

연료부족에 의한 역전위 가속화 실험에 의한 PEMFC 스택의 전기화학적 성능 변화

정주해, 정동원, 김세훈, 김준범*
 울산대학교 생명화학공학과
 (jbkim@mail.ulsan.ac.kr*)

Analysis of electrochemical in stacks caused by accelerated reverse potential test
 at fuel starvation

Jung Ju-Hae, Jung Dong-Won, Kim Se-Hoon, Kim jun bom*
 University of ulsan, School of Chemical Engineering and Bioengineering
 (jbkim@mail.ulsan.ac.kr*)

서론

고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)의 성능과 수명에 영향을 주는 요인은 연료/공기 부족으로 인한 탄소 담지체 부식과 그 영향에 의한 Pt 입자 sintering에 의한 것으로 보고되고 있다. 또한, PEMFC의 잦은 start up/shut down 시 anode측에 국부적인 수소/산소 계면이 형성되어 cathode측에서 탄소 담지체 부식이 빠르게 진행된다[1]. 특히 PEMFC에 수소나 공기의 공급이 부족하면 셀 내부의 반응이 활발하지 않고 셀 내부에 역전압이 발생할 수 있다[2]. 그리고 그 영향으로 탄소 담지체에 부식이 발생하고 Pt가 sintering 되기 때문에 촉매 활성 면적 감소가 일어난다고 알려져 있다[3,4]. 수소 부족인 경우, anode 전위가 증가 하고 cathode 전위는 초기 상태로 유지하면서 cell 전압은 음의 값을 갖는 역전위 현상이 발생한다. 이때 anode potential이 1.23 V로 증가하는 경우 수소 측에서 물이 분해되어 산소와 수소이온이 생성된다. 또한 anode potential이 1.4 V 이상 증가하는 경우에 촉매 담지체인 Carbon과 물이 반응하여 CO₂와 수소이온이 발생된다. 일반적으로 anode에서 hydrogen oxidation reaction(HOR)이 발생하고 cathode에서 oxygen reduction reaction(ORR)이 발생한다. 하지만 anode의 부분적인 수소 부족현상과 물에 의한 부분적인 유로의 막힘이 생기면 cathode에서 carbon oxidation reaction(COR)에 의한 cathode 촉매 담지체의 부식이 발생한다[5]. 이와 같은 반응들은 연료와 공기가 부족한 경우 유로 내에서 진공효과[6]와 혼합전위가 anode, cathode 양면에서 국부적으로 동시에 발생되기 때문에 급격한 성능감소가 유발될 수 있다. 본 연구에서는 PEMFC 운전 동안에 연료/공기 부족에 의한 역전압이 스택의 성능과 내구성에 미치는 영향을 역전위 가속화 방법으로 실험하였다.

실험

실험에 사용한 스택은 전극면적이 25 cm²인 3개의 단위전지로 구성되어있으며 그림. 1에 그 구조를 나타내었다. Anode, cathode 측의 분리판은 graphite로 만들어졌으며 유로의 형태는 4-channel serpentine으로 제작하였다[7]. 역전위 실험전의 정상조건에서는 anode, cathode 측에 각각 수소와 공기를 양론비 1.5, 2.0으로 공급하였다. 모든 실험에서 스택과 가습기의 온도는 65℃를 유지하였으며 상온, 상압에서 수행하였다. 스택의

anode측에 양론비 1.0으로 수소를 공급하여 연료부족에 의한 역전위 현상을 발생시켰다. 실험은 전류밀도 400 mA/cm^2 의 CCM(constant current mode)에서 수행하였다. 수소부족으로 스택에서 1개의 단위 cell이라도 0 V이하의 역전위 상태가 되면 OCV상태로 회복하여 1분 유지하도록 LabVIEW program으로 시스템을 구성하였다. 이때 OCV상태에서는 수소와 공기의 양론비를 정상조건으로 공급하였다. 이와 같은 과정을 역전압 1 cycle로 설정하여 500 cycle까지 실험을 수행하였다.

결과 및 토론

수소 부족에 의해서 스택에 역전위가 발생되었으며 역전위 cycle에 따른 potential drop을 그림.2에 나타내었다. 그림. 2에서 (a)는 stack의 전압 변화를, (b)는 각 단위 cell의 전압 변화를 나타낸다. 3-cell에서만 역전위가 나타났으며 스택의 역전위는 3-cell과 같은 형태를 나타내고 있다. 스택의 역전위 cycle에 의한 성능 변화를 그림. 3(a)에, 각 cell의 80 mA/cm^2 , 480 mA/cm^2 , 1000 mA/cm^2 에서의 역전위 cycle에 따른 성능을 (b)에 각각 나타내었다. 스택은 역전위 cycle이 증가 할수록 성능이 감소하였고 100cycle 이후 크게 감소하였다. 각각의 전류밀도에서 1,2-cell은 성능 감소가 거의 없었지만 3-cell은 100 cycle 이후 급격하게 성능 감소가 나타났다. 이는 스택의 성능 감소와 일치한다. 수소 input 측에서 가까운 1,2-cell은 수소유입이 원활하여 비교적 정상적인 반응이 발생하지만 3-cell은 수소 유입이 부족하기 때문에 역전위에 의한 성능감소가 더 많은 것으로 사료된다.

역전위에 의한 PEMFC의 전기화학적 변화를 분석을 위해 electrochemical impedance spectroscopy(EIS)와 cyclic voltammetry(CV) 분석을 수행하였다. 그림. 4는 200 mA/cm^2 의 전류밀도에서 측정한 EIS 결과를 나타내고 있다. 1,2-cell에 비해서 3-cell은 100 cycle 역전위 실험 이후 ohmic 저항(R_{ohm})과 polarization resistance($R_{pol.}$)이 크게 증가하였다. 이는 스택의 성능 곡선과 3-cell의 성능 곡선 형태가 일치하는 것과 동일한 경향을 나타낸다. 3-cell의 경우, 역전위 cycle이 증가할수록 R_{ohm} 가 0.002Ω 에서 0.018Ω 으로, $R_{pol.}$ 은 0.018Ω 에서 0.120Ω 으로 증가하였다. 그러나 1,2-cell은 500 cycle 이후에도 R_{ohm} 과 $R_{pol.}$ 의 변화가 작았다. 일반적으로 R_{ohm} 는 cell 전체의 내부저항을 나타내며 전해질 저항, 촉매층 저항, 계면저항 등을 포함한다. 그리고 $R_{pol.}$ 은 탄소 담지체 부식에 의한 Pt 촉매 활성면적 감소와 전해질 열화에 의한 이온 전도도의 감소에 의해서 증가된다. 따라서 3-cell의 경우, 역전위에 의한 촉매층의 열화 때문에 R_{ohm} 과 $R_{pol.}$ 이 증가한 것으로 사료된다.

역전위에 의한 Pt 촉매 활성면적의 변화를 분석하기 위해서 CV 분석을 실시하였으며 그 결과를 그림.5에 나타냈다. 역전압 cycle이 증가할수록 3-cell의 anode와 cathode 모두에서 Pt 촉매 활성면적이 점점 감소하는 것으로 나타났다. 0.4V 이하에서 수소 탈착에 필요한 charge density를 이용하여 electrochemical active surface area(ECSA)를 계산하였다. 3-cell의 anode측은 500 cycle 이후 ECSA 면적이 초기의 약 $279 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 $72.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 약 74% 감소하였다. 그리고 cathode는 초기의 약 $299 \text{ m}^2/\text{g}$ 에서 106

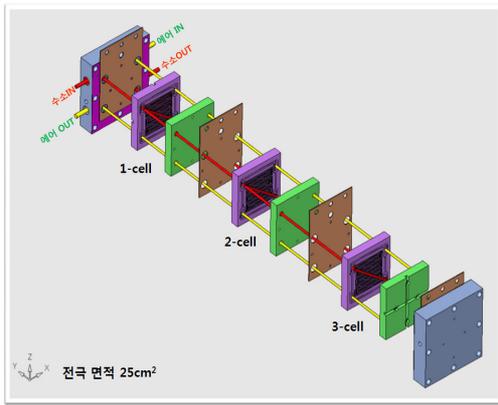
m^2/g 으로 약 65% 감소하였다. 반면 1-cell은 500 cycle 후, 약 38.8% 감소하였고 2-cell은 약 35.0% 감소하였다. 이 결과는 1,2-cell 또한 역전압에 의한 탄소 담지체 부식이 국부적으로 발생했기 때문에 ECSA가 감소한 것으로 판단된다. EIS와 CV 분석 결과, 3-cell의 경우, 100 cycle 이후에 anode와 cathode의 Pt 촉매 활성면적의 급격한 감소로 cell 저항이 증가하였다. 그 결과로 인해 3-cell의 성능은 급격히 감소하였으며 스택의 성능 또한 감소하였다. 이 결과는 연료부족에 의해서 각각의 cell 마다 유입되는 수소농도의 차이 때문으로 판단된다. 그래서 각각의 cell마다 다른 강도의 역전위가 발생되었으며 그 영향으로 탄소 담지체의 부식에 의한 촉매층의 열화도 다르게 발생한 것으로 판단된다.

결론

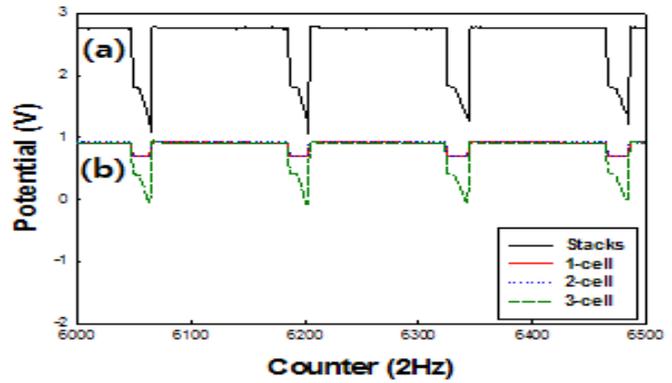
본 연구에서는 PEMFC 운전 동안에 연료부족에 의한 역전압이 스택의 성능과 내구성에 미치는 영향을 역전위 가속화 방법으로 실험하였다. EIS를 통해 스택의 저항을 분석한 결과, 3-cell은 100 cycle의 역전위 가속화 실험 이후, 1,2-cell에 비해 ohmic 저항과 polarization 저항이 크게 증가하였다. 그리고 CV 측정 결과에서도 3-cell의 Pt 촉매 활성면적이 1,2-cell에 비해 급격하게 감소하였다. 이는 각각의 cell 마다 유입된 수소농도 차에 의한 것으로 사료된다. 그래서 각각의 cell마다 탄소 담지체의 부식에 의한 촉매층의 열화정도가 다르기 때문에 전극 내부의 전기저항과 Pt 촉매활성면적의 감소가 서로 다른 것으로 생각된다. 연료부족에 의한 역전위 때문에 발생한 스택의 성능감소는 100 cycle 이후, 3-cell의 저항 증가와 Pt 촉매 활성면적의 감소가 주요 원인이 된 것으로 판단된다.

참고문헌

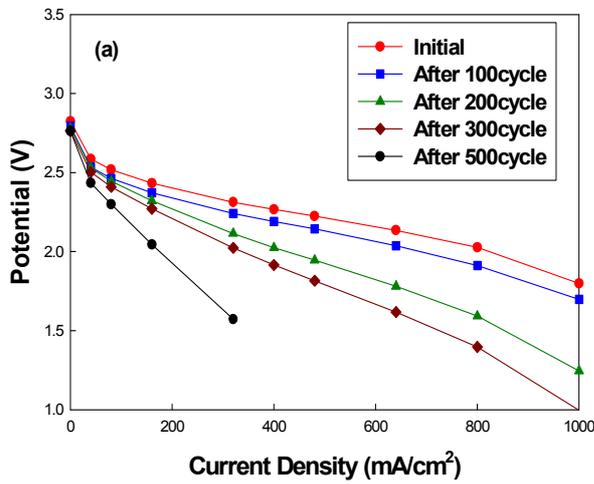
- [1] Hao Tang, Zhigang Qi, Manikandan Ramani, John F. Elter J. Power Sources, 158 (2006) 1306.
- [2] W. R. Baumgartner, P. Parz, S. S fraser, E. Wallnfer, V. Hacker, J. Power Sources, 182 (2008) 413.
- [3] Akita Taniguchi, Tomoki akita, Kazuaki Yasuda, Yoshinori Miyazaki, J. Power Sources, 130 (2003) 42.
- [4] Jung tak Kang, Dong Won Jung, Soon Park, Jong-Hyun Lee, Jeajoon Ko, Junbom Kim, Int. J. Hydrogen Energy (2010) 1-9.
- [5] Felix N. Buchi, Minoru Inaba, Thomas J. Schmidt, Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability, Springer, 2009, p. 38-43.
- [6] Sunhoe Kim, S.Shimpalee, J.W. Van Zee, J. Power Sources 137 (2004) 43.
- [7] Frano Barbir, PEM Fuel Cells, Elsevier, 2005, p. 156-166.



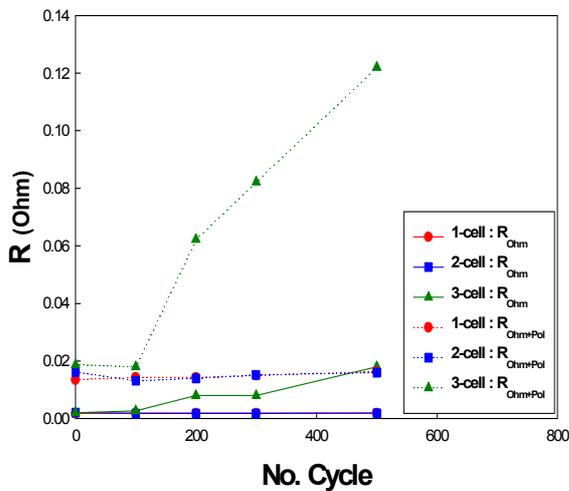
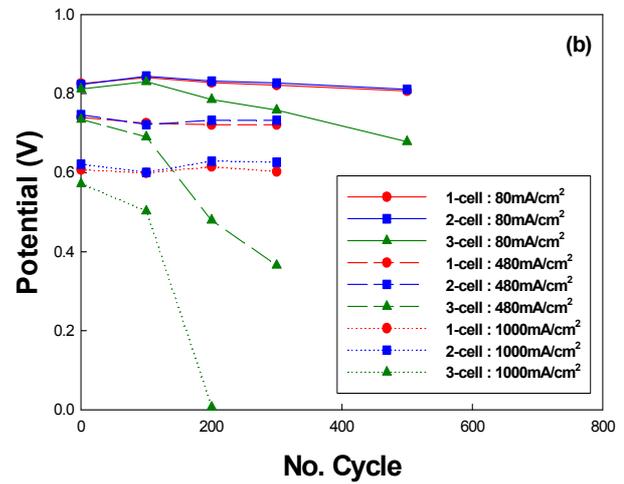
<그림.1 스택의 구성과 유로 형태>



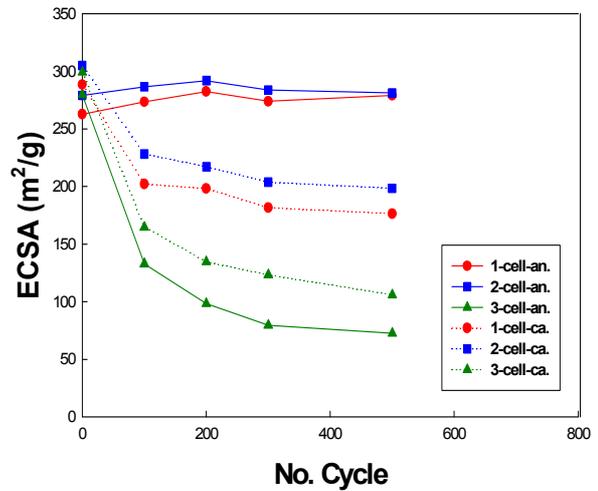
<그림.2 스택(a)과 각 단위 Cell의 potential drop(b)>



<그림.3 스택의 성능곡선(a)과 각 cell의 역전압 cycle에 대한 80, 480, 1000 mA/cm² 성능곡선(b)>



<그림.4 각 단위 cell의 EIS 분석 결과>



<그림.5 CV를 통한 각 단위 cell의 ECSA 결과>