

고분자전해질형 연료전지의 냉각유체에 대한 연구

Cooling Fluid Study

in Proton Exchange Membrane Fuel Cell

김준범, 이홍주

울산대학교 화학공학부 에너지공학연구실

Abstract

고분자전해질형 연료전지에서는 수소이온의 이온전도성 저하를 방지하기 위하여 외부에서 가습하여 주는 방식이 일반적이지만, 가습에 소요되는 부품을 일부라도 제거할 경우 연료전지의 효율은 높이고 제작단가도 경감할 수 있다. 이를 위하여 저가습 및 무가습 실험을 수행하였으며, 정확한 data의 수집과 시험장비의 자동제어를 위하여 National Instrument사의 compact field point (cFP)를 사용하였다. Humidifier와 heater의 온도를 조절하여 공급유체의 상대습도 및 온도를 각각 조절하였으며, 이에 필요한 이론적 온도는 Antoine equation을 사용하여 산정하였다. Anode와 cathode 양측 100% 가습 경우를 기준으로 가습량을 조절하면서 실험을 수행하였으며 성능 차이를 그래프로 도시하여 양측의 변화에 대한 영향을 볼 수 있도록 하였다. Stack의 온도가 70℃이고 양측 무가습일 경우에 성능 측정이 어려워 stack의 온도를 저온에서부터 변화시키면서 무가습 성능을 실시간으로 측정하여 보았다. 일반적으로 hydronium ion은 anode측에서 cathode측으로 계속 이동하여야 전기를 생성할 수 있으므로 cathode측 무가습이 anode측 무가습보다 성능이 더 잘 나오는 것으로 예측하였으나 이와 반대되는 경향의 실험 결과를 얻었다. 양측 무가습의 경우에는 공기 중의 상대습도와 back diffusion 등에 영향을 받을 수 있으므로 각종 변수들의 영향을 분리하여 관찰할 수 있는 실험을 수행 중에 있다.

1. 서론

연료전지는 수소와 산소의 전기화학반응을 이용하여 전기를 생성하며 열이 부수적으로 발생하는 기관이다. 연료전지의 대용량화에 따라 단위부피당 열 생성량이 많아져 냉각의 중요성이 증대되고 있다. 발생열로 인하여 stack의 온도가 올라감에 따라 성능이 높아지기도 하지만 끓는점 이상이 되면 전해질의 전도도를 떨어뜨려 성능이 급격히 감소하기 때문에 적절한 온도를 유지할 수 있는 냉각시스템이 필요하다. 일반적으로 냉각수는 온도가 올라가면 저항이 낮아지고 전도도가 상승하게 되므로 실제 상용화를 위해서는 냉각수의 전도도 상승에 따른 위험성을 미연에 방지할 필요가 있다. Stack 운전에 필요한 부수장비 중에 membrane의 이온전도도를 유지하기 위한 가습부에서는 과량으로 공급되는 공기의 습도를 높이기 위하여 많은 에너지를 소모하고 있다. PEMFC에서 전해질막은 anode와 cathode에 대한 분리판의 역할뿐만 아니라 이온 전도체로 사용되어지며 가수화 상태가 높을수록 우수

한 전도성을 보유하게 되므로 외부에서 가습하여 주는 방식이 일반적이다.

2. 실험 방법

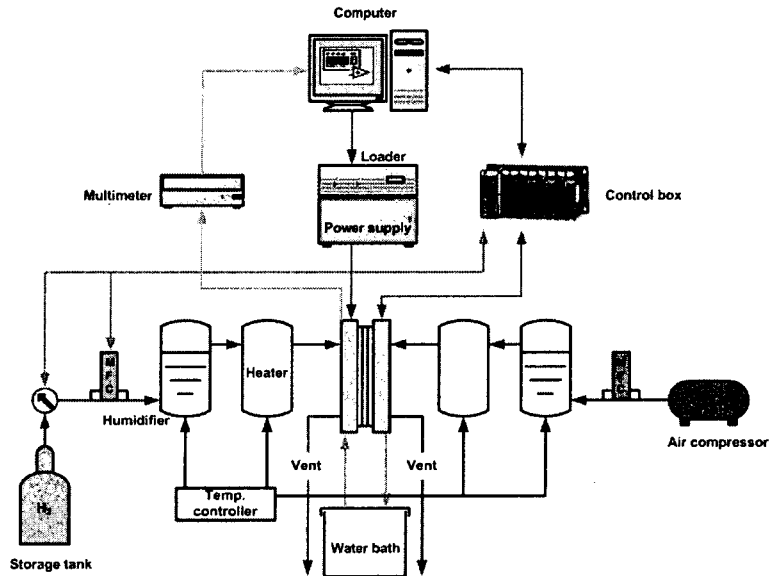


그림 1. 실험 장치의 기본구성도

본 연구실에서는 대용량 load기로 350A까지 연료전지의 운전이 가능하고, 30L water bath로 cell의 온도를 제어하며, cFP를 이용한 연료전지 자동제어 시스템을 그림 1과 같이 구성하였다. 운전압력은 상압이고, 수소측은 일반 공업용 수소를 사용하여 양론비 1.5로 공급하였고, 공기측은 compressor를 사용하여 양론비 2로 공급하였으며, 생성 전력량에 따라 공급유체의 양을 변화시키는 flow tracking logic을 사용하였다. Stack 냉각수 inlet 부분과 outlet 부분에 온도, 압력, 전도도 센서를 부착하였으며 LabVIEW 언어를 사용한 자동제어 로직을 제작하여 1초당 혹은 0.5초당 측정된 data가 Excel 파일에 저장되도록 구성하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 부동액과 3차 증류수를 이용한 냉각수의 전도도 실험

3차 증류수와 부동액을 냉각수로 사용한 경우의 저항값 변화를 그림 2와 3에 각각 나타내었다. 저항값이 18.2M Ω 인 3차 증류수는 공기에 노출되는 순간 저항이 급격히 감소된다. 실험에 사용된 3차 증류수와 부동액의 초기 저항값은 A 센서에서 각각 1.3507M Ω 과 3.4723M Ω 이었고, B 센서에서 각각 1.1547M Ω 과 3.1211M Ω 으로 부동액이 약 2.6배 정도 높은 초기 저항값을 보임으로서 냉각수로 쓰인 부동액이 3차 증류수보다 공기에 노출되었을 경우 영향이 작은 것을 알 수 있었다. 부동액을 냉각수로 사용할 때 온도를 상승시켜 연료 전지를 가동할 경우 저항값이 급격히 낮아졌으며, 다시 온도를 하강시킬 경우 저항값이 상

승하였고 40℃의 온도변화에 1MΩ정도 영향을 받았다. 3차 증류수의 경우 저항값이 설정치 이하로 내려가는데 약 28일이 소요되었고, 연료전지의 운전에 의한 영향은 관찰되지 않았다. 부동액을 냉각수로 사용한 경우는 43일이 지나도 저항값이 설정치 이하로 내려가지 않았지만, 43일 이후 부동액의 영향으로 추정되는 연료전지의 성능 저하가 발생하여 전도도 실험을 중단하였다. 부동액을 냉각수로 사용하여 연료전지를 운전할 경우에 stack의 outlet에 위치한 B 센서가 inlet 부위에 있는 A 센서보다 저항값이 높아지는 것을 관찰할 수 있었고 이의 해석을 위한 보충실험을 수행 중에 있다.

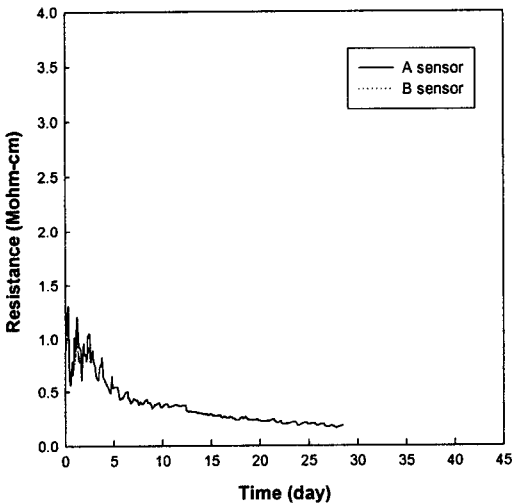


그림 2. Long run conductivity (3차 증류수)

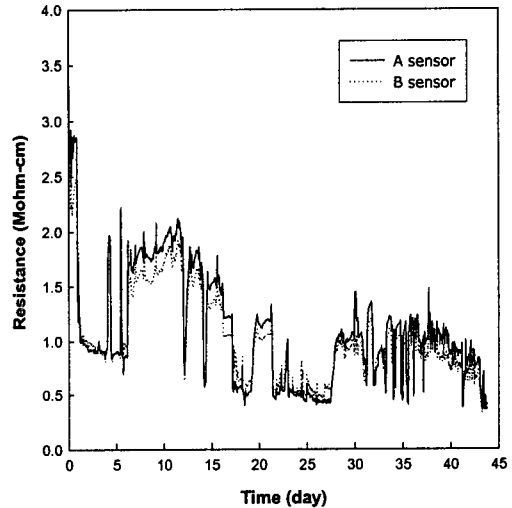


그림 3. Long run conductivity (부동액)

3.1 무가습 성능 실험

그림 4에 나타낸 바와 같이 anode와 cathode 양측 무가습인 경우에 cell의 온도가 50℃ 이상에서 성능이 저하되었고 70℃의 경우에는 전기를 거의 생성하지 못하였다. 100여개 data의 표준편차로 볼 때 cell의 온도가 60℃인 경우를 제외하고는 저전류에서의 성능이 비교적 안정하였고, 양측 무가습인 경우에는 고전류로 갈수록 전압의 편차가 크게 나타났다. Cell의 온도가 60℃인 경우에는 다른 경우에 비하여 저전류에서부터 전압의 변화폭이 크게 나타났고 100A에서 limit voltage인 1.0V에 도달하였다. 이러한 현상을 세분화하여 관찰하기 위하여 CC mode에서 cell의 온도를 연속적으로 변화시키면서 전압을 측정하여 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림 5에서 연속선 그래프는 stack inlet 냉각수 부분에 RTD 온도 센서를 부착하여 water bath의 온도를 실시간으로 변화시키면서 온도변화와 전압을 측정하는 것이고, 꺾은선 그래프는 각 점들의 온도를 water bath로 일정하게 유지시킨 후 2시간동안 전압을 측정하고 마지막 1분 동안의 data를 평균하여 기록한 것이다. 1 cell은 냉각수로 부동액을 이용한 경우이고, 2 cell은 3차 증류수를 이용한 경우이다. 부동액을 냉각수로 사용하였을 때 100A의 경우 60℃에서 성능이 급격히 저하되었고, 200A에서는 50℃에서 성능이 급격히 저하되는 것이 관찰되었다. 이와는 달리 3차 증류수를 냉각수로 이용한 경우에는 100A에서는 70℃, 200A에서는 60℃에서 성능이 급격히 저하됨으로서 부동액을 이용한 경우보다 약

10°C 높은 온도까지 성능이 유지되는 것이 관찰되었다. 실온(15°C)에서 상대습도가 38%인 공기가 cell을 통과할 때 cell의 온도가 50°C, 60°C, 70°C일 경우 상대습도는 5.3%, 3.3%, 2.1%로 낮아지게 된다. 즉, cell의 온도가 높아질수록 상대습도는 낮아지게 되고 이온전도도 또한 낮아지므로 고온의 경우에 성능이 발휘되기 어려운 것으로 사료된다.

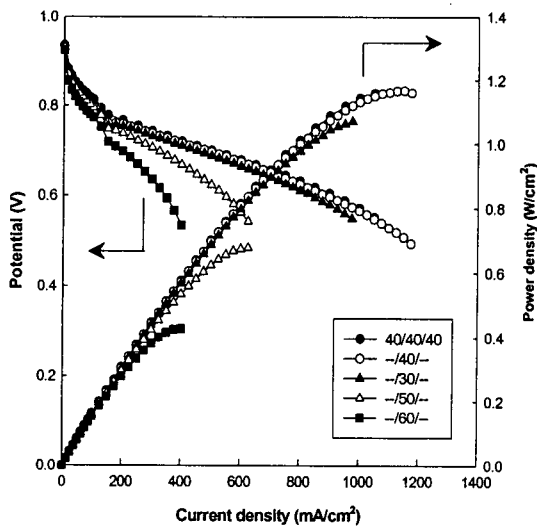


그림 4. 양측 무가습 조건의 성능변화

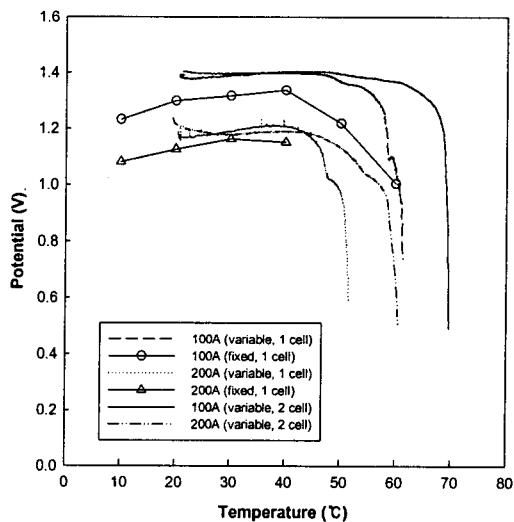


그림 5. Cell 온도에 대한 무가습 성능변화

4. 결론

- 1) 냉각수로 부동액을 사용한 경우 저항 감소에 더 오랜 시간 소요되어 전도도 실험면에서는 좋은 성과를 나타냈지만, cell의 성능 저하에 영향을 미친 것으로 사료된다.
- 2) Anode와 cathode 양측 무가습인 경우에 고온, 고전류로 갈수록 성능이 불안정해지는 것이 관찰되었다. Cell의 온도가 높아질수록 상대습도와 이온전도도가 낮아지게 되므로 고온 무가습 조건의 경우에 성능이 발휘되기 어려운 것으로 사료된다.
- 3) 양측 무가습 성능 실험에서 3차 증류수를 냉각수로 사용하였을 경우에 부동액을 냉각수로 사용하였을 경우보다 약 10°C 높은 온도까지 성능이 유지되었다.

References

- [1] G. Maggio, V. Recupero and C. Mantegazza, 1996, "Modeling of Temperature distribution in a solid polymer electrolyte fuel cell stack", Journal of Power Sources, 62, 167-174.
- [2] P. Sridhar, R. Perumal, N. Rajalakshmi, M. Raja and K. S. Dhathathreyan, 2001, "Humidification studies on polymer electrolyte membrane fuel cell", Journal of Power Sources, 101, 1, 778.