

고분자 전해질 연료전지의 활성화

고 재준¹⁾, 고 행진²⁾, 송 민규³⁾, 양 유창⁴⁾, 이 증현⁵⁾

Activation of polymer electrolyte membrane fuel cells

JaeJun Ko, HaengJin Ko, MinKyu Song, YuChang Yang, JongHyun Lee

Key words : Activation(활성화), Polymer electrolyte membrane Fuel cell(고분자 전해질막 연료전지), Membrane electrode assembly (막-전극 집합체)

Abstract : 고분자 전해질막 연료전지는 운전시 정상적인 성능을 발현하기 위해서 전지 본체 조립 후 초기 활성화 운전이 필요하다. 이러한 활성화 운전을 통해 전해질 사이의 수소이온이동 통로, 반응가스가 반응할 수 있는 촉매까지의 이동 통로, 촉매층내의 전기적 연속성을 확보함으로써 연료전지는 최적의 성능을 나타낼 수 있다. 본 연구를 통해 연료전지 활성화에 영향을 미치는 요인을 찾았고, 이를 통해 효과적이고 빠른 활성화 절차에 관한 연구를 수행하였다.

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 수소와 산소의 전기 화학적 반응을 통해 물과 열을 발생시키면서 전기를 발생 시키는 장치로, 다른 형태의 연료전지에 비해 효율이 높고, 전류밀도 및 출력 밀도가 크며 시동시간이 짧은 동시에 고체 전해질을 쓰기 때문에 전해질 조절이 필요 없는 장점을 가지고 있다. 또 반응 생성물이 순수 물이기 때문에 친환경적인 동력원으로 현재 전세계 자동차 업계에서 활발한 연구가 진행 중이다.[1,2]

연료전지는 크게 전기화학 반응을 일으키는 전극과 수소극에서 반응에 의해 생성된 수소이온을 전달는 전해질 막, 이러한 전극과 전해질 막을 지지하는 분리판 및 가스의 기밀을 유지시켜주는 가스켓 등으로 구성되어 있다. 공급된 수소는 수소극의 촉매에서 수소 이온과 전자로 분리되고, 분리된 수소이온은 전해질 막을 통해 공기극으로 넘어가게 되며, 이때 공급된 산소와 외부 도선을 타고 들어온 전자와 결합하여 물을 생성하면서 전기 에너지를 발생시킨다. 수소극 및 공기극에 사용되는 전극내 촉매는 일반적으로 백금이 사용되는데, 원활한 반응을 위해서는 반응가스와 생성된 수소이온 및 전자가 동시에 공존할 수 있는 부분이 필요하다. 이 부분을 삼상계면이라 하고, 전극 제조시 이러한 삼상계면을 최대한 확보하는 것이 중요

하다.

또한 전해질 막을 통해 이동하게 되는 수소 이온은 전해질 막이 충분히 가습되어 있을 때 높은 전도율을 나타낸다. 하지만 전지내 과도한 물의 함량은 홍수(flooding)현상을 초래하여 연료전지의 성능을 떨어뜨리게 된다. 따라서 연료전지 운전시 전지내의 물관리(water management)는 성능 확보를 위해 중요한 요소가 된다.

연료전지의 전극은 나피온 같은 수소이온 전달체와 백금과 같은 촉매를 혼합하여 만드는데, 연료전지 제작 후 초기 운전하여 전기화학 반응시 그 활성화도가 떨어진다. 그 이유로는 1) 반응물의 이동 통로가 막혀 촉매까지 도달할 수 없음, 2) 촉매와 같이 삼상계면을 이루고 있는 나피온과 같은 수소이온 전달체가 운전 초기 쉽게 가수화가 되지 않음, 3) 수소이온 및 전자의 연속적인 이동성 확보가 되지 않았기 때문이다. 이 때문에 막-전극 집합체 및 분리판을 이용하여 연료전지 조립한 후 연료전지의 성능을 최대한 확보하기 위해서는 활성화(Activation)라는 절차가 필요하다. Pre-conditioning, break-in 으로 불리기도 하는 이러한 활성화의 목적은 반응에 참여하지 못하는 촉매를 활성화 하고, 전해질 막 및 전극내 포함된 전해질을 충분히 수화시켜 수소이온 통로를 확보하는 것이다.[3,4]

연료전지를 최고 성능까지 도달시키기 위해 실시하는 활성화는 수시간 또는 수일이 걸릴 수 있고, 또는 적절치 못한 활성화로 인해 최고의 성능

에 도달할 수 없을 수도 있다. 이렇게 부적절한 활성화 절차는 많은 양의 수소 사용을 초래하고, 연료전지 대량 생산시 생산 속도가 감소되는 문제 초래하게 된다.

본 연구에서는 활성화가 연료전지의 성능에 미치는 영향을 평가 분석하였고, 연료전지의 빠르고 완전한 활성화에 미치는 운전 요소 및 적절한 연료전지의 활성화 방법을 제시하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 연료전지 제작 및 설치

연료전지는 공급가스가 흐를 수 있는 서펜타인 유로가 형성된 분리판 사이에 막-전극 집합체와 가스확산층을 둔 후 일정압력으로 체결하여 제작하였다. 막-전극 집합체(MEA)로는 전극 면적이 250cm^2 인 상용 MEA가 사용되었고, 가스확산층(GDL)은 SGL사의 20Series 가 사용되었다. 이렇게 제작된 셀을 3셀로 하여 스택을 제작하였으며, 이를 연료전지 운전장치에 장착하여 평가하였다.

그림 1은 연료전지 시스템의 개략도를 나타낸 것이다. 연료전지 운전 장치는 공급가스인 수소와 공기 유량을 조절할 수 있는 MFC(Mass flow controller), 반응가스의 가습을 위한 버블러(Bubbler) 가습기, 가습기 및 가스라인의 온도를 제어할 수 있는 온도제어기 등으로 구성되어 있다. 스택의 온도는 스택내부를 냉각 유로를 순환하는 D-I water 냉각수 순환 장치(Water bath)의 온도 및 유량 제어를 통하여 조절하였다. 연료전지의 성능은 TDI RBL488 series Electronic loader를 이용하여 전압과 전류 측정을 통해 평가하였고, 연료전지의 분극저항 측정을 위해 임피던스 분석 장치(Gamry, Model FC350)를 이용하였다.

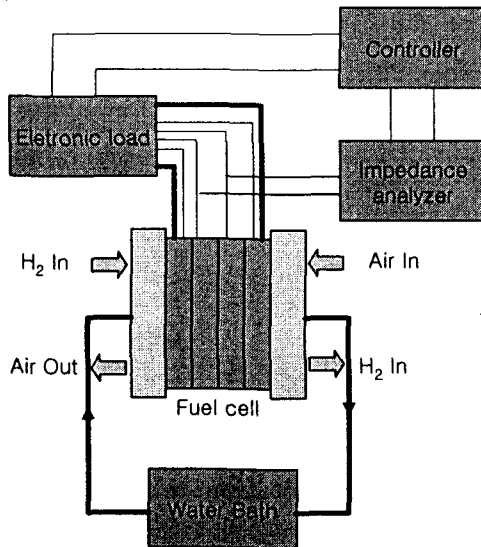


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

2.2 연료전지 운전 및 평가

반응가스로는 수소와 공기를 이용하였고, 유량은 전류가 변할 때마다 전기화학적 양론비인 Stoichiometry ratio로 수소 1.5, 공기 2.0으로 맞추어 흘려주었다.

연료전지를 운전장치에 장착 후 활성화할 때의 운전절차는 다음과 같다. 1) 냉각수 순환 장치(Water bath)와 연료전지 운전 장치의 가습기 및 가스 라인 온도 상승시킨다. 2) 운전을 위한 온도에 도달하였을 때 냉각수를 스택에 공급하며 반응가스를 흘린다. 3) 전자부하를 이용하여 전류를 변동시키면서 전압값을 측정한다. 이때 전류값에 따라 가스 유량을 조절해 준다. 4) 운전이 끝나면 전류를 차단한 후 유량 공급을 중단하고 온도제어를 위한 열원 공급을 중단한다.

대면적의 MEA의 분극저항을 측정하기 위해 고전류에서의 임피던스 분석이 가능한 Gamry Potentiostat/Galvanostat FC350을 사용하여 1mHz부터 50kHz의 주파수 범위에서 측정하였다. 기준전극이자 상대전극으로 수소전극을 사용하였고, 교류전압의 진폭은 2A로 하였으며, 전지에 각각 40A, 100A, 200A의 일정 전류를 걸어준 상태(Galvanostatic mode)에서 운전 조건 별 임피던스 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 일정전압에서의 활성화 결과

그림 2와 3은 운전 전압이 MEA의 활성화에 미치는 영향을 평가한 결과이다. 전류 제어를 통해 연료전지의 전압을 각각 0.6V와 0.4V에 가깝게 맞추어 평가하였다. 활성화 시작 직후 연료전지의 성능이 급격히 증가하였는데, 이때 전류량을 증가시켜 전압을 맞추었다. 시간이 지남에 따라 증가 폭은 크게 둔화됨을 두 그림을 통해 알 수 있다. 각 전압 조건에서 활성화를 3시간 동안 한 후 각각의 성능은 200A에 0.612V와 380A에서 0.422V를 나타냈다. 그림 4는 10시간 이상 운전하여 완전히 활성화 완료된 연료전지를 다양한 운전 조건에서 전압-전류 특성을 나타낸 것이다. 그림 2와 3의 조건이 동일조건에서 완전히 활성화가 된 전지 성능(200A에 0.652V, 380A에 0.440V)에 비해 각각 6.1%, 4.0% 낮음을 알 수 있다. 상대적으로 0.6V보다 0.4V의 저전압에서 동일 시간동안에 연료전지의 활성화가 더 잘 됨을 알 수 있다. 그 이유로는 낮은 전압에서 전기화학반응으로 인한 생성수가 더 많이 생겨 전해질의 가수화가 더 빨리 진행되기 때문이다.

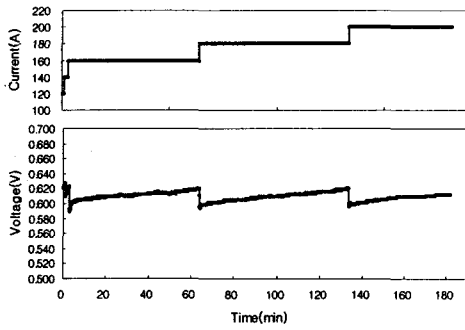


Fig. 2 Current and Voltage of an activated cell. Cell voltage maintain between 0.60V and 0.62V

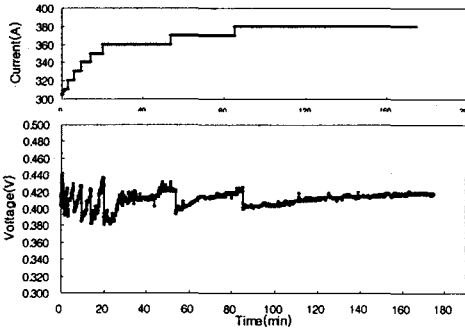


Fig. 3 Current and Voltage of an activated cell. Cell voltage maintain between 0.40V and 0.42V

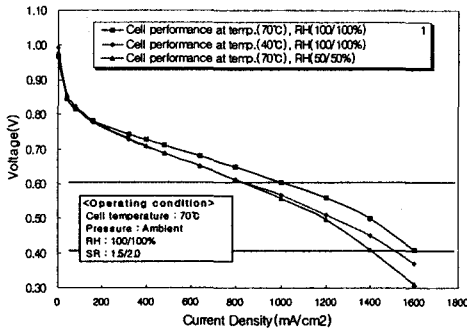


Fig. 4 Performances of an activated cell at different operating condition

3.2 활성화 전후에 따른 성능 및 임피던스 분석 결과

그림 5는 활성화 전과 후, 그리고 부분적으로 활성화가 되었을 때 연료전지 성능을 전류-전압 특성으로 비교하여 나타낸 것이다. 연료전지는 70°C, 상압에서 운전되었으며, 상대습도는 수소극, 공기극 모두 100/100%로 하였다. 활성화 전과 후를 비교하였을 때 전류-전압 거동은 저 전류 영역에서부터 큰 차이를 보였다. 이것은 활성화

과 과전압이 큰 차이를 보이기 때문에 촉매 표면에서의 반응이 원활치 못했기 때문이다. 또한 0.4V 근방에서 3시간 동안 활성화 한 후 전류-전압 특성을 평가한 경우 저 전류 영역에서 미세한 차이를 보이고 있고, 전류 증가함에도 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

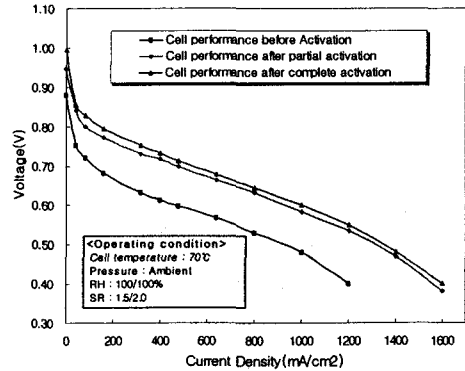


Fig. 5 Effect of activation on performance of fuel cell

그림 6은 그림 5에서 나타난 연료전지 특성을 40A, 100A, 200A의 각 전류에서 임피던스 분석을 통해 나타낸 그림이다. 그림의 X절편이 나타내는 전해질 저항과 전하전달 과전압은 활성화 하기 전이 활성화를 한 후보다 큰 것으로 나타났다. 즉, 활성화를 통해 전해질 저항과 전하전달 과전압이 줄어들음을 알 수 있다. 또한 0.4V에서 3시간 동안 활성화 과정을 거친 경우에는 전해질 저항을 완전 활성화 한 것과 거의 같지만 전하 전달 저항의 경우에는 차이가 남을 알 수 있다.

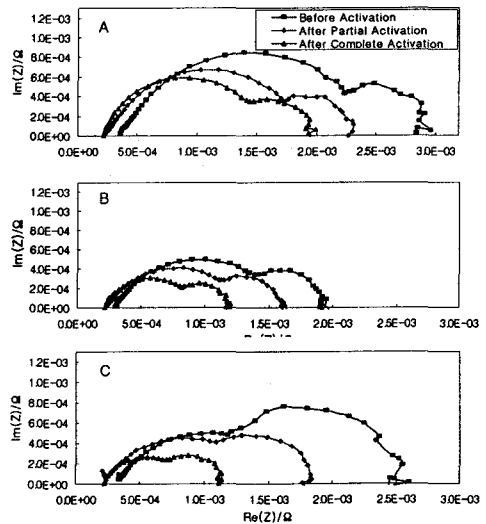


Fig. 6 Effect of activation on the impedance spectra. A:40A, B:100A, C:200A

3.3 전압사이클 시간에 따른 활성화 결과

일정 전압하에서 연료전지를 운전하는 것으로 연료전지를 완전히 활성화 시킬 수 없는 것을 앞 실험을 통해서 알았다. 그림 7은 연료전지에 전압 사이클을 가함으로 셀 내부에 유동변화를 주면서 활성화를 한 결과이다. 전압 사이클은 일정 시간 동안 전류를 뽑아 일정 전압을 유지한 후, 다시 전류를 제거하여 OCV 상태로 연료전지를 두는 사이클은 반복하여 실시하였다. 그림 7에서의 두 그래프는 전압을 OCV와 0.4V로 전압을 번갈아 유지하고, 이 때의 전압 유지 시간을 OCV는 두조건 모두 1분으로 0.4V에서는 각각 10분과 5분으로 둔 상태에서 전류 변화를 측정한 그림이다. 두조건 모두 활성화 초기에 급격한 성능 증가를 나타냈고, 시간이 지남에 따라 완만한 성능 증가를 나타냈다. 0.4V에서 10분 동안 유지시켰을 때에는 약 2시간 30분 후 성능이 일정하게 나와 활성화가 완료됨을 알 수 있었고, 5분 동안 유지시켰을 때에 약 2시간 후부터 성능이 일정하게 나옴을 알 수 있다. 이때의 활성화 완료 기준은 각 사이클시 1600mA/cm²의 전류밀도에서 전압 차이 3mV 이내로 하였다. 전압 사이클을 자주 반복해 줌으로 연료전지의 활성화를 빠른 시간내에 완료할 수 있음을 알 수 있었다. 이것은 반복적인 전압 사이클시 OCV 조건에서 발생하는 과량의 가스 공급이 닫혀있던 반응 가스의 이동통로를 더 빠르게 생성시키고, 저 전압에서 발생하는 생성수가 전해질의 수화를 촉진하였기 때문이다.

그림 8은 0.4V에서 10분간 유지하고 OCV에서 1분간 유지할 때, OCV의 변화율을 시간에 따라 나타낸 결과이다. 초기에 OCV는 0.892V로 낮은 값을 나타내었지만, 전압 사이클이 반복됨에 따라 OCV가 높아졌고, 활성화가 점차 완료되어 감에 따라 OCV 변화율이 줄어들음을 알 수 있다. 이는 주로 OCV에 영향을 미치는 요소인 반응가스 크로스오버(Crossover)가 활성화가 진행됨에 따라 줄어들었고, 이는 활성화 진행 동안에 전해질 막이 점차 수화되어 나타나는 현상으로 볼 수 있다.

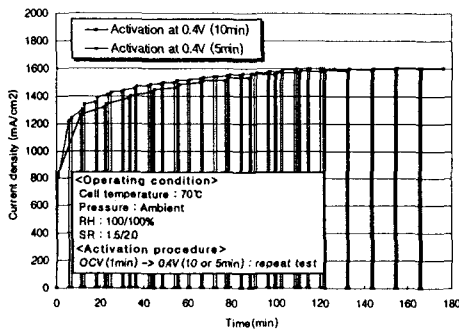


Fig. 7 Effect of ativation on performance during voltage cycling.

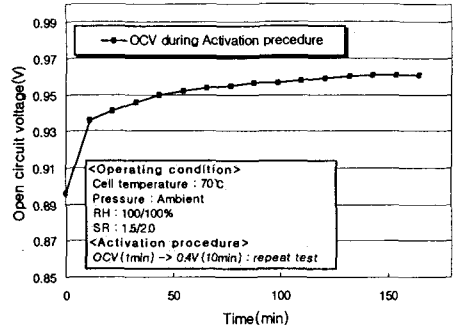


Fig. 8 Effect of ativation on the open circuit voltage(OCV).

3.4 운전 상대습도에 따른 활성화 결과

그림 9는 가습조건이 활성화에 미치는 영향을 평가한 결과이다. 활성화는 절차는 그림 7에서와 동일하게 OCV와 0.4V의 전압 사이클을 각 1분과 10분씩 주어 실시 하였다. 수소극과 공기극으로 들어가는 반응 가스의 상대습도를 각각 100%로 하였을 때에는 약 2시간 30분 정도 지났을 때, 전지 성능이 약 0.40V에 1610mA/cm²로 일정하게 나왔다. 반면에 상대습도 50%로 활성화를 시작한 경우 약 1시간 지난 후부터 성능이 0.4V일 때, 1360mA/cm²로 일정하게 나왔고 더 이상 성능 증가가 나타나지 않음을 알 수 있다. 하지만 이 때의 전지 성능은 활성화를 완전히 끝마친 후 50% 상대습도 조건에서 평가한 스택 성능인 0.4V에서 1465mA/cm² 보다 약 7.2% 낮게 나옴을 알 수 있다. 이것은 상대습도 50%로 활성화 하였을 경우 완전히 활성화하는 것이 어렵다는 것을 알게 해준다. 활성화가 완료되지 않은 연료전지를 상대습도 100%로 다시 활성화를 하였을 경우에도 활성화가 완료될 수 있음을 알 수 있다.

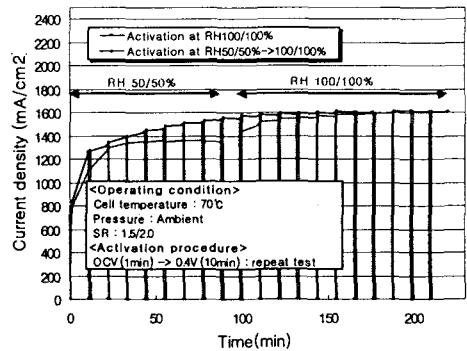


Fig. 9 Effect of ativation at differnt humidify condition on performance.

3.5 운전 온도에 따른 활성화 결과

그림 10은 운전 온도가 활성화에 미치는 영향을 평가한 결과이다. 활성화는 절차는 그림 7에서와 예서와 동일하게 OCV와 0.4V의 전압 사이클을 각 1분과 10분씩 주어 실시 하였다. 연료전지의 운전온도는 각각 70℃와 40℃로 유지하였으며 상대습도는 수소극, 공기극 모두 100%로 하였다. 70℃에서 활성화 하였을 때에는 2시간 30분부터 성능이 거의 동일하게 나와 활성화가 완료되었다. 반면에 40℃에서 활성화 하였을 때는 2시간 30분 지났을 때, 전지 성능이 약 1244mA/cm²로 활성화를 완료한 후 40℃에서 평가한 성능인 1420mA/cm² 보다 약 12.4% 낮게 나옴을 알 수 있다. 즉, 낮은 온도에서 활성화 하는 것은 장시간 동안 활성화를 해도 활성화가 되지 않음을 알 수 있었다. 이렇게 활성화가 되지 않는 이유는 온도가 촉매의 완전한 활성화에 큰 영향을 미치고 있고, 활성화에 영향을 미치는 전해질 막내에 수분 공급을 높은 온도에서 포화 수증기가 더 잘 공급함을 알 수 있다.

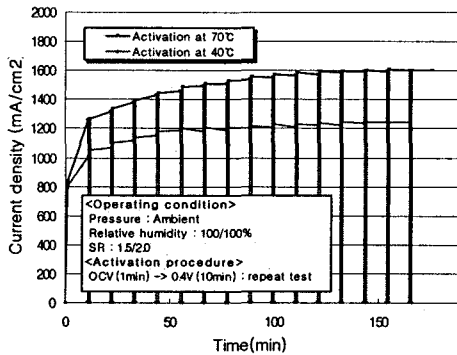


Fig. 10 Effect of activation at different temperature condition on performance.

4. 결론

연료전지의 활성화를 빠르고 완전하게 하기 위해서는 높은 온도 및 높은 상대습도 조건에서 저전압과 OCV 상태의 스텝 형식의 전압 거동을 주었을 때 가장 좋은 결과를 나타내었다. 특히 운전온도 70℃, 상대습도 100/100%에서 OCV와 0.4V의 전압 사이클을 각각 1분과 5분씩 실시하였을 때 2시간 이내로 활성화를 완료시킬 수 있다.

References

[1] I. H. Oh, H. Y. Ha and T. H. Lee, Chemical Industry and Technology, 16, No.5, 431(1998)

[2] S. J. Lee and S. Mukerjee, Electrochimica Acta, 43, 3693(1998)
 [3] Zhigang Qi, Arthur Kaufman, J. Power Sources, 111, 181(2002)
 [4] Zhigang Qi, Arthur Kaufman, J. Power Sources, 114, 21(2003)