

운전조건 및 유로형상에 따른 고체고분자형 연료전지의 수소극에서의 수분관리

홍인권* · 김선희†

상지대학교 신에너지·자원공학과, *단국대학교 화학공학과
(2011년 7월 29일 접수, 2011년 8월 15일 심사, 2011년 8월 20일 채택)

The Operating Condition and Flow Field Design Effect on the Anode Water Management of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)

In Kwon Hong* and Sunhoe Kim†

Department of New Energy & Resource Engineering, Sangji University, Kangwon 220-702 Korea

*Department of Chemical Engineering, Dankook University, Gyeonggi 448-701, Korea

(Received July 29, 2011; Revised August 15, 2011; Accepted August 20, 2011)

전극면적 25 cm² 고체고분자형 연료전지를 이용하여 수소극의 수분관리에 관한 연구를 진행하였다. 수분관리는 연료전지의 운전에 있어서 가장 핵심적인 인자 중의 하나이다. 본 연구에서는 연료극의 flooding의 위험성이 가장 높은 작동전류밀도 200 mA/cm²에서 수소극의 가습 및 온도 등의 운전조건의 변화, 그리고 유로 형상의 영향성을 평가하였다. 또한 연료극과 공기극의 양론비를 변화시키고 동시에 유로의 형상에 따른 영향성을 파악하기 위한 실험을 실시하였다. 연료전지의 운전에 있어서 연료극과 공기극의 양론비에 따른 수분관리의 영향성을 확인할 수 있었고 또한 온도변화 및 가습조건의 변화에 따른 성능의 변화 역시 관찰할 수 있었다.

A PEMFC single cell with the active area of 25 cm² was used to verify the effect of water management in the anode. Water management is one of the most critical operating variables. In this paper the effect of operating condition change, such as anode humidification and temperature, was investigated under constant current density of 200 mA/cm² where possible anode flooding operating area. Also experiments to observe the effect of the anode and cathode stoichiometry change and flow field design on the water management were performed. The water management was effected by the stoichiometry change. The temperature and humidification change also affected the fuel cell performance.

Keywords: fuel cell, flow field, hydrogen, water management

1. 서 론

고체고분자형 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 높은 전력 밀도, 빠른 시동, 고효율 등과 같은 자체적인 다양한 장점으로 인하여 미래의 유망한 청정에너지원으로서 수송용, 휴대용, 건물용 전원 공급 등의 분야에서 최근 많은 각광을 받고 있다. 최근 많은 연구가 PEMFC 기술개발에 집중되고 있음에도 불구하고, 여전히 현재의 PEMFC의 성능을 더 향상시켜야 할 필요가 있다. PEMFC 내의 수분 및 열관리, CO 및 여타의 불순물에 대한 열화현상 등은 연료전지의 상업적 확산에 장애물로 작용하고 있다[1].

PEMFC는 수소와 산소간의 전기화학반응에 의하여 전기를 생산하는 전기화학적 발전장치라고 할 수 있다. PEMFC를 발전용 시스템에 적용하기 위하여 수 kW급에서부터 수 백 kW급의 스택의 연구개발이 활발히 이루어지고 있다. 또한 PEMFC는 전기생산 이외에도 열의 발생이 있기 때문에 그 열을 냉각시켜 연료전지의 온도를 적정선으로 유지해 주는 것이 매우 중요하다고 할 수 있다[2]. 발생열로 인한 온도

의 상승은 전해질막 내에서의 수분의 건조를 유발시킬 수 있어 전해질막의 이온전도도를 낮추어 연료전지의 성능저하를 초래할 수 있을 뿐 아니라 국부적인 수분의 건조는 전해질막의 물리적인 손상을 일으켜 파괴될 수도 있다.

또한 연료전지의 운전에 있어서 중요한 인자 중의 하나인 가습은 전해질막의 이온전도도의 유지를 위하여 필수적이라 할 수 있다. 이와 같이 PEMFC의 연구는 가습을 하지 않은 건조상태에서의 공급된 가스의 양론비의 영향에 관한 연구가 진행되었다[3-6]. 또한 PEMFC 운전 중 자체의 발생 수분을 이용한 자체가습형 연료전지에 관한 연구도 진행되었다[7,8].

연료전지 성능은 또한 기체의 유로의 형상에 의해서도 크게 좌우된다는 것에 관한 연구 역시 진행되었다[9-13]. 연료전지의 유로의 형상은 압력강하, 압력분포 그리고 유속분포에 있어서 큰 영향을 미친다. 또한 유로형상은 응축 혹은 생성된 액체상 물의 배출에 있어서 큰 영향을 미친다. 이 중 압력강하는 매우 중요한 인자로서 압력강하가 너무 낮다면 액체상 물의 배출을 어렵게 해 산소공급이 원활치 못하게 함으로써 연료전지의 성능과 내구성에 큰 영향을 준다. 반면 너무 높은 압력강하는 연료전지 시스템의 설계에 있어서 큰 문제를 일으킬

† 교신저자 (e-mail: sunhoekim@sangji.ac.kr)

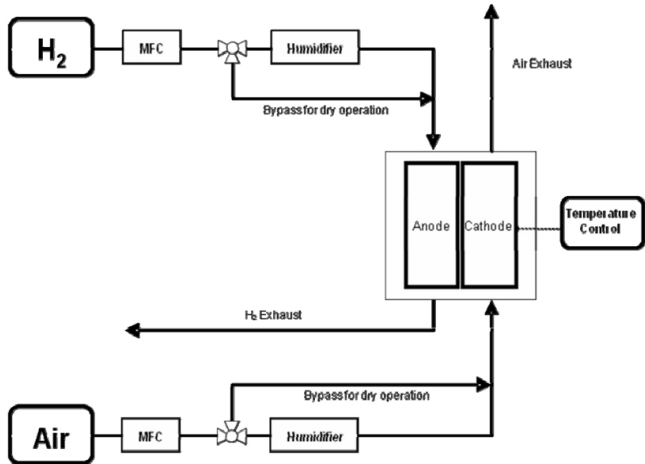


Figure 1. Schematic diagram of experimental setup for PEMFC operation.

수 있을 뿐 아니라 내부의 전류밀도의 구배를 크게 만들어 국부적인 온도의 증가에 의한 막 내의 건조현상을 유발 할 수 있는 위험이 있을 수 있다. 이러한 이유로 인하여 압력강화와 연료전지 성능 사이에는 최적점이 존재하고 그 최적점을 찾는 연구가 진행되었다[14-16].

본 연구에서는 수소극의 flooding이 가장 문제가 될 수 있는 저전류 영역대인 0.2 A/cm²에서 운전을 진행하였다. 저전류 영역대에서는 수소의 흐름이 작기 때문에 그만큼 수분의 배출이 어려워지므로 수소극의 flooding이 발생하기 쉽다[17]. 연료전지의 수소극에서의 flooding을 평가하기 위하여 수소극과 공기극의 양론비를 조정하고, 또한 서로 다른 셀의 온도를 적용하여 그 영향성에 관한 평가했으며, 또한 수소극의 flooding에 있어서의 연료전지 기체의 유로의 영향성을 평가하기 위하여 여러 종류의 다른 유로와 그 조합을 사용하여 그 영향성을 평가 하였다.

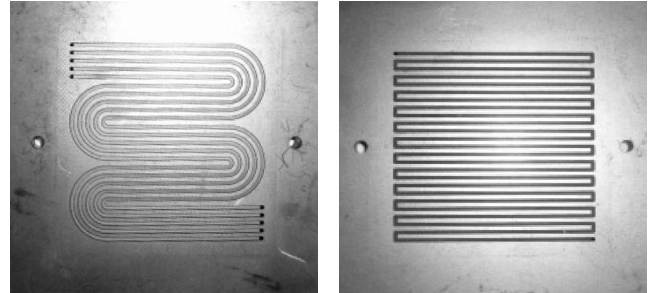
2. 실험

본 연구에서 사용된 장비는 electronic load를 이용하여 연료전지의 부하를 조절하였으며 공급되는 수소와 공기는 Kofloc사의 mass flow controller를 이용하여 그 유량을 제어하였다. 또한 가습은 bubble type 가습장치를 사용하여 그 온도를 제어함으로써 가습량을 조절하였고 그 시스템은 Figure 1과 같이 구성하였다.

연료전지의 운전은 상압에서 진행하였으며 수소는 일반 공업용 수소(99.9%)를 사용하였다. 또한 공기는 질소와 산소의 비율 79대 21의 혼합가스인 일반 공업용 순도의 공기를 사용하였다.

본 연구에 사용된 연료전지 cell은 전극면적 25 cm²인 Gore사의 5710 모델을 사용했으며 막의 두께는 18 μm이고 백금의 담지량은 수소극과 공기극 각각 4.0와 4.0 mg/cm²이다. 실험에 사용된 기체확산층(gas diffusion layer, GDL)은 SGL Carbon사의 10BC 모델을 사용하였으며 그 두께는 400 μm이다. 본 연구에서는 두 종류의 유로를 사용하여 실험을 수행하였다. 그 두 종류의 유로는 Figure 2에 표현되어 있다. 단일유로는 최대한의 압력강하를 유도하기 위하여 사용했으며, 반대로 5-channel 유로를 사용하여 압력강하를 최소화하기 위하여 유로의 흐름이 꺾이는 부분을 최대한 둥글게 처리하였다.

최초의 실험에서는 flooding을 유도하기 위하여 낮은 압력강하로 인하여 수분의 배출이 어려운 Figure 2(a)의 유로를 사용하여 실험을



(a) 5-channel (b) Single channel

Figure 2. Serpentine flow fields used.

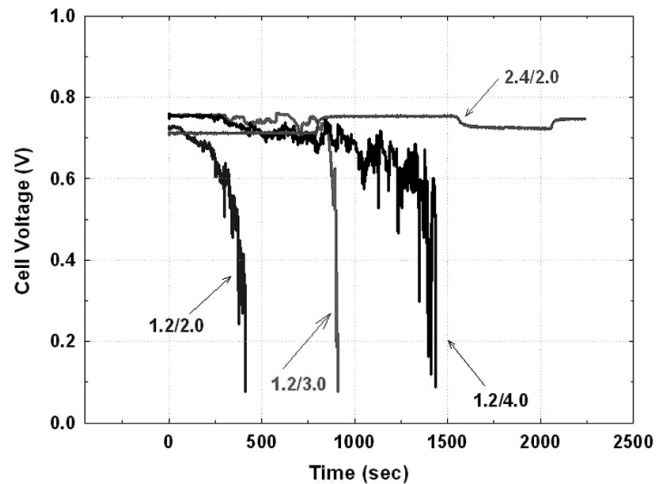


Figure 3. Performance decay comparison by stoichiometry change at T_{cell} = 70 °C T(A/C) = 70/70 °C Flow fields are 5-channel for both anode and cathode.

실시하였다. 수소극의 flooding이 가장 위험할 수 있는 전류밀도 영역대인 5 A (0.2 A/cm²)의 정전류 모드에서 운전하여 수소극의 flooding을 유도하였고 그 결과로서 시간에 따른 성능의 감소를 확인할 수 있었다. 또한 Figure 2(b)의 단일유로를 적용하여 입출단의 압력차이를 높여 수분 배출을 유도하였다. Figure 2(b)와 같은 유로를 수소극과 공기극에 각각 적용하여 같은 실험을 반복한 결과 그 영향성을 확인할 수 있었다.

또한 수소극의 양론비를 1.2로 유지하고 공급되는 공기의 양론비를 2.0, 3.0 그리고 4.0으로 변화를 주고 그 결과를 관찰하였으며, 온도의 변화를 주어 flooding의 영향성을 관찰하였다. 그리고 수소극에 건조 가스를 공급하여 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 3은 수소극과 공기극에 각각 Figure 2(a)의 유로를 사용하여 5 A (0.2 A/cm²)의 정전류 모드에서 운전한 결과이다. 운전조건은 수소, 공기 그리고 셀의 온도를 모두 70 °C로 설정하여 운전하였으며 수소의 양론비를 1.2 그리고 2.4로 설정하였으며, 공기의 양론비는 각각 2.0, 3.0 그리고 4.0으로 설정하여 운전을 수행하였다. 그림에서 보는 것과 같이 수소극의 양론비가 2.4로 상당한 과량인 경우 성능의 저감이 없이 꾸준한 전압을 발생시켰다. 하지만 수소극의 양론비가 1.2인 경우에는 성능의 저하를 확인할 수 있었다. 수소극과 공기극의 양론

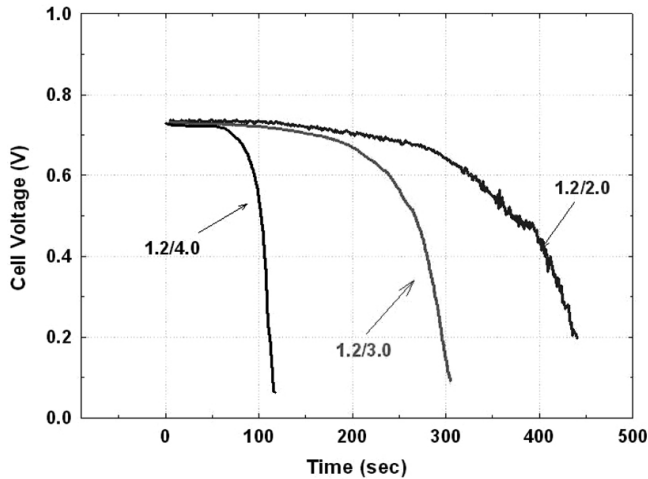


Figure 4. Performance decay comparison by stoichiometry change at $T_{cell} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ $T(A/C) = \text{dry}/70 \text{ }^\circ\text{C}$. Flow fields are 5-channel for both anode and cathode.

비가 1.2와 2.0인 경우 초기부터 성능의 감소가 시작되어 500 s 이전에 완전히 성능이 감소되는 것을 볼 수 있다. 하지만 공기공급의 양론비가 높아질수록 전압은 어느 정도 유지되는 후에 완전히 감소하는 것을 확인할 수 있다. 공기극의 양론비 3.0의 경우 약 700 s 이후에 성능의 감소와 함께 완전히 감소하는 것을 볼 수 있다. 마지막으로 공기극의 양론비 4.0의 경우 보다 더 성능의 유지가 있는 후에 완전한 성능의 저하가 있음이 확인된다. 이 현상은 수소극의 flooding에 기인한 것으로 가정하고 이의 증명을 위하여 여러 가지의 가정을 통하여 방안을 제시한다. Figure 3에서 수소공급의 양론비를 2.4로 높여 과량의 수소를 공급하는 경우에는 연료전지에서 별다른 성능의 저하가 발견되지 않았다. 이는 과량의 수소의 흐름이 수분을 배출시켰다는 가정으로 다음의 네 가지의 시도를 통하여 이를 입증할 수 있다.

첫 번째, 수소극에 가습하지 않은 gas를 공급하여 그 영향을 파악해 본다. Figure 4는 수소극에 건조 gas의 공급으로 인한 성능의 변화를 나타냈다. 여기서 공급된 수소극의 양론비는 1.2이며, 공기극의 양론비는 2.0, 3.0 그리고 4.0으로 공급한 결과를 비교하였다. 또한 수소극과 공기극 그리고 셀의 온도는 Figure 3의 경우와 같이 모두 70 °C이었다. 앞선 Figure 3에서의 결과와는 달리 공기극의 양론비가 2.0인 경우 보다 오랜 시간이 지난 후에 성능의 저하가 이루어졌다. 하지만 공기극의 양론비가 증가할수록 성능의 저하는 더 빠른 속도로 이루어지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 수소극에의 건조 gas의 투입으로 인하여 공기극에서 발생한 수분의 수소극으로의 back diffusion이 강하게 이루어져 수소극의 flooding을 유발한 것으로 판단된다. 공기공급상의 양론비가 높아짐에 따라 공기극의 내부 압력이 높아지게 되고 이는 발생 수분의 수소극에의 back diffusion을 보다 두드러지게 하여 수소극의 flooding을 유발했다고 볼 수 있다.

두 번째, 셀의 온도를 80°C로 높여 수분의 증발을 유도해 보았다. Figure 5는 수소공급의 양론비 1.2로 수소를 공급하고 2.0, 3.0 그리고 4.0의 공기공급 양론비의 경우의 결과를 비교 하였다. 공기극의 양론비가 커짐에 따라서 보다 성능이 유지되는 시간이 긴 것은 앞선 Figure 3과 비슷한 양상을 보여주지만 성능의 감소는 조금 빠른 속도로 이루어지는 것을 확인하였다.

세 번째, 수소극의 압력강하를 높여 수분의 배출을 유도하기 위하여 수소극에 Figure 2(b)에는 나타난 단일유로를 사용하고 공기극에는

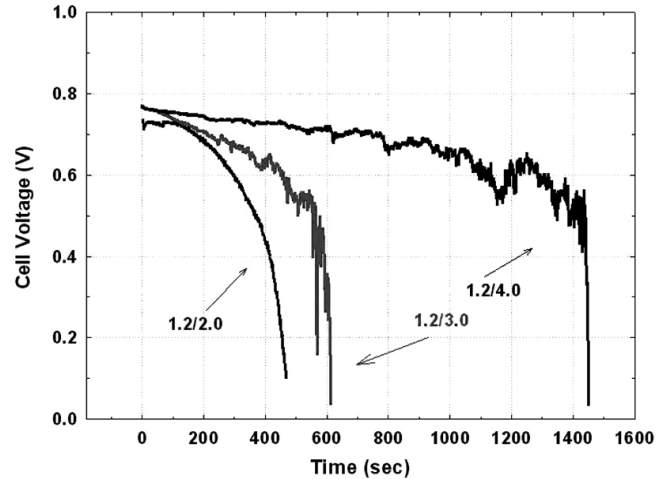


Figure 5. Performance decay comparison by stoichiometry change at $T_{cell} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ $T(A/C) = 70/70 \text{ }^\circ\text{C}$. Flow fields are 5-channel for both anode and cathode.

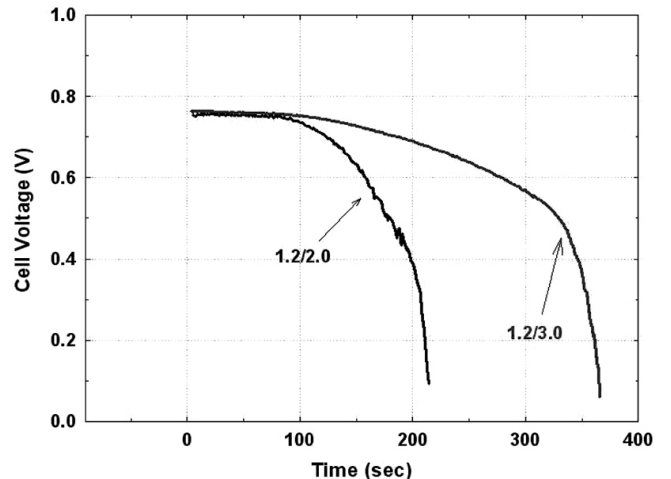


Figure 6. Performance decay comparison by cathode stoichiometry change at $T_{cell} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ $T(A/C) = 70/70 \text{ }^\circ\text{C}$. Flow fields are single channel and 5-channel for anode and cathode, respectively.

앞서 사용하였던 5-channel 유로를 사용하였다. Figure 6은 그 결과를 비교 하였는데 이 때의 가습 및 셀의 온도는 모두 70 °C로써 Figure 3의 경우와 같다. 그리고 수소극에는 양론비 1.2로서 수소를 공급하였으며, 공기극에는 양론비 2.0과 3.0으로 공기를 공급한 결과를 비교하였다. 앞선 Figure 3의 경우와 비슷한 양상으로써 공기극의 양론비가 높아짐에 따라 성능이 보다 길게 유지되는 것을 발견할 수 있었다.

Figure 7은 공기극에 단일유로를 사용하고 수소극에는 5-channel 유로를 사용한 결과를 나타냈다. 수소극과 공기극의 가습온도와 셀의 온도는 앞선 경우와 마찬가지로 모두 70 °C로 유지하였으며 양론비는 수소극과 공기극 각각 1.2 그리고 2.0으로 기체를 공급하였다. 이 경우에는 앞선 경우와 비교하여 성능의 감소속도가 60 s 이내에서 매우 빠르기 때문에 공기극에 2.0 이외의 양론비를 적용하지 않았다. Figure 7의 Rep. 1 부분은 성능저하 실험을 계속 하였고, Rep. 2에는 성능이 저하되는 시점에서 수소극에 공급되는 gas의 가습을 약 10 s 간 멈추고 다시 가습을 실시하였다. 재가습이 있는 후 약 60 s 뒤에 (총 120 s) 성능의 감소를 확인할 수 있었고, 이는 공기극의 높은 압력

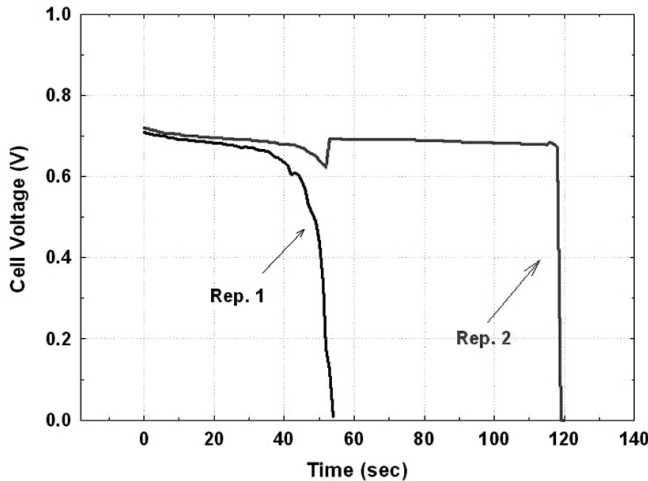


Figure 7. Performance decay reproduction test at the stoichiometry of anode and cathode with the flow fields of 5-channel and single channel for anode and cathode, respectively at $T_{cell} = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T(A/C) = 70/70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

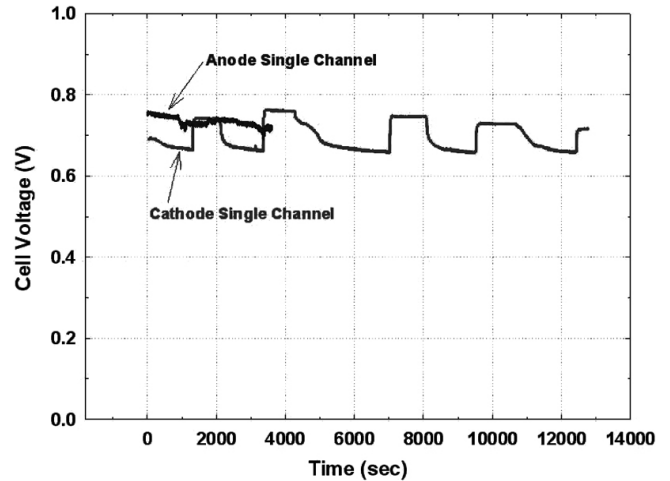


Figure 8. Performance comparison of single channel and 5-channel at anode. Cathode flow field is 5-channel at the stoichiometries of anode and cathode are 1.5/2.0 at $T_{cell} = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ $T(A/C) = 70/70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

강하로 인하여 공기극에서 생성된 수분이 전해지막을 거쳐 수소극으로 back diffusion을 강하게 유발한 결과라고 추정할 수 있다.

Figure 8은 Figures 6과 7에서 사용한 유로를 사용하고 수소의 양론비를 1.5로 높이고 공기의 양론비는 2.0으로 연속적인 운전을 한 결과를 비교한 것이다. 운전조건으로 수소극과 공기극 그리고 셀의 온도를 모두 70 °C로 설정하고 운전하였다. 수소극에 단일유로를 사용한 경우 약 1 h (3600 s)의 연속적인 운전을 통하여 약간의 성능의 출렁거림은 있었으나 전체적으로 성능저하 없이 연속적인 운전이 가능했다. 하지만 공기극에 단일유로를 사용한 경우에는 약 0.1 V의 비교적 높은 편차로 성능의 출렁거림이 있었으나 약 15000 s (약 4 h)의 장시간의 운전 동안 심각한 성능의 저하 없이 운전이 지속되었다. 이는 공기극에서 생성된 수분이 수소극 방향으로의 back diffusion이 있었고 이에 의한 flooding의 발생으로 인한 성능의 저하가 진행되기 전에 과량의 수소의 흐름에 의하여 수분의 배출이 진행되고 다시 수분이 쌓이는 연속적인 공정으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 연료전지의 성능에 연료극과 공기극의 양론비와 수분에 의한 anode flooding은 큰 영향을 미친다는 것을 확인하였다. 특히 수소극의 flooding은 수소의 양론비에만 국한하는 것이 아니라 공기의 양론비 뿐 아니라 공기극 내의 유로형상에 따른 압력강하에도 영향을 받는다는 것을 확인하였다. 또한 수소의 양론비는 1.5 이상이 면 유로의 형상에 영향을 받지 않는 것을 확인하였다. 향후 보다 정밀한 분석을 위하여 impedance 등의 전기화학적 분석이 필요하며 또한 보다 큰 면적의 연료전지를 사용한다면 더 확실한 영향성을 확인할 수 있을 것이다.

감 사

이 논문은 2009년도 상지대학교 교내 연구비 지원에 의한 것임.

참 고 문 헌

1. X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, S. Liu, H. Wang, and J. Shen, *J. Power Sources*, **165**, 739 (2007).
2. G. Maggio, V. Recupero, and C. Mantegazza, *J. Power Sources*, **62**, 167 (1996).
3. D. Picot, R. Metkmeijer, J. J. Beziau, and L. Rouveyre, *J. Power Sources*, **75**, 251 (1998).
4. F. N. Buchi and S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2767 (1997).
5. S. H. Chan, S. K. Goh, and S. P. Jiang, *Electrochim. Acta*, **48**, 1905 (2003).
6. M. Noponen, T. Mennola, M. Mikkola, T. Hottinen, and P. Lund, *J. Power Sources*, **106**, 304 (2002).
7. T. H. Yang, Y. G. Yoon, C. S. Kim, S. H. Kwak, and K. H. Yoon, *J. Power Sources*, **106**, 328 (2002).
8. S. H. Kwak, T. H. Yang, C. S. Kim, and K. H. Yoon, *J. Power Sources*, **118**, 200 (2003).
9. S. Shimpalee and J. W. Van Zee, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 842 (2007).
10. S. Shimpalee, S. Greenway, and J. W. Van zee, *J. Power Source*, **160**, 398 (2006).
11. S. S. Hsieh, S. H. Yang, J. K. Kuo, C. F. Huang, and H. H. Tsai, *Energy Conversion & Management*, **47**, 1868 (2006).
12. X. Li and I. Sabir, *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 359 (2005).
13. X. Zhou, W. Ouyang, C. Liu, T. Lu, W. Xing, and L. An, *J. Power Sources*, **158**, 1209 (2006).
14. A. S. Aricò, P. Cretì, V. Baglio, E. Modica, and V. Antonucci, *J. Power Sources*, **91**, 202 (2000).
15. X. Li and I. Sabir, *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 359 (2005).
16. X. Zhou, W. Ouyang, C. Liu, T. Lu, W. Xing, and L. An, *J. Power Sources*, **158**, 1209 (2006).
17. W. Schmittinger and A. Vahidi, *J. Power Sources*, **180**, 1 (2008).