〈학술논문〉 DOI:10.3795/KSME-B.2009.33.3.207

고분자 연료전지 스택에서 질소 크로스오버 특성에 관한 연구

백 경 돈* · 김 민 수†

(2008년 12월 26일 접수, 2009년 1월 28일 수정, 2009년 2월 4일 심사완료)

Characterization of Nitrogen Gas Crossover in PEM Fuel Cell Stacks

Kyung Don Baik and Min Soo Kim

Key Words: PEM fuel cell(고분자 전해질형 연료전지), Stacks(스택), Nitrogen crossover(질소 크로스오버), Mass spectroscopy(질량 분석기)

Abstract

Crossover of nitrogen from cathode to anode is inevitable in typical membranes used in PEM fuel cells. This crossovered nitrogen normally accumulates in the hydrogen recirculation system at anode side channels. Excessive buildup of nitrogen in the anode side lowers the relative hydrogen concentration and finally affects the performance of fuel cell stack. So it is very important to analysis the nitrogen gas crossover at various operating conditions. In this study, characterization of nitrogen gas crossover in PEM fuel cell stack was investigated. The mass spectroscopy (MS) has been applied to measure the amount of the crossovered nitrogen gas at the anode exit. Results show that nitrogen gas crossover rate was affected by current density, anode and cathode stoichiometric ratio and operating pressure. Current density, anode stoichiometric ratio and anode operating pressure do not affect nitrogen crossover rate but anode exit concentration of nitrogen. Cathode pressure and stoichiometric ratio largely affect the nitrogen crossover rate.

기호설명

- I : 전류밀도 (A/cm^2)
- V : 전압 (V)
- T_i : 냉각수 입구온도 (℃)
- P_i^a : 수소 측 입구압력 (bar)
- P_i^c : 공기 측 입구압력 (bar)
- y_{N2} : 질소농도 (%)
- P_{N2} : 질소분압 (bar)
- P_{H2} : 수소분압 (bar)
- P_{H2O} : 수증기분압 (bar)
- SR_a : 수소 측 당량비
- SR_c : 공기 측 당량비

[이 논문은 대한기계학회 2008년도 추계학술대회 (2008. 11. 5.-7. 용평리조트) 발표논문임]

† 책임저자, 회원, 서울대학교 기계항공공학부
E-mail : minskim@snu.ac.kr
TEL : (02)880-8362 FAX : (02)880-0179
* 서울대학교 기계항공공학부

1. 서 론

최근 전 세계적으로 지구의 환경 문제가 중요한 문제로 대두되고 있는 가운데, 국내외적으로 환경 문제를 해결하기 위한 다양한 노력이 이루어지고 있다. 이 중 환경공해에 큰 영향을 미치는 수송 수단에서의 석유 연료 사용은 해마다 계속 증가하고 있는 추세이기 때문에 차량에 의한 공해 발생을 절감시키는 것이 매우 중요하다. 친환경적인 수소를 연료로 사용하는 수소연료전지 자동차는 기존 자동차의 환경오염에 관한 문제점을 해결할 수 있는 유망한 대안으로 각광받고 있다.

수소연료전지 자동차는 고분자 막을 전해질로 사용하는 고분자 전해질형 연료전지(PEM fuel cell)를 주로 사용한다. 이러한 고분자 연료전지는 Fig. 1과 같이 수소 측 채널, 공기 측 채널, 멤브레인 막(membrane) 등으로 구성되어 있다. 이 중

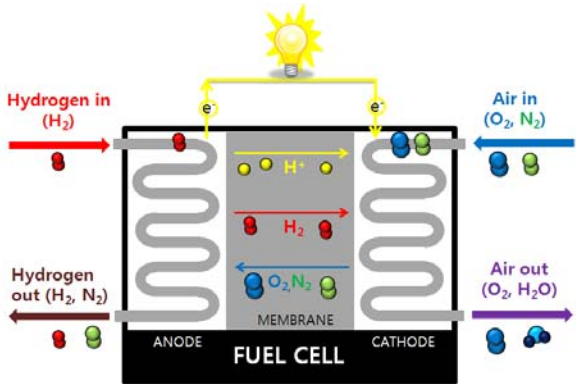


Fig. 1 Schematic diagram of gas crossover through the membrane

연료전지의 가장 핵심이라 할 수 있는 멤브레인은 수소 측 촉매층에서 분리된 수소 이온을 수소 측에서 공기 측으로 전달해주는 역할을 한다. 또한 수소 측에 공급되는 수소 기체와 공기 측에 공급되는 공기의 혼합을 막는 분리막의 역할도 동시에 수행한다. 하지만 연료전지 자동차와 같은 실제 연료전지 시스템에서는 수소 측에 공급된 수소 기체가 멤브레인을 통과하여 기체상태로 공기 측으로 넘어가게 되고, 마찬가지로 공기 측에 공급된 공기의 질소와 산소 기체가 멤브레인 막을 통과해 수소 측으로 넘어가는 기체 크로스오버 현상이 발생한다. 기체 크로스오버 현상 중에서 질소 기체의 크로스오버는 연료전지 자동차에 사용되고 있는 수소 재순환 시스템을 통해 계속적으로 누적이 되는 문제 등을 발생시킨다.

연료전지 자동차의 수소재순환 장치에 대한 연구는 연료전지 시스템의 효율을 향상시키기 위한 하나의 중요한 문제로서 많은 연구가 이루어지고 있다. 현재 펌프나 블로워 혹은 이젝터를 사용한 수소 재순환 장치의 가장 큰 목적은 스택 출구에서 배출되는 수소의 효율적인 사용을 위한 수소의 재순환이다. 연료전지 운전 시 공급하는 수소의 양은 연료전지 반응에 필요한 양보다 더 많은 수소를 공급해 주고 있으며, 따라서 스택 출구에서 배출되는 잔류 수소를 다시 사용하기 위해 재순환 시스템을 이용하여 배출 수소를 스택 입구 쪽으로 재순환을 시켜준다. 그런데 이때에 스택 출구에서 나오는 배출수소에는 수소기체 뿐만이 아니라 질소기체 또한 포함되어 있다. 이는 공기 측에 공급되는 공기의 질소가 멤브레인을 통과하여 크로스오버 됨으로써 수소 측으로 넘어 오기 때문이다.[1] 현재의 수소 재순환 시스템은 수소에 섞여있는 질소에 대한 다른 대응방안 없이 질소가 섞인 수소를 그대로 재순환시키고 있다. 이러한 질소가 혼합 수소를 계속적으로 재순환 시키게 되면 스택 입구로 공급되는 수소의 농도가 낮아져 결국에는 스택의 성능 저하를 초래하게 된다. 따라서 현 수소 재순환 시스템에서는 이러한 성능 저하를 방지하기 위해 일정 주기로 질소가 일정량 이상 농축된 수소를 외부로 방출시키기 위한 퍼징 작업을 해주게 된다. 그러나 잦은 수소의 퍼징 작업은 수소 연료의 낭비를 가져오게 되고 이는 효율적인 수소 연료의 사용을 방해하는 요인이 되기 때문에 적절한 제어가 필요한 실정이다.[2,3] 하지만 현재 이러한 수소 재순환 시스템에서 질소 누적 문제를 일으키는 질소 크로스오버에 대한 연구는 아직 많이 미비한 실정이다. Ahluwalia *et al.*[4]와 Seddiq[5]는 이러한 질소 크로스오버 현상을 해석적으로 분석하여 수소 측 질소 농도 증가에 따른 스택 성능 감소를 예측하였지만, 실제 실험을 통한 질소 크로스오버 연구는 아직까지 많이 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 수소재순환 장치에 계속적으로 누적되어 연료전지 성능에 영향을 미칠 수 있는 인자인 질소 크로스오버의 특성에 대해서 규명하기 위하여, 실제 연료전지 자동차에 사용되는 연료전지 스택을 사용하여 다양한 환경조건에서 크로스오버 되는 질소의 양을 측정 및 분석하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험장치

2.1.1 연료전지 및 스테이션

다양한 실험조건에서 질소의 크로스오버 유량을 측정하기 위한 실험 장치는 Fig. 2와 같이 구성하였다. 연료전지 스테이션은 스택에 수소를 공급해주기 위한 수소공급 시스템, 스택에 공기를 공급해주기 위한 공기공급 시스템, 스택에서 나오는 열을 외부로 방출시켜주기 위한 스택 냉각 시스템 등으로 구성되어 있다. 수소 및 공기 공급 시스템은 레귤레이터, MFM(mass flow meter), MFC(mass flow controller), 버블러 타입의 가습기 등으로 구성되어 있고 스택 냉각 시스템은 냉각수를 보내주기 위한 펌프, 냉각수 온도

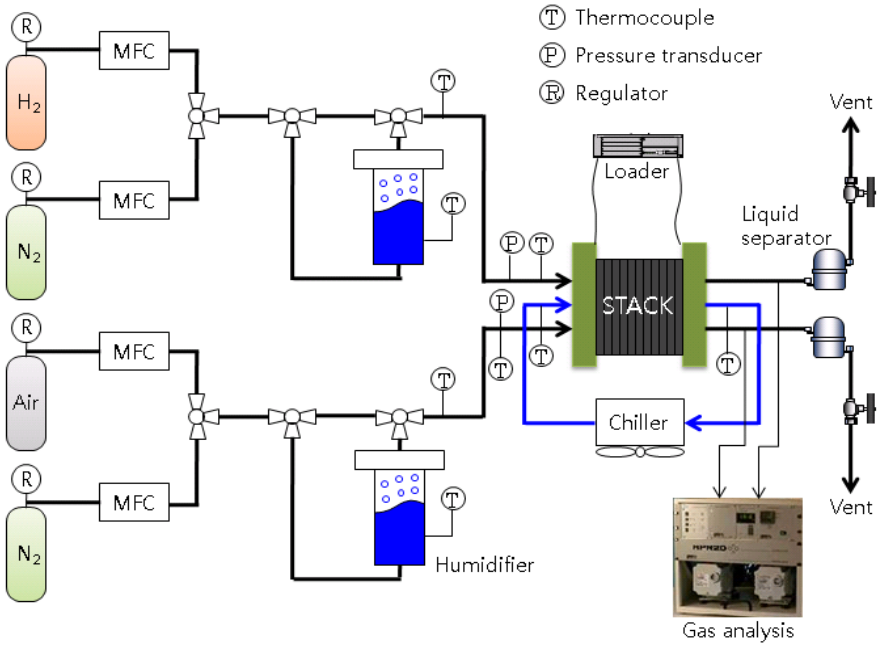


Fig. 2 Schematic diagram of experimental setup

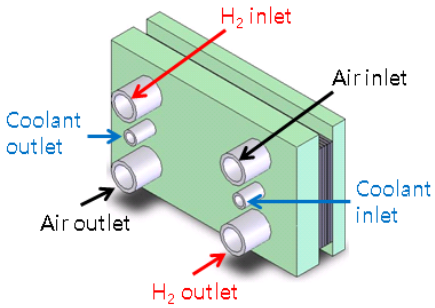


Fig. 3 Flows in fuel cell stack

조절을 위한 공랭식 타입의 열교환기, 이온제거물 등으로 구성되어 있다. 이밖에 스택에서 나오는 전류를 소모시켜 주기 위한 전자부하기, 스택의 각 셀의 전압을 측정하기 위한 전압 측정 장치, 각종 온도 측정을 위한 계측장치 등이 있다.

본 실험에 사용한 스택은 반응면적이 250 cm^2인 3셀로 구성된 스택이다. Fig. 3과 같이 수소와 공기가 서로 대향류(counter flow)로 흐르게 되어 있고, 그 중간에 수냉식 타입의 냉각수 유로가 있다.

2.1.2 질량분석기(Mass spectrometer)

질량분석기는 실시간으로 질소의 농도를 정확히 측정할 수 있는 Hidden사의 HPR-20 QIC 제품을 사용하였다. 스택의 수소 출구에서 배출되는 수소에 섞인 질소의 농도를 측정하기 위해 질량분석기를 수소측 출구에 설치하였고, 정확한 질소 농도 측정을 위해 표준가스를 이용한 보정을 실시하였다. 보정작업에서는 미량의 질소 농도 측정을 위해 수소가스 기준에 질소 농도 5%인 표준 가스를 이용하였다.

Table 1 Experimental conditions

Parameter	Unit	Value
Anode inlet pressure	bar	1.00/1.25/1.50/1.75
Cathode inlet pressure	bar	1.00/1.50/2.00
Humidification	%	100
Anode stoichiometric ratio (SR_a)		1.1/1.2/1.3/1.5/1.7
Cathode stoichiometric ratio (SR_c)		1.6/1.8/2.0/2.2
Current density	A/cm^2	0.16/0.32/0.48/0.6/1.0

2.2 실험방법

스택의 운전조건 변화에 따른 질소 크로스오버 특성을 파악하기 위해 전류밀도, 수소 당량비

(SR_a_a), 공기 당량비(SR_c), 수소 압력, 공기 압력을 변경하면서 실험을 수행하였다. 본 실험에 사용된 운전변수들은 Table 1에 자세히 나타내었다. 스택 전압 및 질소양의 측정은 연료전지 전반적인 특성을 모두 파악할 수 있도록 0.16~1.0 A/cm^2 범위에서 각각 측정하였다. 먼저 각 전류조건에 맞는 수소 및 공기 유량을 계산하여 스택에 먼저 흘려준 뒤, 유량이 스택에 골고루 스며들 수 있게 2분간 기다린다. 이후 전류부하를 스택에 가하여 전류를 뽑아내면서 스택 각 셀의 전압을 각각 측정하고 이와 동시에 질량분석기를 통하여 수소 측 출구에서의 질소 농도를 측정하는 방식으로 실험을 수행하였다. 단, 본 연구에 나타낸 스택 전압 그래프에서는 스택의 3셀 중에서 공기 측과 가장 인접한 셀인 3번째 셀의 전압 그래프만 표시하였다. 다음으로 수소 측에 수소기체를 공급한 상태에서의 질소 농도를 측정한 OCV(open circuit voltage)실험은 전류부하를 인가할 때와 스택의 유사한 실험 상황을 맞추기 위해 전류부하 실험 직후에 수행하였다. 이때에 수소 측에 공급한 수소기체의 유량은 고정시키고 공기 측에 공급한 공기의 양을 달리하며 실험을 수행하였고, 이후 수소기체의 유량을 증가시키고 같은 방식으로 질소 농도를 측정하면서 실험을 계속적으로 수행하였다.

2.3 실험자료의 처리

스택의 수소 측 출구에서 배출되는 기체는 수소, 수증기 그리고 질소 기체로만 구성된 혼합기체로 가정을 하고 각각의 분압을 질량분석기를 통해 실시간으로 측정하여 데이터를 획득하였다. 이 데이터를 바탕으로 수소 측 출구에서의 질소 농도는 다음의 식 (1)로 구할 수 있었다.

$$y_{N_2} = \frac{P_{N_2}}{P_{H_2} + P_{H_2O} + P_{N_2}} \times 100 \qquad (1)$$

2.4 질소 크로스오버 개요

수소 측 출구에서 측정된 질소 농도는 앞에서 설명한 바와 같이 공기 측에서 크로스오버 된 질소의 양이 수소 기체에 포함되어 측정되는 농도이다. 공기 측에서 크로스오버 되어 넘어오는 질소의 양은 멤브레인의 두께 및 기체투과율(permeability), 수소 및 공기 측의 농도 및 압력차이 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 본 실험에 사용된 연료전지 스택의 멤브레인은 nafion 112를 사용하여 멤브레인 두께를 고정한 상태에서 실험을 하였고, 스택 운전온도(65℃) 및 가습량을(100%) 유지함으로써 멤브레인의 기체투과율 또한 일정하다고 가정을 하였다. 즉, 여러 인자 중에서 수소 및 공기 측의 농도와 압력의 영향만을 고려함으로써 농도 및 압력이 질소 크로스오버에 미치는 영향에 대해 분석을 하였다.

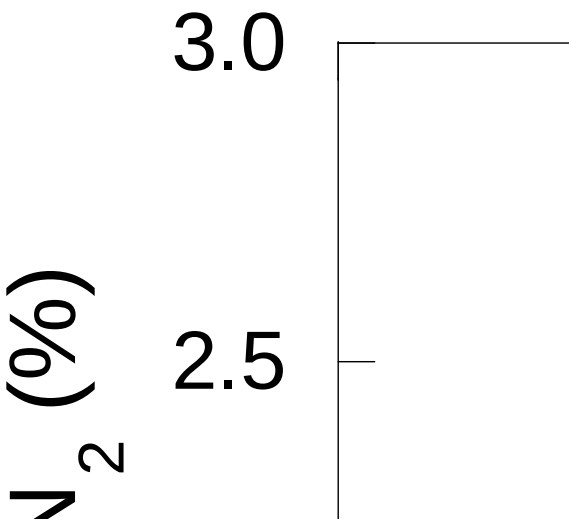
3. 실험 결과 및 고찰

3.1 전류밀도의 영향

먼저 전류밀도에 따라 수소 측 출구에서 측정되는 질소의 농도 변화에 대한 실험을 수행하였다. Fig. 4(a)에서는 전체 전류밀도 범위에서 수소 측에서 배출되는 수소에 포함된 질소의 농도는 약 0.6% ~ 2.5%사이인 것을 알 수 있다. 여기서 전류밀도가 증가함에 따라 수소 측 출구에서의 질소 농도는 감소하는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 각각의 전류밀도에 따라 공급되는 수소의 유량과 관계가 있다. 일반적으로 전류밀도를 증가 시킬수록 수소 및 공기의 유량도 함께 증가시켜서 스택에 공급한다. 이를 바꿔 말하면 전류밀도가 증가할수록 스택에서 소모되고 배출되는 수소의 유량도 증가하게 된다. 결국 전류밀도가 변함에 따라 공기 측에서 넘어오는 질소의 양은 큰 변화가 없지만 수소 측에 공급되는 수소의 유량은 점점 증가하기 때문에 전류밀도가 높아질수록 스택의 수소 출구에서의 질소 농도는 점점 감소하게 되는 것이다. Fig. 4(b)는 OCV상태에서 공급하는 수소의 유량은 고정시킨 채 공기 유량만을 전류밀도 변화에 따라 달리 공급하면서 측정한 질소 농도 그래프이다. 이 그래프에서 보듯이 각각의 수소 유량 조건에서 공급해 주는 공기의 유량에 관계없이 질소 농도가 일정함을 관찰할 수 있는데, 이 결과로써 전류밀도에 따른 질소 크로스오버 되는 양은 일정함을 알 수 있다.

3.2 수소 당량비 영향

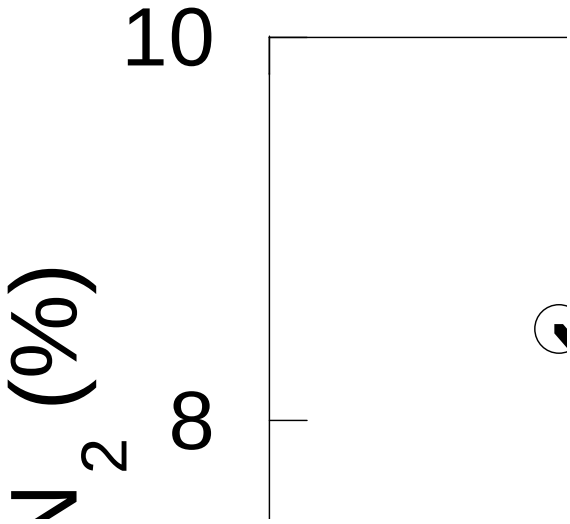
다음으로 수소 측 당량비 값을 변화시켜가면서 수소 측 출구에서의 질소 농도를 측정하였다. Fig. 5(a)에서 관찰할 수 있듯이 수소 측 당량비



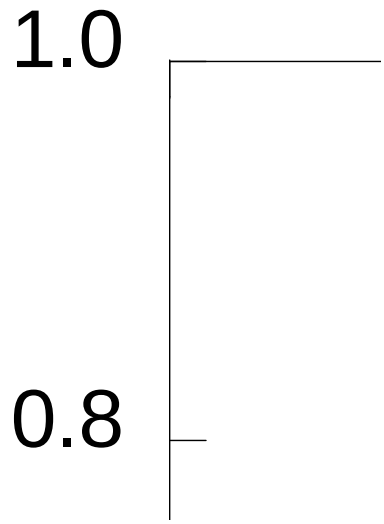
(a) With current load

(b) Without current load (OCV)

Fig. 4 Anode exit concentration of nitrogen for various current density (a) with current load, (b) without current load (OCV)



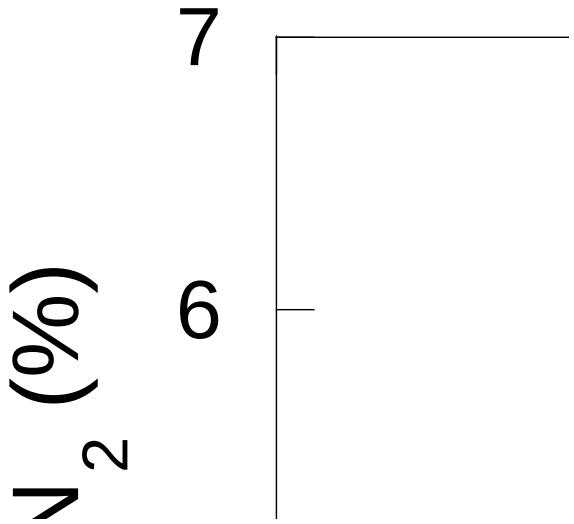
(a) Nitrogen concentration graph



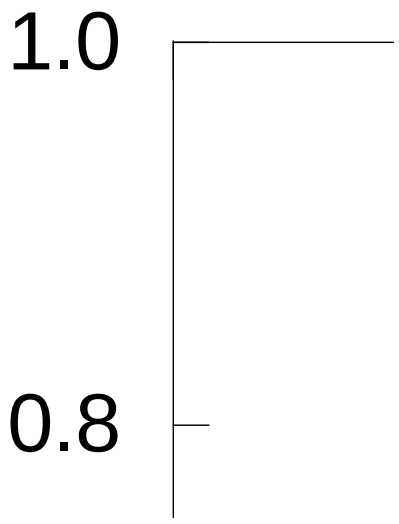
(b) I-V curve

Fig. 5 (a) Anode exit concentration of nitrogen and (b) stack I-V cruve for different anode stoichiometric ratio

값이 증가함에 따라 질소 농도가 낮아지는 결과를 관찰할 수 있는데, 이는 당량비 값이 증가할수록 스택에 흐르는 수소의 양은 증가하지만 크로스오버 되어 넘어오는 질소의 양은 일정하기 때문이다. 크로스오버 되는 질소의 양이 일정한 이유는 당량비 조건 변화에 따라 수소 측에 공급하는 수소 양의 변화는 수소 및 공기 측의 질소의 농도 및 작동 압력에 아무런 영향을 미치지 않기 때문이다. 그러므로 수소 측 당량비가 증가할수록 스택 수소 출구에서의 질소분압은 상대적으로 낮아지게 된다. 그리고 수소 당량비 값이 낮아질수록 질소 농도의 증가량이 점점 커지는 것을 볼 수 있는데 이것은 당량비 값이 작아질수록 공급되는 수소의 양도 줄어들면서 나타난 현상이다. Fig. 5(b)는 수소 당량비 변화에 따른 스택의 성능을 보여주는 그래프이다. 낮은 전류밀도 영역에서는 스택 성능의 큰 변화는 없지만 높은 전류밀도 영역에서는 당량비 값이 1.2 아래로 낮아질 경우 성능이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

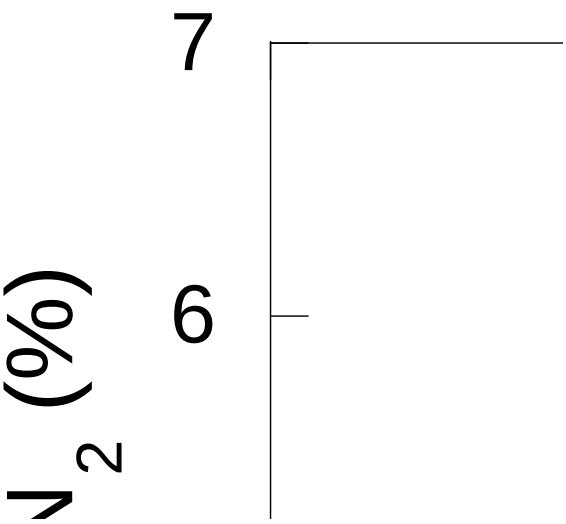


(a) Nitrogen concentration graph

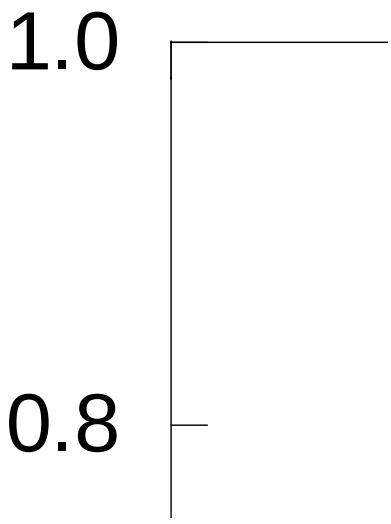


(b) I-V curve

Fig. 6 (a) Anode exit concentration of nitrogen and (b) stack I-V cruve for different cathode stoichiometric ratio



(a) Nitrogen concentration graph



(b) I-V curve

Fig. 7 (a) Anode exit concentration of nitrogen and (b) stack I-V cruve for different anode operating pressure

3.3 공기 당량비 영향

이번에는 공기 측 당량비(SR_c)를 변화시키면서 수소 측 출구에서의 질소 농도를 측정하였다. Fig. 6(a)의 공기 당량비 결과에서는 수소 당량비 결과와는 반대로 공기 측 당량비 값이 증가함에 따라 질소의 농도가 약간 증가하는 결과를 관찰할 수 있다. 이것은 같은 전류밀도 구간에서 공기 당량비 값이 클수록 공급되는 공기의 유량이 커지므로 공기 측 유량이 증가하게 되고, 증가된 유량으로 인해 공기 측 촉매층에서의 질소 농도가 상대적으로 높아지기 때문에 질소가 수소 측으로 더 많이 넘어오게 되는 것으로 해석할 수 있다. 따라서 공기 측 당량비가 증가함에 따라 스택 수소 출구에서의 질소 농도는 상대적으로 높아지게 된다. Fig. 6(b)은 공기 당량비 값의 변화에 따른 스택의 성능을 나타낸 그래프이다. 낮은 전류밀도 영역에서는 공기 당량비 값에 따른

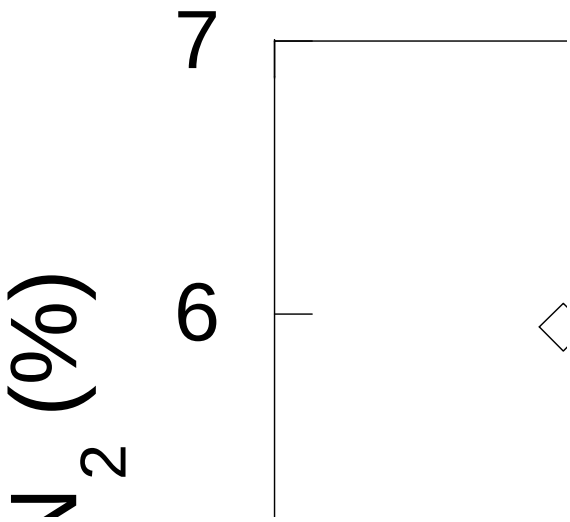
성능의 차이는 없지만, 고 전류밀도 영역에서는 생성되는 물의 영향으로 인해 공기 당량비 값이 작을수록 스택의 성능이 떨어지는 것을 관찰할 수 있다.

3.4 수소측 압력 영향

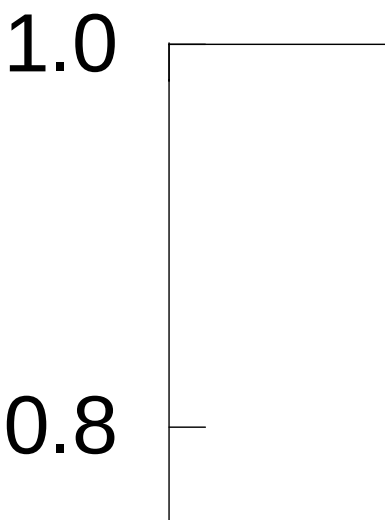
연료전지 스택 작동변수 중 하나인 압력 조건을 변화시켜 가면서 실험을 수행하였다. 먼저 수소 측의 압력 변화에 따른 수소 출구에서의 질소 농도 결과를 Fig. 7(a)에서 볼 수 있다. 그래프에서 보듯이 수소 측의 압력에 대한 질소의 크로스오버 변화는 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 확산(diffusion)에 의해 공기 측에서 수소 측으로 크로스오버 되는 질소의 양이 수소 측의 압력이 증가하면 압력차(convection) 영향 때문에 크로스오버 되는 질소의 양이 작아질 것으로 예상했으나, 실제 실험에서는 수소 측의 압력 변화와 무관하게 질소가 크로스오버 되는 것을 관찰할 수 있었다. 즉, 질소 크로스오버는 수소 측의 압력변화에 따른 압력차 영향은 없는 것으로 판명되었다. Fig. 7(b)은 수소 압력 변화에 따른 스택의 성능을 나타내는 그래프이다. 수소 측의 압력이 증가함에 따라 스택의 성능이 증가하는 결과를 볼 수 있는데, 압력이 증가할수록 수소 촉매층 영역에서의 수소 농도가 높아지기 때문에 스택의 성능이 향상되는 결과를 볼 수 있다.

3.5 공기측 압력 영향

Fig. 8(a)는 공기 측에 공급되는 공기의 압력을 변화시켰을 때 수소 측 출구에서의 질소 농도를 나타낸 결과이다. 그래프에서 보듯이 공기 측의 압력이 증가할수록 공기 측에서 수소 측으로 크로스오버 되는 질소의 양도 증가하는 것을 확인할 수 있다. 공기 측의 압력이 증가함에 따라 기존의 확산에 의해서 멤브레인을 넘어가던 질소기체가 압력차에 의한 대류의 영향도 함께 받게 되어 질소기체가 더욱 많이 넘어가게 되는 경향을 보였다. Fig. 8(b)은 공기 측의 압력 변화에 따른 스택의 성능을 나타낸 곡선이다. 마찬가지로 공기 측의 압력이 증가할수록 스택의 성능이 매우 향상된 결과를 볼 수 있다. 공기 측의 압력이 증가하게 되면 공기 촉매층 영역에서의 산소 농도가 높아지게 되어 성능이 상당히 향상 되는 것을 알 수 있다.



(a) Nitrogen concentration graph



(b) I-V curve

Fig. 8 (a) Anode exit concentration of nitrogen and (b) stack I-V cruve for different cathode operating pressure

4. 결 론

본 연구에서는 질소 크로스오버의 특성을 규명하고자 다양한 실험 조건에서의 질소 농도를 질량분석기를 통해 측정 및 분석을 하였고, 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 전류밀도의 변화에 따른 질소의 크로스오버 양은 변화가 없었지만, 각 전류밀도 영역에서 공

급되는 수소의 양이 변하기 때문에 전류밀도가 증가함에 따라 수소 측 출구에서의 질소 농도는 감소하는 경향을 보였다.

(2) 질소 크로스오버는 수소 측 당량비 및 압력 등 수소 측 운전조건 변화에 대해서는 영향을 받지 않았다. 하지만 수소 측 당량비 값이 변할 경우 공급되는 수소의 양이 변하기 때문에 수소 측 출구에서의 질소 농도도 변하는 것을 알 수 있었다. 즉, 수소 당량비 값의 경우 질소 크로스오버에는 큰 영향을 미치지는 않았지만 추후 수소재순환 시스템에서의 질소 농도 변화에 대해서는 큰 영향을 미치는 인자로 해석할 수 있다.

(3) 공기 측 운전조건을 변화시켰을 경우 질소 크로스오버에 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 공기 측 당량비 값이 증가함에 따라 질소 크로스오버 양도 많아지는 경향을 보였고, 또한 공기 측에 공급되는 압력의 증가함에 따라 수소 측으로 넘어오는 질소의 양도 증가하는 경향을 관찰 할 수 있었다.

후 기

본 연구는 국토해양부 및 지식경제부의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또한 서울대학교 정밀기계설계공동연구소 및 마이크로열시스템연구센터의 지원과 NRL의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

(1) Kocha, S. S., Yang, J. D. and Yi, J. S., 2006, "Characterization of Gas Crossover and Its Implications in PEM Fuel Cells," *AIChE Journal*, Vol. 52, No. 5, pp. 1916~1925.

(2) Larminie, J., Dicks, A., 2002, "Fuel Cell Systems Explained," Second Edition, John Wiley & Sons, pp. 53~58

(3) O'Hayre, R. P., Cha, S. W., Colella, W. and Prinz, F. B., 2005, "Fuel Cell Fundamentals," John Wiley & Sons, New York.

(4) Ahluwalia, R. K., Wang, X., 2007, "Buildup of Nitrogen in Direct Hydrogen Polymer-Electrolyte Fuel Cell Stacks," *Journal of Power Source*, Vol. 171, pp. 63~71

(5) Seddiq, M., Khaleghi, H. and Mirzaei, M., 2006, "Numerical Analysis of Gas Cross-Over Through the Membrane in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell," *Journal of Power Source*, Vol. 161, pp. 371~379