

고분자 전해질 연료전지의 외부가습 조건에 따른 정상상태 및 비정상상태 성능특성 연구

이용택[†] · 김보성* · 김용찬** · 최종민*** · 고장면****

A study on the steady-state and dynamic performance of polymer electrolyte fuel cells under various external humidification conditions

Yongtaek Lee, Bo Sung Kim, Yongchan Kim, Jong Min Choi, and Jang Myoun Ko

Key Words : PEFC(고분자 전해질 연료전지), Humidification(가습), Performance (성능)

Abstract

The performance characteristics of the polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) were investigated under various humidification conditions at steady-state and transient conditions. The PEFC studied in this study was characterized by I-V curves in potentiostatic mode. The I-V curves representing steady-state performance were obtained from OCV to 0.25V, and the dynamic performance responses were obtained at some points of voltages. The anodic external humidification was applied and the humidity was controlled from 20% to 100%. The effects of relative humidity of hydrogen were measured with the dry air at the cathode. At high voltage region, the performance at high temperature was higher, but at low voltage region, low temperature condition showed the higher performance. The dynamic responses were observed at the instant when the voltage of the PEFC was changed. It was observed that the performance reached steady-state earlier with the increase of temperature.

1. 서 론

연료전지는 높은 효율과 무공해 등의 장점으로 차세대 에너지 변환장치로 부각되고 있다. 특히 고분자 전해질 연료전지 (PEFC)는 저온에서 운전되며 휴대성을 확보할 수 있다는 장점으로 인하여 최근 많은 연구가 진행되고 있다.

PEFC 에서 작동온도 및 전해질막의 수분 함유량은 전체적인 성능을 좌우하는 인자들이다. 연료전지의 높은 작동 온도는 전위차에 손실을 가져오는 역할을 한다. 하지만 반대로 교환전류밀도

(exchange current density)와 물질전달에 있어서는 상승효과를 가져오기도 한다.¹⁾ Fuchs 등 ²⁾은 60 °C 이하의 낮은 온도범위를 대상으로 온도의 상승이 성능을 향상시킨다고 실험적으로 밝혔다. 또한 전해질막의 수분 함유량은 이온 전도도에 많은 영향을 미치는데 Zawodzinski 등 ³⁾은 완전히 물에 잠겨 있는 전해질막의 이온 전도도를 온도의 변화에 대해서 측정하였고 이온 전도도가 온도의 증가와 더불어 상승한다고 하였다. 또한 Springer 등 ⁴⁾은 이온 전도도를 물 함유량과 온도에 대한 관계식으로 표현하였고 전도성은 수분 함유량과 비례관계에 있음을 제시하였다.

작동온도의 상승은 전위차의 생성 및 이온 전도도에 많은 영향을 미치며 전반적으로 성능의 향상에 기여하고 있다. 그러나 작동온도의 상승은 전지 내부의 반응가스의 온도를 상승시키는 요인이 된다. 기체의 온도가 높아지면 함유할 수 있는 수증기의 양이 증가하므로 높은 작동온도는 연료전지 내부를 건조하게 만들고 건조해진 전해질막은

† 고려대학교 기계공학과 대학원
E-mail : neotrin@korea.ac.kr
TEL : (02)921-5946 FAX : (02)921-5946

* 고려대학교 기계공학과 대학원

** 고려대학교 기계공학과

*** 한밭대학교 기계공학과

**** 한밭대학교 응용화학과

이온 전도도가 감소하여 성능감소의 원인이 된다. 또한 연료전지 내부 수분의 양의 증가는 전해질막의 이온 전도도의 향상에 도움을 주지만 반대로 촉매층에 막을 형성하여 화학반응을 방해하는 플러딩 (flooding) 현상을 야기할 수 있다.

이와 같이 온도와 가습량은 성능에 복합적인 영향을 미치게 되는데 본 연구에서는 이들의 변화로 인한 PEFC의 성능변화를 살펴보았다. 또 급격한 부하 변동시에 정상상태 (steady-state)로 접근해가는 비정상상태 (transient state)의 성능변화 추이에 대해서 연구하였다.

2. 실험장치

2.1 실험장치

Fig. 1은 연료전지의 성능을 측정하기 위해 사용한 실험장치의 개략도이다. 본 실험장치는 수소극에는 순수 수소를, 공기극에는 공기 혹은 산소를 사용할 수 있도록 제작하였으며, 본 실험에서는 공기를 산화제로 사용하였다. 각 저장용기로부터 공급된 가스는 압력조절기 (pressure regulator)에서 원하는 압력으로 조정되며, 유량은 유량제어기 (mass flow controller)에 의하여 조절된다. 각 가스는 살포형 (sparging type) 가습기를 통하여 가습되어 연료전지로 공급된다. 연료전지의 공기극의 출구에는 액분리기 (liquid separator)를 부착하여 응축된 물을 제거한 후 외기로 배출한다. 공급가스의 습도는 가습기의 온도제어를 통하여 조절하였다. 본 실험에서 사용된 가습기는 단열포화기 (adiabatic saturator)로 사용되며 가습기를 통과한 기체는 가습기 내부의 물의 온도에 대하여 포화가습된 상태로 배출된다.⁵⁾ 가습기를 통과한 기체의 유량은 본 가습기에서 단열포화되는 범위에 있었으

며 습도계를 장착한 예비실험을 통하여 이를 확인하였다.

본 연구에서 사용된 연료전지는 단위전지로서 5채널의 사형 (serpentine) 유로가 가공된 분리판을 사용하였으며 그 형상은 Fig. 2와 같다. 본 실험에는 Nafion 112의 양면에 백금촉매를 0.3 mg/cm² 로딩한 유효면적 100 cm²의 MEA를 사용하였다. 가스 확산층 (gas diffusion layer, GDL)은 SGL Carbon사의 GDL 10BC를 사용하였다. 연료전지의 작동온도는 양쪽 끝판 (end plate) 내부에 삽입된 카트리지 히터와 공기 냉각 팬으로 조절하였다. 연료전지의 부하는 전자부하기 (electronic load)를 사용하여 조절하였다. 연료전지의 전위차 및 각종 계측기의 아날로그 신호는 데이터 로거를 사용하여 측정하였다.

2.2 실험방법 및 조건

본 실험에서 사용된 실험조건은 Table 1에 나타내었다. 연료전지에 공급되는 수소와 공기중에 본 연구에서는 수소의 가습만을 다루었고 공기는 완전건조 상태로 공급되도록 하였다. 연료전지의 작동온도는 50 °C ~ 80 °C이며, 수소의 가습량은 20% ~ 100%로 조절하였다. 수소의 유량은 0.75 lpm, 공기의 유량은 1.75 lpm으로 유지하였다. 본 연구에서는 potentiostatic 모드로 실험을 진행하였으며 전지에 걸리는 전압을 OCV부터 0.25V까지 0.05V 단계로 변화하면서 전류의 변화를 측정하였다. 저전압조건에서는 화학반응으로 생성된 물이 전해질막의 가습에 충분히 반영될 수 있도록 단계별 유지시간을 10 분씩 유지하였으며 고전압조건에서는 1~3 분 간격으로 유지하였다. 습도의 조절은 단열포화를 이용하여 조절하였다. 연료전지의 작

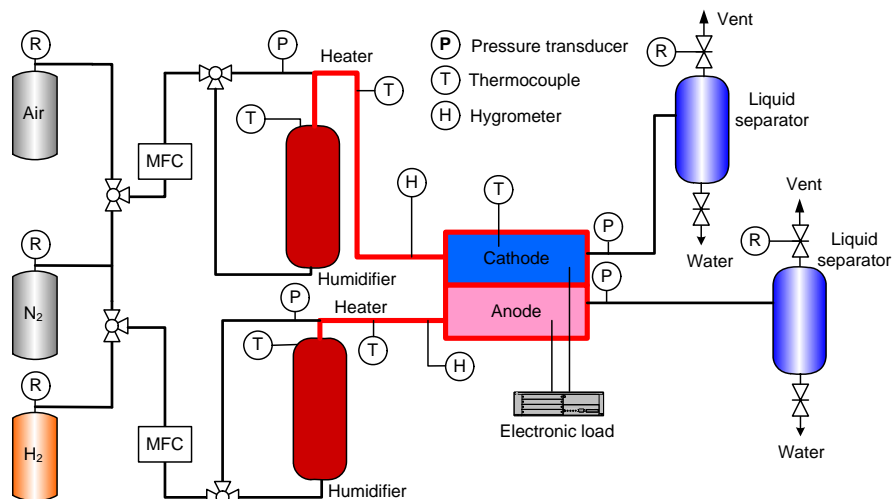


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup.

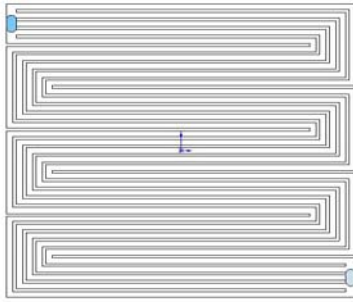


Fig. 2 Configuration of the flow-field.

Table 1 Experimental conditions

Item	Specification	
Operating temp.	50 °C ~ 80 °C	
Humidity	H ₂	$\phi = 20\% \sim 100\%$
	Air	$\phi = 0\%$
Flow rate	H ₂	0.75 lpm (constant)
	Air	1.75 lpm (constant)
Characterization technique	Potentiostatic	

동온도에 대하여 각 상대습도 조건에 해당하는 절대습도를 계산하고 이에 해당하는 양의 수증기를 단일포화 상태에서 포함하는 물의 온도를 계산하여 가습기의 온도로 설정하였다. 가습기에서 배출된 가스는 라인히터로 가열되는 연결배관을 통하여 연료전지로 연결되며 가습기 내부의 물의 온도보다 높게 유지하여 배관의 내부에서 물이 응축되지 않게 하였다. 가습기에 공급되는 가스를 완전 건조 상태로 공급하기 위하여 수소뿐만 아니라 공기 역시 불순물과 수분이 제거된 상태의 저장탱크로부터 공급되었다. 각 가스는 모두 flow-through모드로 공급되며 연료전지의 출구는 대기압으로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 외부가습에 따른 정상상태 성능

본 연구에서는 연료전지의 작동온도와 수소측의 외부가습량을 변화시키면서 성능의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3 (a)는 20%로 가습한 경우의 polarization 곡선이다. 건조한 상태의 공기가 공급되는 가운데 수소의 가습량도 20%에 불과하기 때문에 건조해진 전해질막으로 인하여 모든 온도조건에서 성능이 매우 낮은 것을 볼 수 있다. 다만 50 °C의 경우 저 전압조건으로 갈수록 전류밀도의 상승폭이 커지는 현상을 보였다. 이는 상대적으로 온도가 낮기 때문에 화학반응에 의하여 생성된 물의 상당부분이 증발하지 않고 전해질막에 흡수되

어 이온 전도도를 향상시키기 때문이라고 판단된다. Fig. 3 (b)는 수소를 40%로 가습한 경우의 그래프이다. 70 °C와 80 °C의 조건에서는 20%의 조건과 마찬가지로 전류밀도의 증가와 더불어 급격한 전압의 하강을 보이나 50 °C와 60 °C의 경우는 0.5 V 이하의 낮은 전압에서 전류밀도가 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. Fig. 3 (c)와 (d)는 각각 60%, 80%의 가습조건을 나타낸다. (c)의 그래프는 가습량의 증가로 인한 전체적인 성능의 증가를 나타내고 있으며 50 °C와 60 °C조건인 경우에는 저 전압 영역에서 농도손실 (concentration loss)에 의한 성능감소 현상을 볼 수 있다. 가습이 60%까지 진행되는 동안에는 고 전압 영역에서 작동온도의 차이에 의한 성능변화는 크게 두드러지지 않았다. 이는 본 연구에서 공기극에 건조한 공기를 공급하고 있기 때문에 전류밀도가 낮은 경우 전기삼투항력 (electro-osmotic drag)에 의해 공기극 측으로 이동한 수분의 양이 적어서 전해질막의 건조를 유발한다. 따라서 작동온도별 성능이 큰 차이를 보이지 않았다. 80%의 가습이 이루어지는 조건 (Fig. 3 (d))에서는 고 전압영역과 저 전압영역이 각각 다른 양상을 보였다. 약 0.6 V 지점을 기준으로 저 전압영역에서는 이전과 비슷한 양상을 보이나 고 전압영역에서는 높은 온도조건에서 높은 성능을 나타내었다. 이 조건에서는 공기극 측으로 전도되는 이온의 양이 작기 때문에 전기삼투항력에 의하여 공기극 측으로 이동하는 물의 양이 작아 건조 공기에 의한 수분의 증발이 상대적으로 줄어든다. 따라서 작동온도의 증가에 의한 활성화 손실의 저감이 전해질막의 수분함유량의 변화보다 주요한 인자로 작용하였다고 판단된다. Fig. 3 (e)는 수소를 완전포화상태로 가습하여 공급한 결과이다. 약간의 성능차이를 보이고 있긴하나 전 전압범위에서 작동온도별 성능의 차이가 많이 감소하였다. 이 경우에도 (d)의 결과와 마찬가지로 작동온도에 따른 성능의 순서가 역전되는 현상을 볼 수 있다. 그 기점은 (d)의 경우보다 다소 낮은 약 0.5 V 근처에서 형성되었다. 이는 가습량이 충분히 증가하여 고온에 의한 활성화 손실감소 효과가 좀 더 낮은 전압범위까지 확산된 결과라고 판단된다. 또한 (e)의 그래프에는 0.5 V 이하의 조건에서 60 °C의 성능이 50 °C의 성능보다 다소 좋아진 것을 확인할 수 있다. 가습량이 80%에서 100%로 증가하면서 50 °C의 성능은 거의 변화가 없었으나 온도가 증가하면서 성능의 증가폭이 커지게 되고 결국 60 °C의 성능이 50 °C의 성능보다 향상되는 결과를 가져왔다. 이 조건은 가습량이 많은 조건이므

로 공기극측의 일부영역에서는 플러딩 현상이 발생할 수 있으나 높은 온도의 가스가 좀 더 많은 양의 수분을 흡수하여 배출되므로 플러딩에 의한 성능감소를 줄일 수 있다. 즉 60 °C 조건에서 전해질막의 건조화와 플러딩 효과 등의 성능감소 요인이 최소화 되었다고 볼 수 있다..

3.2 외부가습에 따른 비정상상태 성능

Fig. 4 와 Fig. 5 는 전자부하기를 이용하여 potentiostatic 모드로 전압을 변화시킬 때 전류밀도의 변화를 시간의 흐름에 따라 살펴본 그래프이며 각 데이터는 1 초 간격으로 측정되어 기록되었다. 그래프의 y 축은 전류밀도의 변화량을 나타내었으

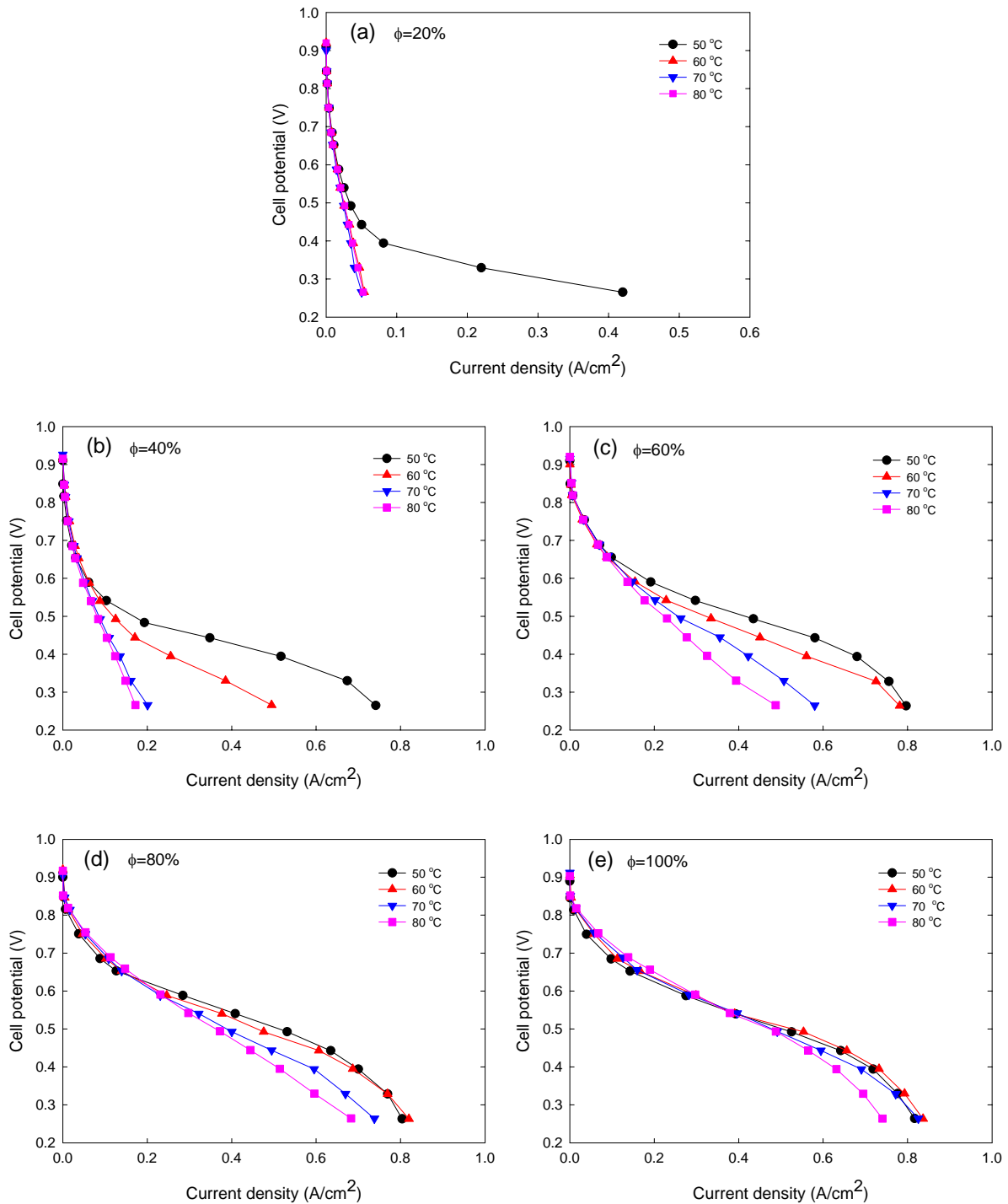


Fig. 3 Polarization curves with various temperature and anodic external humidities. The humidities are (a) 20%, (b) 40%, (c) 60%, (d) 80%, and (e) 100% respectively.

며 전압이 변화하기 이전단계에서의 전류밀도를 기준으로 그 변화량을 나타내었다.

Fig. 4 는 본 실험에 사용된 PEFC 가 60 °C의 온도로 운전되었을 때의 결과이고 Fig. 5 는 80 °C의 결과이다. 각 그래프의 (a)는 전압이 0.8 V 에서 0.75 V 로 변화하였을 때의 전류밀도의 변화를 나타내었고 (b)는 0.65 V 에서 0.6 V 로, (c)는 0.45 V

에서 0.4 V 로 변화하였을 때의 전류밀도 변화이다. 일부 고가습, 저전압 조건을 제외하고 전반적으로 가습량이 많은 경우에 정상상태에 이르기까지 좀더 많은 시간이 소요되는 것을 알 수 있다. 전압이 0.65 V 에서 0.6 V 로 변화하는 경우가(Fig. 4 (b)) 0.8 V 에서 0.75 V 로 변화하는 경우보다 정상상태에 도달하는 시간이 더 많이 소요되었다. 그러나

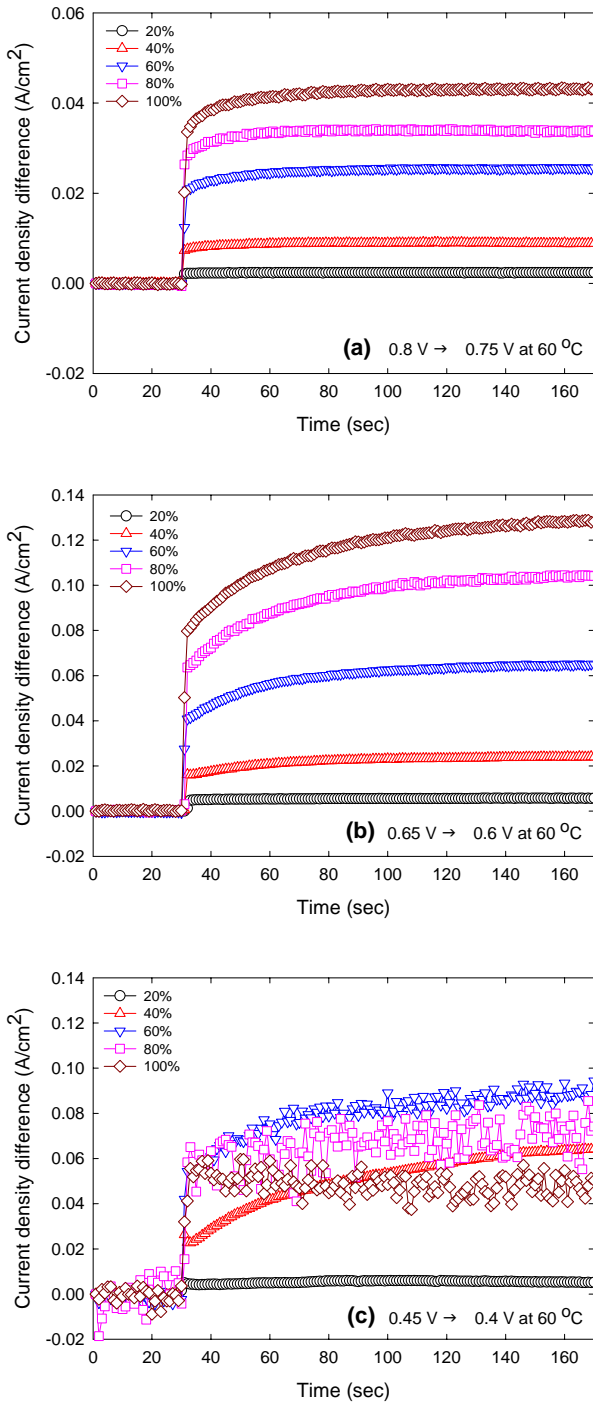


Fig. 4 Performance variation with time at 60 °C.

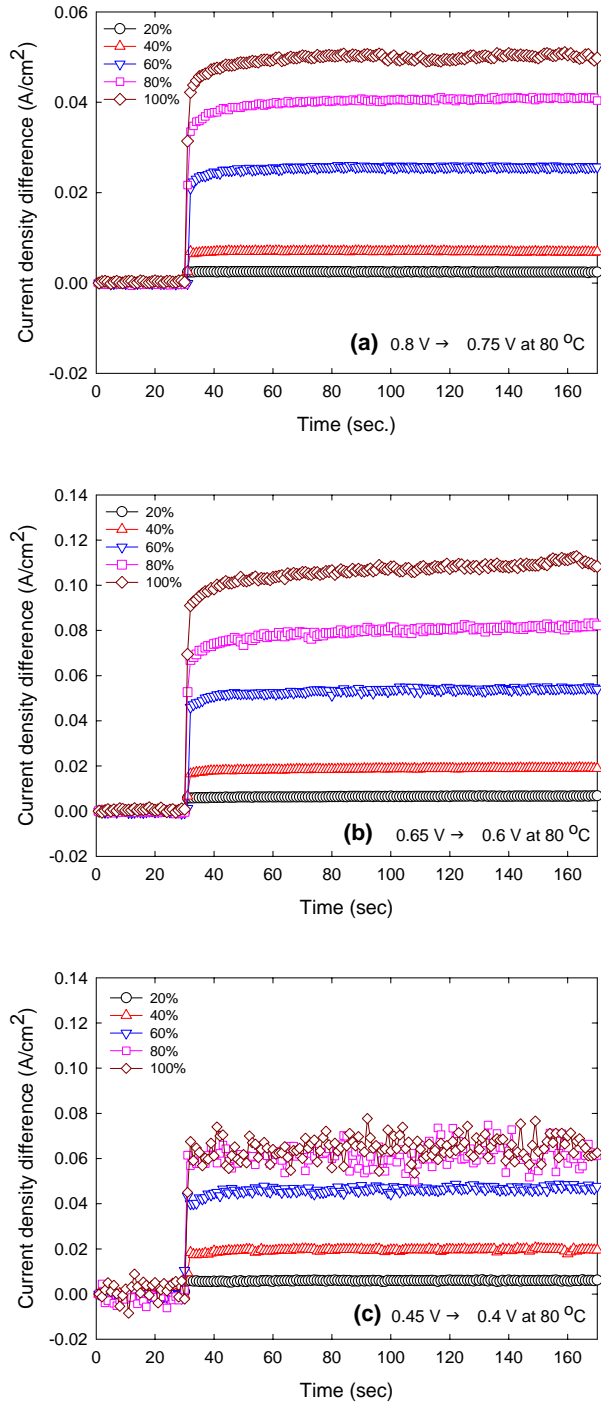


Fig. 5 Performance variation with time at 80 °C.

낮은 전압영역에서의 변화(0.45 V → 0.4 V, Fig. 4 (c))에서는 가습량이 40%~60% 조건에서는 정상상태까지 약간의 시간이 소요되기는 했으나 80% 이상의 가습조건에서는 전압의 변화와 동시에 저항손실 (Ohmic loss)에 의하여 발생한 전류밀도 증가 이외에 추가적인 전류밀도 변화가 보이지 않았다. 이 영역에서는 농도손실 (concentration loss)에 의하여 반응이 불안정해지고 전류밀도의 변동이 심하나 전반적인 전류의 증가나 감소를 보이고 있지는 않다. Fig. 5 는 80 °C 조건에서의 결과이며 전체적으로 Fig. 4 와 유사한 경향성을 나타내고 있다. 다만 Fig. 4 에 비해서 정상상태에 도달하는데 적은 시간이 소요되는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 5 (c) 를 보면 모든 가습조건에서 전압의 변화와 동시에 정상상태의 그래프 패턴을 보이고 있다.

연료전지 내부에 존재하는 전해질막의 가습은 외부에서 공급하는 가스와 함께 수증기를 공급하는 방법 이외에 화학반응에 의하여 공기극에 생성되는 물에 의한 자체적인 가습이 있다. 생성된 물에 의한 가습은 일정 시간을 필요로 하며 외부로의 배출량과 생성량이 평형을 이루기 전까지는 비정상상태로 존재한다고 볼 수 있다. 따라서 전압이 변경되어 전류량이 증가하게 되면 생성되는 물의 양이 변하게 되고 이로 인한 전해질막의 수분 함유량의 변화가 다시 이온 전도도를 변화시켜 전류발생량에 영향을 미치게 되어 정상상태에 도달하는 데 일정한 시간을 필요로 한다. Fig. 5 는 Fig. 4 에 비하여 짧은 시간내에 정상상태에 도달하는 것을 볼 수 있는데 Fig. 5 는 작동온도가 높은 조건이기 때문에 공기극에서의 수분의 증발량이 많다. 즉 Fig. 4 보다 자체적인 전해질막의 수분 증가가 어렵게 되어 단시간내에 정상상태에 도달하게 되었다고 판단된다.

4. 결 론

고분자 전해질 단위 연료전지를 사용하여 수소극측 외부가습 조건을 변경하여 정상상태 및 비정상상태의 성능 변화를 살펴보았으며 그 결과를 정리하면 아래와 같다.

1. 수소측 가습량을 20%~100%로 변화시켰으며 가습량이 증가함에 따라서 성능이 증가하였다. 상대적으로 낮은 가습량 조건에서는 작동온도가 높을수록 전해질막이 건조되어 성능이 감소

되는 경향을 나타냈다.

2. 수소의 가습량이 높아지면 (80% 이상) 고 전압 영역에서는 높은 작동온도에서 높은 성능을 나타내며 저 전압영역에서는 낮은 작동온도에서 높은 성능을 나타냈다.
3. 전압의 변화에 의한 전류밀도의 변화를 시간의 흐름에 따라 살펴보았다. 동일한 작동온도 조건에서는 가습량이 많을수록, 발생 전류량이 많을수록 정상상태에 도달하는 시간이 길었다.
4. 작동온도가 높을수록 정상상태 도달시간이 줄어들었으며 이는 고온의 건조공기가 공기극의 수증기를 증발시킴으로써 반응으로 생성된 물에 의한 전해질막의 추가적인 가습을 방지하였기 때문이다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 (R01-2006-000-11014-0)지원으로 수행되었음

참고문헌

- (1) Barbir, F., 2005, "PEM Fuel Cells-Theory and Practice," Elsevier Academic Press, pp. 17~88.
- (2) Fuchs, M., Barbir, F., 2000, "Development of advanced, low-cost PEM fuel cell stack and system design for operation on reformat used in vehicle power systems, *Transportation Fuel Cell Power Systems*, pp. 79~84.
- (3) Zawodzinski, Jr., T. A., Springer, T. E., Davey, J., Jestel, R., Lopez, C., Valerio, J., Gottesfeld, S., 1993, "A comparative study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes," *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 140, pp. 1981~1985.
- (4) Springer, T. E., Zawodzinski, T. A., Gottesfeld, S., 1991, "Polymer electrolyte fuel cell model," *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 138, No. 8, pp. 2334~2342.
- (5) McQuiston, F. C., Parker, J. D., 1994, "Heating, Ventilating, and Air Conditioning – Analysis and Design," *John Wiley & Sons*, 4th Edition, pp. 55~60.