

자연급기 무가습 연료전지의 Dry-out조건

박 상 균†

(원고접수일 : 2006년 1월 27일, 심사완료일 : 2006년 2월 16일)

Dry-out conditions of free-breathing PEMFC with dry H₂ gas

Sang-Kyun Park†

Abstract : This study investigates drying condition when a small fan is added to a operating the free-breathing proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) with dry H₂ and Air. Polarization tests were conducted on PEMFCs at cell temperatures between 30 and 50°C under dry operation. In the results, the cell performance strongly depended on the cell temperature and the cathode gas stoichiometric flow rates. The cell performance increases as cell temperature decreases from 50 to 30°C. In the domain where the stoichiometry of air is quite large, reduction of the concentration overpotential compensated the increased internal resistance due to drying. The maximum performance was obtained at the small air flow rate beyond which flooding occurs. This indicates that the fan should be operated in the stoichiometry domain with a well designed cell structure to avoid flooding.

Key words : PEMFC(고체고분자형 연료전지), Free-breathing(자연급기), Non humidity(무가습), Dry operation(드라이 운전), Flooding(플러딩)

1. 서 론

고체고분자형 연료전지(PEMFC)는 자동차용(50kW이상), 정차용(1kW~50kW), 이동·휴대용(수백W이하)의 다양한 분야에서 연구 개발이 진행되고 있다. 그 중에서 이동용 및 소형 연료전지 분야에서는 간편하고 안전한 연료공급이 요구됨에 따라 메탄올을 직접 연료로 사용하는 직접 메탄올 연료전지(DMFC)가 100W이하의 용도로 활발하게 연구 개발이 진행되고 있다. 그러나 수백 W에서 1kW사이에 위치한 소형 휴대용전지에 대해서

는 그다지 많은 연구가 진행되어지지 않고 있다. 여기에 위치한 로봇용 전원으로서의 연료전지를 생각할 경우, 직접 메탄올 연료전지는 출력 및 효율이 낮고, 대형화되기 때문에 소형 수소 탱크를 탑재한 고체고분자형 연료전지가 오히려 적당하다고 생각할 수가 있다.

소형 수소 탱크를 탑재한 이동용 전원으로서 연료전지를 실용화하기 위해서 연료전지의 보조 기기를 가능한 줄일 필요가 있고, 하나의 방법으로서 자연급기형 연료전지가 제안되고 있다^{[1]~[5]}. 필자는 자연급기형 연료전지 연구의 일환으로 무가습 자연급

† 책임저자(한국해양대학교), E-mail : jasija@hanmail.net, Tel : 051)410-4268

기형 전지의 오픈형과 채널형 캐소드 형태에 따른 성능특성의 비교 검토를 보고 한바 있다^[6]. 그 결과의 하나로서 소형 팬을 사용함으로써 전지 성능이 향상됨을 알 수 있었다. 하지만 고분자 전해질 막에는 충분한 수분이 필요하고, 무가습 가스를 사용한 전지운전에서는 막의 건조에 의해서 이온 전도가 저하하기 때문에, 조건에 따라서 드라이 아웃이 촉진되어 전지성능에 악영향을 줄 것이라고 생각되어진다. 무가습 조건에서의 전지성능에 관한 연구가 진행되고 있지만^{[7][8]}, 이것들은 전지온도가 50°C 이상의 범위에서의 연구가 주류이다. 또한, 상온에서의 캐소드 가스 유량의 영향에 대한 검토는 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 상온 무가습 운전을 목표로 하는 자연급기형 전지에서 소형 팬의 유효성을 검토하기 위하여, 공기유량의 계측이 가능한 강제급기형 연료전지를 사용하여 30°C~50°C사이의 전지온도에서의 캐소드 가스 유량 및 전류밀도에 따른 무가습 전지성능의 특징에 관하여 검토하였다.

2. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 본 연구에서 사용한 연료전지의 외관 사진을 나타내고 있다. 전지는 애노드 단판, 집전판, 애노드 세퍼레이터, 애노드 가스 확산층, 막전극접합체(MEA), 캐소드 가스 확산층, 캐소드 세퍼레이터, 캐소드 단판의 순으로 구성되어있다. 연료전지의 유효 반응면적은 25cm²(5cm×5cm)이다. 애노드 및 캐소드 단판은 두께가 16mm의 SUS316L을 사용하였다. 애노드 세퍼레이터는 내식성 및 전도성이 좋은 두께가 15mm의 카본 그라파이트 판을 사용하였고, 유로 폭이 1mm, 유로 깊이가 0.5mm, 유로 길이가 60mm로 구성되어 있다. 캐소드 세퍼레이터는 금 도금한 무산소 동판에 슬릿가공을 하였고, 내부의 가시화가 가능한 구조로 되어 있고, 세퍼레이터의 두께는 0.5mm, 유로 폭은 2mm, 유로 길이는 60mm이다.

본 실험에서는 애노드 및 캐소드 가스를 완전한 드라이 조건으로 공급하였고, 공급가스의 온도를 30°C로 일정하게 유지 하였다. 또한, 전지 본체의

온도는 온수를 이용하여 30°C~50°C로 변화하였다. 드라이 운전에서는 전지를 운전하기 전의 전해질 막과 확산층의 수분의 상태에 따라서 전지성능이 크게 변화한다. 따라서 실험의 전처리 과정으로 전지저항이 3750mΩ·cm²가 될 때까지 무부하 상태에서 애노드와 캐소드에 드라이 가스를 흘려 전해질 막을 충분히 드라이화 한 후, 상온 포화 가습 상태의 가스를 1분간 공급하고 나서, 40mA/cm²의 부하로 3분간 가습운전을 하여 전지저항을 125mΩ·cm²로 일정히 유지한 후 본 실험을 함으로써 실험 결과의 재현성 및 신뢰성을 확보할 수 있었다.

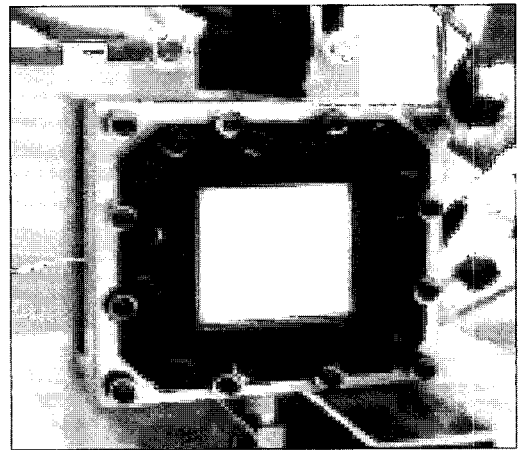


Fig. 1 Structure of PEMFC

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 가습상태와 전지온도의 영향

본 절에서는 전지온도에 따른 가스의 가습 유무의 영향에 대하여 검토하였다. 전지온도는 30, 40, 50°C이다. 전지온도는 애노드 세퍼레이터의 중심부에서의 온도를 측정하였다. 또한, 전지성능은 운전 시간에 따라서 생성수의 영향을 받기 때문에 전압 및 저항의 계측은 각 전류밀도에서 1분간 측정된 평균치를 사용하였으며, 낮은 전류밀도에서 순차적으로 계측을 하였다.

Fig. 2와 Fig. 3은 애노드와 캐소드 가스의 가습 유무에 따른 전지온도의 영향과 그때의 내부저항을 각각 나타내고 있다. 가스를 가습한 경우는 무가습

의 경우보다 전체적으로 내부저항이 낮고, 전지전압이 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이것은 무가습 조건에서는 막의 함수량이 가습조건과 비교해서 낮고, 전해질 막의 함수량의 감소에 의해서 이온 전도도가 저하해서 과전압이 증가하기 때문이다. 가습의 경우에는 전류밀도가 300mA/cm² 이상에서는 전지온도가 낮을수록 낮은 전류밀도에서 플러딩 현상에 의해서 전지전압이 급격히 떨어짐을 알 수 있다. 이것은 물의 포화 수증기압은 온도 의존성이 강하기 때문에 전지온도가 30℃에서는 유로 내부의 수증기가 상당히 포화되기 쉽기 때문이다. 무가습의 경우에도 전지온도가 30℃에서는 전류밀도가 350mA/cm² 이상에서 플러딩에 의한 전압 저하를 확인 할 수 있다.

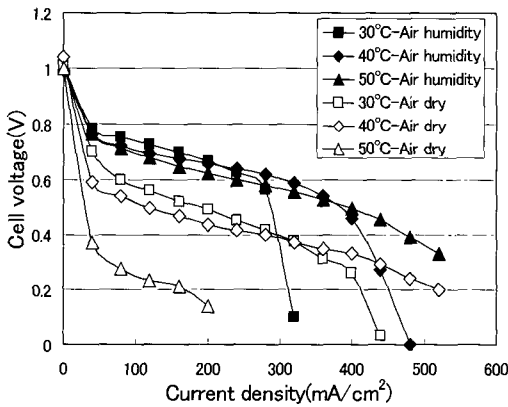


Fig. 2 Cell voltage under air operation at various cell temperature

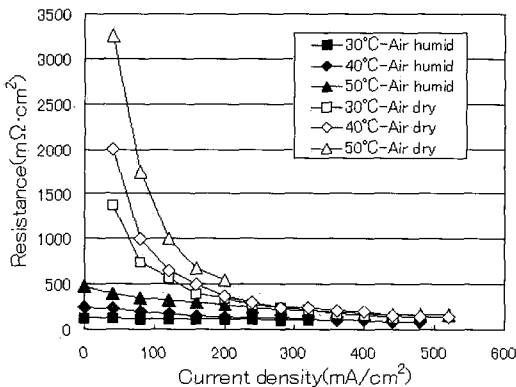


Fig. 3 Cell internal resistance under air operation at various cell temperature

가습, 무가습 조건 모두 플러딩 현상이 발생하기 전의 전류밀도에서는 전지온도가 낮을수록 내부저항이 낮고, 전지전압이 높음을 알 수 있다. 통상의 애노드와 캐소드 가스를 전지온도와 동일한 온도로 가습해서 공급하면, 가스 온도가 상승함에 따라서 반응속도가 증가해서 과전압의 감소에 따라 전지성능이 상승 되지만, 본 실험에서는 30℃의 가스를 공급하였기 때문에 30℃의 공기가 높은 온도의 전지내부로 공급되면 포화 증기압이 증가하게 된다. 그러면 공기가 불포화 상태가 되어 반응에 의한 생성수를 제거하기 때문에 전해질 막의 함수량이 감소해서 내부저항이 증가하고 전압이 낮아지게 된다. 또한, 무가습의 경우는 전지온도에 따른 전압차가 현저하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 특히, 전지온도가 50℃의 경우는 내부저항이 상당히 높게 되고, 전류밀도가 200mA/cm² 이상에서는 전지운전이 불가능함을 알 수 있다. 이것은 캐소드 유로내부의 포화 증기압이 전지온도와 함께 상승하여, 전해질 막의 수분 증발량이 증가하기 때문에 막의 함수량의 감소에 따른 이온 전도도가 급격히 저하하기 때문이다.

3.2 캐소드극에서의 가스 유량의 영향

Fig. 4와 Fig. 5는 전지성능 측정결과의 하나로서, 전류밀도가 150mA/cm², 전지온도 30℃의 조건에서의 공기 및 산소를 각각 공급한 경우의 가스 유량에 따른 전지전압과 내부저항의 시간 변화를 나타내고 있다. 수소는 500mA/cm²에서의 화학 양론비 5에 해당하는 200cc/min으로 일정하게 공급하였다. 본 실험에서는 캐소드 가스 유량에 따른 전압의 변화를 그림에 나타낸 것과 같이 연속적인 실험 하에서 측정하였고, 플러딩이 없는 가스 유량이 많은 조건에서부터 순차적으로 실험을 하였다.

공기와 산소 모두 실험 개시의 유량조건인 양론비 100에서는 운전개시 직후부터 내부저항이 서서히 상승하고, 전지전압이 저하하는 드라이 아웃이 발생함을 알 수가 있다. 또한 가스 유량이 상당히 많음에도 불구하고 내부저항은 400mmΩ·cm² 이상으로는 증가하지 않음을 알 수 있다. 이 결과로부터 상온 전지운전에서는 반응에 의한 소량의 생성수로도 충분히 드라이 운전이 가능함을 알 수 있다. 공

기의 경우는 양론비를 33까지 감소시키면 전압이 더욱 저하함에 반해서, 산소의 경우는 전압의 저하가 거의 보이지 않고 있다. 이것은 공기의 경우는 유량이 감소하면 드라이 아웃은 약간 경감되지만, 이것 이상으로 공기 유량에 의한 농도 과전압이 증가하기 때문이고, 산소의 경우에는 유량에 따른 농도 과전압의 변화가 작기 때문이라고 해석 할 수 있다. 유량을 더욱 감소하여 양론비가 6정도가 되면, 전압이 상승하고 내부저항이 낮아짐을 알 수 있다. 이것은 생성수에 의해서 드라이 아웃현상이 충분히 경감되기 때문이라고 판단할 수 있다. 더욱 유량을 감소하면 내부저항이 낮은 상태로 유지되면서 전압이 급격히 떨어짐을 알 수 있다. 이것은 생성수에 의해서 플러딩 현상이 발생하기 때문이다.

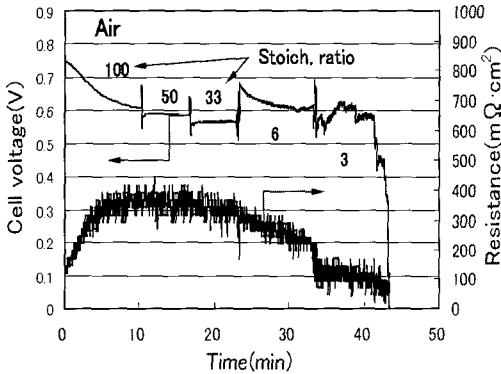


Fig. 4 Variations of cell voltage and internal resistance under dry operation for air (Cell temperature 30 °C, 150mA/cm²)

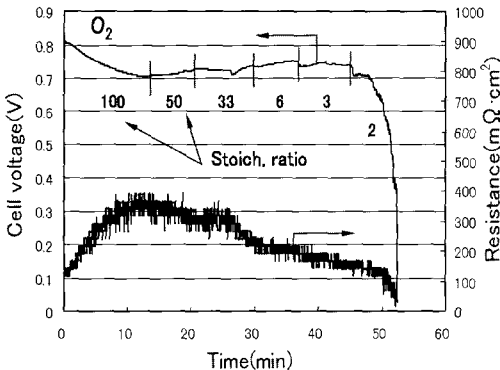


Fig. 5 Variations of cell voltage and internal resistance under dry operation for O₂ (Cell temperature 30 °C, 150mA/cm²)

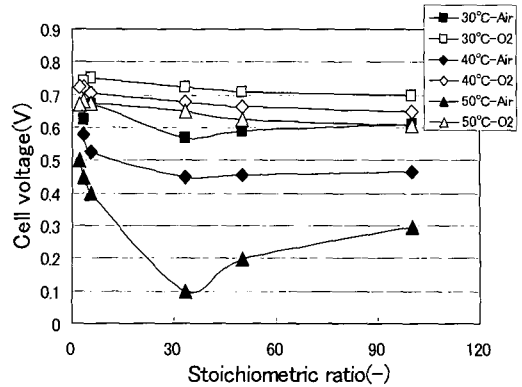


Fig. 6 Cell voltage at various cell temperature for air and O₂ under dry operation

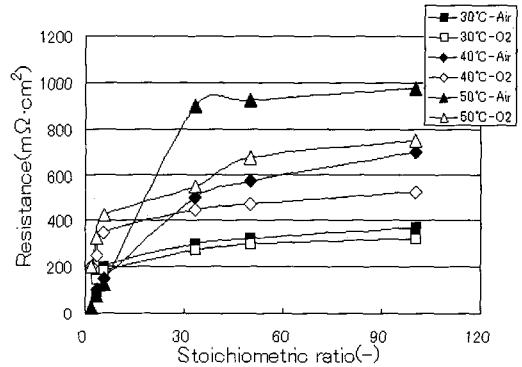


Fig. 7 Cell internal resistance at various cell temperature for air and O₂ under dry operation

Fig. 6과 Fig. 7은 전술한 것과 같은 실험을 전지온도를 변화하여 검토한 결과 중, 전류밀도가 150mA/cm²에서의 공기 및 산소유량에 따른 전지 전압과 내부저항을 나타내고 있다. 공기와 산소의 경우 모두 전지온도가 낮을수록 전지 전압이 높음을 알 수 있다. 이것은 드라이 가스를 사용한 전지운전에서는 전지온도가 낮을수록 전해질 막의 함수량이 증가해서 이온 전도성이 향상되기 때문이다. 양론비가 30이상에서는 공기 유량이 증가하면 농도 과전압의 감소에 의해서 전지전압이 약간 상승함을 알 수 있다. 한편, 양론비가 6이하의 영역에서는 공기 유량이 작을수록 전지 전압이 상승하며, 특히 전지온도가 50°C에서 그 경향이 현저하게 나타나고 있다. 이것은 생성수에 의해서 드라이 아웃이 해소되었기 때문이며, 전지온도가 높을수록 막의 함수량의 영향을 받기 쉬운 것으로부터 설명이 가능하다.

이상의 결과로부터 무가습 자연급기형 전지에 소형 팬을 추가하는 경우에는 충분히 많은 공기를 공급해도 어느 정도의 전지성능은 얻을 수 있지만, 이 경우에는 드라이 운전이 되어 전해질 막의 열화를 촉진하기 때문에, 플래딩을 방지 할 수 있는 전지구조를 실현 할 수 있다면 전지 수명 및 성능의 양 측면에서 팬의 유량은 작을수록 높은 성능을 얻을 수 있다.

3.3 전류밀도의 영향

Fig. 8과 Fig. 9는 전지온도가 30°C와 40°C의 경우, 여러 가지 전류밀도에서의 공기유량에 따른 전지전압과 내부저항의 변화를 나타내고 있다. 양론비가 30이상의 공기 유량이 상당히 많은 경우에

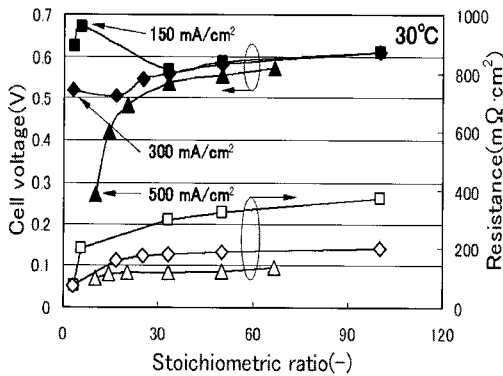


Fig. 8 Cell voltage and internal resistance at various current density for air (Cell temperature 30°C)

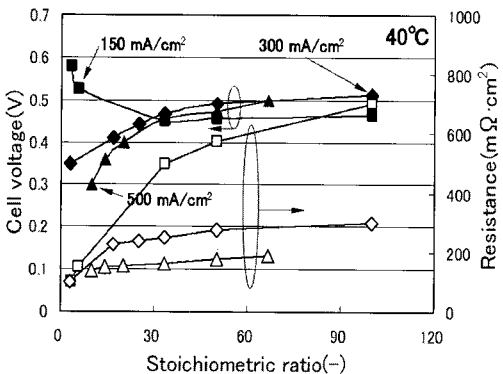


Fig. 9 Cell voltage and internal resistance at various current density for air (Cell temperature 40°C)

는 전류밀도가 높아져도 전지전압은 거의 저하하지 않으며, 낮은 전류밀도와 동일한 정도의 전압이 유지되고 있음을 알 수 있다. 이것은 전류밀도가 높아지면 생성수량의 증가에 따른 내부저항의 저하와 농도 과전압의 감소가 통상의 내부저항에 의한 과전압의 증가분을 제거하기 때문이라고 생각되어진다. 한편, 양론비가 30이하의 영역에서는 전류밀도가 높아지면 전지전압이 현저하게 낮아짐을 알 수 있다. 이것은 공기유량의 감소에 따른 농도 과전압의 증가와 플래딩 현상에 의한 것이라고 생각되어진다. 전류밀도가 150mA/cm²의 결과에서 알 수 있듯이, 플래딩을 방지 할 수 있는 셀 구조가 가능하다면 드라이 운전의 회복에 의해서 작은 공기 유량에서 높은 성능을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 또한, 전지온도가 30°C의 경우가 40°C의 경우보다 전체적으로 내부저항이 낮고, 전지전압이 높은 것은 드라이 상태의 차에 따른 결과로 생각 할 수 있다.

4. 결 론

상온 무가습 운전을 목표로 한 자연급기형 연료전지에서 소형 팬의 유효성을 검토하기 위해, 강제 급기형 연료전지를 사용하여 30~50°C의 전지온도에서 캐소드 가스유량 및 전류밀도에 따른 무가습 전지성능의 특징에 관하여 검토하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(1) 드라이 가스 조건의 전지운전에서는 전지온도가 낮을수록 드라이 아웃이 발생하기 어렵기 때문에 전지성능이 양호함을 알 수 있었다. 반면, 전지온도가 50°C이상에서는 드라이 아웃이 현저하게 발생하여 전지운전이 어려워짐을 알 수 있었다.

(2) 50°C이하의 운전조건에서는 반응에 의한 생성수만으로 연속운전이 가능함을 알 수 있었다. 공기유량이 많은 경우는 드라이 아웃 현상과 산소 확산속도의 향상이 상호 밸런스를 유지하기 때문에 공기유량과 전류밀도에 관계없이 전지전압이 어느 정도 일정하게 유지됨을 알 수 있었다.

(3) 플래딩이 발생하는 근방의 비교적 공기유량이 적을 경우에는 생성수에 의해서 드라이 아웃이 회복되고, 전해질 막이 가장 양호하게 습윤화되는 영역이 존재함을 확인 할 수 있었다. 따라서 무가습

운전 연료전지에서는 팬을 사용하여 공기 공급량을 증가하는 것이 전지 성능에 유리하다고 할 수 없고, 플러딩이 발생하기 어려운 전지 구조가 설계가능하다면 작은 송풍량에서 높은 전지성능을 얻을 수 있다.

참고문헌

- [1] Schmitz. A, Tranitz. M, Wagner. S, Hahn. R. and Hebling. C, "Planar self-breathing fuel cells", Journal of Power Sources, 118, pp. 162-171, 2003.
- [2] Hottinen. T, Mikkola. M. and Lund. P, "Evaluation of planar free-breathing polymer electrolyte membrane fuel cell design", Journal of Power Sources, 129, pp. 68-72, 2004.
- [3] Hottinen. T, Himanen. O. and Lund. P. "Effect of cathode structure on planar free-breathing PEMFC", Journal of Power Sources, 138, pp. 205-210, 2004.
- [4] Hottinen. T, Noponen. M, Mennola. T, Himanen. O, Mikkola. M. and Lund. P, "Effect of ambient conditions on performance and current distribution of a polymer electrolyte membrane fuel cell", Journal of Applied Electrochemistry, 33, pp. 265-271, 2003.
- [5] Noponen. M, Mennola. T, Mikkola. M., Hottinen. T. and Lund. P, "Measurement of current distribution in a free-breathing PEMFC", Journal of Power Sources, 106, pp. 304-312, 2002.
- [6] Sang Kyun P, Kazushige K, Ytaka T, Takemi C and Ykio H, "Effect of cathode separator structures on performance characteristics of free-breathing PEMFCs", JSME, Vol 108, No 1045, pp. 2808-2815, 2005
- [7] Minkmas V. W, H. Russell Kunz and James M. Fenton, "Operation of Nafion-based PEM fuel cells with no external humidification : influence of operating conditions and gas diffusion layers", Journal of Power Sources, 135, pp. 122-134, 2004.
- [8] B. Yang, Y.Z. Fu and Manthiram, "Operation of thin Nafion-based self-humidifying membranes in proton exchange membrane fuel cells with dry H₂ nad O₂", Journal of Power Sources, 139, pp. 170-175, 2005.

저 자 소 개



박상균 (朴相均)

1974년 10월생, 1996년 한국해양대학교 기관공학과 졸업(공학사), 2001년 한국해양대학교 대학원 졸업(석사), 2005년 일본 북해도대학교 대학원 졸업(박사)