고분자 전해질 연료전지의 활성화

고재준*, 고행진, 송민규, 양유창, 이종현

Activation of polymer electrolyte membrane fuel cells

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

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 확보함으로 연료전지는 최적의 성능을 나타낼 수 있다. 본 연구를 통해 연료전지 활성화에 영향을 미치는 요인을 찾았고, 이를 통해 효과적이고 빠른 활성화 절차에 관한 연구를 수행하였다.

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

* 현대자동차 환경기술 연구소, 연료전지시스템개발팀
■ E-mail : jaejunko@hyundai-motor.com ■ Tel : (031)899-3198 ■ Fax : (031)368-6787

1. 서론

고분자 전해질 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 수소와 산소의 전기 화학적 반응을 통해 물과 열을 발생시키면서 전기를 발생시키는 장치로, 다른 형태의 연료전지에 비해 효율이 높고, 전류밀도 및 출력 밀도가 크며 시동시간이 짧은 동시에 고체 전해질을 쓰기 때문에 전해질 조절이 필요없는 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 전기에너지를 발생시킨다. 연료전지에 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 제조 시 이러한 삼상계면을 최대한 확보하는 것이 중요하다.

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 운전

하여 전기화학 반응시 그 활성도가 떨어진다. 그 이유로는 첫째 반응물의 이동 통로가 막혀 촉매까지 도달할 수 없기 때문이고, 둘째 촉매와 같이 삼상계면을 이루고 있는 나피온과 같은 수소이온 전달체가 운전 초기 쉽게 가수화가 되지 않기 때문이며, 셋째 수소이온 및 전자의 연속적인 이동성 확보가 되지 않았기 때문이다. 이 때문에 막-전극 접합체 및 분리판을 이용하여 연료전지 조립한 후 연료전지의 성능을 최대한 확보하기 위해서는 활성화(Activation)라는 절차가 필요하다.

Pre-conditioning, break-in으로 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].

연료전지 본체 조립 후 최고 성능까지 도달하기 위해 실시하는 활성화는 운전 조건에 따라 수시간 또는 수일이 걸릴 수 있고, 적절치 못한 활성화로 인해 연료전지가 최고의 성능에 도달하지 못한 채 운전될 수도 있다. 이렇듯 부적절한 활성화 절차는 연료전지 대량 생산시 생산 속도를 감소시키고, 많은 양의 수소 사용을 초래하여 스택 단가를 상승시키게 되며, 낮은 스택 성능을 유지시킨다.

본 연구에서는 연료전지의 활성화가 성능에 미치는 영향 및 활성화에 영향을 주는 운전 요소들을 평가 분석하였고, 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 접합체와 가스확산층을 둔 후 일정 압력으로 체결하여 제작하였다. 막-전극 접합체(MEA)로는 전극 면적이 250cm^{2}인 상용 MEA가 사용되었고, 가스확산층(GDL)은 SGL사의 20Series가 사용되었다. 셀 수는 3셀로 하여 제작하였으며, 이를 연료전지 운전장치(Test station)에 장착하여 평가하였다.

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 구성되어있다. Fig. 1은 연료전지 평가를 위한 실험 장치의 개략도를 나타낸 것이다. 스택의 온도는 스택내부 냉각 유로를 순환하는 D-I water 저장용기인 냉각수 순환 장치(Water bath circulator)의 온도 및 유량 제어를 통하여 조절하였다. 연료전지의 성능은 전자부하(TDI RBL488 series)와 Data Recorder를 이용하여 전류와 전압 측정을 통해 평가하였고, 연료전지의 분극저항 측정을 위해 임피던스 분석 장치(Gamry, Model FC350)를 이용하였다.

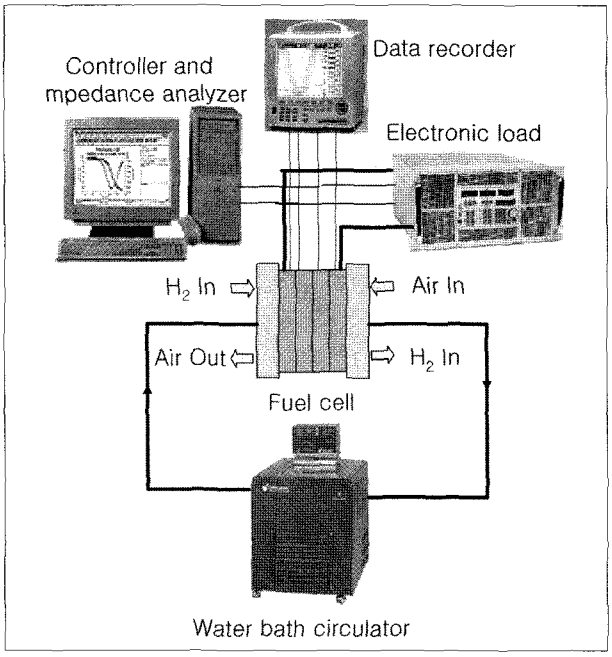


Fig. 1. Schemetic diagram of experimental apparatus.

2.2 연료전지 운전 및 평가

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

연료전지를 운전장치에 장착한 후 활성화시 운전절차는 다음과 같다. 1) 냉각수 순환 장치와 연료전지 운전 장치의 가습기 및 가스 라인의 온도를 상승시킨다. 2) 운전을 위한 온도에 도달하였을 때 냉각수 순환 장치에 DI-water를 스택에 공급하며 반응가스를 10분 동안 흘린다. 3) 활성화 절차에 따라 전자부하를 이용하여 전류를 변동시키면서 전압값을 측정한다. 이때 전류값에 따라 가스 유량을 조절해 준다. 4) 운전이 끝나면 전류를 차단한 후 유량 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 각 운전 조건에 따른 임피던스 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 일정전압에서의 활성화 결과

Fig. 2와 3은 운전 전압이 MEA의 활성화에 미치는 영향을 평가한 결과이다. 연료전지 운전 후 전류 제어를 통해 연료전지의 전압을 각각 0.60~0.62V와 0.40~0.42V에 가깝게 맞추어 평가하였다. 활성화 시작 직후 정전류 조건에서 전압이 급격히 상승함을 알 수 있고, 이때 전류량을 증가시켜 전압을 일정 전압 범위에 들어오도록 맞추었다. 시간이 지남에 따라 증가 폭이 점점 둔화되고 있는데, 이는 활성화가 점점 완료되어 가고 있음을 나타낸다. 각 전압 조건에서 활성화를 3시간 동안 한 후 각각의 성능은 200A에 0.612V와 380A에서 0.422V를 나타냈다. Fig. 4는 70℃, 상압 운전 조건에서 전압 유지시간을 0.4V에서 30분, 0.6V에서 30분, OCV에서 1분 순으로 반복하여 10시간 이상 운전을 통해 완전히 활성화 완료된 연료전지의 다양한 운전 조건에서의 전류-전압 특성을 나타낸 것이다. Fig. 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. 하지만 상대적으로 0.6V보다 0.4V의 저전압에서 동일시간 동안에 연료전지의 활성화가 더 잘 됨을 알 수 있는데, 그 이유로는 낮은 전압에서 전기화학반응으로 인한 생성수가 더 많이 생겨 전해질의 가수화가 더 빨리 진행되기 때문이다.

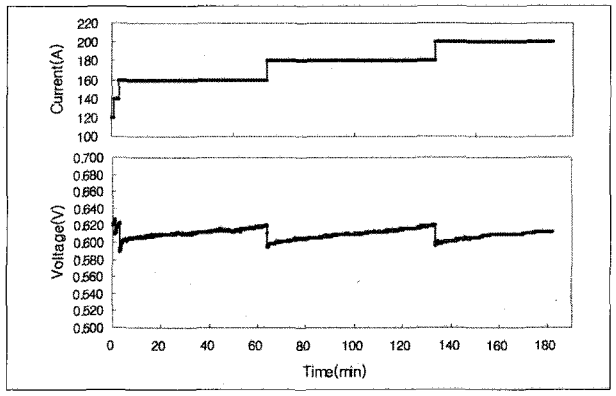


Fig. 2. Current and Voltage of an activated cell. Cell voltage maintain between 0.60V and 0.62V.

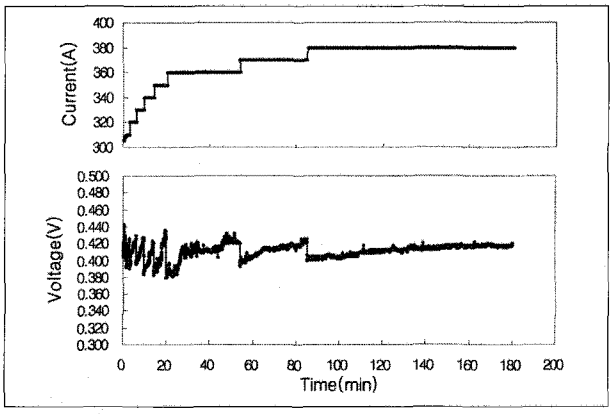


Fig. 3. Current and Voltage of an activated cell. Cell voltage maintain between 0.40V and 0.42V.

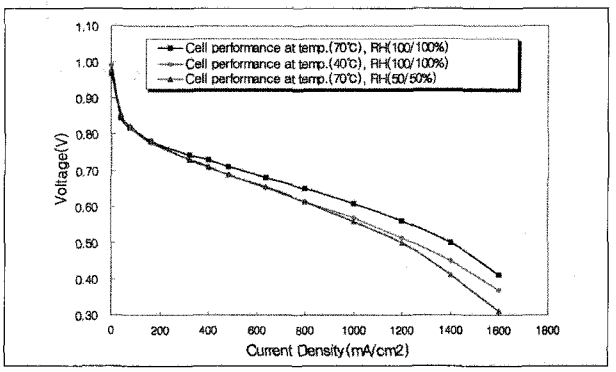


Fig. 4. Performances of an activated cell at different operating condition.

3.2 활성화 전후에 따른 성능 및 임피던스 분석 결과

Fig. 5는 활성화 전과 후, 그리고 0.40~0.42V에서 3시간 동안 운전한 후 부분적으로 활성화가 되었을 때 연료전지 성능을 전류-전압 특성으로 비교하여 나타낸 것이다. 연료전지는 70℃, 상압에서 운전되었으며, 상대습도는 수소극, 공기극 모두 100%로 하였다. 활성화 전과 후를 비교하였을 때 전류-전압 거동은 저 전류 영역에서부터 큰 차이를 보였다. 이것은 활성화 과전압이 큰 차이를 보이기 때문으로 촉매 표면에서의 반응이 원활치 못했기 때문이다. 또한 0.40~0.42V에서 3시간 동안 활성화 한 후 전류-전압 특성을 평가한 경우에도 저 전류

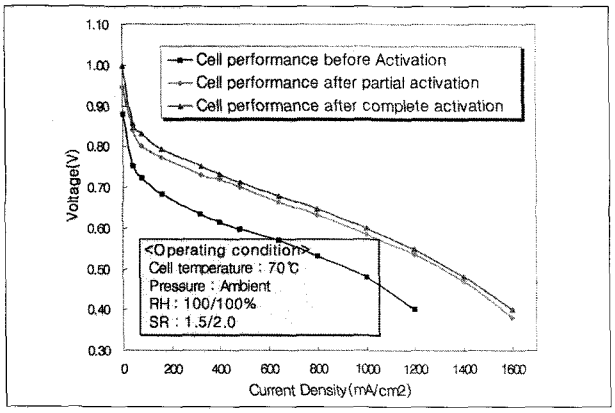


Fig. 5. Effect of activation on performance of fuel cell.

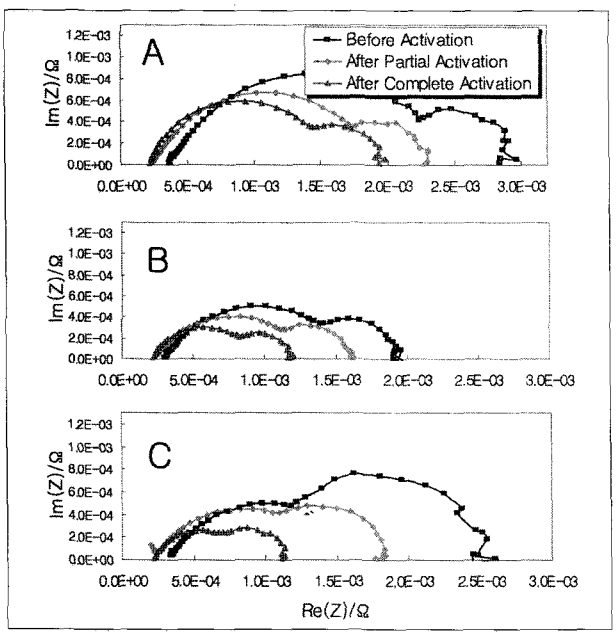


Fig. 6. Effect of activation on the impedance spectra. A:40A, B:100A, C:200A.

영역에서부터 미세하지만 차이를 보임을 알 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 5에서 나타난 연료전지 특성을 40A, 100A, 200A의 각 전류에서 임피던스 분석을 통해 나타낸 것이고, Table 1은 임피던스 분석을 통해 측정된 각 과전압을 수치화하여 나타낸 것이다. 그림에서 첫번째 X절편이 나타내는 전해질 저항과 두 번째 X절편이 나타내는 전하전달 과전압 및 GDL에서의 물질전달 과전압은 활성화 하기 전이 활성화를 한 후보다 매우 큰 것으로 나타났다. 즉, 활성화를 통해 저항과 과전압이 줄어듬을 알 수 있다. 또한 0.4V에서 3시간동안 활성화 과정을 거친 경우에는 전해질 저항은 완전 활성화 한 것과 거의 같지만 전하 전달 저항과 물질전달 과전압의 경우에는 활성화 후가

Table 1. Effect of ativation on the impedance spectra. A:40A, B:100A, C:200A

1) A : 40A

	R1	R2 + R3
Before Activation	$3.6*10^{-4}$	$26.0*10^{-4}$
After P-activation	$2.5*10^{-4}$	$21.5*10^{-4}$
After C-activation	$2.4*10^{-4}$	$16.9*10^{-4}$

2) B : 100A

	R1	R2 + R3
Before Activation	$3.0*10^{-4}$	$16.3*10^{-4}$
After P-activation	$2.4*10^{-4}$	$14.0*10^{-4}$
After C-activation	$2.3*10^{-4}$	$9.7*10^{-4}$

3) C : 200A

	R1	R2 + R3
Before Activation	$3.4*10^{-4}$	$22.6*10^{-4}$
After P-activation	$2.4*10^{-4}$	$16.0*10^{-4}$
After C-activation	$2.4*10^{-4}$	$8.7*10^{-4}$

P-activation : Partial activation
C-activation : Completed activation
R1 : Ohmic resistance
R2 : Charge transfer resistance
R3 : Mass transfer resistance in GDL

적은 과전압을 나타냄을 알 수 있다.

3.3 전압사이클 시간에 따른 활성화 결과

일정 전압하에서 연료전지를 3시간 동안 운전하는 것으로 연료전지를 완전히 활성화 시킬 수 없음을 앞 실험을 통해서 알았다. Fig. 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 OCV상태로 연료전지를 두는 사이클로 이를 반복하여 실시하였다. Fig. 7에서의 두 그래프는 전압을 OCV와 0.4V로 번갈아 유지하고, 이 때의 전압 유지 시간을 OCV는 두 조건 모두 1분으로 0.4V에서는 각각 10분과 5분으로 둔 상태에서 전류 변화를 측정한 그림이다. 두조건 모두 활성화 초기에 급격한 성능 증가율을 나타냈고, 시간이 지남에 따라 완만한 성능 증가율을 나타냈다. 0.4V에서 10분 동안 유지시켰을 때에는 약 2시간 30분 후 성능이 일정하게 나와 활성화가 완료됨을 알 수 있었고, 5분 동안 유지 시켰을 때에 약 2시간 후부터 성능이 일정하게 나옴을 알 수 있다. 이때의 활성화 완료 기준은 각 사이클시 1600mA/cm^{2}의 전류밀도에서 전압 차이

3mV 이내로 하였다. 이 결과로 일정 전압을 장시간 유지시키는 것보다 전압 사이클을 자주 반복해 줌으로 연료전지의 활성화를 빠른 시간내에 완료할 수 있음을 알 수 있고, 빠른 성능 증가 요인으로 반복적인 OCV와 0.4V 조건 변화시 발생되는 유동 변화가 닫혀있던 반응 가스의 이동통로를 더 빠르게 생성시키고, 저 전압에서 발생되는 생성수가 전해질 막과 전극내 전해질의 수화를 촉진하였기 때문이다.

Fig. 8은 0.4V에서 10분간 유지하고 OCV에서 1분간 유지할 때, OCV의 변화율을 시간에 따라 나타낸 결과이다. 초기 OCV 값은 0.892V로 낮은 값을 나타내었지만, 전압 사이클이 반복됨에 따라 OCV가 높아 졌고, 활성화가 점차 완료되어 감에 따라 OCV 변화율이 줄어 들었다. 이는 성능 증가율과 같은 경향을 나타내며, 그 원인으로는 OCV값에 영향을 미치는 요소인 반응가스 크로스오버(Crossover)가 활성화가 진행됨에 따라 전해질 막이 수화되어 줄어들었기 때문이다.

3.4 운전 상대습도에 따른 활성화 결과

일반적으로 스택 운전시 스택에 들어가는 반응가스의 상대습도는 홍수 현상에 따른 성능 감소 영향과 가습 부하로 인한 시스템 효율 측면에서 100%로 하지 않고 30~70% 로 한다. Fig. 9는 가습조건이 활성화에 미치는 영향을 평가한 결과이다. 활성화 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 지났을 때, 전지 성능이 약 0.40V에 전류밀도가 1610mA/cm^{2}를 나타냈다. 반면에 상대습도를 수소극과 공기극 모두 50%로 활성화를 시작한 경우 약 1시간 지난 후부터 성능이 0.4V일 때, 1360mA/cm^{2}로 일정하게 나왔고 더 이상 성능 증가가 나타나지 않음을 알 수 있다. 하지만 이 때의 전지 성능은 활성화를 완전이 끝마친 후 50% 상대습도 조건에서 평가한 스택 성능인 0.4V에서 1465mA/cm^2 보다 약 7.2% 낮게 나왔다. 이것은 상대습도를 50%로 활성화 하였을 경우 연료전지가 완전히 활성화 되는 것이 불가능하다는 것을 나타낸다. 활성화가 완료되지 않은 연료전지를 상대습도 100%로 올려 동일 전압 조건으로 활성화한 경우 시간이 지남에 따라 활성화가 완료될 수 있음을 알 수 있다. 이것으로 일반적으로 연료전지의 홍수현상(Flooding) 때문에 100/100%의 상대습도로 운전하지는 않지만, 연료전지의 빠른 활성화를 위해서

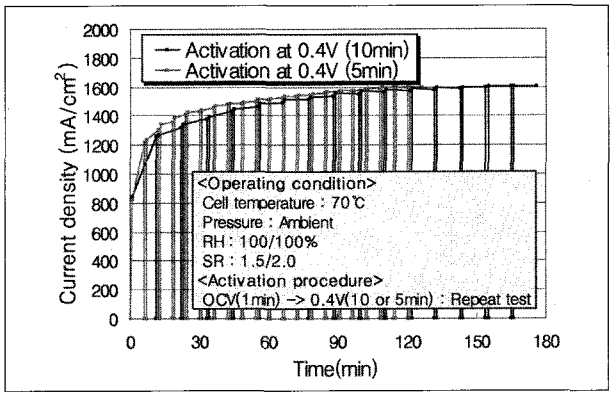


Fig. 7. Effect of activation on performance during voltage cycling.

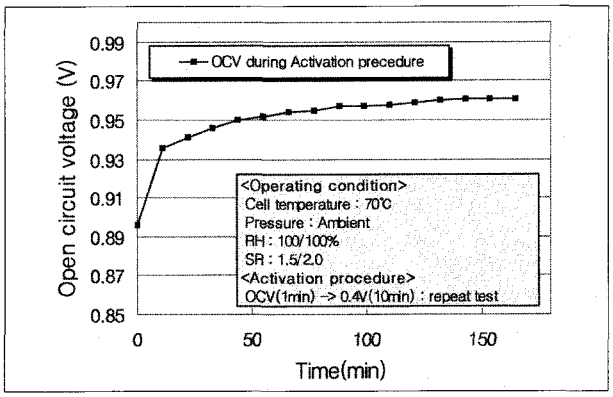


Fig. 8. Effect of activation on the open circuit voltage(OCV).

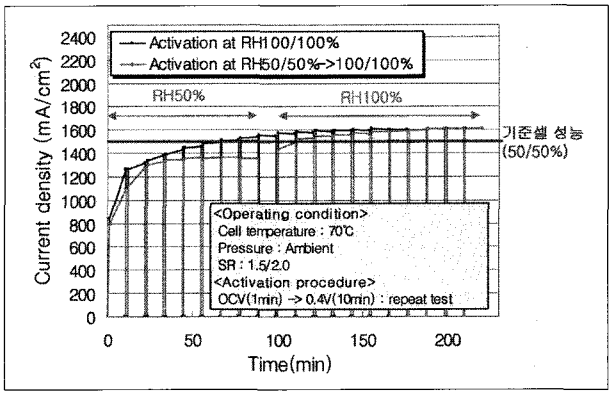


Fig. 9. Effect of activation at differnct humidify condition on performance.

는 낮은 가습조건보다는 높은 가습 조건에서의 운전이 더 유리하다는 것을 알 수 있다.

3.5 운전 온도에 따른 활성화 결과

Fig. 10은 운전 온도가 활성화에 미치는 영향을 평가한 결과이다. 활성화는 절차는 Fig. 7에서와 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 연료전지를 활성화 하였을 때는 2시간 30분 지났을 때, 성능이 약 1244mA/cm^{2}로 활성화를 70℃에서 완료한 후 40℃에서 평가한 성능인 1420mA/cm^2 보다 약 12.4% 낮게 나옴을 알 수 있다. 즉, 낮은 온도에서 활성화 하는 것은 장시간동안 활성화를 해도 활성화가 되지 않음을 알 수 있다. 이렇게 활성화가 되지 않는 이유로 낮은 온도에서는 낮은 포화 수증기 량 때문에 활성화에 영향을 미치는 전해질 막 및 전극내 전해질의 수화가 잘 이루어지지 않았기 때문이다.

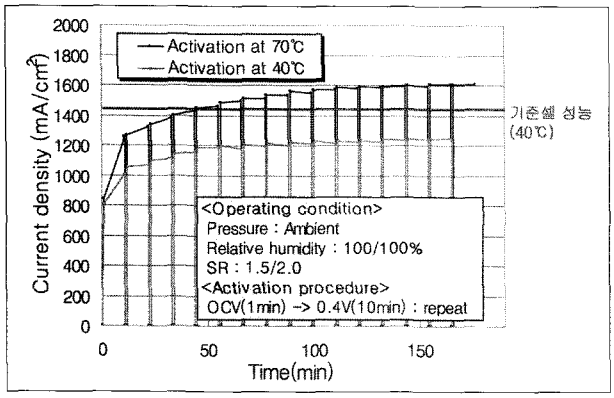


Fig. 10. Effect of activation at differnct temperature condition on performance.

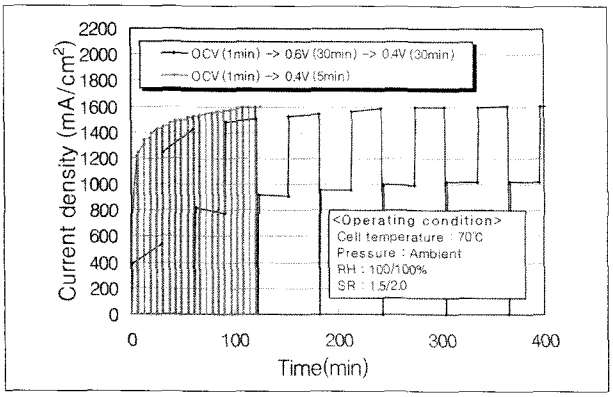


Fig. 11. Performance characteristic at differnct activation procedure.

Table 2. Hydrogen consumption at differnct activation procedure

	기존 활성화절차	신규 활성화절차
소요시간	6시간	2시간
3Cell	3,354L	1,372L
110Cell(20kW)	122,980L	50,306L
440Cell(80kW)	491,920L	201,226L

3.6 기존 활성화 절차와 신규 활성화 절차 비교

Fig. 11은 기존에 당사에서 사용하고 있는 활성화 절차와 신규 개발한 활성화 절차를 전압 사이클에 따라 비교하여 나타낸 것이고, Table 2는 소요시간 및 수소 사용량 측면으로 비교하여 나타낸 것이다.

신규 활성화 절차를 사용한 경우 총 2시간동안 1,372L를 사용하여 3Cell의 연료전지 스택을 활성화 할 수 있었다. 이것을 80kW급 자동차용 스택으로 환산하였을 때, 자동차용 스택 1기를 제작 후 활성화 하는데, 약 200,000L를 사용하게 된다. 신규 활성화 절차를 기존 활성화 절차와 비교하였을 때에는 소요시간 측면으로는 3배의 시간을, 수소 사용량 측면으로는 2.4배의 수소량을 감소시킬 수 있음을 알 수 있어, 신규 활성화 절차로 더 빠른 시간에, 더 저렴한 비용으로 연료전지를 활성화할 수 있다.

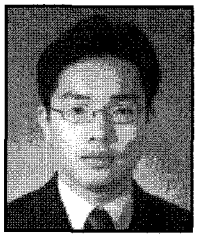
4. 결론

연료전지의 활성화를 빠르고 완전하게 하기 위해서는 높은 온도 및 높은 상대습도 조건에서 저전압과 OCV 상태의 전압 사이클을 반복적으로 주며 실시하였을 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. 이러한 전압 사이클 활성화 절차는 동일 운전조건에서 사용한 기존 방법보다 3배의 활성화 시간을 단축할 수 있고, 활성화시 소요되는 수소 사용량을 2.4배 줄일 수 있었다.

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. Mukergee, Electrochemica 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).

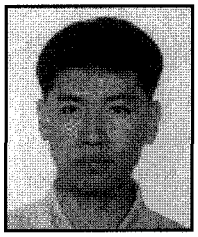
고 재 준



2000년 단국대학교 화학공학과 공학사
2002년 고려대학교 화학공학과 공학석사

현재 현대자동차 연구개발본부 연료전지시스템개발팀 연구원
(E-mail : jaejunko@hyundai-motor.com)

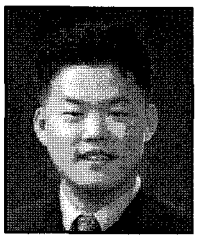
고 행 진



1998년 한양대학교 금속공학과 공학사
2000년 한양대학교 금속공학과 공학석사

현재 현대자동차 연구개발본부 연료전지시스템개발팀 연구원
(E-mail : haengzko@hyundai-motor.com)

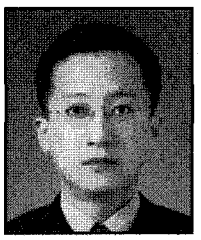
송 민 규



1999년 고려대학교 금속공학과 공학사
2001년 고려대학교 금속공학과 공학석사

현재 현대자동차 연구개발본부 연료전지시스템개발팀 연구원
(E-mail : mksong@hyundai-motor.com)

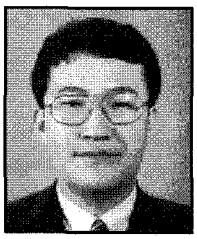
양 유 창



1993년 한국과학기술원 과학기술대학교 정밀공학과 공학사
1995년 포항공과대학교 기계공학과 공학석사
2002년 포항공과대학교 기계공학과 공학박사

현재 현대자동차 연구개발본부 연료전지시스템개발팀 선임연구원
(E-mail : ycyang@hyundai-motor.com)

이 종 현



1994년 부산대 무기재료 공학사

현재 현대자동차 연구개발본부 연료전지시스템개발팀 선임연구원
(E-mail : jhlee1@hyundai-motor.com)