고분자 전해질 연료전지 막전극접합체의 특성 (성능, 효율, 수명) 평가 및 분석법에 관한 연구

김남인 · 최한신^a · 주혜숙^a · 박준영*

세종대학교 나노신소재공학과, ^a한국생산기술연구원 희소금속연구그룹

Property Characterization and Analysis in Performance, Efficiency and Durability of the Membrane Electrode Assembly for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

Nam-In Kim, Han-Shin Choi^a, Hyesook Joo^a and Jun-Young Park*

HMC & INAME, Green Energy Research Institute, Faculty of Nanotechnology and Advanced Materials
Engineering, Sejong University, 98 Gunja-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-747, Korea

^aKorea Institute for Rare Metals, Korea Institute of Industrial Technology,
7-47 Songdo-Dong, Yeonsu-Gu, Incheon 406-840, Korea

1. 서 론

인류는 오래 전부터 에너지를 이용해왔으며, 특히 산업혁명을 거치면서 본격적으로 석유와 석탄 같은 화석연료를 에너지원으로 사용하게 되었다. 그러나 많은 에너지 전문가들은 곧 화석연료의 매장량이 바닥을 드러낼 것이며, 과도기적으로 현재는 원자력을 많이 사용하고 있지만, 이웃나라 일본의 에에서 보듯이 폐 핵연료 처리 및 방사능 유출의 가능성 때문에 화석연료 기반의 에너지 시대가 수소 기반의 신재생 에너지 시대로 바뀔 것으로 예측하고 있다[1]. 그 중에서 수소 연료전지는 기존 화석연료의 치명적 문제인 환경오염 유발과 지구온난화를 발생시키지 않는 청정 에너지 발전 고효율 시스템이다[2].

다양한 연료전지 중 고분자 전해질 막을 전해질로 사용하는 고분자 전해질 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 수십 W급의 소규모 발전 시스템부터 수백 KW급의 자동차 전원에 이르기까지 다양한 적용분야로 많은 연구가 진행되고 있다[3]. 고분자 전해질 연료전지는 애노드와 캐소드에서 각각 수소가 산화되는 반응과 산소가 환원되는

전기화학적 반응을 통하여 부산물로 물과 전기가 생산되는 친환경적인 고효율 발전시스템이다. 고분자 전해질 연료전지의 가장 큰 특징은 다른 연료전지에 비해서 작동온도가 저온이기에 자동차를 비롯한 운송 부문에 적합하게 높은 운전-정지 순환특성을 보이며, 빠르게 초기성능을 얻을 수 있는 장점이 있다. 또한 매우 높은 전력밀도(300~1000 mW/cm²)와 연료효율(~60%)을 얻을 수 있다[3, 4].

고분자 전해질 연료전지의 막전극접합체는 크게 세 부분으로 구성되어 있다. 가장 핵심인 소재는 멤브레인, 촉매층, 가스확산층(Gas diffusion layer, GDL)이고 이를 합하여 막전극접합체(Membrane electrode assembly, MEA)라고 한다. 멤브레인은 애노드에서 공급된 수소가 이온화되고, 멤브레인을 통과하여 캐소드로 가서 산소와 만나게 되는 발생장소이다. 따라서, 무엇보다 높은 프로톤 전도도를 가져야 하며, 물리적, 기계적, 화학적 안정성이 좋아야 한다. 현재는 술폰산기를 가지고 있는 Dupont사의 Nafion 계열 막과 Gore사의 Prima막이 가장 많이 사용되며, 좋은 특성을 보이고 있다. 촉매층은 수소 기체가 쉽게 이온이 되고, 프로톤이 빠르게 멤브레인을 통과하여 캐소드로 넘어갈 수 있게 해주는 역할을 한다.

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-3408-3848; E-mail : jyoung@sejong.ac.kr]

그래서 촉매는 무엇보다도 연료인 수소와 많은 면적이 접촉해야 하기 때문에, 굉장히 미세하며 고르게 분산이 되어있어야 한다. 촉매로는 백금이 가장 많이 쓰이고, 지지체로는 활성화 탄소가 쓰이고 있다. 가스확산층의 기능은 물리적으로 촉매층과 붙어 있어서 기계적으로 지지체 역할을 해주어 반응하는 가스(수소, 산소)의 확산이 빠르게 일어나도록 하고, 그 자체로 전류집전체의 역할을 하며, 물이 통과할 수 있는 수로의 역할도 한다. 이를 위해서 평평해야 하고, 높은 다공성 물질이어야 한다. 그리고 높은 전기전도도와 함께 소수성이어야 한다. 가스확산층으로 많이 쓰이는 물질은 주로 탄소계로 carbon cloth, carbon felt, carbon paper 등이 있다[5, 6].

현재의 고분자전해질 연료전지를 상용화 하기에는 여러 가지 문제점이 존재하는데, 그 중 대표적인 것이 촉매로 귀금속인 백금이 사용되는 것과 캐소드에서 산소의 환원반응으로 인한 에너지 손실이 큰 것, 고분자전해질막의 비싼 제조 가격 등이다. 특히, 고분자전해질 연료전지가 많이 쓰이게 될 운송부문에서 백금이 현재 50 g 가량 사용되는데, 이것을 현재의 1/10로 줄이기 위하여 백금계 합금을 이용한 촉매개발, 비백금 촉매제 개발, 다양한 종류의 탄소지지체 개발, 고분산성 촉매 개발 등 다양한 연구가 현재 활발히 진행되고 있다. 또한 캐소드에서의 에너지 손실을 막기 위해 캐소드 촉매를 개선하는 연구가 이루어지고 있으며, 그 밖에는 장시간 운전시 성능 열화 현상과 반응의 부산물인 물 배출에 관한 연구, 일산화탄소와 황 등의 피독으로 인한 성능 감소에 관한 연구 또한 활발하게 진행 중이다[6, 7].

본 리뷰 논문의 목표는 고분자전해질 연료전지의 성능향상을 위해 성능, 효율, 수명 등의 특성평가 방법 등을 제시하고, 최근 기술적 이슈가 되고 있는 운전 기술의 중요성도 설명하였다.

먼저 고분자전해질 연료전지의 다양한 운전조건에서 평가의 필요성과 전기화학적·물리화학적 분석법 등을 설명하였다. 또한 내구성 측면에서 여러 가지 수명 평가 방법과 사후 열화 메커니즘 분석 방법 등도 다루었다. 마지막으로 고분자전해질 연료전지는 작동(시동/운전/정지) 시 수명감소가 발생하여 효율이 떨어지게 되는데, 성능 열화를 최소화하기 위한 운전 기술이 중요하다. 본 논문에서는 고분자전해질 연료전지의 수명 향상을 위한 운전 방안 등도 논의되었

다. 본 연구는 고분자전해질 연료전지의 이론적 이해를 통해 기술적인 문제를 해결하고 연료전지 조기 상업화에 기여하리라 믿는다.

2. 고분자전해질 연료전지 특성 평가 및 분석방법

2.1. 운전조건에 따른 기본 성능 평가

그림 1은 고분자전해질 연료전지 평가 시스템의 모식도이다. 고분자전해질 연료전지의 성능은 전류-전압 분극 곡선(I-V curve)을 통해서 분석할 수 있다. 최적의 성능을 내기 위해서는 여러 가지 작동 조건이 최적화 되어야 하는데, 작동 조건은 수소, 산소 유량비(Stoichiometry), 작동온도, 가압(Backpressure), 가습량(Humidity) 등이 있다. 고분자전해질 연료전지는 작동 조건에 따라 성능이 좌우되기에 가습량은 온도에 맞춰서 유지 시키고, 그 온도에서 산소와 수소의 유량비를 조절하며 최적의 성능을 보이는 조건을

Fig. 1. Schematic diagram of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system.

Fig. 2. Meaning of current-voltage polarization curve of the PEMFC.

언게 된다[8-11]. 그림 2에서 보듯이 고분자전해질 연료전지의 전류-전압 분극 곡선은 크게 세 영역으로 구분된다. 각각은 저전류 영역, 중전류 영역, 고전류 영역으로 표시되고, 시작하는 전압이 이상적인 전압보다 낮은 것을 볼 수 있는데, 이것은 셀의 내부에서 비가역적인 반응의 영향 때문에 생기는 손실이고, 저전류 영역은 전극에서의 산화환원반응에 의한 것을 나타내고(activation loss), 중전류 영역은 멤브레인의 저항(ohmic loss)을 그래프의 기울기로 나타낸다. 마지막으로 고전류 영역은 mass transport(concentration) loss를 나타내며, 캐소드에서의 물 배출 등의 어려움으로 나타나는 현상이다[12, 13].

2.1.1. Cell의 작동 온도(Temperature)와 연료가스 유량비(Stoichiometry)

고분자전해질 연료전지는 전해질로 고분자막(수십 ~ 수백 μm)을 사용한다. 고분자 막이 활성화 되고 높은 이온전도도를 가지려면 충분히 물로 가습이 되어야 하고, 작동온도가 높아야 한다. 반면 고분자(숄폰산기)가 고온에 녹아서 유실되지 않으려면 작동온도가 90°C 이하가 되어야 한다. Cell의 작동온도에 따라 가습량은 일정한 비율을 유지하면서 작동온도에 따른 성능변화를 측정된 결과 적절한 작동온도는 일반적으로 $60^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ 이다[14, 15].

연료가스의 유량비에 따라서도 고분자전해질 연료전지의 기본성능은 차이가 있다. 애노드에서 수소가 공급이 되어도 캐소드에서 산소가 공급이 되지 않으면 수소이온과 반응할 수 있는 산소이온이 없기 때문에 원하는 만큼의 전기를 생산해 내지 못한다. 반면 캐소드에서 산소의 공급이 원활하지만, 애노드에서 수소의 공급이 없다면, 고분자전해질 연료전지는 얼마 지나지 않아서 수명을 다하게 될 것이다. 수소의 충분한 공급이 없는 경우 처음에는 전류를 계속해서 만들어내기 위해서 촉매층의 백금의 담지체인 탄소를 부식시켜서 전자를 얻고, 결국에는 탄소의 부식으로 백금이 유실되어 제대로 된 성능을 내지 못하고 탄소의 부식이 심화될 경우 연료전지로서의 작용을 하지 못하게 된다[14, 15]. 본 내용은 3장에서 자세히 설명되었다.

2.1.2. 가압(Backpressure)과 가습량(Humidity)

고분자전해질 연료전지는 가스의 가압 조건에 따

라 성능 및 거동 특성이 크게 변한다. 가압에 따라 성능 향상은 나타나지만, 그로 인한 스택 실링의 강화가 필요하며, 펌프에 큰 압력이 가해져 BOP (Balance of plant) 소모전력 증가 및 내구성 감소 등이 수반되어 적절한 조건 설정이 필요하다. 또한 장시간 가압운전을 했을 때의 막전극접합체 수명에 대한 영향 분석이 필요하다[16].

가습량 또한 고분자전해질 연료전지의 성능과 내구성에 큰 영향을 미치고 직접메탄올연료전지(Direct Methanol Fuel Cells, DMFC)와는 다르게 애노드와 캐소드에 모두 기체상태의 연료가 공급이 되기 때문에 인위적으로 가습을 하지 않으면 전해질 막이 말라버리게 되고, 이로 인해 충분한 이온전도가 일어나지 못하게 되어 성능과 내구성이 감소하게 된다. 따라서 고분자전해질 연료전지에서의 가습은 매우 중요하다. 하지만 성능을 높이기 위해 가습을 많이 해주게 되면, 특히 캐소드 쪽에서 water flooding이 발생하여, mass-transport에 매우 좋지 않은 영향을 미친다. 그래서 연료공급시 MEA 구조에 따라 적절한 가습 조건 설정이 필요하다[17-19].

2.2. 전기화학적 분석 방법(Electrochemical analysis)

전기화학적 분석 방법은 여러 가지가 있지만, 대표적으로 쓰이는 것이 Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)와 Cyclic Voltammetry(CV)이고, Hydrogen Crossover current 측정을 통하여 membrane의 수소 투과 정도의 측정도 가능하다.

2.2.1. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)는 지정된 frequency 영역에서 고분자전해질 연료전지의 내

Fig. 3. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of the PEMFC.

Fig. 4. Schematic diagram of double-layer capacitance in PEMFC.

부 저항을 측정할 수 있다. 그림 3은 일반적인 고분자 전해질 연료전지의 임피던스 그래프와 회로도이다.

기본적으로 연료전지의 회로를 그려보면 단순한 직류 회로가 아닌 교류 회로이기에, 저항 성분, 커패시턴스 성분, 인덕턴스 성분이 복합적으로 작용한다. 그러므로 EIS를 사용하여 시간이나 주파수에 따라 분석하여 Nyquist plot을 그리고, 그 모습은 반원 두개를 연속적으로 그린 것이다. 처음 x축과 만나는 지점의 값이 멤브레인의 저항이고, 첫 번째 반원을 분석하여 charge-transfer 저항과 허위의 double-layer capacitance를 얻을 수 있다. 그리고 CV에서의 double-layer capacitance값과 임피던스에서 ohmic저항 데이터 이후 네 점 혹은 다섯 점의 데이터를 분석하면 촉매층의 저항(R_c)을 얻을 수 있다. 여기서 말하는 멤브레인의 저항이란 멤브레인 자체의 저항성이고, charge-transfer 저항은 수소이온이 잘 움직이지 못하도록 하는 저항이다. 허위의 double-layer capacitance는 값이 순수한 허수부로 나오기 때문에 허위라는 말이 붙으며, 그림 4에서 보는 것과 같이 수소 이온이 전해질과 캐소드의 계면에 많아지면 상대적으로 캐소드에서 음의 전하를 띠는 전자가 계면으로 이동하여 전기적 중성을 이루는 이중층을 형성한다. 그리고 계면에서 산소와 수소, 전자가 만나서 물을 이루는 반응을 하게 된다. 두 번째 반원을 분석하면 mass-transfer 저항과 실제 capacitance 값을 얻을 수 있고, 그 값은 반원의 지름을 통해 알 수 있다. Mass-transfer 저항은 일반적으로 물 배출과 관련이 있고, 실제 capacitance 값은 연료전지의 capacitance 값이다[20, 21].

2.2.2 Cyclic Voltammetry(CV)

Cyclic Voltammetry(CV)는 일반적으로 연료전지의

Fig. 5. Measurement method of the electrochemical surface area (ESA) of the Pt Catalyst.

Fig. 6. Graph of capacitive charging current.

촉매를 분석하기 위해서 사용되며, 전압을 달리하여 전류를 기록하는 방식인데 이것을 통하여 얻은 그래프에서 백금의 산화·환원 부분의 면적으로 PEMFC 전극 내 백금 촉매의 전기화학적 표면적(Electrochemical Surface Area, ESA)을 계산할 수 있다.

백금 촉매의 전기화학적 표면적이 중요한 이유는 최근 가장 많은 연구가 진행되고 있는 연료전지의 비용을 줄이는 연구 중에서, 비용의 약 40% 이상을 차지하는 부분이 바로 백금촉매부분이기 때문이다. 그리고 그 면적을 통하여 double-layer capacitance와 capacitive charging current를 구할 수 있다. ESA는 그림 5에서 보는 것 같이 백금의 산화·환원 부분의 면적을 구하고, CV 측정 시 scan rate와 애노드 혹은 캐소드의 백금의 담지량, 멤브레인의 종류에 따른 보정 수치를 가지고 구한다. Double-layer capacitance (C_{dl})는 그림 4에서의 이중층의 충전값을 구하는 것이고, 그림 6의 Capacitive charging current는 계산한 이중층 충전값과 scan rate으로 구하며, 기하학적 의미는 CV 그래프 상에서 0.4V 일 때, 산화반응의

Fig. 7. Hydrogen crossover graph.

(I_c)과 환원반응의 (I_a)이며, double-layer capacitance의 전류값이다. 또한 Capacitive charging current의 기울기를 단위 전지 면적으로 나눈 값이 double-layer capacitance가 된다[22, 23].

2.2.3. Hydrogen Crossover Current

Hydrogen Crossover는 기본적으로 CV와 같은 조건에서 측정하며, 정전압을 가했을 때(ex 0.2, 0.5, 0.8V), 전류의 변화를 1분 동안 측정하고, 안정화 된 마지막 값을 분석하여 membrane의 물리적인 변화(pin-hole) 및 수소 투과도를 측정할 수 있다. 그림 7의 Hydrogen Crossover Current 그래프에서 일반적으로 0.8V를 가했을 때 기준치(ex. Gore사: 5 mA/cm²) 이상이면, 멤브레인의 Pin-hole을 예상해 볼 수 있다. 만약 멤브레인에 Pin-hole이 생성되었다면, 수소 이온의 형태가 아닌 가스의 형태로 곧바로 캐소드로 이동하여 캐소드에서 산화가 되면 양전극 사이의 전위차가 줄어들어 효율이 크게 떨어진다. 게다가 캐소드에서 water flooding이 발생하여 mass-transfer 저항이 증가하게 된다[24].

2.3. 물리화학적 분석방법(Physicochemical analysis)

물리화학적 분석방법으로는 X선을 분석 매개체로 이용하는 X-선 회절(X-ray diffraction-XRD), EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 등과 전자를 분석의 매개체로 사용하는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM), 투과전자현미경(Transmission

Electron Microscope, TEM), 등이 있다[25, 26].

2.3.1. X-선 회절(X-ray diffraction, XRD), EDX, XPS

X-선 회절 peak의 반기폭을 분석하여 촉매층의 입자의 크기와 결정구조를 알 수 있고, 반응시 침투한 불순물의 흔적을 찾을 수 있다. XPS는 XRD와 마찬가지로 X선을 이용하며, 결정구조와 함께 반응시 생성된 불순물의 종류와 생성물 간의 비율을 알 수 있고, EDX도 X선을 이용하는데, 이것은 주사 전자 현미경으로 시편을 관찰할 때 나오는 2차적인 X선으로 물질의 구조와 구성 요소를 분석할 수 있다.

2.3.2. 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM)

SEM으로는 MEA의 표면을 보고 각각 가스화산층의 탄소의 뭉침현상, 촉매층의 백금촉매의 유실, 탄소 지지체의 성장 등을 볼 수 있다. 또한 멤브레인의 크랙과 같은 물리적인 변화를 볼 수 있고, MEA의 단면을 보고 전체적인 MEA의 두께변화와 멤브레인 과 촉매층, 촉매층과 가스화산층 각각의 계면에서의 반응을 살펴볼 수 있다. 이것을 통하여 운전시 주로 열화되는 부분을 파악하고, 궁극적으로 장기간 운전시 고분자전해질 연료전지의 수명향상을 도모할 수 있다.

2.3.3. 투과 전자 현미경(Transmission electron microscope, TEM)

TEM으로는 주로 촉매층을 분석하여 백금 촉매의 뭉침현상(agglomeration)에 따른 전기화학적 분석과 연계하여 백금촉매의 표면적 변화를 통해 백금 촉매의 크기 변화와 성능과의 관계를 도출할 수 있으며, 격자크기 분석을 통해 입자 크기 변화를 알 수 있다. 탄소 지지체와 백금 촉매의 분산 정도를 파악하여 carbon black, activated carbon 등과 같은 탄소 지지체에 따른 백금 촉매의 뭉침현상의 정도와 최적의 탄소 지지체를 알 수 있다.

2.4. 가속 수명 평가 및 열화 메커니즘 분석

2.4.1. 가속 수명 평가

최근 고분자전해질 연료전지의 기본성능과 더불어 중요하게 연구되는 부분이 내구성에 관한 부분이다.

내구성은 정상적인 운전조건에서 상당히 장기간 특성평가가 필요하므로, 가속 수명 평가 프로토콜을 개발하는 것이 선행되어야 한다. 가속수명평가 프로토콜을 개발하기 위해 고분자 전해질 연료전지의 다양한 열화 가속 인자 등을 발굴해내고 그 작동조건에서의 열화 메커니즘을 정확하게 분석하여, 단기간 운전으로도 장기간 운전했을 때의 고분자 전해질 연료전지의 수명을 유사하게 예측할 수 있다. 수명 평가시 열화에 영향을 미치는 가속 인자로 온도, 유량비, 가압, 가습, 운전 전압 등을 조정하여 가속 수명 평가 테스트를 하고, 가속계수를 도출함으로써 연료전지의 정상상태 운전에서의 수명 예측이 가능하다[27].

2.4.2. 열화 메커니즘 분석

고분자 전해질 연료전지의 열화원인을 알아내는 데에는 부품들 간의 실패 모드 영향 분석(Failure Mode and Effect Analysis, FMEA)과 결함 나무 분석(Fault Tree Analysis, FTA)이 사용된다. FMEA는 부품이 고장 나는 원인을 나열하고, 각각의 원인이 전체에 얼마나 영향을 미칠 수 있는지 분석하는데 일반적으로 쓰이며, FTA는 Top-down의 방식으로 기록되며, 특정 고장의 원인을 잠재적으로 결정하고, 고장이 일어날 확률을 계산하여 분석하는 방법으로 두 방법을 알맞게 분배하여 사용함으로써 매우 정확한 열화 원인을 알 수 있다. 주요 열화 원인에는 촉매 열화, 멤브레인 열화, 촉매층과 멤브레인 계면에서의 열화, 가스 확산층 열화, 분리판 부식 등이 있다[28-30]. 특히 고분자 전해질 연료전지는 다양한 열화 메커니즘이 복합적으로 작용하여 어느 한 모델만을 적용하기가 쉽지 않아서 열화원인을 분석하는데 어려움이 있다. 따라서 연료전지 각 구성요소별로 적절한 열화평가가 필요하고, 전기화학적(EIS, CV, Polarization)/물리화학적(SEM, TEM, XRD, FTIR) 분석 등을 통해 정확한 열화 원인 분석이 중요하다.

2.5. 기타 신뢰성 특성 평가

2.5.1. 저온보관 및 운전

고분자 전해질 연료전지는 현재 다양한 응용분야에서 연구가 진행되고 있는데, 가장 활발하게 진행되는 곳 중 하나가 바로 수송부문(자동차)이다. 특히 자동차의 경우 겨울에도 운전이 가능해야 하기에 0°C 이하에서의 보관 및 기동, 시동 특성 평가가 필요하다.

저온보관의 실험 방법은 일정시간 동안 항온기에 보관하여 얼린 후에 상온에서 테스트하는 방법이 있고, 저온 기동은 저온 챔버 속에서 바로 연료전지를 운전시켜 출력을 평가하는 방법이다. 저온 시동은 영하 이하의 상태에서 start-up하는 것이다. 저온 실험시의 문제점은 우선 0°C 이하에서는 cell 내부의 물이 얼어버리기 때문에, 가스가 제대로 공급되지 않을 수도 있고, 공급된다 하더라도 그 가스가 충분히 가습된 상태가 아닐 수도 있다는 것이다. 그리고 충분히 가습된 가스가 공급이 되어도 반응시 발생한 물은 얼면 부피가 늘어나는 성질이 있어서 MEA가 얼었다가 녹았을 때 발생하는 반복적인 수축 팽창으로 인한 부피변화로 멤브레인의 물리적인 손상, 촉매층의 박리, 가스확산층의 크랙 등이 발생된다[31-34].

해결책으로 저온 작동시에는 cell에서 발생하는 열을 최대한 재활용하여 안정적인 운전특성을 확보해야 한다. 그리고 각각의 소재에 대해서 가스확산층, 촉매층, 멤브레인 등에 미치는 영향을 파악하며, 성능감소를 막기 위하여 가스확산층의 소재를 개선하는 방법, 가동 후 가스를 퍼징하는 방법과 부동액을 첨가하여 물이

Fig. 8. (a) Operating graph (Voltage cycling) of the PEMFC, (b) Operating graph (On-off) of the PEMFC.

Fig. 9. Effect of fuel starvation on performances of the PEMFC.

어는 것을 막는 방법 등이 고려되고 있다[32].

2.5.2. Voltage cycling

Voltage cycling과 On-off test 모두 인위적으로 cell에 전기적, 열적 충격을 가하여 열화가 되는 정도를 보는 실험이다. 그림 8(a)의 Voltage cycling은 처음 OCV(Open circuit voltage) 상태에서 특정 전압 범위로 지속적으로 부하를 가하고 그에 따른 전류를 얻으며, 일정 전압에서 다시 부하를 제거하고, 다시 OCV 상태에서 cycling 시켜서 그에 따른 열화를 보는 실험이다. 이 실험을 통하여 부하에 따른 MEA의 열화 상태를 파악할 수 있다. 그림 8(b)의 On-off test는 내구성평가의 방법으로 일정시간 운전 후, 일정시간 휴식을 1회로 보고 이 운전을 반복하여 cell의 열화 정도를 보는 것이고, 잦은 on-off cycling은 그림 9에서 보듯이 fuel starvation에 의해 급격한 열화가 발생되기에 적절한 시동/정지 로직 개발이 필요하다[35-39]. 본 내용은 다음 3장에서 자세히 다루어졌다.

3. 고체 고분자전해질 연료전지 운전기술

3.1. 시동 로직(Start-up mode)

고분자전해질 연료전지는 일반적으로 상온에서 운전을 시작하게 되는데, 가열되기 전에도 고온 가습의 연료가 공급되어 유로와 애노드에 물이 발생하게 된다. 특히 단위 cell은 일반적으로 순수 수소가 아닌 개질된 연료를 사용하기에 분리판이나 가스확산층의 표면에서 water flooding이 발생하기 쉬운 구조를 가지고 있다. 이러한 water flooding으로 인해 가동 후 수 십분 이내에 셀 전압이 불안정해지면서 급격하게

감소하는 거동을 보인다. 이러한 현상은 고분자전해질 연료전지의 운전 안정성을 떨어뜨리며, 장기 수명에도 큰 영향을 줄 수 있다는 점에서 새로운 운전 로직과 연료 주입 시 water flooding을 최소화 하는 유로 설계 및 재료의 선택이 필요하다[40, 41].

3.2. 정지 로직(Shut-down mode)

고분자전해질 연료전지는 운전 정지 후 cell 내부에 남아 있는 애노드의 수소와 캐소드에서 crossover 되거나 유입되는 공기의 반응으로 상대적으로 캐소드의 준위가 높아진다. 이러한 현상이 장기간 지속되면 캐소드에서 촉매층내 탄소지지체의 부식으로 전극량의 유실 현상이 발생하게 되고[47-49], 백금 촉매의 성장으로 촉매면적의 감소를 일으켜 연료전지의 성능 감소 및 내구성에도 치명적인 영향을 끼친다. 따라서 잔존수소를 제거하여 캐소드의 준위를 낮추는데, 일반적으로는 질소를 퍼징하여 잔존 수소와 산소를 제거한다. 하지만 이 방법은 가스 제거에 매우 긴 시간이 필요하고 질소를 사용하기 위한 추가적 장비가 필요하기 때문에 현실적으로는 시스템 적용이 힘들다. 질소 퍼징을 제외하면 작은 양의 전류를 가하여 잔존 가스를 소모하는 방법이 있는데, 이것 역시 이론적으로는 가능하지만, 실제의 시스템에 적용하기에는 쉽지 않다. 그래서 정지 시 수명 열화 억제가 가능한 shut-down 모드 개발이 필요한 실정이다[42, 43].

3.3. 운전 로직(Operating mode)

고분자전해질 연료전지는 높은 효율을 얻기 위하여 작동 전압을 높게 설정하여 운전하는데, 고전압 장기간 운전시 MEA 캐소드 산화에 의한 백금 촉매 용해, 탄소 지지체의 산화, 백금의 성장 등이 발생하여, cell의 성능과 수명을 떨어뜨리게 된다. 또한 반응 중 만들어 지는 미반응물들로 인한 백금 촉매의 피독, water flooding 같은 현상도 마찬가지로 성능 저하 및 수명단축의 원인이 된다. 기존에 이러한 문제점을 해결하기 위하여 애노드에는 일시적으로 많은 양의 연료를 공급하여 미반응물들이나 피독물질을 처리하고, 캐소드에도 마찬가지로 많은 양의 공기를 공급하여 발생된 물과 기타 응축된 수분 같은 것을 제거하였다. 하지만 이러한 방법들은 수명열화를 개선하는데 효과가 일시적이고, 불필요한 과다 연료

사용으로 연료의 효율적인 사용을 저하시킨다. 따라서 장기간 운전시에도 성능과 수명에 큰 영향을 미치지 않도록 충분히 미반응물과 피독물질을 제거할 수 있는 방법이 연구되어야 한다[44-46].

4. 결 론

본 논문에서는 고분자전해질 연료전지 기본 성능 평가 방법, 특성 평가 방법, 기타 평가 방법에 대해서 살펴보았다. 기본 성능 평가 방법은 운전 조건인 작동온도, 유량별, 기압별, 기압별로 조건을 달리하여 성능을 측정하고, 성능, 효율, 수명의 측면에서 최적의 운전 조건을 얻는데 목표가 있다. 특성 평가 방법으로는 전기화학적 방법, 물리화학적 방법, 가속수명평가 방법 등이 있고, 기타 신뢰성 평가 방법으로는 저온 보관, 운전, 시동, Voltage cycling, On-off test 등이 있다. 특성 평가 방법 중 전기화학적 방법은 Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS), Cyclic Voltammetry(CV), Hydrogen Crossover Current 등이 있다. 각각의 분석 방법으로 멤브레인 자체 저항과 cell 내부의 저항 및 커패시턴스 측정과 백금 촉매의 전기화학적 표면적(Electrochemical Surface Area)을 계산, 멤브레인의 화학적 변화를 예측했다. 물리화학적 방법으로는 XRD, EDX, XPS, 주사 전자 현미경(SEM), 투과 전자 현미경(TEM) 등이 있다. 그 중 X선을 이용한 방법인 XRD, EDX, XPS를 통해서 결정구조와 격자상수, 생성물질과 반응물의 비율 등을 알 수 있고, 전자를 이용한 방법인 SEM과 TEM으로는 MEA의 표면과 단면을 직접 관찰하여 백금 촉매와 탄소 지지체의 분포와 MEA의 물리적인 변화를 관찰할 수 있다.

가속 수명 평가로는 여러 운전 조건을 달리하여 열화 가속 계수를 산출하고, 그에 따른 열화 메커니즘을 정확하게 분석하여 적용해서 수명예측 및 수명향상을 얻을 수 있는 최적의 운전조건을 찾을 수 있었다. 기타 신뢰성 평가 방법으로 저온 보관/운전/시동과 Voltage cycling, On-off test 등이 있다. 저온 보관/운전/시동은 저온에서의 고분자전해질 연료전지의 성능과 수명을 평가하여, 실제 저온상황에서의 성능감소를 예측할 수 있었고, 그에 따른 보완책을 제시할 수 있었다. Voltage cycling과 On-off test는 계속해서 cell에 전기화학적 부하를 가하며, cell의 기

본 성능과 가속 수명평가를 할 수 있다. 고분자전해질 연료전지는 시동, 정지, 운전시 각각 수명 및 성능 감소가 일어나는 원인이 있는데, 그 원인들을 정확하게 분석하여 수명 및 성능 감소를 최소화 하기 위한 프로토콜의 개발과 함께 연구가 요구된다.

감사의 글

이 논문은 정부(지식경제부)의 재원으로 지속 가능형 하이브리드 고효율 촉매 소재 제조 기술 소재원천기술개발사업의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No.10037289).

참고문헌

- [1] 김재윤: 수소에너지 혁명을 주도하는 연료전지, CEO Information, **432** (2003) 1-9.
- [2] 김재윤: 수소에너지 혁명을 주도하는 연료전지, CEO Information, **432** (2003) 10-13.
- [3] R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella, F. B. Prinz: "연료전지개론", 한티미디어 출판 (2008) 256-257.
- [4] A. Roy, M. A. Hickner, O. Lane, J. E. McGrath: J. Power Sources, **191** (2009) 550-554.
- [5] I. D. Raistrick, in "Proceedings of the symposium on Diaphragms, Separators, and Ion Exchange Membranes", The Electrochemical Society, 1986, 172-177.
- [6] 조은애, 임태훈, 공업화학 전망, **7** (2004) 22-26.
- [7] R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella, F. B. Prinz: "연료전지개론", 한티미디어 출판, (2008) 256-258.
- [8] 서상현, 이도연, 이창식: 한국자동차공학회 2006년도 추계학술대회논문집, (2006) 1591-1592.
- [9] 노용우, 조원일, 고영태, 이진홍, 목영일: 화학공학, **33** (1995) 161-163.
- [10] H. T. Kim, K. Y. Song, T. V. Reshetenko, S. I. Han, T. Y. Kim, S. Y. Cho, M. K. Min, G. S. Chai and S. C. Shin: J. Power Sources, **193** (2009) 515-516.
- [11] T. Ous and C. Arcoumanis: J. Power Sources, **187** (2009) 182-189.
- [12] R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella and F. B. Prinz: "연료전지개론", 한티미디어 출판 (2008) 15-18.
- [13] J. Larminie and A. Dicks: "Fuel Cell Systems Explained 2nd", WILEY (2003) 45-66.
- [14] 류재림, 서상현, 이창식, 한국자동차공학회 창립 30주년 기념 학술대회 논문집, (2008), 2002-2003.
- [15] S. H. Kim and I. K. Hong: J. Industrial and Engineering Chemistry, **14** (2008) 358-363.
- [16] 류재림, 서상현, 이창식: 한국자동차공학회 창립 30주년 기념 학술대회 논문집, (2008), 2003-2004.
- [17] 현덕수, 김준범: Journal of the Korean Electro-

- chemical Society, **6** (2003) 212-216.
- [18] 김태희, 이정훈, 이호, 임태원, 박권필: 한국수소 및 신에너지학회 논문집, **18** (2007) 158.
- [19] 서상현, 이도연, 이창식: 한국자동차공학회 2006년도 추계학술대회논문집 (2006) 1594-1595.
- [20] H. T. Kim, K. Y. Song, T. V. Reshetenko, S. I. Han, T. Y. Kim, S. Y. Cho, M. K. Min, G. S. Chai and S. C. Shin: J. Power Sources, **193** (2009) 518-519.
- [21] R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella and F. B. Prinz: "연료전지개론", 한티미디어 출판, (2008) 226-242.
- [22] H. T. Kim, K. Y. Song, T. V. Reshetenko, S. I. Han, T. Y. Kim, S. Y. Cho, M. K. Min, G. S. Chai and S. C. Shin: J. Power Sources, **193** (2009) 516-518.
- [23] R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella and F. B. Prinz: "연료전지개론", 한티미디어 출판, (2008) 245-246.
- [24] C. Francia, V. S. Ijeri, S. Specchia and P. Spinelli: J. Power Sources, **196** (2011) 1833-1839.
- [25] Z. B. Wang, P. J. Zuo, Y. Y. Chu, Y. Y. Shao and G. P. Yin: International Hydrogen Energy, **34** (2009) 4388-4393.
- [26] Z. M. Zhou, Z. G. Shao, X. P. Qin, X. G. Chen, Z. D. Wei and B. L. Yi: International Hydrogen Energy, **35** (2010) 1720-1721.
- [27] S. J. Bae, S. J. Kim, J. I. Park, J. H. Lee, H. J. Cho and J. Y. Park: International Journal of Hydrogen Energy, **35** (2010) 9166-9176.
- [28] Z. Luo, D. Li, H. Tang, M. Pan and R. Ruan: International Journal of Hydrogen Energy, **31** (2006) 1831-1837.
- [29] O. J. Curnick, P. M. Mendes and B. G. Pollet: Electrochemistry Communications, **12** (2010) 1017-1020.
- [30] N. Ramaswamy, N. Hakim and S. Mukerjee: Electrochimica Acta, **53** (2008) 3279-3295.
- [31] S. Y. Lee, H. J. Kim, E. A. Cho, K. S. Lee, T. H. Lim, I. C. Hwang and J. H. Jang: International Journal of Hydrogen Energy, **35** (2010) 12888-12896.
- [32] 임수진, 박구곤, 박진수, 손영준, 임성대, 양태현, 김창수, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, **20** (2009) 310-315.
- [33] J. Hou, H. Yu, S. Zhang, S. Sun, H. Wang, B. Yi and P. Ming: J. Power Sources, **162** (2006) 513-514.
- [34] U. Krewer, J. Y. Park, J. H. Lee, H. J. Cho, C. H. Pak, D. J. You and Y. H. Lee: J. Power Sources, **187** (2009) 104-105.
- [35] H. I. Kim, C. Y. Cho, J. H. Nam, D. H. Shin and T. Y. Chung: International Journal of Hydrogen Energy, **35** (2010) 3656-3660.
- [36] 조유연, 조은애, 김정현: 한국수소 및 신에너지학회 논문집, **20** (2009) 318-321.
- [37] C. Grolleau, C. Coutanceau, F. Pierre and J.-M. Léger: Electrochimica Acta, **53** (2008) 7157-7164.
- [38] G. J. M. Janssen, E. F. Sitters and A. Pfrang: J. Power Sources, **191** (2009) 502-503.
- [39] F. B. Weng, C. Y. Hsu and C. W. Li: International J. Hydrogen Energy, **35** (2010) 3666-3674.
- [40] J. T. Kim, J. H. Lee and Y. S. Tak: J. Power Sources, **192** (2009) 675-677.
- [41] M. De Francesco and E. Arato: J. Power Sources, **108** (2002) 43-44.
- [42] H. J. Kim, S. J. Lim, J. W. Lee, I. G. Min, S. Y. Lee, E. A. Cho, I. H. Oh, J. H. Lee, S. C. Oh, T. W. Lim and T. H. Lim: J. Power Sources, **180** (2008) 814-820.
- [43] Y. Ishigami, K. Takada, H. Yano, J. Inukai, M. Uchida, Y. Nagumoc, T. Hyakutake, H. Nishide and M. Watanabe: J. Power Sources, **196** (2011) 3003-3008.
- [44] J. Y. Park, J. H. Lee, J. H. Sauk and I. H. Son: International J. Hydrogen Energy, **33** (2008) 4834-4842.
- [45] Ph. Moçotéguy, F. Druart, Y. Bultel, S. Besse and A. Rakotondrainibe: J. Power Sources, **167** (2007) 349-357.
- [46] 지상훈, 황용신, 최종원, 이대영, 박준호, 장재혁, 김민수, 차석원: 대한기계학회논문집 B권, **34** (2010) 645-646.
- [47] M. Gerard, J.-P. Poirat-Crouvezier, D. Hissel and M.-C. Pera: International J. Hydrogen Energy, **35** (2010) 12295-12307.
- [48] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda and Y. Miyazaki: International J. Hydrogen Energy, **33** (2008) 2323-2329.
- [49] Z. Liu, L. Yang, Z. Mao, W. Zhuge, Y. Zhang and L. Wang: J. Power Sources, **157** (2006) 166-176.