

시동/정지 반복에 따른 고분자 전해질 연료전지의 성능 저하에 관한 연구

조유연*, 조은애**†, 김정현*

*서울시립대학교, 화학공학과, **한국과학기술연구원 연료전지연구단

A Study on Performance Degradation of PEMFC by Repetitive Startup/Shutdown Cycling

YOoyeon JO*, Eunae CHO**†, Junghyeun KIM*

*Department of Chemical Engineering, Univ. of Seoul 90 Jnnong-dong, Dongdaemun-gu, Seoul, 130-743, Korea

**Fuel Cell Research Center, KIST 39-1 Hawolgok-dong Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

ABSTRACT

To investigate degradation mechanism of PEMFC operated with repetitive startup/shutdown cycling, i-V characteristics, impedance, cyclic voltamograms were measured. OCV decreased from 0.967 to 0.951 V while the cell voltage at 800mA/cm² from 0.657 to 0.563V, implying that the electrodes rather than membrane electrolyte was damaged during the cycling operation. Electrochemical analyses supported that the performance degradation could be mainly attributed to degradation of the electrodes such as a decrease in electrochemical active surface area rather than degradation of membrane.

KEY WORDS : PEMFC(고분자 전해질 연료전지), Degradation(열화), Startup/Shutdown(시동/정지), Dummy load(더미 저항)

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell; PEMFC)는 다른 형태의 연료전지에 비하여 효율이 높고 시동시간이 짧은 동시에 부하변화에 대한 응답특성이 빠르며 무공해 발전 장치로서 분산형 발전, 무공해 자동차 동력원, 이동형 전원, 우주선 동력원, 군사용 전원등 다양한

분야에 적용 될 수 있다^{1,2)}.

고분자 전해질 연료전지의 성능을 감소시키는 원인에 대해서는 많은 연구가 진행되고 있다. 전해질 막의 경우 연료극(anode)에서 만들어진 과산화수소가 라디칼로 분해되고 생성된 라디칼이 전해질 막을 분해시키는 것으로 보고되었다^{3,4)}.

전극의 열화는 주로 백금 촉매 입자의 성장과 탄소 담체의 산화에 의해 진행되는 것으로 알려져 있다. 백금 촉매의 경우 초기에는 2-6nm 정도의 크기를 가진다. 이와 같이 나노크기의 물질들은 표

†Corresponding author : eacho@kist.re.kr

면 에너지가 높기 때문에 서로 엉겨 붙어 커지려는 경향이 강하다⁵⁾. 나노 크기의 물질이 작으면 작을수록 표면 에너지가 커지고 그에 따라 서로 엉겨 붙기도 쉽다⁶⁾. 이처럼 촉매가 서로 엉겨 붙어 커지게 되면 촉매 활성 면적이 작아지게 되고 연료전지의 성능도 감소한다.

탄소 담체의 산화는 운전을 시작하거나 정지할 때 연료 극 유로 내에 수소와 공기의 계면이 형성되는데, 이때 연료 극 유로 내에 공기가 유입된 부분과 마주하고 있는 공기 극에 약 2V의 높은 전압이 가해지고, 이에 따라 탄소지지체가 부식된다⁷⁻⁹⁾.

이러한 탄소 지지체의 산화를 방지하기 위해서 탄소지지체의 물질을 바꾸는 연구가 많이 진행되었다. Yu 등¹⁰⁾은 상용 MEA와 흑연화된 탄소를 사용한 MEA를 이용하여 PEMFC의 내구성을 비교하였다. 흑연화된 탄소를 사용한 MEA가 상용 MEA 보다 더 향상된 내구성을 보였다. Owejan 등¹¹⁾은 흑연화된 탄소를 가스 확산층의 미세 다공성 층에 사용하여 25%의 향상된 성능을 보였다.

시동/정지 방법을 개량하여 탄소 지지체의 산화를 막기 위한 연구도 진행되었다. Takagi 등⁷⁾은 연료와 공기의 중단 순서를 공기 먼저 또는 연료 먼저 중단 하는 실험을 수행하여 공기를 먼저 중단하는 것이 더 좋은 성능을 보이는 것을 확인하였다. Kim 등¹²⁾은 연료전지 운전 정지 시, 더미 저항을 이용하여 연료전지 내부에 남아있는 가스들을 제거하여 내구성을 높이는 방법을 연구하였다.

운전을 정지할 때 수소 공급을 중단하면, 연료 극 유로 내의 잔존 수소와 공기 극 유로 내의 잔존 산소가 반응하여 유로 내의 압력이 대기압보다 낮아지게 되고, 대형 스택의 경우 현재 완벽한 기체의 기밀이 어려워 외부에서 연료 극 후단을 통해 공기가 유입되어 유로 내에 수소와 공기의 계면이 생기게 되고 탄소 담체의 산화가 진행된다. 본 연구에서는 탄소 담체의 부식을 감소시키기 위해 운전 정지 시 공기의 공급을 먼저 중단하고, 더미 저항을 사용하여 공기 극 내부의 잔존 산소를 모두 제거한 후 수소 공급을 중단하는 방법을 적용했을 때의 성능 저하와 전기화학적 특성 변화와의 상관

관계를 조사하였다.

2. 실험

Fig. 1은 시동/정지 반복 운전에 따른 단위전지 전압의 변화를 나타낸 개략도이다. 시동 시에는 더미 저항을 제거하고 수소와 공기를 각각 연료극과 공기 극에 20 초간 공급한다. 운전 정지 시에는 공기 공급을 중지하고 더미저항을 연결하여 공기 극 내부의 잔존 산소를 제거한다. 산소가 제거되면 (10초) 수소 공급을 중지하고 30 초간 유지하였다.

Fig. 2는 본 연구에서 사용한 실험장치 사진이다. 전극 면적이 25cm²인 상용 MEA를 사용하였다. 공

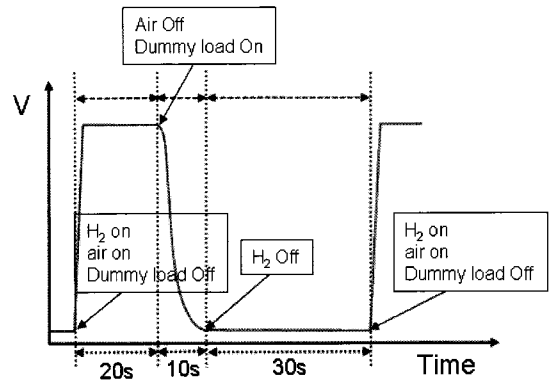


Fig. 1 Schematic voltage profile for the startup/shutdown cycling.

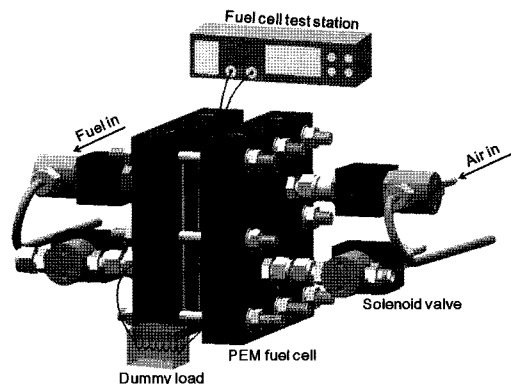


Fig. 2 Photograph of experimental system employed in this study¹³⁾.

기는 995sccm 수소는 330sccm으로 공급하였다. 가스의 공급과 중단은 3방향 솔레노이드 밸브를 이용하여 조절하였다. 연료전지의 전지 온도는 65°C이며, 가습기 온도는 양쪽 모두 65°C를 유지하였다. 모든 실험은 national instruments 사의 LABVIEW 프로그램을 이용하여 자동으로 진행하였다.

일정 cycle 운전 후에, ELT사의 ESL-300Z DC electronic load를 이용하여 I-V 성능 곡선을 그리고, ZAHNER사의 IM6를 이용하여 임피던스(electrochemical impedance spectroscopy; EIS)와 순환전류법(cyclic voltametry; CV)를 이용하여 전기 화학 분석을 하였다. 임피던스는 50mHz 부터 10kHz의 주파수 범위에서 0.85V의 DC 전압에서 측정하였고, AC 여기 전압은 5mV이다. 순환전류법은 50mV 부터 1.2V까지 전압을 바꾸어 가며 측정하였고 주사속도는 50mV/s이다.

3. 결 과

Fig. 3은 실제 cycle 운전으로 측정된 전압변화를 보여준다. Fig. 1에 나타난 개략도와 거의 유사한 결과를 얻었다. 본 연구에서는 이러한 cycle을 28,200회 반복하였으며, 운전 중에 성능과 전기화학적 특성을 측정하여 성능 저하와 전기화학적 특성 변화와의 상관관계를 규명하고자 하였다.

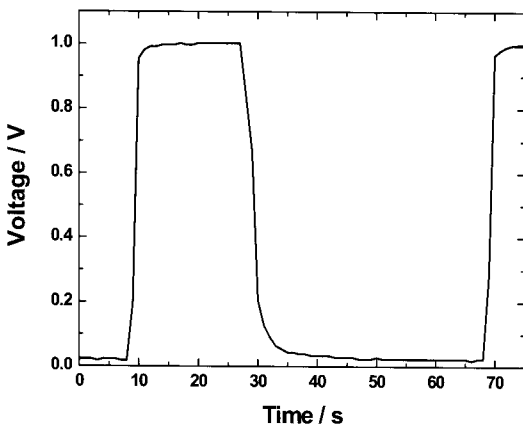


Fig. 3 Voltage profile for the startup/shutdown cycle.

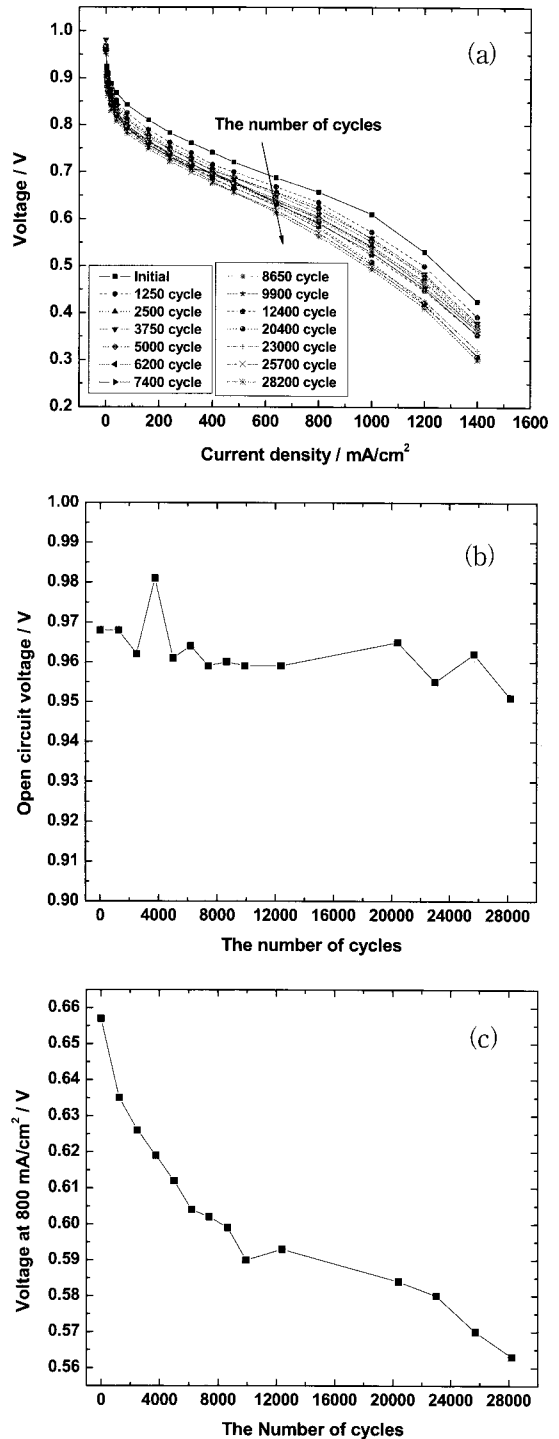


Fig. 4 (a) I-V characteristics measured during the cycling operation. (b) Open circuit voltage (OCV) and (c) Voltage at 800 mA/cm² with cycling.

Fig. 4(a)는 일정 cycle 마다 측정된 I-V 성능 곡선이다. 시동/정지 운전을 반복할수록 모든 전류 밀도 영역에서 성능이 감소하는 것을 볼 수 있다. Fig. 4(b)와 (c)는 열림 회로 전위(open circuit voltage, OCV)와 800mA/cm²에서의 전압을 cycle에 따라 도시한 결과이다. 28,200 회를 반복한 결과 OCV는 0.967V에서 0.951 V로 거의 변화가 없음을 알 수 있다(전압 감소율: 0.567μV/cycle, 1.65%). 반면, 800mA/cm²에서의 전압은 0.657V에서 0.563 V로 94mV가 감소하여 14.3% 떨어졌고, 성능 감소율은 3.154 μV/cycle이다. OCV는 전해질 막을 통과하는 기체투과도와 관련된 것으로 OCV 값의 변화가 거의 없는 것으로 보아 전해질 막을 통한 기체 투과도는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이는 28,200 cycle 후에도 전해질 막은 거의 손상이 없다는 것을 의미한다. 그러나 전극의 활성화와 관련된 800mA/cm²에서의 성능은 시동/정지 운전이 반복될수록 빠르게 감소하며 이는 전해질 막과 다르게 전극 층의 열화는 빠르게 진행되는 것을 알 수 있다.

Fig. 5(a)는 cycle 운전을 반복하면서 측정된 Nyquist plot을 나타낸 것이다. 고주파수에서 x축과 만나는 점(그래프에서 왼쪽 점점)은 음 저항을 나타내며 반원의 지름은 전자 전달 저항을 의미한다. 음 저항은 전해질 막의 이온전도도를 나타내며 전자 전달 저항은 전극층에 있는 촉매의 반응성을 나타내는 값이다. Nyquist plot에서 측정된 음 저항과 전자 전달 저항을 Fig. 5(b)와 (c)에 각각 도시하였다. 음 저항은 28,200 cycle 후 0.09Ωcm²에서 0.11Ωcm²으로 크게 변화하지 않았다. 하지만 전자 전달 저항의 경우 cycle이 진행될수록 초기 0.807Ωcm²에서 4.817Ωcm²로 급격히 증가하였다. 이는 Fig. 4(b)와 (c)에서 나타난 것과 일치하는 결과로 전극의 열화가 전해질 막의 열화보다 빠르게 진행되는 것을 알 수 있다.

Fig. 6(a)는 운전 중에 측정된 cyclic voltammogram이다. 100mV 근처에서 측정되는 수소 산화 반응에 의한 peak 면적은 시동/정지 운전을 반복할수록 감소하는 것을 알 수 있다. 이 면적을

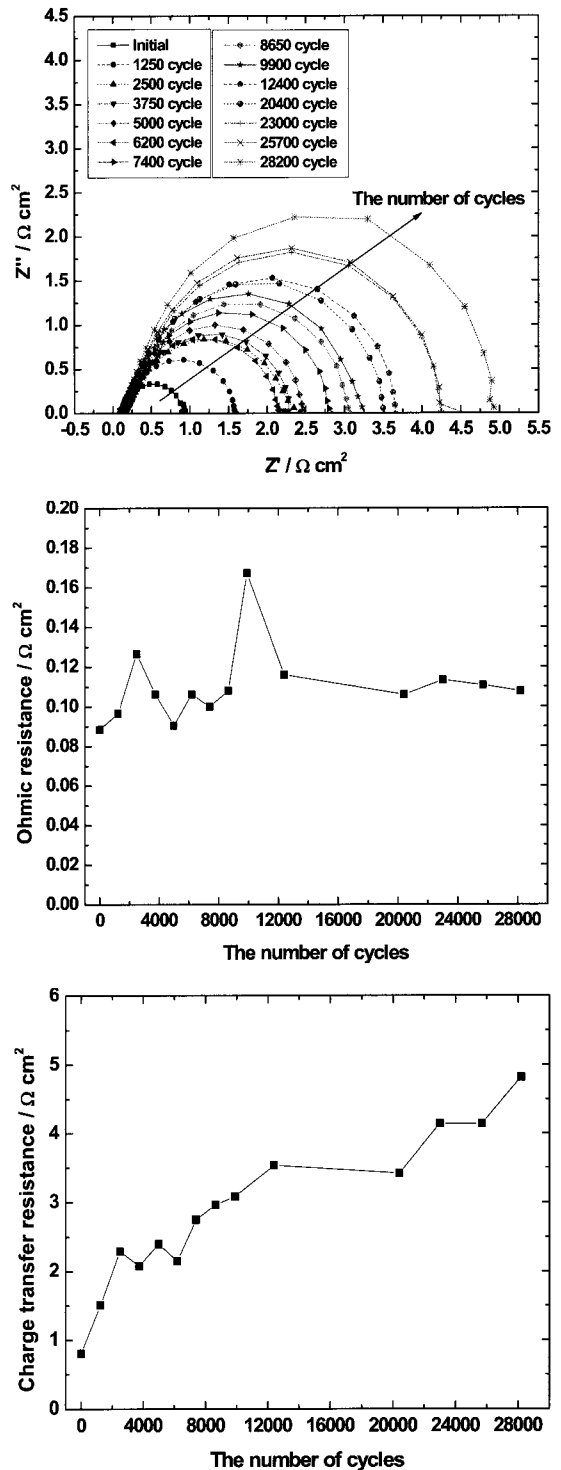


Fig. 5 (a) Nyquist plots measured during the cycling operation. (b) Ohmic and (c) Charge transfer resistance with cycling.

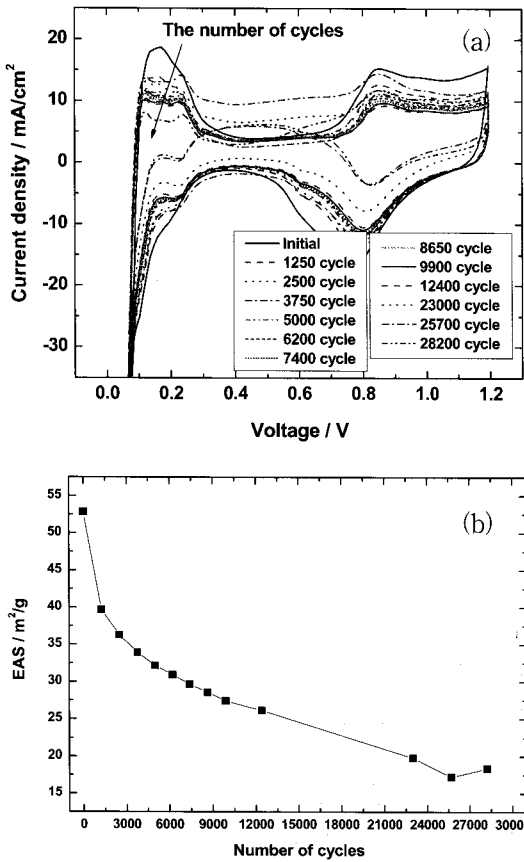


Fig. 6 (a) Cyclic voltammograms measured during the cycling operation (b) EAS with cycling.

이용하여 전극활성면적(electrochemically active surface area; EAS)를 계산하여 Fig. 6(b)에 도시하였다. 28,200 cycle을 반복함에 따라 EAS 값이 52.85m²/g에서 18.36m²/g으로 감소하였다. 이는 Fig. 4(c)와 Fig. 5(c)에서 나타난 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 전극 층이 손상 될수록 EAS 값은 감소하는데 그 이유는 촉매가 서로 엉겨 붙어 촉매의 입자 크기가 커지고 그에 따라 표면적이 작아지거나, 촉매 입자의 유실 또는 전극 내의 삼상계면의 손상과 같은 이유로 EAS 값이 작아지게 된다.

4. 결 론

고분자 전해질 연료전지 시동/정지 운전을 28,200

cycle 반복 수행하고 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) OCV는 0.967V에서 0.951V로 거의 변화가 없었으나, 800mA/cm²에서의 전압은 0.657V에서 0.563V로 94mV가 감소하여 14.3% 떨어졌고, 성능 감소율은 3.154μV/cycle이다.
- 2) 음 저항은 0.09Ω cm²에서 0.11Ω cm²으로 크게 변화하지 않았으나, 전자 전달 저항의 경우 cycle이 진행될수록 초기 0.807Ω cm²에서 4.817Ω cm²로 급격히 증가하였다.
- 3) EAS 값이 52.85m²/g에서 18.36m²/g으로 감소하였다.

위와 같은 결과들을 통하여 28,200 cycle의 시동/정지 운전결과 전해질 막의 손상 보다는 전극 층의 손상이 더 빠르게 진행되는 것을 알 수 있었다. 이러한 전극 층의 손상을 방지하고 고분자 전해질 연료전지의 내구성을 향상시키기 위한 추가적인 연구가 필요하다.

참 고 문 헌

- 1) J. R. Selman : "Fuel Cells ; Trends in Research and Application." Electric Power Research Institute, Calif., 1986.
- 2) D. Linden : "Handbook of Batteries and Fuel Cells." McGraw-Hill, NewYork, 1984.
- 3) A. Pozio, R. F. Silva, M. De Francesco and L. Giorgi, "Nafion Degradation in PEMFCs from End Plate Iron Contamination", *Electrochimica Acta*, Vol. 48, 2003, pp. 1543-1549.
- 4) D. E. Curtin, R. D. Lousenberg, T. J. Henry, P. C. Tangeman and M. E. Tisack : "Advanced Materials for Improved PEMFC Performance and Life", *Journal of Power Sources*, Vol. 131, 2004, pp. 41-48.
- 5) G. X. Wang, L. Yang, J. Z. Wang, H. K. Liu and S. X. Dou : "Enhancement of Ionic Conductivity of PEO Based Polymer Electrolyte by

- the Addition of Nanosize Ceramic Powders”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 5, 2005, pp. 1135-1140.
- 6) J. Xie, D. L. Wood, K. L. More, P. Atanassov and R. L. Borup : “Microstructural Changes of Membrane Electrode Assemblies during PEFC Durability Testing at High Humidity Conditions”, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 152, 2005, pp. A1011-A1020.
- 7) Y. Takagi and Y. Takakuwa : “Effect of Shutoff Sequence of Hydrogen and Air on Performance Degradation in PEFC”, *ECS Transactions*, Vol. 3, 2006, pp. 855-860.
- 8) C. A. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, J. S. Yi, J. D. Yang, M. L. Perry and T. D. Jarvi : “A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 8, 2005, pp. A273-A276.
- 9) Z. Qi, H. Tang, Q. Guo and B. Du : “Investigation on “Saw-Tooth” Behavior of PEM Fuel Cell Performance During Shutdown and Restart Cycles”, *Journal of Power Sources*, Vol. 161, 2000, pp. 864-871.
- 10) P. T. Yu, W. Gu, R. Makharia, F. T. Wagner and H. A. Gasteiger : “The Impact of Carbon Stability on PEM Fuel Cell Startup and Shutdown Voltage Degradation”, *ECS Transactions*, Vol. 3, 2006, pp. 797-809.
- 11) J. E. Owejan, P. T. Yu and R. Makharia : “Mitigation of Carbon Corrosion in Microporous Layers in PEM Fuel Cells”, *ECS Transactions*, Vol. 11, 2007, pp. 1049-1057.
- 12) H. J. Kim, S. J. Lim, J. W. Lee, I. G. Min, S. Y. Lee, E. A. Cho, I. H. Oh, J. H. Lee, S. C. Oh, T. W. Lim, T. H. Lim : “Development of shutdown process for a proton exchange membrane fuel cell”, *Journal of Power Sources*, Vol. 180, 2008, pp. 814-820.
- 13) H. J. Kim, E. A. Cho, J. H. Jang, H. J. Kim, T. H. Lim, I. H. Oh, J. J. Ko, S. C. Oh : “Development of a Durable PEMFC Startup Process by Applying a Dummy Load”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 156, 2009, pp. B955-B961.