

고분자전해질형 연료전지의 효율향상에 대한 연구

장해룡* · 김준범†

울산대학교 화학공학부

대구도시가스(주) 대성청정에너지연구소

(2005년 10월 21일 접수 : 2005년 11월 17일 채택)

Efficiency Improvement Research in Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Haeryong Jang* and Junbom Kim†

Department of Chemical Engineering, University of Ulsan

*Daegu City Gas Co. Ltd., Daesung Institute for Clean Energy

(Received October 21, 2005 : Accepted November 17, 2005)

초 록

연료전지의 안정성 여부를 장시간에 걸쳐 측정하기 위한 stability test logic을 LabVIEW 기반으로 설계하여 개선된 평가 system을 구성하였다. 일반적으로 사용되어온 logic에서 탈피하여 다량의 데이터 수집을 통한 평균값과 표준편차를 도출함으로써 연료전지 성능 데이터의 안정성 검증과 신뢰도를 대폭 향상시킬 수 있었다. 가습의 새로운 개념인 water injection system방법을 제시하였으며 양측가습의 경우와 비교할 때 4% 이하의 미미한 성능 차이를 보였다. Water injection system의 경우 가습에 필요한 에너지를 최소화할 수 있으므로 전체적인 에너지효율을 높일 수 있고 system을 소형화할 수 있다는 장점이 있다. 영하의 조건에 연료전지를 방치한 후 실험을 수행한 경우 성능이 다소 감소하였으며, 이와 같은 현상은 MEA의 구조 및 제조사에 따라 영향을 받는 것으로 사료된다. 연료전지 운전 후 영하의 상태로 내려가기 전에 가스를 사용하여 내부의 물을 제거하는 방법에 대한 실험을 수행하였다. 저온방치 전 건조실험에서 전극면적이 25 cm²인 경우에 성능저하가 거의 없었다.

Abstract: Fuel cell performance evaluation logic was developed using G-language (LabVIEW) to measure performance stability. Degree of stability and reliability of performance data were improved with averaged value and standard deviation method. Water injection system was introduced and the performance using this method was comparable to that of conventional humidification method. Water injection system has advantage of lowering operation energy consumption, reducing the number of parts needed in humidification, therefore increasing efficiency of fuel cell system. Fuel cell performance was decreased in case of low temperature operation such as sub freezing condition. Air purge method was tested to reduce the water content in cell fixture before sub freezing condition. The performance degradation due to low temperature operation was minimized by air purge method in medium size cell fixture (25 cm²) case.

Keywords : Proton exchange membrane fuel cell, Stability test, Water injection, Humidification, Low temperature.

1. 서 론

화석연료 사용에 필연적으로 수반되는 유해물질 배출에 의한 환경문제와 이산화탄소 축적에 따른 지구 온난화 문제는 심각하게 고려되어야 할 사항이다. 유동성 화석연료의 부존량이 향후 40~50년으로 추정되고 있으므로 대체 에너지원의 개발이 시급한 과제이며, 현재로서는 연료제조와 에너지발생 등 에너지

cycle에서 공해발생 요소가 최소인 수소를 사용하는 연료전지 시스템이 최선의 대안으로 공히 인정되고 있다. 기존의 수송용 내연기관이 20% 정도의 에너지 효율을 갖고 있는 반면에 연료전지는 50% 이상의 효율도 가능하며 친환경적이고, 소요 출력에 따라 크기 및 모양을 다양하게 변화시킬 수 있어 실제 적용면에서도 우수한 시스템이다[1,2]. PEMFC(proton exchange membrane fuel cell)는 고분자전해질을 사용하여 높은 에너지밀도 구현이 가능하고 낮은 온도에서도 운전이 가능하지만 반응에서 물이 생성되기 때문에 빙점이하에서 운전할 경우 성능이

†E-mail: jbkim@mail.ulsan.ac.kr

저하되는 것으로 보고되고 있다[3-5]. 이와 같은 성능저하 및 수명단축을 방지하기 위한 방안에 대하여 연구를 수행하였다. 공기로 연료전지 내부를 purge할 경우 부가적인 장치가 필요 없이 연료전지 시스템에 적용이 가능하기 때문에 시스템을 간소화할 수 있다는 장점이 있다. 고분자 전해질형 연료전지의 전해질로는 이온전도성이 있는 고분자가 사용되고 있다. 연료전지 반응에서 생성되는 수소이온(H⁺) 자체로 자연계에 존재하기는 지극히 어려우며 일반적으로 물과 결합한 형태인 hydronium ion(H₃O⁺) 형태로 생성된다. 기체를 가습시킨 후 공급함으로써 전해질막(membrane)의 이온전도성을 높이고 연료전지의 지속적인 반응을 유지할 수 있다[6-10]. 공급되는 가습량이 부족하면 membrane내의 이온전도성이 감소하고 과량일 경우에는 전극내의 flooding 현상으로 인하여 반응기체의 물질전달 계수가 급격히 떨어지고 연료전지 성능이 감소하게 된다. 본 연구에서는 연료전지가 고효율로 운전될 수 있도록 운전조건에 따라 필요한 가습량과 안정성에 대한 실험을 수행하였다.

2. 실험

Anode측에는 일반 공업용 수소가 humidifier를 거쳐 공급되고, cathode측에는 compressor에 저장되었던 공기를 상압의 조건으로 humidifier를 거친 후 공급하였다. 전해질막은 Dupont사의 Nafion 115를 사용하였으며 과산화수소와 황산으로 무기물과 유기물을 제거하고 이온교환공정을 거친 후 사용하였다. 전극은 E-tek사의 2 mgPt/cm²인 carbon cloth를 사용하였고, 전극과 전해질을 130°C, 3 Mton에서 90초 동안 압착하여 MEA(membrane and electrode assembly)를 제조하였다. 전극의 크기는 5 cm²와 25 cm²의 두 종류의 cell을 사용하였으며, 3기압 하에서 수소측 humidifier의 온도를 90°C, cell의 온도를 80°C, 공기측 humidifier의 온도를 85°C로 유지한 상태에서 activation 과정을 거쳐 성능변화가 없음을 확인한 후 실험을 수행하였다. 실험의 기본조건은 1기압 하에서 각각의 온도로 90/80/85를 사용하였다. 전반적인 control system은 LabVIEW를 사용하여 구성하였으며, compact field point(cFP)를 사용하여 여러 장치를 제어하였다. cFP를 사용함으로써 기존에 각각 조작되었던 MFC controller와 multimeter 작업들도 통합할 수 있었다. 연료 계통에 이상이 생겨 수소의 유량이 감소할 경우에 게이지의 값을 입력받아 cell 손상을 미연에 방지하는 등의 추가적인 기능을 부여함으로써 연료전지를 보다 더 안정적으로 운전할 수 있는 시스템을 구성하였다. 본 연구를 통하여 개발된 실험장치의 기본 구성도를 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Stability test system

연료전지의 안정성을 장시간에 걸쳐 측정하기 위하여 stability test system을 구성하였으며 컴퓨터 화면을 Fig. 2에 나타내었다. 기존의 실험방법인 수분 대기 후 한 순간에서의 전압 및 전류 측정 방법은 수치가 안정화되었다는 전제조건이 있어야 하지만 실제 시스템에서는 그 값이 계속 fluctuation이 일어나고 있다는 기본적인 문제점을 내포하고 있다. 본 연구를 통하여 개발된 logic에서는 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 계속 data를 측정하여 이것의 평균값과 표준편차를 도출함으로써 측정치의 신뢰도를 향상시키고 안정성 여부를 판별할 수 있는 시스템을 구축하였다.

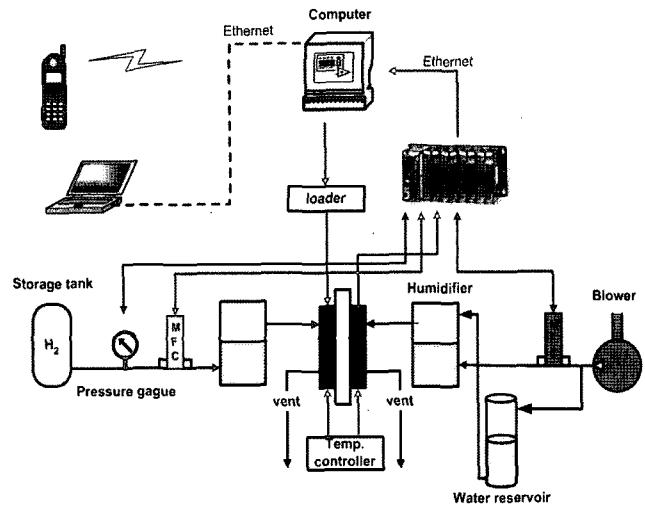


Fig. 1. Schematic of test system.

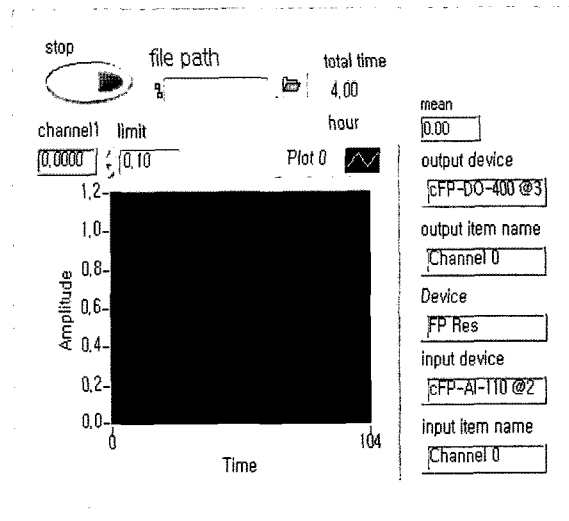


Fig. 2. Front panel of stability test system.

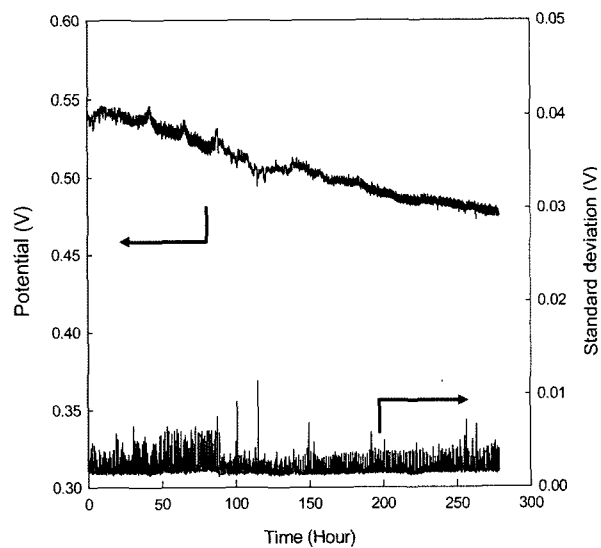


Fig. 3. Stability test.

3.2. Water injection system

운전에 소요되는 에너지 및 장비를 최소화하여 연료전지 효율을 높이는 방안에 대한 실험을 수행하였다. Water injection system에 대한 기본구조도를 Fig. 4에 나타내었다. Cathode측에는 공기를 가습 없이 공급하고, anode측에는 정량펌프를 이용하여 일정한 유량의 물을 수소에 공급하였다. 향후 운전조건이 확립될 경우 정량펌프를 보다 단순한 장비로 대체할 수 있을 것이다. 공급에 필요한 물은 반응으로 생성된 것을 재순환하여 사용함으로써 추가적인 물 공급을 최소화한 시스템을 구성하였다. 그러나 시스템이 대형화할 경우에는 물에 용해되어 있는 잔류 가스농도에 대한 검증이 필요할 것이다. 양측 humidifier를 모두 제거함으로써 시스템을 단순화하고, 운전에 소요되는 에너지도 줄일 수 있었다. Conventional한 양측가습의 경우, cathode측에 공기를 가습 없이 사용한 경우, cathode측에 공기를 가습 없이 사용하고 anode측에 water injection system을 사용한 경우의 성능을 Fig. 5에 나타내었다. Humidifier를 모두 제거한 water injection system의 경우에도 conventional한 방법과 비교

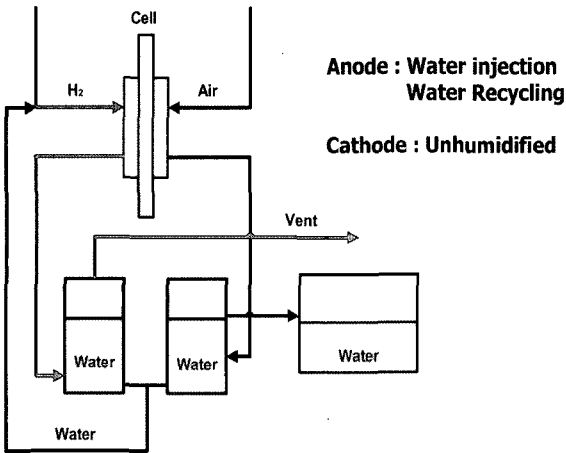


Fig. 4. Water injection system.

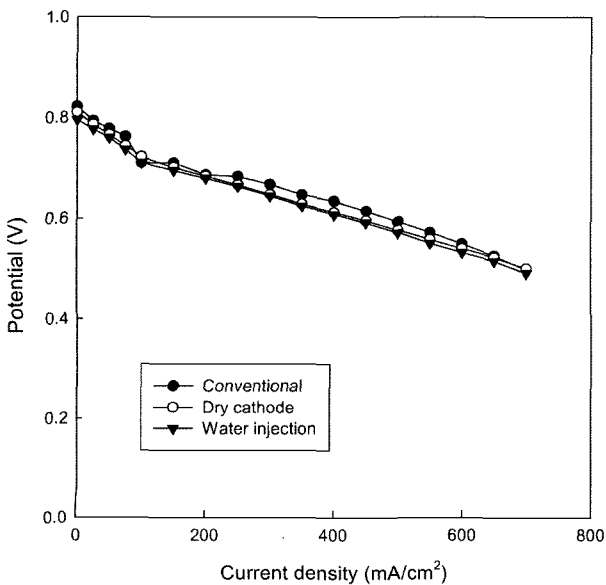


Fig. 5. Potential profiles for various humidification method.

하였을 때 4% 이내의 미미한 성능차이를 보였다. 이와 같은 결과로부터 실험 초기에 예상하였던 바와 같이 humidifier 제거가 연료전지의 성능에 영향을 크게 미치지 않을 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 연료전지 성능의 안전성을 비교하기 위하여 standard deviation을 비교한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Water injection system이 conventional한 방법보다 훨씬 낮은 fluctuation을 보였으므로 보다 안정적인 가습방법이 될 수 있다는 가능성을 확인하였다. Water injection system에서 양론비에 따른 실험은 25 cm²의 cell을 사용하였다. 연료전지의 온도는 80°C, anode측 양론비는 1.5로 고정한 후 cathode측의 양론비를 2에서 7까지 변화시키면서 측정된 성능을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 공기의 양론비가 4에 도달하

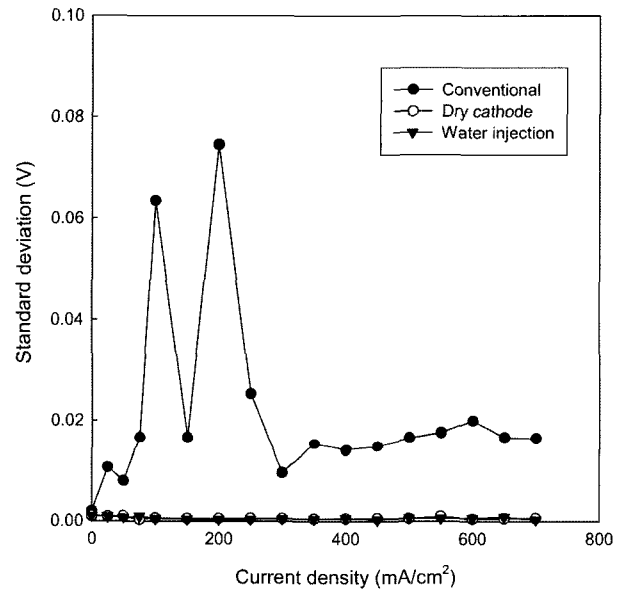


Fig. 6. Standard deviation for various humidification method.

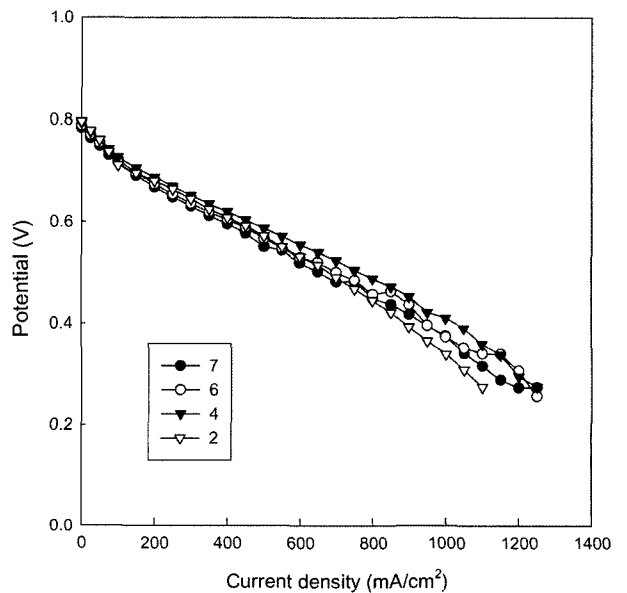


Fig. 7. Potential profiles for air stoichiometric ratio. (Hydrogen stoichiometric ratio : 1.5)

기까지는 연료전지의 성능이 증가하였지만 공기를 더 과량으로 공급한 경우에는 성능이 정체 또는 감소하는 경향을 보였다. 양론비의 증가는 운전에 소요되는 에너지의 증가를 의미하므로 연료전지의 효율향상을 위해서는 운전조건별로 적절한 양론비를 도출하여야 한다. Fig. 7의 각 점에 함유된 100개 값의 표준편차를 구하여 Fig. 8에 나타내었다. 전류량이 증가할수록 전압의 표준편차는 증가하였으며, 공기 유량이 증가할수록 표준편차가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. Cathode측에 기습되지 않은 공기를 과량으로 공급할 경우 반응으로 생성된 물이 원활하게 배출될 수 있지만, 정도가 과도할 경우에는 전해질막의 건조를 유발시켜 성능이 불안정화 내지는 저하될 수 있다. Anode측 양론비에 따른 실험의 일환으로 수소의 양론비를 1.5에서 3으로 증가시켜 고정하고 공기의 유량을 변화시킨 경우의 성능과 각

data의 표준편차를 Figs. 9, 10에 나타내었다. 수소측 양론비가 1.5인 경우와 성능은 비슷하지만 표준편차 값의 fluctuation이 앞의 경우보다 심하게 발생하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 anode측에 water injection system방법을 사용하여 공급되는 물의 양을 고정시키고 가스의 유량을 증가시킬 경우 상대습도가 감소하여 전해질막에 충분한 양의 수분이 공급되지 않아 연료전지의 성능이 불안정화된 것으로 사료된다. Water injection system을 사용한 경우의 성능과 비교하기 위하여 anode측에 humidifier로 기습한 수소를 양론비 1.5로 공급하고 cathode측에 기습하지 않은 공기의 양론비를 증가시키면서 공급한 경우에도 water injection system 경우와 연료전지 성능이 동등하게 유지되었다. Water injection system에서 공급되는 물의 양에 따른 성능변화를 Fig. 11에 나타내었다. 정량펌프를 이용하여 주입하

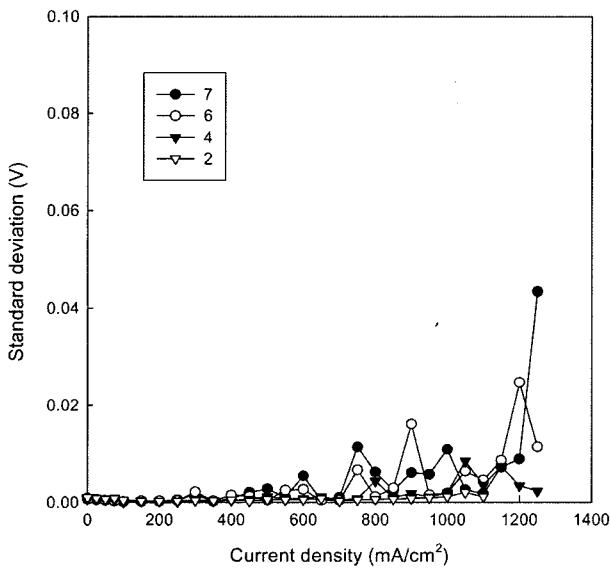


Fig. 8. Standard deviation for air stoichiometric ratio. (Hydrogen stoichiometric ratio : 1.5)

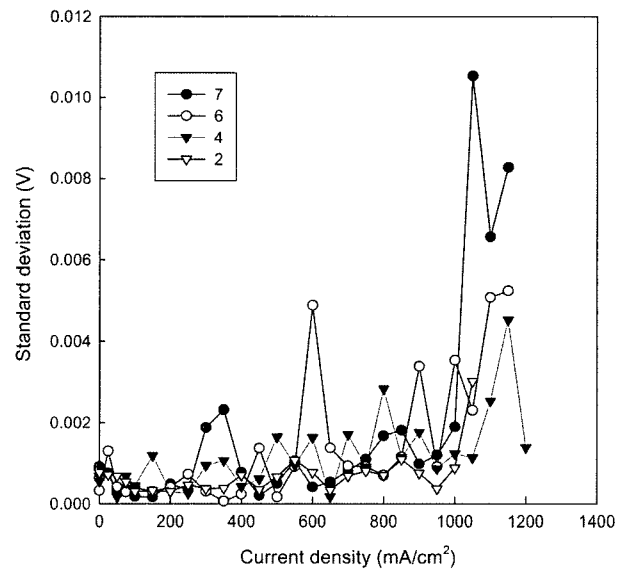


Fig. 10. Standard deviation for air stoichiometric ratio. (Hydrogen stoichiometric ratio : 3)

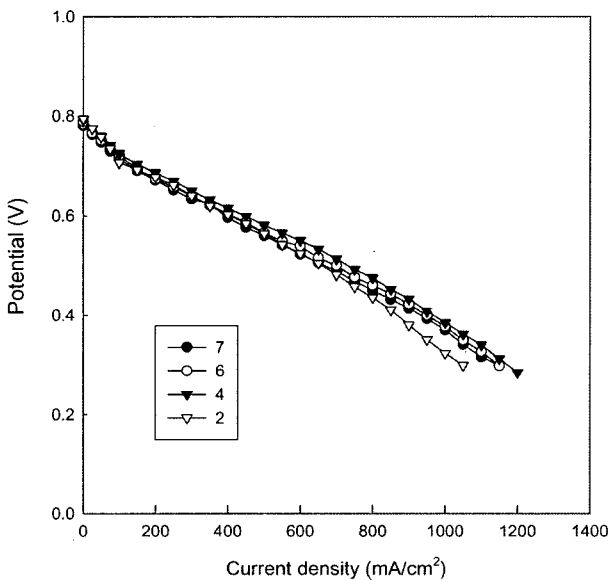


Fig. 9. Potential profiles for air stoichiometric ratio. (Hydrogen stoichiometric ratio : 3)

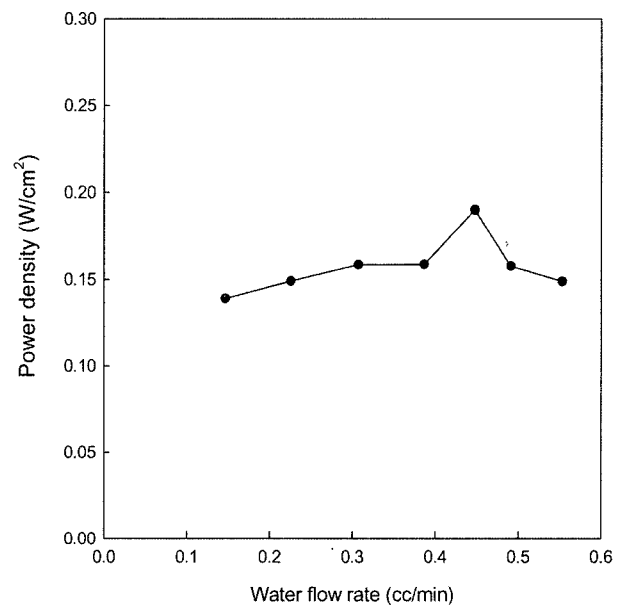


Fig. 11. Performance for various water flow rate.

는 물의 양을 변화시키면서 실험을 진행하였고, 300 mA/cm²의 일정한 전류를 출력하는데 있어서 power density값의 변화로 도 시하였다. Fig. 11에서 볼 수 있는 바와 같이 물의 공급량이 적은 영역에서 연료전지의 성능저하가 발생한 것은 수분이 부족하여 전해질막의 이온전도도가 저하된 것으로 해석되어질 수 있으며, 반면에 물의 공급량이 많은 영역에서의 성능저하는 cell 내부 flooding현상으로 인한 diffusion layer의 수막형성으로 가스 공급 속도가 저하된 것으로 해석되어질 수 있다. 본 실험에서는 0.45 cc/min으로 물을 공급한 경우의 성능이 우수하게 도 출되었으나 이러한 현상을 여러 종류의 cell design에 공통적으로 적용하기 위해서는 two phase 해석이 가능한 simulation tool을 사용하여야 할 것이다. 고분자전해질형 연료전지에서 물의 양은 건조와 수막형성이라는 양면성을 지니고 있으므로 향후에도 심층적으로 다루어야 할 과제이다.

3.3. 저온에서의 성능변화

연료전지 내부에 존재하는 물이 동결될 수 있는 조건인 영하 온도의 경우 물이 얼음으로 변화하면서 10% 내외의 부피 증가가 발생하므로 MEA 내부의 미세 구조가 변형될 수 있다. 본 연구에서는 연료전지 운전 후 영하의 상태로 내려가기 전에 건조공기를 사용하여 내부의 물을 다소 제거하는 방법에 대한 실험을 수행하였다. 공기를 사용할 경우 다른 부수적인 장치가 필요 없으므로 시스템이 간소화될 수 있다는 장점이 있다. 저온 실험의 조건은 물의 결빙조건인 -10°C에서 3시간 동안 방치하고 25°C까지 온도를 올리는 과정을 일정하게 1시간 간격으로 수행하고 25°C에서 1시간 유지하는 cycle을 5회씩 반복한 후 실험을 수행하였다. 공기를 사용한 건조공정을 거치지 않을 경우 횡수에 따라 성능이 감소하였으며, 이와 같은 현상은 MEA의 구조 및 제조사에 따라 영향을 받을 수 있는 것으로 사료된다. 전극 면적이 5 cm²인 MEA를 사용하여 freeze and thaw cycle 실험을 수행한 결과 25 cycle 이후 성능이 다소 저하되었으며 data의 안정성도 떨어진 것을 관찰 할 수 있었다. 전극 면적이 작을 경우 부분적 효과에 대한 영향이 확대 해석될 수 있

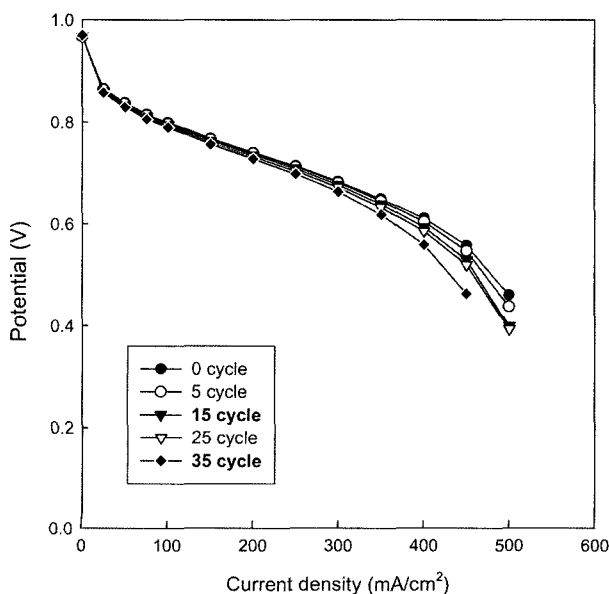


Fig. 12. Performance for medium size cell (25 cm²) at low temperature.

으므로 전극면적을 25 cm²로 확대하여 freeze and thaw cycle 실험을 반복 수행하였으며 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12에서 볼 수 있는 바와 같이 data의 안정성이 크게 향상된 결과를 도출할 수 있었다. 결빙조건인 -10°C로 내려가기 전에 연료전지를 80°C로 유지한 후 유량이 250 cc/min인 공기를 사용하여 anode와 cathode측 모두 2분간 건조시킨 경우 25 cycle 이후에도 초기성능을 유지하고 있는 것이 관찰되었다.

4. 결 론

1. 연료전지의 성능측정 logic을 LabVIEW 기반으로 구성하였으며, cFP를 사용하여 electronic load와 MFC, pressure gauge 및 multimeter 등을 동시에 제어할 수 있는 통합 시스템을 구성하였다.
2. 성능 data를 연속적으로 측정하고 이의 평균값과 표준편차를 도출함으로써 측정값의 신뢰도를 향상시키고 안정성 여부를 판별할 수 있는 logic을 개발하였다.
3. 연료전지 가습의 새로운 개념인 water injection system방법을 제시하였으며 양측가습 경우와 비교 하였을 때 4% 이하의 미미한 성능차이를 보였다. Water injection system을 적용할 경우 가습에 필요한 에너지를 최소화할 수 있으므로 전체적인 에너지 효율을 높일 수 있고 system을 더 소형화 할 수 있을 것으로 사료된다.
4. 양측가습의 경우 standard deviation이 최고 ±0.075V로 나타난 반면에 cathode에 가습하지 않은 공기를 사용한 경우에는 ±0.001 V 이하로 유지되었다. Cathode측에 가습하지 않은 공기를 사용한 경우 더 안정적인 운전이 가능하였다.
5. Water injection system에서 anode측의 양론비를 조절하였을 경우 양론비 3보다 1.5에서 더 안정적으로 운전되는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 공급유량의 증가로 인한 상대습도의 감소에서 기인한 것으로 해석될 수 있을 것이다.
6. 본 연구에 사용되었던 4개의 channel로 형성된 25 cm²의 bipolar plate를 사용한 경우 anode측 물 공급량이 0.45 cc/min 일 때 우수한 성능이 구현되었다. 이와 같은 결과를 바탕으로 각종 cell design에 적용될 수 있는 변수분리 연구를 수행 중에 있다.
7. 전극 면적이 25 cm²인 cell로 freeze and thaw cycle 실험을 수행하여 연료전지의 성능유지와 데이터의 안정성을 향상시킬 수 있었으며, 공기로 2분간 건조시킨 경우 25 cycle까지 성능이 유지되었다.

감사의 글

이 논문은 2004년 울산대학교의 연구비에 의하여 연구되었음

참고문헌

1. R. Jiang and D. Chu, "Voltage time behavior of a polymer electrolyte membrane fuel cell stack at constant current discharge", *Journal of Power Sources*, **92**(1), 193 (2001).
2. P. Li, T. Zhang, Q. Wang, L. Schaefer, and M. K. Chyu, "The performance of PEM fuel cells fed with oxygen through the free-convection mode", *Journal of Power Sources*, **114**(1), 63 (2003).
3. J. A. Rock and L. B. Plant, "Heating MEA to accelerate cold start-up of PEMFC", US Patent 6,358,638. (2002).
4. B. K. Datta, G. Velayutham, and A. P. Goud, "Fuel cell power

- source for a cold region”, *Journal of Power Sources*, **106**(1), 370 (2002).
5. General Motors Corporation, “Freezing-protecting a PEMFC by vacuum drying before storing”, US Patent 6,358,637. (2002).
 6. R. Menzer and B. Hlein, “Analysis of energy and water management in terms of fuel cell electricity generation”, *Journal of Power Sources*, **71**(1), 294 (1998).
 7. P. S. R. Perumal, N. Rajalakshmi, M. Raja, and K. S. Dhathathreyan, “Humidification studies on polymer electrolyte membrane fuel cell”, *Journal of Power Sources*, **101**(1), 72 (2001).
 8. N. Rajalakshmi, P. Sridhar, and K. S. Dhathathreyan, “Identification and characterization of parameters for external humidification used in polymer electrolyte membrane fuel cells”, *Journal of Power Sources*, **109**(2), 452 (2002).
 9. Z. Qi and A. Kaufman, “PEM fuel cell stacks operated under dry-reactant conditions”, *Journal of Power Sources*, **109**(2), 469 (2002).
 10. Z. Qi and A. Kaufman, “Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells”, *Journal of Power Sources*, **109**(1), 38 (2002).