

운전 정지 시 보관방법이 고분자 전해질 연료전지의 열화에 미치는 영향

I. 잔류 수소 제거 방법의 영향

임상진[†] · 조은애^{††,*} · 이상엽^{††} · 김형준^{††} · 임태훈^{††} · 이관영[†]

[†]고려대학교 화공생명공학과

^{††}한국과학기술연구원 연료전지센터

(2006년 7월 11일 접수 : 2006년 8월 25일 채택)

Effects of Shut-down Process on Degradation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells I. Effects of Hydrogen Removal on the Degradation

SangJin Lim[†], EunAe Cho^{††,*}, Sang-Yeop Lee^{††}, Hyoung-Juhn Kim^{††},
Tae-Hoon Lim^{††}, and Kwanyoung Lee[†]

[†]Dept. of Chemical & Biological Engineering, Korea University, 1-5 Anam-dong Sungbuk-gu Seoul 136-701, South Korea

^{††}Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1 Hawolgok-dong Sungbuk-gu Seoul 136-791, South Korea

(Received July 11, 2006 : Accepted August 25, 2006)

초 록

반복적인 작동/멈춤에 의해 고분자전해질 연료전지의 성능 감소가 촉진되며, 이는 연료전지 자동차의 상용화를 위해 반드시 해결되어야 한다. 고분자전해질 연료전지 스택의 운전을 정지했을 때 연료극 유로에는 수소가, 공기극 유로에는 공기가 남아 있어 연료전지가 열림회로 전위 상태에 한동안 유지되며 이로 인해 촉매의 소결이 촉진되고 과산화수소 라디칼이 형성되어 전해질을 분해시키는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 반복적인 작동/멈춤이 따라 고분자전해질 연료전지의 성능 감소와 막-전극 접합체의 특성에 미치는 영향을 조사하고, 운전 정지 시 잔존 수소를 제거함으로써 연료전지 스택의 내구성을 향상시키는 방법을 제안하였다.

Abstract : Degradation of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) that is facilitated by on/off cycles is one of the most important issues for commercialization of fuel cell vehicles. When a PEMFC stack is shut down, residual hydrogen and induce high voltage equivalent to open circuit voltage to the cathode side that might cause sintering of Pt catalyst and facilitate formation of hydrogen peroxide at the anode side that might decompose Nafion[®] membrane. In this study, degradation of PEMFC exposed to repetitive on/off cycles was investigated by measuring i-V characteristics, ac impedance, cyclic voltammograms, gas leak, cross-sectional SEM images, and TEM images. To prevent degradation of PEMFC caused by the residual gases, hydrogen was removed from anode gas channel by gas-purging and by using a dummy resistance, that were found to be a very effective method.

Key words : PEMFC, Shut-down, Durability, Purging, Degradation.

1. 서 론

고분자전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 다른 형태의 연료 전지에 비해 효율이 높고 작동온도가 낮으며 시동 시간이 짧고 응답특성이 우수해 미래 전기자동차의 동력원으로서 각광 받고 있다. 최근 자동차 배기가스에 의한 환경오염 문제, 화석 연료 고갈에 대한 에너지 위

기, 이산화탄소 총량 및 배기가스 규제 등이 심화됨에 따라 연료전지 자동차의 상용화를 위한 연구개발이 가속화 되고 있다. 많은 연구에도 불구하고 자동차용 고분자전해질 연료전지의 상용화를 위해서 해결해야 할 기술적인 문제가 남아있는데, 가격과 내구성이다. 고분자 전해질 연료전지의 주된 구성요소인 고분자 전해질 막과 백금 촉매, 그라파이트 분리판의 가격이 높아 성능 향상 또는 대체 소재 개발을 통해 스택의 제조 비용을 낮추어야 한다. 상용화를 위한 내구성 목표는 승용차의 경우 운전 시간 5,000시간 이상, 작동/멈춤 12,000회 이상이나 현재의 기

*E-mail: eacho@kist.re.kr

술은 이에 못 미치고 있다.¹⁾ 자동차용 연료전지의 경우 필연적으로 작동/멈춤을 반복하게 되는데, 정부하 운전을 하는 경우보다 연료전지의 성능 감소가 빠르게 진행되는 것으로 알려져 있다. 이는 운전을 정지했을 때 연료극 기체 유로에는 수소가, 공기극 기체 유로에는 공기가 남아 연료전지가 열림회로 전위(open circuit voltage, OCV) 상태가 되어 과산화수소 생성 등으로 막과 전극의 열화를 촉진시키기 때문인 것으로 알려져 있다.²⁾ 따라서 운전 정지 시 연료극 유로에 남아있는 수소를 제거함으로써 반복적인 작동/멈춤에 의한 연료전지 스택의 열화를 방지할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 아직까지 이에 대한 연구는 보고되지 않고 있다. 본 연구에서는 작동/멈춤을 반복하면서 운전 정지 시 연료극에 남아 있는 수소를 공기 또는 질소 가스로 퍼징하여 제거하는 방법과 연료극과 수소극에 저항체를 연결하여 수소를 제거하는 방법을 적용하여 수소를 제거하지 않은 경우와 장기 성능을 비교함으로써 내구성을 향상시킬 수 있는 운전 정지 기술을 개발하고자 하였다.³⁾

2. 실험

2.1 단위전지 제작

전극은 연료극과 공기극 모두 40 wt% Pt/C (E-TEK) 촉매로 제조하였고 각각 0.4 mgPt/cm^2 가 되도록 하였다. 전해질은 Nafion 112 (DuPont)를 사용하였고 촉매, 5 wt% Nafion 용액, IPA와 물을 혼합해 제조한 촉매 잉크를 전해질에 직접 도포하여 막-전극접합체(membrane electrode assembly, MEA)를 제조하였다. 기체 확산층(gas diffusion layer, GDL)으로는 탄소 종이(SGL)를 사용하였고 전극 면적은 25 cm^2 이다.

2.2 단위전지 운전

2.2.1 작동/멈춤 반복 운전

작동/멈춤을 반복하는 운전모드를 모사하기 위해 Fig. 1과 같은 부하 변동 사이클을 설정하였다. 운전을 시작하기 전에 15 분간 반응가스인 수소와 공기를 각각 연료극과 공기극에 공급하고 (step 1) 가스 공급을 계속하면서 부하를 일정한 속도로 15 A 로 증가시켜 (step 2) 15분간 유지한 후 (step 3) 다시 서서히 부하를 0으로 감소시켰다(step 4).

부하가 제거되는 순간 여러 가지 보관 상태를 모사하기 위해 4가지 방법을 적용하였다 (step 5). 먼저 수소를 제거하는 어떠한 기법도 적용하지 않는 경우를 모사하기 위해 연료극과 공기

극에 각각 수소를 공급하는 방법 (온도와 습도 변화의 영향을 배제하기 위해 보관 상태에서도 운전상태와 동일한 온도와 상대 습도, 유량의 수소와 공기를 공급하였다), 운전종료와 동시에 공기과 질소를 각각 공급해 연료극의 수소를 제거하는 방법, 마지막으로 연료극과 공기극을 저항체로 연결해 잔존 수소를 제거하는 방법을 적용하였다. 이때 사용한 저항의 크기는 0.5Ω 이었다.

단위전지의 운전 온도는 80°C , 반응가스의 온도는 85°C , 상대 습도는 80% 이상으로 유지하였으며 step 2~4에서는 400 mL/min , step 1과 5에서는 200 mL/min 의 속도로 공급하였다. Fig. 1과 같은 부하 변동은 NATIONAL INSTRUMENTS의 Labview™ program을 이용하여 제어했으며, electric load (DAEGIL, EL-500P)와 PC를 연결시켜 측정된 전압이 PC에 저장되도록 하였다.

2.2.2 전기화학 분석

단위전지의 전기화학 특성을 분석하기 위해 작동/멈춤 반복운전을 반복하면서 매 10회 마다 임피던스와 선형전위흔기 시험을 수행하였다.⁴⁾ 임피던스 측정 조건은 amplitude; 5 mV , frequency; 1 kHz , potential; 0.85 V 로 하였다.

선형전위 흔기 시험은 수소의 투과도를 측정하기 위해 수행하였다. 연료극에 수소를 주입하고 공기극에 질소 가스를 주입하였으며 공기극을 작동전극, 연료극을 기준전극이자 상대전극으로 이용하였으며, 2 mV/s 의 주사속도로 전위를 인가하였다.

2.3 운전 후 분석

작동/멈춤 반복운전으로 인한 MEA의 특성변화를 조사하기 위해 운전 전후 SEM을 이용하여 MEA의 단면을 관찰하였고 XRD, TEM를 이용해 촉매의 입자 크기 변화를 측정하였다.

3. 결 과

3.1 성능감소

Fig. 2는 각각의 보관 방법에 대해 Fig. 1의 부하변동에 따른 전압의 변화를 측정한 결과이다. 네 가지 경우 모두 연료극과 공기극에 각각 수소/공기를 주입하는 step 1에서는 1.0 V 정도의 열림회로 전위(OCV)를 나타내고 step 2에서는 부하를 증가시키기에 따라 전압이 서서히 감소하여 15 A 에서는 약 0.6 V 를 유지하였으며 (step 3), 부하를 서서히 제거함에 따라 전압이 다시 OCV로 회복되었다 (step 4). Step 5에서의 거동은 보관방법에 따라 각각 다르게 나타났다. Fig. 1(a)의 수소/공기 공급의 경

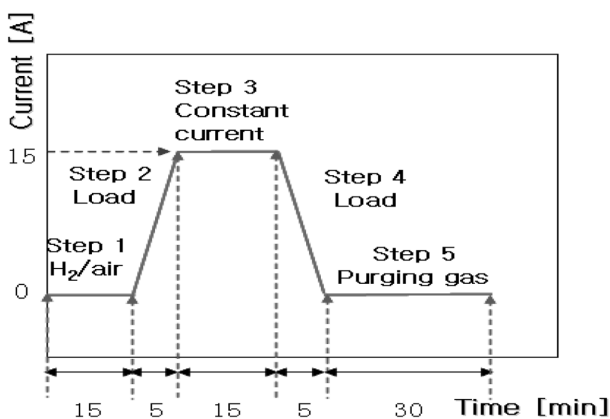


Fig. 1. The load cycle employed in this study.

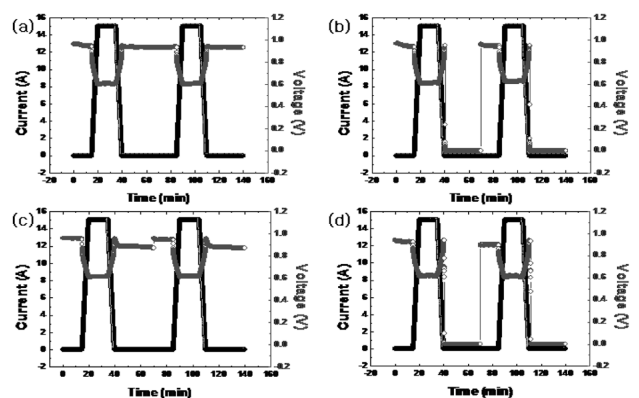


Fig. 2. Typical voltage responses to the load cycle in Fig. 1; (a) H_2/Air , (b) air/air , (c) N_2/air and (d) resistance/air .

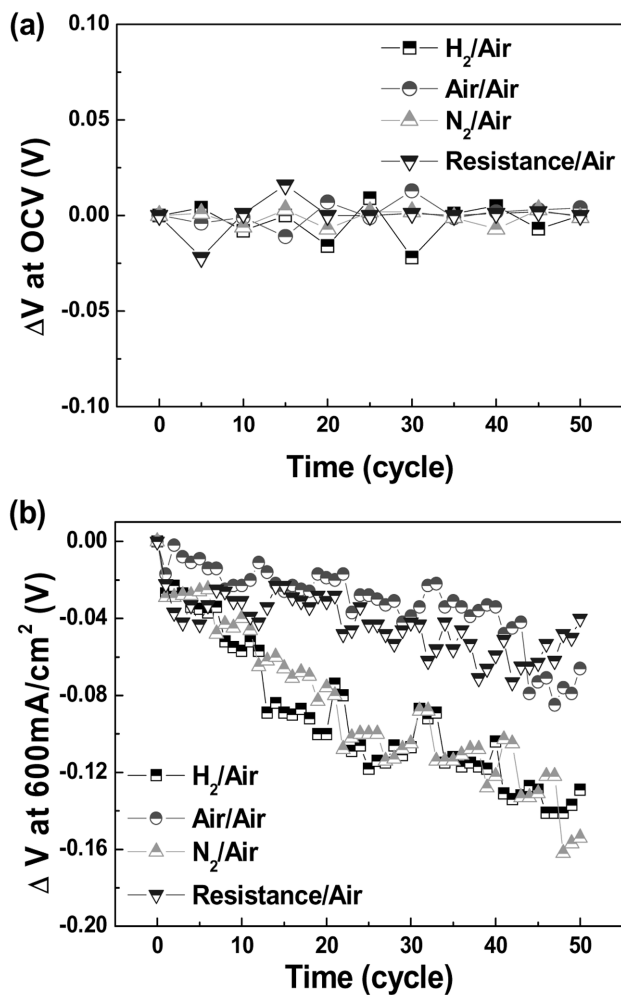


Fig. 3. Effects of hydrogen removal method on decreases in the cell voltage measured at the end of (a) step 1 (OCV) and (b) step 3 (@600 mA/cm²).

우 OCV를 유지하였다. Fig. 1(b) 와 1(c)에 나타난 공기/공기, 질소/공기를 주입한 경우 연료극의 잔존수소가 제거됨에 따라 공기/공기, 질소/공기의 평형전압인 0, 0.9 V로 감소하였다. 저항을 연결해 수소를 제거한 경우도 Fig. 1(d)에 나타난 것처럼 수초 이내에 전압이 0으로 감소하였다.

작동/멈춤을 50회 반복하면서 step 1과 3가 끝나는 지점에서의 전압을 측정하여 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3(a)에 나타난 OCV의 경우 네 가지 경우 모두 50회 반복 운전동안 크게 감소하지 않아 작동/멈춤 반복으로 전해질 막을 통한 수소 투과는 크게 증가하지 않은 것으로 나타났다. 반면 15 Å에서의 전압은 현저히 감소하였다. 연료극에 수소와 질소를 공급한 경우 각각 2.72, 2.7 mV/cycle의 속도로 전압이 감소하였으나, 공기과 저항을 이용해 수소를 제거한 경우 각각 1.17, 0.13 mV/cycle의 속도로 전압이 감소해 공기나 저항체를 이용해 운전 종료후 연료극 유로 내의 잔존수소를 제거함으로써 작동/멈춤 반복 운전에 따른 성능 저하를 감소시킬 수 있는 것으로 나타났다.

3.2 전기화학적 분석

Fig. 4는 Fig. 1의 작동/멈춤 부하변동 운전을 반복하면서 매

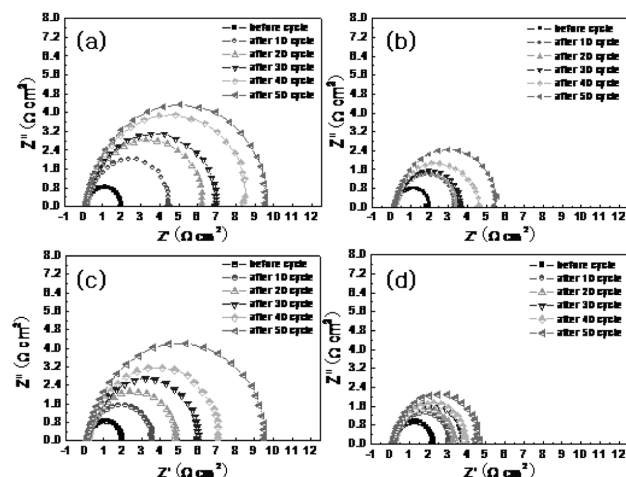


Fig. 4. Nyquist plots for the single cells measured before and after every 10 cycles employing (a) hydrogen/air, (b) air/air (c) nitrogen/air and (d) resistance/air.

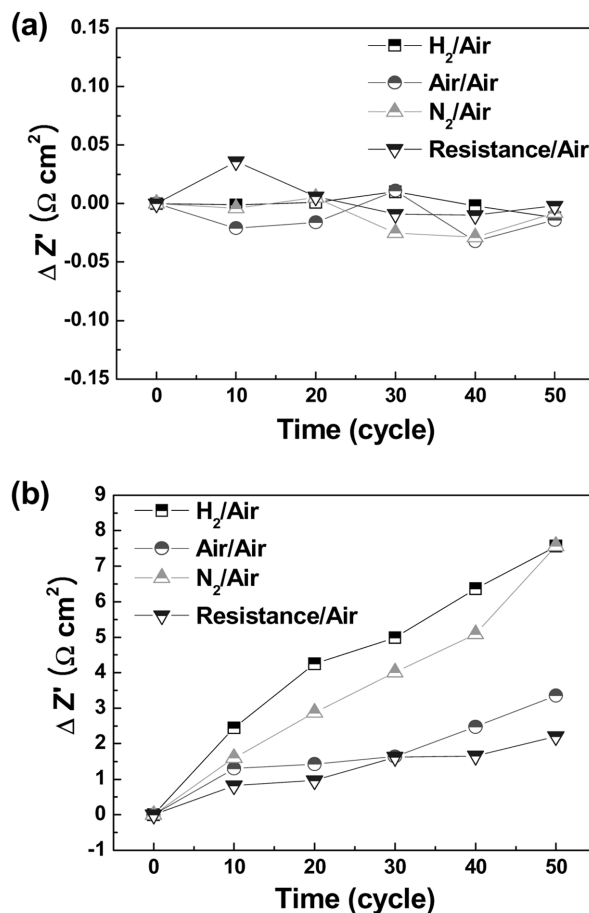


Fig. 5. Effects of the hydrogen removal methods on (a) ohmic resistance and (b) charge transfer resistance of the single cells obtained from the data in Fig. 4.

10회마다 측정된 임피던스 결과이다. 반원의 x-축과의 왼쪽 교점인 ohmic 저항은 네 가지 경우 모두 크게 증가하지 않았으나 반원의 반지름의 크기인 전하전달저항은 증가하였음을 알 수

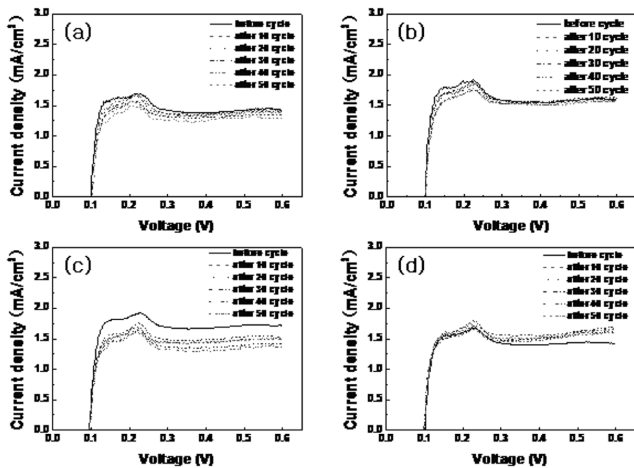


Fig. 6. Linear sweep voltammetry for the single cells measured before and after every 10 cycles employing (a) hydrogen/air, (b) air/air (c) nitrogen/air, and (d) resistance/air.

있다. 반복운전에 따른 ohmic 저항과 전하전달저항의 변화를 Fig. 5에 정리하였다. Fig. 5(b)에 나타난 것과 같이 50회 반복하는 동안 수소/공기, 질소/공기를 주입한 경우 약 $7.5 \Omega\text{cm}^2$ 이 증가하였으나, 공기 또는 저항으로 잔류 수소를 제거한 경우에는 약 $2\sim 3 \Omega\text{cm}^2$ 정도만 증가하였다. 전하전달 저항은 전극에서 전기화학 반응이 일어나는데 있어서 저항을 의미하며 전기화학 반응은 촉매의 표면에서 일어난다. 즉, 전하전달 저항이 커진다는 것은 촉매의 금속입자 표면에서 전기화학 반응이 잘 일어나지 못한다는 것이다. 이러한 결과는 연료극 잔존수소가 전극과 전해질 계면의 삼상계면을 손상시킴을 의미하며, 잔존수소를 제거함으로써 삼상계면의 손상을 감소시켜 성능 저하를 방지할 수 있음을 보여준다.

수소투과도를 측정하기 위해 선형전위흐름기 시험을 수행하였다. 이때 연료극에는 수소를, 공기극에는 질소를 주입하였으며 공기극을 작동전극, 연료극을 기준전극이자 상대전극으로 하였

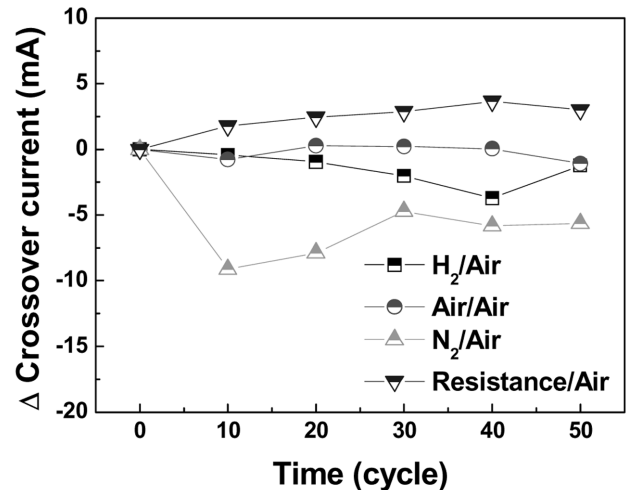


Fig. 7. Effects of the hydrogen removal methods on hydrogen crossover current obtained from the data in Fig. 6.

다. Fig. 6에 나타난 것과 같이 네 가지 경우 모두 수소투과전류밀도는 작동/멈춤을 50회 반복하는 동안 거의 일정하게 유지되었다. 0.4 V에서의 전류밀도값으로 Fig. 7에 도시하였다. 이러한 결과는 Fig. 3(a)의 OCV가 일정하게 유지된 것과 유사한 결과로서, 작동/멈춤 반복 운전을 50회 반복하는 동안에 전해질막의 손상으로 인한 수소투과도 증가는 발생하지 않았음을 의미한다.

3.3 운전 후 분석

작동/멈춤 반복 운전을 50회 수행한 후 MEA의 특성변화를 조사하기 위해 SEM, XRD, TEM 분석을 수행하였다. Fig. 8은 MEA 단면에 대한 SEM 사진이다. 운전 전 전해질막의 두께는 약 $48 \mu\text{m}$ 였으나 운전 후에는 약 $38 \mu\text{m}$ 로 $10 \mu\text{m}$ 정도 감소한 것으로 관찰되었다. 그러나 수소 제거 방법의 영향은 나타나지 않았다. 이는 공기나 저항을 이용한 잔존수소 제거가 전

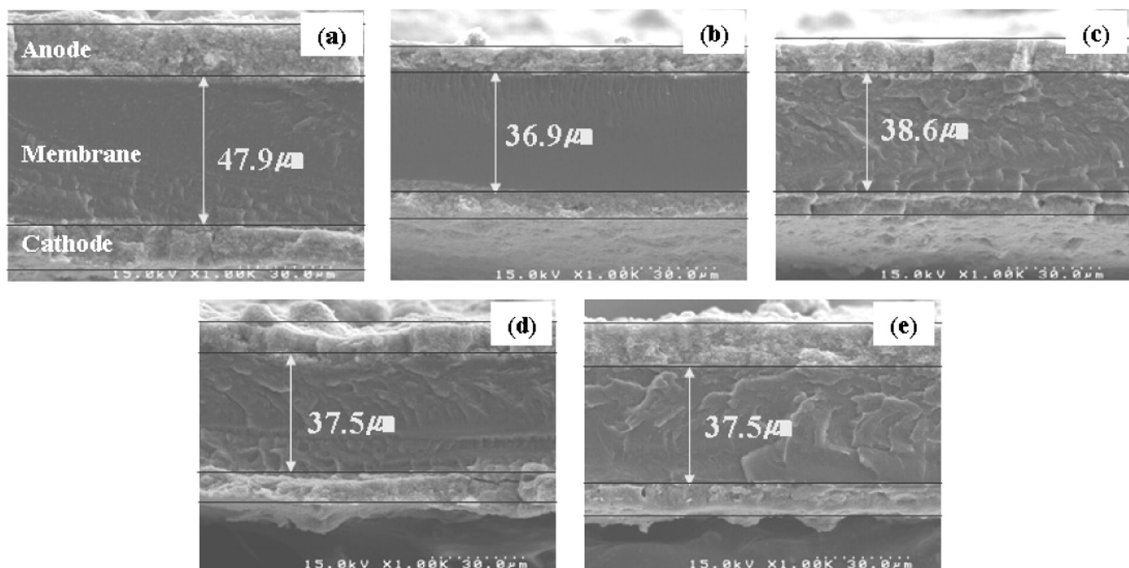


Fig. 8. Cross-sectional SEM image for the MEAs after 50 cycles; (a) fresh sample, (b) H_2/air , (c) air/air , (d) N_2/air , and (e) $\text{resistance}/\text{air}$.

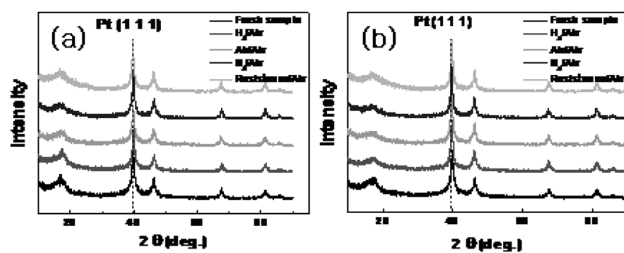


Fig. 9. XRD for the catalyst after 50 cycles; (a) anode and (b) cathode.

해질 막의 손상에는 영향을 미치지 않음을 의미하며, OCV 나 수소투과 전류가 일정하게 유지된 것과 일치한다. 전해질 막의 두께가 20% 정도 감소하였으나 Fig. 4에서 ohmic 저항은 거의 일정하게 유지되었는데, 이는 전극과 전해질 계면의 손상으로 인한 ohmic 저항의 증가와 전해질 막의 두께 감소로 인한 ohmic 저항의 감소가 상쇄되었기 때문이라고 사료되나, 이에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다.

Fig. 9는 운전 전 후 연료극과 공기극 촉매에 대해 측정한 XRD 결과이다. 이로부터 식 (1)을 이용해 Pt (1 1 1)결정면의 위치인 39.8° 의 피크로부터 촉매 입자의 결정크기를 계산하여 Table 1에 정리하였다.⁵⁾

$$L = \frac{0.94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

L은 결정입자의 크기(Å), λ 는 X선의 파장(1.54050\AA), β 는 특성피크의 FWHM(rad), θ 는 Bragg 각을 각각 의미한다. 운전 전 Pt 촉매의 결정크기는 연료극과 공기극 모두 약 5 nm였으

Table. 1. Crystallite sizes of anode and cathode catalysts after 50cycles on/off cycle operation.

	An (nm)	Ca (nm)
Fresh catalyst	4.9	5.1
H ₂ /Air	9.5	10.1
Air/Air	9.1	10.3
N ₂ /Air	9.6	10.9
Resistance/Air	8.8	10.4

나 운전 후에는 각각 약 9, 10 nm로 2배 가량 증가하였으며 연료극보다는 공기극의 촉매 입자가 더 커졌음을 알 수 있다. 또한 step 5에서 연료극에 수소나 질소를 공급한 경우보다는 공기나 저항으로 수소를 제거한 경우 촉매 입자가 더 작은 것을 확인할 수 있다. 이는 작동/멈춤 반복으로 인한 촉매 입자의 소결이 성능 감소의 주요한 원인 중 하나이며, 운전 종료 후 연료극 잔존 수소를 공기를 주입하거나 저항체를 연결하여 제거함으로써 성능저하를 감소시킬 수 있음을 의미한다.

Fig. 10은 50회 반복 운전 전후 측정한 연료극 촉매의 TEM 사진이다. 운전 전 촉매 입자 크기는 2.3 nm였으며, step 5에서 수소 또는 질소를 공급한 경우 각각 5.3, 4.6 nm로 증가하였다. 그러나 공기나 저항을 이용해 잔존수소를 제거한 경우에는 50 회 반복 운전 후 4.3, 3.6 nm였다. 이는 운전 종료 후 공기나 저항을 이용해 수소를 제거함으로써 촉매의 소결을 방지하여 성능저하를 감소할 수 있음을 의미한다. Fig. 11은 공기극 촉매에 대한 TEM 사진이다. 연료극의 경우와 마찬가지로 공기나 저항으로 연료극 잔존 수소를 제거한 경우 50회 반복 운전 후 촉매 입자 크기가 4.3 nm로 수소나 질소를 공급한 경우보다 (각

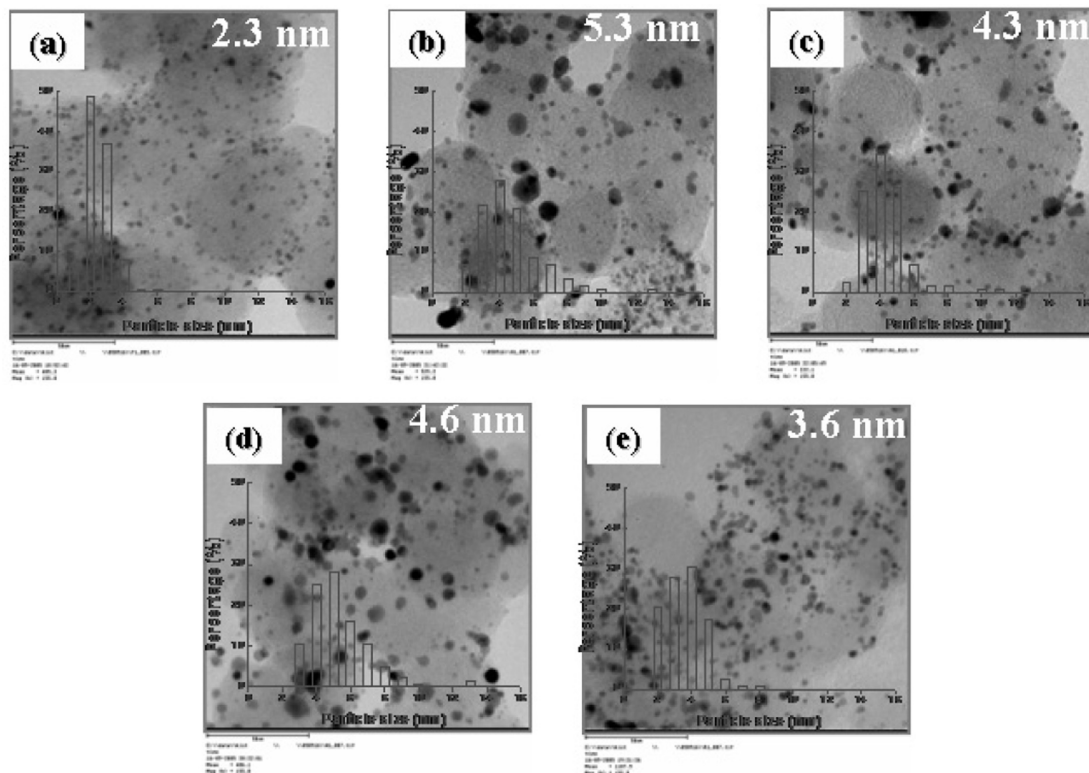


Fig. 10. TEM image for the anode catalyst after 50 cycles; (a) fresh sample, (b) H₂/air, (c) air/air, (d) N₂/air, and (e) resistance/air.

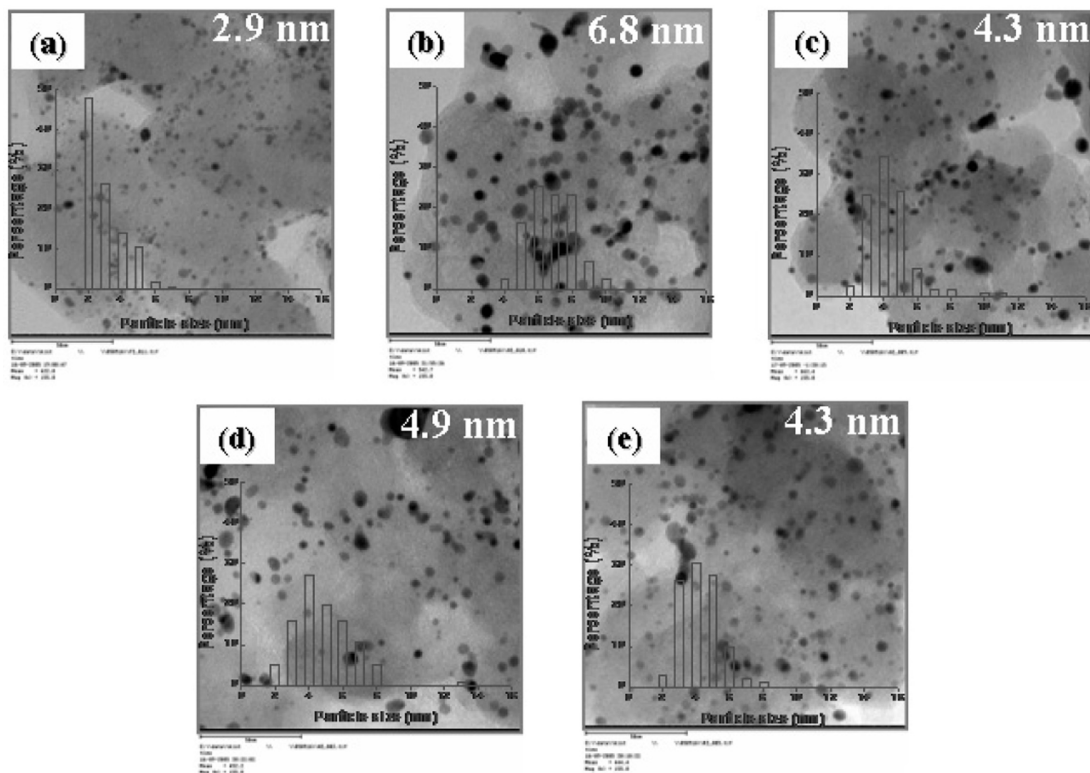


Fig. 11. TEM image for the cathode catalyst after 50 cycles; (a) fresh sample, (b) H_2 /air, (c) air/air, (d) N_2 /air, and (e) resistance/air.

각 6.8, 4.9 nm) 촉매의 소결이 적게 일어났다. Fig. 11에서 주목할 점은 H_2 분위기에서의 촉매 입자 크기의 증가이다. H_2 /Air 조건의 연료전지는 가습된 기체와 생성된 수분으로 인해 다른 조건에 비해 더 많은 수분이 촉매 주위에 존재하게 된다. 이처럼 촉매 주위에 물이 있는 환경인 경우, 물이 담체에 담지되어 있는 금속 입자 성장의 활성화 에너지를 낮춰, 금속 결정의 이동(crystallite migration)을 통한 금속 입자의 성장(particle growth) 현상을 일으키게 된다.⁶⁻⁸⁾ 그러므로 연료극에 비해 공기극의 금속 입자의 크기가 운전 전의 금속 입자의 크기와 비교하였을 때 더 크게 성장하였으며, H_2 /Air 조건의 연료전지의 성능 저하가 가장 크게 나타났다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지의 반복적인 작동/멈춤 운전에 따른 성능을 측정하고, 운전 정지 시 연료극의 잔존 수소를 제거하는 방법이 성능 저하에 미치는 영향을 조사하였다. 작동/멈춤 50회 반복 운전은 전해질 막의 두께를 약 20% 정도 감소시켰으나 전해질 막을 통한 수소투과도나 ohmic 저항에는 변화가 없었다. 그러나 전하전달저항은 현저하게 증가하였고, 촉매 입자의 크기도 XRD 나 TEM 으로 측정한 결과 2배 이상 증가하여 성능 저하의 주요한 원인으로 나타났다. 운전 종료 후

연료극 잔존 수소를 공기나 저항을 이용해 제거하는 경우 촉매 입자 크기의 증가폭이 적어, 촉매의 소결을 감소시켜 성능 저하를 방지하는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- Shanna D. Knights, Kevin M. Colbow, Jean St-Pierre, and David P. Wilkinson, *Journal of Power Sources*, **127**, 127-134 (2004).
- T. Kinumoto, M. Inaba, Y. Nakayama, K. Ogata, R. Umebayashi, A. Tasaka, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, "Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide", *Journal of Power Sources*, in press (2005).
- Meyer, Alfred, P. and Callaghan, Vincent, M., "Procedure for Purging a Fuel Cell System with Inert Gas Made from Organic Fuel", PCT WO 03/032426 A1, 17 April 2003.
- 백운기 · 박수문. "전기화학; 계면과 전극과정의 과학·기술", 2판, 청문각, 서울, 2003, pp. 146-147.
- L. V. Azaroff, "Elements of X-ray Crystallography", McGraw-Hill, New-York, 1968.
- M. S. Wilson, F. H. Garzon, K. E. Sickafus, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2872 (1993).
- J. A. S. Bett, K. Kinoshita, and P. Stonehart, *J. Catal.*, **41**, 124 (1976).
- M. S. Wilson, J. A. Valerio, and S. Gottesfeld, *Electrochem. Acta*, **40**, 355 (1995).