

냉시동시 채널 막힘이 고분자전해질연료전지의 장기성능에 미치는 영향

*이 상엽¹⁾, **김 형준¹⁾, 조 은애¹⁾, 장 종현¹⁾, 임 태훈¹⁾

Effects of channel blockages during cold start up on durability of proton exchange membrane fuel cell

*Sangyeop Lee, **HyoungJun Kim, EunAe Cho, Jonghyun Jang, Taehoon Lim

Key words : PEMFC(고분자전해질연료전지), Cold Startup(냉시동), Carbon corrosion(탄소산화)

Abstract : Cell degradation when anode channels are blocked during cold start up was tested and measured. Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stacks with several configurations of channel blockages were operated and decay in performance was analyzed. When only channels near hydrogen inlet were blocked, performance was rarely changed. In contrast, significant cell reversal occurred and considerable amount of CO₂ was produced when all channels near inlet and outlet were blocked. In the case, it was also observed that performance was severely decreased in the area where hydrogen was not supplied sufficiently.

1. 서론

고분자전해질연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 친환경성, 높은 출력 밀도, 빠른 부하 응답성 등의 장점으로, 향후 널리 보급될 친환경 자동차의 동력원으로 각광 받고 있다. 하지만 PEMFC가 자동차의 내연기관을 대체하기 위해서는 해결되어야 할 문제들이 여전히 남아있으며, 그 중 최근 대두되는 것이 영하의 온도에서의 시동성이다.

PEMFC의 냉간 시동시 가장 큰 문제점 중 하나는 전기화학 반응으로 생성된 물의 결빙이다. 생성 후 연료전지 외부로 미처 배출되지 못한 물은 얼게 되고, 이러한 얼음은 촉매층, 기체확산층, 채널 등 다양한 위치에 존재할 수 있다. 이러한 얼음은 반응 물질이 반응이 일어나는 촉매 표면까지 도달하지 못하도록 방해하며, 결국에는 PEMFC의 냉시동을 실패하게끔 만든다.

물의 결빙은 냉시동의 실패 외에도 PEMFC의 내구성에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 촉매층이나 기체확산층 내에서 물이 얼음으로 변할 때, 부피가 팽창하는 특성으로 인해 기공 구조가 변화하는 것이 밝혀진 바 있다.¹⁾ 또한 이러한 얼음의 형성은 촉매층과 고분자전해질을 박리시키기도 하며¹⁾ 기체확산층의 소수성을 저하시키기도 한다.²⁾ 이러한 물리적인 손상 외에도, 얼음의 형성이 화학적인 손상을 일으킬 수 있음이 발표

된 바 있다. Patterson 등에 따르면, 수소극 기체 확산층의 기공이 얼음에 의해 막힐 경우 공기극 탄소 담체가 심각하게 산화됨이 실험적으로 밝혀졌다.³⁾ 이는 수소가 반응사이트에 도달하지 못할 경우, 공기극으로부터 전해질을 통해 넘어온 공기가 수소극에 존재하게 되고, 이에 따라 공기극에 고전압이 형성되기 때문인 것으로 해석된다. 이와 같은 고전압이 형성될 때, cathode 측의 탄소담지체가 심각하게 산화하게 되며 결국 연료전지의 성능저하로 이어진다. 본 연구에서는 기체 확산층이 아닌 채널이 얼음에 의해 막힌 경우 PEMFC의 내구성에 미치는 영향을 실험적으로 파악하고자 한다.

2. 실험적 연구

냉시동시 채널 막힘이 PEMFC의 내구성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 채널이 막힌 채 PEMFC 스택을 운전하였으며, 운전 후 전극을 부위별로 성능을 측정하여 성능 저하를 분석하였다.

실험에 사용된 PEMFC는 전극 면적 250cm²의 3 cell stack이다. 사용된 MEA는 상용제품으로

1) 한국과학기술연구원 연료전지연구단
E-mail : sylee@kist.re.kr
Tel : (02)958-6857 Fax : (02)958-5199

anode와 cathode에 각각 $0.4\text{mgPt}/\text{cm}^2$ 의 촉매가 뿌려진 것이다. 냉시동시 얼음에 의해 채널이 막히는 상황을 모사하기 위해 3cell stack에서 가운데 셀의 Anode 채널을 에폭시 수지를 사용하여 막았다. blockage의 위치는 그림1과 같다.

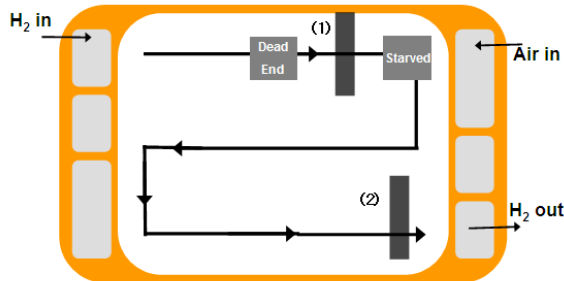


그림 1. Blockage와 후분석을 위한 segment의 위치

제작된 PEMFC 스택을 운전하기 위해 그림 2와 같은 장치를 구성하였다. 영하의 온도에서 연료 전지가 작동할 경우, 매우 낮은 포화수증기압 때문에 대부분의 물은 액상으로 존재한다. 이러한 경우 flooding과 같은 현상이 더욱 쉽게 일어날 수 있으며, 이는 연료전지 내의 물질전달에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서, 이와 같은 상황을 모사하기 위해 연료전지 스택을 영상 5°C 에서 운전하였으며, 이를 위해 외부의 cooler로 연료전지 스택을 냉각하도록 하였다. 또한, 채널이 막힌 채 운전하였을 때 발생할 수 있는 탄소 담지체의 산화를 파악하기 위해 연료전지의 수소극, 공기극 출구에 Gas chromatography (GC)를 연결하여 실시간으로 CO_2 의 농도를 측정하도록 하였다. 운전 중 인가된 전류는 175A 이며, 수소와 공기는 무가습 상태로 stoichiometry 각각 $1.5/2.0$ 이 되도록 공급하였다. 운전 시간은 총 1주일이었다.

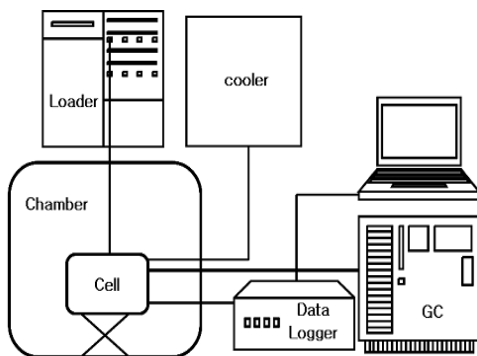


그림 2. 운전장치의 개략도

운전이 끝난 후에는, 그림 1에 명시된 바와 같이 Dead end mode로 수소가 공급되었을 것으로 예상되는 부분과 수소가 충분히 공급되지 않았고 고갈 상태로 운전되었을 것으로 예상되는 부분을 각각 채취하여 새로운 단위전지를 제작하였다. 제작된 단위전지의 성능을 측정하여, 각 부분의 열화 정도를 파악하였다. 성능 측정에 사용된 조건은 전지 온도 65°C , 수소와 공기를 상대습도

100%로 가습하여 stoichiometry $1.5/2.0$ 으로 공급하였다.

3. 결과 및 토의

채널이 막힌 다양한 상황에 따른 열화 정도를 파악하기 위해 채널이 막힌 위치와, 막힌 채널의 개수를 달리 하여 실험하였다.

3.1 채널의 입구가 막힌 경우

그림 1의 blockage (1), (2) 중 (1)만 적용한 채 (2)는 막히지 않도록 하였다. 우선 18개의 채널 중 15개를 막은 경우 실험하였다. 운전 중에 CO_2 는 검출되지 않았으며, MEA의 각 부분을 채취하여 성능을 측정된 결과 성능의 차이도 크지 않았다. (그림3)

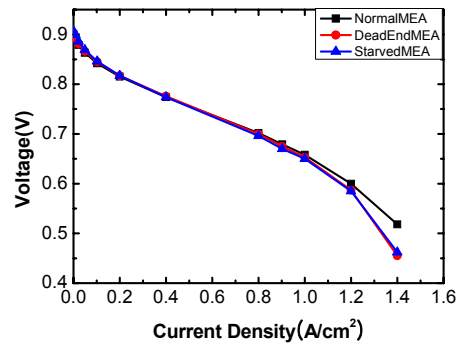


그림 3. 입구의 18개 채널 중 15개를 막은 경우 각 부분의 성능 저하 비교

이어서, 입구 쪽의 18개 채널 중 18개 모두 막은 경우 실험을 수행하였다. 하지만 이 경우에도 앞선 경우와 마찬가지로 운전 중 CO_2 는 검출되지 않았으며, 운전후 MEA의 각 부분을 채취하여 성능을 측정된 결과를 보아도 뚜렷한 성능 저하는 관찰되지 않았다.

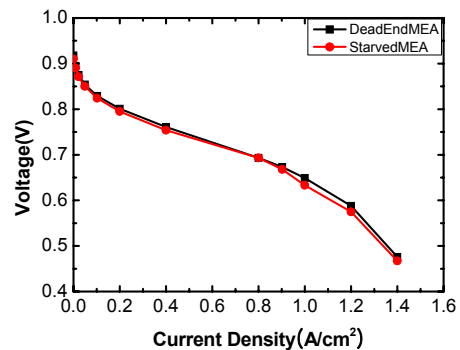
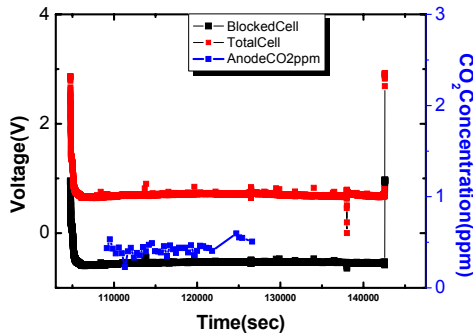


그림 4. 입구의 18개 채널 중 18개를 막은 경우 각 부분의 성능 저하 비교

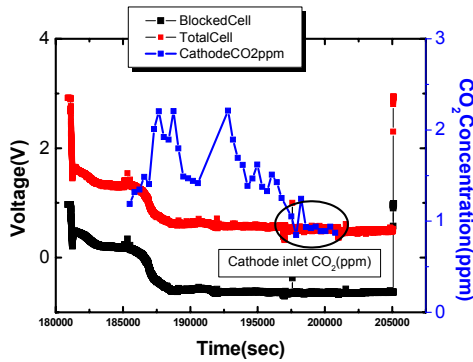
3.2 채널의 입/출구 모두 막힌 경우

그림 1의 blockage (1), (2)를 모두 적용하여 실험을 수행하였다.

우선 입구 쪽 채널 18개 중 15개를 막고, 출구 쪽 채널 18개를 모두 막은 경우 실험하였다. 그림 5는 운전 중 전압의 변화와 배출되는 CO₂의 농도를 나타낸다. 채널이 막힌 가운데 셀의 경우 지속적으로 약 -0.5V에서 운전이 되는 것을 확인할 수 있으며, 미량이지만 약간의 CO₂가 anode와 cathode 모두에서 배출되는 것을 볼 수 있다.



(a)



(b)

그림 5. 입구 측 18개 중 15개의 채널을 막고 출구 측 18개 모두 막은 경우 운전 중 전압 변화와 CO₂ 배출 농도 (a) 수소극의 CO₂ 농도 (b) 공기극의 CO₂ 농도

운전이 종료된 후, 마찬가지로 MEA의 각 부분을 채취하여 성능을 비교하였다. 그림 6에서 볼 수 있듯이, 수소가 고갈되었을 것으로 예상되는 부분의 성능이 조금 감소함을 볼 수 있다.

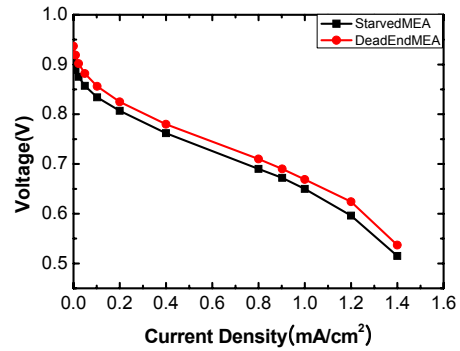
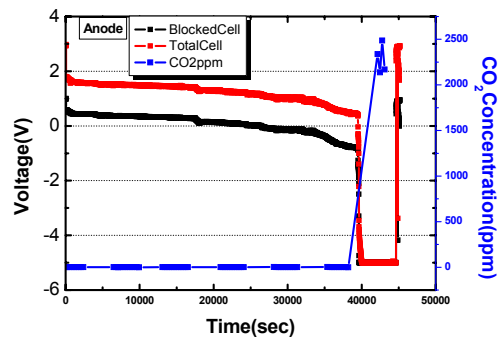
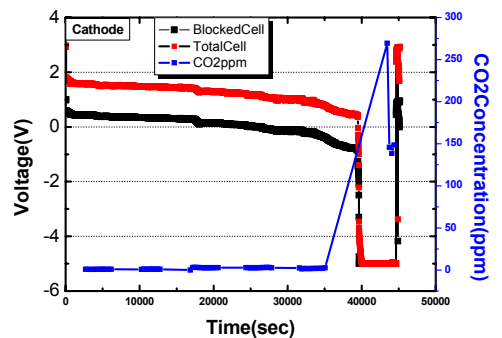


그림 6. 입구 측 18개 중 15개의 채널을 막고 출구 측 18개 모두 막은 경우 MEA 각 부분의 성능 저하 비교

마지막으로, 가장 심각한 경우라고 할 수 있는 입, 출구의 모든 채널을 막은 경우를 실험하였다. 그림 7에서 볼 수 있듯이 운전 후 연료전지의 성능이 서서히 감소하다 가운데 셀의 전압이 급격히 감소함을 볼 수 있다. 이러한 셀 전압의 급격한 감소와 더불어 동시에 CO₂의 농도도 급격하게 증가함을 볼 수 있다. 수소극의 배출된 CO₂ 농도는 수천 ppm으로 수백 ppm에 불과한 공기극에 비해 훨씬 과량의 CO₂가 배출되는 것을 볼 수 있다. 이는, 수소의 고갈 정도가 심화되어 anode 측의 과전압이 커지고, 이에 따라 탄소가 산화되기 쉬운 조건이 형성되었기 때문으로 해석된다.



(a)



(b)

그림 7. 입 출구의 모든 채널을 막은 경우 운전 중 전압 변화와 CO₂ 농도 변화 (a) 수소극 (b) 공기극

운전 후, 마찬가지로 MEA의 각 부분을 채취하여 성능을 비교하였다. 그림 8에서 볼 수 있듯이, 수소가 고갈되었을 것으로 예상되는 부분에서는 성능의 저하가 뚜렷하게 일어남을 볼 수 있다.

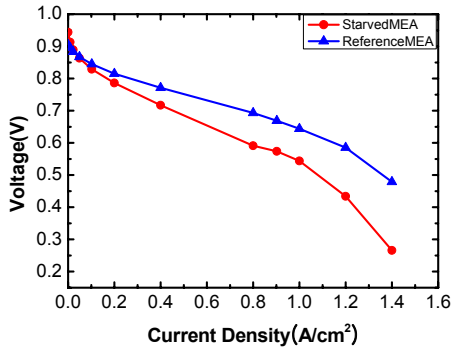


그림 8. 입 출구의 모든 채널을 막은 경우 수소가 고갈된 부위의 성능 저하 비교

4. 결론

채널의 입구만 막힌 경우, 18개의 채널 중 18개 모두를 막은 경우에도 성능 저하는 미미하였다. 채널의 입구는 18개의 채널 중 15개를 막고, 출구는 18개 채널 모두를 막은 경우, CO₂가 미량 발생하는 것을 관찰할 수 있었으나 성능 저하는 심각하지 않았다. 마지막으로 채널의 입, 출구 각각 18개의 채널을 모두 막은 경우 과량의 CO₂가 Anode에서 배출되는 것을 관찰할 수 있었으며, 성능 저하도 컸다. 결론적으로 연료전지의 냉시동시 채널이 한 곳만 막힐 경우 성능 저하는 작을 것으로 예상되며, 한 곳이 아닌 입, 출구가 모두 막혀야만 심각한 성능 저하가 일어날 것으로 예상된다. 또한, 이러한 성능 저하는 과량의 CO₂가 배출된 것으로 미루어 보아, 촉매의 탄소 담지체가 산화되었기 때문인 것으로 판단된다.

후기

본 연구는 지식경제부 자동차 구동용 80kW급 PEMFC 발전모듈 개발 프로젝트 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Junbo Hou, Hongmei Yu, Shengsheng Zhang, Shucheng Sun, Hongwei Wang, Baolin Yi, and Pingwen Ming, "Analysis of PEMFC freeze degradation at -20°C after gas purging," J. of Power Sources, Vol. 162, pp. 513-520.
- [2] M. Oszcipok, D. Riemann, U. Kronenwett, M. Kreideweis, and M. Zedda, 2005,

"Statistic analysis of operational influences on the cold start behaviour of PEM fuel cells," J. of Power Sources, Vol. 145, pp. 407-415.

- [3] Timothy W. Patterson and Robert M. Darling, 2006, "Damage to the cathode catalyst of a PEM fuel cell caused by localized fuel starvation," Electrochemical and Solid-state Letters, Vol. 9, No. 4, pp. A183-185.