

# 자동차 연료전지 진단 및 백금 촉매제 최소화에 대한 연구

## Methods for Diagnosis and Minimum Pt-Loading of PEM Fuel Cell Stack

유 승 열\* · 이 용 현†  
 (Seoug Yeol Yoo · Young-Hyun Lee)

**Abstract** - To resolve global environmental problems, many automobile companies are making a great deal of effort to develop so-called green-cars. One of the solutions is an electric vehicle equipped with the PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) stack. However, the cost of the stack, at the moment, is still too high. This obstacle must be resolved for commercialized fuel cell cars. One of the reasons for high cost is a relatively large amount of Pt (platinum) in the membrane. In this paper, a method for reducing the Pt-loading is introduced. Furthermore, the durability of the stack will be important for a company to stay competitive in world markets (in the future). For this, the diagnosis of the stack must be conducted on-line. Some diagnosis methods as key technology are also introduced in this paper.

**Key Words** : PEMFC, Diagnosis, Catalyst, Platinum, Automobile, Minimum Pt-loading

### 1. 서 론

내연기관 자동차는 세계적인 자원의 고갈 및 환경오염의 문제를 야기하여, 현재 각 자동차사는 보다 깨끗하고 효율적인 에너지원을 사용하는 자동차의 개발에 매진하고 있다. 이는 현재 전기차 (EV)의 개발로 이어지고 있고, 향후 몇 년 후에는 연료전지 전기차 (FCEV)가 생산 및 판매될 예정이다.

현재 연료전지 전기차의 중요한 연구 및 개발 이슈는 50\$/kW 목표단가를 달성을 위한 원가절감 기술과 양산 및 판매 후, 연료 전기차의 경쟁력을 좌우하는 내구성과 신뢰성 확보 기술이다. 원가절감은 특히 고가의 백금량의 최소화를 통해 가능한데, 이는 현재 0.02mg/cm<sup>2</sup>로서 향후 최소한 이의 1/5로 그 양을 줄여야 할 것이다. 또한 내구성 확보의 한 방안은 연료전지 전기차의 on-line 진단을 통해 가능할 것이다.

그림 1은 연료전지 진단 시스템의 개략도이다. 이는 실제 상용화된 자동차의 on-line진단을 위해, 연료전지 stack을 black box로 외부의 전기적 신호입력을 통해 간단히 진단하는 시스템으로, 입력신호에 대한 응답을 분석하여 system내부의 상태를 진단하는 구조이다. 예를 들면 입력 전류신호를 인가하여 그 응답으로 stack전압을 측정 및 분석을 통해 또한 stack출구의 가스 등의 계측을 통해 진단하는 방법이다. 이러한 신호는 여러 응답분석 방법이 가능한 진단모듈에서 현재의 stack상태의 이상 유무를 판단할 뿐 만 아니라, 이상 현상이 stack ECU에 의해 정상상태로 환원될 수 있는

가와 환원될 수 없는가를 판단하게 된다. 또한 현재의 상태에 따라 연료전지 stack수명 또는 노화 (degradation)정도 예측 방법이 장착되어야 할 것이다.

본 논문에서는 자동차용 연료전지 스택의 on-line진단을 위한 새로운 방법과 연료전지 자동차의 원가를 낮추기 위한 고가의 촉매제인 백금량의 최소 도포/담지 방법을 소개한다.

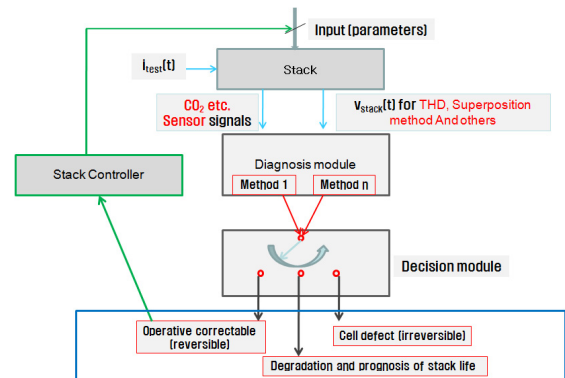


그림 1 연료전지 자동차 진단 시스템

Fig. 1 A block diagram for the diagnosis system for PEMFC stack

### 2. 연료전지 진단 방법

연료전지의 동작점은 운전 시, 선형구간 내에 존재하지만, 이 선형구간이 전해질막의 Flooding 또는 drying 현상, 산소 또는 수소의 공급로의 막힘 등으로 인한 수소 부족 또는 산소 부족, 백금 입자의 탈락 등의 문제가 발생하는 경우, 셀 전압(들)의 비정상적인 전압강하가 발생되고, 이에 따라 연료전지 system은 선형적 특성에서 비선형 특성으로 변한다.

기존의 연료전지의 진단은 스택 내의 약 400개 셀전압을 측정하여 이루어 졌다 (CVM: Cell Voltage Monitoring). 그

† Corresponding Author : Dept. of Electronic Engineering, Kangnam University, Korea

E-mail : yhlee@kangnam.ac.kr

\* Dept. of Mechanical Engineering, Korea University of Technology and Education, Korea

Received : July 10, 2012; Accepted : December 20, 2012

러나 CVM은 다수의 전압측정단자를 사용하여 복잡하고, 기계적, 전기적인 안정성에 문제가 있다. 이러한 문제점이 보완된 방법을 아래에 소개한다.

2.1 비선형 주파수 응답에 의한 스택 진단

CVM과 비교하여, 보다 안정적이고 간단한 방법은 비정상적인 셀전압 강하에 따른 스택시스템의 비선형화를 연료전지 진단에 이용하는 방법이다.

이러한 stack system의 비선형화를 검출하는 방법은 한 개의 테스트 입력신호를 입력하여 그 응답의 주파수 성분을 분석하는 방법 [1]과 2개의 테스트 입력신호를 입력하는 방법 (THD (Total Harmonic Distortion)-intermodulation) 이 있다 [2]. 그림 2는 2개의 테스트 입력신호를 입력하여 진단하는 방법의 개략도이고, 그림 3 왼쪽 두 결과는 한 개 cell의 비선형화 된 경우 그 주파수 응답이고, 그림 3의 오른쪽 두 결과는 10개의 cell로 구성된 stack 중 1개의 cell에 이상이 있는 경우의 simulation결과로서, 비선형화에 따른 주파수 성분을 보여준다. 사용한 연료전지 셀 모델은 [3]을 기반으로 한 전기화학적 모델이다. 이 결과는 stack내의 이상-비정상적인 cell전압강하 등-이 발생하여 stack system이 비선형화된 것을 보여 주고, 이를 통해 연료전지 진단이 가능함을 알 수 있다.

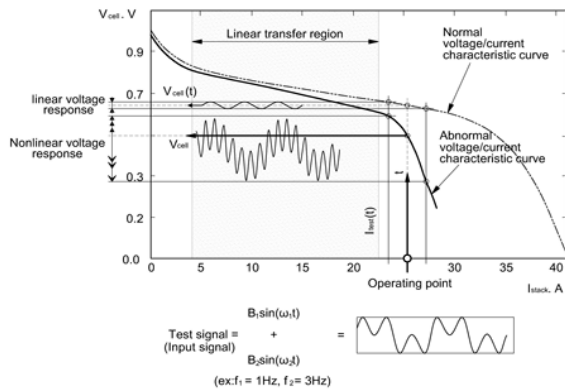


그림 2 두 개의 test신호를 이용한 연료전지 진단 방법  
 Fig. 2 A diagnosis method using two sinusoid test signals for PEMFC stack (nonlinear frequency analysis method)

이러한 진단 모듈의 hardware 및 software적으로 구현을 위해 가장 중요한 것은 진단 사이클의 결정과 이를 구현하기 위한 스펙 및 요구사항의 결정이다. 진단 사이클의 최소화과 양질의 FFT 결과를 위해서는 적절한 sampling주파수, 긴 data 채취시간, 짧은 FFT 계산 시간, 많은 data개수 등이 요구된다. 그러나 이들 파라미터들은 서로 상충되기에, 설계 시 요구사항의 우선순위를 고려하여 결정하여야 한다. 즉:

$$T_{d.g.} = N \times T_s = N / f_s = 1 / \Delta f$$

( $T_{d.g.}$ : data 채취시간, N: data개수,  $T_s$ : sampling 주기,  $\Delta f$ : 주파수 분해능)

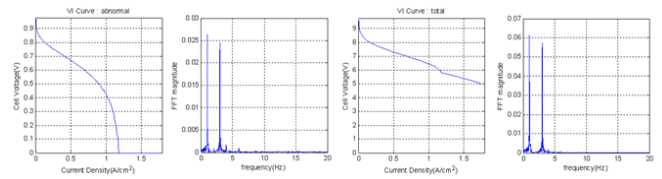


그림 3 연료전지 스택의 비정상상태 주파수 응답의 시뮬레이션 결과

Fig. 3 A simulation result of the diagnosis method using two sinusoid test signals for PEMFC stack (nonlinear frequency analysis method)

이 중 사이클 시간에 가장 영향이 큰 요소는 data 채취시간으로 이를 최소화하기 위해서는 sampling 주기를 작게, 즉 높은 sampling주파수를 선택해야 한다. 그러나 되도록 높은 sampling주파수를 선택하기 전에 먼저 stack system의 대역폭의 계산이 우선되어야 한다.

stack system의 대역폭은 cell 또는 stack의 전기적 등가회로를 구성하고, 이 등가회로에서 간단히 계산 가능하다. 그림 4는 일반적으로 사용하는 연료전지 cell의 전기적 등가회로로서, 각 소자값은 여러 프로세스 파라미터나 cell 구성요소의 특징에 따라 달라진다. 등가회로에 의한 cell의 대역폭은 문헌상의 소자값들을 사용하거나 또는 system identification을 통해 구할 수 있다. 계산 결과, stack system의 대역폭은 약 20Hz이하로서, 2개의 테스트 입력신호를 입력하는 방법을 적용 시, 그 정현파 주파수의 선택 기준으로 사용해야만 한다.

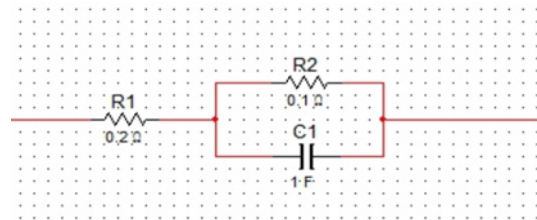


그림 4 PEM 연료전지 셀의 전기적 등가회로 (예)  
 Fig. 4 A electric equivalent circuit of a PEMF cell (example)

2.2 중첩의 원리를 이용한 스택 진단

system의 비선형성 검출의 또 다른 방법으로 중첩의 원리의 적용 여부로서 가능하다. 그림 5는 10개의 cell로 구성된 stack에 비정상 cell이 포함 된 경우 (하)와 모든 cell이 정상인 경우(상)에 중첩의 원리를 적용한 경우의 simulation 결과이다. 정상 cell들인 경우의 중첩의 원리에 의한 전압 중첩오차는 0.0063V이고, 비정상 cell이 한 개 포함된 경우, 전압중첩 오차는 0.1156V이다. 즉:

$$V_0 + V_3 = 12.9935, V_1 + V_2 = 12.9998, \text{linear} = 0.0063 \text{ V}$$

$$V_4 + V_7 = 10.8213, V_5 + V_6 = 10.7057, \text{nonlinear} = 0.1156 \text{ V}$$

비정상 cell이 한 개 포함된 경우는 정상 cell들의 경우에 비해 중첩오차가 약 18배의 전압오차를 나타내었다. 이 방법은 2.1의 THD-intermodulation방법과 같이 그림 1과 같은 진단 시스템에 사용될 것이다.

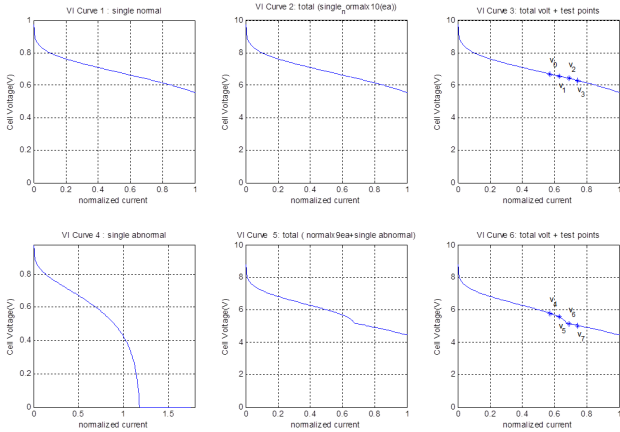


그림 5 중첩의 원리에 의한 PEMFC 연료전지 스택 진단 시뮬레이션 결과

Fig. 5 A simulation result of PEMFC stack diagnosis by the superposition method

### 3. 백금 촉매제의 최소 주입 방법

연료전지 촉매제인 백금의 대체물질들에 대한 연구가 진행되고 있으나, 실 적용에는 연료전지 (PEMFC)의 촉매제로 백금이 사용되고 있다. 이의 담지방법은 screen printing, spray살포 방법 및 sputtering 등의 방법이 있다. 그러나 이 방법은 substrate에 원하는 백금량, 원하는 백금입자의 분포와 침투 깊이를 조정하기 힘들다. 이상적인 담지형태는 그림 6과 같이 원하는 백금량, 원하는 백금입자의 분포와 깊이를 갖는 것이다.

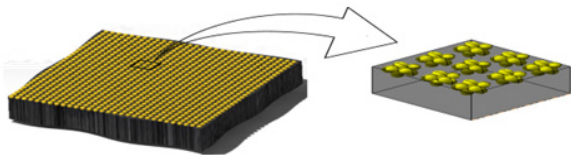


그림 6 substrate에 담지된 이상적인 백금촉매제의 분포  
Fig. 6 A schematic description of the platinum particle distribution on a substrate

연료전지의 백금량 최소화는 연료전지 전기차의 원가 경쟁력을 높이는데 중요한 역할을 할 것이다. 백금 이외의 연료전지 촉매제 연구 및 반응 표면적을 늘리기 위한 연구, 여러 구조의 담지체를 이용한 반응성 연구 등이 활발히 진행되고 있다. 그러나 substrate에 담지될 백금 입자량을 줄이는 방법뿐만 아니라, 최소화 시 연료전지의 성능 예측에 대한 연구는 전무한 상태이다. 최근 2009년에는 백금cluster를 1 nm이하(서브나노) 수준까지 합성할 수 있는 방법을 발표하였다. 특히 주목할 점은 연구진이 서브나노급 백금 나노입자 합성이 가능해짐에 따라, 백금 나노입자의 산소환원반응(Oxygen-Reduction Reaction; ORR) 활성이 기존의 상용화된 carbon black support된 백금입자 (약 300개의 백금원자)로 구성된 경우보다 약 12개의 백금원자 (입자크기 =0.9nm)로 구성된 경우, 13배나 높은 활성화 (specific catalytic activity)의 결과 보였다. 이로써 백금 입자 크기가 1 nm이하의 경우도 촉매역활이 가능함을 보여주었다 [4].

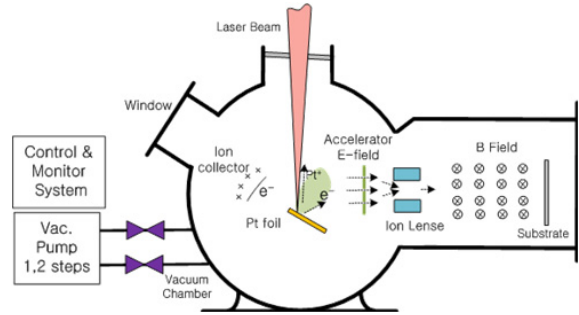


그림 7 연료전지 촉매제 백금 도포를 위한 장치 구성도  
Fig. 7 A schematic diagram of a plant for the platinum particle implantation on a substrate

본 논문에서는 substrate에 원하는 백금 입자량, 원하는 분포 및 원하는 침투 깊이를 조정하여 담지 할 수 있는 방법 (PLI: Pulsed Laser Implantation)을 소개한다. 그림 7에서 보는 바와 같이, 진공 챔버 내에 있는 Pt-foil에 레이저 빔을 조사하여 백금입자를 이온화 시킨 후, 전계로 입자를 가속 시키고, 자계로 입자의 궤도를 조정하여, 그림 6과 같이 몇 개의 백금입자를 matrix형태로 배열할 수 있다. 또한 이온화되는 백금량은 레이저 플루언스로서 조정 가능하고, 백금이온의 운동에너지는 전계제기에 의해 조정 가능하다. 이는 백금입자의 substrate내의 침투깊이에 관계된다[5].

이를 위한 기초 실험은 레이저 최소 가공 에너지밀도 결정, 즉 백금의 laser ablation threshold fluence (레이저 최소 가공에너지밀도:  $F_{th}$ )이다. 레이저 최소 가공에너지밀도는 백금을 ablation 하기위한 최소 에너지밀도로 정의되며, laser fluence를 변화 시키며 그 대상 표면의 자국(crater)의 직경을 SEM사진을 통해 측정하여 아래 식으로 계산한다[6]:

$$F_{th} = F \cdot \exp\left(\frac{-r_d^2}{2 \cdot r_f^2}\right)$$

(F: 조사된 laser fluence, rd: 자국(crater)의 반경, rf: laser beam반경)

그림 8은 이 방법을 사용하여 실험한 예로서, 레이저 플

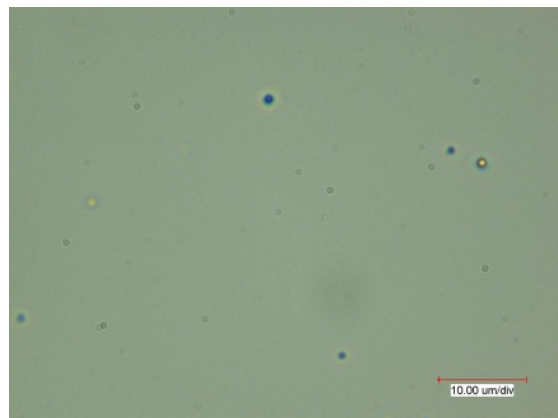


그림 8 레이저에 의한 연료전지 촉매제 백금 도포의 예  
Fig. 8 Platinum particle implantation on a substrate (example)

루인스가 9.5J/cm<sup>2</sup>인 UV laser를 Pt-foil에 조사한 후, substrate에 백금입자가 분포된 사진이다.

#### 4. 결 론

본 논문에서 새로운 연료전지 진단 방법으로 비선형 주파수 응답방법과 중첩의 원리를 이용한 방법을 제시하였다. 새로운 진단방법들은 simulation을 통해 검증하였고, test bench에서의 검증을 통해 실차량 장착을 위한 연구를 계속 진행 할 예정이다. 또한 연료전지 장착 차량의 원가 경쟁력 확보에 중요한 연료전지 촉매인 백금 담지량 최소화 방법을 제시하였다. 새로운 촉매담지 방법으로 제작된 MEA(membrane electrode assembly)의 성능 test를 진행 할 예정이다.

#### 감사의 글

이 논문은 지식경제부 기술혁신사업 “100kW급 자동차용 연료전지 스택부품 국산화 및 Stacking 자동화 기술개발”의 지원과 한국기술교육대학교 교육연구진흥비 지원프로그램의 지원에 의하여 수행되었으며, 그림 8의 결과는 독일 Mittweida대학의 Laser 연구소 Prof. Exner의 협조로 이루어진 것임을 밝히면서, 협력에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Erich Ramschak, Volker Peinecke, Peter Prenninger, Thmas Schaffer, Wolfgang Baumgartner, Viktor Hacker, "Online stack monitoring tool for dynamically and stationary operated fuel cell systems", Fuel Cells bulletin, pp. 12-15, October 2006.
- [2] S.R. Yoo, Y.-H. Lee, J.G. Yoon, M.J. Jung, "Simulation of detecting nonlinear characteristics of fuel cell", Conference 2011 of Korean Society for Precision Engineering, pp. 1509-1510, 2011.
- [3] Youngwoo Noh, SaeHoon Kim, KwiSeong Jeong, Ikjae Son, Kookil Han, Byung Ki Ahn, "Modeling and parametric studies of PEM fuel cell performance", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society (2008. 6), Vol. 19, No. 3, pp. 209-216, 2008.
- [4] Kimihisa Yamamoto, Takane Imaoka, Wang-Jae Chun, Osmu Fnoki, Hideaki Katoh, Masahiro Takenaga, Atsunori Sonoi, "Size-specific catalytic activity of platinum clusters enhances oxygen reduction reactions", nature chemistry, VOL 1, pp. 397-402, August 2009.
- [5] Lee, Young-Hyun, Seoug Yeol Yoo, SungKuk Hong, "Apparatus and method for coating of platinum catalysts for fuel cell", Korean Patent,

1011213670000 (20120221), 2012.

- [6] Lee, Young-Hyun, Kyung-Jin Choi, "Analysis of silicon via hole drilling for wafer level chip stacking by UV laser", INTERNATIONAL JOURNAL OF PRECISION ENGINEERING & MANUFACTURING, Vol 11, No.4, pp 501-507, Aug. 2010.

### 저 자 소 개



#### 이 용 현 (李 鎔 賢)

1956년 2월 생. 1986년, 1991년, 1995년 독일 Aachen 공대 (학사, 석사, 공학박사), 1981-1983: 삼성전자 연구원, 1991-1995: 독일 Aachen 공대 IBF 연구원, 1996-1998: POSCO 기술연구소 책임연구원, 1998-현재: 강남 대학교 전자공학 학과 교수.

Tel : 031-280-3807

E-mail : yhlee@kangnam.ac.kr



#### 유 승 열 (劉 承 烈)

1967년 2월 생. 1990년 2월 KASIT 기계공학부 졸업(학사), 1992년 2월 POSTECH 기계공학과 대학원졸업(석사), 2003년 12월 Rensselaer Polytechnic Institute 기계공학과 졸업(공학박사). 1992-1999: POSCO 기술연구소 연구원, 2006-현재: 한국기술교육대학교 기계정보공학부 교수.

Tel : 041-560-1168

E-mail : yoos@koreatech.ac.kr