

MEA의 장기 성능 향상을 위한 VLD 기술 개발

임 상진*, 김 형준, 조 은애, 이 상엽, 임 태훈

VLD technique for MEAs performance enhancement

SangJin Lim, HyoungJuhn Kim, EunAe Cho, SangYeop Lee, TaeHoon Lim

Key words : PEMFC(고분자 전해질 연료전지), shut-down(작동-멈춤), durability(내구성), purging(퍼징), degradation(열화)

Abstract : For commercialization of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC), durability of membrane electrode assemblies (MEAs) has to be improved. Especially, long-term stability of MEA is one of the most important issues for frequent shut-down and start-up processes of PEMFC. The degradation of MEA could be attributed to chemical attack of hydrogen peroxide radicals that are formed at high cell voltages without any special treatment to remove residual hydrogen from anode gas channel after shut-down of the fuel cell. In this study, we investigated the long-term stability of MEA under different on/off operation conditions. Residential hydrogen gas was removed from the anode flow channel by purging air or nitrogen. Also, a dummy resistance was applied to the fuel cell to exhaust residential hydrogen at the anode. In these cases, MEA showed much more stable durability. Electrochemical characteristics of the fuel cell were measured by repeating the on/off cycles with the hydrogen removal processes. Also, degradation of MEA components was examined by SEM, TEM and XRD analyses.

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 다른 형태의 연료 전지에 비해 효율이 높고 작동온도가 낮으며 시동 시간이 짧고 응답특성이 우수해 미래 전기자동차의 동력원으로서 각광 받고 있다. 많은 연구에도 불구하고 자동차용 고분자 전해질 연료전지의 상용화를 위해서 해결해야 할 기술적인 문제가 남아있는데, 가격과 내구성이다. 고분자 전해질 연료전지의 주된 구성요소인 고분자 전해질 막과 백금 촉매, 그래파이트 분리판의 가격이 높아 성능 향상 또는 대체 소재 개발을 통해 스택의 제조 비용을 낮추어야 한다. 상용화를 위한 내구성 목표는 승용차의 경우 운전시간 5,000 시간 이상, 작동/멈춤 12,000 회 이상이나 현재의 기술은 이에 못 미치고 있다⁽¹⁾.

자동차용 연료전지의 경우 필연적으로 작동/멈춤을 반복하게 되는데, 정부하 운전을 하는 경우보다 연료전지의 성능 감소가 빠르게 진행되는 것으로 알려져 있다. 이는 운전을 정지했을 때 연료극 기체 유로에는 수소가, 공기극 기체 유로에는 공기가 남아 연료전지가 열림회로 전위 (open circuit voltage, OCV) 상태가 되어 과산화수소 생성 등으로 막과 전극의 열화를 촉진시키기 때문인 것으로 알려져 있다⁽²⁾. 따라서 운전 정지 시 연료극 유로에 남아있는 수소를 제거함으로써 반복적인 작동/멈춤에 의한 연료전지의 막 전극 집합체 (Membrane Electrode Assembly, MEA) 열화를 방지할 수 있을 것으로 기대된

* 한국과학기술연구원

E-mail : coo7803@naver.com

Tel : (02) 958-6828 Fax : (02) 958-5199

다. 본 연구에서는 작동/멈춤을 반복하면서 운전 정지 시 연료극에 남아 있는 수소를 공기 또는 질소 가스로 퍼징하여 제거하는 방법과 연료극과 수소극에 저항체를 연결하여 수소를 제거하는 방법을 적용하여 MEA 내구성을 향상시킬 수 있는 운전 정지 기술을 개발하고자 하였다⁽³⁾.

2. 실험

2.1 단위전지 운전

작동/멈춤을 반복하는 운전모드를 모사하기 위해 Fig. 1 과 같은 부하 변동 싸이클을 설정하였다. 운전을 시작하기 전에 15 분간 반응가스인 수소와 공기를 각각 연료극과 공기극에 공급하고 (step 1) 가스 공급을 계속하면서 부하를 일정한 속도로 15 A 로 증가시켜 (step 2) 15 분간 유지한 후 (step 3) 다시 서서히 부하를 0 으로 감소시켰다 (step 4).

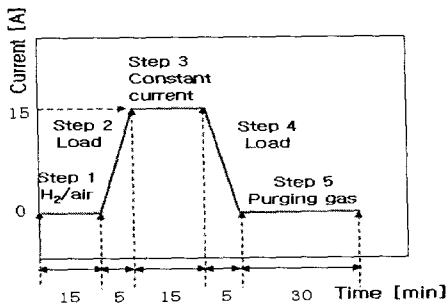


Fig. 1 The load cycle employed in this study.

부하가 제거되는 순간 여러 가지 보관 상태를 모사하기 위해 4 가지 방법을 적용하였다 (step 5). 먼저 수소를 제거하는 어떠한 기법도 적용하지 않는 경우를 모사하기 위해 연료극과 공기극에 각각 수소를 공급하는 방법 (온도와 습도 변화의 영향을 배제하기 위해 보관 상태에서도 운전상태와 동일한 온도와 상대습도, 유량의 수소와 공기를 공급하였다), 운전종료와 동시에 공기와 질소를 각각 공급해 연료극의 수소를 제거하는 방법, 마지막으로 연료극과 공기극을 저항체(0.5Ω)로 연결해 잔존 수소를 제거하는 방법을 적용하였다. 앞으로 저항체를 사용하는 방법을 VLD(Voltage Limiting Device)라 하겠다. 이 경우 반복 횟수는 50회로 하였다. 추가로 저항체의 크기(VLD 0.1 Ω과 VLD 0.5Ω)를 달리하면서 연료극과 공기극 양단에 기습된 공기를 강제 퍼징해 주었으며 400

회 반복 수행하였다.

Fig. 1 과 같은 부하 변동은 NATIONAL INSTRUMENTS 의 Labview™ program을 이용하여 제어했으며, electric load (DAEGIL, EL-500P)와 PC를 연결시켜 측정된 전압이 PC에 저장되도록 하였다.

2.3 전기화학 분석

단위전지의 전기화학 특성을 분석하기 위해 작동/멈춤 반복운전을 반복하면서 매 10 회 마다 임피던스와 선형전위흐기 시험을 수행하였다⁽⁴⁾.

2.4 운전 후 분석

작동/멈춤 반복운전으로 인한 MEA 의 특성변화를 조사하기 위해 운전 전후 SEM을 이용하여 MEA 의 단면을 관찰하였고 XRD, TEM를 이용해 촉매의 입자 크기 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 성능 감소

Fig. 2는 각각의 보관 방법에 대해 Fig. 1 의 부하변동에 따른 전압의 변화를 측정한 결과이다. 네 가지 경우 모두 연료극과 공기극에 각각 수소/공기를 주입하는 step 1 에서는 1.0 V 정도의 열림회로 전위(OCV)를 나타내고 step 2 에서는 부하를 증가시키기에 따라 전압이 서서히 감소하여 15 A 에서는 약 0.6 V를 유지하였으며 (step 3), 부하를 서서히 제거함에 따라 전압이 다시 OCV로 회복되었다 (step 4). Step 5 에서의 거동은 보관방법에 따라 각각 다르게 나타났다. Fig. 1(a)의 수소/공기 공급의 경우 OCV를 유지하였다. Fig. 1(b)와 1(c) 에 나타난 공기/공기, 질소/공기를 주입한 경우 연료극의 잔존수소가 제거됨에 따라 공기/공기, 질소/공기의 평형전압인 0, 0.9 V 로 감소하였다. 저항을 연결해 수소를 제거한 경우도 Fig. 1(d) 에 나타난 것처럼 수초 이내에 전압이 0 으로 감소하였다.

Fig. 3은 저항체의 크기를 달리하여 수행한 실험의 전압 변화를 나타낸 그림이다. Fig.2의 (b)와 (d)의 결과와 유사하며 수초 내에 0V까지의 하강을 확인하였다.

작동/멈춤을 50 회와 400회 반복하면서 step 3 이 끝나는 지점에서의 전압을 측정하여 Fig. 4 에 도시하였다. Fig. 4(a)에 나타난 15 A 에서의 전압은 현저히 감소하였다. 연료극에 수소와 질소를 공급한 경우 각각 2.72, 2.7 mV/cycle 의 속도로

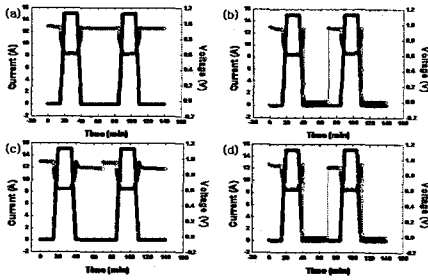


Fig. 2 Typical voltage responses to the load cycle in Fig. 1; (a) H₂/Air, (b) air/air, (c) N₂/air and (d) resistance/air.

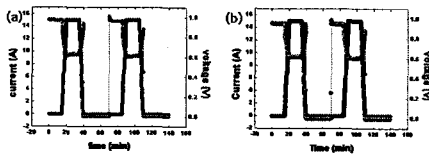


Fig. 3 Typical voltage responses to the load cycle in Fig. 1; (a) 0.1Ω and (b) 0.5Ω

전압이 감소하였으나, 공기와 저항을 이용해 수소를 제거한 경우 각각 1.17, 0.13 mV/cycle의 속도로 전압이 감소해 공기나 저항체를 이용해 운전 종료 후 연료극 유로 내의 잔존수소를 제거함으로써 작동/멈춤 반복 운전에 따른 성능 저하를 감소시킬 수 있는 것으로 나타났다. Fig.3(b)에서는 저항체 크기 변화에 따른 성능 측정에서는 0.1Ω과 0.5Ω 모두 0.41mV/cycle로 거의 유사한 성능 감소 값을 나타내었다.

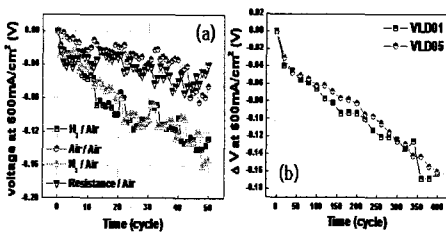


Fig. 4 Effects of hydrogen removal method on decreases in the cell voltage measured at the end of step 3 (@600 mA/cm²) at difference conditions.

3.2 전기화학적 분석

Fig. 5(a)는 50회 반복하는 동안의 전하전달 저항의 변화를 나타내었으며, Fig. 4(b)는 400회 반복 실험 후의 전하전달 저항의 변화를 나타낸 그림이다. 수소/공기, 질소/공기를 주입한 경우 약 7.5 Ωcm²이 증가하였으나, 공기 또는 저항으

로 잔류 수소를 제거한 경우에는 약 2~3 Ωcm² 정도만 증가하였다. 횟수의 차이는 있지만 반복횟

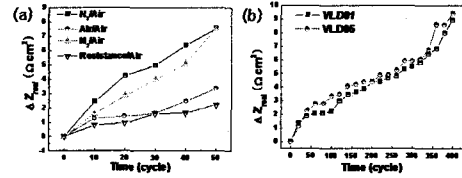


Fig. 5 Effects of the hydrogen removal methods on change of charge transfer resistance at (a) various conditions and (b) difference resistance condition.

수 1회당 증가폭은 50회 반복실험과 유사하며 저항의 크기에 따른 영향은 연료전지 성능 저하에 크게 작용하지 않는 것으로 보이나 차후에 확인이 필요한 부분이다. 하지만 전하전달 저항은 전극에서 전기화학 반응이 일어나는데 있어서 저항을 의미하며 전기화학 반응은 촉매의 표면에서 일어난다. 즉, 전하전달 저항이 커진다는 것은 촉매의 금속입자 표면에서 전기화학 반응이 잘 일어나지 못한다는 것이다. 이러한 결과는 연료극 잔존수소가 전극과 전해질 계면의 삼상계면을 손상시킴을 의미하며, 잔존수소를 제거함으로써 삼상계면의 손상을 감소시켜 성능 저하를 방지할 수 있음을 보여준다.

3.3 운전 후 분석

각각의 반복 실험 조건 중 작동/멈춤 반복 운전 후 MEA의 특성변화를 조사하기 위해 SEM, XRD, TEM 분석을 수행하였다. Fig. 6은 400회 반복 수행을 마친 후의 MEA 단면에 대한 SEM 사진이다. 50회 반복 운전 전 전해질막의 두께는 약 50 μm였으나 운전 후에는 4 μm 정도 감소한 것으로 관찰되었다. 그러나 수소 제거 방법의 영향은 나타나지 않았다. 이는 공기나 저항을 이용한 잔존수소 제거가 전해질 막의 손상에는 영향을 미치지 않음을 의미하며 이는 전극과 전해질 계면의 손상으로 인한 ohmic 저항의 증가와 전해질 막의 두께

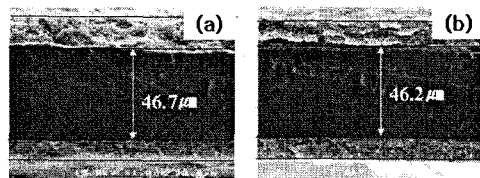


Fig. 6 Cross-sectional SEM image for the MEAs after 400 cycles; (a) 0.1Ω and (b) 0.5Ω.

감소로 인한 ohmic 저항의 감소가 상쇄되었기 때문이라고 사료되나, 이에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다.

Table. 1 Catalyst particle after 400 cycle .

	Anode(nm)	Cathode(nm)
Fresh catalyst	4.9	5.1
VLD 0.1Ω	9.2	11.1
VLD 0.5Ω	9.3	12.2

Table. 1은 400회 반복 운전에 대한 XRD 분석 결과이다. 운전 전 Pt 촉매의 결정크기는 연료극과 공기극 모두 약 5 nm 였으나 운전 후에는 각각 약 9, 10 nm 로 2 배 가량 증가하였으며 연료극보다는 공기극의 촉매 입자가 더 커졌음을 알 수 있다. 또한 step 5에서 연료극에 수소나 질소를 공급한 경우보다는 공기나 저항으로 수소를 제거한 경우 촉매 입자가 더 작은 것을 확인할 수 있다. 이는 작동/멈춤 반복으로 인한 촉매 입자의 소결이 성능 감소의 주요한 원인 중 하나이며, 운전 종료 후 연료극 잔존 수소를 공기를 주입하거나 저항체를 연결하여 제거함으로써 성능저하를 감소시킬 수 있음을 의미한다.

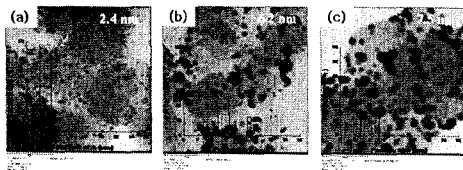


Fig. 7 TEM image for the anode catalyst after 400 cycles; (a) fresh sample, (b) 0.1Ω and (c) 0.5Ω

Fig. 7은 400 회 반복 운전 전후 측정된 연료극 촉매의 TEM 사진이다. 실험 초기 2.9nm에서 6.2과 7.5nm로의 증가를 보였고 이를 단위 반복 횟수로 나눌 경우 50회 반복 실험의 결과와 유사함을 나타낸다. 이는 운전 종료 후 공기나 저항을 이용해 수소를 제거함으로써 촉매의 소결을 방지하여 성능저하를 감소할 수 있음을 의미한다. 연료극의 경우와 마찬가지로 공기나 저항으로 연료극 잔존 수소를 제거한 경우 400 회 반복 운전 후 촉매 입자 크기가 6.6과 8.5 nm 로 촉매의 소결이 일어났다. 이들 결과에서 주목할 점은 H₂ 분위기에서의 촉매 입자 크기의 증가이다. H₂ / Air 조건의 연료전지는 가습된 가스와 생성된 수분으로 인해 다른 조건에 비해 더 많은 수분이 촉매 주위에 존재하게 된다. 이처럼 촉매 주위에 물이 있는 환경인 경우, 물이 담체에 담지 되어 있는 금속 입자 성장의 활성화 에너지를 낮춰, 금속 결정의 이동(crystallite migration)을 통

한 금속 입자의 성장(particle growth) 현상을 일으키게 된다^(6,7). 그러므로 연료극에 비해 공기극의 금속 입자의 크기가 운전 전의 금속 입자의 크기와 비교하였을 때 더 크게 성장하였으며, H₂ / Air 조건의 연료전지의 성능 저하가 가장 크게 나타났다고 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 고분자전해질 연료전지의 반복적인 작동/멈춤 운전에 따른 성능을 측정하고, 운전 정지 시 연료극의 잔존 수소를 제거하는 방법이 성능 저하에 미치는 영향을 조사하였다. 작동/멈춤 50 회 반복 운전은 전해질 막의 두께를 약 20 % 정도 감소시켰으나 전해질 막을 통한 수소투과도나 ohmic 저항에는 변화가 없었다. 그러나 전하전달저항은 현저하게 증가하였고, 촉매 입자의 크기도 XRD 나 TEM 으로 측정된 결과 2 배 이상 증가하여 성능 저하의 주요한 원인으로 나타났다. 운전 종료 후 연료극 잔존 수소를 공기나 저항을 이용해 제거하는 경우 촉매 입자 크기의 증가폭이 적어, 촉매의 소결을 감소시켜 성능 저하를 방지하는 것으로 나타났다.

References

- 1) Shanna D. Knights, Kevin M. Colbow, Jean St-Pierre, David P. Wilkinson, Journal of Power Sources, 127, 2004, 127-134
- 2) T. Kinumoto, M. Inaba, Y. Nakayama, K. Ogata, R. Umebayashi, A. Tasaka, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, "Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide", Journal of Power Sources, in press (2005)
- 3) Meyer, Alfred, P., Callaghan, Vincent, M., "PROCEDURE FOR PURGING A FUEL CELL SYSTEM WITH INERT GAS MADE FROM ORGANIC FUEL", PCT WO 03/032426 A1, 17 April 2003.
- 4) 백운기, 박수문. "전기화학; 계면과 전극과정의 과학·기술", 2판, 청문각, 서울, 2003, pp. 146-147.
- 5) M. S. Wilson, F. H. Garzon, K. E. Sickafus and S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc., 140, 1993, 2872
- 6) J. A. S. Bett, K. Kinoshita and P. Stonehart, J. Catal., 41, 1976, 124
- 7) M. S. Wilson, J. A. Valerio and S. Gottesfeld, Electrochem. Acta, 40, 1995, 355