

차량용 스택 고출력 내구성능

김 영민¹⁾¹⁾, 이 종현²⁾, 윤 종진³⁾, 조 장호⁴⁾

High Durability of Stack for Automobile

Young Min Kim, Jong Hyun Lee, Jong Jin Yoon, Jang Ho Cho

Key words : Durability(내구성), Stack module (110셀 연료전지), Hydrogen recirculation(수소 재순환), Dissolution(용출), Extraction(박리), mortem analysis(사후 분석)

Abstract : The durability of 80 kW class stack module was tested in hydrogen recirculation and non-recirculation systems with the condition of 300Amps (constant current mode) and hydrogen pulse purging (10 seconds close/0.8 seconds open). A localized membrane failure in the interfacial area between membrane and sub-gasket, carbon corrosion in cathode electrode, and Pt dissolution/extraction have been found through the post mortem analysis such as CV, Impedance, SEM, and so on.

The main reason of these mechanisms will be discussed in this study.

subscript

MEA : membrane electrode assembly
GDL : gas diffusion layer
BB : breadboard system
CV : cyclic voltammetry

1. 서론

고분자 전해질 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 수소와 산소의 전기 화학적 반응을 통해 물과 열을 발생시키면서 전기를 발생 시키는 장치로, 다른 형태의 연료전지에 비해 효율이 높고, 전류밀도 및 출력 밀도가 크며 시동시간이 짧은 동시에 고체 전해질을 쓰기 때문에 전해질 조절이 필요 없는 장점을 가지고 있다. 또 반응 생성물이 순수 물이기 때문에 친환경적인 동력원으로 현재 전세계 자동차 업계에서 활발한 연구가 진행 중이다.^[1,2]

또한 최근 DOE Hydrogen Program에서 연료전지 관련기술 중 가장 주목 받고 있는 부분은 가격 절감과 내구성능 향상이며, 이를 위한 기초 연구 및 소재 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 특히 내구성능은 연료전지 셀의 구성 요소 중 연료전지 반응이 일어나는 MEA/GDL에 대한 연구 개발이 활발하고 이러한 내구성능 저하 원인은 MEA/GDL의

구성 소재인 촉매활성의 저하, 전해질 막 저항의 증가 및 가스 확산층에서의 확산의 저하 등에 의해 발생 된다. 일정한 조건과 시간에서 연료전지를 운전하고 나면 셀 내부에서는 전극반응에 의한 반응가스가 소비됨과 동시에 물이 생성되기 때문에 촉매를 비롯한 셀을 구성하는 소재들의 특성 변화가 발생한다. 결국 연료전지의 내구 성능 향상을 위해서는 특정한 조건에서 연료전지를 운전했을 때 일정시간이 지나고 나면 셀의 구성 소재들의 특성이 어떻게 변화하는지를 이해하고, 이러한 특성들을 개선시킴으로써 연료전지의 내구성능을 향상시킬 수 있다. 본 연구에서는 연료전지 내구 운전 평가를 통해 나타난 셀의 내구성능 변화와 특징을 이해하고, 전기화학 분석과 사후 분석 등을 통하여 내구성능 저하의 원인을 밝히고자 한다.

-
- 1) 현대기아 자동차 연구개발본부
E-mail : kymin06@hyundai-motor.com
Tel : (031)899-3207 Fax : (031)899-3331
 - 2) 현대기아 자동차 연구개발본부
E-mail : jhlee1@hyundai-motor.com
Tel : (031)899-3206 Fax : (031)899-3331
 - 3) 현대기아 자동차 연구개발본부
E-mail : jjyoon@hyundai-motor.com
Tel : (031)899-3347 Fax : (031)899-3331
 - 4) 현대기아 자동차 연구개발본부
E-mail : drjhjo@hyundai-motor.com
Tel : (031)899-3222 Fax : (031)899-3331

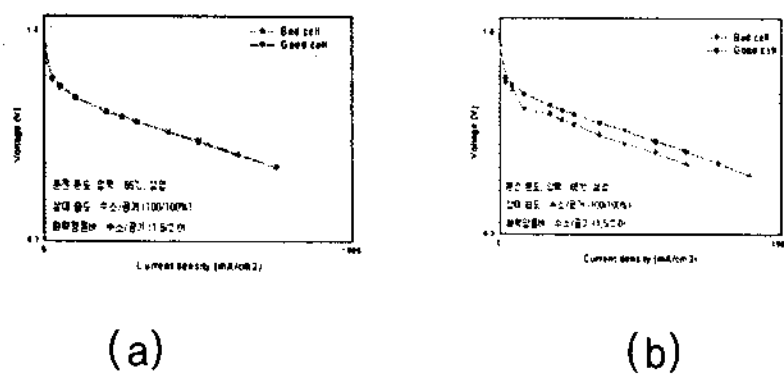


Fig 4. 양호 셀-불량 셀 성능 곡선 (a) 수소 재순환 하지 않은 경우, (b) 수소 재순환 시스템

Fig.4의 (b)에서 보듯이 수소를 재순환 한 경우 양호 셀과 불량 셀의 성능 특성을 보면 불량 셀 일정한 전압 간격을 유지하며 성능이 낮음을 볼 수 있다. 이것은 촉매의 활성 저하로 인한 성능 저하가 주요 원인으로 생각 된다.

Fig.5는 양호 셀과 불량 셀의 촉매의 전기화학적 활성 표면적(CV, Cyclic Voltammetry)를 나타낸 것인데 이것을 통해 촉매의 활성 저하 및 열화 현상을 통해 자세하게 알 수 있다. Fig.5에서 양호 셀과 불량 셀의 특성 분석 결과 수소를 재순환 하지 않은 경우에는 촉매의 특성 변화가 거의 없음을 알 수 있으며, 수소를 재순환 한 경우에는 전체 CV 곡선이 shift 한 것을 볼 수 있는데 이는 수소 crossover가 과량 발생 했음을 보여주는 것이며 촉매의 전기화학적 활성 표면적 또한 감소하였음을 알 수 있다.

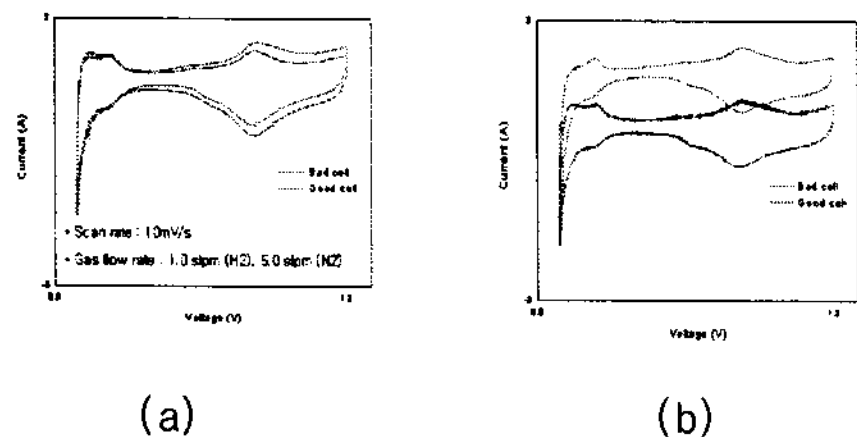


Fig.5 양호 셀-불량 셀에 대한 CV 분석 (a) 수소 재순환 하지 않은 경우, (b) 수소 재순환 한 경우

3.3 불량 셀의 부위별 특성 분석

불량 셀에 대해서 소면적(25cm²)로 MEA를 제작하여 대면적 MEA에서 위치별 성능 특성을 분석하였다. Fig.6에서 수소를 재순환 하지 않는 경우 여러 개의 불량 셀에 대해 위치별로 GDL만 교체하였을 경우 거의 비슷한 성능을 나타냈다. 이는 소면적의 segment cell에서의 손상은 대면적 셀의 손상에 비해 성능에 미치는 영향이 크지 않고 대면적 셀에서의 국부적인 손상이 셀 성능 저하에 더 많은 영향을 미치고 있다는 것을 의미한다.

반면 수소를 재순환 할 경우에는 수소 입구 부위에서 셀 성능이 저하되는 특성을 보였는데 이를 통해 수소 입구 측에서 MEA의 손상이 발생했음을 알 수 있으며, 이런 MEA 손상이 대면적 셀의 성능 저하에도 영향을 주었음을 알 수 있다.

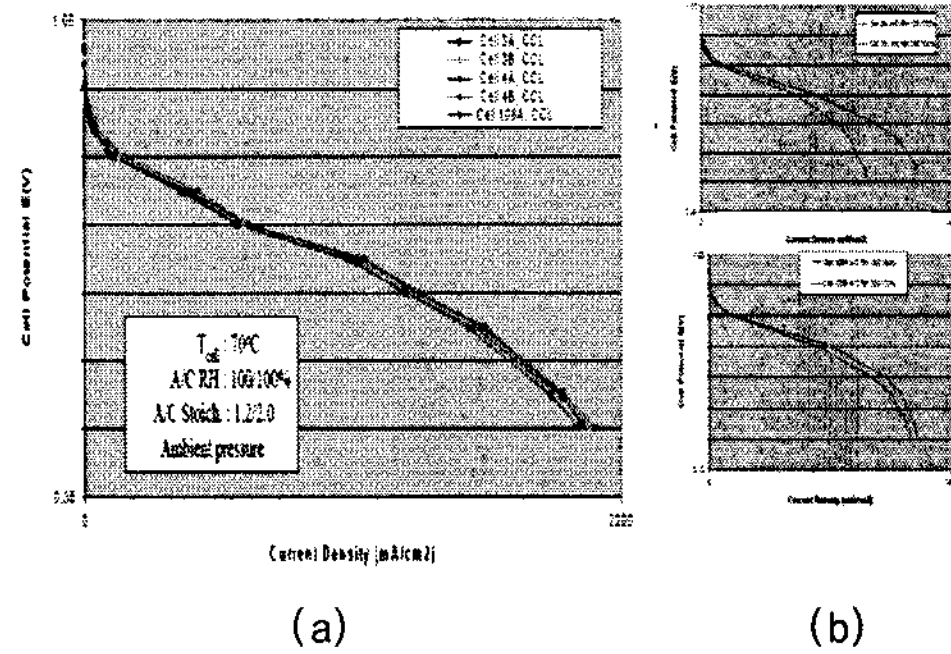


Fig.6 불량 셀에 대한 segment cell 분석 (a) 수소 재순환 하지 않은 경우, (b) 수소 재순환 한 경우

3.4 고찰

300A 정 전류 운전에 따른 내구 성능 평가 결과 수소를 재순환 하지 않은 경우에는 공용 분배기에서 멀리 있는 셀에서 성능 저하 현상이 나타났으며, 수소를 재순환 한 경우에는 공용 분배기에서 가까운 위치에 있는 셀에서 성능 저하 현상이 나타났다. 이는 연료전지 운전 시 소모되고 남은 수소에는 back diffusion에 의해 수분을 함량하게 된다. 이러한 수분은 액적 상태로 셀 내부에 남게 되는데 수소를 재순환하지 않을 경우 이러한 액적은 자중에 의해 수소 출구 부위에 고이게 되고, 수소의 퍼징 과정에서 퍼징 시간이 짧은 경우 공용 분배기에서 먼 쪽에 존재하는 액적의 제거가 액적의 이동경로가 길어지게 됨에 따라 상대적으로 어려운 상태가 되기 때문이다. 반대로 수소의 재순환양이 많을 경우에는 이러한 액적은 상부에 위치한 수소 재순환기로 유입되어 스택으로 다시 공급되고 이렇게 스택으로 공급된 수소중의 액적은 모듈에서 공용분배기와 인접한 셀들에 대해 수소입구 쪽의 전해질막이 과량의 수분에 노출되도록 하기 때문에 공용분배기에서 가까운 셀들에서 성능 저하현상이 나타난다. 이는 Fig.7에 나타난 바와 같이 SEM을 이용한 사후 분석을 통해 전해질막과 서브 가스켓 계면의 손상을 확인 할 수 있었다.

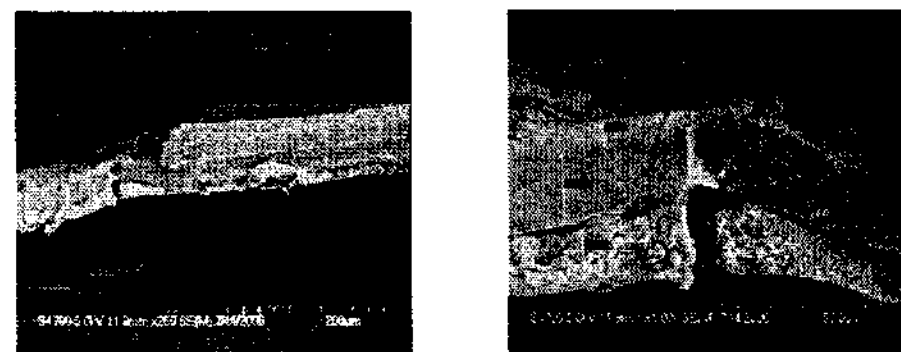


Fig.7 전해질 막-서브 가스켓 계면 손상 SEM이미지

4. 결 론

본 연구를 통해 수소를 재순환 하지 않은 경우와 재순환의 경우 셀의 손상이 공용 분배기를 기준으로 한 위치별로 각기 다른 특성을 보였으며, 셀을 손상 시키는 근본적인 원인은 액적 상태의 가스임을 알 수 있었다. 또한 대면적 MEA의 셀 성능의 저하는 MEA의 국부적인 손상으로 인해 발생하는 것을 확인 할 수 있었으며, 수소 측에 공급되는 액적 상태의 가스는 cathode 측매의 부식에도 영향을 미쳤다.

따라서 자동차용으로써 스택이 내구성능 확보하기 위해서는 수소 재순환시 액적 상태의 가스 유입 및 생성을 방지하는 기술해야 할 것으로 생각된다. 그 예로 현대·기아자동차 연구소에서는 분리판의 냉각 유로 설계 변경을 통하여 셀 반응면적의 온도 분포를 개선하였으며, 이를 통해 수소 출구 측에서 가스가 액적 상태로 응축 효과를 감소시키고 있다.

후 기

본 연구는 산업자원부 신·재생에너지 프로젝트형 기술개발사업인 “자동차 구동용 80kW급 PEMFC 발전모듈 개발”의 일환으로 수행 되었습니다.

References

- [1] I. H. Oh, H. Y. Ha and T. H. Lee, Chemical Industry and Technology, 16, No.5, 431 (1998)
- [2] S. J. Lee and S. Mukerjee, Electrochimica Acta, 43, 3693(1998)