

영하조건에서 고분자 전해질 연료전지의 특성 변화

임 수진²⁾, 박 구곤¹⁾, 박 진수³⁾, 박 석희⁴⁾, 윤 영기⁵⁾, 이 원용⁶⁾, 임 태원⁷⁾,
이 영무⁸⁾, 김 창수⁹⁾

Property changes of PEFCs at the sub-zero temperature conditions

SOO-JIN LIM, GU-GON PARK, JIN-SOO PARK, SEOK-HEE PARK, YOUNG-GI YOON,
WON-YONG LEE, TAE-WON LIM, YOUNG-MOO LEE and CHANG-SOO KIM

Key words : PEFC(고분자 전해질 연료전지), water management(물 관리), freeze (동결), thaw(해동), durability(내구성)

Abstract : 고분자 전해질 연료전지 시스템이 영하 조건에 노출될 경우, 셀의 성능 및 내구성에 미치는 영향을 실험적으로 확인해 보았다. -30 °C~70 °C 조건을 반복 경험시키며, 성능저하 정도를 살펴보았다. 일반적인 운전조건과 동결/해동에 의한 성능저하 요인을 분리하여 확인하기 위해, 30 °C~70 °C 범위의 사이클을 진행한 경우에 대해, 위와 동일한 분석을 통하여 성능 및 각종 물성 값의 변화를 비교하였다. 동결조건에서 셀의 성능저하는 형성된 얼음의 물리적 부피팽창으로 인한 계면저항의 증가가 주요 원인을 밝힐 수 있었다.

1. 서론

고분자 전해질 연료전지는 높은 발전효율 및 출력밀도를 가지는 친환경 대체에너지로 각광받고 있다. 자동차용, 정지형, 휴대용 등 다양한 응용 분야에 적용 가능한 고분자 전해질 연료전지의 상용화를 위해서는 저가격화 및 내구성 확보가 가장 큰 도전과제로 알려져 있다. 내구성에 관한 이슈들 중 영하조건에서 셀 내부에 존재하는 물의 동결에 의한 셀 성능저하 역시 중요한 연구개발 과제 중 한 가지이다. 특히 자동차의 경우는 겨울철 필연적으로 영하조건을 경험하게 되므로, 연료전지 자동차의 상용화를 위해서는 반드시 해결되어야 할 문제로 볼 수 있다.

영하조건에서 고려해야 할 내용으로는 시스템의 원활한 시동(cold start-up)방안 및 동결된 셀의 파손 등으로 볼 수 있다. 본 연구에서는 위의 두 가지 주제 중, 동결이 셀의 성능 및 내구성에 미치는 영향을 실험적으로 확인하고자 하였으며, 반복된 동결에 따른 성능변화 및 재료의 물성 변화를 비교 확인하여, 동결에 의한 성능저하의 주요 원인을 확인하고, 이의 극복방안을 제시하고자 하였다.

- 1) 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단
E-mail : gugon@kier.re.kr
Tel : (042)860-3782 Fax : (042)860-3104
- 2) 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단
E-mail : sjlim@kier.re.kr
Tel : (042)860-3007 Fax : (042)860-3104
- 3) 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단
E-mail : park@kier.re.kr
Tel : (042)860-3306 Fax : (042)860-3104
- 4) 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단
E-mail : skipark@kier.re.kr
Tel : (042)860-3048 Fax : (042)860-3104
- 5) 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단
E-mail : ygyoon@kier.re.kr
Tel : (042)860-3506 Fax : (042)860-3104
- 6) 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단
E-mail : wy82lee@kier.re.kr
Tel : (042)860-3574 Fax : (042)860-3104
- 7) 현대자동차 환경기술연구소
E-mail : twlim@hyundai-motor.com
Tel : (031)899-3200 Fax : (031)368-7622
- 8) 한양대학교 화학공학과
E-mail : ymlee@hanyang.ac.kr
Tel : (042)860-3573 Fax : (042)860-3104
- 9) 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단
E-mail : cskim@kier.re.kr
Tel : (042)860-3573 Fax : (042)860-3104

2. 실험방법

동결에 따른 성능변화를 확인하기 위해, 셀을 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위를 반복적으로 경험시킨 후 I-V 성능, CV, 내부저항 및 수소 투과속도 변화 등을 확인하였다. 동결/해동 과정에 대한 자세한 내용은 Fig. 1에 나타내었다. 특수하게 고안된 온도조절 장치를 이용하여, $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 온도를 변화시켰으며, 온도가 변화하는 동안 셀의 저항성분 변화를 실시간으로 확인하였다. 동결조건 및 셀의 I-V 성능평가 조건은 Table 1에 정리하였다.

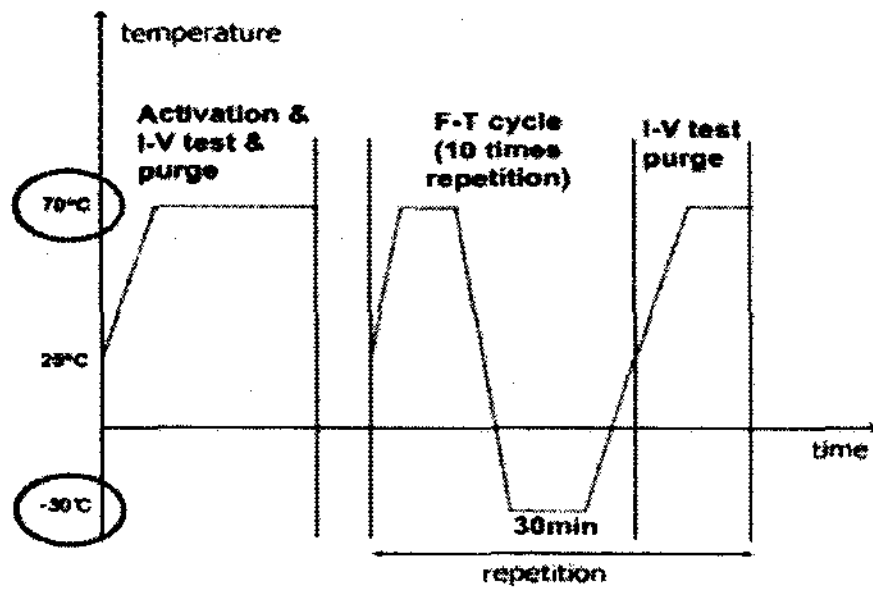


Fig. 1. Freeze/Thaw cycle test procedure of single cells.

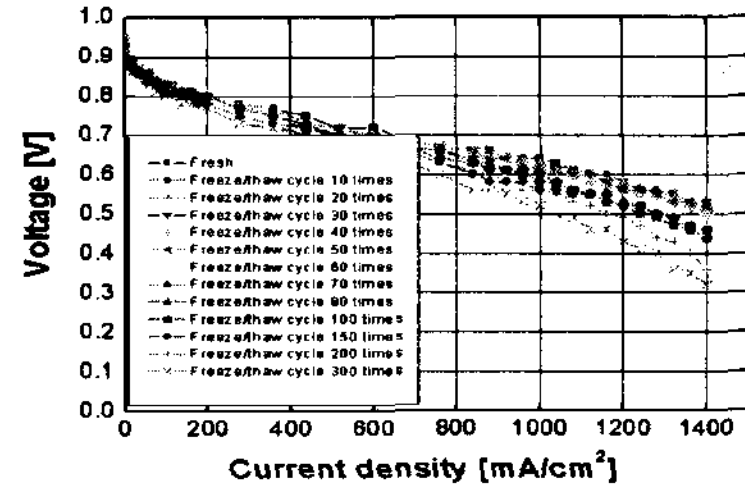
Table 1. Detailed conditions of freeze/thaw cycle

Operation temp. of cell [$^{\circ}\text{C}$]		70
Freeze temp. of cell [$^{\circ}\text{C}$]		-30
Relative humidity [%]		80
cooling rate [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]		≥ 1
maintaining time at freeze temp. [min]		30
gas utilization	Anode [%]	75
	Cathode [%]	50

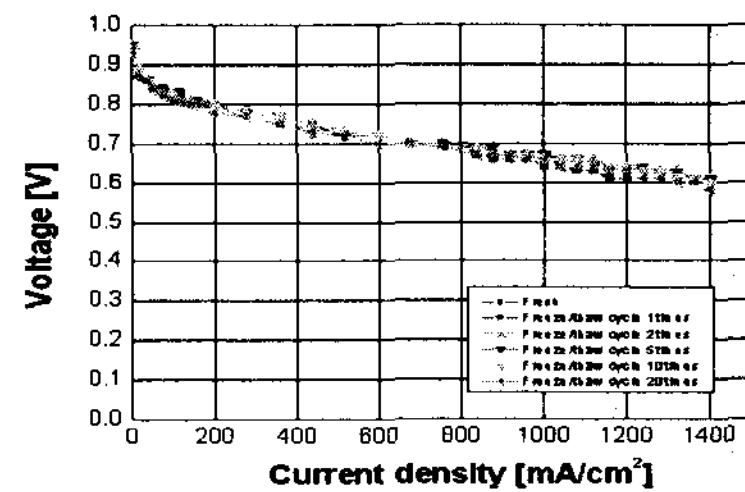
동결/해동 사이클을 진행하며, 셀의 성능 및 전기화학적 물성변화를 조사하였다. 전기화학 반응 특성 및 활성금속의 표면적 변화를 확인하기 위해 CV를 이용했으며, MEA의 물리적 손상에 의한 기체의 섞임 정도를 확인하기 위해, H_2 crossover rate의 변화를 측정하였다. 또한 셀 성능변화 요인이 동결에 의한 것인지, 일반적인 장기운전에 의한 것인지 확인을 위해 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에 대해 동일한 실험을 반복하여, 결과를 비교해 보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 성능변화



(a)



(b)

Fig. 2. I-V Performance of cells after thermal cycles. (a) Temperature range : $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) Temperature range $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Fig. 2에서는 온도 변화 사이클에 따른 성능변화를 보여준다. (a)는 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 저온 사이클을 경험한 경우로, 약 50회까지는 성능저하를 보이지 않지만 사이클이 반복됨에 따라 확인한 성능저하를 보이고 있다. 300사이클 후 확인된 성능저하율은 $0.4\text{ mV}/\text{cycle}(@ 1000\text{ mA}/\text{cm}^2)$ 로 확인되었다. (b)는 영상의 온도조건에서 사이클이 진행된 경우로, 30회의 사이클이 진행되는 동안은 전혀 성능의 저하가 보이지 않고 있다.

3.2 촉매 활성면적 변화

Fig. 3에서는 온도 변화 사이클에 따른 촉매 활성면적 변화를 보여준다. $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 저온 사이클을 경험한 셀은 촉매 활성면적이 30사이클까지는 급격히 감소하나, 이후부터는 감소정도가 완만하다. 영상 온도조건에서의 사이클 또한, 20사이클까지 촉매 활성면적이 동결조건을 경험한 경우와 마찬가지로 급격히 감소함을 알 수 있다. 이는 동결조건이 촉매 활성면적 변화에 직접적인 영향을 미치는 것은 아님을 알 수 있게 한다.

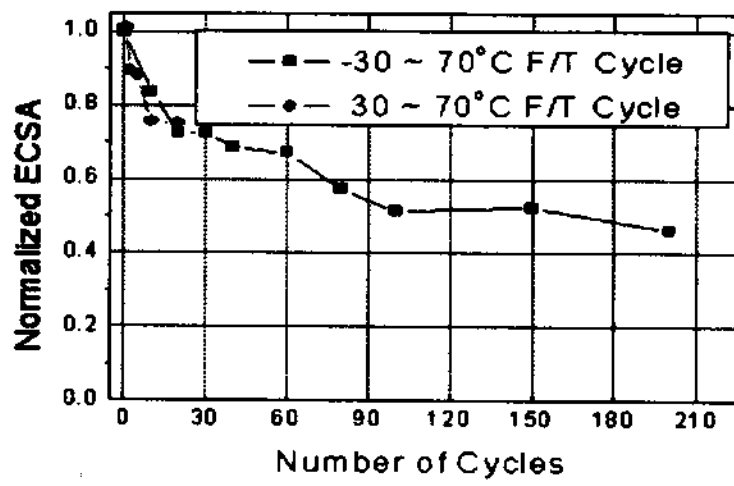


Fig. 3. Changes of electrochemical surface area of thermally cycled MEAs.

온도 변화 사이클에 따른 H₂ cross-over 변화는 Fig. 4에 나타나있다. -30 °C의 저온 사이클과 영상 온도조건의 사이클 모두 큰 변화가 없이 완만하게 나타나 있다. 이 또한 동결조건이 H₂ cross-over변화에 큰 영향을 끼치지 않아, 전해질막이 물리적으로 손상되지 않는것을 알 수 있다.

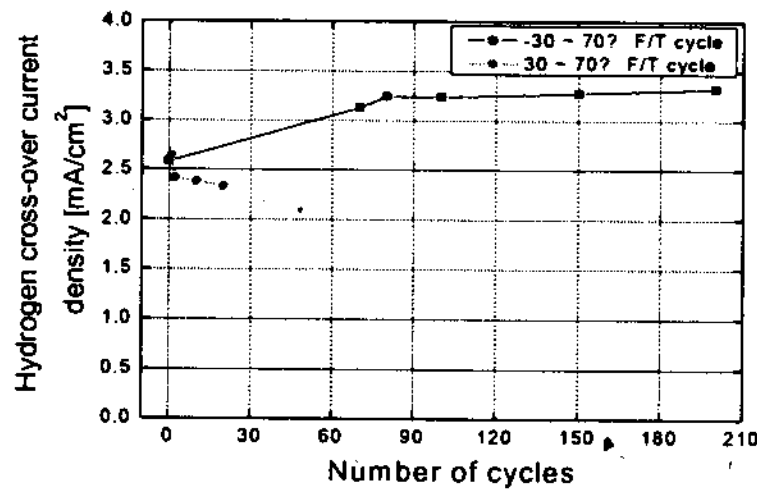
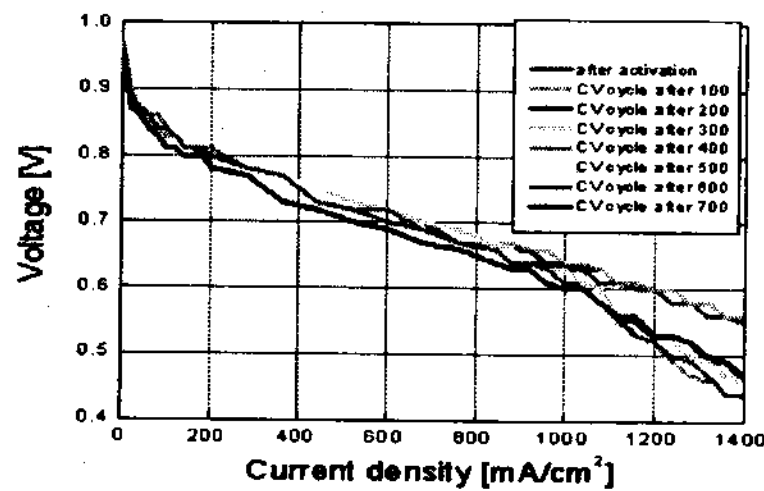
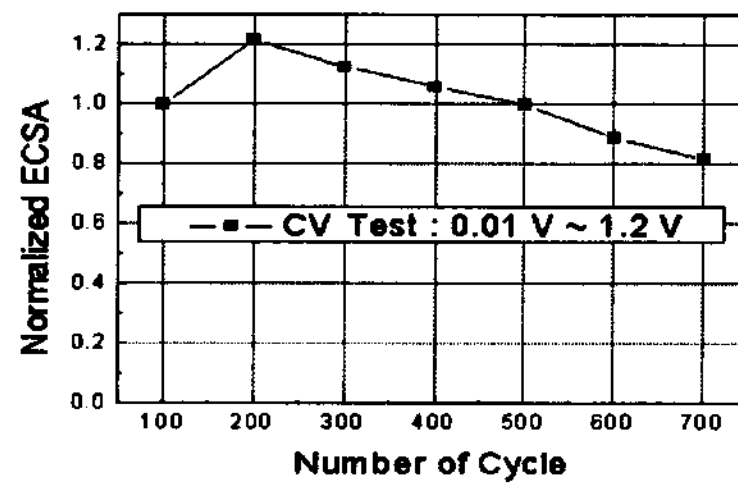


Fig. 4. Changes of hydrogen cross-over rate of thermally cycled MEAs.

MEA에 대한 전기화학적 분석과정이 성능 및 내구성에 미치는 영향을 확인해 보았다. Fig. 5는 영상 온도 조건에서 CV cycle에 따른 I-V 성능과 촉매 활성면적의 변화를 보여준다. (a)는 CV test (0.01 V~1.2 V)가 반복되면서 성능이 점차 감소함을 보여준다. CV 사이클 100회 이후 성능저하가 좀 더 잘 나타나며, 특히 높은 전류밀도 범위에서 저하정도가 더 크게 보이고 있다. (b)에 나타난 바와 같이 촉매 활성면적 감소는 I-V성능 평가 횟수와 비례하여 감소함을 보여주어, Fig. 2(b)와 비교하여 볼 때, CV test에 의한 성능저하는 무시할 만함을 알 수 있다.



(a)

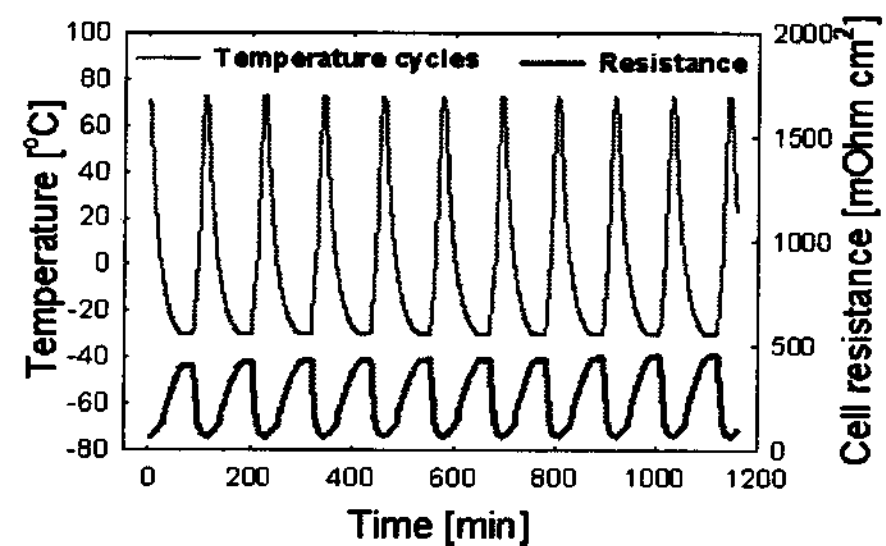


(b)

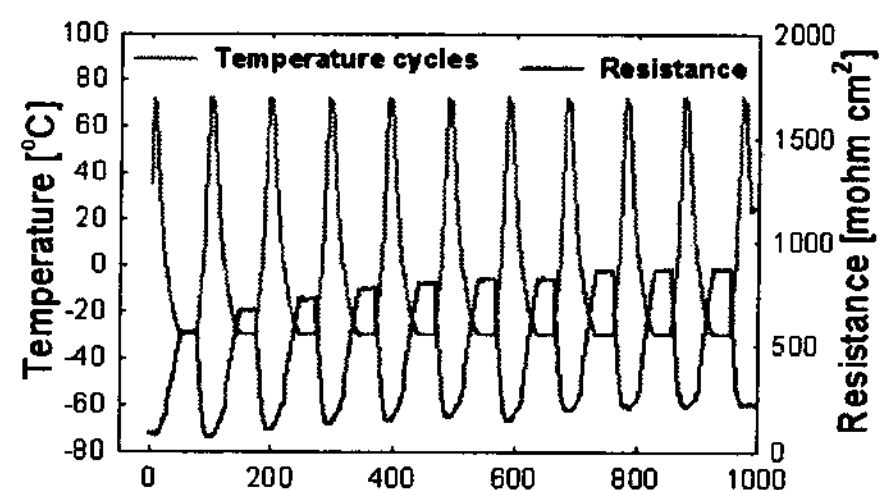
Fig. 5. Effect of electrochemical analysis of MEAs property. (a) I-V Performance of cell after CV cycles. (b) Changes of electrochemical surface area with CV cycles.

3.3 온도 cycle에 따른 셀 저항변화

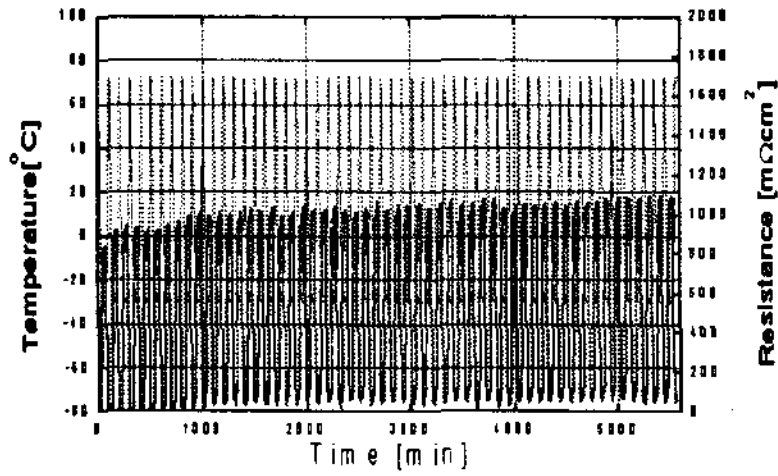
Fig. 6은 -30 °C의 저온 사이클에 따른 셀 저항 변화를 보여주고 있다. 온도가 증가하는 경우, 셀 저항은 최저값을 나타내고, 셀의 온도가 낮아짐에 따라 셀의 저항은 증가함을 볼 수 있다. 온도 사이클 초기 10회의 결과를 (a)에 나타내었는데, -30 °C에서 약 500 mΩ·cm²의 값을 보이고 있다. (b)는 사이클 41에서 50회일 때, 저항값의 변화를 보여주는데, 초기에 비해, 동결시 저항값이 커졌음을 알 수 있다. 또한 (c)와 같이 200회가 넘어가는 경우, 셀 저항은 약 1000 mΩ·cm² 이상의 값을 나타내고 있는데, 이는 온도 사이클에 따라, 전해질막과 전극층 또는 전극층과 기체확산층 등의 계면저항이 증가했음을 보여주고 있다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. Changes of cell resistance with freeze/thaw cycles. (a) cycles from 1 to 10 times, (b) cycles from 41 to 50 times, (c) cycles from 201 to 300 times.

4. 결론

영하 조건에 노출된 고분자 전해질 연료전지의 특성 변화를 살펴보기 위해, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 조건을 반복 경험시키며, 동결/해동 cycle에 따라 CV, 전기화학적 표면적 및 내부저항 변화 등을 확인하였다. 그 결과 성능 및 촉매 활성면적, H_2 cross-over 변화는 영하 조건과, 상온 조건 모두 비슷한 추세를 보였으나, 셀 저항 변화는 동결 시 점차적으로 증가함을 볼 수 있었다.

결국, 동결조건에서 연료전지의 성능저하는 전기화학적 특성의 변화에 기인하기 보다는, 형성된 얼음의 부피팽창에 따른 계면의 물리적 손상 및 이로 인한 계면저항의 증가에 그 원인이 있음을 알 수 있다.

후 기

본 연구는 산업자원부 신재생에너지 기술개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.