

수kW급 고분자전해질 연료전지 스택의 운전특성

심중표, 오인환, 하홍용, 최형준, 안상열, 홍성안, 임태원*
한국과학기술연구원 전지·연료전지연구센터
*현대자동차(주) 차량선행개발실

Operational Characteristics of the Multi-kW Class PEMFC Stack

J.-P. Shim, I.-H. Oh, H.-Y. Ha, H.-J. Choi, S.-Y. Ahn, S.-A. Hong,
and *T.-W. Lim

Battery and Fuel Cell Research Center,
Korea Institute of Science and Technology

*Advancec Research Group, Hyundai Motor Company

1. 서론

고분자전해질 연료전지 (polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 다른 형태의 연료전지에 비하여 전류밀도가 크고 구조가 간단하며 전해질의 누출이나 손실의 염려가 없어 수송용 무공해 차량의 동력원으로서 적합한 시스템이다. 또한 빠른 시동과 응답특성, 우수한 내구성을 가지고 있고 연료로 수소 이외에 메탄올이나 천연가스를 개질하여 사용할 수 있다는 장점이 있다 [1, 2]. 특히 Daimler-Benz, Ford, Ballard Power Systems는 콘소시엄을 구성하여 2004년부터 연간 40,000대 규모의 연료전지 자동차를 양산할 계획으로 있어 고분자전해질 연료전지를 이용한 저공해 자동차가 조만간 실용화될 것으로 보인다 [3].

1998년 후반부터 시작된 선도기술개발사업의 차세대자동차 프로그램에서는 2002년까지 25kW급 연료전지자동차 개발을 목표로 하고 있는데 본 연구팀에서는 고효율 고분자전해질 연료전지 스택 개발을 목표로 하고 있다. 이러한 목적을 달성하기 위하여 본 연구에서는 전극, 전극/전해질 접합체 (membrane-electrode assembly, MEA), bipolar plate 등 주요 구성요소 제조공정을 확립하여 단위전지를 운전하였으며 이를 토대로 전극면적이 200cm²인 단위전지 39장을 적층한 4kW급 스택을 제작하여 성능실험을 실시하였다.

2. 실험

전극에서 전기화학반응을 일으키는 촉매물질로는 carbon black 담체 (Vulcan XC-72R, Cabot)에 Pt가 40wt% 담지된 Pt/C 분말 (E-TEK)을 사용하였다. 상기의 Pt/C 촉매와 Nafion 용액을 n-Butyl acetate (NBA) 용매에 분산시켜 촉매 슬

러리를 만들었으며 이 촉매 슬러리를 미리 탄소층이 형성된 carbon paper 위에 air brush를 사용하여 도포함으로써 전극을 제조하였다. 이때 Pt의 loading량은 anode와 cathode 각각 0.4 및 0.7mg/cm²로 하였다. 제조된 전극을 미리 전처리된 Nafion 115 고분자 전해질막 양쪽에 놓은 후 140℃, 200atm 하에서 2분간 hot-pressing하여 MEA를 제조하였다. 제조된 MEA의 전극 크기는 25 및 200cm² (142mm x 142mm)의 두가지로 하였다. 전지 구성요소의 성능은 단위전지에서 전류-전압을 측정하여 구하였으며 단위전지의 실험 결과를 토대로 단위전지를 39개 적층한 4kW급 스택을 제작한 후 75℃, 1기압 하에서 성능 실험을 실시하였다.

3. 결과 및 토론

3. 1. 단위전지

촉매전극과 전해질 막으로부터 MEA를 구성하여 단위전지를 운전하였으며 MEA의 크기에 따른 전지 성능 변화를 측정한 결과 25cm²인 경우에 비해 200cm²인 경우 전류밀도는 0.6V에서 약 280mA/cm² 정도 낮아짐을 볼 수 있었다. 각 단위전지의 출력 밀도는 전지 전압이 0.6V일 때 전지면적 25cm²의 경우 0.58W/cm², 200cm²의 경우 0.41W/cm²였으며, 최고 출력 밀도는 전지 전압이 0.45V일 때 25cm²의 경우 0.67W/cm², 200cm²의 경우 0.51W/cm²였다. 전지 면적이 증가하는 경우 전지 내부에서의 유량 및 온도 분포가 불균일해지고 반응 기체 분포의 불균일로 인한 농도 분극이 증가하며 또한 체결 압력이 불균일해져 가해지는 면압이 일부 부족해지는 부분이 생기기 때문에 전지성능이 감소하는 것으로 여겨진다.

3. 2. 스택

전극 면적 200cm²의 단위전지를 39단 적층한 스택을 구성하고 운전 변수에 따른 스택 성능을 살펴보았다. 스택의 작동압력은 1기압을 기준으로 하였다.

3. 2. 1. 초기 성능

수소 및 산소의 이용율이 각각 0.5와 0.25가 되도록 반응·가스의 공급 유속을 유지하였을 경우 스택의 초기성능을 Fig. 1에 도시하였다. 스택의 성능은 전지 온도가 75℃에 도달하여 24시간 운전 한 후 측정하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 개회로전압 (OCV)은 39.04V로 나타나 각 단위전지 당 평균 개회로전압 1.00V과 Nernst 식으로부터 구한 이론 개회로전압 1.23V와의 차이가 230mV/cell로 나타났다. 고분자전해질 연료전지의 실제 개회로전압은 이론 개회로전압에 비

하여 낮게 나타난다. 이는 작동온도가 낮기 때문에 활성화전압이 커 실제로 측정되는 개회로전압이 활성화전압 만큼 낮게 측정되며, 또한 고분자막이 수분으로 가습된 상태에서 물의 순도가 실제로 100% 보다 낮기 때문에 전류손실이 발생하기 때문이다. 한편 스택의 단위전지 당 평균 개회로전압은 같은 조건에서 수행된 25cm² 단위전지의 개회로전압 1.02V보다는 20mV 정도 낮았으며 이는 스택 내의 일부 전지에서 약간의 gas crossover가 발생하였기 때문으로 생각된다. 한편 주어진 실험조건에서의 최대출력은 17.55V (0.45V/cell), 220.0A (1,100 mA/cm²)에서 3.86kW (0.50 W/cm²/cell)였다.

3. 2. 2. 시간에 따른 스택의 성능변화

스택의 운전 시간에 따른 OCV 및 스택성능을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 스택의 성능은 스택의 전압이 27.3V (0.7V/cell)일 때의 스택 전류를 운전시간에 따라 도시한 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 개회로 전압과 전류가 90시간까지 서서히 상승하는 것으로 나타났는데 이는 전해질막이 점차 수화되면서 수소이온의 전달 속도가 점차 증가하기 때문으로 여겨진다. 90시간 연속운전 후 스택의 OCV는 40.35V (1.03V/cell)였으며 27.3V (0.7V/cell)에서의 전류는 80.1A (401 mA/cm²), 출력은 2.19kW (0.28 W/cm²/cell)였다. 부하를 증가시킬 경우 전류와 출력은 각각 23.4V (0.6V/cell)에서 143.9A (720 mA/cm²) 및 3.37kW (0.43 W/cm²/cell), 17.55V (0.45V/cell)에서 224.7A (1,124mA/cm²) 및 3.94kW (0.51 W/cm²/cell)로 나타났다. 최대 출력 3.94kW를 기준으로 하면 스택의 단위 부피당 출력밀도는 0.17 kW/l였다. 한편 milliohmmeter로 측정된 스택의 총 접촉저항은 47.5mΩ으로서 스택의 전지당 평균 접촉저항 1.22mΩ은 200cm² 단위전지의 접촉저항 범위인 1.0-1.6mΩ 내에 들어가는 것으로 나타났다. 실제로 200cm²의 단위전지 성능과 스택의 전지당 평균성능이 같은 것으로 나타났으며 이는 단위전지를 39장 적층할 때 적층에 의한 성능감소가 없었음을 의미한다.

한편 0.7V/cell, 401mA/cm²에서의 전압손실 (401 mA/cm²에서의 전압과 OCV와의 차이)은 0.33V로 이때의 전압손실 요인을 살펴보면 다음과 같다. Anode와 cathode의 가스 이용율을 고정하고 전류-전압 곡선을 전류밀도가 0이 될 때까지 외삽하여 보면 측정된 개회로전압과 다소 차이가 나게 되는데 이 차이가 Nernst 손실이며, 연료 이용율에 따라 변화한다. 본 연구 스택의 경우 순수 산소와 수소를 사용하기 때문에 Nernst 손실은 그리 크지 않은 것으로 측정되었다. 0.7V/cell, 401mA/cm²에서 스택의 내부저항에 의한 전압 손실은 milliohmmeter로 측정한 결과 98mV/cell로 나타났으며 나머지 232mV/cell 은 대부분 전극 자체의 분극 저항에 기인한 것으로 생각된다.

3. 2. 3. 스택 내 단위전지들의 성능분포

스택 내 각 단위전지들의 성능분포를 전류밀도에 따라 Fig. 3에 나타내었다. 이때 단위전지는 산소 입구쪽 단위전지를 1번 단위전지로 명명하였다. 그림을 살펴보면 개회로전압이 전체 단위전지에서 큰 편차없이 거의 균일하게 나타남을 볼 수 있다. 그러나 전류밀도가 증가하면 단위전지간의 성능 편차가 증가하고 있다. 이것은 적층 및 운전환경 차이가 비가역 분극 전위의 차이로 나타난 것이라 할 수 있다. 적층 상태가 좋지 못한 3번, 7번, 14번, 20번 단위전지의 성능 저하가 특히 심한 것을 볼 수 있다. 그림을 살펴볼 때 $720\text{mA}/\text{cm}^2$ 전류밀도 하에서의 전압분포 패턴이 개회로전압 분포 패턴과 비슷한 점으로 미루어 초기 전지장착 조건이 전지 성능에 영향을 미침을 유추할 수 있다.

3. 2. 4. Oxygen gain

Oxygen gain이란 cathode에 순수한 산소 대신 같은 당량의 산소를 포함하는 공기를 넣고 운전 할 때 생기는 전압 강하의 크기를 이르는 말로서 전극 반응시 반응물질의 이동성을 결정짓는 척도로 사용된다. Fig. 4는 스택에 공급되는 산화제를 순수 산소에서 같은 당량의 공기로 교체하였을 때의 전류-전압곡선과 출력을 나타낸 것이다. 이때의 가스 이용률은 전류밀도 $720\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 cathode 및 anode 각각 0.25와 0.5로 하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 23.4V에서의 성능은 순수 산소일 때의 143.9A에 비하여 공기의 경우 105.7A로써 약 26.6% 감소하였다. 일반적으로 고온에서 작동되는 연료전지는 전류-전압 관계가 직선이며 부하에 따른 oxygen gain의 변화도 크지 않다. 그러나 고분자 전해질 연료전지의 경우 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 전류-전압 곡선의 기울기차가 커서 부하에 따라 oxygen gain의 차도 커지므로 이를 극복할 수 있는 가압운전이 요구된다.

4. 결론

고분자 전해질 연료전지의 전극 및 MEA의 scale-up이 단위전지 성능에 미치는 영향을 고찰한 후 200cm^2 단위전지를 제조하여 상압 운전한 결과 0.6 V일 때 $0.36\text{W}/\text{cm}^2$ 의 출력밀도를 얻었으며, 최고 출력밀도는 전지전압이 0.45V일 때 $0.51\text{W}/\text{cm}^2$ 였다. 전극 유효면적이 200cm^2 인 단위전지를 39단 적층하여 향류흐름형 스택을 제작하고, 성능 측정 시스템을 구성하여 상압으로 운전한 결과, anode 가스로 가습된 수소를 사용하고 cathode 가스로 가습된 순수 산소를 사용하였을 경우 개회로전압 (OCV)은 40.35V였으며 27.3V (0.7V/cell)에서의 전류는 80.1A ($401\text{ mA}/\text{cm}^2$), 출력은 2.19kW ($0.28\text{ W}/\text{cm}^2/\text{cell}$)였다. 부하를 증가시킬 경우 전류와 출력은 각각 23.4V (0.6V/cell)에서 143.9A ($720\text{ mA}/\text{cm}^2$) 및 3.37kW ($0.43\text{ W}/\text{cm}^2/\text{cell}$), 17.55V (0.45V/cell)에서 224.7A ($1124\text{mA}/\text{cm}^2$) 및 3.94kW (0.51

W/cm²/cell)로 나타났으며 이때 최대 출력 3.94kW를 기준으로 하면 스택의 단위 부피당 출력밀도는 0.17 kW/l였다. 한편 수소/공기의 경우에는 최대 2.53 kW의 출력을 얻을 수 있었다.

참고문헌

- [1] L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa, "Fuel Cell Systems", Plenum Press, New York, 1993.
- [2] K. Kordesch and G. Simader, "Fuel Cells and Their Applications", VCH, Weinheim, Germany, 1996.
- [3] 오인환, 하홍용, 이태희, "고분자전해질 연료전지 기술개발 현황 및 전망", 화학공업과 기술, **16**(5), 431 (1998).

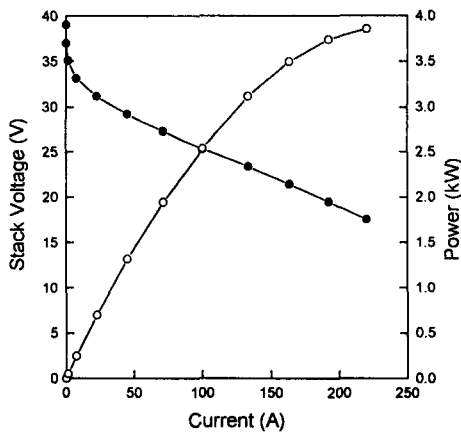


Fig. 1. Performance of the stack. $T_{cell}=75^{\circ}C$, $T_{O_2}=85^{\circ}C$, $T_{H_2}=90^{\circ}C$, $U_{O_2}=0.25$, $U_{H_2}=0.5$, and $P=1atm$.

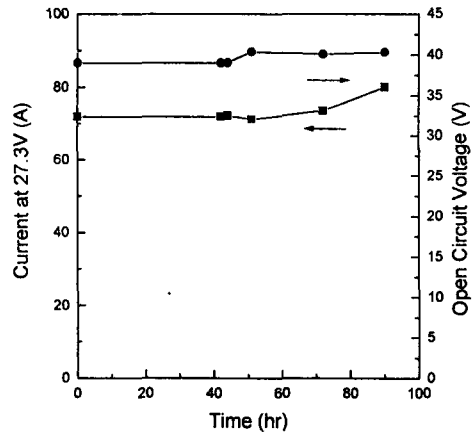


Fig. 2. Performance of the stack during the continuous operation.

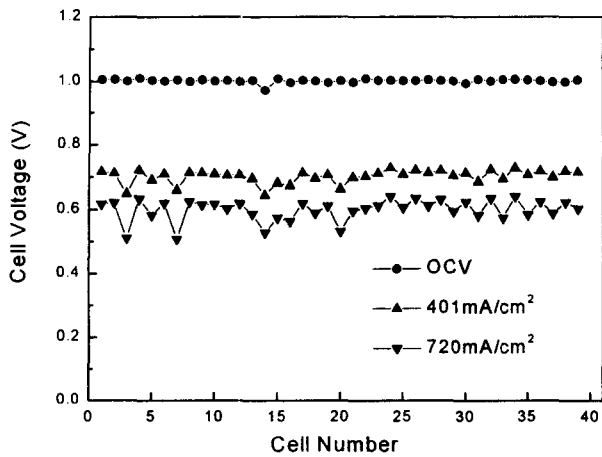


Fig. 3. Distribution of the cell voltage in the stack.

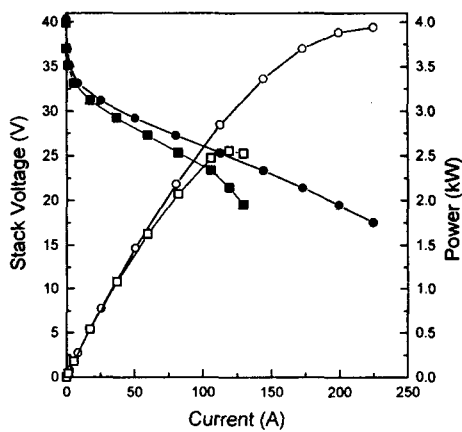


Fig. 4. Effect of the oxidant on the cell performance. $T_{\text{cell}}=75^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{O}}=85^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{F}}=90^{\circ}\text{C}$, $U_{\text{O}}=0.25$, $U_{\text{F}}=0.5$, and $P=1$ atm.
 ●○: oxygen and ■□: air.