

자동차용 연료전지의 운전환경에 따른 내구성 분석

유 승을¹⁾, 구 영모²⁾, 김 명환³⁾, 손 익제⁴⁾, 윤 종진⁵⁾, 오 승찬⁶⁾

Analysis on the Effect of Driving Condition in PEM Fuel Cell Durability

Seung-Eul Yoo¹⁾, Youngmo Goo²⁾, Myong-Hwan Kim³⁾, Ik Jae Son⁴⁾, Jong Jin Yoon⁵⁾, Seungchan Oh⁶⁾

Key words : Fuel cell(연료전지), Fuel cell vehicle(연료전지자동차), Durability(내구성), Aging test(가속화 시험), Driving mode(운전모드)

Abstract : 연료전지의 상용화 시점에 이르러 내구성에 대한 기술 확보가 점점 더 부각되고 있다. 현재 연료전지의 내구성을 감소시키는 1차적인 요인은 핵심부품인 촉매, 전해질막, MEA(Membrane & Electrode Assembly) 등에 의한 것이며 2차적인 요인은 운전 시스템 및 환경 등에 의해 결정되어진다. 특히, 연료전지자동차는 이동용, 가정용, 발전용에 비하여 부하변동이 극심한 조건에서 운전되기 때문에 연료전지 시스템의 내구성 확보에 많은 제어기술이 요구된다. 본 연구에서는 연료전지자동차 운전조건(Driving mode)을 부하변동 기준에 의한 고전류, 중전류, 저전류의 3가지 모드로 분류하였다. 각각의 운전조건에서 일정 cycle마다 성능곡선을 측정하여 10만 cycle 이상의 반복운전을 수행하였으며 측정된 성능곡선을 empirical equation에 적용하여 시간에 따른 overvoltage 인자에 대한 분석을 하였다. 운전시간이 증가함에 따라 고전류 모드의 경우 activation overvoltage 인자 중 current density loss가 증가하여 OCV가 급격히 감소하였으나 내구성은 저전류 모드에 비하여 높게 나타났다. 저전류 모드의 경우 고전류 모드와 상반된 결과를 보였으며 성능감소요인은 activation 및 ohmic overvoltage의 점차적인 증가에 의한 것으로 분석되었다.

Nomenclature

V_{cell} : cell voltage, V
 E_{Nernst} : reversible voltage, V
 η_a : activation overvoltage, V
 η_o : ohmic overvoltage, V
 η_c : concentration overvoltage, V
 α : transfer coefficient
 i : current density, mA/cm²
 i_{loss} : current density loss, mA/cm²
 i_o : exchange current density, mA/cm²
 R_i : internal resistance, m Ω -cm²
 m, n : mass transfer parameter, V, cm²/mA
 R : ideal gas constant, 8.314 J/mol-K
 T : temperature, K
 F : Faraday's constant, 96,485 C/mol

Subscrip

I_H : high current mode
 I_M : middle current mode
 I_L : low current mode

1. 서론

연료전지자동차의 상용화에 있어서 제조단가가 현실적인 가장 큰 걸림돌이지만 기술적인 측면에서는 성능, 설계, 제어 등 여러 가지 문제점

-
- 1) 자동차부품연구원 환경소재연구센터
E-mail : seyoo@katech.re.kr
Tel : (041)559-3154 Fax : (041)559-3158
 - 2) 자동차부품연구원 환경소재연구센터
E-mail : ymgoo@katech.re.kr
Tel : (041)559-3160 Fax : (041)559-3158
 - 3) 자동차부품연구원 환경소재연구센터
E-mail : kimmh@katech.re.kr
Tel : (041)559-3156 Fax : (041)559-3158
 - 4) 현대기아자동차 환경기술연구소
E-mail : oo487@hyundai-motor.com
Tel : (031)899-3199 Fax : (031)889-3331
 - 5) 현대기아자동차 환경기술연구소
E-mail : jjyoon@hyundai-motor.com
Tel : (031)899-3188 Fax : (031)889-3331
 - 6) 현대기아자동차 환경기술연구소
E-mail : chanywin@hyundai-motor.com
Tel : (031)899-3225 Fax : (031)889-3331

을 가지고 있다. 기술적인 면에서 연료전지자동차의 내구성 확보는 제조단가를 감소시키는 것과도 연관성이 있기 때문에 이에 대한 연구가 필요하다. 연료전지자동차의 내구성은 스택, 시스템, 보조전원(BOP) 등으로 분류되어 연구되어지고 있으며 특히, 스택에 관련된 열화규명에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 연료전지자동차는 가정용, 발전용 연료전지에 비하여 부하변동의 폭이 급격하여 스택의 촉매, 전해질막, MEA, GDL 등의 내구성 감소가 보다 크게 나타난다. 본 연구에서는 연료전지의 반복적인 부하변동이 내구성에 미치는 영향을 비가역반응식인 empirical equation을 이용하여 분석하고자 하였다.

2. 실험방법

자동차용 연료전지의 부하변동에 대한 내구성 변화를 분석하기 위하여 자동차 연비평가 모드인 FTP-75(Federal test procedure)를 기준으로 부하모드를 Fig. 1과 같은 형태로 설계하였다. 부하모드는 시간변화 5단계와 전류변화 2단계로 설계하였으며 부하변동을 위해 고전류 운전(I_H), 중전류 운전(I_M), 저전류 운전(I_L)의 3가지 모드로 분류하였다.

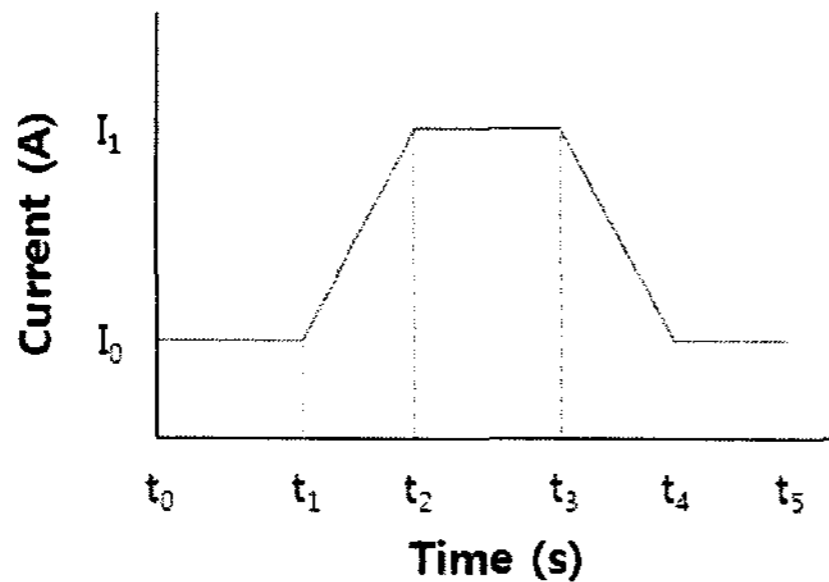


Fig. 1 전류별 운전형태

반응면적이 25 cm^2 인 single cell을 이용하여 연료(A/C) 수소/공기, cell 온도 65°C , 가습량(RH%, A/C) 10-40/40-80, 상압의 조건에서 시험을 수행하였다. 각 운전모드별로 일정 cycle 마다 성능곡선(I-V curve)을 측정하여 성능감소율이 20% 이상 감소하면 시험을 종료하였다.

내구성 평가를 수행한 성능곡선을 분석하기 위하여 식(1)에 나타낸 empirical equation을 이용하였다. 식(1)은 식(2)와 같이 나타낼 수 있으며 농도 과전압 영향이 낮은 전류범위에서는 식(3)과 같이 표현된다. 본 연구에 사용된 연료전지는 전류밀도 800 mA/cm^2 이하의 영역에서는 물질전달에 의한 과전압의 영향이 미미하였기 때문에 식(3)을 이용하여 부하변동에 의한 성능감소를 분석하였다.¹⁻⁴⁾

$$V_{cell} = E_{Nernst} + n_a + n_o + n_c \quad [V] \quad (1)$$

$$V_{cell} = E_{Nernst} - \frac{RT}{aF} \ln\left(\frac{i+i_{loss}}{i_o}\right) - R_i i - m \exp(ni) \quad (2)$$

$$V_{cell} = E_{Nernst} - \frac{RT}{aF} \ln\left(\frac{i+i_{loss}}{i_o}\right) - R_i i \quad (3)$$

3. 결과 및 토의

3.1 절 운전모드에 따른 내구성 변화

각 운전모드별로 내구성 시험을 수행하여 각각의 초기 성능과 80,000 cycle(667시간) 후의 고전류 모드 성능결과를 Fig. 2에 나타내었으며 중전류와 저전류 모드의 성능결과를 Table 1에 정리하였다. 내구성 시험전에 활성화 과정을 수행한 초기성능의 OCV의 경우 전변화가 2%이내인 $0.97 \text{ V}(I_H)$, $0.97 \text{ V}(I_M)$, $0.96 \text{ V}(I_L)$ 로 측정되었다. 고전류 모드에서 667시간 내구성 평가 후 성능곡선의 전압감소비율은 OCV 기준으로 초기 성능대비 11%(I_H) 감소하였으나 전류량별 성능감소는 다른 모드에 비하여 낮은 값을 보였다. Fig. 2와 Table 1의 결과에 의해 OCV는 크게 감소하였지만 성능면에서 감소율이 낮은 고전류 모드에서 운전시 내구성이 보다 우수한 것을 볼 수 있었다.

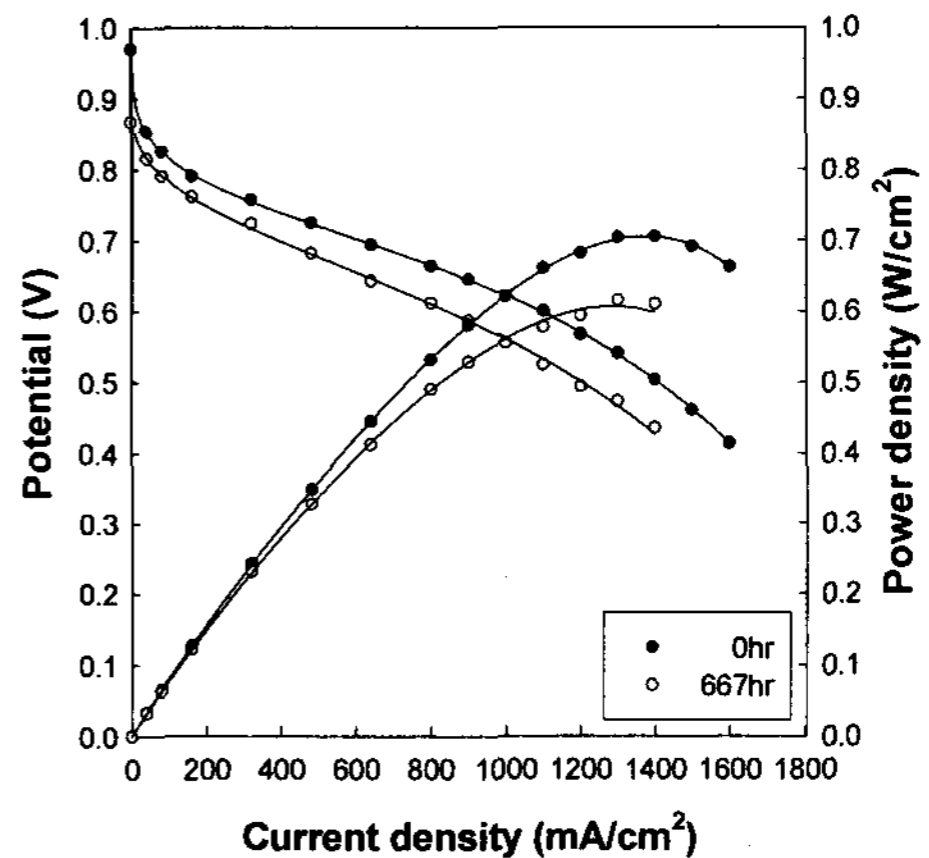


Fig. 2 운전모드별 성능곡선

Table 1 모드별 초기성능 대비 667시간 성능감소율

| 전류량 (mA/cm^2) | 성능감소율(%) | | |
|-----------------------------|----------|--------|--------|
| | 고전류 모드 | 중전류 모드 | 저전류 모드 |
| 0 | -11 | -10 | -2 |
| 320 | -5 | -9 | -8 |
| 800 | -8 | -14 | -15 |

촉매활성면적과 관련한 분석으로 보통 CV (cyclic voltammetry) 기법을 이용하지만 운전모드에 따라서 수소투과도가 급격히 증가하여 촉매활성면적을 분석하기 어려운 형태가 나타나기도 한다. Fig. 3에 고전류 모드에 CV를 측정 한 결과이며 촉매활성면적을 분석하기에는 어려움이 있는 것을 알 수 있다. 이러한 이유로 식(1)과 같은 empirical equation을 이용하여 운전모드에 의한 내구성 분석을 하였다.

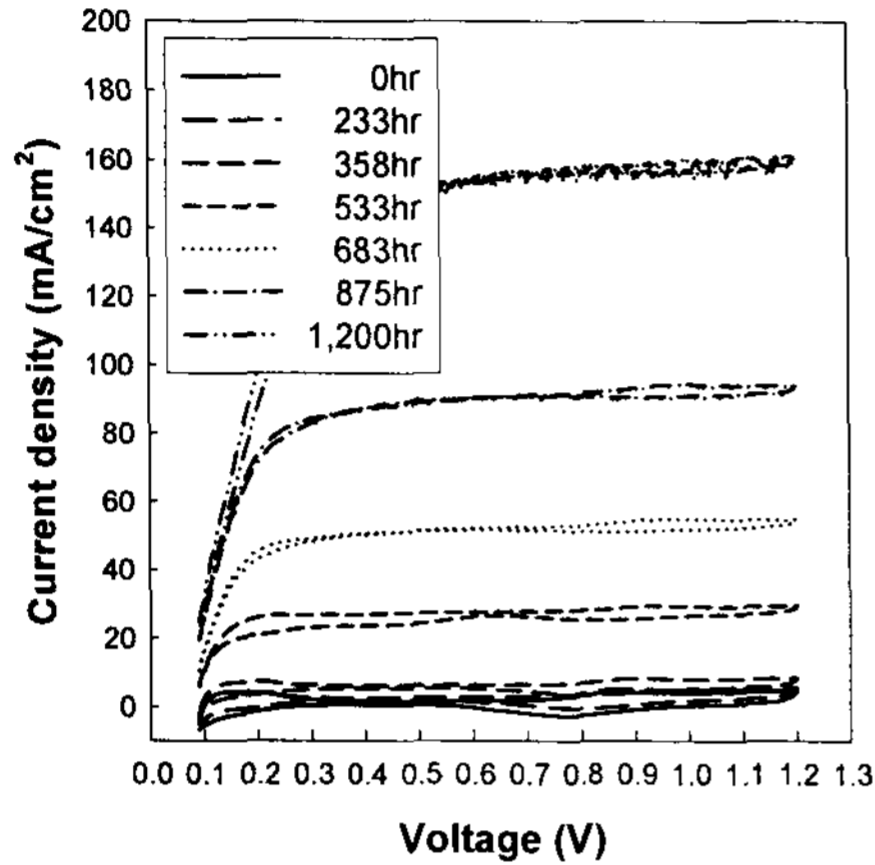


Fig. 3 시간별 CV 곡선(High current mode)

3.2 절 Overvoltage 분석

식(2)와 식(3)을 조합하여 고전류 모드 초기 성능의 concentration overvoltage(η_c) 값을 Fig. 4에 그래프로 나타내었다. Reversible voltage ($E_{Nernst}=1.185 V$) 기준으로 전류량 $1,000 mA/cm^2$ 에서 η_c 값이 약 $0.01 V$ 이기 때문에 전압 감소율이 1% 이내로 성능에 거의 영향을 주지 않는 것으로 나타났으며 충전류 및 저전류 모드에서도 거의 같은 값을 보였다. 이러한 결과를 토대로 시간에 따른 운전모드별 성능곡선과 식(3)을 이용하여 각각의 성능인자와 η_a , η_o 를 계산하였다.

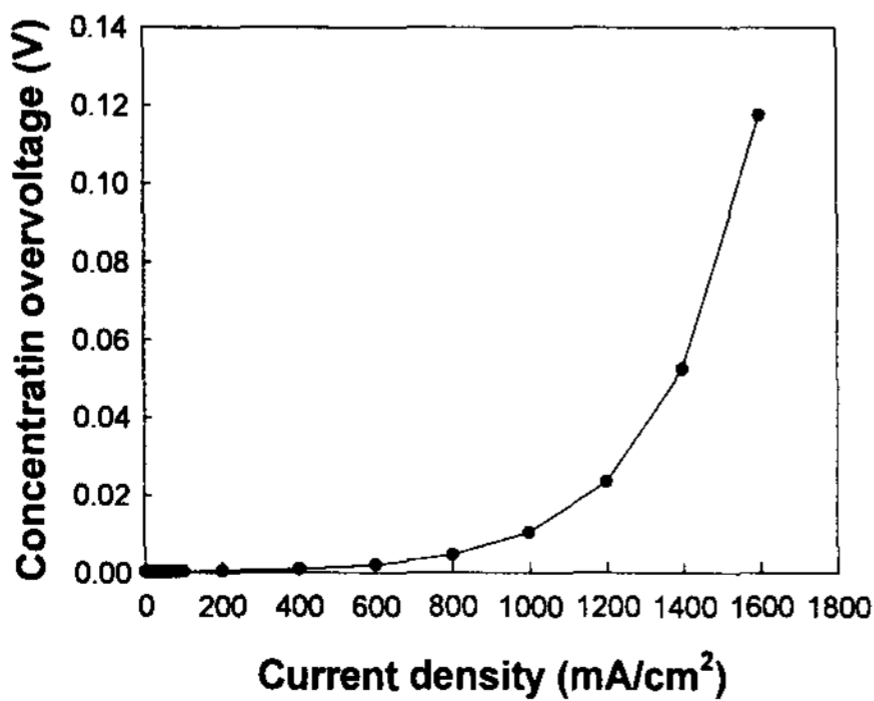


Fig. 4 고전류 모드에서 concentration overvoltage

고전류 운전으로 내구성 평가를 수행한 성능곡선을 이용하여 Fig. 5에 η_a , η_o 의 그래프를 나타내었다. Fig. 5의 분석결과 α 값은 다른 변수에 비하여 거의 비슷하게 유지되었고 i_{loss} 값에 의해 OCV 전압이 감소하고 i_o 및 R_i 값에의 성능이 낮아졌다. 시간에 따라 R_i 값은 점차적으로 증가하는 반면에 i_o 값은 333시간에서 급격히 감소하여 비교적 일정하게 유지하는 형태로 나타났고 이러한 현상은 모든 운전조건에서 동일하게 일어났다. i_{loss} 값의 경우 초기에 비하여 667시간 이후 고전류 운전시 10배정도 상승하였으나 저전류 운전시는 거의 일정한 값을 보였다.

고전류 운전과 저전류 운전을 이용한 내구성 평가의 성능곡선을 Fig. 5와 같이 분석하여 OCV 기준으로 시간에 따른 η_a 와 η_o 의 성능감소율을 Fig. 6에 나타내었다. 저전류 운전에 대한 전압 감소율이 차이를 보이지만 고전류 운전의 경우 거의 같은 경향을 보인다. Fig. 6에 의하면 고전류 운전시 OCV 감소율이 크게 나타나며 이는 연료투과에 의한 것으로 여겨진다.

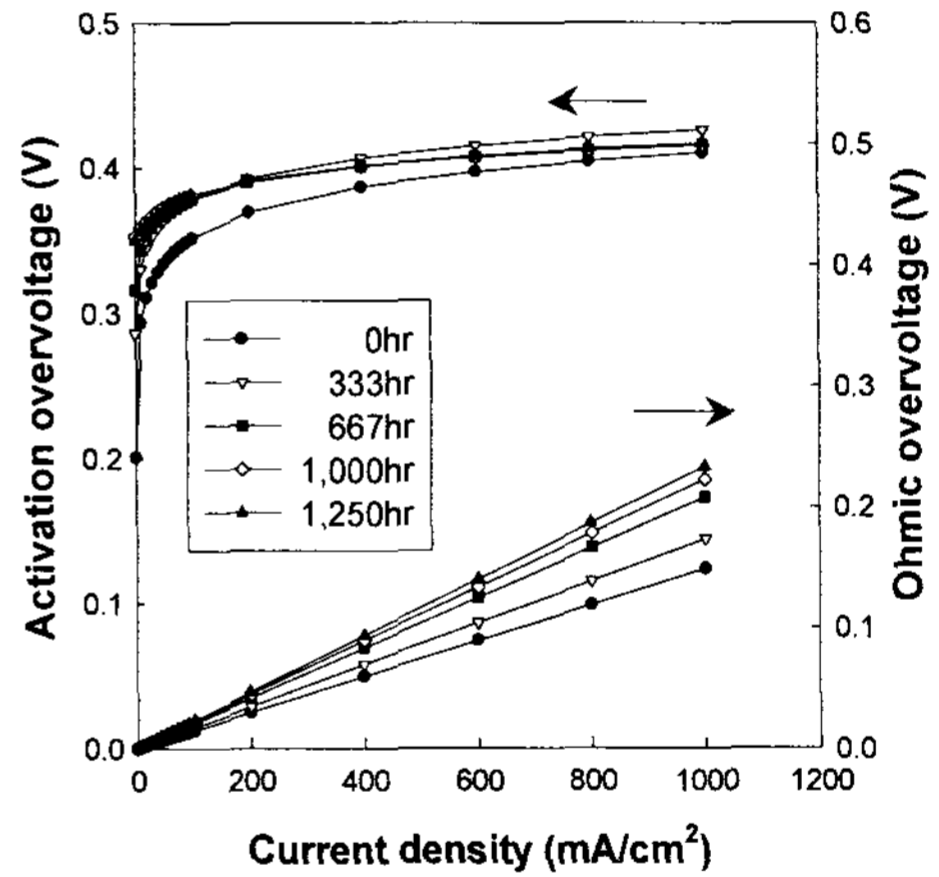


Fig. 5 고전류 운전시 시간에 따른 과전압 변화

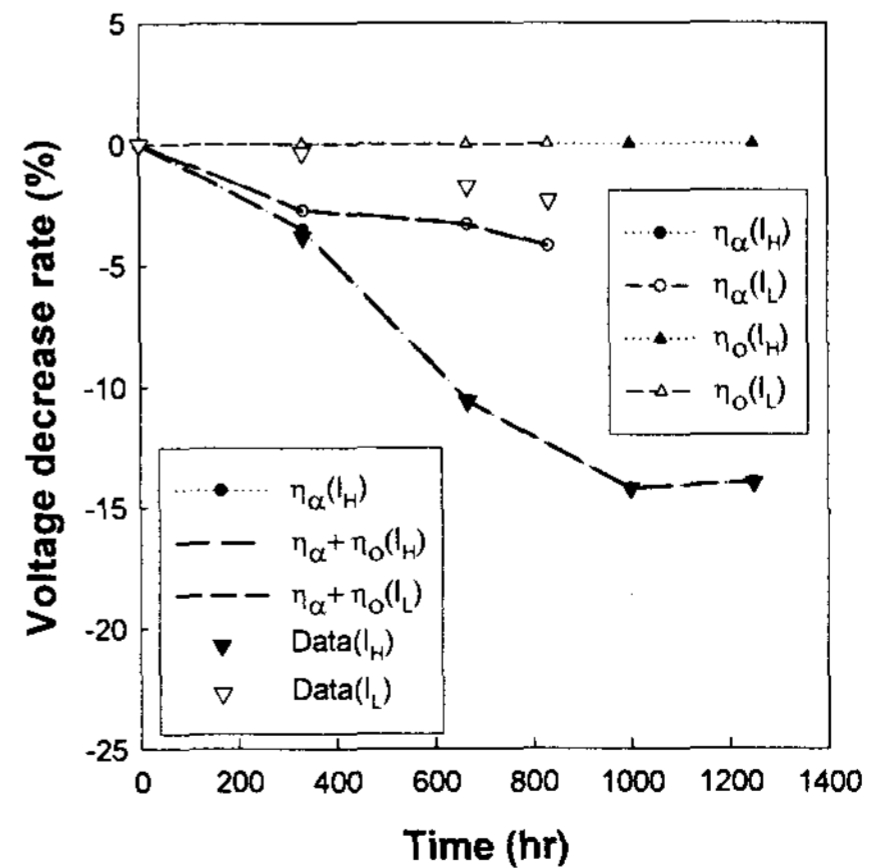


Fig. 6 OCV 상태의 시간별 전압감소율

고전류 운전과 저전류 운전에서 시간이 증가에 따른 η_a 와 η_o 의 성능감소율 실제 측정값과 거의 유사한 곡선을 보이는 것으로 나타났으며 초기 333시간까지 성능감소율이 크고 그 이후에는 거의 일정한 비율로 감소하는 것으로 나타났다. 저전류 운전시 고전류 운전에 비하여 η_a 값이 초기에 큰 폭으로 감소하는 형태로 나타났으며 η_o 값 또한 2배정도의 감소율을 보이고 있다. 800시간 내구성 기준으로 보면 저전류 운전시에는 i_{loss} 값의 변화가 크지 않아 OCV 감소는 5% 이내로 유지되지만 η_a 와 η_o 값이 고전류 운전시 보다 약 2배로 높게 나타나 성능감소가 크게 발생한 것으로 보인다. 본 연구의 결과 연료전지자동차에서 부하변동에 의한 내구성을 확보하기 위해서는 활성화 및 내부저항 과전압을 높이는 저전류 영역의 운전을 피하고 i_{loss} 의 증가로 OCV는 크게 감소시키지만 성능감소율이 낮은 고전류 영역에서 보다 많은 운전을 할 수 있도록 제어하는 것이 중요할 것으로 여겨진다.

4. 결론

- 1) 부하변동을 고전류, 중전류, 저전류로 구분하여 내구성 평가를 수행한 결과 80,000 cycle에서 OCV 감소율은 저전류 운전시 2%, 중전류 운전시 10%, 고전류 운전시 11%로 측정되었으며 성능감소율은 저전류 운전시 18%, 중전류 운전시 16%, 고전류 운전시 11%로 나타났다.
- 2) 운전조건에 상관없이 activation overvoltage (η_a)는 초기에 급격히 감소하여 서서히 증가하거나 감소하는 경향을 보이며 ohmic overvoltage(η_o)는 비율로 증가하는 경향을 보였다.
- 3) OCV 감소는 연료교차 또는 연료투과에 해당되는 current density loss(i_{loss})의 증가로 나타났다. 특히 고전류 운전시 저전류에 비하여 큰 폭으로 감소하였다. 성능감소는 저전류 운전시에 크게 나타났으며 저전류 운전시에는 약 500시간정도면 15%의 성능감소를 보이지만 고전류 운전시에는 2배이상의 내구성을 가지는 것을 알 수 있었다.
- 4) 연료전지자동차의 부하거동 중 본 연구조건과 유사한 부하변동 조건에서는 저전류로 운전하는 것보다는 고전류 영역에서 운전될 수 있도록 시스템을 제어하는 것이 내구성을 보다 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

References

- [1] Kim, J., S. M. Lee, S. Srinivasan, and C. E. Chamberlain, "Modeling of Proton Exchange Fuel Cell Performance with Empirical Equation", J. of Electrochemical Society, Vol. 142, No. 8, pp 2670-2674, 1995.
- [2] Amphlet J. C., Baument R. M., Peppley B. A., Roberge P. R., and Harris T. J. "Performance Modelling of the Ballard Mark V Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell" J. of the Electrochemical Society, Vol. 142, No. 1, pp 1-5, 1995.
- [3] Chen E. 2003, Thermodynamics and Electrochemical Kinetics, in G. Hoogers (editor), Fuel Cell Technology Handbook.
- [4] Gasteiger H. A., W. Gu, R. Makharia, and M. F. Matthias, 2003, "Catalyst Utilization and Mass Transfer Limitations in the Polymer Electrolyte Fuel Cells", Electrochemical Society Meeting, Orlando, FL.