

시동/정지 반복에 의한 데드엔드형 고분자전해질 연료전지의 성능 감소

정재현 · 정재진 · 송명현* · 정희범** · 나일채 · 이 호 · 박권필†

순천대학교 화학공학과
540-742 전남 순천시 매곡동 315
*순천대학교 전기제어공학과
540-742 전남 순천시 매곡동 315
**순천대학교 기계공학과
540-742 전남 순천시 매곡동 315
(주) CNL Energy
540-742 전남 순천시 매곡동 315

(2013년 6월 11일 접수, 2013년 6월 30일 수정본 접수, 2013년 7월 11일 채택)

Performance Degradation of Dead-end Type PEMFC by Startup and Shutdown Cycles

Jaehyeun Jeong, Jaejin Jeong, Myunghyun Song*, Hoibum Chung**, Ilchai Na, Ho Lee and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea
*Department of Electric Control Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea
**Department of Mechanical Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea
CNL Energy Co, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea
(Received 11 June 2013; Received in revised form 30 June 2013; accepted 11 July 2013)

요 약

고분자전해질연료전지(PEMFC)는 시동/정지과정에서 성능과 수명이 감소한다. 본 연구에서는 캐소드가스로 산소를 사용하는 데드엔드 형 PEMFC의 시동/정지 과정의 영향을 분극곡선, 임피던스(EIS), SEM과 TEM을 사용해 연구하였다. 시동/정지 과정에서 PEMFC 성능감소를 막기 위해서는 더미 로드를 사용해야 함을 보였다. 시동/정지 반복과정 중 50% 상대습도(RH)에서 캐소드 카본지지체의 부식에 의한 열화가 100% RH보다 심했다. 데드엔드 형 PEMFC의 정지 과정에서 PEMFC에 물을 공급해줌으로써 50% RH에서 열화속도를 감소시켰다.

Abstract – During start up and shut down of a proton exchange membrane fuel cells (PEMFC), the performance and lifetime of PEMFC were reduced. In this study, effect of startup and shutdown were investigated in dead-end type PEMFC using oxygen as a cathode gas with polarization curve, impedance spectroscopy (EIS), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Dummy load which eliminates residual hydrogen and oxygen during startup and shutdown operation should be applied to mitigated the degradation of PEMFC performance. At 50% relative humidity (RH) under the repetitive on/off cycling, the cell performance decayed faster than at 100% RH because of corrosion of the cathode carbon support. Water supplying into cell reduced the degradation rate of dead-end type PEMFC during start up and shut down cycling at 50% RH.

Key words: PEMFC, Degradation, Electrode, Startup and Shut down, Active Area of Pt Catalyst

1. 서 론

연료전지의 장점은 열효율이 높고 친환경적인 에너지 변환장치라는 점이다. 여러 종류의 연료전지 중에서 특히 고분자전해질 연료전지(PEMFC)는 비교적 저온(60~70 °C)에서 운전되면서도 40~55%의 높은 열효율을 갖고 있어 다양한 용도로 개발되고 있다 [1]. PEMFC 열효율은 운전 전압에 영향을 받는다. 열효율을 증가시키기 위해서는 간단하게 높은 전압에서 운전하면 되지만, 높은 전

압에서 운전하면 출력(power)이 낮아져 높은 출력이 필요한 장치에서는 적용할 수 없다. 또한 PEMFC 열효율은 가스 공급 및 이용방법에 영향을 받는다. PEMFC 가스 공급방법은 관통형(flow-through mode), 데드엔드형(dead-end mode), 재순환형(recirculation mode)으로 나눌 수 있다[2]. 데드엔드형과 재순환형은 가스의 이용률(utilization)을 향상시켜 열효율을 증가시키기 위한 방법이다. PEMFC의 애노드 가스는 수소이고 캐소드는 보통 공기인데 공기공급이 어려운 곳에서는 산소를 사용한다. 수소와 산소는 이용율을 높이기 위해 데드엔드와 재순환모드를 많이 사용하고 공기는 관통형을 많이 사용한다. 수소와 산소를 사용하는 데드엔드형 PEMFC에서

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

시동/정지(SU/SD) 반복에 따른 MEA (membrane electrode assembly) 열화가 심할 수 있다.

수송용 연료전지는 잦은 SU/SD 과정에서 MEA의 열화 현상이 발생한다[3-8]. SU/SD 과정에서 공기/수소 경계(air/fuel boundary)가 형성되어 캐소드 영역에 약 2.0 V의 높은 전압이 발생해 탄소지지층이 CO₂로 사라지는 현상에 의해 성능이 감소한다[3]. 수소/공기의 경계층을 없애기 위해 질소 등으로 퍼지하거나 더미 저항으로 잔류 수소와 잔류 산소를 제거한다. 그런데 양쪽 모두 데드엔드형일 때 더미 저항으로 잔류 산소를 제거하면 공기를 사용할 경우에는 79%의 질소가 남아 질소 퍼지효과가 있지만 순수한 산소를 사용하면 이런 효과가 없어 SU/SD 과정에서 MEA 열화가 더 진행될 수 있다. 그래서 본 연구는 양쪽 데드엔드형에서 SU/SD 과정 중 MEA 열화와 열화 방지 방법에 대해 연구하였다.

2. 실험

전극면적이 25 cm²인 HMC MEA를 사용하였고, 스테이션(CNL Energy Co, Korea)으로 온도, 유량, 상대습도(RH) 등 cell 운전조건을 맞췄다.

셀은 데드엔드 형 셀이고, 셀 온도는 70 °C로 제어하였으며, anode와 cathode 기습수의 온도로 셀 내부 상대습도를 제어하였다. I-V 곡선에 의해 MEA 성능 측정 시 anode에 수소를 1.5 stoi. cathode에 공기를 2.0 stoi. 공급하였다. 시동 30초, 정지 3분 30초 cycle의 SU/SD 과정을 반복 후 MEA 성능 변화를 측정하고 셀을 해체 후 MEA를 분석하였다. 정지 후 잔류 수소와 산소를 제거하기 위해 더미 저항(0.5 Ω)을 설치했으며, 물 공급 장치를 설치해 외부 공기 유입을 감소시키고자 하였다(Fig. 1).

SU/SD 전후 MEA의 성능 변화는 I-V 곡선으로 측정하였고, 접촉 저항과 전극의 부하 전달 저항(charge transfer resistance)은 Impedance Analyser (Solatron, SI 1287)로 측정하였다.

전극의 Pt 입자 변화는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope JEM-2100F (200 kV), JEOL)을 통해 측정하였다. SU/SD 전후 MEA의 두께 변화는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope JEOL-JSM-T330A)으로 측정하였다.

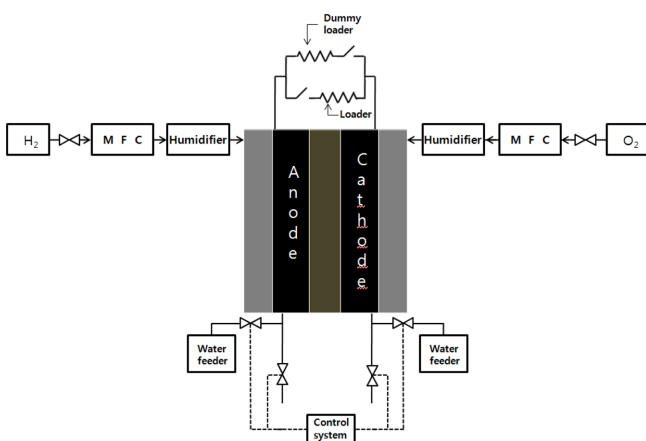


Fig. 1. Schematic diagram of PEMFC system with dummy loader and water feeder.

3. 결과 및 고찰

3-1. 시동/정지 과정에서 전압 변화

시동/정지 과정에서 전압 변화를 측정하면 아래 Fig. 2(a)와 같이 잔류 수소와 잔류 산소 때문에 5분 동안에 전압이 약 50 mV 밖에 감소하지 않았다. 전압이 높으면 전해질 막의 열화도 문제지만 잔류 수소와 공기가 접하여 전극 열화가 더 심하게 발생한다. 그래서 잔류 수소와 산소를 신속히 제거하는 것이 MEA 열화 방지에 매우 중요하므로 부하를 정지하고 남은 잔류 가스를 더미 저항을 연결해 제거해 주는 방법이 많이 사용되고 있다. 본 연구에서도 셀에 더미 저항 0.5 Ω을 설치해 실험하였다. 연료전지를 정지하면 Fig. 1에 나타낸 것과 같은 회로에서 로터 회로는 열리고 더미 로터 회로는 닫혀서, 잔류 가스가 연료전지 반응을 하면서 발생한 전류를 더미로 더에서 소모되게 한 것이다. 시동 시에는 더미로터 회로를 열고 로터 회로를 닫아서 전류가 로터에서 전기적인 일을 할 수 있게 하였다. 이와 같은 시동/정지 과정을 반복하면서 전압을 측정하였는데, Fig. 2(b)에 나타낸 것처럼 더미 저항에 의해 전압이 신속히 감소하였다. 정지 시 더미 저항이 없을 때는 전압감소 속도가 0.16 mV/sec였으나, 더미 저항을 연결함으로써 전압감소 속도가 63.5 mV/sec로 약 400배 증가함을 보였다.

3-2. 데드엔드 형 셀에서 시동/정지에 의한 MEA 성능 감소

데드엔드 형 셀에서 상대습도 50%와 100% 조건에서 시동/정지

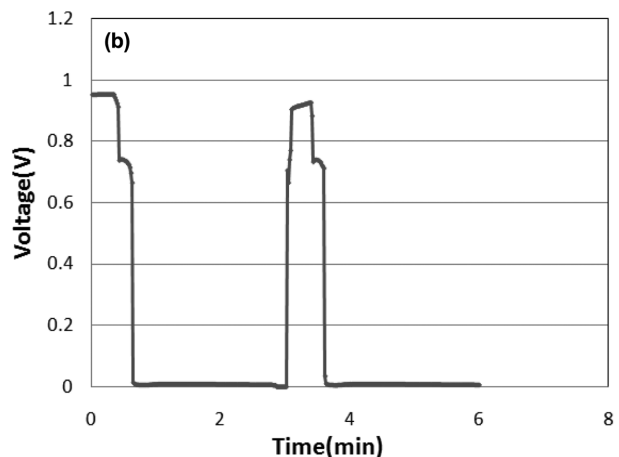
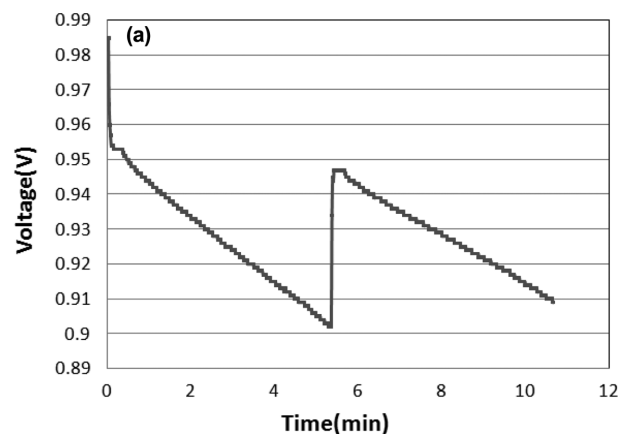


Fig. 2. Variation of voltage during start-up and shut-down, (a) without dummy loader, (b) with dummy loader.

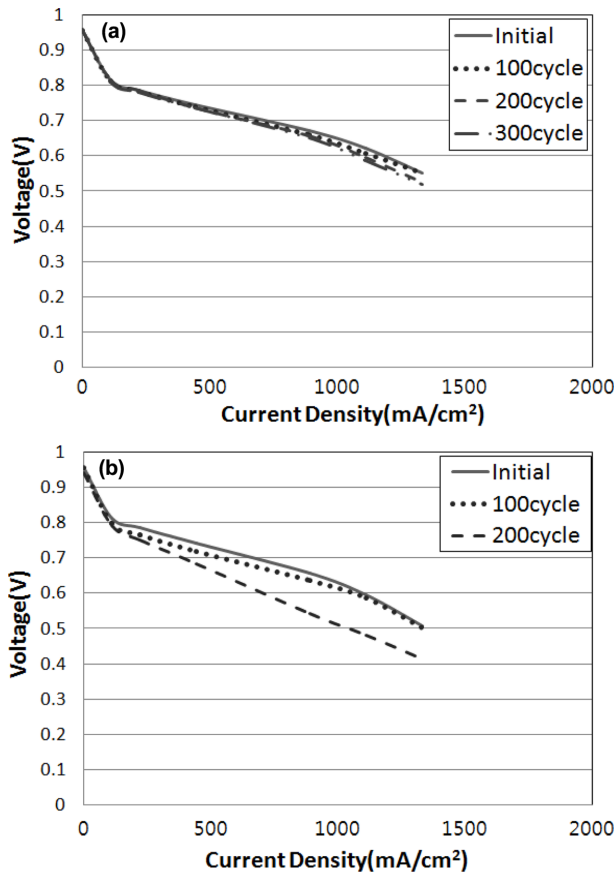


Fig. 3. Polarization curves after start-up/shut-down cycles at (a) RH 100%, (b) RH 50%.

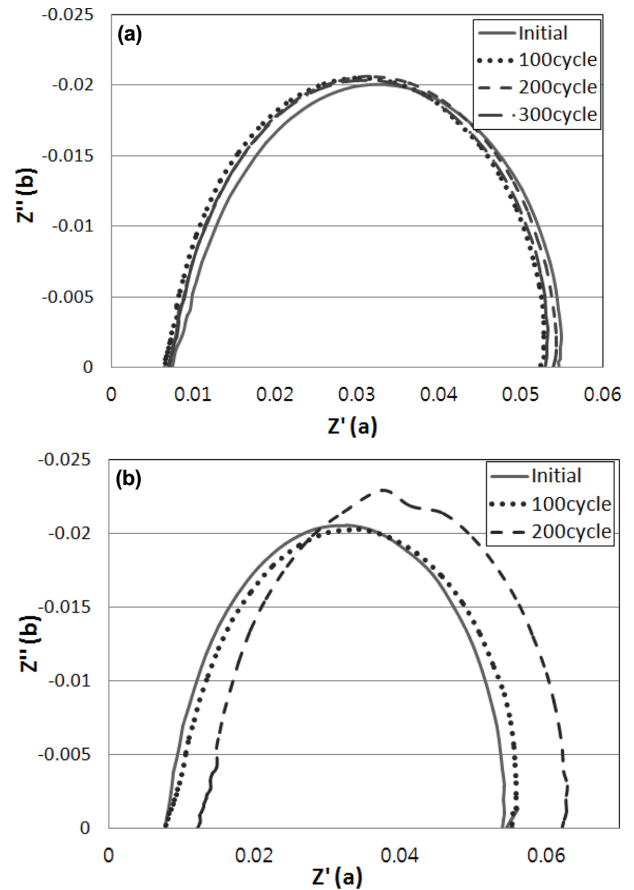


Fig. 4. Variation of impedance during start-up and shut-down at (a) RH 100%, (b) RH 50%.

반복 후 성능을 Fig. 3에 비교하였다. 상대습도 50%일 때 0.6 V에서 전류밀도 감소가 약 36%로 100%일 때의 3%보다 약 12배 성능이 감소했다.

성능감소의 원인을 더 정확히 파악하기 위해 임피던스 분석을 했다(Fig. 4). 상대습도 100%에서 시동/정지한 MEA는 막과 접촉저항 및 전극의 부하전달 저항(charge transfer resistance)증가가 별로 없으나, 50%에서는 시동/정지한 MEA의 막과 접촉저항 및 전극의 부하전달 저항은 많이 증가했다. 50% RH에서 반원의 앞 쪽 절편(HFR)이 증가한 것은 탄소지지 층의 두께가 얇아져 전극과 막의 접촉

저항이 커진 것이 그 원인이라고 본다[9]. 전극층의 탄소지지체의 소실로 전극 활성 면적도 감소해 전극의 부하전달 저항도 증가하였다.

셀을 정지하면 외부회로를 통해 전류가 흐르지 않으므로 셀 내부의 잔류 산소와 수소는 막을 통과해 전극 상에서 연소반응을 해서 에노드의 수소는 양론비에 의해 캐소드 보다 2배 더 감소하게 되고, 그로 인해 진공이 걸려서 외부 공기가 유입되어 공기/수소 경계가 발생한다. 상대습도가 높은 경우에는 셀내의 수증기압에 의해 그만큼 진공이 덜 걸리게 되어 공기 유입이 적게 되고, 결과적으로 시동/정지과정에서 전극 열화가 감소하게 된다고 본다.

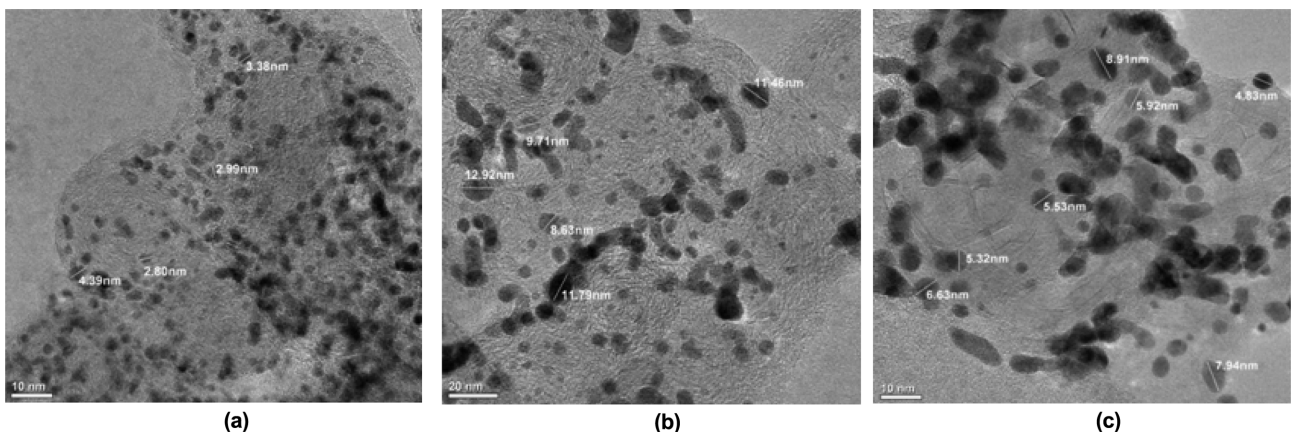
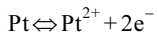
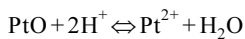


Fig. 5. TEM images of Pt particles in electrode (a) before SU/SD, (b) after SU/SD at RH 100%, and (c) after SU/SD at RH 50%.

시동/정지 반복 후 셀에서 MEA를 분리시켜 전극 중 백금 입자의 크기를 TEM으로 분석한 사진을 Fig. 5에 나타냈다. 초기에 Pt는 2~4 nm의 작은 입자이나 50% RH에서 시동/정지 후 입자가 8.91 nm까지, 100%에서는 12.92 nm까지 성장했다.

100% RH에서 시동/정지 시 진공이 덜 걸려 50% RH보다 유리하였으나 높은 RH에서 수분이 많을 때 아래 반응처럼 전극의 Pt 입자가 용해되어 석출, 성장함으로써 전극 활성면적이 감소하는 문제점이 있다[10]. 그래서 본 연구에서는 Pt의 입자 성장속도를 감소시키기 위해 RH 50%에서 운전하되 시동/정지 시 전극 열화 속도를 감소시키는 방법을 연구하였다.



3-3. 데드엔드 타입 셀에서 시동/정지에 의한 MEA 성능 감소 방지 Pt의 입자 성장속도를 감소시키기 위해 RH 50%에서 운전하되

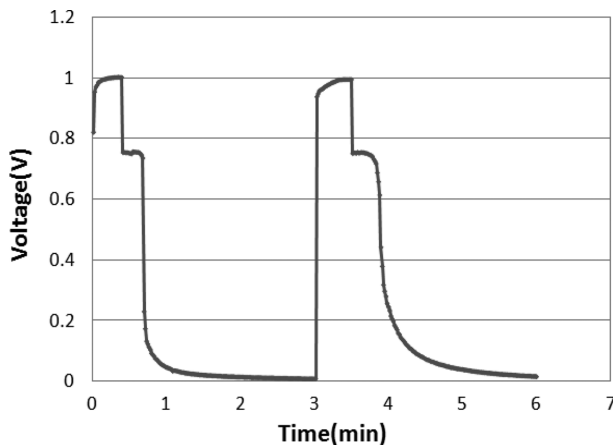


Fig. 6. Voltage change of dead-end type PEMFC during start-up and shut-down with dummy loader and water feeder at RH 50%.

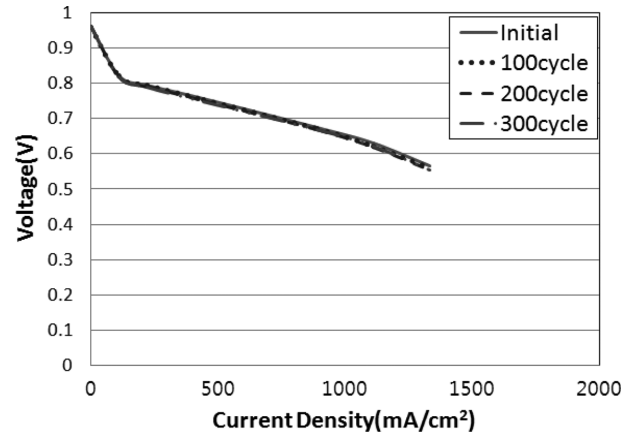


Fig. 7. Polarization curves of dead-end type PEMFC after start-up and shut-down with dummy loader and water feeder at RH 50%.

진공이 걸리는 것을 방지하기 위해 셀 출구 배관에 Fig. 1럼 물 공급장치를 설치하였다. 이렇게 구성한 장치에서 50% RH에서 시동/정지 시 전압 변화는 Fig. 6과 같이 더미저항만 설치했을 때처럼 신속히 전압강하가 있음을 보였다.

물 공급 장치와 더미저항을 연결한 시스템에서 RH 50%로 하고 시동/정지 300사이클 후 I-V 성능변화를 측정한 결과, Fig. 7 처럼 성능저하가 거의 없었다. 이와 같은 결과는 시동/정지과정에서 공기/연료 경계가 형성되지 않아서 캐소드의 탄소층이 CO_2 로 사라지는 현상이 발생하지 않았기 때문이다. 이것을 확인하기 위해 사용 후 MEA를 SEM 분석한 것을 Fig. 8에 나타냈다.

Fig. 8(a)는 물 공급 장치 없이 RH 50%로 하고 시동/정지 300사이클 후 MEA 사진이고 (b)는 물 공급장치를 연결한 경우의 MEA 사진이다. 제일 위에 층이 캐소드 층이고 중간 세 층이 PTFE 등이 들어간 강화(reinforced) 고분자막 이며 제일 아래층이 애노드층이다. Fig. 8(a)와 (b)를 비교하면 (a)의 캐소드 층이 얇다. 즉 물공급 장치가 없을 경우 시동/정지가 반복되면 탄소층이 감소해 성능감소의

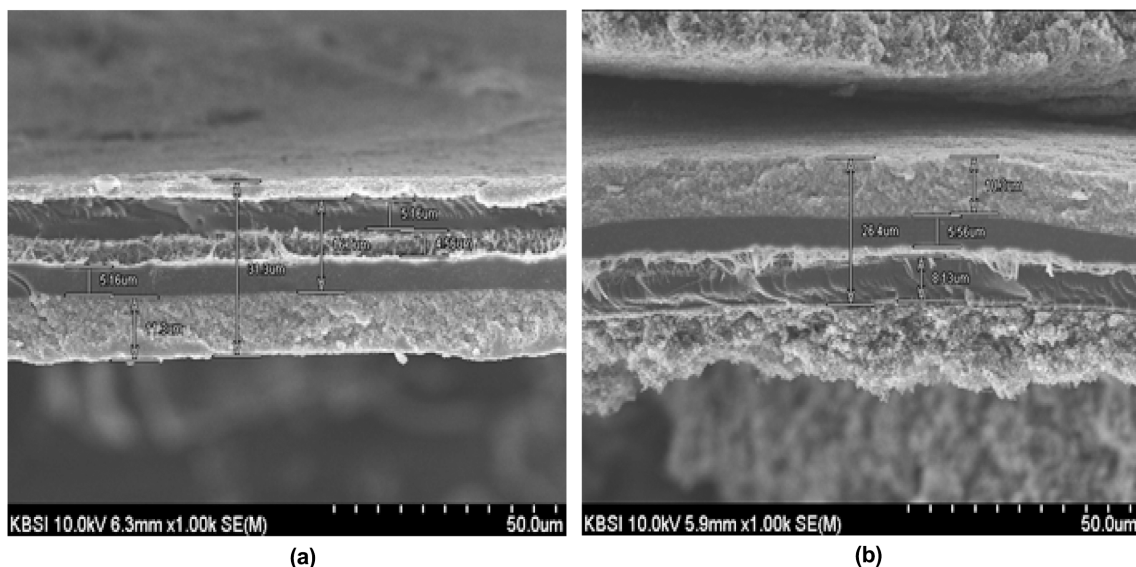


Fig. 8. SEM images of MEA in dead-end type PEMFC after start-up and shut-down with dummy loader at RH 50%, (a) without water feeder, (b) with water feeder.

주 원인이 되었음을 보인 것이고 물공급장치가 있을 경우 탄소층 감소가 없어 성능감소를 방지했음을 확인하였다.

4. 결 론

데드엔드 형 PEMFC의 시동/정지 과정에서 MEA 열화 및 열화 방지 방법에 대해 실험한 결과를 정리하면 다음과 같다.

데드엔드 형 셀을 운전정지하면 잔류 가스 때문에 전압이 서서히 감소했으나 운전정지 과정에서 더미 저항을 연결해 전압 감소 시간을 단축시켰다. 더미 저항을 연결하고 200 cycle 시동/정지과정을 거쳤을 때 RH가 50%일 때는 성능 감소가 36%로 컸으나 RH 100%에서는 3%로 성능 감소가 거의 없었다. 이것은 양쪽 모두 데드형 연료전지에서 정지 시 더미저항에 의해 잔류 가스가 제거됨으로써 진공이 걸려 외부 공기가 셀 내로 유입되기 때문인데, 50% RH는 진공이 더 많이 걸리기 때문이다. 일반적으로 PEMFC 운전조건은 RH 50% 정도이므로 RH 50% 운전 시 시동/정지 과정에서 열화를 방지하기 위해 더미저항과 물 공급 장치를 연결해 시동/정지 시 MEA 열화를 방지할 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부의 출연금으로 수행한차세대소재퓨전 그린테크놀로지 지역혁신센터사업의 연구결과입니다.

References

1. Wilkinson, D. P. and St-Pierre, J., in: W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.), *Handbook of Fuel Cell: Fundamentals Technology and Applications*, Vol. 3, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (2003).
2. Barbir, F., *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, 1st ed., ELSVIER Academic Press, San Diego (2005).
3. Tang, H., Qi, Z., Ramani, M. and Elteret, J. F., "PEM Fuel Cell

Cathode Carbon Corrosion Due to the Formation of Air/Fuel Boundary at the Anode," *J. Power Sources*, **158**, 1306-1312 (2006).

4. Jo, Y. Y., Cho, E. A., Kim, J. H., Lim, T. H., Oh, I. H., Kim, S. K. Kim, H. J. and Jang, J. H., "Degradation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Repetitively Exposed to Reverse Current Condition Under Different Temperature," *J. Power Sources*, **196**, 9906-9915(2011).
5. Ishigami, Y., Takada, K., Yano, H., Inukai, J., Uchida, M., Nagumo, Y., Hyakutake, T., Nishide, H. and Watanabe, M., "Corrosion of Carbon Supports at Cathode During Hydrogen/Air Replacement at Anode Studied by Visualization of Oxygen Partial Pressures in a PEFC-Start-up/shut-down Simulation," *J. Power Sources*, **196**, 3003-3008(2011).
6. Yu, Y., Tu, Z., Zhang, H., Zhana, Z. and Pan, Mu., "Comparison of Degradation Behaviors for Open-ended and Closed Proton Exchange Membrane Fuel Cells During Startup and Shutdown Cycles," *J. Power Sources*, **196**, 5077-5083(2011).
7. Kim, H. J., Lim, S. J., Lee, J. W., Min, I. G., Lee, S. Y., Cho, E. A., Oh, I. H., Lee, J. H., Oh, S. C., Lim, T. W. and Lim, T. H., "Development of Shut-down Process for a Proton Exchange Membrane Fuel Cell," *J. Power Sources*, **180**, 814-820(2008).
8. Yu, Y., Li, H., Wang, H., Yuan, X. Z., Wang, G. and Pan, M., "A Review on Performance Degradation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells During Startup and Shutdown Processes: Causes, Consequences, and Mitigation Strategies," *J. Power Sources*, **205**, 10-23(2012).
9. Lee, H., Kim, T. H., Sim, W. J., Kim, S. H., Ahn, B. K., Lim, T. W. and Park, K. P., "Pinhole Formation in PEMFC Membrane After Electrochemical Degradation and Wet/dry Cycling Test," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 487-491(2011).
10. Song, J. H., Kim, S. H., Ahn, B. K., Ko, J. J. and Park, K. P., "Effect of Electrode Degradation on the Membrane Degradation in PEMFC," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **51**(1), 68-72(2013).