

고분자 전해질 연료전지의 냉각수 누설에 대한 연구

송현도 · 강정탁 · 김준범*

울산대학교 화학공학부 에너지공학연구실

(2007년 10월 24일 접수 : 2007년 11월 16일 채택)

Coolant Leak Effect on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

Hyundo Song, Jungtak Kang, and Junbom Kim*

Department of Chemical Engineering, University of Ulsan San 29, Mugeodong, Ulsan 680-749, Korea

(Received October 24, 2007 : Accepted November 16, 2007)

초 록

연료전지 운전 중에 스택(stack) 분리판 접촉부위나 다른 경로로 부동액이 누설될 경우에는 화학적 반응에 영향을 주어 성능의 저하가 발생할 수 있다. 본 연구에서는 부동액이 누설되었을 경우의 성능 거동을 관찰하는 실험을 수행하였다. $400\text{mA}/\text{cm}^2$ 전류밀도 조건에서 마이크로 펌프를 이용하여 부동액을 주입하였으며 상대습도 100%/100%와 수소와 공기의 양론비는 1.5/2.0으로 고정하여 실험을 수행하였다. 3 cell stack을 이용하여 부동액을 주입한 후 정전류 회복 실험을 수행한 결과 cathode측에 부동액을 주입하였을 경우에는 성능이 회복되었고 anode측에 부동액을 주입하였을 경우에는 성능이 회복되기 어려운 것으로 나타났다. Anode측이 회복되지 못하는 이유로는 ethylene glycol의 산화반응에서 발생하는 불순물에 의한 피독 현상과 GDL과 3상 계면에 ethylene glycol이 물리적으로 흡착하였을 경우 반응에 필요한 연료 공급의 방해로 인한 성능 저하를 예상할 수 있다. 성능 저하에 영향을 주는 두 가지 변수를 확인하는 실험을 수행하였다. 회복 실험은 anode측에 water pump를 이용하여 질소 기체와 물을 동시에 공급하는 방법으로 실험을 수행하였고, 1시간 간격으로 성능 회복 유무를 확인하였다. 성능 평가는 polarization curve, cyclic voltammetry(CV), electrochemical impedance spectroscopy(EIS)를 사용하였으며, 정량분석은 gas chromatography를 이용하여 분석하였다. 부동액 주입 후 성능은 크게 저하되었고 정전류 회복 실험에서도 성능 회복은 미미하게 나타났다. 이 후 물 주입 회복 실험을 수행하였고 회복 실험을 수행한 2시간 이후에는 93% 이상의 회복을 관찰할 수 있었다.

Abstract : The performance of polymer electrolyte membrane fuel cell could be decreased due to coolant leaked from connection part. Micro pump was used to put small amount of coolant and investigate the effect on fuel cell. The stoichiometric ratio of hydrogen/air was 1.5/2.0, both side of gas was fully humidified, and current density of $400\text{mA}/\text{cm}^2$ was used as standard condition in this experiment. Constant current method was used to check performance recovery from coolant effect in 3 cell stack. The performance was recovered when coolant was injected in cathode side. On the other hand, the performance was not recovered when coolant was injected in anode side. Ethylene glycol could be converted to CO in oxidation process and cause poisoning effect on platinum catalyst or be adhered on GDL and cause gas diffusion block effect resulting performance decrease. Water with nitrogen gas was supplied in anode side to check performance recovery. Polarization curve, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy was used to check performance, and gas chromatography was used to check coolant concentration. Constant current method was not enough in full recovery of performance. However, water injection method was proved good method in full recovery of performance.

Keywords : Polymer electrolyte membrane fuel cell, Ethylene glycol, Performance recovery, Coolant

1. 서 론

연료전지는 고효율이며 공해가 없는 차세대 에너지원으로 주목 받고 있으며 산업 판도를 바꿀 미래의 10대 기술 중 가장 희망적인 분야이다. 특히 고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 반응 생성물이

순수한 물이기 때문에 친환경적인 동력원으로서 자동차 업계를 주축으로 활발한 연구가 진행 중에 있다. 수송 분야에서 석유 에너지의 절약과 환경공해 문제, 지구온난화 문제 등을 해결하기 위해서는 엔진의 고효율화와 더불어 대체연료의 이용과 공해물질의 저감 기술이 개발되어야 한다. 이와 같은 요구를 만족시키기 위하여 연료전지를 자동차의 엔진으로 이용하는 기술이 이미 상당히 개발되어 있다. 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)를 이용한 연료전지 자동차는 선진국의 집중적인 개발 계획을 통

*E-mail: jbkim@mail.ulsan.ac.kr

해 앞으로 10년 이내에 본격적인 생산이 예정되어 있다. 차세대 동력원으로 주요 역할을 담당하게 될 연료전지 시스템을 개발하기 위해서는 연료전지 stack을 비롯하여 동력변환기, 냉각 시스템, 급기시스템 그리고 제어기 등의 기술과 이들 요소들을 종합적으로 연동시킬 수 있는 기술 개발이 필요한 실정이다. 연료전지는 수소와 산소의 전기화학적 반응에서 전기 생성과 함께 부수적으로 열이 발생하는 기관이다. 연료전지를 자동차 엔진으로 사용하기 위해서는 수십 kW급 stack이 사용되어지는데, 이러한 대용량화에 따라 단위부피당 열 발생량이 많아져 냉각의 중요성이 증대되고 있다. 연료전지 stack에 사용되는 부동액 중 ethylene glycol은 어는점 내림 현상과 낮은 어는점(-12.6°C) 등의 특성에 의해 부동액으로 많이 사용되고 있다. Ethylene glycol을 연료전지의 부동액으로 사용시 stack 분리판 집착부 등의 경로를 통해 부동액이 누설될 경우에는 수소와 산소의 화학적 반응에 직접적인 영향을 미칠 수 있다. 본 연구에서는 부동액이 누설되었을 경우에 연료전지의 성능 거동을 관찰하는 실험을 수행하였다. Ethylene glycol은 알칼리 수용액에서 CO로 전환되는 경로(poisoning path)와 CO로 전환되지 않는 경로(non-poisoning path)¹⁾를 가지고 있어 연료전지의 연료로도 사용^{2,3)}될 수 있으며, 산성인 조건에서는 백금 촉매 하에서 다음식(1)과 같이 CO₂로 산화된다.^{4,5)}



과량의 CO₂는 Pt 또는 Pt-Ru 촉매 표면에서 CO에 의한 촉매의 피독^{6,9)}을 유발할 수 있다. 부동액으로 사용되는 ethylene glycol은 점도가 높으며 두 개의 하이드록실기를 가지고 있어 물에 잘 용해되는 특성을 가지고 있다. GDL과 3상 계면에 ethylene glycol이 물리적으로 흡착하였을 경우 gas diffusion을 방해하여 성능을 저하시킬 수 있을 것이다. 두 가지 원인을 분석하기 위해 400 mA/cm² 전류밀도에서 부동액을 주입하였고, 물 세척을 통한 회복 유무를 관찰하였다. 성능 평가는 polarization curve, cyclic voltammetry(CV), electrochemical impedance spectroscopy(EIS)등의 방법을 사용하였으며, 정량분석은 gas chromatography를 이용하여 분석하였다.

2. 실험

2.1 시스템 구성

운전 압력은 상압이고, cathode측 공기는 compressor를 사용하여 양론비 2로 공급하고, anode측 수소는 일반 공업용 수소를 사용하여 양론비 1.5로 공급하였으며, 생성 전류량에 따라 공급유체의 양을 변화시키는 flow tracking logic을 사용하였다. National Instruments사의 LabVIEW 언어를 사용하여 자동 제어 logic을 제작하였고 측정 data는 point by point 방식을 통하여 Excel과 Text 파일에 저장되도록 함으로서 신뢰성을 높일 수 있었다. 연료전지 운전 장치는 공급가스의 유량을 조절할 수 있는 mass flow controller(MFC), 반응가스의 가습을 위한 외부 가습기, 가습기와 cell의 온도를 측정할 수 있는 resistance temperature detector(RTD)와 thermocouple(TC)센서로 구성하였다.

2.2 부동액 주입 실험

연료전지 운전 중 bipolar plate에서 부동액이 누설되었을 경우 성능 거동을 관찰하는 실험을 수행하였다. Fig. 1과 같은

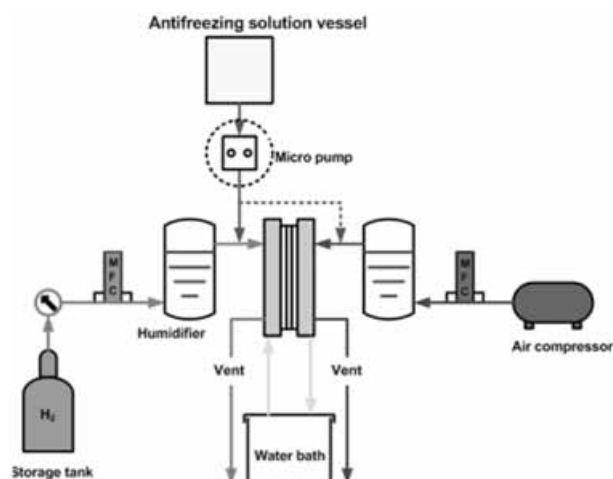


Fig. 1. Schematic diagram of experimental system with coolant injection using micro pump

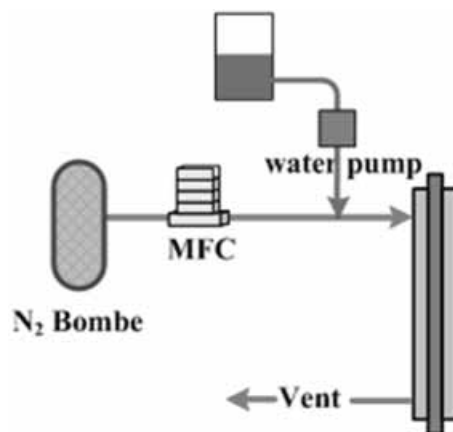


Fig. 2. Schematic diagram of water recovery system

system을 구성하여 부동액 누설시 발생하는 성능 변화를 관찰하였다. 연료전지는 250 cm²의 대면적 3 cell stack과 25cm²의 단위전지로 실험을 수행하였으며 운전온도는 65°C로 고정하였다. 사용된 부동액은 증류수와 ethylene glycol이 각각 50%의 조성비를 함유하고 있으며 마이크로 펌프를 이용하여 cell에 주입하였다. 사용한 마이크로 펌프는 최고 유량이 1500 µl/min, 동작압은 0~55 kPa이고 흡입전압은 50~250 Vp-p의 사인파형이 사용되며 부동액 주입량의 정확성을 높이기 위하여 실험 전 calibration을 수행하였다. 연료전지에 주입되는 부동액의 양을 변화시키면서 실험을 수행하였고 주입시 성능 변화를 관찰하였다.

2.3 부동액 주입 후 회복 실험

부동액 주입 후 저하된 성능을 회복시키는 실험을 수행하였다. 부동액 주입 후 정전류 회복 실험을 통해 성능 회복 유무를 확인하였으며, 그 결과 성능 회복이 미미할 경우 물리적 흡착에 의한 성능 저하를 관찰하기 위해 GDL을 포함한 MEA를 세척하는 방법으로 회복 실험을 수행하였다. 회복 실험은 부동액 주입 후 성능이 저하된 cell에서 GDL을 포함한 MEA를 분리하여 상온의 증류수에 3시간 동안 세척하였으며 세척 후 GDL의 표면에 묻어있는 수분만 제거 하였고 cell에 다시 체결 후 활성화를 수행하였다. Fig. 2와 같이 구성하여 회복실험을 수

행함으로서 cell의 안정성과 실험의 효율성을 높일 수 있었다. Anode측에 water pump를 이용하여 질소 기체와 3차 증류수를 동시에 공급하는 방법으로 실험을 수행하였고, 1시간 간격으로 성능 회복 유무를 확인하였다. 성능 평가는 polarization curve, CV, EIS를 사용하였으며 정량분석은 gas chromatography를 이용하여 분석하였다. Gas chromatography는 flame ion detector (FID)와 Innowax column을 사용하였으며, 온도 조건은 injection port 230°C, detector 250°C로 정량분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 정전류에서 부동액 주입 시 성능 거동

연료전지는 전기 발생과 더불어 발열반응에 의해 열이 발생하므로 stack 내부의 온도를 최적화 상태로 유지하기 위해서는 냉각이 필요하다. 연료전지 온도는 stack의 냉각관에 공급되는 부동액의 온도를 조절하여 제어되는데 연료전지의 성능 감소에 영향을 주지 않고 저온에서도 동결이 되지 않는 냉각수의 개발이 필요하다.

성능 감소의 원인으로는 연료전지 운전 중에 stack 분리판 접착부위 등의 경로로 부동액이 누설될 경우 화학적 반응에 영향을 주어 성능 저하가 발생할 수 있다. 본 연구실에서는 ethylene glycol을 사용한 부동액이 누설되었을 경우 연료전지에 미치는 영향을 관찰하는 실험을 수행하였다. 마이크로 펌프를 이용하여 부동액을 주입하였으며 400 mA/cm² 전류밀도와 상대습도 100%/100% 조건 하에서 실험을 수행하였다. 부동액을 주입하였을 경우의 성능 변화를 관찰하기 위하여 3 cell stack을 이용하여 실험을 수행하였다. Cathode측에 부동액을 주입하였을 경우에는 부동액 주입시 성능이 저하되었으나 정전류 운전 후 성능이 회복되는 결과를 얻을 수 있었다. 위와 같은 방법으로 anode측에 부동액을 주입한 경우에는 성능이 회복되지 못하는 것으로 나타났다. 부동액 주입 시 성능 저하를 관찰하기 위해 stack보다 단순하고 접근이 용이한 25 cm² 단위전지를 이용하여 실험을 수행하였으며 anode측에 부동액을 주입하였을 경우의 전압 거동을 Fig. 3과 4에 나타내었다. Fig. 3은 anode측에 단시간 과량의 부동액을 주입하였을 경우의 전압 거동을 나타낸 결

과이다. 400 mA/cm² 전류밀도에서 0.5 ml/min 속도로 5분 동안에 총 2.5 ml의 부동액을 주입하였다. 성능은 주입 초기 서서히 감소하는 것으로 나타났으나 0.4 V이하에서는 급속히 감소하였으며 약 5분 후 0 V까지 전압 강하를 보였다. Fig. 4는 일정한 간격으로 장시간 부동액을 주입하였을 경우의 전압 거동을 나타낸 결과이다. 400 mA/cm² 전류밀도에서 10분 간격으로 30초씩 0.5 ml/min의 유량으로 부동액을 주입하였고, 100분 동안에 총 2.5 ml의 부동액을 주입되었다. 부동액 주입 이후 초기 성능에서 0.19 V의 open circuit voltage(OCV) 감소로 나타났다. 0.4 V 부근에서 급속한 성능 감소를 보이고 있는데 이와 같은 결과는 Fig. 3과 4에서 동일하게 나타났으며 mass transport에 의한 영향으로 사료된다.

3.2 CO poisoning과 물리적 흡착 분석

부동액 주입 후 정전류 회복 실험을 수행하였다. Fig. 5는 단시간 과량의 부동액을 주입한 Fig. 3의 실험 후 정전류 회복

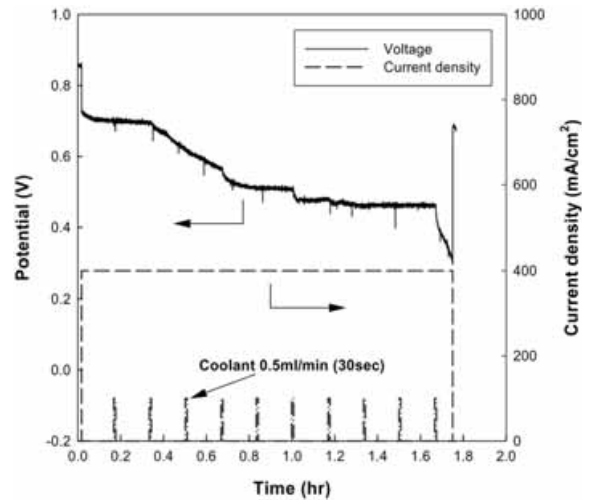


Fig. 4. Coolant injection with 10 minutes interval for 0.5 ml/min, 30 seconds at constant current mode (400 mA/cm²)

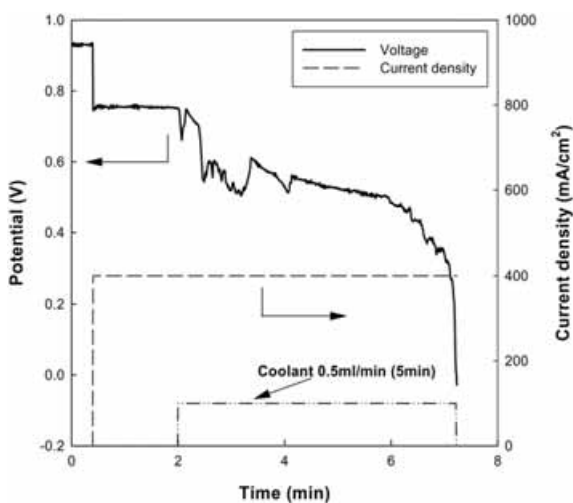


Fig. 3. Continuous coolant injection during 5 minutes with 0.5ml/min at constant current mode (400 mA/cm²)

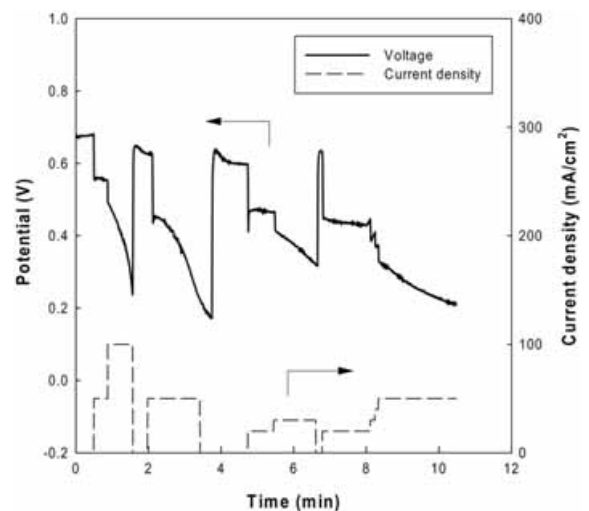


Fig. 5. Performance recovery after coolant injection by constant current method

실험을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다. 전류밀도에 대한 전압 거동을 보면 50 mA/cm^2 의 전류밀도에서도 0.2 V 이하의 성능 저하를 보였고, 정전류 회복이 불가능한 것으로 나타났다. 이러한 성능 감소를 보인 원인으로는 ethylene glycol의 산화반응에서 발생하는 CO_2 와 CO 에 의한 피독 현상과 GDL과 3상 계면에 ethylene glycol이 물리적으로 흡착하였을 경우 반응에 필요한 연료 공급의 방해로 인한 성능 저하를 예상할 수 있다. 부동액으로 사용되는 ethylene glycol은 점도가 높으며 두 개의 하이드록실기를 가지고 있어 물에 잘 용해되는 특성을 가지고 있다. 물리적 흡착에 의한 성능 저하를 확인하기 위해 회복 실험을 수행하였다. Fig. 6은 부동액 실험 전 초기 성능과 회복 실험 후 성능을 polarization curve로 나타낸 그래프이다. Fig. 5에서 부동액 주입 후 정전류 회복 실험이 불가능하였으나 GDL을 포함한 MEA 세척 후 초기 성능 대비 98%이상 회복되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 7과 8은 cyclic voltammetry와 impedance를 이용하여 분석한 결과를 각각 나타내고 있다.

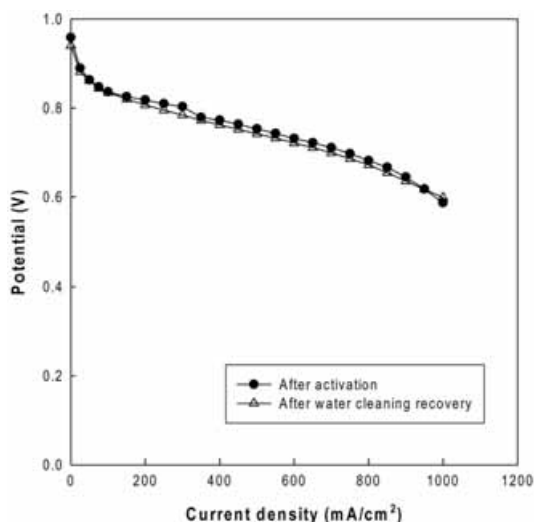


Fig. 6. Performance recovery by water cleaning method

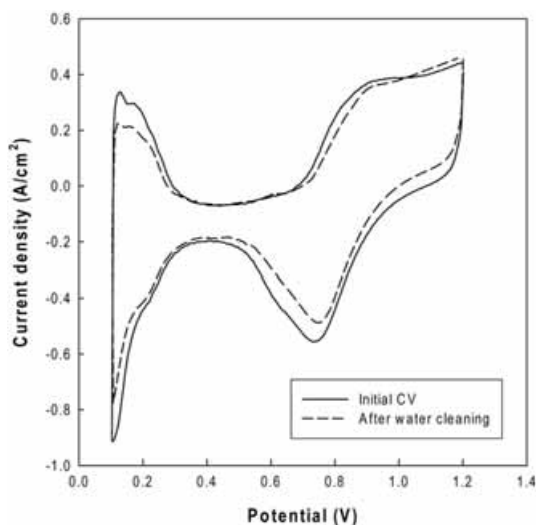


Fig. 7. Change of Cyclic voltammograms obtained from fresh MEA and cleaned MEA by water cleaning

Cyclic voltammetry로 분석한 결과를 보면 저전압 부분에서의 면적으로 실제 전기화학 반응에 사용된 촉매량을 확인할 수 있는데 부동액 주입 전 초기에 비해 회복 실험을 수행한 이후 면적이 21% 감소한 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 CO 에 의한 촉매의 피독 현상에서 기인한 것으로 사료되어진다. Impedance 측정은 400 mA/cm^2 전류밀도에서 수행하였고, Fig. 8에서 볼 수 있는 바와 같이 high frequency 영역인 ohmic resistance와 low frequency 영역인 charge transfer resistance가 모두 부동액 주입 전과 동일한 것으로 나타났다. 이와 같은 결과 부동액 누설에 의한 성능 저하의 원인은 ethylene glycol의 산화반응에 의한 CO 피독 보다는 물리적 흡착에 의한 성능 저하가 더 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다. 부동액 누설에 의한 ethylene glycol의 물리적 흡착이 발생하는 변수로는 GDL과 MEA의 전극 부분을 생각할 수 있다. 본 연구실에서는 물리적 흡착을 분석하는 방법으로 GDL과 MEA의 독립적 영향 평가를 수행하고 있으며, 장시간 동안 bipolar plate에서 미미하게 누설되는 부동액의 영향을 분석하는 실험을 수행 중에 있다.

3.3 체결 상태에서 증류수 세척에 의한 회복 실험

부동액 누설에 의한 성능 저하는 증류수 세척으로도 회복이 되는 것으로 나타났다. 하지만 운전 중인 cell을 분리하여 GDL을 포함한 MEA를 증류수로 세척하는 방법은 cell을 분리하는 과정에서 MEA나 GDL이 손상을 입을 수 있으며, 세척 후 cell을 다시 활성화 시키는데 필요한 시간이 길어지는 문제가 있었다. 이러한 문제를 해결하기 위해 체결 상태에서 회복하는 방법을 채택하여 실험을 수행하였다. 회복 실험에 사용한 3차 증류수의 유량은 1.5 ml/min 이고, 질소 기체의 유량은 0.1 l/min 으로 설정하였으며 1시간 동안 세척된 증류수 90 ml를 채취하여 정량분석을 수행하였다. Fig. 9는 부동액 주입 후 성능 회복 변화를 polarization curve와 1시간 간격으로 주입한 증류수를 채취하여 정량분석을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다. Fig. 4와 같이 일정한 간격으로 부동액을 주입하였고 성능의 저하는 100분 후 0.3 V 수준으로 떨어졌으며, 정전류 회복 실험을 1시간 동안 수행하였지만 미미하게 성능이 회복되는 것을 관찰 할 수 있었다. 이후 증류수 주입에 의한 회복 실험을 수행하였다. 회복 실험

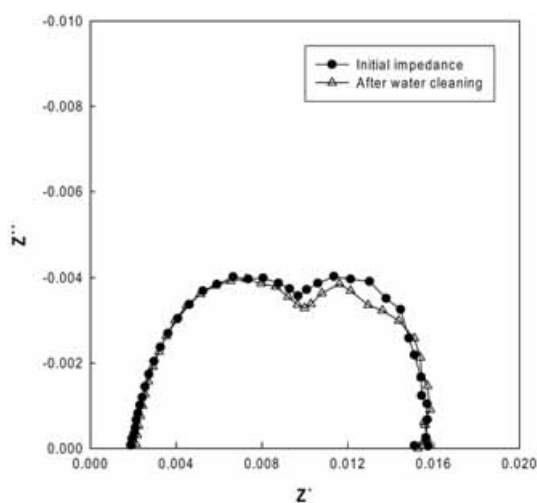


Fig. 8. Change of impedance spectra obtained from fresh MEA and cleaned MEA by water cleaning (400 mA/cm^2)

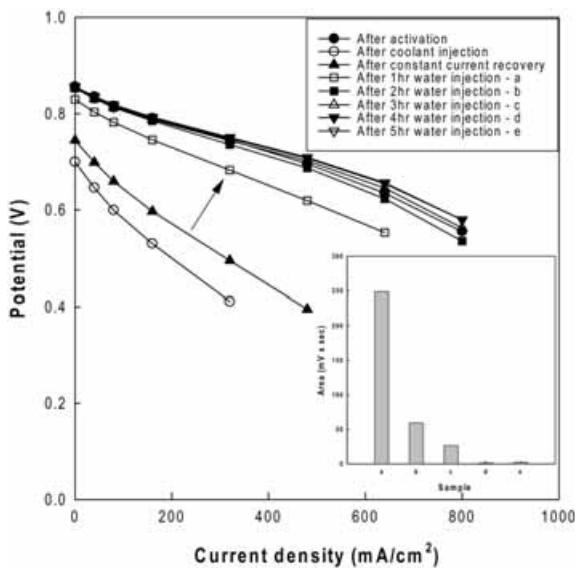


Fig. 9. Performance recovery by constant current and water injection methods

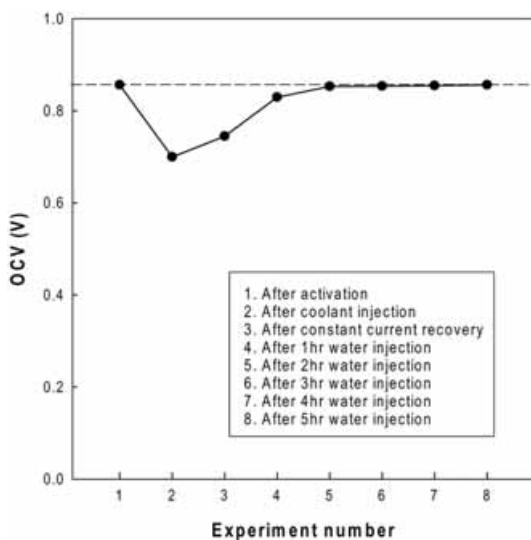


Fig. 10. Change of open circuit voltage with various recovery time

험 1시간 후 초기 성능과 비교한 결과 87%의 성능 회복을 확인하였으며 3시간 이후에서 100%의 회복을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 결과는 정량분석 결과에서도 잘 나타나 있는데 성능 회복과 세척된 증류수에 함유된 ethylene glycol의 양이 비례하는 것으로 나타났다. Fig. 10은 OCV의 변화를 나타낸 그래프이다. OCV의 변화는 부동액 주입 후 80%까지 저하되었었고 정전류 회복 실험 후에도 85%로 초기 값에 비해 회복이 미미한 것으로 나타났다. 이후 증류수 주입 회복 실험을 수행한 1시간 후 초기 성능과 비교하여 97%의 회복을 보였다. 세 번의 반복 실험을 수행하였고 주입한 부동액의 총량은 1.5 ml, 3.0 ml, 2.5 ml로 계산되었으며, 부동액 주입 실험은 각각 1시간, 3시간, 1.8시간 동안 수행하였다. 3회에 걸쳐서 반복 실험을 한 결과 회복 실험을 수행한 2시간 이후에는 93%이상의 회복을 관찰하였고, 98%이상 회복하는데 걸린 시간이 2~3시간 정도로 재현성을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

1) 부동액 주입이 고분자전해질연료전지의 성능에 미치는 영향은 cathode측에 비해 anode측이 더 큰 것으로 나타났으며, 정전류 회복 실험 결과 anode측은 성능 회복이 어려운 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 cathode측의 높은 공기 유량과 전기 화학적 반응에 의해 생성된 물이 물리적 흡착을 방지한 것으로 사료된다.

2) 주입한 부동액의 총량이 2.5ml로 동일하더라도 많은 양을 한 번에 주입하였을 경우 급속한 성능 감소를 보인 반면, 시간 간격을 두고 주입한 경우 성능은 비교적 천천히 감소되는 것으로 나타났다.

3) 증류수 세척 후 초기 성능 대비 98% 이상의 회복을 나타내었고, impedance의 결과에서도 회복을 관찰할 수 있었다.

4) 부동액 누설에 의한 성능 저하의 원인은 ethylene glycol의 산화반응에 의한 CO 피독 보다는 물리적 흡착에 의한 성능 저하가 더 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다.

5) Cell 체결 상태에서 회복 실험을 수행하였고 총 세 번에 걸쳐 반복 실험을 수행한 결과 98% 이상 회복하는데 걸린 시간은 2~3시간 정도로 재현성을 확인하였다.

6) 정량분석 결과 성능 회복과 세척된 증류수에 함유된 ethylene glycol의 양이 비례하는 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2007년 울산대학교 연구비의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. Matsuoka, Z. Ogumi, "Electro-oxidation of methanol and ethylene glycol on platinum in alkaline solution: Poisoning effects and product analysis", *Electrochim Acta*, 51, 1085-1090 (2005).
2. K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. Matsuoka, Z. Ogumi, "Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane", *J. Power Sources*, 150, 27-31 (2005).
3. V. Livshits, E. Peled, "Progress in the development of a high-power, direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC)", *J. Power Sources*, 161, 1187-1191 (2006).
4. B. Wieland, J. P. Lancaster, C. S. Hoaglund, P. Holota, W. J. Tornquist, "Electrochemical and infrared spectroscopic quantitative determination of the platinum-catalyzed ethylene glycol oxidation mechanism at CO adsorption potentials", *Langmuir*, 12, 2594-2601 (1996).
5. R. B. de Lima, V. Paganin, T. Iwasita, W. Vielstich, "On the electrocatalysis of ethylene glycol oxidation", *Electrochim Acta*, 49, 85-91 (2003).
6. B. Wu, Y. Gao, G. Li, W. Qu, Z. Jiang, "Effect of surface activation treatment on Pt/C catalyst for electrooxidation of ethylene glycol and adsorbed CO", *Catalysis Letters*, 106, 3-4 (2006).
7. F. A. de Bruijn, D. C. Papageorgopoulos, E. F. Sitters, G. J. M. Janssen, "The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes", *J. Power Sources*, 110, 117-124 (2002).
8. G. J. M. Janssen, "Modelling study of CO₂ poisoning on PEMFC anodes", *J. Power Sources*, 136, 45-54 (2004).
9. S. Jimenez, J. Soler, R. X. Valenzuela, L. Daza, "Assessment of the performance of a PEMFC in the presence of CO", *J. Power Sources*, 151, 69-73 (2005).