

고분자 전해질형 연료전지의 성능해석 및 효율에 관한 연구

김홍건*, 김유신⁺, 양성모⁺⁺, 나석찬⁺⁺⁺

(논문접수일 2005. 5. 9, 심사완료일 2005. 6. 14)

TA Study on the Performance and the Efficiency in Polymer Electrolyte embrane Fuel Cell

Hong-Gun Kim*, Yoo-Shin Kim⁺, Sung-Mo Yang⁺⁺, Seok-Chan Nah⁺⁺⁺

Abstract

An experimental study is carried out to investigate the performance and the efficiency humidifying Membrane Electrolyte Assembly and having the double-tied catalyst layers in a fuel cell system which is taken into account the physical and thermal concept. Subsequently, an electric output produced by PEMFC(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) is measured to assess the performance of a stack, and the efficiency is also evaluated according to the different situation in which unit cell is placed with and without the humidification of the MEA. It is found that the measured values of stack voltage and current are influenced by the stack temperature, humidification, and the double-tied catalyst layers which give more enhanced values to be applied to electric units.

Key Words : Membrane Electrolyte Assembly(MEA, 전해질 막), PEMFC(고분자 전해질형 연료전지), Polarization(분극현상), Stack Efficiency(스택효율)

1. 서 론

연료전지의 기본원리는 물의 전기분해 역반응을 이용하는 것으로 일반 전지와는 아주 다른 특성을 갖고 있다. 일반

전지는 전극에 저장된 아연과 같은 전기 화학적으로 활성화된 매질을 소모하면서 전기를 발생시키지만 연료전지는 화학반응을 위해 연료를 외부에서 필요에 따라 고정된 전극에 공급하여 전기를 발생시킨다⁽¹⁻³⁾. 연료전지는 작동 온도와

* 전주대학교 기계공학과 (hkim@jj.ac.kr)
주소: 560-759 전북 전주시 완산구 효자동 3가 1200번지
+ 전주대학교 대학원 기계공학과
++ 전북대학교 기계항공시스템 공학부
+++ 전북대학교 대학원 정밀기계공학과

전해질질의 형태에 따라 구분되어지며 알칼리형(AFC), 인산형(PAFC), 용융탄산염형(MCFC), 고체산화물형(SOFC), 고분자전해질형 연료전지(PEMFC)등으로 구분된다.

각 연료전지의 일반적인 특성을 고려해 볼 때, 고분자전해질형 연료전지는 다른 연료전지들보다 낮은 온도에서 작동하며 신속한 작동과 단위부피와 무게에 비해 높은 에너지 효율을 가지고 있기 때문에 이동용 전원장치로서 가장 높이 평가되고 있다. 이러한 고분자 전해질형 연료전지는 타 연료전지와 비교하여 단위부피 및 무게 당 높은 에너지 변환효율과 낮은 작동온도 및 신속한 운전조건의 변경이 가능하다. 또한 제작이 용이하고 제작시 다양한 재료 선택이 가능하여 다른 연료전지보다 비용절감의 가능성이 크다⁽⁴⁾. 고분자전해질형 연료전지로 구동되는 자동차의 특징은 환경 친화적 성격을 갖고 있으며, 타 연료전지에 비해 운전온도가 상온에서 100°C 이하로 낮고 시동시간이 상당히 짧으며 구성품은 고온의 재질을 필요로 하지 않으므로 관리가 간단하다⁽⁵⁾. 연료전지는 현재 성능향상, 촉매층의 대면적화, 신뢰성 및 구성품의 내구성 향상 등에 대해서 보다 집중적인 연구가 이루어지고 있다.

일반적으로 제작되는 고분자전해질형 연료전지는 전해질(Electrolyte)과 두개의 전극(Electrode)이 샌드위치처럼 포개어져 있는 형태로 산소와 수소가 각각의 전극으로 흘러갈 때, 생성물로서 전기와 열 그리고 물이 만들어진다. 위에서 설명한 연료전지의 구성부품은 고분자 전해질막(Polymer Membrane), 전극(Electrode), 탄소천(Carbon Cloth) 또는 탄소종이(Carbon Paper), 탄소판(Graphite Plate) 또는 유로판(Flow Field Plate), 가스켓(Gasket)으로 구성되어진다⁽⁶⁾. 여기서 이온전도성 고분자막으로 된 고분자 전해질막과 그 양쪽에 다공성 가스확산 전극이 설치되어 있는 구조(MEA)로 이루어져 있으며 전극의 지지를 위해 탄소 천이나 탄소종이가 사용된다^(7~10).

탄소판 또는 금속판은 가스나 공기가 흐르는 통로를 제공하며 전도성물질로서 전해질과 전극을 지지해주는 역할을 한다. 이와 같은 구조의 각 단위전지를 분리판으로 서로 연결 결합시킴으로써 스택이 이루어진다. 하지만 전해질 막의 촉매층이 더욱 활성화되기 위해서는 단독으로 사용된 이온전도성 촉매층과 소수성 촉매층으로는 효율향상을 기대할 수 없다.

따라서 본 논문에서는 이온전도성 촉매층과 소수성 촉매층을 결합한 이중구조 촉매층을 갖도록 전해질막을 설계하고 고분자전해질형 연료전지의 분극현상에 의한 영향분석을 통하여 이상적 작동을 위한 효율향상 방법을 제시하였다.

2. 고분자전해질형 연료전지(PEMFC)의 작동 원리와 성능변수

고분자전해질형 연료전지는 이온전도성 고분자막으로 된 고분자 전해질막(MEA)과 그 양쪽에 다공성 가스확산 전극이 설치되어 있는 구조로 이루어져 있으며 전극의 지지를 위해 탄소종이가 사용된다⁽¹¹⁾. 탄소판 또는 유로판은 가스나 공기가 흐르는 통로를 제공하며 전도성물질로서 전해질과 전극을 지지해주는 역할을 한다. 이와 같은 구조의 각 단위전지를 분리판으로 하여 서로 연결 결합시킴으로써 스택이 이루어진다. 연료극(Anode)으로 공급된 수소(H₂)는 전극의 백금 촉매층에서 활성화되어 2H⁺이온과 2e⁻로 분리된다. 이온화된 수소는 이온전도성 고분자 전해질막을 통과하여 공기극(Cathode)으로 이동하고 고분자 전해질막을 통과하지 못하는 전자는 외부회로를 통과하면서 전기를 발생하게 된다. 공기극(Cathode)에서는 외부에서 공급된 공기중의 산소(O₂)와 연료극에서 나온 수소이온(2H⁺) 및 전자(2e⁻)가 반응하여 순수한 물이 생성되며 공기극 쪽에서 외부로 방출된다. 아래의 Fig. 1은 고분자전해질형 연료전지의 작동원리를 나타낸 것이다.

일반적으로 비가역 손실에 의한 평형전위보다 떨어진 손실은 분극, 과전압, 과전위라 불리며 활성화 분극(E_{act}), 저항분극(E_{ohm}), 농도분극(E_{con}) 등의 세 가지가 주된 요인이 된다. 이러한 손실은 셀(Cell)의 전압을 이상적인 전위보다 낮게 한다. 활성화 분극에 의한 손실은 저전류 영역에서 지배적이며, 이 점에서 전류의 이온이 이동하기 위해서는 전기적인 장벽이 극복되어야 한다. 저항 분극은 전류에 따라 직접적으로 변화하며 셀의 저항이 근본적으로 일정하기 때문에 전체적인 전류 영역에서 증가한다. 가스 이동에 의한 농도 손실은 전 전류 영역에서 나타나지만 셀의 반응 영역으로

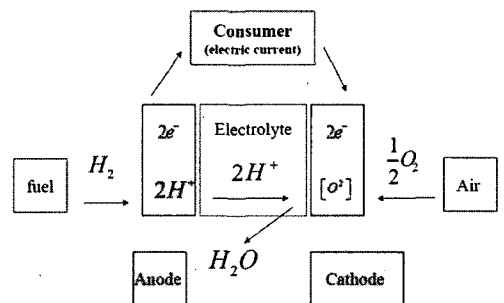


Fig. 1 Principle of polymer electrolyte membrane fuel cell

충분한 양의 반응물을 공급할 수 없기 때문에 높은 전류 밀도에서 지배적이다.

본 논문에서는 이러한 손실들을 면밀히 검토하기 위하여 각각의 손실원인과 특성들을 규명하였다. 첫째, 전압손실의 가장 주된 원인인 활성화 분극은 전극 표면의 전기화학적 반응율이 느린 전극 운동의 지배를 받는 곳에 존재한다. 다시 말하면, 활성화와 분극은 전기화학적 반응율에 직접적으로 연관되어 있다. 반응물에서 활성화 장애물이 극복되어야 한다는 점에서 전기화학적 반응과 화학반응은 매우 비슷하다. 활성화분극(E_{act})는 Tafel 방정식의 일반적인 형태로 표현이 가능하며, 아래의 식 (1)과 같다.

$$E_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (1)$$

여기서, α 는 전극반응에서 전자의 이동상수, i_0 는 교환전류 밀도이다. 둘째, 저항분극(E_{ohm})은 전해질에서 이온의 이동 저항과 전극 물질에서 전자의 이동 저항으로 일어난다. 전해질은 통한 지배적인 저항 분극은 전극의 분해를 줄이고 전해질의 전도도를 향상시킴으로써 감소시킬 수 있다. 전해질과 연료전지 전극은 모두 오염의 법칙을 따르므로 다음의 식 (2)와 같이 저항 손실의 방정식을 표현할 수 있다.

$$E_{ohm} = iR \quad (2)$$

여기서, i 는 셀을 통한 전류의 흐름이고, R 은 전기적, 이온적, 접촉저항 등 셀 전체 저항이다. 마지막으로 농도분극(E_{conc})은 전기화학 반응에 의해 전극에서 반응물질이 소모됨에 따라 평균 유체의 초기 농도를 유지하는 능력의 부족으로 인한 전위의 손실이다. 여기에서 농도의 차이가 발생하는데 몇 가지 과정이 농도분극에 영향을 미친다. 전극 다공층에서 가스의 느린 확산, 전해질에서 생성물과 반응물의 용해와 분리, 전해질과 전기화학 반응장소 사이의 생성물과 반응물 확산의 입·출입, 실제적인 전류밀도 영역에서 반응물과 생성물의 느린 물질 이동은 농도분극의 주요한 요인으로서 아래의 식 (3)과 같이 표현할 수 있다.

$$E_{conc} = \frac{RT}{nF} \left[1 - \frac{i}{i_L} \right] \quad (3)$$

여기서, i_L 은 한계전류이다. 본 논문에 사용된 단위연료전지의 출력목표는 셀 전압이 최대로 접근할 수 있도록 분극을 최소화하는 것이다. 전극 구조의 향상, 좋은 전기촉매, 전도성이 좋은 전해질, 얇은 셀 구성품 등 연료전지의 설계 조건

을 개선함으로써 접근될 수 있다.

이와 같이 연료전지의 성능은 분극현상 이외에도 온도, 압력, 가스 조성, 반응물 이용률, 전류밀도 등의 작동 변수와 오염, 셀 수명에 의한 전압 손실의 크기 등 다른 요인의 영향을 받는다. 작동 온도의 상승은 반응율의 증가, 물질 전달의 증가, 전해질의 이온전도도 증가에 의한 셀 저항을 감소시킴으로써 연료전지의 성능 향상에 이익이 된다. 더욱이 저온 연료전지에서 온도가 증가함에 따라 전기 촉매에서 CO에 대한 내성이 증가한다. 부정적인 면으로는 부식에 대한 물질의 문제, 전극의 손상, 전기촉매의 소결과 재결정, 증발에 의한 전해질의 손실 등은 온도의 증가와 함께 더욱 빨라진다.

또한 작동 압력의 증가는 반응물의 분압, 가스의 용해성, 물질 전달의 증가로 인해 연료전지의 성능에 긍정적 영향을 미친다. 더욱이 증발에 의한 전해질의 손실은 작동압력이 고압으로 되면 감소한다. 또한 압력의 상승은 연료전지시스템의 효율을 향상시키는 경향이 있다. 압력 상승의 이익은 하드웨어와 물질의 문제, 부가 에너지 소모에 따른 비용 등의 문제와 균형을 이루어야한다. 그리고 압력의 차이는 전해질과 밀폐 부분을 통한 반응 가스의 누출을 줄이기 위해 최소화 되어야한다.

반응가스의 이용과 가스의 조성은 연료전지의 성능에 중요한 영향을 미치는데 이는 연료와 산화제가 고농도일 때 고전압을 만들기 때문이다. 이용률(U_f)은 연료전지에 공급되는 전체적인 연료나 산화제에 대한 전기화학 반응물의 반응을 나타낸 것이다. 또한 저온 연료전지에서 H_2 가 연료일 때 반응물만이 전기화학 반응에 관여하므로 연료 이용률은 아래의 식 (4)와 같이 직접적으로 계산이 가능하다.

$$U_f = \frac{H_{2,in} - H_{2,out}}{H_{2,in}} \quad (4)$$

여기서, $H_{2,in}$ 와 $H_{2,out}$ 은 연료전지의 입구와 출구에서 수소의 입·출입을 나타낸 것이다. 고분자 전해질형 연료전지에서 가습은 스택의 성능과 효율에 있어서 매우 중요한 요소 중 하나이다. 고분자 전해질 막의 이온 전도도는 전해질 막이 함유하고 있는 수분의 양에 따라 달라지게 되므로 전해질막에 적절한 수분을 유지하는 것은 매우 중요하다⁽¹²⁾. 이온막 내의 수분함량이 연료극에서 공기극으로 H^+ 이 이동함에 따라 수반되는 물의 이동(Water Drag)과 음극에서 생성된 물의 농도차에 의한 양극 방향의 역확산(Back Diffusion)이 있다. 물의 이동은 전류 밀도에 비례하여 증가하나 역확산은 거의 일정하다. 그래서 높은 전류 밀도에서는 연료극이 건조하게 되고 낮은 전류 밀도에서는 공기극이 건조하게 된다.

그러므로 연료전지에서는 반응 가스의 공급시 가슴기를 통하여 수분을 공급하게 된다.

고분자전해질형 연료전지시스템 분석은 시스템 전체를 이해하기 위해 열이나 에너지의 정산에 대한 이해가 필요하다. 따라서 연료전지 주위의 에너지 정산을 위해서는 열의 출입, 출력, 반응 및 열 손실 등 연료전지에서 생기는 에너지의 요소에 기초를 한다. 연료전지의 반응물이 수소와 공기중의 산소인 경우 에너지 균형은 설정된 입구 출구 온도 조건에서 셀 밖의 비반응 가스 구성의 엔탈피 차이, 반응물의 엔탈피 변화와 셀에 존재하는 생성물의 엔탈피 변화, 생성물을 생성할 때 열을 포함하여 반응된 산소와 수소의 엔탈피 변화, 생산된 직류 출력 및 셀로부터 열손실로 구성된다.

에너지 변환장치의 열효율(η)은 다음의 식 (5)와 같이 저장된 화학적 에너지의 변화에 대한 연료가 산화제와 함께 반응할 때 나오는 유용한 에너지의 생산량으로 정의된다.

$$\eta = \frac{\text{Useful Energy}}{\Delta H} \quad (5)$$

연료전지와 같은 이상적인 전기화학적 변환기에서는 임의의 변환 온도에서 Gibbs 자유에너지의 변화(ΔG)가 유용한 전기에너지의 생산에 이용된다. 비가역적으로 작동할 때 연료전지의 이상적인 효율(η_{ideal})은 다음 식 (6)과 같다.

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (6)$$

여기서 생산된 물은 액체이다. 25°C, 1기압의 표준 상태에서 산소/수소 반응의 화학적 에너지 ($\Delta H = \Delta H_0$)는 285.83kJ/mole이고, 표준 상태에서 순수한 수소/산소의 가역 작용에서 열효율은 0.83(237.141/285.83)이다. 실제적인 연료전지의 효율은 식 (7)과 같이 이상 전위에 대한 실제 작동 전압의 비율로 표시된다.

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\text{Useful Energy}}{\Delta H} = \frac{\text{Useful Energy}}{\Delta G/0.83} \\ &= \frac{V_{actual} \times \text{Current}}{V_{ideal} \times \text{Current}/0.83} = \frac{0.83 V_{actual}}{V_{ideal}} \end{aligned} \quad (7)$$

25°C, 1기압에서 순수 수소와 산소를 사용한 이상적인 가역 전위는 1.229V이다. 이제 실제 작동 전압을 V_{cell} 이라 하면, 수소의 고위 발열량을 기초로 한 열효율은 식 (8)과 같다.

$$\eta = 0.675 \times V_{cell} \quad (8)$$

3. 결과 및 고찰

지금까지 기술한 결과를 이용하여 본 논문에서는 단위연료전지를 제작하여 분극현상에 의한 손실과 막 건조방지를 위한 실험을 실시하였다. 고분자전해질형 연료전지의 성능 해석과 효율분석을 위하여 본 논문에서는 아래의 Fig. 2와 같이 PEMFC 시스템을 설계하였고 중간에 막가슴기를 두어 가슴에 의한 영향과 촉매층의 활성 영향을 고찰하였다. 고분자전해질 막으로는 DuPont의 Nafion 115를 사용하였고 Nafion은 Perfluorosulfonic Acid 계열의 고분자물질로 전해질로 사용하기 위해 막 표면의 유기물질을 제거하고 H⁺ 형태로 이온 교환을 하였다. 촉매로는 탄소입자 (Vulcan XC-72R)에 백금(Pt)이 20% 분산된 Pt/C를 사용하였고 촉매 지지체로는 발수성을 주기 위해 발수제(PTFE)를 20% 함유한 탄소종이를 사용하였다. 전극 제조용 잉크는 Pt/C와 Nafion 용액을 용매(IPA)에 분산시켜 제조하였으며, 고분산을 위해 초음파 처리를 하였다. 이렇게 하여 제조된 촉매 잉크를 에어 브러쉬를 이용하여 탄소종이 위에 코팅을 하였고, 그 위에 용매로 희석시킨 이오노머를 추가로 도포하여 산화극과 환원극의 촉매층을 형성시켰으며, 촉매제로 사용되는 백금 함유량은 0.5mg/cm²로 하였다.

앞에서 기술한 바와 같이 Fig. 3은 발수처리가 완료된 단

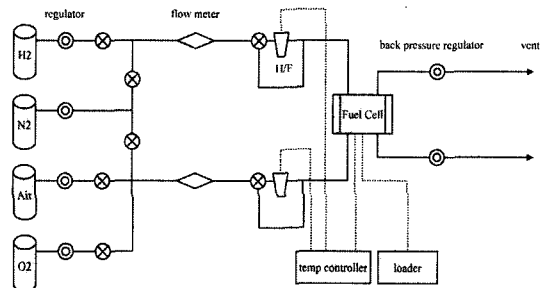


Fig. 2 PEMFC system design

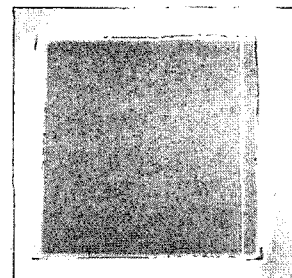


Fig. 3 Carbon paper with catalyst layered Pt/C(wt 20%)

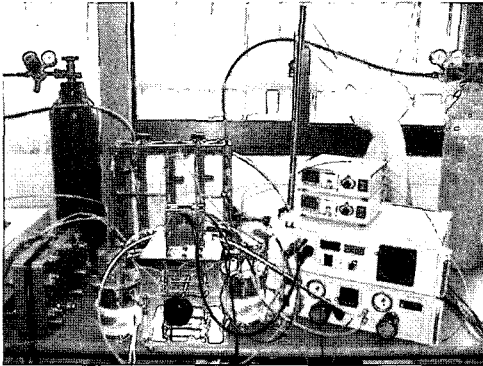


Fig. 4 PEMFC system installation for unit cell experiment

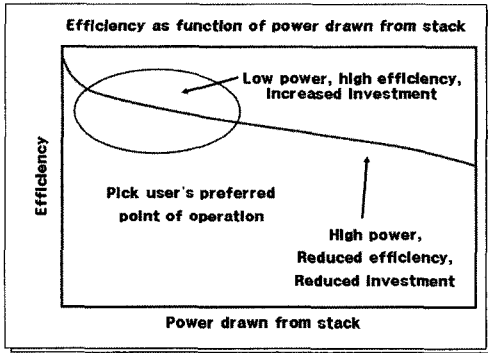


Fig. 5 Efficiency curve of PEMFC

소중이를 보여준다. 이 탄소중이를 사용한 막-전극 접합체, 즉 MEA(Membrane Electrolyte Assembly)를 제작하기 위하여 중앙에 Nafion을 두고 양쪽에 탄소전극을 결합하였다. 그리고 단위전지 조립은 공급가스가 흐를 수 있도록 제작된 흑연(Graphite)재질의 유로판(Flow Field Plates)과 두랄루민 재질의 양 끝판(End Plates)으로 이루어진 셀 프레임에 전극 면적(25cm²)의 막-전극 접합체(MEA)와 테플론 개스킷을 부착하여 구성하였다. 실험조건으로는 1atm, 25°C, 공급압력 2bar의 조건을 주어 실험하였다. Fig. 4는 설계에 의한 PEMFC 시스템의 구성 장면이다.

아래의 Fig. 5는 고분자전해질형 연료전지의 효율곡선으로서 본 연구에서는 연료전지 작동시 높은 구간의 효율을 갖도록 막가습 및 이중구조 촉매층을 사용하였다. 그림에서 보이는 바와 같이 원 안에서 연료전지가 원활한 작동을 하고 고효율을 갖도록 연료전지의 작동조건을 고찰하였다. Fig. 6에서 보이는 바와 같이 1차 실험결과 가습을 하지 않은 상태에서의 연료전지는 전해질 막의 건조현상으로 인하여 출

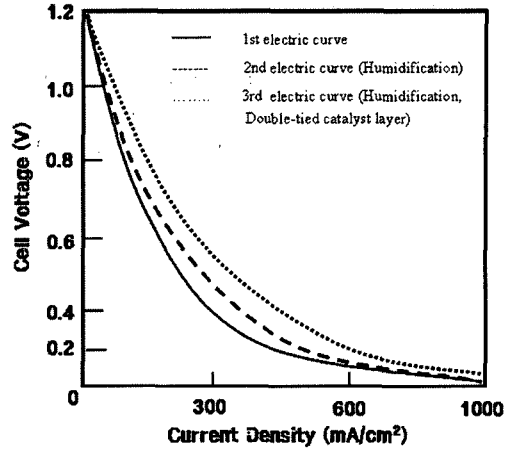


Fig. 6 Performance curve according to the experiment condition change

력 활성이 저하되는 것으로 나타났다. 따라서 2차 실험으로 건조현상을 줄이기 위하여 스택의 막에 가습을 실시하고 그에 따른 출력특성의 영향을 알아보았다. 그 결과 단위연료전지 내에 가습을 실시한 후의 출력은 0.6V로 향상된 결과를 보여줌으로써 연료전지의 원활한 작동을 위해서는 전해질 막의 가습이 필수적임을 알 수 있었다. 또한 그 때의 연료전지 효율은 약 41% 증가되었다. 마지막 3차는 스택의 막에 가습을 실시하고 촉매층을 이중구조를 갖도록 하여 실험을 수행하였다. 그 결과 연료전지의 출력은 0.7V로 1, 2차 실험 조건에 비하여 높은 값을 얻을 수 있었으며 이 때 연료전지 효율은 47% 이상이 됨을 알 수 있었다. 이상과 같은 1, 2, 3차의 실험을 통하여 본 논문에서는 연료전지의 작동 시에 효율향상을 위한 실험조건을 만족하는 단위연료전지를 제작하고 실험을 실시하였으며 최종적으로 아래의 Fig. 6과 같은 단위전지의 출력밀도 특성 곡선을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 단위연료전지시스템을 제작하고 그에 따른 성능시험을 통하여 손실 발생요인과 효율성 평가를 실시하였고 분극현상 및 효율에 관하여 정립하였다. 또한 촉매층 형성 및 성능시험을 통하여 제작방법 및 효율에 관한 자료를 확보하였으며 결론은 다음과 같다.

- (1) 출력손실 원인은 전류밀도가 낮은 영역에서는 주로 활성 분극에 의한 영향으로 사료되며, 전류밀도를 높여 실험

한 결과 내부저항과 확산분극에 의한 손실이 나타남을 알 수 있었다.

- (2) 연료전지 내에 가습의 유·무에 따라 단위전지의 출력에 상당한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 그리고 이온전도성과 소수성 촉매층을 형성하여 실험한 결과 기존의 단일성을 갖는 촉매층에 비하여 성능이 향상됨을 알 수 있었으며 이때의 단위전지 출력밀도 특성 곡선을 도출할 수 있었다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구 결과로 수행되었음.

참 고 문 헌

- (1) Patil, P. G., 1996, "Alternative Fuels in Future Vehicles," *Automotive Engineering*, Vol. 1, No. 1, pp. 39~43.
- (2) Barbir, F., 1998, "Technical Challenges in PEM Fuel Cell Development," *Proceedings of the 12th World Hydrogen Energy Conference Buenos Aires, Argentina*, Vol. 2, No. 1, pp. 1717~1726.
- (3) Blomen, L. and Mugerwa, M. N., 1993, *Fuel Cell Systems*, Plenum Press.
- (4) Oh, I. H., 2002, "PEMFC Technique of Vehicle Power," *HYUNDAI Fuel Cell Workshop*, pp. 97~114.
- (5) Kim, H. G., Nah, S. C., Kim, S. C., Kang, Y. W., Yang, G. E., Lee, H. K., and Choi, M. C., 2004, "A Study on the Dynamic Analysis in the Shaft of Turbo-Blower for Fuel Cell," *KSMTE*, Vol. 13, No. 1, pp. 81~87.
- (6) Kim, H. G., Kang, Y. W., and Yu, G. H., 2003, "A Study on the Vehicle Dynamics Design of Mini-BAJA Driven by Battery," *Journal of the institute for engineering and technology*, Vol. 9, No. 1, pp. 41~48.
- (7) Kim, H. G., Kang Y. W., and Yu G. H., 2003, "A Study on the Motor Control System Driven by Battery," *Proceedings of the KSMTE Fall Conference 2003*, pp. 195~200.
- (8) Kim, H. G., Kang, Y. W., and Kim, Y. S., 2004, "Fundamental Study on Performance Analysis and Design of Fuel Cell Vehicle," *Proceedings of the KSMTE Spring Conference 2004*, pp. 178~183.
- (9) Chase, M. W. (ed.), 1985, *JANAF Thermochemical Tables*, 3rd Edition, Journal of physical and chemical reference data.
- (10) Laurencelle, F., Chahine, R., Hamelin, J., Agbossou, K., Fournier, M., Bose, T. K., and Laperriere, A., 2001, "Characterization of a Ballard MK5-E Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack," *Fuel Cells*, Vol. 2, No. 1, pp. 66~71.
- (11) NexaTM Power Module User's Manual, 2003; *Ballard Power Systems*, pp. 181~202.
- (12) Jiang, R. and Chu D., 2001, "Stack Design and Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, Vol. 93, No. 3, pp. 20~102.