

## 0°C 이하에서 고분자전해질 연료전지의 운전 특성 연구 Operating Characteristic of PEMFC at Temperature below Zero

고재준, 오인환\*, 하홍용\*, 홍성안\*, 이관영  
고려대학교 화학공학과  
한국과학기술연구원 전지·연료전지센터\*

### 1. 서론

고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)는 다른 형태의 연료전지에 비해 전류밀도가 크고 구조가 간단하며 전해질의 누출이나 손실의 염려가 없어 수송용 무공해 차량의 동력원으로써 아주 적합한 시스템이다. 또한 빠른 응답특성, 우수한 내구성을 가지고 있고 연료로 수소 이외에도 메탄올이나 휘발유를 개질하여 사용할 수 있다는 장점이 있다.[1,2]

PEMFC는 전해질로 고체 고분자로 제작된 이온교환막을 사용하는데 이러한 전해질막은 anode와 cathode에 대한 분리판의 역할을 수행함과 동시에 이온 전도체로 이용된다. 전도성은 전해질막의 가수화 정도가 클수록 선형적으로 증가하므로 가수화 상태를 유지하기 위해 연료전지 운전시 가습을 필요로 하게 된다.[3] 가습을 통해 공급된 물과 반응가스의 전기화학반응에 의해 생성된 물은 전지의 온도가 0°C 이하로 떨어지게 되면 얼음으로 변하는데, 얼음 생성으로 인한 물의 부피팽창은 유로의 손상과 전해질, 전극에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

본 연구에서는 0°C 이하에서 PEMFC 단위전지의 운전을 통해 저온에서의 연료전지의 성능 및 thermal cycle에서의 전극 특성 변화를 분석하였다.

### 2. 실험방법

#### 2.1 MEA(Membrane and Electrode Assembly) 제작 및 단위전지 운전

단위전지용 MEA 제작을 위해 전해질 막은 Nafion 115(Du Pont)를 사용하였고, 전해질 용액은 5% Nafion solution을 사용하였다. 촉매로는 탄소 입자(Vulcan XC-72R)에 백금이 20% 분산된 Pt/C(E-TEK)을 사용하였고 촉매 지지체로는 발수성을 주기 위해 PTFE를 20% 함유한 carbon paper(TGPH-060)를 사용하였다. 전극 제조용 잉크는 Pt/C와 Nafion solution을 IPA에 분산시켜 제조하였으며 촉매 잉크를 에러 브러쉬 건을 이용하여 carbon paper위에 코팅함으로써 촉매층을 형성시켰다. 촉매의 loading량은 anode, cathode 0.4mg/cm<sup>2</sup>으로 하였고, 이렇게 제작된 전극과 과산화수소와 황산으로 전처리한 Nafion 115를 140°C에서 hot pressing 함으로써 전극면적 25cm<sup>2</sup>의 MEA를 제작하였다.

단위전지는 제작된 MEA를 cell frame에 장착하여 Fig. 1에서 보는 바와 같이 Environmental chamber 안에 설치하였고, 전극의 성능 측정을 위하여 electronic

loader(Deagil electronics, EL 500P)를 이용하여 cell voltage와 current를 측정하였다. 전지의 운전조건은 작동온도 80°C, 가습기의 온도는 anode 80°C, cathode 75°C로 하였고 상압으로 운전하였으며 유량은 anode, cathode 각각 350ml를 흘려주었다.

## 2. 2. 전기화학적 측정

전기화학적 활성 표면적을 측정하기 위하여 working 전극인 cathode로 질소를 공급하고 reference이자 counter 전극인 anode로 수소를 공급하여 Potentiostat/Galvanostat (EG&G, M 273) 순환전위법을 이용하여 전극의 반응면적을 알아보았다.[4] MEA의 분극저항을 측정하기 위해 Impedance 분석 장비인 IM6(ZAHNER)를 사용하여 1mHz부터 50kHz frequency 범위에서 10mV AC amplitude에 대한 전류를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 단위전지의 온도에 따른 성능변화

Fig. 2는 80°C에서부터 온도를 낮추어가면서 단위전지의 성능 변화를 측정한 결과이다. 그림에서 나타난 바와 같이 80°C에서는 0.6V에서 936mA/cm<sup>2</sup>의 성능을 나타냈고 온도가 낮아짐에 따라 성능이 감소하는 것을 알 수 있다. 80°C에서 0°C까지는 가습된 반응가스를 흘려주었고 0°C 이하에서는 가습된 가스에 의해 생성된 얼음이 전지내의 유로를 막는 것을 방지하기 위해 무가습 기체를 흘려주었다. 하지만 저온에서 단위전지를 장기간 운전할 경우 전기화학반응에 의해 생성된 물이 전지내의 유로를 막아 전지내의 압력이 높아지고 gas의 흐름이 차단되는 결과를 초래하였다. 또 0°C 이하에서는 단위전지의 성능이 급격하게 떨어져 작은 용량의 연료전지를 저온에서 운전할 경우 전기화학반응에 의해 생성된 열에 의한 온도 증가를 기대할 수 없고, anode 촉매가 CO 피독에 높은 민감성을 보이며 backing layer에 생성된 얼음으로 인한 potential blocking[5] 때문에 0°C 이하에서 운전시 외부로부터의 충분한 예열이 필요함을 알 수 있다.

### 3.2 단위전지내 얼음 생성이 전지 성능에 미치는 영향

Fig. 3은 단위전지를 80°C에서 운전하여 성능을 측정하고 운전을 멈춘 후 30분 동안 무가습 gas purging을 통해 전지 내부의 물을 제거하여 준 후 environmental chamber의 온도 조절을 통해 단위전지의 온도를 -10°C로 낮추고 1시간 동안 유지한 다음 다시 80°C로 온도를 올려 이를 수차례 반복하면서 80°C에서 성능을 측정한 것이다. 초기 전지의 성능은 0.6V에 880mA/cm<sup>2</sup>, OCV는 0.97V 이었다. 15회의 온도 cycle을 반복한 결과 5회에서는 0.6V에 880mA/cm<sup>2</sup>, 10회에서는 0.6V에 880mA/cm<sup>2</sup>, 15회에서는 0.6V에 876mA/cm<sup>2</sup>으로 거의 일정하게 유지됨을 알 수 있고, OCV 또한 0.97V로 일정하였다. Fig. 4는 전기화학적 활성표면적 측정 위해 순환전위법에 의해 80°C/-10°C의 초기, 1, 3, 5, 7cycle 후 분석한 그림인데 수소 산화피크의 크기가 잘 유지됨을 알 수 있다. Fig. 5는 80°C에서 운전하여 성능을 측정한 후

무가습 purging을 하지 않고  $-10^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 유지한 다음  $80^{\circ}\text{C}$ 에서 성능을 측정하는 것이다. 초기 성능은  $0.6\text{V}$ 에  $880\text{mA}/\text{cm}^2$  이었는데 cycle 횟수가 증가함에 따라서 선형적으로 감소함을 알 수 있다. 무가습 purging을 하지 않은 단위전지의 성능저하는 반응가스의 가습과 전기화학반응에서 생성된 물이 전지내 유로와 MEA에 존재하고 있어 온도가 영하로 떨어짐에 따라 물이 얼어 얼음이 생성되면서 전해질과 전극에 성능저하를 일으키는 것으로 보인다 따라서 이러한 변화를 살펴보기 위해 이를 전기화학적 분석을 실시하였다. Fig. 6은 온도 cycle에 따라 변화된 전기화학적 활성표면적을 측정하기 위하여 순환전위법에 의해 분석한 그림이다. cycle이 증가함에 따라 수소산화피크와 산소환원피크의 크기가 감소하고 있음을 알 수 있다. 즉 온도 cycle의 횟수 증가에 따라 전극내 촉매의 반응 site가 감소하였음을 알 수 있다. Fig. 7과 Fig. 8은 온도 cycle 에 따른 분극저항을 측정하기 위하여 임피던스 분석을 각각  $0.7\text{V}$ 와  $0.8\text{V}$ 에서 측정한 것이다.  $0.7\text{V}$ 에서는 초기 분극 저항 값이  $0.028/\Omega\text{cm}^2$ 이었는데, 무가습 gas purging을 하지 않은 경우 4번의 온도 cycle 후  $0.055/\Omega\text{cm}^2$ 로 약 두배 증가한 것을 알 수 있고,  $0.8\text{V}$ 에서도 분극 저항 값이  $0.12/\Omega\text{cm}^2$ 에서  $0.18/\Omega\text{cm}^2$ 로 증가 됨을 알 수 있다. 또 반원의 시작점이 의미하는 전해질 저항 값도 cycle이 진행됨에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 순환전위법과 임피던스 분석을 통해 MEA에 생성된 물이 얼음으로 변하면서 전해질과 전극의 구조에 영향을 주었음을 알 수 있다.

#### 4. 결론

PEMFC는  $0^{\circ}\text{C}$  이하의 환경에서 성능이 급격히 떨어져 전기화학적으로 발생하는 열로 인한 온도증가를 크게 기대할 수 없고 생성된 얼음으로 인한 potential blocking으로 인해 외부에서의 예열이 필요하다. PEMFC를 물이 어는  $0^{\circ}\text{C}$  이하의 환경에서 운전하기 위해서는 전지가  $0^{\circ}\text{C}$  이하로 내려가기 전에 내부의 물을 충분히 제거시켜 주어야 전지의 성능이 저하되는 것을 막을 수 있다.

#### 5. 참고문헌

- [1] L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa, "Fuel Cell Systems", Plenum Press, New York, 1993.
- [2] K. Kordesch and G. Simader, "Fuel Cells and Their Applications", VCH, Weinheim, Germany, 1996.
- [3] D. Baradie and C. Poinignon, et al., "Thermostable ionomeric filled membrane for  $\text{H}_2/\text{O}_2$  fuel cell", J. Power Sources 74 (1998) 8
- [4] X. Cheng and B. Yi, "Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells", J. Power Sources, 79 (1999) 75
- [5] Kirk Weisbrod and Jim Hedstrom, et al., "Cold-Start Dynamics of A PEM Fuel Cell Stack", 2000 Fuel Cell Seminar (2000) 90

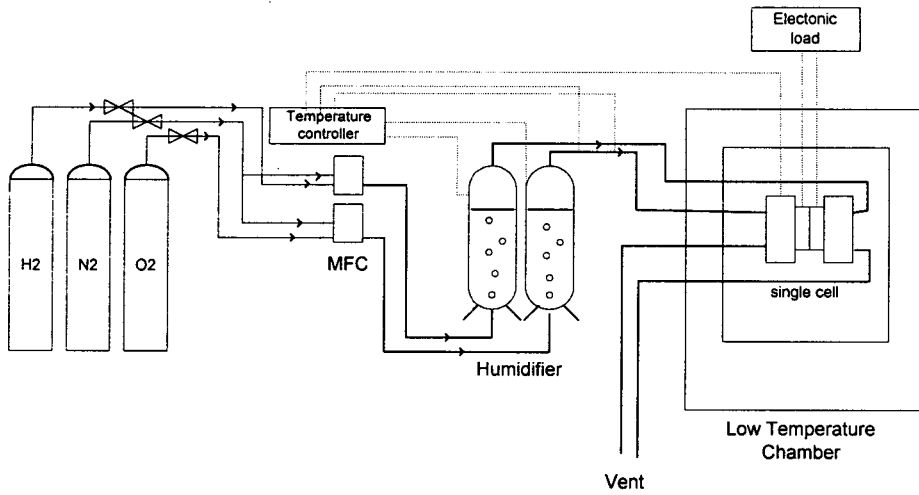


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus

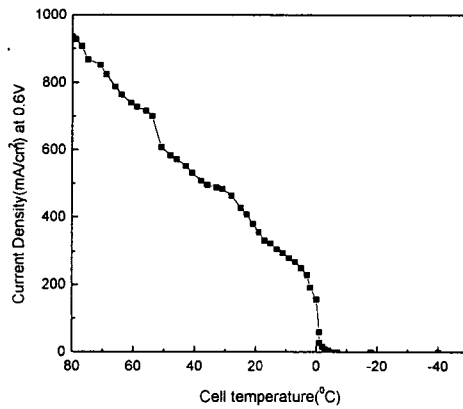


Fig. 2. Performance of single cell for variable temperature

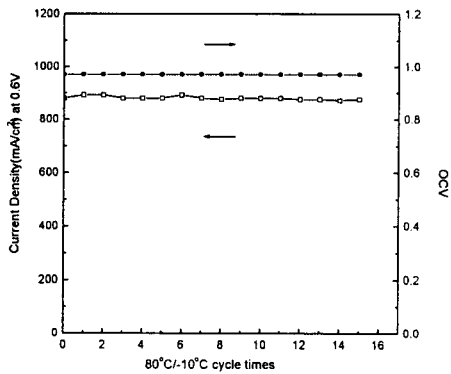


Fig. 3. Performance of single cell at 80°C for 80°C/-10°C cycle times. non-humidified gas purging for 30 minutes.

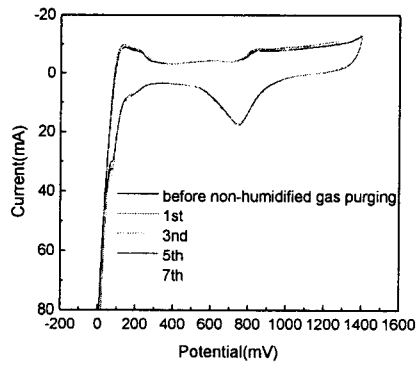


Fig. 4. Cyclic voltammograms at 80°C for 80°C/-10°C cycle times. non-humidified gas purging for 30 minutes.

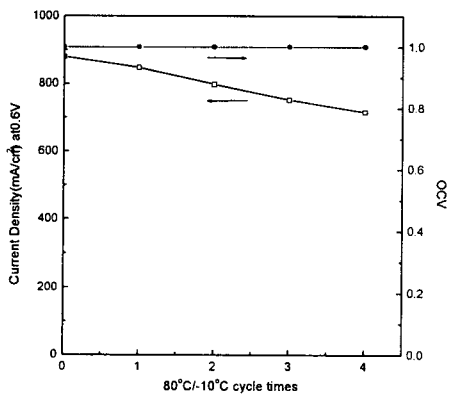


Fig. 5. Performance of single cell at 80°C for 80°C/-10°C cycle times. no gas purging

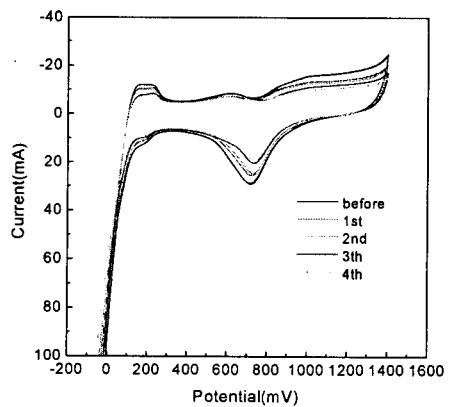


Fig. 6. Cyclic voltammograms at 80°C for 80°C/-10°C cycle times. no gas purging

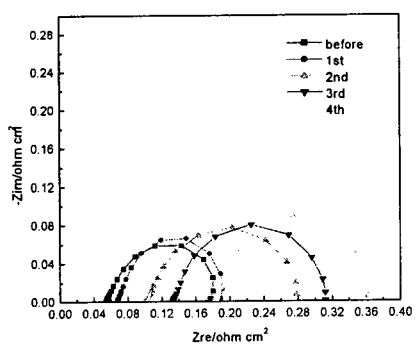


Fig. 7. AC impedance plots at 0.8V for 80°C/-10°C cycle times. no gas purging

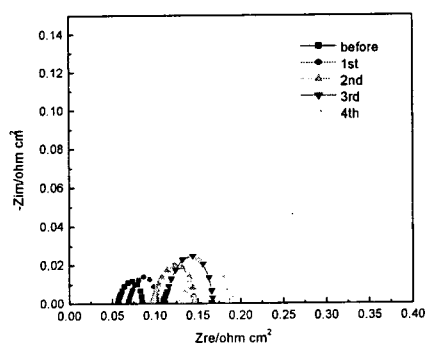


Fig. 8. AC impedance plots at 0.7V for 80°C/-10°C cycle times. no gas purging