

## kW급 고분자 전해질 연료전지 스택의 운전 특성

최형준, 안상렬, 조성아, 하홍용, 오인환, 홍성안, 임태원\*

한국과학기술연구원 전지·연료전지연구센터

\* 현대자동차(주) 차량선행개발실

## Operation Characteristics of the kW-class PEMFC Stack

H-J Choi, S-Y Ahn, S-A Cho, H-Y Ha, I-H Oh, S-A Hong, and T-W Lim\*

Battery and Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology

\* Hyundai Motor Company, Advanced Research Group

### 1. 서론

고분자 전해질 연료전지는 다른 형태의 연료전지에 비하여 전류밀도가 크고 구조가 간단하며 전해질의 누출이나 손실의 염려가 없어 수송용 무공해 차량의 동력원으로서 아주 적합한 시스템이다. 또한 빠른 시동과 응답특성, 우수한 내구성을 가지고 있고 연료로 수소 이외에도 메탄올이나 천연가스를 개질하여 사용할 수 있다는 장점이 있다 [1, 2]. 고분자 전해질 연료전지는 원래 우주선, 군사용 등 특수 목적으로 사용되던 것이 1980년대 말에 이르러 도심지 대기오염을 저감시키기 위한 전기 자동차의 동력원 및 이동용 전원으로 사용될 것이 기대됨에 따라 전세계적으로 다시 연구 개발의 활기를 찾게 되었다. 특히 Daimler-Benz, Ford, Ballard Power Systems는 콘소시엄을 구성하여 2004년부터 연간 40,000대 규모의 연료전지 자동차를 양산할 계획으로 있어 고분자 전해질 연료전지를 이용한 저공해 자동차가 조만간 실용화될 것으로 보인다 [3]. 그러나 국내의 수준은 선진국에 비하여 아직 초기 단계에 불과하며, 선진국에서 개발되고 있는 기술들은 기술 이전에 의한 습득이 거의 불가능하고 완제품 혹은 부분품의 구매 시에도 거액의 비용을 요구하기 때문에 국내에서도 독자적인 스택 기술 개발이 필요하다. 따라서 1998년 후반부터 시작된 선도기술개발사업의 차세대 자동차 프로그램에서는 2002년까지 25kW급 연료전지자동차를 자체 개발하는 것을 목표로 하고 있는데 여기에는 현대자동차, 한국과학기술연구원, SK, 울산대 등이 공동으로 참여하고 있다.

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지 스택에 대한 기반기술을 확립하기 위하여 전극, membrane-electrode assembly (MEA) 등 전극 구성요소를 scale-up 했을 때 발생하는 문제점을 조사하였으며 전지 운전조건이 단위전지의 성능에 미치는 영향을 관찰하였다. 이를 토대로 전극면적이 200cm<sup>2</sup>인 단위전지 20장을 적층한 kW급 스택을 제작하여 성능실험을 실시하였다.

### 2. 실험

전극에서 전기화학반응을 일으키는 촉매물질로는 carbon black 담체 (Vulcan XC-72R, Cabot)에 Pt가 20wt% 담지된 Pt/C 분말 (ElectroChem 또는 E-TEK)을 사용하였으며 이 촉매를 PTFE와 혼합한 후 열처리하여 발수 처리하였다. Isopropyl alcohol (IPA) 용매에 발수 처리된 촉매와 Nafion 용액을 넣고 초음파 세척기를 사용하여 잘 분산시켜 슬러리로 만든 후 air brush를 사용하여 carbon paper 지지체에 도포함으로써 전극을 제조하였다. 제조된 전극을 미리 전처리된 Nafion 115 고분자 전해질막 양쪽에 놓은 후 140°C, 200atm 하에

서 2분간 hot-pressing하여 MEA를 제조하였다. 제조된 MEA의 전극 크기는 각각 5, 25, 200cm<sup>2</sup> (142mm x 142mm) 였다. 전지 구성요소의 성능은 단위전지에서 전류-전압 특성을 측정하여 구하였으며 단위전지의 실험 결과를 토대로 단위전지를 20개 적층한 1kW급 스택을 제작하여 성능 실험을 실시하였다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3. 1. 단위 전지

축매전극과 전해질 막으로부터 MEA를 구성하여 단위전지를 운전하였으며 MEA의 크기에 따른 전지 성능 변화를 측정한 결과 5cm<sup>2</sup>인 경우와 25cm<sup>2</sup>인 경우가 서로 비슷한 반면 200cm<sup>2</sup>인 경우 전류밀도는 0.6V에서 약 200mA/cm<sup>2</sup> 정도 낮음을 볼 수 있었다. 각 단위전지의 출력 밀도는 전지 전압이 0.6V일 때 전지면적 5cm<sup>2</sup>와 25cm<sup>2</sup>의 경우 0.42W/cm<sup>2</sup>, 200cm<sup>2</sup>의 경우 0.37W/cm<sup>2</sup>였으며, 최고 출력 밀도는 전지 전압이 0.45V일 때 5cm<sup>2</sup>의 경우 0.52W/cm<sup>2</sup>, 25cm<sup>2</sup>의 경우 0.5W/cm<sup>2</sup>, 200cm<sup>2</sup>의 경우 0.43W/cm<sup>2</sup>였다. 전지 면적이 증가한 경우 전지 내부에서의 유량 및 온도 분포가 불균일해지고 반응 기체 분포의 불균일로 인한 농도 분극이 증가하며 또한 체결 압력이 불균일해져 가해지는 면압이 일부 부족해지는 부분이 생기기 때문에 전지성능이 감소하는 것으로 여겨진다. 전극 크기에 따른 단위전지 성능의 변화를 Fig. 1에 도시하였다.

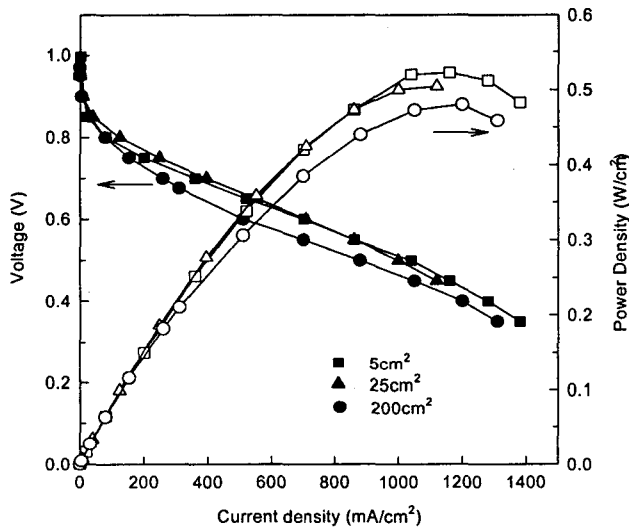


Fig. 1. Effect of the electrode area on the cell performance. Pt = 0.7mg/cm<sup>2</sup> and Nafion = 0.8mg/cm<sup>2</sup>.

### 3. 2. 스택

전극 면적  $200\text{cm}^2$ 의 단위전지를 20단 적층한 스택을 구성하고 운전 변수에 따른 스택 성능을 살펴보았다. 스택의 작동압력은 1기압을 기준으로 하였다.

#### 3. 2. 1. 초기 성능

스택의 전류밀도가  $500\text{mA}/\text{cm}^2$  인 조건에서 수소 및 산소의 이용율이 0.5가 되도록 반응 가스의 공급 유속을 일정하게 유지하였을 경우 스택의 전류-전압 관계를 Fig. 2에 도시하였다. 스택의 성능은 전지 온도가  $75^\circ\text{C}$ 에 도달하여 24시간 운전 한 후 측정하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 개회로전압 (OCV)은  $19.36\text{V}$ 였으며  $14.0\text{V}$ 에서의 전류는  $52.6\text{A}$  ( $263\text{mA}/\text{cm}^2$ ), 출력은  $736\text{W}$  ( $0.18\text{ W}/\text{cm}^2/\text{cell}$ )였다. 부하를 더욱 증가시킬 경우  $12.0\text{V}$ 에서는  $102.4\text{A}$  ( $512\text{ mA}/\text{cm}^2$ ),  $1.23\text{kW}$  ( $0.31\text{ W}/\text{cm}^2/\text{cell}$ )를 얻었으며  $10.0\text{V}$ 에서는  $163.2\text{A}$  ( $816\text{mA}/\text{cm}^2$ ),  $1.63\text{kW}$  ( $0.41\text{ W}/\text{cm}^2/\text{cell}$ )로 나타났다.

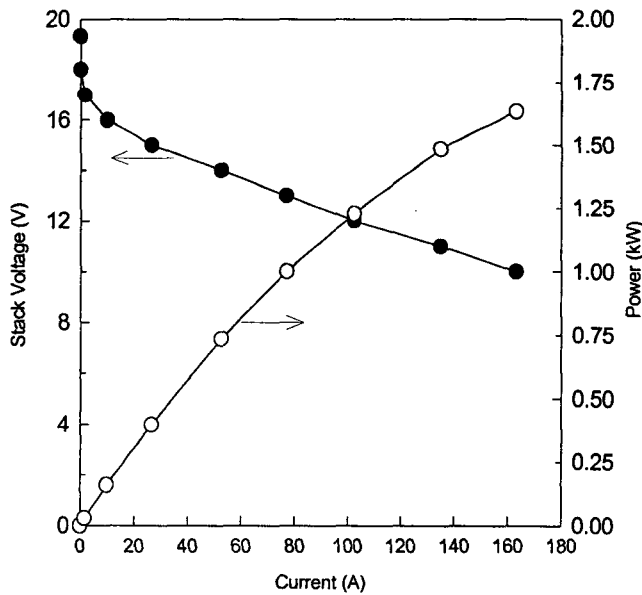


Fig. 2. Performance of the 20 cell stack.  $T_{\text{cell}} = 75^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{O}_2} = 85^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{H}_2} = 90^\circ\text{C}$ ,  $U_{\text{O}_2} = U_{\text{H}_2} = 0.5$ , and  $P=1\text{ atm}$ .

#### (a) 개회로전압

스택에서 각 단위전지의 평균 개회로전압은  $0.96\text{V}$ 였다. 이 값은 같은 조건에서 수행된  $5\text{cm}^2$  단위전지의 개회로전압  $0.98\text{V}$ 보다는  $20\text{mV}$  정도 낮고 Nernst 식으로부터 구한 이론값  $1.23\text{V}$  보다는  $270\text{mV}$  낮은 값이다. 실제 OCV가 이론 값보다 낮은 것은 PEMFC의 일반적

인 현상이라고 할 수 있지만 소형 단위전지보다 20mV 낮은 것은 스택 조립 과정에서의 이상으로 약간의 gas crossover가 발생한 것으로 생각된다.

### (b) 성능

스택의 작동압력을 1기압으로 하였을 때 평균전지전압 0.70V/cell에서의 전류밀도는 263mA/cm<sup>2</sup>이었다. 따라서 본 스택의 전류밀도는 5cm<sup>2</sup> 및 25cm<sup>2</sup> 단위전지와 비교하여 약 200mA/cm<sup>2</sup> 정도 낮음을 알 수 있다. 이렇게 단위전지를 스택으로 적층하였을 때 성능이 낮아지는 이유는 적층에 따른 유량 및 온도 분포상의 문제점과 적층 시 발생하는 접촉저항의 증가 등 외형적인 원인 이외에도 사용된 전지 구성요소의 불균일성 등 여러 원인이 있을 수 있으며 이들 모두가 성능 감소 요인으로 작용한다. 본 스택의 성능에 미치는 영향이 크다고 여겨지는 요소들은 다음과 같다. 전극면적이 5cm<sup>2</sup>에서 200cm<sup>2</sup>로 증가하는 경우 hot pressing시의 압력 및 온도 불균일성이 증가하며 이로 인하여 제조된 MEA의 전극-전해질막 사이의 접촉저항이 증가하게 되어 전지성능의 감소가 초래된다. 200cm<sup>2</sup> 단위전지보다 스택에서의 각 cell당 전지 성능이 감소하는 것은 가스 유량의 불균일성 및 약간의 crossover가 원인 중의 하나일 것으로 예측된다. 또한 본 스택의 경우 전류밀도가 커질 때 스택의 온도가 개회로 시의 온도보다 높아졌으며 이것이 전지의 성능 저하에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다. Milliohmmeter로 측정된 접촉저항은 스택이 22.4m $\Omega$ , 200cm<sup>2</sup> 단위전지가 1.0-1.5m $\Omega$ 으로써 단위면적당 접촉저항은 약간 증가한 것으로 측정되어 접촉저항 역시 스택 성능 저하의 한 원인이 되었음을 알 수 있다. 0.7V/cell, 263mA/cm<sup>2</sup>에서의 전압손실 (263 mA/cm<sup>2</sup>에서의 전압과 개회로전압과의 차이)은 0.26V로 이때의 전압손실 요인을 살펴보면 다음과 같다.

### (c) 전압손실 요인

고분자전해질 연료전지의 실제 개회로전압은 이론 개회로전압에 비하여 낮게 나타난다. 이는 작동온도가 낮음으로 인하여 활성화전압이 커 실제로 측정되는 개회로전압이 활성화전압 만큼 낮게 측정되며, 고분자막이 수분으로 가습된 상태에서 물의 순도가 실제로 100%보다 낮음으로 인하여 전류손실이 발생하기 때문이다. 이와 같은 개회로전압과 이론 개회로전압 (1.23V)과의 차이는 본 스택의 경우 270mV/cell 였다. Anode와 cathode의 가스 이용율을 고정하고 전류-전압 곡선을 전류밀도가 0이 될 때까지 외삽하여 보면 측정된 개회로전압과 다소 차이가 나게 되는데 이 차이가 Nernst 손실이며, 연료 이용율에 따라 변화한다. 본 연구 스택의 경우 순수 산소와 수소를 사용하기 때문에 Nernst 손실은 그리 크지 않은 것으로 측정되었다. 0.7V/cell, 263mA/cm<sup>2</sup>에서 스택의 내부저항에 의한 전압 손실은 milliohmmeter로 측정한 결과 59mV/cell로 나타났다. 나머지 201mV/cell 은 대부분 전극 자체의 분극 저항에 기인한 것으로 생각된다.

## 3. 2. 2. 스택 내 단위전지들의 성능 분포

여러개의 단위전지를 적층시켜 제작한 스택은 각 단위전지에 사용된 전극 및 MEA 등의 특성이 동일하지 않고 운전 환경 (유량 및 유압, 스택내의 온도 분포 등)도 다소 차이가 나게 되므로 전체적으로 동일한 성능을 보이지 않는다. 따라서 적층 기술의 신뢰성 및 재현성을 확립하기 위하여 단위전지들의 적층 및 환경의 차이를 최소화하여 균일한 성능 분포를 갖는 스택이 되도록 하는 것이 중요하다. Fig. 3에는 각 단위전지의 성능을 전류밀도에 따라 나타내었다. 이때 단위전지는 수소 입구쪽 단위전지를 1번 단위전지로 명명하였다. 그림을

살펴보면 개회로전압이 전체 단위전지에서 큰 편차없이 거의 균일하게 나타남을 볼 수 있다. 전류밀도가 증가하면 단위전지간의 성능 편차가 증가하고 있다. 이것은 적층 및 운전환경 차이가 비가역 분극 전위의 차이로 나타난 것이라 할 수 있다. 적층 상태가 좋지 못한 2번, 5번, 14번 단위전지의 성능 저하가 특히 심한 것을 볼 수 있다. 스택 해체 후 MEA를 조사한 결과 2번과 5번 MEA는 특별한 이상이 발견되지 않았으나 14번 MEA는 전해질막이 일부 파손되어 cross-over가 일어났음을 알 수 있었다. 그림을 살펴볼 때 501mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도 하에서의 전압분포 패턴이 개회로전압 분포 패턴과 비슷한 점으로 미루어 초기 전지장착 조건이 전지 성능에 영향을 미침을 유추할 수 있다.

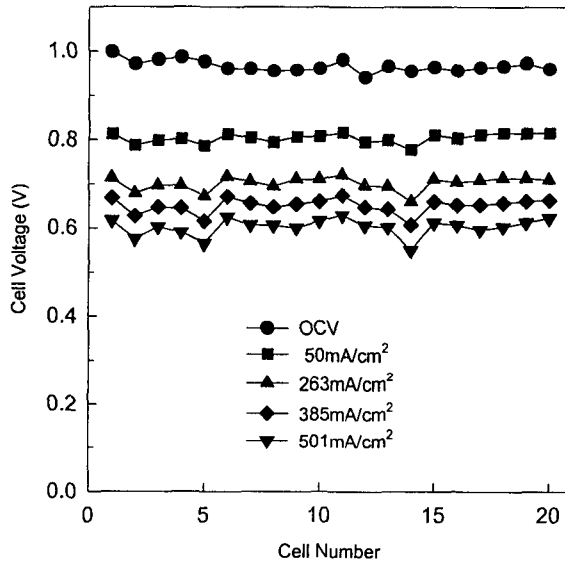


Fig. 3. Distribution of the cell voltage in the 20 cell stack.  $T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $U_{O_2}=U_{H_2}=0.5$ , and  $P=1\text{atm}$ .

Fig. 4는 스택전압이 14.0V, 전류밀도가 263mA/cm<sup>2</sup>인 조건에서 각 단위전지에 대한 전압 손실을 계산하여 도시한 것이다. IR 손실은 전지마다 약간의 차이를 보이고 있으나 전지 성능은 IR보다는 다른 요인에 더 큰 영향을 받음을 알 수 있다. 즉 Nernst 손실과 전극 분극 손실의 합이 더 큰 것을 볼 수 있다. 따라서 스택 성능 향상을 위하여 가스 유량분포를 좀더 고르게 하기 위한 분리판의 설계와 전지 구성 요소의 균일도 향상 등이 고려되어야 할 것으로 생각된다.

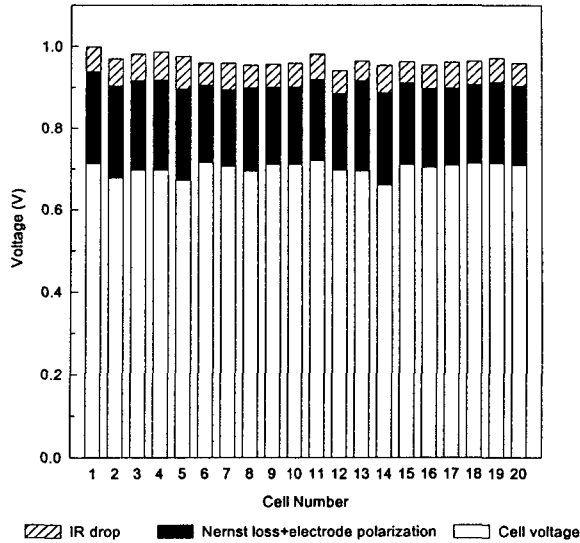


Fig. 4. Voltage loss analysis of the individual cells in the 20 cell stack.

#### 4. 결 론

고분자전해질 연료전지의 전극 및 MEA의 scale-up이 단위전지 성능에 미치는 영향을 고찰한 후 200cm<sup>2</sup> 단위전지를 제조하여 상압 운전한 결과 0.6 V일 때 0.37W/cm<sup>2</sup>의 출력밀도를 얻었으며, 최고 출력밀도는 전지전압이 0.45V일 때 0.43W/cm<sup>2</sup>였다. 전극 유효면적이 200cm<sup>2</sup>인 단위전지를 20단 적층하여 항류흐름형 스택을 제작하고, 성능 측정 시스템을 구성하여 상압으로 운전한 결과, anode 가스로 가습된 수소를 사용하고 cathode 가스로 가습된 순수 산소를 사용하였을 경우 개회로전압 (OCV)은 19.36V였으며 14.0V에서의 전류는 52.6A (263 mA/cm<sup>2</sup>), 출력은 736W (0.18 W/cm<sup>2</sup>/cell)였다. 부하를 증가시킬 경우 12.0V에서는 102.4A (512 mA/cm<sup>2</sup>) 및 1.23kW (0.31 W/cm<sup>2</sup>/cell), 10.0V에서는 163.2A (816mA/cm<sup>2</sup>) 및 1.63kW (0.41 W/cm<sup>2</sup>/cell)의 전류와 출력을 각각 얻을 수 있었다. 그러나 스택의 성능을 좀더 향상시키기 위해서 균일한 성능을 나타내는 단위전지의 제작 및 적층기술의 개발과 스택 운전 환경의 차이를 최소화하는 기술의 개발이 필요할 것으로 생각되었으며 또한 효율적인 냉각 방식의 개발도 요구되었다.

#### 참고문헌

1. L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa, "Fuel Cell Systems", Plenum Press, New York, 1993.
2. K. Kordesch and G. Simader, "Fuel Cells and Their Applications", VCH, Weinheim, Germany, 1996.
3. 오인환, 하홍용, 이태희, "고분자전해질 연료전지 기술개발 현황 및 전망", 화학공업과 기술, 16 (5), 431 (1998),