

열 열화에 의한 수소 연료전지용 냉각수의 절연파괴 특성

김윤형*, 최강월*, 한상옥*, 이세현**, 용기중***
 충남대학교*, 한국폴리텍IV대학**, 자동차성능연구소***

Breakdown Characteristic of Coolant for Hydrogen Fuel Cell by Thermal Aging

Yoon-Hyoung Kim*, Kang-Wal Choi*, Sang-Ok Han*, Sei-Hyun Lee**, Gee-Joong Yong***
 Chungnam National University*, Korea Polytechnic IV College**, Korea Automobile Testing & Research Institute***

Abstract - 본 논문에서는 차량용 수소 연료전지 냉각수의 절연열화 특성을 평가하기 위해 냉각수 시료에 대해 운전온도 보다 가혹한 열 열화 조건을 인가하여 그 특성을 평가하였다. 연료전지 냉각수의 절연열화 기구는 냉각수 내 이온성 불순물 증가로 인한 도전을 상승, 유기물 성분의 열열화로 인한 절연저항 및 유전특성 변화 등으로, 이는 연료전지 차량의 절연저항 저하 등의 문제를 야기시킬 수 있다. 본 논문에서는 이온성 불순물에 의한 국부적인 절연특성을 평가 하기 위해 상용 전기전도도미터를 이용한 비전도도 측정 및 열열화로 인한 유기물 성분인 절연성 부동액의 유전특성 변화를 진단하여 열 열화된 냉각수의 전기전도도 및 전기용량 특성을 평가하였다. 또한 각 시료에 대한 내전압 시험을 진행하여 열 열화와 절연파괴 특성의 관계를 확인하였다.

1. 서 론

수소연료전지는 수소를 연료로 하여 대기 중의 산소와 전기화학적 반응을 거쳐 직류전원을 생산하는 일종의 발전장치로 기존 내연기관에 비해 2배 이상의 높은 시스템 효율과 유해가스 배출이 거의 없는 저공해, 고효율의 차세대 에너지원으로 주목받고 있으며 그 용도가 집중발전 및 분산전원, 차량 및 선박 등의 수송 장치 전원, 각종 휴대용 장치의 전원 등으로 다양하게 활용될 수 있는 장점을 지니고 있다[1,2].

수소연료전지용 냉각수는 사용 중에 연료전지의 전기화학적 반응열로 인해 열분해 및 산화에 의해 경년변화를 일으켜 초기의 특성이 저하하기 때문에 전기전도도 상승으로 이어진다. 냉각수의 전기적 성능저하는 연료전지 스택의 절연저항을 저하시키므로 차체의 누설전류는 증가하게 되고, 누설전류는 차량에 탑재된 전자제어 장비에 오동작을 일으켜 차량 주행 안정성에 심각한 영향을 주며, 특히 누설전류가 일정 수준 증가하게 되면 차량을 운전하거나 정비하는 인체에 대한 감전 사고가 발생할 수 있어 차량용 연료전지 시스템에 있어서 치명적이라 할 수 있다[3].

본 논문에서는 차량용 수소연료전지 스택의 전기화학적 반응열을 냉각수와 동시에 스택 내부의 절연저항을 유지해주는 비전도성 열매체유의 경년변화에 따른 절연상태를 진단하기 위해 열 열화 조건을 인가하여 시험 시료를 열화시킨 후에 상용 비전도도 및 비유전율 측정 장비를 이용하여 정전용량과 전기전도도 측정을 하였으며, 냉각수의 각 열화 조건에 따른 내전압 시험을 진행하여 절연파괴 전압을 측정함으로써 열화 상태에 따른 냉각수의 절연파괴 특성을 평가하고 분석하였다.

2. 관련 이론

2.1 액체유전체의 유전특성

한 쌍의 전극 사이에 유전체를 채운 커패시터에 직류 전압 V 를 인가하여 전극 간에 축적된 전하량을 Q 라 하고, 이때의 커패시터의 정전용량을 C 라 하면 각각은 다음과 같은 관계를 가지게 된다. 단, 전위가 높은 곳에서 낮은 곳으로 향하는 전기장 E 는 포텐셜 변화 $E=-dV/dx$ 에 의해 정의한다.

$$Q = CV \tag{1}$$

정전용량 C 는 전극의 형상 및 크기와 같이 기하학적 요소로 결정되는 용기상수 k 와 유전율 ϵ 의 곱으로 나타낼 수 있다.

$$C = \epsilon k = \epsilon_0 \epsilon_r k \tag{2}$$

반면 전극간 유전체를 진공으로 치환한 경우의 정전용량을 C_0 라 하면

$$C_0 = \epsilon_0 k \tag{3}$$

이다.

또한 유전체 유전율과 진공 유전율의 비 ϵ_r 을 비유전율이라 하는데, 이는 식 (2), (3)에서 알 수 있듯이 전극 간에 유전체를 채웠을 때의 정전용량 C 와 진공으로 치환할 때의 정전용량 C_0 의 비 또는 유전체를 채웠을 때의 축적된 전하량 Q 와 진공으로 치환할 때의 전하량 Q_0 와 같다.

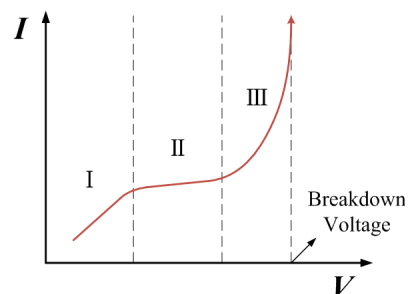
$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{C_0} = \frac{Q}{Q_0} \tag{4}$$

따라서 식(4)에서 알 수 있듯이 전극 간에 비유전율 ϵ_r 의 유전체를 삽입하면 전극간의 정전용량과 전하 저장 능력이 증가함을 알 수 있다.

2.2 액체유전체의 전기전도

액체는 기체와 고체의 중간상으로 고체결정과 같이 규칙적인 격자구조가 없으며 기체와 같이 원자간 거리가 멀어 원자 사이에 작용하는 힘이 무시되는 형태도 아니다. 또한 액체의 원·분자밀도는 고체에 비해 낮으며 규칙적 배열이 없어 어지러우므로 다수의 공공을 포함하고 있다. 따라서 이러한 공공은 원·분자 및 이온 등이 이동하는 수단으로 활용되고 있으며, 이로 인해 액체는 유동성과 점성을 가지므로 이온전도가 활발한 특성을 보이고 있다. 특히 액체의 에너지 밴드는 비정질 고체의 전자에너지대와 같이 금지대 가운데 다수의 국제준위를 포함[4]하고 있어 액체 내부의 전자들은 이러한 국제준위에 포획되어 있으며 열적으로 활성화될수록 보다 높은 국제준위로 천이하는 소위 호핑전도 기구를 보이는 것으로 알려져 있다.

한편 액체 유전체의 전류-전압 특성은 그림 1과 같이 나타낼 수 있다. 여기서, I는 음의 법칙이 적용되는 영역으로 인가전압 증가와 더불어 전류가 선형적으로 증가하는 구간이며, II는 포화영역으로 하전입자의 생성이 포화되어 포화 전류 값에 도달하는 구간이다. 또한 III는 파괴영역으로 자유전자의 충돌전리, 전계에 의한 중성분자의 이온해리, 음극에서의 전자방출로 전류가 급격히 증가하여 절연이 파괴되는 구간이다.



〈그림 1〉 액체유전체의 전류-전압 곡선

일반적으로 절연체에 전계를 인가한 후 지속적으로 증가시키게 되면, 물질 내에서 흐르는 전류는 저전계에서 고전계로의 전기전도 과정을 거쳐 비선형적으로 증가하다가 전계가 어떤 값에 도달하게면 전류는 비약적으로 증가하여 순간적으로 물질의 절연성능을 잃어버리는 절연파괴가 발생하게 된다.

즉, 액체 절연재료에 인가된 전압이 일정 수준 이상 증가하게 되면 포화영역(II)을 넘어 전자의 충돌 전리 및 음극에서의 전자 방출에 의해 전류가 급증하여 절연 파괴에 이르게 되며, 이러한 액체 절연재료의 절연파괴는 특히 용해가스, 용해 불순물, 수분 등과 같은 불순물에 매우 민감하게 반응하게 된다.

3. 실험 방법

열화에 따른 전기적 특성 변화를 평가하기 위해 시료에 대한 열 열화를 진행하였다. 시료의 열화는 고장 메커니즘과 시험시간을 단축할 목적으로 기준상태보다 가혹한 조건에서 실시하는 가속 스트레스시험으로 진행하였으며, 시료 상태변화는 온도 및 시간을 열화인자로 하여 실제 연료전지 동작온도에 비해 더 높은 온도로 가열함으로써 정상 동작온도에서 장시간 노출된 상태를 모의하였다. 열화에 따른 전기적 특성변화를 확인하기 위해 시료를 가열용기에 담아 진공건조오븐에 넣은 후 표 1과 같은 조건으로 각각의 가열온도와 지속시간을 가하였다.

<표 1> 열화시료의 시험 조건

Specimens	Condition
Aging Temp. [°C]	Virgin / 110 / 140
Duration & Sampling period [hours]	0 / 50 / 100 / 150 / 200 / 250 / 300

이러한 냉각수의 정전용량과 전기저항과 같은 임피던스 성분을 측정하여야 하며, 측정된 임피던스 성분의 저항성분과 용량성 리액티브 성분을 정확히 분리해낼 수 있는 계측기를 필요로 하게 된다. 따라서 본 실험을 위해 자동 평형 브리지 방법으로 임피던스를 계측하는 상용 LCR 계측기(Agilent, 4284A)를 사용하였다. 측정 주파수는 시료의 비유전율과 전기전도도의 주파수 의존성을 확인하기 위해 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz의 주파수 범위에서 유전 스펙트럼을 분석하였다.

또한 열화 온도 및 열화 시간에 따른 냉각수의 절연과피 강도 변화 특성을 시험하기 위해 사용 내전압 시험기인 MUSASHI 사의 IP-55D 절연유 내전압 시험 장치를 사용하였다. 측정 전극은 구형 전극으로 지름은 12.5 mm 이고, 전극간 간격은 2.5 mm로 KS 및 JIS 규격에 맞게 제작되었다. 내전압시험 진행시 전압상승속도는 약 3 kV/s 이고, 각 시료에 대해 총 5회 절연과피 전압을 측정하여 첫 번째 측정값을 제외한 4개의 측정값을 평균하였다. 그림 2는 각각 LCR 미터와 측정 전극, 내전압시험장치의 실물 사진이다.



(a) LCR 미터와 측정 전극



(b) 액체유전체 내전압 시험 장치

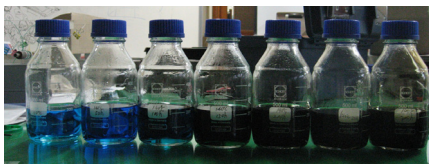
<그림 2> 시험 시스템 구성

4. 실험 결과 및 고찰

그림 3은 열 열화 시킨 냉각수 시료의 실물 사진으로 각각 110 °C, 140 °C의 열화 온도에서 열화된 시료를 좌측으로부터 시간별로 나열한 것이다. 사진에서 육안으로 확인할 수 있듯이 열화 시간이 길어질수록 시료의 색상이 푸른색에서 어두운 색으로 변화하고 있으며, 그 정도는 온도가 높은 140 °C에서 더 크게 나타나고 있다.



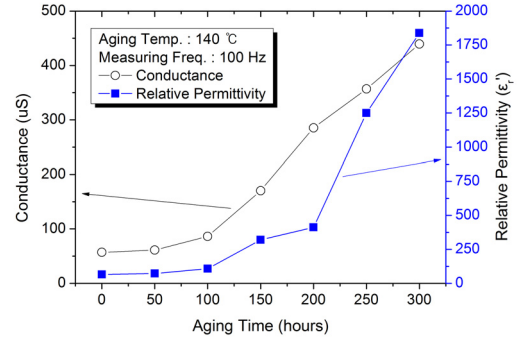
(a) 열화 온도 110 °C



(b) 열화 온도 140 °C

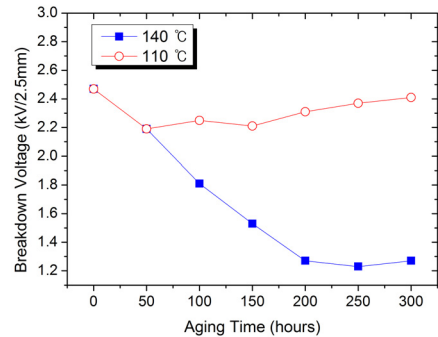
<그림 3> 열 열화된 시료의 실물 사진

그림 4는 열 열화 시간에 따른 전기전도도 및 비유전율의 변화를 그래프로 나타낸 것으로 대표적으로 140 °C로 열화된 시료에 대해 100 Hz에서 측정된 결과만을 나타내었다.



<그림 4> 열화시간에 따른 전기전도도 및 비유전율 변화

상용 전기전도도계를 이용한 측정결과를 살펴보면 110 °C에서 열화된 시료의 경우 전기전도도와 비유전율의 변화에 경향이 거의 없었으나, 140 °C에서 열화된 시료는 그림 4에서 보이는 바와 같이 신폴에 비해 전기전도도와 비유전율이 상승하고 있는 것을 볼 수 있다. 또한 전기전도도의 변화폭 보다 비유전율의 변화폭이 크게 나타나고 있는 것도 확인할 수 있다.



<그림 5> 열화시간에 따른 절연과피 전압 변화

그림 5는 열화시간에 따른 절연과피 전압의 변화를 그래프로 나타낸 것으로 110 °C로 열화된 시료의 경우 거의 변화가 없으나, 140 °C로 열화된 시료의 경우에는 절연과피 전압이 감소하고 있음을 확인할 수 있다.

5. 결 론

본 논문에서는 차량용 수소연료전지 스택의 전기화학적 반응열을 냉각함과 동시에 스택 내부의 절연저항을 유지해주는 냉각수의 경년변화에 따른 절연상태를 진단하기 위해 운전환경보다 가혹한 열 열화 조건을 가하여 비유전율과 전기전도도 변화 특성을 시험하였으며, 각 시료에 대한 내전압 시험을 통해 절연내력의 변화를 시험하였다. 시험 결과 열화온도가 높을수록, 열화시간이 길어질수록 절연 내력이 감소하였고, 열화에 따라 전기전도도 및 비유전율이 상승하고 있음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 국토해양부 교통체계효율화사업 연구개발사업인 07-교통체계-미래 02의 연구비지원에 의해 수행 되었습니다.

[참 고 문 헌]

- [1] "Handbook of Fuel Cells(Vol. 1~4)", Wolf Vielstich, Arnold Lamm, Hubert A. Gasteiger, John Wiley & Sons Ltd.
- [2] "Hydrogen Fuel Product Specification", Part 2: PEM fuel cell applications for road vehicles
- [3] OICA Attachment 101, "TECHNICAL STANDARD FOR PROTECTION OF OCCUPANTS AGAINST HIGH VOLTAGE IN FUEL CELL VEHICLES", Organisation Internationale des Constructures d' Automobiles.
- [4] Charles Kittel, "Introduction to Solid State Physics", Wiley, pp. 565-578, 2004.