

kW급 고분자 전해질 연료전지 스택의 성능 및 연속운전 특성 연구

안상열^a, 소순용^b, 신석재^b, 오인환^b, 하홍용^b, 홍성안^b, 이용철^a, 임태원^c
성균관대학교 화학공학과^a
한국과학기술연구원 연료전지연구센터^b
현대자동차(주) 연료전지자동차팀^c

Performance and Lifetime Analysis of the kW-class PEMFC Stack

S.-Y. Ahn ^a, S.-Y. Soh^b, S.-J. Shin ^b, I.-H. Oh ^b, H. Y. Ha ^b, S.-A. Hong ^b, Y.-C. Lee^a,
T.-W. Lim^c

*a Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746,
South Korea*

*b Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul
136-791, South Korea*

c Fuel Cell Vehicle Team, Hyundai Motor Company, Namyang 445-850, Korea

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지 (proton exchange membrane fuel cell; PEMFC)는 수소이온교환 특성을 갖는 고분자막을 전해질로 사용하는 연료전지로서 다른 형태의 연료전지에 비하여 효율이 높고 전류밀도 및 출력밀도가 크며 시동시간이 짧은 동시에 부하변화에 대한 응답특성이 빠른 특성이 있다. Green Round (기후변화협약)를 통한 CO₂의 총량 규제, 저공해 자동차 의무 판매를 통한 자동차 배기가스의 규제 등이 압박해 옴에 따라 각국의 자동차 회사들은 연료전지 자동차와 같은 무공해 자동차의 개발이 급박하게 되었다. 캐나다의 Ballard power systems사가 연료전지 스택 개발에 가장 앞서 있어 버스용 200kW급 스택과 소형 승용차용 50kW급 스택을 각각 개발 완료하여 현재 차량 탑재 실험을 실시하고 있으며, 미국과 일본, 이태리 등의 회사에서도 수십 kW급 스택을 개발 완료한 상태이다[1-4]. 국내에서는 1990년대 중반 한국가스공사에서 kW급 스택 제작을 시도한 이래[5], 현재 수kW급 스택을 제작하여 성능 실험을 실시하고 있는 단계이다[6, 7]. 그러나, 현재 PEMFC의 수명은 충분치 못한 것으로 알려져 있으며, 이동형 또는 현지설치형 동력원으로 연료전지를 이용하려면 용도에 맞는 충분한 MEA의 수명이 요구된다.

본 연구는 스택의 연속 운전을 통해 PEMFC 스택의 장기 운전 거동을 살펴보고 또한, 성능저하요인을 분석하는 방법이 문헌에 거의 보고된 바 없어 이를 확립하고자 하였다. 이를 위하여 kW급 스택을 제작하였으며, 제작된 스택을 연속 운전하면서 스택의 성능 특성을 조사 분석하였고, 스택의 성능이 저하되는 시점에서 스택 구성요소들에 대해서 여러 가지 분석을 실시하였다.

2. 실험

2-1. 스택제작

전극에서 촉매 물질로는 carbon black 담체 (Vulcan XC-72R, Cabot)에 Pt가 담지된 Pt/C 분말 (ElectroChem 또는 E-TEK)을 사용하였다. 먼저 지지체인 carbon paper 위에 carbon black 분말을 screen printing 방법으로 도포하여 촉매층의 지지체를 형성시켰다. n-Butyl acetate (NBA) 용매에 촉매를 넣고, 초음파 장치를 사용하여 용매 내에 촉매를 균일하게 분산시키면서 여기에 일정량의 Nafion 용액을 첨가하여 슬러리를 만들었다. 제조된 슬러리를 앞서 제조한 지지체 위에 screen printing법을 사용하여 도포 함으로써 전극을 제조하였다. 이때 Pt의 담지량은 anode와 cathode 각각 0.4 및 0.7mg/cm²로 하였다. 제조된 전극을 미리 전처리된 Nafion 115 고분자 전해질막 양쪽에 놓은 후 hot-pressing하여 MEA를 제조하였다. 스택은 분리판 위에 앞서 제작한 MEA를 놓은 후 다시 분리판을 놓는 방식을 반복함으로써 제작되었고 스택 제작시 사용된 개스킷은 분리판 모양으로 금형 제조된 실리콘을 사용하였다. 스택 내에 오염된 냉각수가 공급되는 것을 방지하기 위하여 냉각수가 스택에 공급되기 전 한외여과막과 이온교환막을 설치하여 냉각수의 오염물을 제거한 후 스택 내부로 공급되도록 하였다. 스택에 사용된 MEA의 전극 면적은 200cm² (141.4mm x 141.4mm), 적층된 단위전지 수는 40장이었고 75°C, 1기압 하에서 성능실험을 실시하였다.

2-2. 스택의 성능저하요인에 대한 분석

스택의 내부저항에 의한 전지 성능감소 정도를 측정하기 위해 milliohm meter (HP 4238A)를 사용하였다. 연료전지 구성요소들의 불순물에 의한 오염여부에 대해서는 SEM (Scanning Electron Microscopy ; HITACHI, S-4200), EPMA (Electron Probe Micro Analyzer ; JEOL, JXA-8600) 그리고 XRF (X-Ray Fluorescence Spectrometer ; RIGAKU, RIX-2100)를 이용하였다. 전기화학적 활성 표면적을 측정하기 위하여 Potentiostat / Galvanostat (EG&G, M273)를 사용한 Cyclic Voltammetry법을 이용하여 산화극의 수소 산화 및 탈착 피크 면적을 측정하여 비교하였고 Impedence analyzer (ZAHNER Elektrik, IM6)를 사용하여 MEA의 저항변화를 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 스택의 성능

스택의 각 전압과 전류밀도 조건에서 수소 및 산소의 이용율이 각각 50%와 25%가 되도록 하였다. Fig.1은 스택에 공급되는 산화제를 순수 산소와 순수 산소에서 같은 당량의 공기로 교체하였을 때의 전류-전압곡선이다. 24V에서의 성능은 순수 산소일 때의 112A에 비하여 공기의 경우 88.4A로써 약 21.1% 감소하였다. 따라서 스택의 성능을 높이려면 산소의 분압을 높이는 방안, 즉, 가압 운전이 요구됨을 알 수 있다.

3-2. 스택의 연속 운전 및 성능저하요인 분석

3-2-1. 스택의 연속 운전

스택의 장기성능은 PEMFC 스택의 상용화 측면에 있어서 반드시 확보되어야 하는 중요한 요소들 중의 하나이다. 1800 시간 동안의 장기운전 특성을 Fig.2에 나타내었다. 비록 스택 내 단위전지들간의 전압과 온도 분포가 균일하지는 않았지만 1800여 시간동안 연속운전이 가능하였다. 즉, 300시간동안은 full load 조건에서 1500시간동안은 partial load 조건에서 운전하였다. 장기운전 실험은 크게 세 부분으로 나누어서 실시되었는데, (I)~(III)은 장기운전을 위한 스택 및 시스템의 워밍업 기간으로 partial load 조건에서 운전하였고, (IV)~(V) 기간에서는 스택전류를 70 A(이때 스택출력은 약 1.75 kW) 인가하여 full load 조건에서

340여 시간동안 연속 운전하였으며, 그 이후인 (VI) 기간동안은 40 A를 인가하여 1일 기준으로 12시간 운전 후 나머지 12시간은 OCV 상태로 partial load 조건에서 운전하였다. 이 그림에서 보는 바와 같이 (IV)~(V) 기간동안은 성능의 변화가 거의 없었으나, (VI) 기간에 스택전압이 서서히 감소하다 1800여 시간이 지나면서 급격하게 성능이 감소하였다. 스택의 성능이 1800 시간 이후 급격하게 감소하게 된 이유는 운전 부주의로 며칠동안 스택 내 단위 전지들이 flooding 상태로 방치되어 나타난 결과라 생각된다. PEMFC 스택의 성능저하가 나타나기 시작한 (VI) 기간동안 스택 전체전압의 감소율은 약 5.21 mV/hr이며, 이것을 셀 당 값으로 환산하면 약 130 μ V/hr으로 기대치보다 약간 높았다. 이렇게 장기간운전으로 인한 성능저하의 원인으로서는 반응가스 또는 수증기에 포함된 미량의 불순물에 의한 촉매의 오염, 촉매 내 백금입자의 재결정화, 전해질의 화학적 변화, 스택부품들의 탄력저하로 인한 전기저항 증가 및 가스누출 등을 들 수 있으며 이러한 원인들에 대한 정량적 평가를 통해 원인을 제거해야만 PEMFC 스택의 상용화에 한층 더 빨리 접근할 수 있을 것으로 보인다. 이를 위해 여러 가지 분석법을 이용하여 스택의 성능저하요인에 대해서 살펴보았다.

3-2-2. 스택의 성능저하요인 분석

스택의 1800시간 연속운전 후 급격한 성능저하에 영향을 미친 요인들을 밝히기 위해서 스택을 해체하여 단위전지 구성요소와 그 외의 요소들에 대해 분석하였다.

먼저 스택 해체 후 MEA에서 전극 바깥부분의 Nafion 전해질막에 접해있던 실리콘 개스킷이 Nafion에 접촉되어 있는 것이 관찰되어 이 부분을 SEM을 이용하여 살펴보았고 Fig. 3에 나타냈다. 운전 후의 Nafion 절단면 사진을 살펴보면 실리콘 개스킷이 Nafion 전해질막 표면으로부터 깊이 방향으로 어느 정도 거리까지 침투가 된 것이 보였다. 황산 1몰 수용액과 같은 역할을 하는 Nafion 전해질 막 표면과 접해있던 실리콘 개스킷이 일부 녹아 침투한 것으로 보인다.

실리콘이 단위전지를 오염시켜 성능저하의 한 요인이 됐는지를 살펴보기 위해 미 사용된 MEA와 스택 연속 운전에 사용된 MEA 각각 1개를 샘플로 하여 EPMA로 분석하였다. 분석은 실리콘 개스킷과 가까운 위치에 있는 MEA의 전극 외곽 부분을 채취해 사용하였다. 참고로 본 실험에서 제작된 PEMFC 스택은 MEA의 전극 부분과 실리콘 개스킷이 직접 접촉하지 않도록 설계되어 있다. Erich Gulzow등에 의하면 PEMFC 운전 중 전기화학적 스트레스를 받은 전극층 연료극에서는 platinum-hydrogen complexes가 형성되어 이 물질이 연료극 촉매층으로부터 Nafion 전해질 계면쪽으로 이동하고, 산화극에서는 platinum oxide 형성 후 산화극 촉매층으로부터 확산층으로 이동하여 운전 전과 후의 MEA내 위치에 따른 Pt 분산도가 달라져 연료전지의 성능을 저하시킨다고 보고하였다[8]. 이를 확인하기 위해서 언급한 Si외에 Pt와 O에 대해 EPMA의 line profile기법을 이용하여 MEA내 위치별로 각 성분들의 존재 유무를 살펴보았다.

EPMA 분석 결과는 Fig. 4에 나타냈다. 이를 살펴보면 연료극과 산화극 모두 운전 전에는 전극내의 촉매층 위치에서 Pt 피크만 나타났고, Si와 O의 피크는 전혀 나타나지 않았다. 그러나 운전 후에는 연료극과 산화극 모두 촉매층과 이와 접해있는 Nafion 전해질 막에 Si 피크가 나타났다. 이를 미루어 살펴보면 Si가 Nafion 표면에 녹아 Nafion 내로 이동한 후 양쪽 전극의 촉매층으로 이동한 것으로 보인다. 즉 Si가 촉매층과 Nafion 전해질막을 오염시켰음을 알 수 있었다. 일반적으로 Si는 촉매를 물리적으로 blocking 한다고 알려져 있다. O의 피크는 운전 후 산화극의 Pt 위치에서만 나타났는데 이로 미루어 산화극 촉매층에 platinum oxide 형태가 존재하나 확산층 쪽으로 이동하지는 않은 것으로 보인다. 연료극에서의 platinum-hydrogen complexes 존재 유무는 문헌에 보고된 바[9]와 같이 연료극 촉매층에서 나타나는 Pt의 피크가 Nafion 전해질막 쪽으로 이동하는 것을 관찰하여 platinum-hydrogen complexes 존재 여부를 확인하려고 하였으나 Pt 피크의 위치에 큰 변동

이 없어 어려웠다.

또한 스택 해체 후 매니 폴드 부분 중 냉각수가 흐르는 부분에 노출되어 있던 Nafion이 청록색의 침전물로 오염 되어 있는 것이 관찰됐다. 그래서 냉각수에 의해 MEA가 오염이 됐는지를 확인하기 위해 XRF를 이용하여 분석하였다. 우선 침전물을 정성분석 한 후 스택의 연속운전에 사용되었던 MEA에서 시료를 채취하여 침전물의 성분과 비교해 보았다. 침전물의 원소분석결과는 Table 1에 나타났다. 시료는 MEA의 전극 부분을 외곽으로부터 내부 방향으로 위치별 시료를 채취해 전지 구성 요소의 오염 정도와 MEA의 Nafion을 통한 오염원 이동 가능성을 분석하였다. 이에 대한 XRF 분석 결과는 Table 2에 나타났다. 결과를 살펴보면 Si, Al, S, K, Fe, Cu등이 침전물과 스택운전에 사용된 MEA에서 위치별로 채취된 모든 시료에 나타났으며, 무게비는 침전물 쪽에 더 많은 양이 검출되거나 같았다. 그리고, MEA에서 위치별로 채취된 시료에 나타난 각 오염원인 원소의 무게비는 일정하여 냉각수를 통한 오염원들이 Nafion 전해질 막을 통해 외곽 쪽에서 중심방향으로 이동하는 것이 확인됐다.

또한 스택성능 측정시와 동일한 운전조건에서 전기화학적 분석법도 병행하였다.

스택의 연속운전 전후에 대해 단위전지에서 전극의 전기화학적 반응 면적을 알아보기 위해 Cyclic Voltammetry법으로 수소산화피크와 수소탈착피크에 나타난 면적을 계산한 결과 스택의 연속운전 후 수소산화피크와 수소탈착피크의 면적이 모두 감소하였다. 수소산화피크의 면적을 예로 들면, 대략 23%정도 감소한 것으로 나타났다. 또한 분극 저항(Polarization resistance)변화를 알아보기 위하여 0.8V에서 impedance 분석을 실시하였는데, 이를 살펴보면 운전 전에 비해 스택의 연속운전 후 전해질 저항은 1.8배 증가하였으며, 전하전달저항은 5.8배 증가한 걸로 나타나 MEA의 전극과 Nafion 전해질막 계면의 접촉상태가 좋지 않고, 전해질 막이 오염이 된 것으로 생각된다.

이상의 분석결과를 토대로 스택의 연속운전 후에 나타나는 성능저하요인에 대해 살펴보면 실리콘 개스킷과 냉각수를 통한 스택 내 각 MEA의 오염이 가장 큰 요인으로 여겨지며, 스택운전 중 전기화학 반응에 의해 물이 생성되는 산화극에서 액체상태의 물로 인해 Nafion이 기계적 스트레스를 받아 촉매층과 Nafion의 계면이 떨어져 나가 저항이 증가한 것으로 보인다.

4. 결 론

전극 유효면적이 200cm²인 단위전지를 screenting printing법을 이용하여 제작한 후 40단 적층하여 향류흐름형 스택을 제작하고, 스택 운전 및 성능 측정 시스템을 구성하여 연속운전을 하였다. cathode 가스로 가습된 순수 산소를 사용하였을 경우 최대출력은 2.89kW (0.36 W/cm²/cell)로 나타났으며 이때 스택의 단위부피당 출력밀도는 0.13 kW/l였다. 한편 수소/공기의 경우에는 최대 2.3 kW의 출력을 얻을 수 있었다. 스택은 1800여 시간동안 연속운전이 가능하였다. 스택의 연속운전 기간 중 PEMFC 스택의 성능저하가 나타나기 시작한 (VI)기간동안 스택의 성능은 평균 5.21 mV/hr의 속도로 감소하였다. 스택의 성능이 급격히 감소하기 시작한 1800시간 이후 스택을 해체하고 여러 분석법을 이용하여 성능저하요인에 대해 조사하였다. 분석결과 스택의 연속 운전동안 주로 실리콘 개스킷과 냉각수의 무기성분들이 스택내의 단위전지 구성요소인 Nafion 전해질 막을 통해 MEA의 전 영역으로 이동하며 촉매의 활성저하와 Nafion 전해질 막의 저항을 증가시켰다. 또한 연속 운전동안 전기화학적, 기계적 스트레스를 받은 전극의 촉매층 내에 포함된 Nafion 이오노머와 Pt 촉매의 손실로 인해 전기화학반응에 참여하는 촉매의 양이 줄었고, 전극과 Nafion 전해질 막간의 계면 접촉력이 약화되어 저항이 증가함으로써 이러한 요인도 스택성능 저하의 한 원인이라 할 수 있다.

스택의 성능을 좀더 향상시키고 수명을 연장하기 위해서는 균일하고 높은 성능을 나타내는 단위전지의 제작 및 스택 운전 환경의 차이를 최소화하는 기술의 개발이 필요하며, 또한 스택 성능저하의 원인이 되는 여러 오염원을 근본적으로 차단할 수 있는 연구가 선행되어야 한다.

참고문헌

- [1] Dircks, K. : 1998 Fuel Cell Seminar Abstracts, 726(1998).
- [2] Meyer, A.L., Gorman, M.E., and Callaghan V.M. : 1998 Fuel Cell Seminar Abstracts, 722 (1998).
- [3] Takasu, K. : Proceedings of the Fuel Cell Technology-Producing Green Cars at a Profit, London (1998).
- [4] Marcenaro B.G., and Federici F. : 1996 Fuel Cell Seminar Abstracts, 304 (1996).
- [5] 고영태 : "1kW급 고분자전해질형 연료전지 스택개발", 통상산업부 연구보고서, (1996).
- [6] 안상열, 오인환, 하홍용, 최형준, 조성아, 홍성안, 임태원 : 화학공학의 이론과 응용, 5 (2), 3393(1999).
- [7] 전영갑, 백동현, 양태현, 김창수, 신동열, : 화학공학의 이론과 응용, 5 (2), 3389(1999).
- [8] Erich Gulzow, H. Sander, N. Lorenz, A. Schneider, M. Schulze : 2000 Fuel Cell Seminar Abstracts, 156 (2000).
- [9] J. O'M Bockris and S. Srinivasan, "Fuel Cells: Their Electrochemistry", McGraw-Hill, NY (1969).

Elements	Al	Si	S	K	Fe	Cu	Cl	V	Cr
Amounts (wt %)	10 ⁰	10 ⁰⁻¹	10 ¹	10 ²	10 ²	10 ²	10 ²	10 ³	10 ³

Table 1. The Results of XRF analysis for impurities in the coolant after continuous operation.

Elements	Al	Si	S	K	Fe	Cu	Ni	Zn	Pb	Pt
Distance from edge of the MEA										
0	10 ²	10 ⁰	10 ⁰	10 ²	10 ²	10 ⁰	10 ²	10 ⁰	10 ²	10 ⁰⁻¹
1/3	10 ²	10 ¹⁻⁰	10 ⁰	10 ²	10 ²	10 ⁰	10 ²	10 ⁰	10 ²	10 ⁰⁻¹
2/3	-	10 ¹⁻⁰	10 ⁰	10 ²	10 ²	10 ⁰	10 ²	10 ¹⁻⁰	10 ²	10 ⁰⁻¹
3/3 (center of the MEA)	10 ²	10 ¹⁻⁰	10 ⁰	10 ²	10 ²	10 ¹⁻⁰	10 ²	10 ¹⁻⁰	10 ²	10 ⁰⁻¹

Table 2. The results of XRF analysis for the impurities in the MEA along the position after continuous operation(unit: wt%).

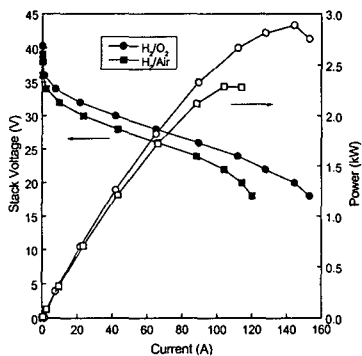


Fig. 1. Effect of oxidants on the stack performance.

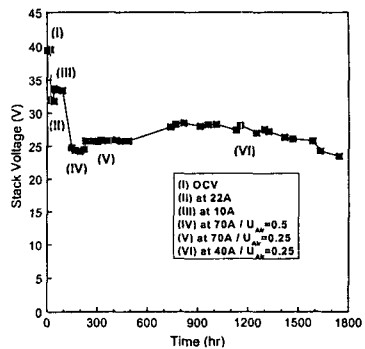


Fig. 2. Performance of the stack during the continuous operation ; $T_s = 75^\circ\text{C}$, $T_f = 75^\circ\text{C}$, $T_o = 70^\circ\text{C}$, $P = 1\text{atm}$, and $U_f = 0.5$.

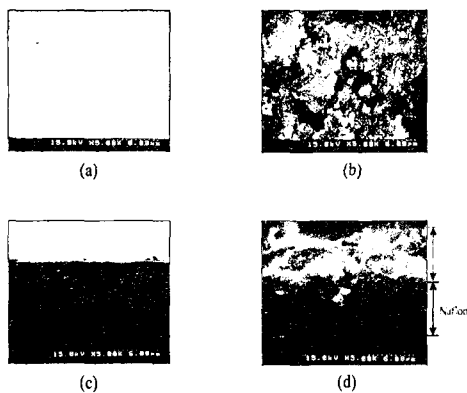


Fig. 3. SEM images of the Nafion 115 before and after 1,800 hr operation. (a) surface; before, (b) surface; after, (c) cross-section; before, and (d) cross-section; after.

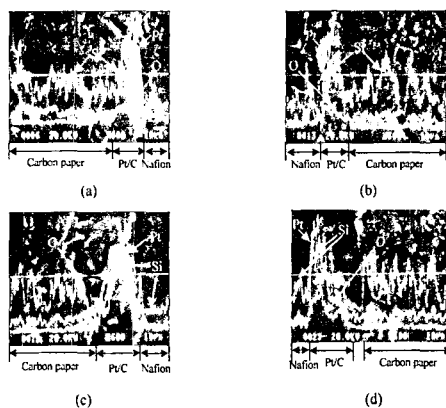


Fig. 4. EPMA images of the MEA before and after 1,800 hr operation. (a) anode; before, (b) cathode; before, (c) anode; after, and (d) cathode; after.