

200W급 고분자전해질 연료전지의 운전 특성

최 형준, 조 성아, 오 인환, 임 태훈, 홍 성안
한국과학기술연구원 전지·연료전지 연구 센터

Operation Characteristics of the 200W PEMFC stack

H-J Choi, S-A Cho, T-H Lim, I-H Oh, and S-A Hong
Battery and Fuel Cell Research Center, KIST

1. 서 론

고분자전해질 연료전지는 다른 형태의 연료전지에 비하여 전류밀도가 크고 100℃ 미만의 온도에서 작동되며 구조가 간단하여 수송용 무공해 차량의 동력원으로서 아주 적합한 시스템이다. 또한 빠른 시동과 응답특성, 우수한 내구성을 가지고 있고 연료로 수소 이외에도 메탄올이나 천연가스를 개질하여 사용할 수 있다는 장점이 있다. 고분자전해질 연료전지는 원래 우주선, 군사용 등 특수 목적으로 사용되던 것이 1980년대 말에 이르러 도심지 대기오염을 저감시키기 위한 전기 자동차의 동력원 및 이동용 전원으로 사용될 것이 기대됨에 따라 전세계적으로 다시 연구 개발의 활기를 찾게 되었다. 그러나 선진국에서 개발되고 있는 기술들은 기술 이전에 의한 습득이 거의 불가능하고 고분자전해질 연료전지의 핵심 기술인 스택기술은 적은 개발 투자로 국산화할 수 있으며 국내에서 기술개발이 이루어졌을 경우 무공해 수송용 차량의 동력원으로 응용될 수 있는 등 그 파급 효과가 매우 크기 때문에 국내에서의 독자적인 기술 개발이 필요하다.

본 연구에서는 고분자전해질 연료전지 스택에 대한 기반기술을 확립하기 위하여 전극, MEA 등 전극 구성요소의 제조변수가 전지성능에 미치는 영향을 조사하였고 전지 운전조건이 단위전지의 성능에 미치는 영향을 조사하였으며 이를 토대로 전극면적이 100cm²인 단위전지 10장을 적층한 스택을 제작하여 성능실험을 실시하였다.

2. 실 험

전극에서 전기화학반응을 일으키는 촉매물질로는 carbon black 담체 (Vulcan XC-72R, Cabot)에 Pt가 20~80wt% 담지된 Pt/C 분말 (ElectroChem 또는 E-TEK)을 사용하였으며 이 촉매를 PTFE와 혼합한 후 열처리하여 발수 처리하였다. Isopropyl alcohol (IPA) 용매에 발수 처리된 촉매와 Nafion 용액을 넣고 잘 혼합한 후 진공 건조하여 촉매 전처리를 완료하였다. 이렇게 제조된 촉매를 IPA에 분산시켜 슬러리로 만든 후 air brush를 사용하여 carbon paper 지지체에 도포함으로써 전극을 제조하였다. 제조된 전극을 미리 전처리된 Nafion 115 고분자 전해질막 양쪽에 놓은 후 160℃, 200atm 하에서 1분간 hot-pressing하여 MEA를 제조하였다. 제조된 전지 구성요소의 성능은 5cm² 단위전지에서 측정하

였으며 소형 단위전지의 실험 결과를 토대로 100cm²의 단위전지 및 100cm² (10cm x 10cm)의 단위전지를 10개 적층한 200W급 스택을 제작하여 성능 실험을 실시하였다.

3. 결과 및 토론

3. 1. 단위 전지

촉매전극과 전해질 막으로부터 MEA를 구성하여 단위전지를 운전하였으며 전지 성능에 대한 구성요소의 영향, hot-pressing의 영향, 운전조건의 영향을 살펴본 결과 상압 운전의 경우 0.7 V에서 최대 414 mA/cm², 0.6 V에서는 최대 740 mA/cm² (0.44 W/cm²)의 성능을 나타내는 향상된 단위전지를 제작, 운전할 수 있었다. 3atm의 경우 0.7 V에서 512 mA/cm², 0.6 V에서는 848 mA/cm² (0.51 W/cm²)를 나타내었다. 한편, 전극 면적이 100cm²인 단위전지 운전 결과 5cm²와 비교하여 약17%의 성능 감소가 있었다. 여러 압력에서의 5cm² 단위전지 운전 결과를 Fig. 1에 도시하였다.

3. 2. 스택

전극 면적 100cm²의 단위전지를 10단 적층한 스택을 구성하고 운전 변수에 따른 스택 성능을 살펴보았다. 스택의 작동압력은 1기압으로 하였으며 gasket에 의한 스택 sealing이 완벽하지 않아 가압운전은 수행하지 않았다.

3. 2. 1. 초기 성능

스택 전압이 7.0V, 전류밀도가 130mA/cm² 인 조건에서 수소 및 산소의 이용율이 0.4가 되도록 반응 가스의 공급 유속을 일정하게 유지하였을 경우 스택의 전류-전압 관계를 Fig. 2에 도시하였다. 스택의 성능은 전지 온도가 70°C에 도달하여 24시간 운전 한 후 측정하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 개회로전압(OCV)은 9.5V였으며 7.0V에서의 전류값은 13.1A (131 mA/cm²), 출력은 92W였다. 부하를 더욱 증가시킬 경우 6.0V에서 34.6A (346 mA/cm²), 출력은 208W (0.21 W/cm²/cell)였다. 그림에 도시된 바와 같이 전류밀도가 더 증가하면 출력 또한 증가될 것임을 예측할 수 있다. 단위전지 운전의 경우 0.4V/cell 근처에서 최대의 출력을 보였음을 감안하면 전류밀도가 더욱 증가하면 스택의 최대 출력은 208W보다는 훨씬 높을 것으로 예측된다. 스택의 성능을 단위전지 실험과 비교하면 다음과 같다.

(a) 개회로전압

스택에서 각 단위전지의 평균 개회로전압은 0.95V였다. 이 값은 같은 조건에서 수행된 5cm² 단위전지의 개회로전압 0.98V보다는 30mV 정도 낮고 Nernst 식으로부터 구한 이론값 1.23V 보다는 280mV 낮은 값이다. 실제 OCV가 이론 값보다 낮은 것은 PEMFC의 일반적인 현상이라고 할 수 있지만 소형 단위전지보다 30mV 낮은 것은 스택 조립 과정에서의 이상으로 약간의 gas crossover가 발

생한 것으로 생각된다.

(b) 성능

스택의 작동압력을 1기압으로 하였을 때 평균전지전압 0.70V/cell 에서의 스택 성능은 131mA/cm² 이었다. 따라서 본 스택의 평균 단위전지 성능은 5cm² 단위전지에 대해서 약 283mA/cm², 100cm² 단위전지에 대해서 약 214mA/cm² 정도 낮음을 알 수 있다. 이렇게 단위전지를 스택으로 적층하였을 때 성능이 낮아지는 이유는 적층에 따른 유량 및 온도 분포상의 문제점과 적층 시 발생하는 접촉저항의 증가 등 외형적인 원인 이외에도 사용된 전지 구성요소의 불균일성 등 여러 원인이 있을 수 있으며 이들 모두가 성능 감소 요인으로 작용한다. 본 스택의 성능에 미치는 영향이 크다고 여겨지는 요소들은 다음과 같다. 5cm²의 단위전지보다 100cm²의 단위전지에서 성능이 낮아지는 이유는 전지 면적이 증가함에 따라 hot pressing시의 압력 및 온도 불균일성이 증가하며 이로 인하여 제조된 MEA의 전극-전해질막 사이의 접촉저항이 증가되었기 때문으로 여겨진다. 100cm² 단위전지보다 스택 중의 단위전지에서의 전지 성능이 감소하는 이유는 가스 유량의 불균일성 및 약간의 crossover가 원인 중의 하나일 것으로 예측된다. 또한 본 스택의 경우 전류밀도가 커질 때 스택의 온도가 개회로 시의 온도보다 14°C 정도 높아졌으며 이것이 전지의 성능 저하에 영향을 미쳤을 것으로 예측되고 있다. Milliohmmeter로 측정된 접촉저항은 스택이 44.1mΩ, 100cm² 단위전지가 4.0mΩ으로써 단위면적당 접촉저항은 약간 증가한 것으로 측정되어 접촉저항 역시 스택 성능 저하의 한 원인이 되었음을 알 수 있다. 0.7V/cell, 130mA/cm²에서의 전압손실 (130 mA/cm²에서의 전압과 개회로전압과의 차이)은 0.53V로 전압손실 요인을 살펴보면 다음과 같다.

(c) 전압손실 요인

고분자전해질 연료전지의 실제 개회로전압은 이론 개회로전압에 비하여 낮게 나타난다. 이는 작동온도가 낮음으로 인하여 활성화전압이 커 실제로 측정되는 개회로전압이 활성화전압 만큼 낮게 측정되며, 고분자막이 수분으로 가습된 상태에서 물의 순도가 실제로 100% 보다 낮음으로 인하여 전류손실이 발생하기 때문이다. 이와 같은 개회로전압과 이론전압과의 차이는 본 스택의 경우 280mV/cell 였다. Anode와 cathode의 가스 이용율을 고정하고 전류-전압 곡선을 전류밀도가 0이 될 때까지 외삽하여 보면 측정된 개회로전압과 다소 차이가 나게 되는데 이 차이가 Nernst 손실이며, 연료 이용율에 따라 변화한다. 본 연구 스택의 경우 순수 산소와 수소를 사용하기 때문에 anode의 경우 Nernst 손실이 거의 없었다. Cathode의 경우 0.7V/cell, 130mA/cm²에서 anode의 이용율이 0.5, cathode의 이용율이 0.25일 때 Nernst 손실은 90mV/cell 정도였다. 스택의 내부 저항은 milliohmmeter로 측정한 결과 57mV/cell 로 측정되었다. 나머지 110mV/cell 는 대부분 전극 자체의 분극 저항에 기인한 것으로 생각된다.

3. 2. 2. 스택 내 단위전지들의 성능 분포

여러개의 단위전지를 적층시켜 제작한 스택은 각 단위전지에 사용된 전극 및

MEA 등의 특성이 동일하지 않고 운전 환경 (유량 및 유압, 스택내의 온도 분포 등)도 다소 차이가 나게 되므로 전체적으로 동일한 성능을 보이지 않는다. 따라서 적층 기술의 신뢰성 및 재현성을 확립하기 위하여 단위전지들의 적층 및 환경의 차이를 최소화하여 균일한 성능 분포를 갖는 스택이 되도록 하는 것이 중요하다. Fig. 3에는 각 단위전지의 성능을 전류밀도에 따라 나타내었다. 이때 단위전지는 수소 입구쪽 단위전지를 1번 단위전지로 명명하였다. 그림을 살펴보면 개회로전압이 6번 단위전지와 10번 단위전지가 약간 낮음을 볼 수 있다. 이는 6번과 10번 단위전지에 가스의 crossover가 존재하기 때문으로 생각된다. 전류밀도가 증가하면 단위전지간의 성능 편차 또한 커지고 있다. 이것은 적층 및 운전 환경 차이가 비가역 분극 전위의 차이로 나타난 것이라 할 수 있다. 적층 상태가 좋지 못한 6번, 8번 단위전지의 성능 저하가 특히 심했으며, 스택 중앙 보다는 바깥쪽 단위전지 (1, 10번)의 성능 저하가 더 심하였다. 그림을 살펴볼 때 $346\text{mA}/\text{cm}^2$ 전류밀도하에서의 전압분포 패턴이 개회로전압 분포 패턴과 비슷한 점으로 미루어 초기 전지장착 조건이 전지 성능에 영향을 미칠 수 유추할 수 있다. 개회로 전압이 높은 8번 단위전지가 전류밀도가 높을 때 성능이 좋지 않은 점은 전지 구성요소의 제작상에 문제가 존재하기 때문으로 여겨진다.

Fig. 4는 스택전압이 7.0V, 전류밀도가 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 인 조건에서 각 단위전지에 대한 전압 손실을 계산하여 도시한 것이다. IR 손실은 전지마다 약간의 차이를 보이고 있으나 전지 성능은 IR보다는 다른 요인에 더 큰 영향을 받음을 알 수 있다. 전지 성능이 좋지 않은 6번과 10번 단위전지에서 Nernst 손실과 전극 분극 손실의 합이 큰 것을 볼 수 있다. 따라서 스택 성능 향상을 위하여 가스 유량분포를 좀더 고르게 하기 위한 분리판의 설계와 전지 구성 요소의 균일도 향상 등이 고려되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

고분자 전해질 연료전지의 전극 및 membrane-electrode assembly (MEA) 제조 변수가 단위전지 성능에 미치는 영향을 고찰한 후 5cm^2 단위전지를 제조하여 상압 운전한 결과 0.7 V에서 최대 $414\text{mA}/\text{cm}^2$, 0.6 V에서는 최대 $740\text{mA}/\text{cm}^2$ ($0.44\text{W}/\text{cm}^2$)의 성능을 나타내었다. 3atm의 경우 0.7 V에서 $512\text{mA}/\text{cm}^2$, 0.6 V에서는 $848\text{mA}/\text{cm}^2$ ($0.51\text{W}/\text{cm}^2$)를 나타내었다. 전극 유효 면적이 100cm^2 인 단위전지를 10단 적층하여 향류흐름형 스택을 제작하고, 성능 측정 시스템을 구성하여 1 atm의 압력으로 운전한 결과 anode 가스로 가습된 수소를 사용하고 cathode 가스로 가습된 순수 산소를 사용하였을 경우 스택의 개회로 전압은 9.5V, 스택전압 7.0V에서 $131\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 성능을 보였으며, 스택전압 6.0V, 전류밀도 $346\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 208W ($0.21\text{W}/\text{cm}^2/\text{cell}$) 이상의 성능을 나타내었다. 그러나 스택의 성능을 좀더 향상시키기 위해서 균일한 성능을 나타내는 단위전지의 제작 및 적층기술의 개발과 스택 운전 환경의 차이를 최소화하는 기술의 개발이 필요할 것으로 생각되었으며 또한 효율적인 냉각 방식의 개발도 요구되었다.

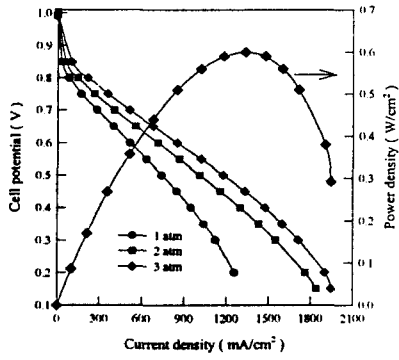


Fig. 1. Effect of the pressure on the single cell performance. Pt=0.7 mg/cm² and Nafion= 0.8 mg/cm².

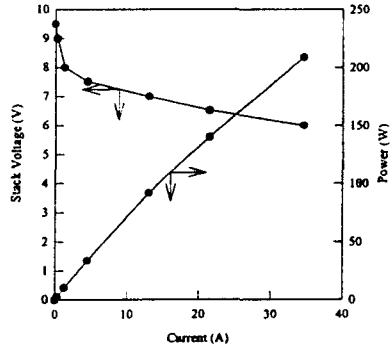


Fig. 2. Performance of the 10 cell stack. T_{cell}=70°C, T_{O₂}=70°C, T_{H₂}= 75°C, O₂=H₂= 2.5l/min, and P=1 atm.

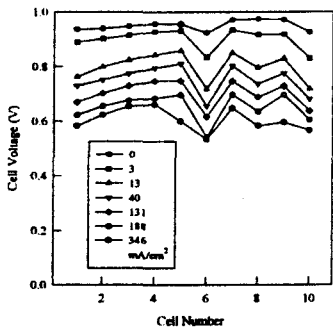


Fig. 3. Distribution of the cell voltage in the 10 cell stack. T=70 °C, P=1atm, and O₂=H₂=2.5l/min.

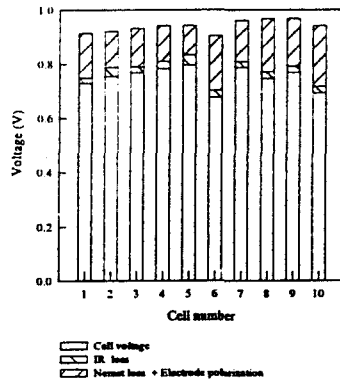


Fig. 4. Voltage loss analysis of the individual cells in the 10 cell stack.