역셀 운전에서 최적화된 MPL을 만들기 위한 기본 실험을 진행하였다.

2. 실험방법

2.1 셀 준비

Fig. 1 에 수전해·연료전지 가역 셀과 반응을 간략히 나타낸다. 반응을 담당하는 MEA(고체 고분자막과 전극촉매의 접합체)의 양측으로, 전자의 이동과 유체의 확산을 담당하는 GDL, 반응 유체의 유로를 담당하는 세퍼레이터가 위치하고, 이들을 양쪽에서 엔드플레이트가 단단히 조여 단셀 스택을 형성한다. 고체 고분자막은 Nafion115를 사용하였으며, 산소극

Fig. 1 Concept of URFC

Table 2 GDL and MPL specification

Cell No.	MPL	MPL/GDL	PTFE/MPL
M-Ti0	Ti-powder	0wt%	1wt%
M-Ti1	Ti-powder	3.2wt%	1wt%
M-Ti2	Ti-powder	5.9wt%	1wt%
M-Ti3	Ti-powder	17.8wt%	10wt%
M-TiN	TiN	5.4wt%	10wt%

Fig. 2 Bare Ti-felt GDL without MPL(A) and Ti-powder loaded GDL(B). Reprinted from Hwang et al¹⁶⁾

GDL은 티타늄 펠트(파이버 굵기는 20 μm , 전체 두께는 300 μm)가 사용되었다. 수소극은 파이버 굵기 8 μm 의 카본페이퍼 재질에, 두께는 산소극과 같은 300 μm 의 GDL이 사용되었다. Table 2 에는 GDL 표면에 코팅된 MPL 특성을 나타내었다. MPL을 만들기 위한 구성재료로 TiN (10~100nm)과 Ti (20 μm) 분말을 사용하였으며, 분산제로 Toriton-X를 사용하였다. Polytetrafluoroethylene (PTFE)를 각각 분말 대비 1wt%, 10wt%를 슬러리에 첨가하여 성능을 측정하였다. 코팅은 닥터 블레이드 머신을 통해서 진행하였고, 슬러리 로딩 횟수로는 정확한 코팅무게를 조절하기가 힘들었다. Fig. 2는 코팅 후의 Ti-felt GDL 표면의 사진

이다. 코팅 후 건조와 소결을 2시간 동안 진행하였다.

2.2 실험 장치와 실험 조건

실험 장치는 연료전지용과 수전해용의 측정기로 분리되어 있다. 실험용 스택은 JARI 단셀스택을 개량한 것으로, 수소측은 그라파이트, 산소측은 백금을 도금한 티타늄으로 가공한 세퍼레이터가 사용되고 전체 전극반응면적은 27cm²이다. 수전해 모드시의 수소극과 산소극의 입력 물유량은 모두 25ml/min로 설정했다. 수소 측에서는 반응으로 인한 물의 소비는 일어나지 않지만, 불균형에 의한 막의 손실을 막고 생성된 수소가스의 안전한 배출을 위해 양쪽의 입력유량을 같게 설정하였다. 연료전지 모드 시에는 스택의 온도를 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정하였으며, 수소와 공기쪽의 연료가습온도 역시 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정하였다. 연료의 이용률은 기존자료¹⁶⁾를 참고하여 설정하였다.

3. 실험결과

3.1 수전해 성능

Fig. 3은 산소극 Ti-felt GDL에 각각의 재료 구성을 가지는 MPL을 도포한 후 수전해 성능을 비교한 것이다. 기본적으로 가역셀은 수전해 기능이 우선적으로 사용되어야 한다. 따라서 수전해 성능이 좋지 않으면 가역셀로의 이용 가능성이 현저히 떨어진다. 산소극 GDL재료가 카본 부식 문제 때문에 금속 재질로 사용된 이유도 여기에 있다. 일반적으로 연료전지에 사용되는 MPL 재료는 나노 사이즈의 카본 파우더가 일반적이는데, 본 연구에서는 비교적 부식에 강한 TiN과 GDL 재료와 같은 Ti-powder를 사용하여 수전해 성능을 체크하였다. Fig. 3를 보면 M-Ti0~M-Ti2까지의 셀의 경우, 수전해 성능이 거의 변화가 없이 일정함을 볼 수 있다. MPL을 도포 하였음에도 물 공급과 산소 버블의 배출에 문제가없다고 생각할 수 있다. 반면, 높은 Ti-powder 구성비와 함께 높은 PTFE wt%를 가지는 M-Ti3셀의 경우 수전해

Fig. 3 Characteristics of current density (i) - voltage (V) of electrolysis operation at different MPL with Ti-felt GDL

성능이 낮은 전류 밀도에서 급격히 낮아지는 것을 알 수 있다. 줄어든 공극 크기는 산소버블 배출에는 도움을 주지만, 연료(물) 공급을 어렵게 만들었다고 생각되어 진다. 급격한 전압의 상승은 막 손상과 함께 양쪽 전극의 쇼트 위험성을 가지기 때문에 2V 이상에서의 실험은 진행하지 않았다. M-TiN 셀의 경우는 TiN 분말 사이즈가 작고 GDL 표면에 층을 형성 하여서 성능향상을 기대하였으나, MPL이 없는 단일 GDL 보다 전류 밀도 900 mA cm^{-2} 에서 성능이 48mV 저하 되는 것을 볼 수 있다. 이러한 성능 저하는 MPL 재료로 사용한 TiN의 함량 혹은 PTFE량이 원 인일 가능성도 있고, MPL이 촉매특성에 영향을 주 었을 가능성도 있다. 수전해 성능의 저하는 있었지만 연료전지에서의 성능 상승 여부에 따라서 전체적인 교환효율 면에서는 좋아질 가능성이 있으므로, 급격 한 성능 저하가 있었던 M-Ti3를 제외한 나머지 셀에 대해서 연료전지 성능평가를 진행 하였다. 수전해 모 드에 있어서, MPL 재료 대비 10wt.%의 PTFE 함량 은 성능에 좋지 않은 영향을 줄 수 있다는 것을 이 실험을 통해서 확인하였다. MPL 재료 대비 1wt.%의 PTFE 함량은 물 공급에 있어서 문제가 되지 않는 것 으로 판단된다. M-Ti3과 M-TiN의 경우에는, 너무 많 은 PTFE가 전극과 GDL사이에 존재함으로써, 물 공 급을 방해하는 역할을 한 것으로 생각되어진다.

Fig. 4 Characteristics of current density (i) - voltage (V) of fuel cell operation at different MPL on the Ti-felt GDL

M-Ti3의 경우, 전압 특성을 보면 전해질 막이 급격 히 건조되었을 가능성이 있다.

3.2 연료전지 성능

Fig. 4은 산소극 Ti-felt GDL 에 각각의 재료 구성 을 가지는 MPL을 도포한 후 연료전지 성능을 비교 한 것이다. 연료전지 성능평가의 경우는 가슴장치의 온도를 변화시킴으로써 상대습도를 조절할 수 있다. 수전해 운전과 달리 연료전지 운전에서는 산소의 원 활한 공급과 생성수의 효과적인 배출이 성능에 주요 인자로 작용을 한다. MPL을 도포한 주요한 이유도 수분 배출 성능을 높임으로써 연료전지 성능을 높이 고 전체적인 교환 효율을 높이하고자 하였다. 이번 연 구에서는 물 배출 성능을 가장 확실하게 평가 할 수 있도록 상대습도를 100%로 설정하였다. 가슴기 온 도 설정을 셀 온도와 같은 80°C 로 컨트롤 하였다. Fig. 3에서 보듯이 MPL이 도포되지 않은 GDL M-Ti0 의 경우는 물 배출 성능이 좋지 않기 때문에 100 mA cm^{-2} 부근에서 성능이 급격히 떨어지는 것을 확인 할 수 있다. 이것은 물 배출이 되지 않아서 반응층과 GDL에서 발생하는 농도와전압의 상승과 플루딩 때 문에 일어나는 성능 저하이다. M-Ti1의 경우에는 연 료전지 성능이 조금 개선되어서 200 mA cm^{-2} 부근에

Fig. 5 Characteristics of pore distribution data

서 성능저하가 일어났으며, M-Ti2의 경우에는 550m Acm² 까지 성능이 크게 향상되었음을 확인할 수 있다. MPL 재료로 TiN을 사용한 M-TiN 셀의 경우는, MPL 도포가 없는 M-Ti0 보다 급격한 성능저하가 일찍 일어나는 것을 볼 수 있다. Ti-powder를 사용한 다른 셀들은 활성화 과전압 구간에서는 거의 동일한 성능을 나타내다가 농도와전압의 급격한 상승으로 셀 성능이 저하되었던 것과 달리 TiN-powder를 사용한 셀에서는 초기 활성화 과전압 구간에서부터 급격한 성능저하가 일어났다. 이는 TiN을 사용한 MPL이 연료전지 촉매로 사용된 Pt의 활성화 성능에 영향을 주었다는 것을 알 수 있다. 사용된 TiN 파티클은 나노 사이즈로써, 일반적인 연료전지에 사용되는 카본 블랙 파티클과 비슷하다. 반면, Ti-powder는 GDL과 같은 재료로 5.9mgcm⁻²에서 Pt 촉매의 성능저하 없이 물 배출 성능을 높인다는 것을 볼 수 있다. 하지만 Ti-powder는 나노 사이즈로 만들 경우 자연발화의 위험이 있기 때문에 20μm의 상용 파우더를 사용하였다. 따라서, 일반적인 연료전지 MPL 분산 파우더 들이 층을 형성하지 못하고 Fig. 2와 같이 Ti-felt GDL 내부로 침투하였다.

Fig. 5는 Mercury Intrusion Porosimetry (MIP) 방법을 통해 측정된 공극 분산율을 나타낸 것이다. 더 많은 양의 MPL 재료가 도포됨으로써 피크 공극 볼

륨이 줄어들고, Meso-pores 볼륨이 증가 한다는 것을 알 수 있다. 상대적으로 사이즈가 작은 공극의 볼륨이 커지고, 평균 공극의 볼륨이 작아진다는 의미는 크기가 다른 공극들이 혼재 한다는 것이고, 이러한 공극 분산 특성이 물 배출 특성을 높여준다고 생각할 수 있다. 결국, 작은 공극을 통해서 산소 기체가 공급되고, 반응으로 인해 생긴 생성수는 상대적으로 큰 공극을 통해 선택적으로 배출 한다고 생각된다. 이러한 이유로 MPL을 가지는 이중 가스확산층에서 연료전지 성능이 높다고 판단된다.

4. 결 론

Ti-powder 와 TiN-powder 재료 MPL을 이용한 이중 가스 확산층의 물 관리 능력 변화와 수전해 및 연료전지 성능 변화를 함께 살펴보았다.

TiN을 사용한 MPL슬러리를 도포한 GDL을 사용한 M-TiN 셀의 경우에는 수전해 성능과 연료전지 성능 모두에서 성능저하가 일어났다. 특히 연료전지 성능에 있어서 Pt 촉매의 성능을 저하 시키는 것을 확인 하였다. 하지만 TiN이 어떻게 Pt의 성능을 저하 시키는지에 대한 연구는 좀더 이루어 져야한다. MPL 슬러리 제조에 함께 첨가되는 PTFE는 적정수준 이상으로 첨가가 되면 수전해 운전에 필요한 물 공급을 저하시켜 성능을 크게 저하 시킨다. Ti-powder는 GDL과 같은 재료로 5.9mgcm⁻²에서 Pt 촉매의 성능저하 없이 물 배출 성능을 높인다. 이러한 물 배출 성능향상은 큰 공극과 작은 공극의 효과적인 분산과 관계가 있다.

References

1. R. Baldwin, M. Pham, A. Leonida, J. McElroy, T. Nalette, "Hydrogen-oxygen proton-exchange membrane fuel cells and electrolyzers", J. Power Sources, Vol. 29, 1990, pp. 399-412.
2. K. Bolwin, "Application of regenerative fuel cells for space energy storage: a comparison to battery

- systems”, J. Power Sources, Vol. 40, 1992, pp. 307-321.
3. L. L. Swette, A. B. LaConti, S. A. McCatty, “Proton-exchange membrane regenerative fuel cells”, J. Power Sources, Vol. 47, 1994, pp. 343-351.
 4. F. Mitlitsky, B. Myers, A. H. Weisberg, “Regenerative fuel cell systems”, Energy Fuels, Vol. 12, 1998, pp. 56-71.
 5. S. Zhigang, Y. Baolian, H. Ming, “Bifunctional electrodes, with thin catalyst layer for ‘unitized7 proton exchange membrane regenerative fuel cell”, J. Power Sources, Vol. 79, 1999, pp. 82-85.
 6. W. Smith, “The role of fuel cells in energy storage”, J. Power Sources, Vol. 86, 2000, pp. 74-83.
 7. T. Ioroi, N. Kitazawa, K. Yasuda, Y. Yamamoto, H. Takenaka, “Iridium oxide/platinum electrocatalyst for unitized regenerative fuel cells”, J. Electrochem. Soc., Vol. 147, 2000, pp. 2018-2022.
 8. T. Ioroi, K. Yasuda, Z. Siroma, N. Fujiwara, Y. Miyazaki, “Thin film electrocatalyst layer for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells”, J. Power Sources, Vol. 112, 2002, pp. 583-587.
 9. T. Ioroi, T. Oku, K. Yasuda, N. Kumagai, Y. Miyazaki, “Influence of PTFE coating on gas diffusion backing for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells”, J. Power Sources, Vol. 124, 2003, pp. 385-389.
 10. S. D. Yim, G. G. Park, Y. J. Sohn, W. Y. Lee, Y. G. Yoon, T. H. Yang, S. Um, S. P. Yu, C. S. Kim, “Optimization of PtIr electrocatalyst for PEM URFC”. Int. J. Hydrog. Energy, Vol. 30, 2005, pp. 1345-1350.
 11. U. Wittstadt, E. Wagner, T. Jungmann, “Membrane electrode assemblies for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells”, J. Power Sources, Vol. 145, 2005, pp. 555-562.
 12. S. Song, H. Zhang, X. Ma, Z. G. Shao, Y. Zhang, B. Yi, “Bifunctional oxygen electrode with corrosion-resistant gas diffusion layer for unitized regenerative fuel cell”, Electrochem. Commun, Vol. 8, 2006, pp. 399-405.
 13. H. Y. Jung, S. Y. Huang, P. Ganesan, B. N. Popov, “Performance of gold-coated titanium bipolar plates in unitized regenerative fuel cell operation”, J. Power Sources, Vol. 194, 2009, pp. 972-975.
 14. A. Kato, M. Masuda, A. Takahashi, T. Ioroi, M. Yamaki, H. Ito, “Durability investigation of a PEM-type unitized reversible cell”, ECS Transactions, Vol. 25, 2009, pp. 1271-1278.
 15. Y. G. Jung, S. W. Kim, K. H. Kim, S. D. Choi, T. I. Jang, C. M. Hwang, “A study on the hydrogen supply for variation in output from a metal hydride canister”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society(2009. 6), Vol. 20, No. 3, pp. 216-223.
 16. C. M. Hwang, M. Ishida, H. Ito, T. Maeda, A. Nakano, A. Kato, T. Yoshida “Effect of titanium powder loading in gas diffusion layer of a polymer electrolyte unitized reversible fuel cell”, J. of Power Sources, Vol. 202, 2012, pp. 108-113.