

열화기구: 정상상태 이외의 운전 조건의 영향

1. 반응기체의 불충분한 공급의 영향

Sanyo 에서는 운전 중 반응기체의 불충분한 공급이 스택의 열화현상을 초래하며, 이것은 물에 의해 연료의 공급이 차단되기 때문인 것으로 해석하였다 [1]. 이러한 수소 결핍운전은 Table 1 에 나타내 것 같이 cathode 의 전기화학적 표면적을 감소시킴으로써 성능저하에 더 큰 영향을 주며 공기 결핍운전의 영향은 상대적으로 적은 것으로 나타났다.

Table 1. The effect of hydrogen and air deficiency [1].

Abnormal operation		Cathode	Anode	Voltage drop [mV] (at 300 mA/cm ²)
Hydrogen deficient (80 % of theoretical value)	ECSA reduction (%)	33.2	-4.9	80
Air deficient	ECSA reduction (%)	13.8	7.4	-2

2. 대기오염 물질의 영향

Sanyo Electric는 미세먼지, SO₂ 또는 NO₂ 등의 대기오염물질 들이 전극에 흡착됨으로써 촉매활성을 저하시키게 된다고 보고하였다 [1]. 특히 금속이온들은 전해질의 양이온 전도도를 감소시켜 전지성능의 감소원인으로 작용한다. Fig. 1 은 0.3 A/cm² 에서 1,000 시간 정도 운전했을 때 공기필터가 있는 경우 약 30 mV 의 전압감소가 발생했으나 공기필터가 없는 경우에는 100 mV 정도의 전압감소가 발생했음을 보여준다. 저항을 측정한 결과 공기필터가 없으면 전지저항이 증가하고 Cu, Ni, Zn 이온들의 양이 증가하였다. 이와 같은 현상을 모사하기 위하여 air-SO₂

(5 ppm SO₂) 의 혼합가스로 운전했을 경우 전압감소는 7 시간 후 200 mV 였으며 air-NO₂ (5 ppm NO₂)의 혼합가스로 운전했을 경우는 7 시간 후 70 mV 감소하였다. 또한 오염물질 공급을 중단하더라도 전지성능은 회복되지 않는 것으로 나타났다.

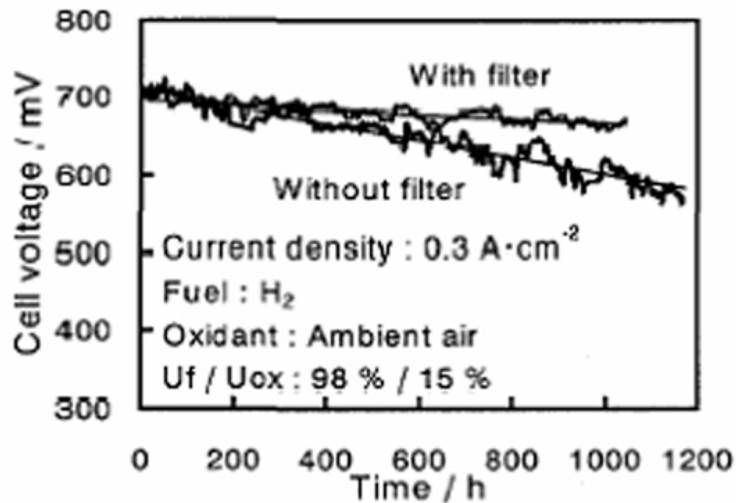


Fig. 1 Effect of air filter on PEFC life performance [1].

3. Operation/Stop cycle 의 영향

Sanyo Electric은 Fig. 2 에 나타난 바와 같이 스택의 작동과 멈춤의 주기적 반복은 스택의 내구성에 커다란 영향을 미칠 수 있다고 보고하였다 [1]. 실제로 작동/멈춤 (작동 전류 밀도: 0.4 A/cm², 0.45 A/cm², and 0.8 A/cm²) 사이클을 1,000 회 실시하였을 때 성능 저하율은 한 cycle 당 0.05 에서 0.09 mV/cycle 로 나타났다. 그러나 순간부하 용량이 전지 수명에 미치는 영향은 적은 것으로 나타났다.

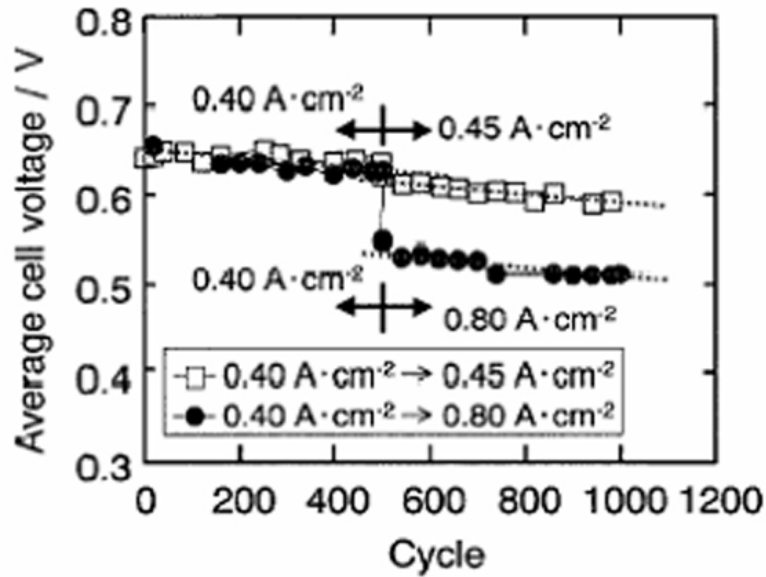


Fig. 2 Influence of operation cycle on PEFC life performance [1].

4. 과산화수소수의 영향

최근 연료전지 내에서 수소와 산소가 반응해 생성되는 과산화수소수가 PEMFC 스택 열화의 주요한 원인 중의 하나라는 연구결과가 보고되고 있다. Fig. 3 은 문헌에 제시되고 있는 과산화수소수 생성 메카니즘이다 [2]. 즉, anode Pt 촉매 상에서 수소 분자가 2 개의 수소 라디칼로 분해되고, 이 수소 라디칼이 전해질 막을 통해 확산해 온 산소와 반응해 HO₂ 라디칼을 형성한다. HO₂ 라디칼이 또 다른 수소 라디칼과 반응하여 과산화수소수를 생성하게 된다. 생성된 과산화수소수는 금속을 용해시키거나 전해질 막의 화학결합을 파괴할 수 있다.

그러나 아직까지 과산화수소수의 생성 메카니즘과 고분자전해질 연료전지 열화에 미치는 영향에 관해서는 논란이 존재한다. Fig. 3 에 제시된 메카니즘의 경우 anode에서 과산화수소수가 생성되나, 산소보다 확산 속도가 빠른 수소가 cathode로 투과해 cathode Pt 촉매상에서 라디칼을 형성하고 산소와 반응해 과산화수소수를 생성한다거나 anode와 cathode에서 각각 반대 방향으로 투과하는 수소와 산소가 전해질 막 내부에서 화학적으로 반응해 과산화수소수를 생성한다는 이론도 제시되고 있다 [3]. 이에 따라 단위전지 내

에서 과산화수소수의 생성을 입증하고 나아가 과산화수소수의 분포를 정량적으로 측정하기 위한 연구가 진행되고 있으나 과산화수소수의 생성량이 적고 매우 불안정해 아직까지 적용 가능한 기술이 개발되지는 못하고 있다.

- Step 1 : $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}\cdot$ (via Pt catalyst)
- Step 2 : $\text{H}\cdot + \text{O}_2$ (diffused through PEM) $\rightarrow \text{HO}_2\cdot$
- Step 3 : $\text{HO}_2\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (which can diffuse into PEM at locus near degraded front of PEM)
- Step 4 : $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}^{2+}$ (Fe^{2+} , Cu^{2+} , ... found in FC MEAs...) $\rightarrow \text{M}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$
- Step 5 : $\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$ (hydrogen peroxide radical attacks the PEM).

Fig. 3 Reaction mechanism for H_2O_2 formation in a polymer electrolyte membrane fuel cell [2].

5. Pulse의 영향

Rodatz 등에 의한 최근 연구결과 [4] 에 따르면 (Fig. 4) 15 A를 30 분 동안 일정하게 가한 경우보다 35 A를 duration 2 초, duty rate 3.33 % 로 가한 경우 성능이 더 우수하였으며, current pulsing 으로 고분자 전해질 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있었다. 이와 같이 운전 모드가 성능 및 수명에 미치는 영향은 아직까지 명확히 알려져 있지 않으며, 특히 운전을 멈추는 모드에 관해서는 보고된 바가 없다.

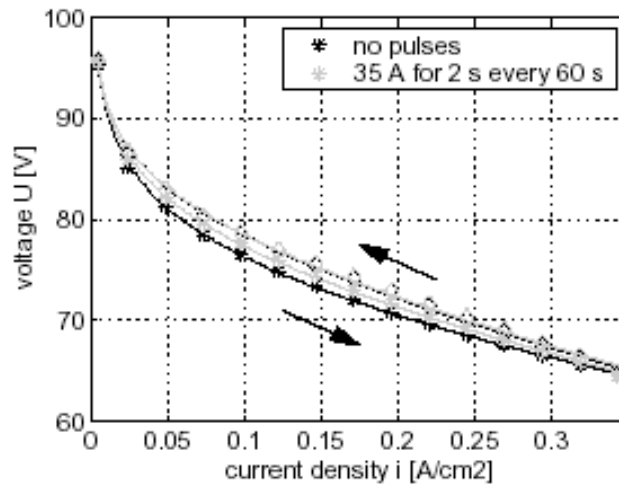


Fig. 4 Measured polarization curves recorded after the stack was operated at 15 A for 30 min (0.075 A/cm^2). Cell temperature, $60 \text{ }^\circ\text{C}$; air dew point, $45 \text{ }^\circ\text{C}$; air stoichiometry, 2.2; air/hydrogen pressure, $2/2.2 \text{ bar}_{\text{abs}}$. At each measurement point the current was held for 20 s and the voltage allowed to settle down. The upward slope (0 to 70 A) is represented by the star symbol and the downward slope (70 to 0 A) by the diamond symbol [4].

참고문헌

- [1] S. Sakamoto, M. Karakane, H. Maeda, Y. Miyake, and T. Susai, T. Isono, Fuel Cell Seminar, p. 141 (2000)
- [2] Fuel Cell Handbook
- [3] Gore, Electrochemical Society, 04 Fall (2004)
- [4] P. Rodatz, F. Buchi, C. Onder, L. Guzzella, J. of Power Sources, in press (2003)