

In-Situ 분석법에 의한 연료전지 특성 연구

김영민[†], 이종현*, 임세준*, 안병기*, 임태원*

*현대자동차 환경기술연구소

PEMFC Characterization Study by in-situ Analysis Method

YOUNGMIN KIM[†], JONGHYUN LEE*, SEJOON IM*, BYUNGKI AHN*, TAEWON LIM*

*Eco-Technology Research Institute, Hyundai Motor Company, 104, Mabuk-Dong,
Giheung-Gu, Yongin-Si, Gyeonggi-Do, 446-912, Korea

ABSTRACT

PEMFC stack power output is needed to be around 100 kW to meet the requirements of automotive application and scaling-up the active area of the stack cells will allow a higher power. In the case of scaling-up the active area of cells, it is difficult to obtain uniform in-plane internal conditions such as temperature, relative humidity and stoichiometry of the feed gas. These ununiformity with the location in the cell would affect both the performance and durability of the stack, so it is important to understand phenomena in the cell for improving them. In this study, the current density, electrochemical resistance and performance distribution measurement was performed to understand the ununiformity in a single cell using in-situ method; (1) Current Density Distribution (CDD) Device and (2) Segmented Cell Fixture. The influence of location of feed gas on the performance of a single cell was experimentally measured and discussed by using a segmented single cell which was composed of 8 compartments. The correlation between the location and performance in a single cell was discussed by these two tools and it was extended between the local characterization and the durability in a MEA by comparing the used cell with a fresh one. It was also studied in terms of electrochemistry by Electrochemical Impedance Spectroscopy.

KEY WORDS : PEMFC stack(고분자 전해질 연료전지 스택), Bipolar plate(분리판), Current density distribution(전류밀도 분포 측정), Segmented cell fixture(분할 셀 치구)

Nomenclature

PEMFC : proton exchange membrane fuel cell
MEA : membrane electrode assembly
GDL : gas diffusion layer

CDD : current density distribution
LSV : linear sweep voltammetry
OCV : open circuit voltage

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte mem-

[†] Corresponding author : kymin06@hyundai-motor.com

brane fuel cell, PEMFC)는 수소와 산소의 전기 화학적 반응을 통해 물과 열을 발생시키면서 전기를 발생시키는 장치이다. 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. 또한 반응 생성물이 순수 물이기 때문에 친환경적인 동력원으로 현재 전세계 자동차 업계에서 활발한 연구가 진행 중이다¹⁻³⁾.

연료전지가 자동차의 동력원으로 사용되기 위해서는 효율이 높고 전류밀도 및 출력밀도가 높아야 한다. 연료전지 스택의 고출력화는 연료전지 반응이 일어나는 MEA가 장착되는 분리판의 반응면적을 증가시켜 전류량을 증가시키는 방법과 스택을 구성하는 단위전지의 수를 증가시켜 작동전압을 향상시키는 두가지 방법을 통하여 구현될 수 있으나, 자동차가 지니는 공간적 제약으로 인해 고출력화를 위한 반응면적증가와 병행하여 분리판의 단위 반응면적에서 발생하는 전류의 양을 증가시키는 설계 개념이 적용 되고 있다.

연료전지 분리판의 크기가 커지게 되면 연료전지 셀 내부에서 반응 가스가 지나가는 위치에 따라 반응 가스의 농도, 온도, 상대 습도 등의 차이가 발생하고 이는 성능 차이로 연계 된다. 이러한 특성 및 성능 차이는 가스 및 냉각수 유로 디자인 설계에 따라 다르게 나타나기 때문에 연료전지용 분리판 유로 디자인과 셀 성능의 안정적 운전을 위해서는 셀 내부에서 반응 가스 이동의 위치에 따른 특성 파악이 필요하다⁴⁾.

본 연구에서는 이러한 특성 파악을 위해서 in-situ 분석 방법으로 전류밀도 분포 측정 장치와 세그먼트 셀 치구를 적용 하였다. 전류밀도 분포 측정 장치는 단 셀 평가 장치에 측정기를 삽입하여 단 셀 평가 중 위치에 따른 전류밀도 분포를 측정하였으며, 세그먼트 셀은 분리판을 인위적으로 원하는 갯수 만큼 나누어 각 세그먼트에 대하여 성능 및 특성 평가를 진행하였다.

2. 실험 방법 및 조건

막-전극 집합체 (MEA)와 GDL은 상용 제품이 사용되었으며, 단 셀로 제작 되어 평가 및 분석을 진행하였다. 운전 조건의 경우 상대 습도는 수소, 공기 모두 100% 가습 조건, 운전 온도는 65°C에서 진행하였다.

두 가지 분석 방법을 각각 운전 되지 않은 MEA와 차량 운전 후 MEA에 대해 전류 밀도 분포 측정기를 이용 위치별 전류 밀도 특성과 세그먼트 셀을 이용하여 위치별 전압 및 내부 저항의 특성을 파악하였다.

2.1 전류밀도 분포 측정기

연료전지에 사용되는 분리판은 한 쪽 면에는 수소 가스가 통과할 수 있도록 유로가 설계 되어 있으며, 다른 반대 쪽에는 공기를 위한 유로가 형성 되어 있다. 수소와 공기는 MEA와 GDL을 통해 공급 되어 셀 내부에서 전기화학 반응을 하게 된다.

연료전지의 전기화학 반응은 외부에서 전자부하를 이용 전류를 인가할 때 일어난다. 이론적으로 전자부하에 의한 전류를 인가하게 되면 외부 부하 전류만큼 셀 내부의 분리판 전체에는 거의 동일한 전류 량이 발생해야 한다. 하지만 실제 분리판 전체적으로는 전자부하 전류량과 거의 비슷하지만 분리판에서 반응 가스의 이동 위치에 따라서 그 전류량은 다르게 나타난다. 다시 말해, 공기 가스가 공급되는 위치와 공기가 빠져나가는 출구 위치에서의 전류량이 다르게 나타날 수 있다. 그 이유는 가스 유로를 따라 가스의 농도 분포가 다르기 때문이다. 이러한 전류량 차이를 확인하기 위해서 Fig. 1과 같은 전류밀도 분포 측정 장치를 일반적인 성능 평가용 스택에 삽입하여 셀을 제작하였다.

전류밀도 분포 측정 장치를 이용하면 일반적인 셀 성능 평가와 동시에 동일 분리판 내에서 반응 가스 이동 위치에 따른 전류량을 측정 할 수 있다.

전류밀도 분포 측정 장치는 셀에서 발생하는 전류밀도를 측정할 수 있는 백 여 개의 센서들로 구성 되어 있다. 이 측정 센서는 한쪽 분리판에 면으



Fig. 1 CDD (current density distribution).

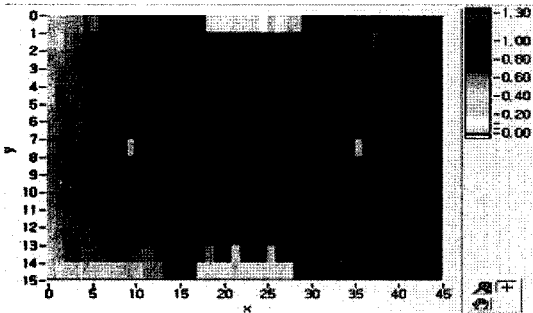


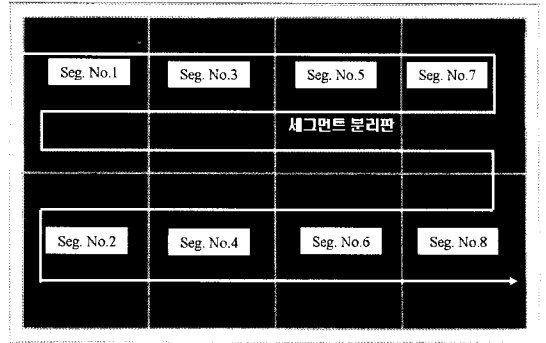
Fig. 2 Measurement of current with CDD.

로 접촉되어 셀 평가 시 발생하는 전류량을 측정한다. Fig. 2는 전류밀도 측정 장치를 이용하여 한 분리판에서 반응 가스의 이동 위치에 따른 전류밀도를 측정된 것이다. 측정 결과 하나로 이루어진 동일 분리판임에도 불구하고 분리판에서 반응 가스가 이동하는 위치에 따라서 전류밀도가 다르게 발생하는 것을 알 수 있다.

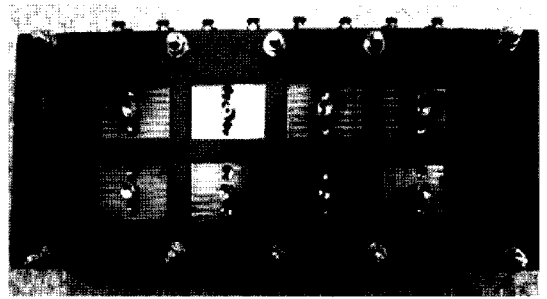
따라서 이러한 전류밀도 측정 장치는 연료전지 평가 시 반응 가스 이동 위치에 따른 성능 및 특성을 파악하는데 유용한 데이터를 제공할 수 있다.

2.2 세그먼트 셀

연료전지의 동일 분리판 내 반응 가스의 이동 위치별 성능 및 특성을 파악하기 위한 또 하나의 방법은 세그먼트 셀을 제작하여 평가하는 것이다. 전류밀도 측정 장치는 기본 셀에 전류밀도 센서



(a)



(b)

Fig. 3 (a) lay out of segmented cell (b) segmented cell fixture.

plate를 삽입하여 연료전지 평가 중 발생하는 분리판 내 위치별 전류량을 측정하는 반면 세그먼트 셀은 일반적인 셀과는 다르게 분리판을 인위적으로 필요에 맞게 나누고 각각의 세그먼트 분리판에는 가스 유로가 가공 되어있고, 각 세그먼트끼리는 또한 가스가 이동할 수 있도록 연결되어있다. 세그먼트 셀 치구는 수소 가스 이동을 위한 세그먼트 분리판과 공기 이동을 위한 세그먼트로 각 세그먼트 분리판이 연결되었을 때는 일반적 평가를 위한 셀 분리판과 동일한 형태의 가스 유로를 이룬다. Fig. 3은 본 연구에 사용된 세그먼트 분리판을 나타낸 것이다. 각각의 세그먼트 분리판은 전기적으로 단절되어 있다. 그 이유는 전기적으로 통하지 않아야 각 세그먼트 분리판에서의 독립적인 성능 평가 및 특성 분석이 가능하기 때문이다⁵⁾.

본 연구에서는 세그먼트 분리판을 수소 측 공기 측 각각 8개로 나누었으며, 각 세그먼트 분리판마다 독립적인 전류 인가를 위한 단자를 형성하였다.

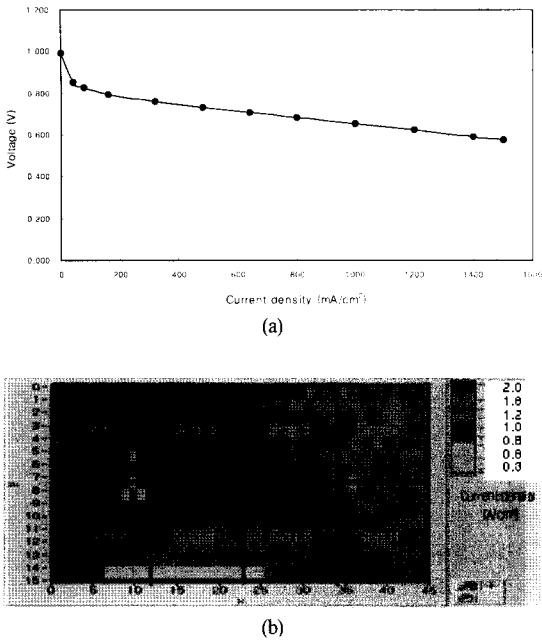


Fig. 4 (a) IV performance (b) current density distribution with gas flowing location (@1 A/cm²).

총 8개의 전자부하를 이용하여 동일한 실험 조건에서 동시에 8개의 세그먼트 분리판에 대해 독립 평가 분석하였다.

3. 연료전지 위치별 특성 파악 결과

3.1 전류밀도 분포 측정 결과

Fig. 4의 (a)는 전류 밀도 분포 분석과 동시에 단 셀의 성능 곡선을 나타낸 것이다. 이러한 IV 성능 곡선에서는 셀 성능이 전체 면적의 평균 값으로 나타나기 때문에 셀 내부에서 반응 가스 농도 및 온도 등의 특성 차이에 의한 성능 차이는 알 수 없다. 그러나 전류 밀도 분포 측정 결과 내부적으로

로는 Fig. 4(b)와 같이 동일한 분리판에서도 반응 가스의 이동 위치에 따라 전류 밀도 분포가 다르게 나타남을 알 수 있다.

Table 1에서 보듯이 전류 밀도는 공기 입구(Seg. 7)와 수소 출구(Seg. 8)에 가까운 부분에서 가장 높게 나타난 반면 수소 입구(Seg. 1)와 공기 출구(Seg. 2)에 해당하는 부분에서는 전류 밀도가 상대적으로 낮게 측정되었다. 전류 밀도가 높다는 것은 발생 전류량이 많다는 것으로써 성능이 높다는 것을 의미한다. 이런 전류밀도 분포 차이는 분리판 내에서 반응 가스의 농도, 상대 습도와 반응 온도 등에서 차이가 있어 발생하는 것으로 이러한 특성 차이는 분리판의 가스 및 냉각수 유로 디자인 설계에 영향을 받는 것으로 사료 된다. 결국 셀 내부에서 가스의 유로에 따라 전류 밀도 분포가 다르고 성능이 다르다는 것은 출력 성능이 부위에 따라 차이가 있음을 의미할 뿐만 아니라 내구 성능 또한 위치에 따라 다르게 나타날 수 있음을 예측할 수 있다.

이러한 전류 밀도 분포 편차는 MEA의 활성 면적이 증가하면 셀 내부에서 발생하게 될 수 밖에 없지만 그 편차를 최소화 하는 것이 최적화 된 유로 디자인 설계이며 그에 따라서 스택의 출력 성능 뿐 아니라 내구 성능의 향상도 도모할 수 있게 된다.

3.2 세그먼트 셀 측정 결과

앞서 설명한 세그먼트 치구를 이용하여 대면적 분리판에서의 위치별 성능 및 특성 평가를 진행했다. 성능 평가 결과 전류밀도 분포 측정 장치에서와 마찬가지로 각 세그먼트 별로 성능 및 특성에 있어 차이를 보였다.

Table 1 Current density values

Load (A/cm ²)	전류밀도 분포(%)							
	Seg. 1 (H ₂ in)	Seg. 2 (Air out)	Seg. 3	Seg. 4	Seg. 5	Seg. 6	Seg. 7 (Air in)	Seg. 8 (H ₂ out)
0.16	67.6	70.7	88.8	87.3	100	95.4	96.9	90.9
1	72.7	72.7	89.1	84.1	97.0	93.3	100	97.0

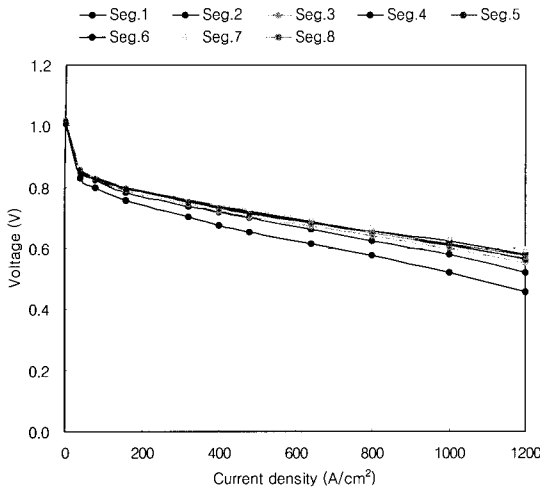


Fig. 5 Performance of segmented cells.

전류량에 따른 각 세그먼트 별 성능 평가 결과 Fig. 5와 같이 각 세그먼트 별로 성능의 차이를 나타냈다.

수소 입구(Seg. No. 1)와 공기 출구(Seg. No. 2)에 해당하는 세그먼트 분리판에서의 성능이 상대적으로 낮게 나타나고, 공기 입구(Seg. No. 7)와 수소 출구(Seg. No. 8)에 해당하는 세그먼트 분리판에서의 성능은 상대적으로 높게 나타났다. 특히 Seg. No. 8가 수소 농도가 낮은 수소 출구 세그먼트임에도 불구하고 성능이 높게 나타나는 이유는 가스 유로 디자인 특성에 의해 반대쪽에서 공급되는 공기가 유입 되는 세그먼트와 가깝기 때문이다.

Table 2는 일정한 부하 전류에서 각 세그먼트 셀에서의 위치별 전압 측정 및 비교한 것이다. 분석 결과 세부적인 값 차이는 있지만 전체적인 경향은 전류 밀도 측정 결과와 거의 비슷하게 나타난다. 전류 밀도 분포와 세그먼트의 전압 분포 값

Table 2 Voltage values in segmented cell

Load (A/cm ²)	전류밀도 분포(%)							
	Seg. 1 (H ₂ in)	Seg. 2 (Air out)	Seg. 3	Seg. 4	Seg. 5	Seg. 6	Seg. 7 (Air in)	Seg. 8 (H ₂ out)
0.16	94.5	97.5	98.4	99.1	99.0	99.0	100	99.6
1	82.1	91.2	94.1	95.7	97.0	96.3	100	98.0

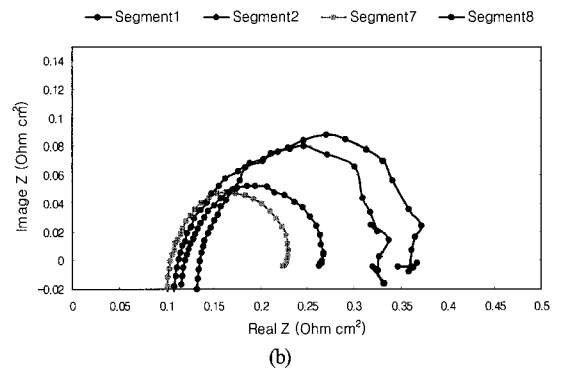
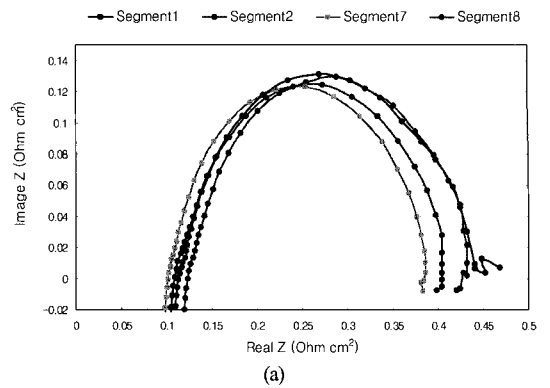


Fig. 6 (a) impedance resistance @0.16 A/cm² (b) impedance resistance @1 A/cm².

이 완전히 일치하지 않는 이유는 전류 밀도 측정의 경우 전류 측정 plate가 완전히 절연되어 있지 않기 때문에 전류 값이 세그먼트 별로 서로 겹치기 때문이다. 세그먼트 셀에서 위치별로 성능이 다르게 나타나는 원인을 임피던스 측정을 통해 확인한 결과 Fig. 6와 같이 세그먼트에 따라 저항의 차이를 확인 할 수 있었다. 수소 입구와 공기 출구 측에 해당하는 세그먼트에서의 임피던스 저항이 상대적으로 크게 나타났다. 이러한 차이는 대면적

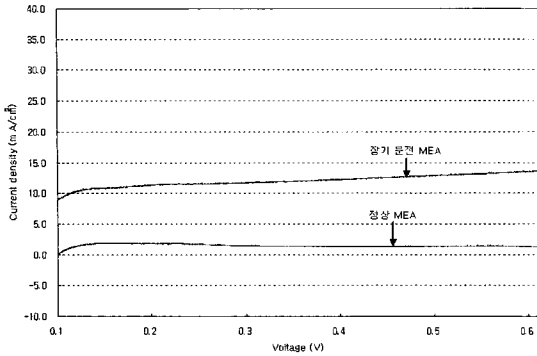
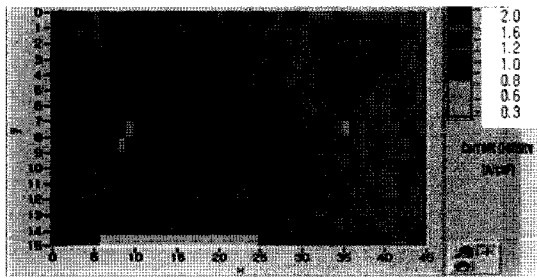
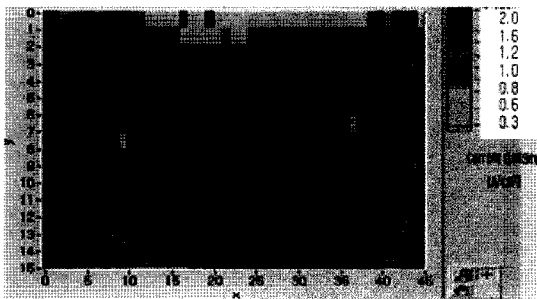


Fig. 7 LSV measurement of fresh MEA and used MEA.



(a)



(b)

Fig. 8 Comparison of current density distribution (1.4 A/cm^2) (a) fresh MEA (b) used MEA.

분리판에서 가스가 이동하는 위치에 따라 반응 가스 농도 뿐 아니라 상대 습도 등을 비롯한 특성의 차이가 있음을 말해 준다.

특히 고 전류 영역으로 갈수록 특히 수소 입구와 공기 출구 측에서의 촉매의 이온 전달 저항이 크게 나타나는데 이런 저항의 증가는 해당 세그먼트 셀에서 촉매의 활성이 저하됨을 의미 한다. 임

피던스 저항과 성능과의 상관성은 전압 분포의 차이가 저 전류(0.16 A/cm^2)보다는 고 전류(1 A/cm^2)에서 더 크게 발생하는 것과 일치하는 경향을 table 2를 통해 확인할 수 있다.

따라서 세그먼트에 따른 셀 성능 차이의 주요 원인은 세그먼트에 따른 촉매의 이온 전달 저항 차이임을 알 수 있다⁶⁻⁷⁾.

3.3 장기 운전 후 셀에 대한 특성 분석

전류밀도 분포 측정 장치를 이용하여 장기 운전 후 셀에 대하여 분리판 내에서 반응 가스 이동의 위치에 따른 특성 분석을 실시하였다.

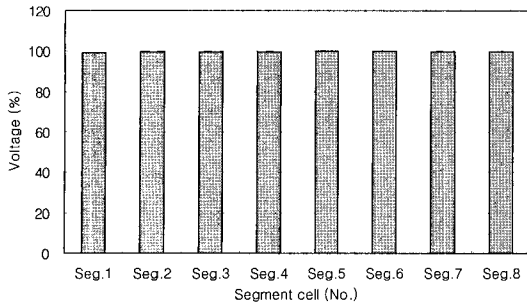
3.3.1 MEA 손상 부위 확인

장기 운전 후의 셀에 대해 수소 crossover량을 측정 한 결과 Fig. 7과 같이 정상 셀 대비하여 높게 측정 되었다. 정상 셀의 경우 수소 crossover 전류량이 약 2 mA/cm^2 인 반면 장기 운전 셀의 경우 약 5배 이상의 수소 crossover 전류량을 나타냈다.

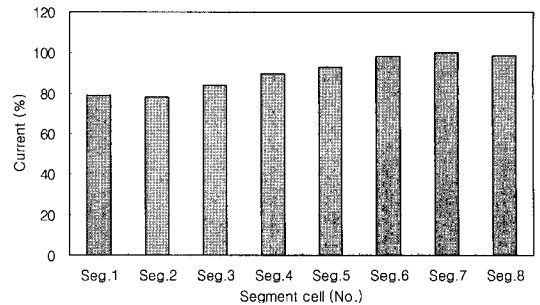
이것을 통해 장기 운전 후의 MEA에서 손상이 발생한 것은 알 수 있으나 손상 위치 확인은 불가능하다. 그러나 전류 밀도 측정 장치를 이용하여 장기 운전한 후의 셀에 대해 전류밀도 분포 측정 한 결과 정상 셀의 경우 전체적으로 전류 밀도 분포에 있어 큰 차이는 보이지 않지만 장기 운전 한 후 셀의 전류 밀도 분포는 정상 셀 결과와는 다르게 특정 부위의 전류밀도가 높고 그 주변은 또한 낮게 측정되는 부분이 나타났다. 이것은 MEA의 멤브레인 손상으로 인해 수소의 crossover가 증가하여 cathode에서의 반응이 증가함으로 전류밀도가 상대적으로 높게 나타나고 주변은 오히려 전류 밀도가 낮게 나타나는 것이다. 장기 운전에 따른 MEA 손상 부위 확인은 스택 운전 조건과 가스 유로 디자인 설계 개선에 유용한 데이터로써 활용될 수 있다.

3.3.2 위치별 성능과 내구성의 상관성

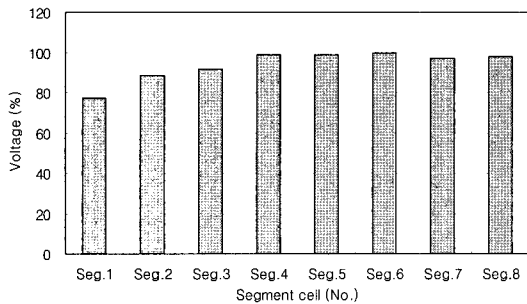
전류 밀도 측정 장치와 세그먼트 셀을 이용하여



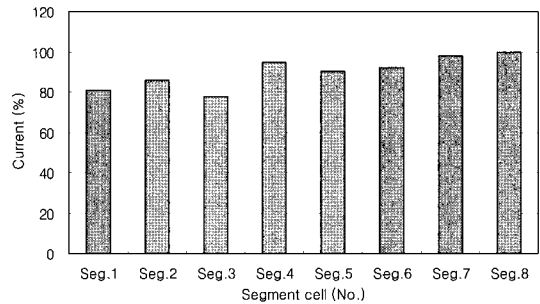
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 9 Comparison of OCV between fresh MEA and used MEA (a) fresh MEA (b) used MEA.

Fig. 10 Comparison of current@ 0.5 V between fresh MEA and used MEA (a) fresh MEA (b) used MEA.

대면적 분리판에서 반응 가스의 이동 위치에 따라 성능 및 특성의 차이가 있음을 확인하였다. 이러한 성능 및 특성의 차이가 MEA 손상에 미치는 영향을 또 다른 장기 운전 MEA에 대하여 세그먼트 셀 결과를 이용하여 확인 하였다. 먼저 OCV의 경우 정상적인 MEA의 경우 거의 비슷한 값을 보이지만 장기 운전 된 MEA에서는 Fig. 9에서 처럼 세그먼트 간에 편차를 나타냈다.

특히 수소 입구 측에서 가까운 쪽의 세그먼트에서 OCV가 낮게 나타남을 볼 수 있었다. 이것은 수소 입구 측에서의 멤브레인 손상이 상대적으로 심하게 발생했음을 의미한다.

또한 정전압 운전을 통한 각 세그먼트에서의 발생 전류량을 비교한 결과 Fig. 10과 같은 결과를 나타냈다. 정상 MEA의 경우 Table 2와 같은 경향을 보였으나 장기 운전 MEA의 경우 정상 MEA와는 다른 편차를 보였다. 세그먼트 3에서의 전류 값 저하가 상대적으로 심하게 발생했음을 알 수 있다.

이를 통해 전류 밀도 분포 측정을 통한 MEA 손상 부위 확인 결과는 전류가 높게 나타나는 세그먼트에서의 손상 가능성이 큰 것으로 짐작 되었으나 Fig. 9의 OCV 값 비교와 Fig. 10의 전류 값 비교 결과 장기 운전 시 MEA 손상은 멤브레인 과 촉매의 손상이 다르게 나타남을 알 수 있으며, 전류 값이 높게 나타난 부위에서의 손상이 반드시 발생하는 것은 아닌 것으로 확인 되었다. 그 보다는 스택의 운전 조건에 따라 MEA의 손상 부위와 손상 형태가 더 크게 좌우 됨을 알 수 있다. 따라서 스택의 출력 성능 및 내구 성능 향상을 위해서는 분리판 디자인 설계와 함께 스택 운전 조건 개선도 중요한 요소가 되며, 운전 조건 확보를 위해서는 장기 운전 조건에 따른 셀의 위치별 성능 및 특성 분석이 더욱 요구 되어 진다.

4. 결 론

전류밀도 분포 측정 장치와 세그먼트 셀을 이용

하여 대면적 분리판에서 반응 가스의 이동 위치에 따른 성능 및 특성을 In-situ 방법으로 파악하였다. 두 가지 방법을 통해 분석한 결과 다음과 같은 성과를 얻을 수 있었다.

- 1) 현재 사용 되어 지고 있는 분리판에 대하여 전류밀도 분포 측정 결과 반응 가스의 이동 위치에 따라 내부 전류밀도 분포가 다르게 측정됨을 확인하였다. 정상적인 셀의 경우에서도 수소 입구 근처 부위에서의 전류밀도가 공기 입구 근처 대비하여 낮게 나타났으며, 이러한 차이는 분리판 유로 디자인에 따른 반응 가스 농도 분포, 온도 및 상대 습도의 차이에 의한 것으로 판단된다.
- 2) 세그먼트 셀을 이용하여 분리판에서의 위치에 따른 셀 성능과 임피던스 저항 측정을 통해 위치별 특성 차이를 좀 더 확실하게 확인하였다. 분석 결과 전류밀도 분포 측정 결과와 동일하게 수소 입구 근처에서의 성능이 낮게 측정되었으며, 이것의 주요 원인은 위치별로 촉매의 이온 전달 저항 차이인 것으로 확인 되었다.
- 3) 전류밀도 분포 측정 장치와 세그먼트 셀을 이용하여 장기 운전 및 일정 시간 평가 후 셀에 대한 분석 결과 MEA 특정 부위의 손상을 확인 확인하였다. MEA 특정 부위의 손상은 분리판 유로 디자인 설계의 영향 보다는 연료전지의 운전 조건 및 환경에 더욱 좌우 된다는 것을 알 수 있었다.
- 4) 전류밀도 분포 측정과 세그먼트 셀 측정 방법

을 통하여 연료전지 분리판 유로 디자인 설계 최적화와 연료전지 운전 후 불량 셀에 대한 성능 저하의 원인 규명 방법에 있어 적합한 분석 방법임을 확인하였다.

후 기

본 연구는 산업자원부 신·재생에너지 프로젝트형 기술개발사업인 “자동차구동용 80kW급 PEMFC 발전모듈 개발”의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 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) 노영우, 김세훈, 정귀성, 손익제, 한국일, 안병기 : “운전 조건에 따른 PEM 연료전지 모델링 및 성능 분석”, 한국수소 및 에너지 학회지, 제19권 제3호, pp. 209-216.
- 4) J.P.Meyers, R.M.Darling, J. Electrochem. Soc., 153(8) A1432-A1442, (2006).
- 5) Q. Dong, M. M. Mench, S. Cleghorn and U. Beuscherler, J. Electrochem. Soc., 152 (11) A 2114-A2122, (2005).
- 6) Jens T. Mueller and Peter M. Urban, J. Power Sources, 75, pp. 139-143, (1998).
- 7) I. A. Schneider, M. H. Bayer, A. Wokaun and G. G. Scherer, J. Electrochem. Soc., 155(8) B783-B792, (2008).