

보관상태가 자동차용 고분자 전해질 연료전지의 성능 감소에 미치는 영향

조은애*

한국과학기술연구원 연료전지센터

(2010년 10월 8일 접수: 2010년 10월 21일 채택)

Effects of Storage Condition on Degradation of Automotive Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

EunAe Cho*

Fuel Cell Center, Korea Institute of Science and Technology 39-1 Hawolgok-dong Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

(Received October 8, 2010 : Accepted October 21, 2010)

초 록

자동차용 고분자 전해질 연료전지의 열화는 시동 또는 정지 시에 ‘reverse-current condition’이라 불리는 현상에 의해 촉진된다. 연료전지 자동차의 운전 종료 후 장시간동안 주차를 해 두면, 대기 중의 공기가 스택 내로 서서히 유입되어 시간이 경과함에 따라 산소 분압이 점차 높아져 궁극적으로는 연료극과 공기극의 유로가 모두 공기로 충전된다. 이때 재시동하면서 연료극으로 수소가 공급되면, 연료극 유로 내에 수소와 공기가 공존하게 되고, 연료극에 공기가 존재하는 부위의 공기극에 1.4 V 이상의 높은 전압이 발생하는데, 이를 reverse-current condition 이라고 하며 공기극의 탄소 담지체와 백금 촉매 산화의 원인으로 작용한다. 본 연구에서는 재시동시 스택 내에 존재하는 산소의 농도에 따른 열화 현상을 규명하고자 하였다.

Abstract : Durability of automotive polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) strongly depends the startup/shutdown procedure. Formation of hydrogen/air boundary in the anode gas channel, so-called reverse current condition, particularly induces fast degradation of the cathode. Under the reverse current condition, high voltage is present at the cathode facing air in the anode gas channel and is a function of residual oxygen concentration in the gas channels, that increases with storage time and reaches 21% (air) eventually. In this study, effects of residual oxygen concentration in a PEMFC on degradation of the PEMFC.

Keywords : PEMFC, Startup/shutdown, Durability, Degradation, Oxygen concentration

1. 서 론

자동차용 고분자 전해질 연료전지 (polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)의 상용화 목표 내구성은 운전시간 5,000시간이다. 그러나 현재는, 운전 조건에 따라 다르긴 하지만, 실제로 운전 조건에서 대략 3,000시간 정도인 것으로 알려져 있다. 건물용 연료전지에 비해 자

동차용 연료전지의 성능감소가 빠른 것은 잦은 시동/정지 반복 운전 때문인 것으로 알려져 있다. 연료전지 자동차 운전을 중지하고 주차상태를 유지하면, 공기 배기구로 대기 중의 공기가 유입되어 스택 내부의 산소분압이 점차 높아지며, 궁극적으로는 스택 내부의 수소/공기 유로가 모두 공기로 충전된다. 재시동을 위해 수소를 연료극에 공급 하면 Fig. 1에서와 같이 연료극 유로 내에 수소와 공기가 공존하게 되고, 연료극에 공기를 마주하는 공기극에 OCV의 약 2배 정도의 고전압이 발생해 탄소 담체의 부식과

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

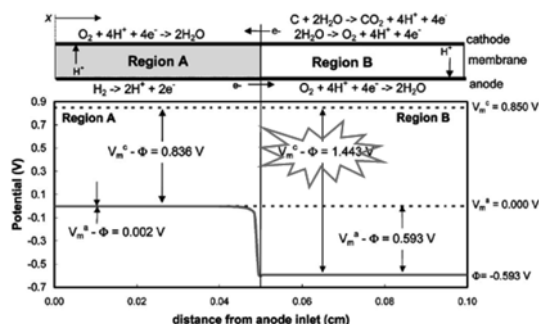


Fig. 1. Reverse current condition induced by formation of hydrogen/air boundary in the anode gas channel with the cathode gas channel filled with air.¹⁾

Pt 촉매의 열화를 발생시키는 것으로 알려져 있다.^{1,2,3)}

공기 배기구의 기밀도가 높으면 공기로 충전되기까지의 시간을 연장시킬 수 있고, 같은 시간 동안 보관했을 때 스택 내의 산소 분압이 낮아져, 재 시동시 공기극에 나타나는 전압을 낮춤으로써 내구성을 향상시킬 수 있다. 공기 배기구를 완전히 밀폐하여 대기 중의 공기 유입을 완전히 차단하면, 재시동시 발생하는 공기극 열화는 억제될 수 있다. 그러나 이는 배기구 밀폐 부품의 부피와 무게, 가격 등을 높하게 되므로, 밀폐도와 내구성을 종합적으로 고려해 최적 성능으로 설계해야 한다. 그러나 이에 대한 연구는 아직까지 거의 보고되지 않고 있다.

본 연구에서는 최적의 연료전지 자동차 설계를 위해, 보관 상태에서 스택 내의 산소 분압이 자동차용 고분자 전해질 연료전지의 성능 감소에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시동/정지 운전

막-전극접합체(membrane electrode assembly, MEA)는 상용 제품을 사용하였다. 촉매 loading 양은 공기극과 연료극 각각 0.4 mg Pt/cm²이었으며 반응 면적은 25 cm²이었다.

Fig. 2는 본 연구에 적용한 자동차용 연료전지의 시동/정지 과정을 묘사한 운전의 개략도이다. 17초 동안 수소와 공기를 공급한 후 (운전 상황)공기 공급을 중단함과 동시에 연료극과 공기극에 더미 저항을 연결한다 (운전 정지 과정). 공기극 내의 산소가 모두 제거되면, 수소 공급을 중단하고 10초간 유지한다 (운전 정지 과정). 이후 보관 상태를 묘사하기 위해 연료극과 공기극에 1% O₂ + 99% N₂ 혼합가스 또는 공기를 20초간 공급한다 (보관 상태). 1% O₂ + 99% N₂ 혼합가스는 주차 시간이 짧은 경우 또는 공기 배기구의 기밀도가 높은 경우를 묘사한 것이

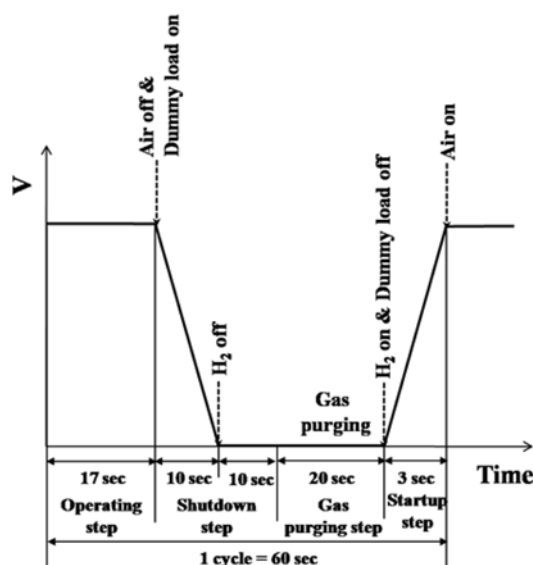


Fig. 2. A schematic voltage profile for the startup/shutdown cycling employed in this study.

고, 공기는 주차시간이 길어 공기 배기구의 기밀도가 낮은 경우를 묘사한 것이다. 이후 연료극에 수소를 공급함과 동시에 더미 저항을 단락시키고, 3초 후 공기 공급을 시작하였다 (시동과정). 운전온도는 65°C 수소와 공기의 유량은 각각 330, 995 sccm 였으며, 상대습도는 95% 이상이었다.

2.3. 전기화학 분석 및 MEA 분석

Fig. 2에 나타낸 시동/정지 반복 운전으로 인한 성능 저하를 측정하기 위해 200, 600, 800, 1200 cycle 운전 후 전기화학적 특성 평가를 수행하였다.

먼저, 연료전지의 성능을 측정하기 위해서 i-V 성능 곡선을 측정하였다. i-V 곡선 측정 시 연료전지의 온도는 65°C이며 버블러 형태의 가습기를 통과하여 가스들의 습도를 95% 이상으로 유지하였다. stoichiometry는 1.5 (수소)/2.0(공기)로 공급하였다.

전기화학적 저항 (옴 저항과 전자 전달 저항)을 측정하기 위해서 IM6를 이용하여 임피던스 분석 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 수행하였다. 주파수 범위는 50 mHz부터 10 kHz 였으며 0.85 V의 DC 전압을 걸어주었고 진폭 5 mV의 AC전압을 가하였다. 기준전극과 상대전극으로 수소극인 연료극을, 작동전극으로 공기극을 사용하였다.⁴⁾

촉매의 활성 면적 변화를 확인하기 위해서 cyclic voltammetry (CV)를 측정하였다. 전압 측정 범위는 0.05 V에서 1.2 V까지였고, 주사속도는 0.05 V/s였다. 막을 통한

가스투과도를 확인하기 위해서 linear sweep voltametry (LSV)를 측정하였다. 전압 범위는 0.05 V에서 0.6 V까지 측정하였다. CV와 LSV를 측정할 때는 연료극에는 수소를 공기극에는 질소를 공급하였다.

운전이 종료된 후에는 MEA 단면에 대해 SEM 분석을 수행하였다.

3. 결 과

Fig. 3은 시동/정지 운전 전과 200, 600, 800, 1,200회 운전 후 측정된 i-V 곡선이다. 산소 농도가 1% 인 경우 초기 200 cycle 동안 성능저하가 나타나고, 이후 1,200 cycle까지는 거의 일정한 성능이 유지되었다. 그러나 산소 농도가 21% (공기)인 1,200 cycle 동안 점진적으로 성능 저하가 발생한 것을 알 수 있다.

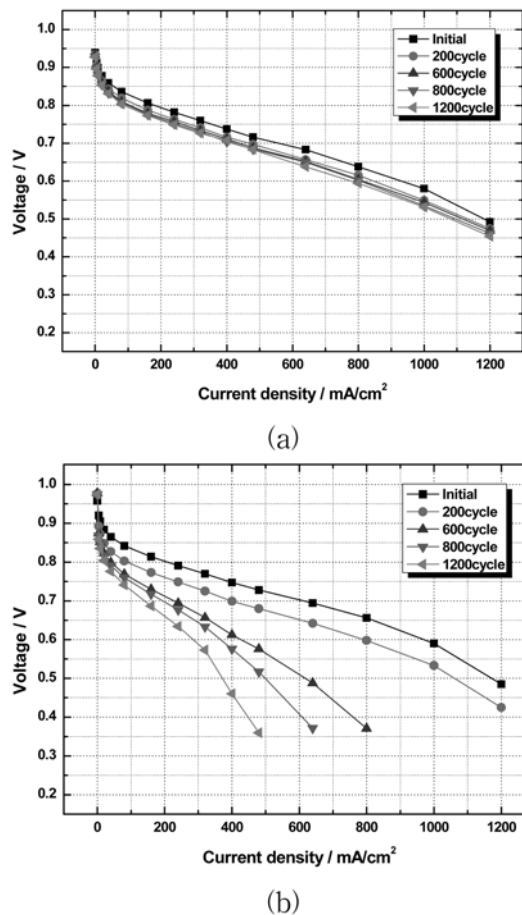


Fig. 3. i-V performance measured before and after 200, 600, 800, 1,200 startup/shutdown cycles represented in Fig. 1; (a) with 1% O₂ + 99% N₂ gas and (b) with air.

Fig. 3의 결과로부터 open circuit voltage (OCV)와 0.6 V에서의 전류밀도를 구하여 cycle 반복에 따른 변화를 Fig. 4에 도시하였다. OCV 값은 산소 농도가 1%인 경우 약 0.93 V였고, 공기의 경우 0.97 V 정도였으며, cycle을 반복함에 따라 뚜렷한 경향성은 나타나지 않았다. 0.6 V에서의 전류밀도는 cycle을 반복함에 따라 큰 폭으로 감소하였으며, 1% 산소보다는 공기의 경우 성능 감소가 빠르게 진행되었다. Fig. 3과 Fig. 4의 결과로부터 산소분압이 증가할수록 OCV가 높아지고 이에 따라 Fig. 2의 Region B 부분에 걸리는 전압이 높아져, 탄소 부식과 Pt의 산화반응을 촉진시킴으로써 연료전지의 성능이 빠르게 저하됨을 알 수 있다.^{2,3)} 또한 cycle을 반복함에 따라 전해질 막을 통한 기체투과도와 관련된 OCV값이 감소하지 않았는데, 이는 전해질 막의 손상은 뚜렷하지 않음을 의미한다.

Fig. 5는 음 저항과 전하전달 저항을 측정하기 위해 시동/정지 운전 전과 200, 600, 800, 1200 cycle 운전 후 측정

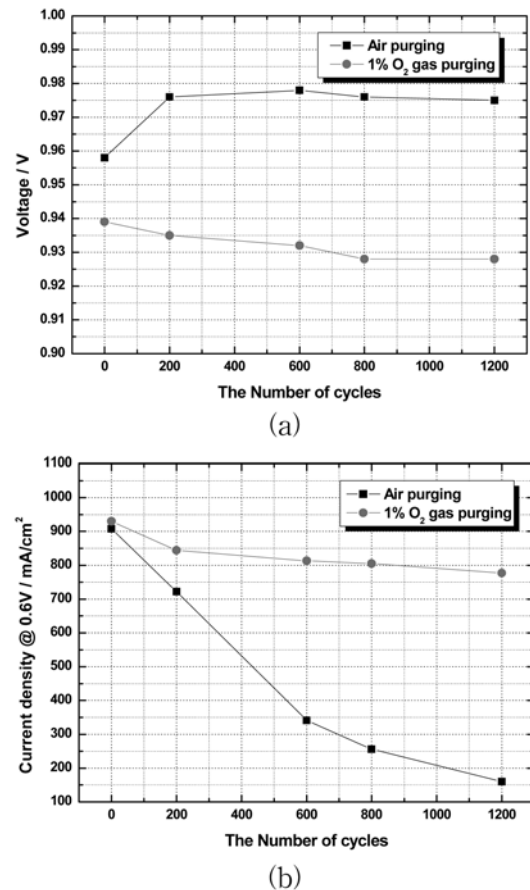


Fig. 4. (a) Open circuit voltage and (b) current density at 0.6 V as a function of cycles obtained from the data in Fig. 3.

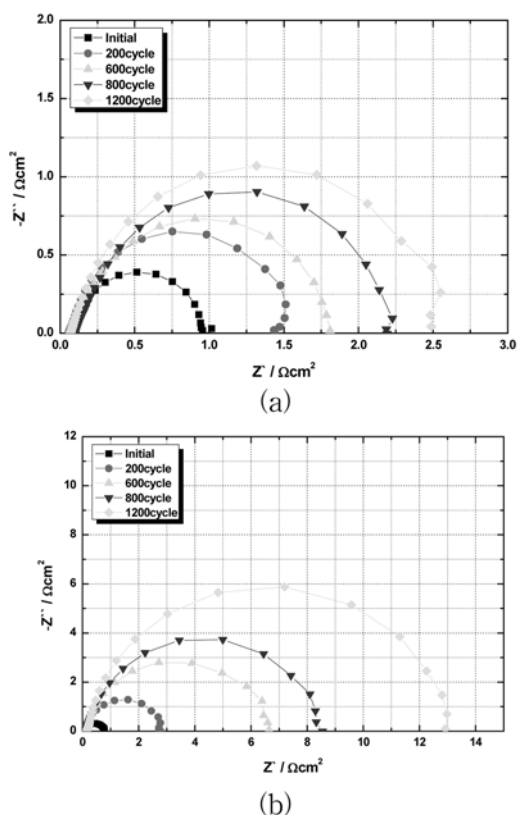


Fig. 5. Nyquist plots measured before and after 200, 600, 800, 1,200 startup/shutdown cycles represented in Fig. 1; (a) with 1% O₂ + 99% N₂ gas and (b) with air.

한 Nyquist plot 이다. 원점에 가까운 지점의 x축 접점의 옴의 저항이며, 반원의 지름이 전하 전달 저항 값이다.⁵⁾ 1% O₂와 공기의 경우 모두 옴의 저항은 거의 일정하게 유지되지만 전하 전달 저항은 cycle에 따라 뚜렷하게 증가하였으며, 공기의 경우 1% O₂ 보다 더 빠르게 증가하였음을 알 수 있다.

Fig. 5의 결과로부터 옴의 저항과 전하전달저항을 측정하여 Fig. 6에 도시하였다. 전해질 저항과 관련된 옴 저항 값은 0.07 Ωcm² 에서 공기의 경우 0.13 Ωcm²으로, 1% O₂인 경우 1,200 cycle 후에도 0.07 Ωcm² 정도를 유지하였다. Fig. 4(a)와 다음에 서술할 Fig. 10의 전해질 막의 열화는 미미하다는 결과를 고려할 때, 옴 저항의 증가는 전극의 활성 감소 때문인 것으로 사료된다. 전하전달 저항은 0.07 Ωcm²에서 1% O₂인 경우와 공기인 경우 각각 2.4 Ωcm², 12.8 Ωcm²으로 증가하여 공기극의 반응 활성이 크게 손상되었음을 나타냈다.

공기극 촉매의 전기화학적 활성면적 (electrochemical active surface area, EAS)를 측정하기 위해 CV를 수행

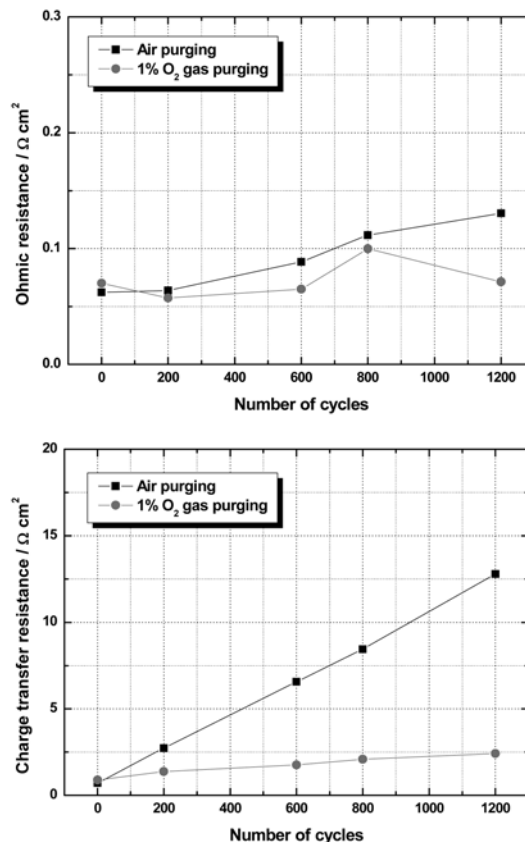
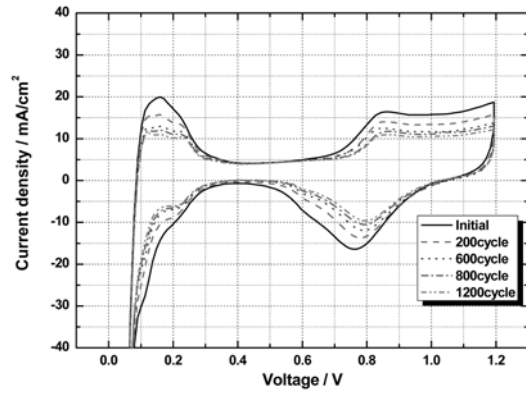


Fig. 6. (a) Ohmic resistance and (b) charge transfer resistance as a function of cycles obtained from the data in Fig. 5.

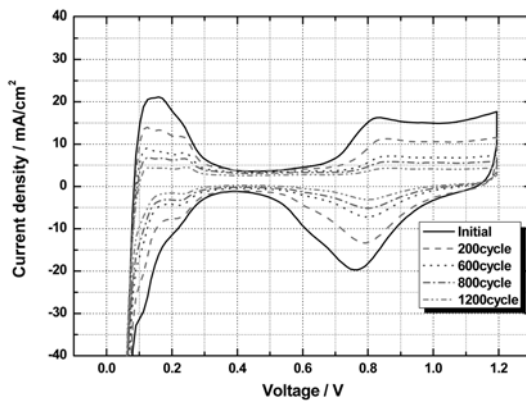
하고, 그 결과를 Fig. 7에 도시하였다. cycle 이 반복됨에 따라 100 mV에서 관찰되는 수소 산화반응에 의한 산화 피크가 낮아졌다. 이 산화 피크의 면적으로부터 EAS를 계산하여⁶⁾ Fig. 8에 도시하였다. 1,200 cycle 동안 1% O₂인 경우 55에서 29 m²/g 으로, 공기의 경우 65에서 7 m²/g으로 현격하게 감소하였다. 이러한 EAS의 감소는 Fig. 5에서 나타난 전하 전달 저항의 증가와 함께 단위 전지 성능 감소의 주요한 요인인 것으로 판단된다.

전해질 막을 통한 기체투과도의 변화를 측정하기 위한 linear sweep voltammetry 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 대표값으로 0.4 V 에서의 전류밀도를 측정해 Fig. 10에 도시하였다. 두 경우 모두 cycle이 반복되어도 기체투과 전류밀도는 거의 일정하게 유지되었다. 이는 전해질막의 열화는 미미함을 의미한다.

시동/정지 반복운전을 1,200회 반복하기 전과 후의 MEA 단면을 SEM 으로 관찰하였다. 운전 전에는 공기극과 연료극의 두께는 11 μm, 전해질 막의 두께는 18 μm 였다. 1,200 cycle 후 1% O₂의 경우 전극과 전해질의



(a)



(b)

Fig. 7. Cyclic voltammograms measured before and after 200, 600, 800, 1,200 startup/shutdown cycles represented in Fig. 1; (a) with 1% O₂ + 99% N₂ gas and (b) with air.

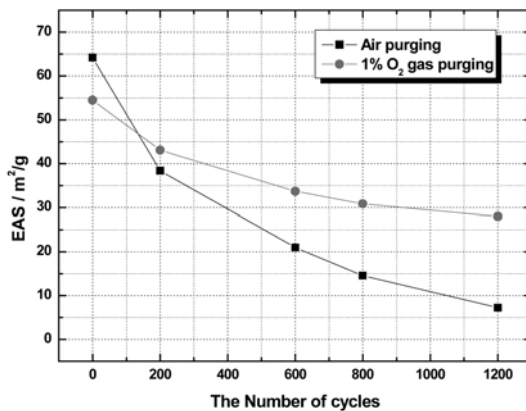


Fig. 8. Electrochemical active surface area as a function of cycles obtained from the data in Fig. 7.

두께 변화가 거의 없었으나, 공기 보관의 경우 연료극과 전해질막은 거의 변화가 없는 반면 공기극의 두께는

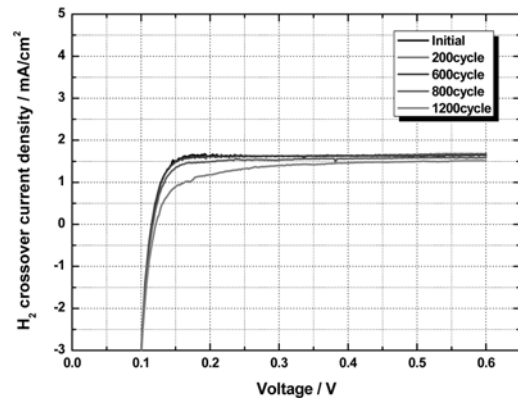
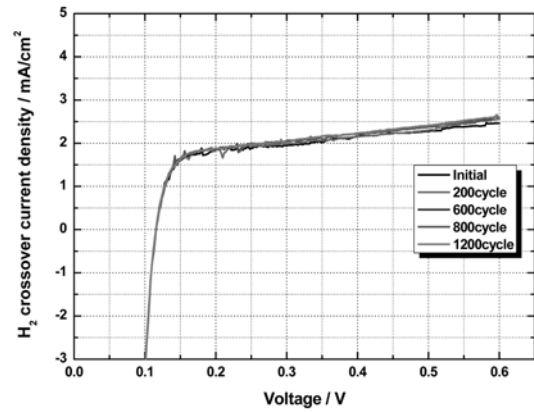


Fig. 9. Linear sweep voltamograms measured before and after 200, 600, 800, 1,200 startup/shutdown cycles represented in Fig. 1; (a) with 1% O₂ + 99% N₂ gas and (b) with air.

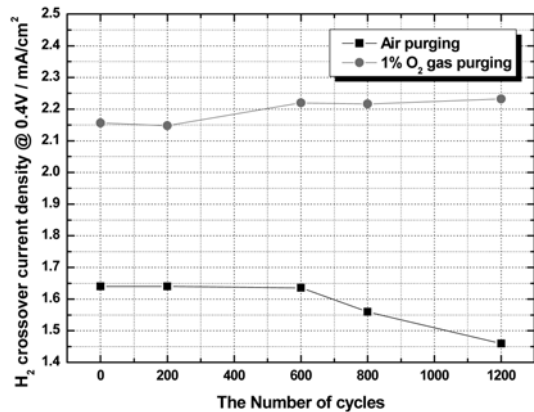
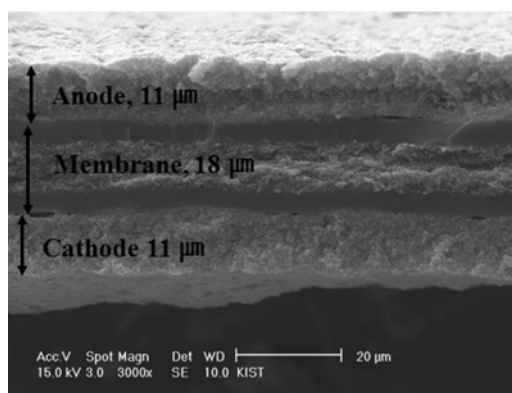
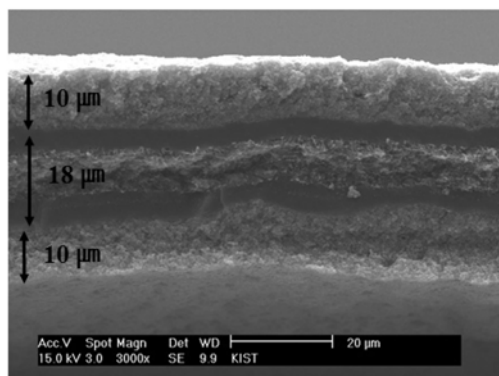


Fig. 10. Hydrogen crossover current density through the membrane measured by current density at 0.4 V from the data in Fig. 9.

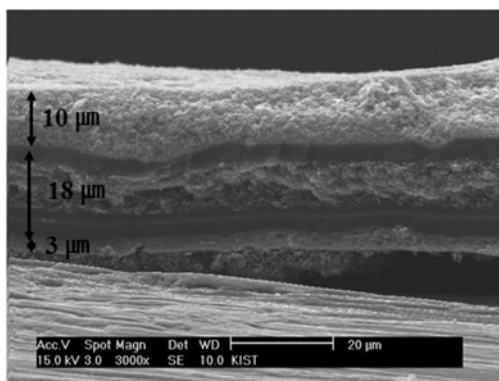
3 μm 까지 얇아져 있었다. 이는 reverse current 상태에 노출되었을 때 탄소부식과 Pt의 산화반응이 발생해 공



(a)



(b)



(c)

Fig. 11. Cross-sectional SEM images for the MEAs (a) before and after 1,200 cycles with (b) with 1% O₂ + 99% N₂ gas, and (c) with air.

기극의 열화를 일으켰기 때문이다. 이러한 결과는 앞서

보여준 성능 저하와 전하 전달 저항의 증가, EAS의 감소 현상과 일치하며, 시동/정지 시에 공기극의 열화가 자동 차용 연료전지의 빠른 성능 감소의 주요한 원인임을 의미한다. 또한 시동/정지 반복 운전에서 연료극 및 전해질 막의 열화는 공기극의 열화에 비해 성능 감소에 기여하는 바가 크지 않음을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 운전 정지 상태에서 스택 내부의 산소 분압이 시동시 발생하는 reverse current condition에 의한 열화에 미치는 영향을 조사하였다. 유로 내의 산소 농도가 1% O₂인 경우 1,200 cycle 동안 성능 저하가 거의 나타나지 않았으나, 21% (공기) 인 경우 성능 저하가 뚜렷이 나타났다. 이러한 성능 저하는 전해질 막을 통한 기체 투과도 증가 등 전해질 막의 열화에 의한 것보다는 전하전달 저항, EAS 감소 등과 같은 공기극의 열화가 원인이며, 탄소 부식과 Pt 촉매의 산화반응으로 인한 공기극의 두께 감소에 기인한다.

참고문헌

1. Y. Takagi and Y. Takakuwa, 'Effect of Shutoff Sequence of Hydrogen and Air on Performance Degradation in PEFC', *ECS Trans.*, **3**, 855 (2006).
2. J. H. Kim, E. A. Cho, J. H. Jang, H.-J. Kim, T.-H. Lim, I.-H. Oh, J. J. Ko, and S. C. Oh, 'Development of a Durable PEMFC Startup Process by Applying a Dummy Load-I. Electrochemical Study', *J. Electrochem. Soc.*, **156**, B955-B961 (2009).
3. J. H. Kim, E. A. Cho, J. H. Jang, H.-J. Kim, T.-H. Lim, I.-H. Oh, J. J. Ko, and I.-J. Son, 'Development of a Durable PEMFC Start-Up Process by Applying a Dummy Load-II. Diagnostic Study', *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B118-B124 (2010).
4. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld, 'Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy', *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 587 (1996).
5. C. S. Kong, D.-Y. Kim, H.-K. Lee, Y.-G. Shul, and T.-H. Lee, 'Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells', *J. Power Sources*, **108**, 185 (2002).
6. J. Xie, D.L. Wood, K.L. More, P. Atanassov, and R.L. Borup, 'Microstructural Changes of Membrane Electrode Assemblies during PEFC Durability Testing at High Humidity Conditions', *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1011 (2005)