

오픈 캐소드형 고분자 전해질 연료전지의 성능향상과 회복기법

이기택 · 김준범[†]

울산대학교 화학공학부
(2016년 12월 21일 접수, 2016년 12월 28일 심사, 2016년 12월 29일 채택)

Performance Enhancement and Recovery Method of Open Cathode PEMFC

Kitaek Lee and Junbom Kim[†]

School of Chemical Engineering, University of Ulsan, Daehak-ro 93 Nam-gu, Ulsan 44610, Korea
(Received December 21, 2016; Revised December 28, 2016; Accepted December 29, 2016)

초 록

공랭식 고분자 전해질 연료전지는 개방된 cathode 구조로 인하여 시스템의 단순화와 부품 수 저감의 장점이 있다. 공랭식 연료전지는 최근에 많이 연구되고 있지만, 성능이 외부 환경에 영향을 받으며, 공기의 상대습도가 낮은 경우 전해질막의 건조로 인한 성능 감소가 발생할 수 있다. 본 연구에서는 공랭식 연료전지의 성능에 영향을 주는 요인인 cathode 측 공기 유량과 anode 측 purge interval 영향에 대해 분석하였으며, 스택을 운전하지 않는 상태로 장기간 보관하는 것이 성능에 미치는 영향에 대하여 실험을 수행하였다. 연료전지 외부에 설치한 fan의 전압을 조절하면 cathode 측 공기의 공급유량을 변화시킬 수 있고 스택의 온도도 제어할 수 있으므로, fan 전압은 공랭식 연료전지의 성능에 영향을 주는 중요한 인자이다. 연료전지 시스템을 단순화하고 수소의 사용률을 높이기 위하여 anode 측은 dead ended anode (DEA) 기법을 사용하였다. 주기적인 purge를 실행하여 생성된 물과 가스를 배출하였으며, purge 주기를 변경하면서 스택의 성능에 미치는 영향에 대하여 실험을 수행하였다. 스택의 보관기간이 길어질수록 membrane dehydration으로 인해 성능이 감소하는 것을 실험을 통해 파악하였고, 단시간에 성능을 회복할 수 있는 기법을 제시하였다.

Abstract

An air cooling, open cathode type polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) has the advantages of system simplification and cost effectiveness. Open cathode PEMFC could suffer from reduced performance due to the membrane dehydration in low humidity of air. Effects of the cathode air flow rate, anode purge interval and long term storage on PEMFC performance were investigated in this work. Fan voltage is an important factor on air cooling PEMFC performance because the cathode air flow rate and stack temperature were controlled by fan voltage. The dead ended anode (DEA) method was applied to increase hydrogen usage. Periodical purge was used to discharge accumulated water and gas. The influence of long term non-operating condition on PEMFC performance degradation due to the membrane dehydration was also studied and the quick recovery method was developed.

Keywords: PEMFC, open cathode, dead ended anode, long term storage, purge interval

1. 서 론

20세기 이후 세계의 에너지 소비량은 급격하게 증가하고 있으며, 주 에너지원으로 사용하고 있는 화석연료를 지금과 같이 사용한다면 에너지 자원의 한계가 머지않아 찾아올 것이라는 우려가 커지고 있다. 현재 사용하는 에너지 대부분은 석탄과 석유 등의 화석연료에서 얻어지고 있으며, 이와 같은 화석연료의 경우 시간이 흐르면서 공급이 수요를 따라가지 못하는 현상이 발생하게 될 것이다. 또한 화석연료를 사용함으로써 NO_x, SO_x, CO₂ 등의 물질이 부수적으로 배출되어, 대

기오염과 지구 온난화 등의 여러 가지 환경 문제를 유발시키고 있다. 이와 같은 화석연료의 고갈과 환경오염 문제를 경감시키기 위하여 신재생에너지 연구와 개발이 활발하게 진행되고 있다[1]. 그중에서 연료전지는 수소의 화학적 에너지를 촉매 반응을 통해 전기에너지로 직접 변환하는 장치이다[2-4]. 수소를 이용한 연료전지는 기존의 내연기관에서 사용하는 연소방식보다 2~3배 더 높은 효율을 얻을 수 있으며, 환경오염 물질의 발생을 최소화시킬 수 있는 친환경적인 에너지원이다. 이와 같은 특징들로 인하여 연료전지는 차세대 에너지원으로 주목받고 있으며, 지속적인 연구 개발을 통해 다양한 분야로 상용화되고 있어 새로운 blue ocean 사업으로 각광 받고 있는 실정이다. 연료전지는 대용량 발전 분야의 MCFC와 PAFC에서부터 가정용과 수송용으로 사용되는 PEMFC 분야까지 넓은 용도로 사용되고 있다. 또한 연료전지는 기존의 백업용 전원으로 사용되는 이차전지를 대체할 전원으로으로도 각광 받고 있다[5-7]. 백업 전원으로 연료전지는 주로 고분자전

[†] Corresponding Author: University of Ulsan,
School of Chemical Engineering, Daehak-ro 93 Nam-gu, Ulsan 44610, Korea
Tel: +82-52-259-2833 e-mail: jbkim@ulsan.ac.kr

Table 1. Fan Specifications and Air Flow Rate by Fan Voltage

	AFB1212GHE (300 W)	AFB0612GHE (180 W)
Operating voltage (V)	7~12.8	7~13.8
Maximum flow rate (m ³ /min)	6.8	1.9 × 3 = 5.7
Flow rate (m ³ /min)	10 V	0.8 × 3 = 2.4
	11 V	0.9 × 3 = 2.7
	12 V	1.1 × 3 = 3.3

해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell)를 적용하는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 고분자 전해질 연료전지의 장점으로는 빠른 응답 속도, 저온 운전, 높은 시스템 안정성, 높은 전력 밀도와 발전 효율, 연료의 범용성 등을 가지고 있기 때문에 백업용 전원으로 적합하다[8-11]. 이 중에서도 특히 빠른 응답속도와 저온 운전, 시스템의 높은 안정성을 지니기 때문에 백업 전원으로 사용하기 위한 필요충분조건을 만족시킨다[12-13].

연료전지의 많은 장점에도 불구하고, 상용화를 위해서 해결해야 할 여러 가지 문제점들이 있다. 고분자 전해질 연료전지의 촉매로 백금이 사용되기 때문에 다른 금속과 같이 사용하여 가격을 저감시키거나 사용량을 줄이면서도 내구성과 신뢰성을 향상시켜야 상용화를 앞당길 수 있을 것이다. 그중 연료전지의 내구성은 수명의 의미뿐 아니라 가격과 신뢰성에 영향을 미치는 중요한 요소라 할 수 있다. 연료전지 시스템의 상용화를 위해서는 다양한 보조 설비(BOP)를 축소하거나 없애서 제작 비용을 절감하는 것이 중요하다. Open cathode 타입 연료전지는 외부로 개방된 cathode 구조를 가진다. 별도의 유량 공급장치를 사용하지 않고, 개방된 cathode 유로에 air blower를 사용하여 외부 공기를 공급한다. 또한 open cathode 연료전지는 별도의 외부 냉각시스템 없이 공급되는 외부 공기를 이용하여 스택을 직접 냉각시킨다. Open cathode system은 추가적인 가습 시스템이 없고, 반응을 통해 생성된 물을 이용하는 자가 가습방식을 사용하여 시스템을 단순화할 수 있다. 이와 같은 공랭식 연료전지 시스템은 BOP 비용을 절감시키며 [14], BOP 가동에 필요한 전력을 감소시켜 전체적인 시스템 효율을 향상시킬 수 있다. 연료전지 외부에 설치한 fan을 사용하여 cathode에 연료를 공급함과 동시에 스택을 냉각시키기 때문에 fan의 성능은 전해질막의 수화도에 영향을 미친다. Open cathode 연료전지에서 cathode에 공급되는 공기의 유량이 감소할 경우 반응물 부족으로 인하여 성능이 감소하고, 스택의 온도가 높아져서 membrane dehydration이 발생하여[15-16] 막의 열화가 가속될 수 있다[17].

본 실험에서는 시스템을 단순화하여 BOP 가격을 절감하고 수소의 사용 효율을 높일 수 있는 DEA system을 사용하였다. DEA system은 anode outlet에 solenoid valve를 설치하고 밸브의 개방 주기와 폐쇄 시간을 조절하여 반응에 의해 생성되는 물과, cathode극에서 back diffusion되는 공기를 배출하는 시스템이다. DEA system은 수소의 사용 효율을 높여주며, 압력조절기에 설정된 수치로 수소를 공급하기 때문에 연료전지 내부 압력을 유지하면서도 추가적인 BOP 비용을 절감할 수 있다는 장점이 있다. 하지만, DEA의 단점은 밸브가 닫혀 있는 시간 동안 anode 측에 체류하는 물과 질소로 인하여 국부적인 starvation이 발생할 수도 있기 때문에 최적의 purge interval에 대한 실험이 필요하다.

Open cathode 연료전지의 성능은 운전 변수와 외부 환경에 크게 영향을 받기 때문에 이에 대한 다양한 연구가 필요하다. Pei는 open cathode 연료전지에서 GDL 두께, PTFE 함량이 연료전지의 성능에 중

요한 변수가 된다고 주장하였다[18]. 고분자 전해질 연료전지 스택에서 전해질막의 수분함유량은 높은 성능을 얻기 위한 중요한 변수 중 하나이다. 일반적으로 연료전지 스택의 성능은 전해질막의 수분 함유량에 의존한다[19]. 특히 open cathode와 같이 열려 있는 구조에서는 전해질막에 존재하는 수분 함유량은 성능에 직접적인 영향을 미친다 [20-22]. 백업 전원용 연료전지에서와 같이 특정 상황에서만 운전되는 시스템의 경우 전해질막의 수화도는 성능에 큰 영향을 미치는 변수가 될 것이다. 본 연구에서는 open cathode와 DEA system을 적용한 연료전지 스택의 성능에 영향을 주는 운전 변수에 대한 실험을 수행하고, 보관 기간에 따른 성능 저하와 회복 기법을 제시하였다.

2. 실험

본 연구에서는 open cathode와 DEA를 적용한 180 W와 300 W 스택을 사용하여 실험을 수행하였다. 스택의 cathode는 개방된 형태이며, 연료전지 외부에 설치된 fan을 이용하여 cathode극에 산화제인 공기를 주입하였고, 주입되는 공기를 이용하여 스택을 냉각시켰다. Anode에는 펌프에 압력조절기를 사용하여 연료인 수소를 공급하였고, cathode극에는 fan을 이용하여 산화제를 공급하기 때문에 별도의 유량 공급 장치를 사용하지 않았다. 연료전지 반응에서 생성되는 물을 이용하는 자가 가습방식을 사용해서 추가적인 가습 장치가 없기 때문에 공급되는 공기의 가습 정도는 실내의 상대습도와 동일하다. Fan의 공급 전압을 조절하여 cathode 산화제 유량과 스택의 냉각을 제어하였다.

고분자 전해질 연료전지는 전해질막에 함유된 수분의 양이 성능에 중요한 영향을 미친다. 백업 전원용 open cathode type의 경우와 같이 cathode가 개방되어 있는 구조와 자주 운전하지 않는 백업 전원의 특성상 membrane dehydration으로 인해 성능저하가 발생하고 이에 대한 회복기법의 개발은 중요하다고 할 수 있다. Open cathode type 고분자 전해질 연료전지에서 연료전지 스택 성능에 영향을 미치는 요소인 공기 유량에 따른 성능 변화와 퍼지 주기에 따른 물 배출량을 분석하였고, 보관 기간에 따른 성능 감소 및 회복 방법에 대한 실험을 진행하였다. 실험은 180, 300 W 스택 모두 13 A 정전류 운전에서의 성능을 측정하였다. 실험에 사용된 연료는 순도 99.999%의 고순도 수소를 anode 측에 공급하였다. Cathode에는 Delta Electronics사의 axial fan을 사용하여 공기를 공급하였다. 180 W 스택은 최대 유량이 1.89 m³/min인 AFB0612GHE fan 3개를 사용하였으며, 300 W 스택은 최대 유량이 6.82 m³/min인 AFB1212GHE fan 1개를 사용하였다. 스택 외부에 설치된 fan을 통해 공급되는 공기는 Bluebird사의 풍속계(BO-826)를 사용하여 유량을 측정하였다. 스택에 결합되어 있는 fan을 작동시킨 상태에서 fan의 전압을 10, 11, 12 V로 변화시키면서 출구에서 풍속계를 이용하여 측정된 유량을 Table 1에 나타내었다. Fan의 작동 전압, 연료전지에 부하되는 전류, 퍼지 주기 등의 전체 시스

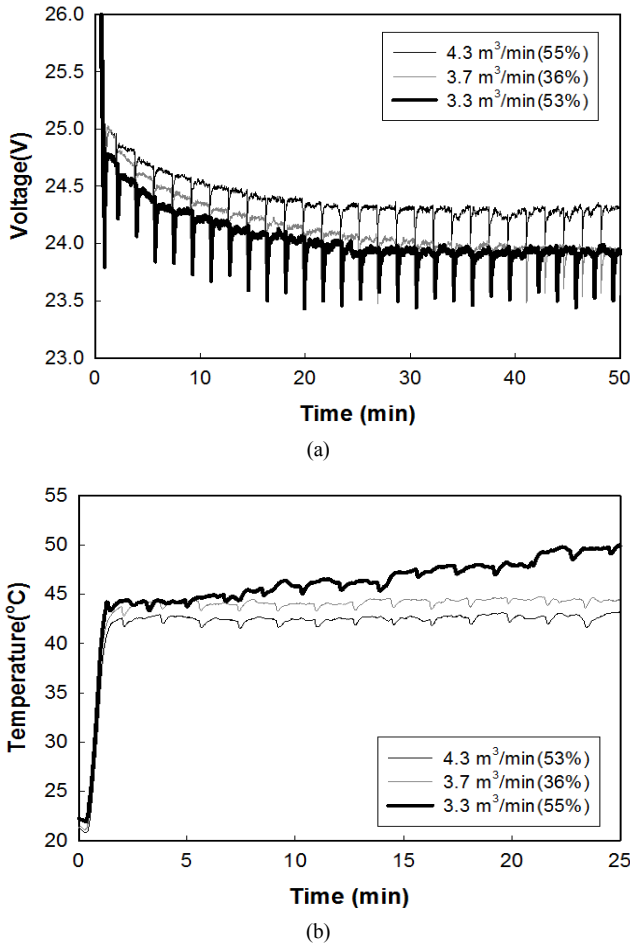


Figure 1. (a) Stack voltage and (b) temperature by air flow rate (300 W).

템제어를 위하여 NI사의 LabVIEW 제어 프로그램을 사용하였다. Fan 전압과 부하전류 제어를 동시에 수행하기 위하여 병렬제어가 가능한 RS485 통신을 사용하였고, DC power supply (OPE-305Q, ODA technology)와 electronic loader (Prodigit 3354)는 GPIB통신을 사용하여 제어하였다. 스택의 온도 측정을 위하여 전단과 후단에 K-type thermocouple 2개를 설치하였으며, 실험실 내 온도와 습도를 측정하기 위해 data logging이 가능한 온도, 습도계(UA11, Radionode)를 사용하였다. 이러한 스택의 전압, 전류, 온도, 실험실 내 온도와 습도를 기록하기 위하여 analog to digital converter인 National Instrument사의 NI 9211장비를 사용하였으며, 0.5 s에 한 번씩 측정하여 데이터가 자동적으로 텍스트 파일로 저장되도록 프로그램을 구성하였다. 스택에 전류를 부하하고 퍼지 주기를 제어하면서 전압을 포함한 각종 데이터를 기록하고, 제한 시간 이내에 설정 전류까지 start-up할 수 있도록 LabVIEW를 사용하여 운전 로직을 작성하였다. 스택의 비가역적 열화를 막기 위한 limit voltage를 설정하여 스택의 전압이 일정 값 이하로 떨어지면 electronic loader의 작동이 자동으로 멈추도록 설정하였다. DEA system 운전을 위하여 Parker사의 WV121S 솔레노이드 밸브를 사용하였으며, 개방과 폐쇄의 응답시간이 25/40 ms이기 때문에 purge 주기를 0.1 s 단위까지 제어하면서 실험을 수행하였다.

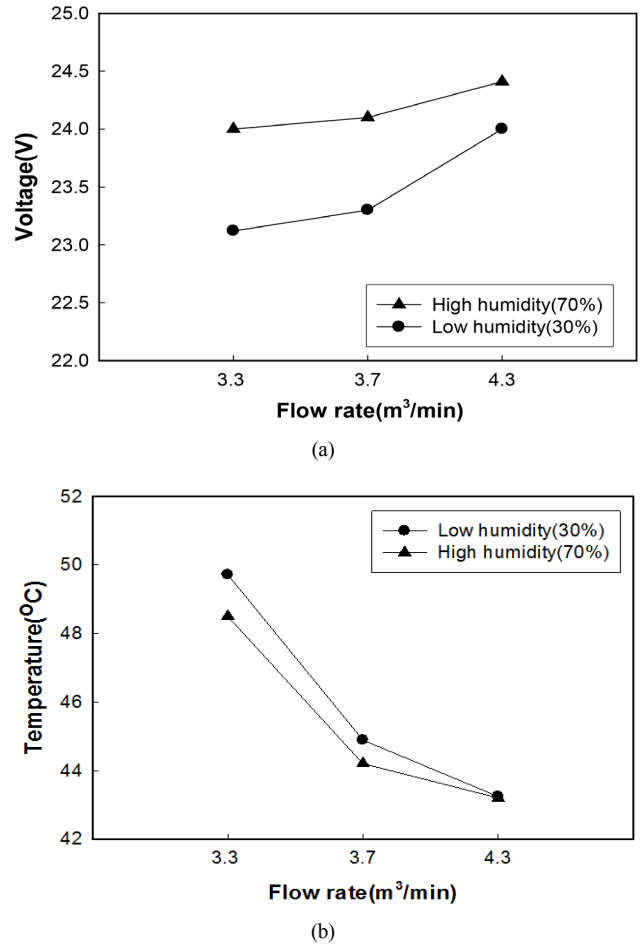


Figure 2. (a) Stack voltage and (b) temperature by air flow rate and relative humidity (300 W).

3. 결과 및 고찰

공랭식 연료전지에서 fan은 cathode의 산화제인 공기를 공급하는 역할을 하는 동시에 스택의 온도를 유지하는 냉각 기능을 수행한다. 스택 외부에 설치된 fan의 전압을 조절하여 cathode에 공급되는 공기의 유량을 제어하였다. Fan에 의한 유량 공급과 온도 조절은 연료전지 스택에 복합적인 영향을 미치기 때문에 공랭식 연료전지 시스템에서는 최적의 fan 작동전압을 선정하는 것이 중요하다. 공급되는 유량에 대한 성능변화를 관찰하기 위하여 다음과 같은 실험을 실시하였다. 300 W 스택에 13 A를 부하하고 장착된 AFB1212GHE fan의 전압을 제어하여 cathode에 공급되는 공기의 유량을 변화시킨 경우의 스택 성능을 Figure 1(a)에, 스택의 온도를 Figure 1(b)에 나타내었다. Cathode극으로 공급되는 공기의 유량을 4.3, 3.7, 3.3 m³/min으로 설정하여 실험을 실시하였고, 팔호 안에는 실험 당시 공기의 상대습도를 나타내었다. 유량이 4.3 m³/min (fan 12 V)일 때의 성능은 24.4 V로 3가지 조건 중에 가장 높았으며, 온도도 43 °C로 낮게 유지되었다. 공기 유량이 3.3 m³/min으로 줄인 경우에는 스택의 온도가 지속적으로 상승하여 온도 유지가 어려웠고, 유량이 3.7 m³/min 이상인 경우에는 스택의 온도가 일정하게 유지되었다. 실험에서 공기의 유량이 4.3 m³/min에서 3.3 m³/min로 감소할 때 성능은 2% 정도 떨어지는 것을 확인하였다. 공기의 유량이 3.7 m³/min인 경우 스택의 성능이 낮은 이

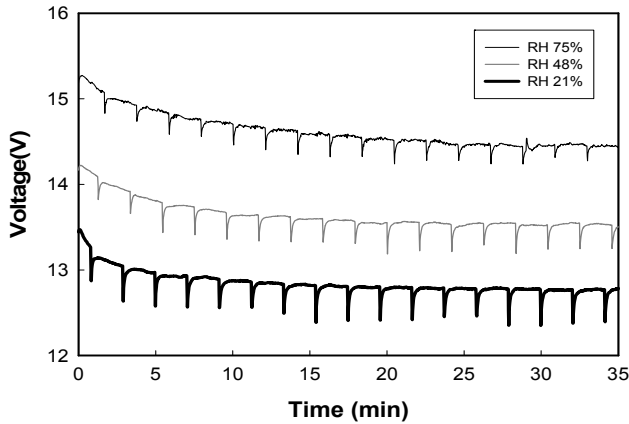


Figure 3. Stack voltage by relative humidity (180 W).

유는 상대습도가 다른 경우보다 약 20% 정도 낮았기 때문에 생각된다. 상대습도가 스택에 미치는 영향을 확인하기 위하여 high humidity (70%)와 low humidity (30%)의 두 가지 조건에서 실험을 수행하였으며, 300 W 스택에 13 A 정전류 운전 25 min 경과 후에 공기의 공급 유량에 대한 스택의 성능을 Figure 2(a)에 스택의 온도를 Figure 2(b)에 나타내었다. 공기의 상대습도가 30%인 경우에는 공기의 유량이 4.3 m³/min에서 3.3 m³/min 감소하는 동안 스택의 성능은 24 V에서 23.12 V로 0.88 V 감소하였고, 온도는 43.2 °C에서 49.7 °C로 6.5 °C 상승하였다. 상대습도가 높은 70% 조건에서는 유량이 동일하게 감소하여도 성능 감소의 폭은 0.4 V로 낮았고, 온도도 조금 적게 5.3 °C 상승하였다. 실험에서 상대습도 조건에 따른 스택의 온도 차이는 최대 2 °C 이하로 조금 발생하였지만, 스택 성능의 차이는 최대 0.88 V로 차이가 크게 발생하였다. 이는 상대습도가 높은 조건(70%)에서는 공기의 유량감소로 인해 스택의 온도가 상승하여도 공급되는 공기의 높은 습도로 인하여 membrane dehydration 영향이 적었던 것으로 생각된다. 상대습도가 낮은 조건(30%)에서 공기를 4.3 m³/min으로 공급하였을 경우에 유량에 의한 냉각 효과로 인해 스택의 온도가 낮아지고 membrane dehydration이 상대적으로 적게 발생하면서 산화제는 충분히 공급되었으며, 유량이 감소할수록 스택 온도 상승에 의한 membrane dehydration이 증가하면서 산화제의 공급이 상대적으로 줄어든 결과로 생각된다. 이러한 상대습도의 영향을 확인하기 위하여 상대습도 조건을 세분화하여 실험을 실시하였다. 180 W 스택을 상대습도 75, 48, 21%의 조건에서 13 A 정전류 운전한 실험 결과를 Figure 3에 나타내었고, 상대습도가 증가할수록 스택의 성능이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Cathode에 유입되는 공기의 상대습도가 높아지면 membrane의 수화도가 상승하게 되고, proton의 전도도가 늘어나게 되어 스택의 성능 증가로 이어진 것으로 생각된다. 실험을 통하여 상대습도가 낮은 조건에서는 membrane dehydration의 영향이 공기 유량의 증가보다 스택의 성능에 더 많은 영향을 미치는 것으로 사료된다.

DEA system은 anode outlet에 solenoid valve를 설치하고 밸브의 개방주기와 폐쇄시간을 조절하여 cathode극에서 back diffusion되는 물과 공기를 배출하는 시스템이다. 밸브가 닫혀 있는 시간 동안에 체류하는 물과 질소가 촉매의 활성화 면적을 덮어 수소와의 전기화학반응을 방해하는 fuel starvation이 발생할 수 있다. 이러한 fuel starvation이 발생하게 되면 성능이 떨어지게 되고 내구성도 감소할 수 있기 때문에 이를 방지할 수 있는 purge interval을 찾는 것이 필요하다. 성능 저하를 방지할 수 있는 purge interval을 찾기 위하여 다음과 같은 실험

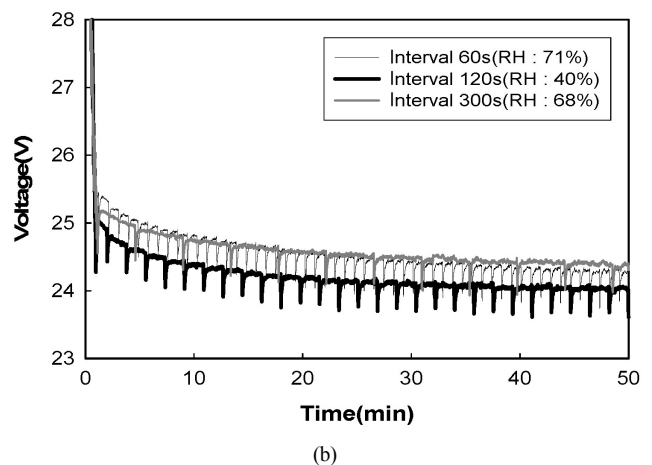
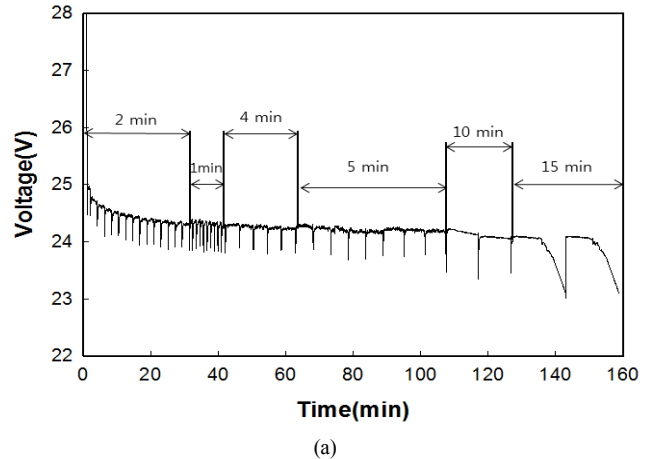


Figure 4. (a) Stack voltage by purge interval variation (1 min~15 min, 300 W) (b) Stack voltage by purge interval (300 W).

을 실시하였다. 300 W 스택의 13 A 정전류 운전 조건에서 purge interval을 1, 2, 4, 5, 10, 15 min으로 변화시키면서 실험을 수행한 경우의 스택 전압을 Figure 4(a)에 나타내었다. 실험 결과 purge interval이 10 min까지 증가하여도 성능은 감소하지 않았지만, purge interval이 15 min인 경우에는 주기적으로 성능이 감소하는 것을 확인하였다. 이는 반응으로 생성된 물과 cathode에서 back diffusion된 질소에 의해 촉매의 활성화 면적이 감소되고, 이에 따라 스택의 성능의 감소한 것으로 사료된다. Purge interval이 스택의 성능에 영향을 주지 않는 조건인 purge interval 60, 120, 300 s의 운전실험을 수행하면서 purge 주기별 성능을 Figure 4(b)에 나타내었고, 35 min간 배출되는 물의 양을 측정된 결과를 Table 2에 나타내었다. 실험 결과 purge interval에 의한 성능 차이는 1% 내외로 미미하였지만, purge interval 120 s에서 성능이 가장 낮았다. 이는 120 s 운전조건인 상대습도는 40%로, 60 s의 71%, 300 s의 68%보다 상대적으로 낮은 것에서 기인한 것으로 생각된다. 실험이 수행된 35 min 동안 배출된 물의 양을 Table 2에 나타내었고, purge interval 300 s 경우의 물 배출량이 가장 적게 나왔다. Purge interval이 증가할수록 배출되는 물의 양이 감소하는 것으로 보아 적절한 purge interval의 조절은 스택 내부 가습에 효율적으로 작용할 것으로 생각할 수 있다.

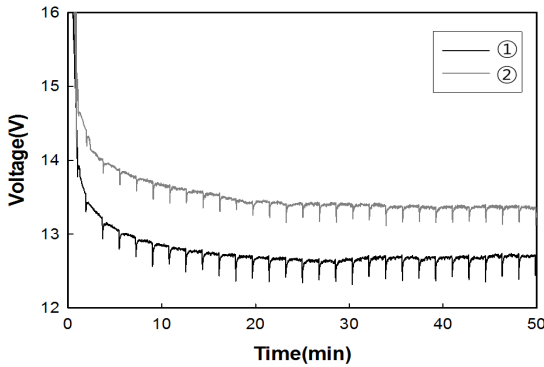
Open cathode type의 연료전지를 장시간 비운전 상태로 보관할 경우 membrane dehydration이 발생하여 성능이 저하될 수 있다. 고분자

Table 2. Amount of Discharged Water According to Purge Interval (During 35 minutes)

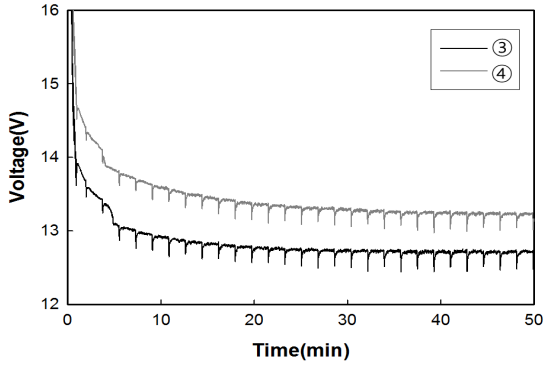
Purge interval (s)	Discharged water (g)
60	16.21
120	15.27
300	14.77



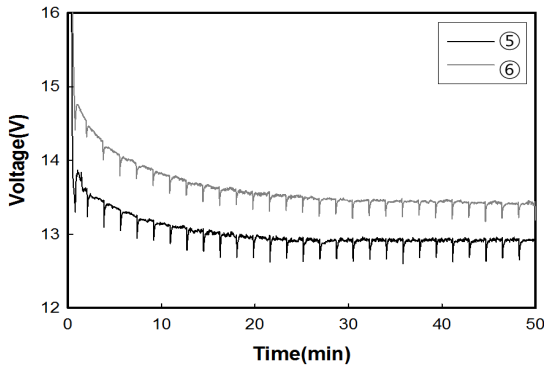
(a)



(b)



(c)

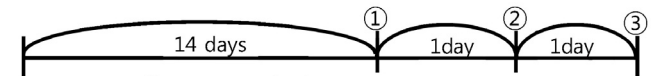


(d)

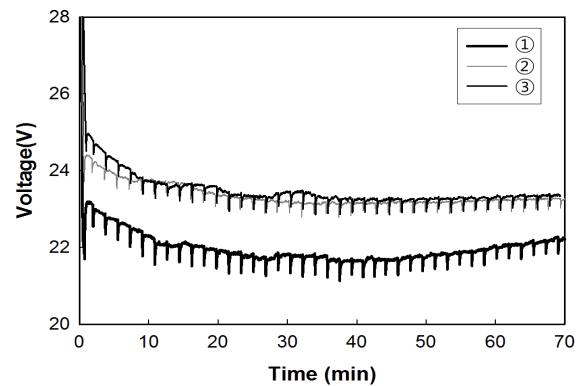
Figure 5. Influence of 180 W stack storage on performance Storage period, (b) 45 days, (c) 14 days and (d) 7 days.

Table 3. Percentage of Performance Reduction and Recovery Over Storage Period (180 W)

Storage period	Long term	After 1 day
Standard condition	13.42 V (100%)	
45 days	① : 12.70 V (94.2%)	② : 13.24 V (98.7%)
14 days	③ : 12.72 V (94.6%)	④ : 13.21 V (98.5%)
7 days	⑤ : 12.92 V (96.2%)	⑥ : 13.30 V (99.1%)



(a)



(b)

Figure 6. Influence of 300 W stack storage on performance Storage period and (b) 14 days.

전해질 연료전지 전해질막의 수분 함량이 감소하게 되면 수소이온의 전도도도 떨어지게 되어서 결국 연료전지 성능 저하가 발생하게 된다. 이러한 효과는 기존의 연료전지와는 달리 cathode극이 개방되어 있는 공랭식 연료전지에서 더 큰 영향을 미칠 수 있기 때문에, 이를 확인하기 위하여 연료전지 스택의 보관 기간을 180 W의 경우 45일로 설정하여 보관 기간이 성능에 미치는 영향을 확인하였고, 300 W의 경우 14일간 보관한 후에 성능을 확인하는 실험을 수행하였다. Figure 5(a)에 보관 기간에 대한 실험 진행 순서를 나타내었다. 먼저 45일간 보관한 180 W 스택을 일반적인 start up 시간인 30 s 이내에 13 A까지 운전 실시하였다. 두 스택 모두 13 A 정전류로 운전을 실시하였으며, 180 W 스택의 보관 기간에 따른 스택의 성능을 Figure 5의 (b), (c)와 (d)에 나타내었다. 보관 기간이 45일 경과한 이후인 ①의 경우 운전 후 50 min 경과하였을 때 스택의 성능이 12.6 V로 나타나서 주기적인 운전을 하였을 경우의 13.4 V와 비교해서 5% 정도 성능이 감소된 것을 확인하였다. 실험 1일 후 동일한 조건으로 성능 평가를 실시한 결과인 ②의 경우 성능이 13.3 V까지 회복되었으며, 이는 평균적인 운전 성능과 1% 미만의 차이를 보였다. 실험을 통하여 공랭식 연료전지에서 개방된 cathode 구조로 인한 membrane dehydration이 성능 감소에 영향을 준다는 사실을 확인하였으며, 보관 기간에 따른 성능 감소 정도를 확인하기 위하여 실험을 계속 진행하였다. 추가 실험은 보관 기간을 14일과 7일로 설정하여 실시하였고, 실험 1일 후 회복 여부에 대한 실험을 실시하였다. 실험 결과 14일 보관한 ③의 경우 45일간 보

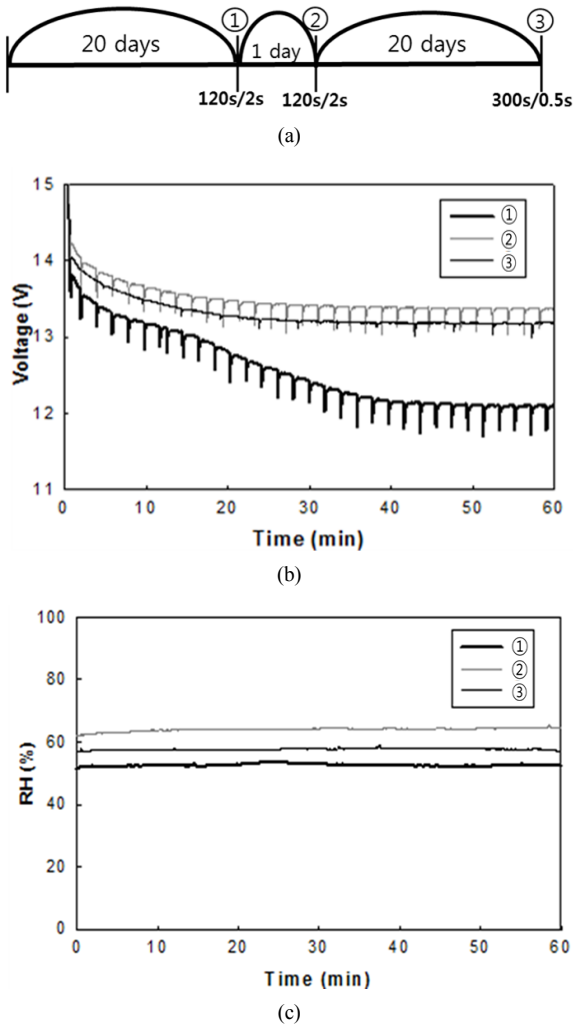


Figure 7. Effect of purge interval on 300 W stack performance after long term storage (a) Storage period, (b) stack performance and (c) relative humidity.

관한 ①의 경우와 스택의 성능 감소 정도가 비슷한 것을 확인하였다. 하지만 7일 보관한 ⑤의 경우 45, 14일간 보관하였을 때보다 성능 감소의 폭이 작은 것을 확인하였다. 장기 보관으로 성능이 감소하여도 실험 1일 후인 ②, ④, ⑥의 경우에서 볼 수 있는 바와 같이 스택의 성능은 99% 정도로 대부분 회복된 것을 알 수 있었다. 이러한 스택의 성능 감소와 회복 정도를 Table 3에 나타내었다. 14일이 지난 경우의 성능 감소 정도는 45일 경과 실험과 거의 비슷한 수준(12.7 V)을 보였으며, 7일의 경우 12.9 V로 성능이 다소 적게 감소하였다. 스택 보관 기간이 14일 이상의 경우에는 성능 감소량의 차이가 크지 않았고, 보관 기간이 줄어들수록 성능의 감소폭이 줄었다. 하지만 보관 기간에 상관없이 스택의 운전을 통하여 성능이 99% 정도 회복되는 것을 확인하였다. 300 W 스택을 장시간 비운전 상태로 보관한 이후의 성능 감소와 회복을 Figure 6에 나타내었다. 실험은 Figure 6(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 14일간 보관 후 성능을 측정하고, 하루 간격으로 스택 운전을 실시하였다. 300 W 스택의 경우 보관 후 첫 번째 운전인 Figure 7의 ①에서 볼 수 있는 바와 같이 감소되었던 성능이 운전 중에도 일정 시간이 지나면서 회복되는 경향을 확인하였다. 1일 후인 ②의 경우와 2일 후인 ③의 경우에서 볼 수 있는 바와 같이 장기보관으

Table 4. Amount of Discharged Water from 300 W Stack Operation (During 60 minutes)

Storage period	Discharged water (g)
14 days	① : 12.21
1 day	② : 25.27
1 day	③ : 26.77

로 인해 감소했던 스택 성능이 대부분 회복되는 것을 확인하였고, 스택의 성능도 유지되는 것을 확인하였다. 장시간 보관 후 일시적인 성능감소가 전해질의 수화도 부족으로 인하여 발생하였는지 여부를 확인하기 위하여 보관 후 회복 실험을 실시하면서 매 실험마다 1 h 운전하는 동안 배출되는 물의 양을 측정하여 Table 4에 나타내었다. 측정 결과 보관 직후 운전인 ①의 물 배출량은 12.12 g으로 추가적인 운전인 ②, ③에서 배출된 물의 양인 25.27, 26.77 g보다 약 1/2 정도 적은 것을 확인하였다. 장기 보관 직후의 운전에서는 반응에 의해 생성된 물이 전해질막의 수화도 증가에 사용되었기 때문이라 사료되며, 스택의 가습이 회복된 이후에는 purge 동안에 solenoid valve를 통해 배출되기 때문에 일정한 양이 유지되는 것으로 사료된다.

Purge interval이 길어질수록 배출되는 물의 양이 늘어나는 것을 확인하였고, 장기보관으로 인해 전해질막의 수분 부족이 발생하고 성능이 감소하는 것을 알 수 있었다. 장기 보관한 300 W 스택을 보관 직후의 초기운전에서 가습을 빠르게 회복시키기 위하여 purge interval 조절 실험을 실시하였다. Figure 7(a)에 보관 기간에 대한 실험 진행 순서를 나타내었다. 300 W 스택을 20일간 보관한 후에 기존의 방법인 13 A 정전류 운전에서 120 s마다 2 s purge하는 조건으로 실험한 결과를 Figure 7(b)의 ①로 나타내었고, 1일 후 운전을 통해 스택의 성능이 회복된 것을 ②에서 확인하였다. 다시 스택을 20일간 보관한 후에 전해질막의 수화도를 빠르게 증가시키기 위하여 300 s마다 0.5 s purge하는 조건으로 설정하여 운전한 스택의 성능을 ③으로 나타내었다. 실험결과 20일간 보관 후 120 s마다 2 s purge하는 조건으로 운전한 경우의 성능은 40 min 경과 후에 12.2 V로 나타나서 같은 시간 회복운전에서의 성능인 13.4 V보다 1.2 V 정도 낮은 성능을 보였다. 다시 20일간 보관한 후에 300 s마다 0.5 s purge 조건으로 실험한 경우에는 40 min 후의 성능이 13.2 V로 나타나서 회복 후 성능인 13.4 V와 0.2 V 차이만 날 정도로 성능이 대부분 회복되었다. 이러한 회복이 상대습도 조건의 차이인지 확인하기 위하여 상대습도 자료를 Figure 7(c)에 나타내었으며, ①, ②, ③ 실험의 상대습도 차이는 최대 10% 정도로 성능에 큰 영향을 주지 않을 것이라 생각된다. 실험을 통하여 purge interval을 증가시킬 경우 스택에 체류하는 물의 양의 증가하고 이로 인하여 membrane hydration이 늘어나서 스택의 성능이 빠르게 회복된 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 300 W 공랭식 연료전지 스택을 이용하여 성능에 영향을 미치는 운전 변수인 fan voltage에 따른 유량, purge interval과 보관 기간에 따른 성능 평가를 실시하였고, 180 W 스택으로 보관 기간에 따른 성능 평가를 실시하였다. Fan voltage 실험에서 cathode에 공급되는 공기의 유량이 적어질수록 스택의 온도가 상승하고 성능이 감소되는 것을 확인하였다. 이와 같은 결과는 공기 유량 감소와 온도 상

승으로 인한 membrane dehydration과 산화제 공급 감소의 영향으로 사료되며, 상대 습도가 높은 조건에서는 공기의 유량 변화가 스택의 성능에 미치는 영향이 감소하는 것을 확인하였다. 이를 통하여 open cathode 스택의 경우에는 membrane dehydration이 발생하지 않도록 운전조건을 확립하여야 할 것이다. Purge interval 실험에서는 interval을 15 min으로 설정한 경우에 주기적인 성능감소가 발생하였고, 이는 질소와 물의 축적에 기인한 것으로 사료된다. Purge interval이 길어질수록 스택에서 배출되는 물의 양의 감소하는 것을 확인하였고, purge interval을 적절하게 조절하여 스택의 내부 가습을 향상시킬 수 있을 것으로 사료되어 회복에 대한 실험을 진행하였다. 180 W 스택을 사용한 장기 보관 평가에서 보관 기간이 14일 이상인 경우 보관기간이 길어지더라도 성능 감소에 큰 영향을 미치지 않았다. 300 W 스택을 이용한 장기 보관 평가에서도 동일한 조건인 14일로 설정하여 실험을 실시하였으며, 보관 후 성능 평가를 실시하면서 배출되는 물의 양을 측정하였다. 측정 결과 배출되는 물의 양은 보관 직후 운전에서 가장 적었으며, 이후 운전에서는 배출되는 물의 양이 거의 일정하였다. 이는 보관 직후 운전에서는 반응으로 생성된 물이 막의 가습에 이용된 것으로 해석할 수 있을 것이다. 공랭식 스택을 비운전 상태로 45일 정도 보관하여도 두 번째 운전에서는 전해질막의 수화도가 높아져서 초기 성능의 99% 정도까지 스택의 성능이 회복하는 것을 확인하였다. Purge interval 실험과 장기 보관평가에서 배출되는 물의 양을 측정된 결과를 이용하여 장기간 보관 직후 첫 번째 운전에서도 빠른 성능 회복을 달성하기 위하여 purge 주기를 늘리고 interval을 줄이는 조건으로 실험을 수행하였다. 실험 결과 purge interval 120 s마다 2 s purge하는 기존의 방법에 비하여 300 s마다 0.5 s purge하는 조건으로 실험한 경우 장기 보관 후 첫 번째 실험에서도 빠른 성능 회복을 달성할 수 있었다. 이와 같이 스택 가습에 영향을 주는 요인 파악을 통하여, 운전하지 않고 장기 보관으로 인해 건조된 막을 적절한 purge 조건의 조절을 통하여 빠르게 가습하여 초기에도 성능을 구현할 수 있는 방법을 확립하였다. 이를 통해 장시간 비운전 상태로 보관되었다가 정전 시에만 운전되는 백업 전원으로서의 경쟁력을 확보하는데 도움이 될 수 있을 것이다.

감 사

이 논문은 2014년 울산대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

References

1. J. Kwon and J. Park, PEDOT polymer film based counter electrodes for Pt-free dye-Sensitized solar cells, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **3**, 89-92 (2013).
2. J. G. Carton and A. G. Olabi, Wind/Hydrogen hybrid systems: opportunity for Ireland's wind resource to provide consistent sustainable energy supply, *J. Energy*, **35**, 4536-4544 (2012).
3. K. Ponmani and B. Muthukumar, Investigation of nanometals (Ni and Sn) in platinum-based ternary electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in membraneless fuel cells, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **3**, 95-105 (2015).
4. S. Durga, K. Ponmani, and B. Muthukumar, Electrochemical oxidation of hydrazine in membraneless fuel cells, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **3**, 73-81 (2014).
5. J. Hamelin, K. Agbossou, A. Laperriere, F. Laurencelle, and T. K. Bose, Dynamic behavior of a PEM fuel cell stack for stationary applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 625-629 (2001).
6. S. Ahn, S. Shin, H. Ha, S. Hong, and I. Oh, Performance and life-time analysis of the kW-class PEMFC stack, *J. Power Sources*, **106**, 295-303 (2002).
7. Z. Qi and A. Kaufman, Quick and effective activation of proton-exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, **114**, 21-31 (2003).
8. M. Debe, Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells, *Nature*, **486**, 43-51 (2012).
9. D. Chung and Y. Sung, Electrocatalyst for the oxygen reduction reaction: from the nanoscale to the macroscale, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **3**, 65-72 (2014).
10. L. Carrette, K. Friedrich, and U. Stimming, Fuel cells: principles, types, fuels, and applications, *Chemphyschem*, **1**, 162-193 (2000).
11. S. Kim and I. Hong, Membrane performance comparison in a proton exchange membrane fuel cell stack, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 901-905 (2010).
12. H. Jeong, Y. Kim, Y. Lee, K. Ha, B. Won, D. Lee, and D. Hahn, A 'must-go path' scenario for sustainable development and the role of nuclear energy in the 21st century, *Energy Policy*, **38**, 1962-1968 (2010).
13. S. Shibahara, The 2011 Tohoku earthquake and devastating tsunami, *Tohoku J. Exp. Med.*, **223**, 305-307 (2011).
14. V. Mehta and J. S. Cooper, Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, *J. Power Sources*, **114**, 32-53 (2003).
15. A. Rondao, N. Martins, and F. Marques, Ionic transport in (nano) composites for fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 7666-7675 (2016).
16. S. Kim and I. Hong, Effect of humidity and temperature on a proton exchange membrane fuel cell stack, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 357-364 (2008).
17. H. Lee, T. Kim, and K. Park, Effect of temperature on electrochemical degradation of membrane in PEMFC, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 441-445 (2009).
18. H. Pei, J. Shen, Y. Cai, Z. Tu, Z. Wan, Z. Liu, and W. Liu, Operation characteristics of air-cooled proton exchange membrane fuel cell stacks under ambient pressure, *Appl. Therm. Eng.*, **63**, 227-233 (2014).
19. N. Steiner, P. Mocoteguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, and A. Aslanides, A review on PEM voltage degradation associated with water management: impacts, influent factors and characterization, *J. Power Sources*, **183**, 260-274 (2008).
20. M. Paquin and L. G. Frechette, Understanding cathode flooding and dry-out for water management in air breathing PEM fuel cells, *J. Power Sources*, **180**, 440-451 (2008).
21. T. Fabian, R. Rayre, S. Litster, F. Prinz, and J. Santiago, Passive water management at the cathode of a planar air-breathing proton exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources*, **195**, 3201-3206 (2010).
22. T. Ous and C. Aroumanis, The formation of water droplets in an air-breathing PEMFC, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 3476-3487 (2009).