

## 열화기구: 영하 보관의 영향 연구결과

고분자 전해질 연료전지를 자동차용 동력원으로 사용하기 위해서는 극지방이나 겨울철에도 연료전지의 성능이 유지되어야 한다. 즉, 연료전지를 운전하는 중에는 자체 발열량에 의해 스택의 온도가 0 °C 이하로 내려가지 않지만, 운전을 정지한 후 낮은 외부온도로 인해 스택의 온도가 0 °C 이하로 낮아지더라도 재운전시 성능이 유지되어야 한다. 이때 문제가 되는 것이 MEA 내에 존재하는 물이 얼어 부피가 팽창하면서 MEA의 성능을 저해하는 것이다. 0 °C에서의 물은 밀도가 0.9998 g/cm<sup>3</sup> 이고 얼음의 밀도는 0.9168 g/cm<sup>3</sup> 으로, 물이 얼음으로 변하면서 약 9 %의 부피증가를 나타낸다 [1]. 외부 온도가 0 °C 이하로 낮을 때 연료전지의 운전을 정지하면 연료전지의 온도가 강하하면서 연료전지 내부에 존재하는 물은 얼어 얼음으로 변하게 되고, 다시 연료전지를 운전하면 연료전지의 온도가 올라가면서 얼음이 녹아 물로 변하게 된다. 연료전지 내에 존재하는 물의 상변화는 연료전지 내의 유로를 손상시키고 막-전극 접합체의 구조를 변형시켜 성능을 감소시킬 것으로 예상되는데, 연료전지 자동차의 상용화를 위해서는 이 문제가 극복되어야 한다.

최근 Ballard Power System 과 Los Alamos national Laboratory 에서는 극한의 환경에서 외부 열원의 유무에 따라 고분자 전해질 연료전지의 운전을 시작한 후 최적 운전 온도에 도달하는 시간을 최소화 시키는 연구가 진행되고 있다 [2,3]. 그러나 아직까지 연료전지 내부에서 생성된 얼음이 연료전지의 성능에 미치는 영향에 대한 연구는 미비한 실정이다. 본 연구에서는 주변 온도가 0 °C 이하인 조건에서 고분자 전해질 연료전지를 운전한 후 정지하여 연료전지의 온도가 0 °C 이하로 떨어질 때 연료전지 내부에 남아있는 물의 결빙이 연료전지의 특성에 어떠한 영향을 미치는가를 조사하기 위해 연료전지 내부에 물을 함유한 채 운전온도인 80 °C 에서 -10 °C 까지 연료전지의 온도를 반복적으로 조절하면서 성능의 변화를 측정하고 임피던스와 순환전류전압 분석 및 기공크기 분석을 통해 막-전극 접합체의 특성변화를 분석하였다.

연료전지 내에 존재하는 물의 결빙이 연료전지의 성능에 미치는 영향을 조사하기 위해 단위전지를 80 °C 에서 운전하여 전류-전압 특성을 측정한 후, 운전을 정지하고 연료전지 내에 물을 그대로 함유한 상태에서 연료전지의 온도를 -10 °C 까지 낮

취 1 시간동안 유지한 후 다시 80 °C 로 올려 연료전지의 성능을 측정하는 열순환을 4 회 반복하였다. Fig. 1 은 열순환을 반복함에 따라 0.6 V에서 측정된 전류밀도와 OCV 의 변화를 보여준다. 열순환 전 0.6 V 에서 측정된 전류밀도는 880 mA/cm<sup>2</sup> 을 나타냈고 1 회 열순환 한 후 860 mA/cm<sup>2</sup> 로 낮아졌으며 열순환이 진행됨에 따라 선형적으로 성능이 감소하여 4 회 열순환 실시 후 780 mA/cm<sup>2</sup> 를 나타내어 초기보다 전류밀도가 11.2 % 감소했다. 반면 OCV 는 열순환에 관계없이 1.0 V 로 거의 일정한 값을 나타냈다. 이는 물의 결빙이 내부전류에 의한 분극에는 영향을 미치지 않고 활성화 분극 또는 Ohmic 분극을 증가시킴으로써 연료전지의 성능을 저하시킴을 보여준다.

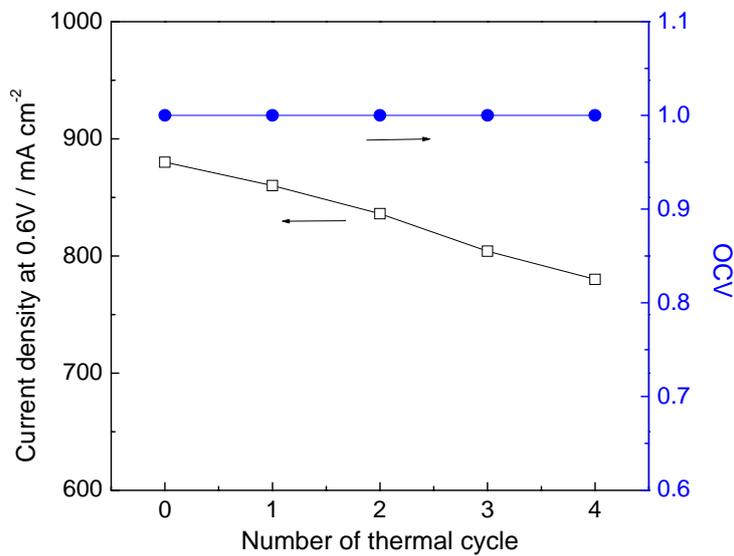


Figure 1. Effects of thermal cycles from 80 °C to -10 °C on the OCV and current density measured at a cell voltage of 0.6 V and at a cell temperature of 80 °C.

전극의 기공 구조의 변화를 조사하기 위해 80 °C 에서 질소흡착법으로 기공크기분포를 측정된 후 80 °C에서부터 -10 °C까지 10 회 열순환을 반복한 후 다시 동일한 방법으로 기공크기분포를 측정하여 그 결과를 Fig. 2 에 나타냈다. 열순환에 의해 25 nm 이하의 작은 기공들의 분포가 상대적으로 감소하고 25 nm 이상의 기공들은 더 많아졌음을 알 수 있다. 전극의 평균 기공 크기는 열순환 이전이 9.51 nm, 10 회

열순환 후에는 15.8 nm로 증가했으며, 단위 무게당 평균 표면적은 26.792 m<sup>2</sup>/g 에서 19.954 m<sup>2</sup>/g 으로 줄어들었다. 이는 촉매층의 기공내에 존재하는 물은 결빙할 때 부피가 팽창하고 녹을 때 다시 수축하여 열순환에 따라 9 %의 부피변화가 반복되는데, 이에 따라 전극내의 기공의 크기가 증가하고 촉매-촉매, 촉매-전해질 막, 나피온 이오노머-나피온 이오노머 간의 네트워크 구조를 약화시켜 연료전지의 성능을 감소시킨 것으로 사료된다.

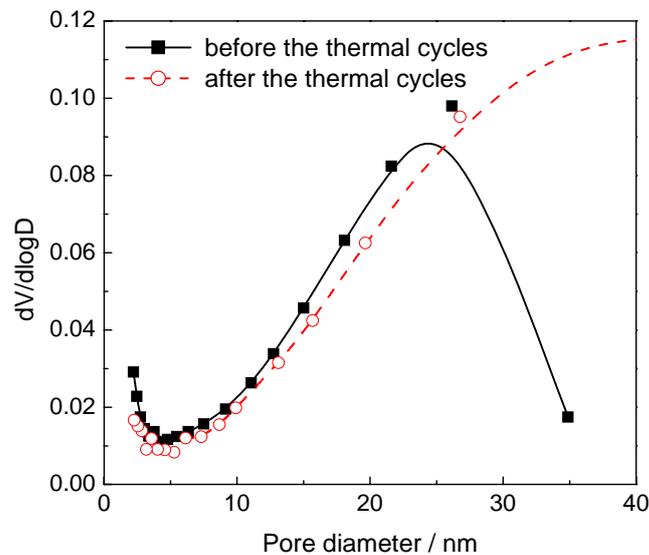


Figure 2. Effects of thermal cycles from 80 °C to -10 °C on the pore size distribution measured by the nitrogen adsorption and BET analysis.

Fig. 3 은 앞에서와 동일한 방법으로 열순환을 반복하면서 80 °C에서 CV를 측정한 결과이다. 열순환이 진행됨에 따라 100 mV 정도에서 관찰되는 수소산화피크의 크기가 작아짐을 보여준다. 이는 연료전지내의 물의 결빙이 기공의 크기를 증가시킬 뿐 아니라 전기화학적 활성면적과 Pt 이용율을 감소시켜 활성화 분극을 증가시킴으로써 연료전지의 성능을 저하시킴을 보여준다.

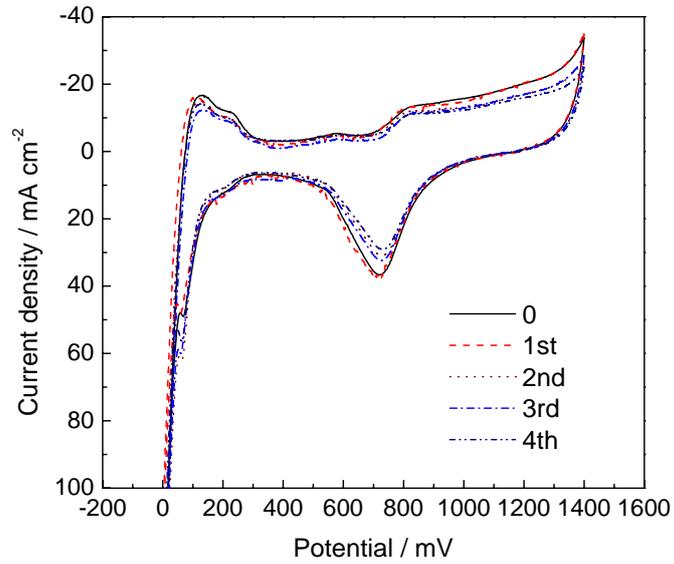


Figure 3. Effects of thermal cycles from 80 °C to -10 °C on cyclic voltammograms obtained at 80 °C. Scan rate was 50 mV/s.

Fig. 4 는 단위전지를 80 °C 에서 운전하며 임피던스를 측정 한 후, 연료전지내에 물을 함유한 채 80 °C에서부터 -10 °C까지 열순환을 4 회 반복하면서 80 °C에서 임피던스를 측정하여 Nyquist plot 으로 나타낸 것이다. 열순환이 진행됨에 따라 반원의 크기가 증가하면서 오른쪽으로 이동했음을 보여주는데, 이는 Ohmic 저항과 전하전달저항이 증가하였음을 의미한다. 이는 열순환에 의한 물의 결빙이 Ohmic 저항과 전하전달저항을 증가시킴으로써 연료전지의 성능을 저하시켰음을 보여준다.

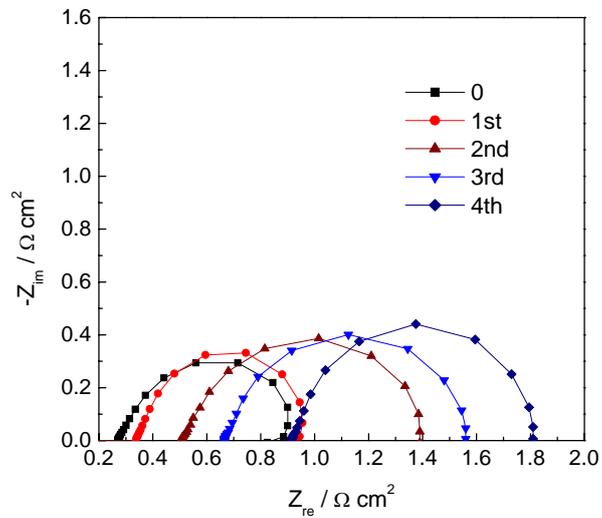


Figure 4. Effects of the thermal cycles from 80 °C to -10 °C on Nyquist plots measured at the applied potential of 0.8 V at a cell temperature of 80 °C. For AC impedance measurement, applied frequency was varied from 1 mHz to 50 kHz with an excitation voltage of 5 mV (peak-to-peak).

열순환에 따른 전하전달저항의 증가는 Fig. 2 과 3 에서 나타난 바와 같이 물의 결빙이 기공의 크기를 증가시키고 전기화학적 활성면적과 Pt 이용율을 감소시켜 활성화 분극을 증가시켰기 때문이라고 사료된다.

이상의 실험결과로부터 연료전지 내에 존재하는 물이 결빙과 용해를 반복함에 따라 물의 부피 변화가 반복되고 이에 따라 활성화 분극과 Ohmic 분극이 증가하여 연료전지의 성능이 감소함을 알 수 있다. 촉매층에 존재하는 물의 부피 변화는 촉매층의 기공의 크기를 증가시키고, 이에 따라 촉매의 표면적과 활성화면적, Pt 이용율을 감소시킴으로써 활성화 분극을 증가시켰다. 전극 구조의 변형은 활성화 분극 뿐만 아니라 Ohmic 분극도 증가시켰다. 임피던스 결과는 물의 결빙이 전해질 막의 이온전도도에는 영향을 미치지 않으면서 전자전달저항과 Ohmic 저항을 증가시켰음을 보여주었다. 이는 Ohmic 저항의 증가가 전극 구조의 변형에 의한 촉매층과 전해질 막의 접촉저항의 증가에 기인함을 의미한다.

## 참고문헌

1. R. H. Perry and D. Green, *Perrys Chemical Engineers Handbook*, Sixth Edition, McGraw-Hill (1960)
2. N. J. Fletcher, G. A. Boehm and E. G. Pow, U. S. Patents, 5, 798, 186 (1998)
3. K. Weisbrod and J. Hedstrom, *Progress Report for Fuel Cell Power Systems*, p. 85 (2000)