

운전조건에 따른 PEMFC 스택 냉시동 특성 연구

고재준[†], 이종현*, 김세훈*, 안병기*, 임태원*

*현대자동차 환경기술연구소

Effect of Operating Conditions on Cold Startup of PEMFC Stack

JAEJUN KO[†], JONGHYUN LEE*, SAEHOON KIM*, BYUNGKI AHN*, TAEWON LIM*

*Hyundai Motor Company Eco-Technology Research Institute 104 Mabuk-dong,
Giheung-gu, Young-si, Gyeonggi-do, 446-912, Korea

ABSTRACT

The improvement of cold start capability is one of the most challenging tasks to be solved for commercialization of fuel cell vehicle. In this study, cold start test and ice blocking test (IBT) of fuel cell stack were carried out under various operating conditions. This fuel cell stack can be thawed from -20°C within 25s and the voltage change was found to be comprised of 4 steps; the first step is the voltage decrease by overpotential, the second step is the voltage increase by the cell temperature increase, the third step is the voltage decrease by ice blocking, and the last step is the voltage increase by thawing. Bootstrap startup was failed after shutdown at temperature under 40°C because of much condensed water in the fuel cell. Quantitative estimation of cold start capability have been demonstrated by ice blocking test (IBT). In the results, it was found that cold start capability was improved double every 10°C from 30°C to 65°C and enhanced by 30% at the condition of SR 3/4 compared to SR 1.5/2.0 and enhanced by 20% with dry purge condition compared to with RH 50% purge condition.

KEY WORDS : Fuel cells(연료전지), MEA(막전극접합체), Cold startup(냉시동), Ice blocking(얼음막힘)

Nomenclature

MEA : membrane-electrode assembly

GDL : gas diffusion layer

SR : stoichiometry ratio

HP : hydrogen pump

IBT : ice blocking test

RH : relative humidification

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 수소와 산소의 전기 화학적 반응을 통해 전기를 발생시키는 장치로, 다른 형태의 연료전지에 비해 효율이 높고, 전류밀도 및 출력 밀도가 크며 시동시간이 짧은 동시에 고체 전해질을 쓰기 때문에 전해질 조절이 필요 없는 장점을 가지고 있다. 또 반응 생성물이 순수 물이기 때문에 친환경적인 동력원으로 현재 자동차

[†]Corresponding author : jaejunko@hyundai.com

업계에서 활발한 연구가 진행 중이다.

PEMFC는 전해질로 perfluorosulfonic acid계 고체 고분자를 많이 사용하는데, 이 전해질 막의 이온 전도성은 전해질 막의 가수화 정도가 클수록 증가하게 된다. 따라서 연료전지 운전할 때 전해질 막 가수화를 위해 재순환 시스템이나 가습기를 도입하고 있다¹⁻²⁾.

하지만 가습을 통해 공급된 물과 반응에 의해 생성된 물은 연료전지의 온도가 0°C이하로 떨어지게 되면 얼게 되는데, 물이 얼음으로 변할 때의 부피팽창은 기공구조를 갖는 막전극접합체와 가스확산층에 손상을 줄 수 있다³⁻⁵⁾. 또한 냉시동할 때 생성수가 전극 내에서 얼어 해동 전까지 배출이 안되기 때문에 반응가스 이동통로를 막게 된다. 이와 같은 문제들을 극복하기 위해 설계적 또는 운전기술적으로 해결하기 위한 많은 연구들이 진행 중이다⁶⁻⁹⁾. 그러나 이러한 연구들은 주로 소면적 단위전지를 이용하여 셀내 물거동을 이해하거나 대면적 소용량 스택을 이용한 정성적인 평가 결과들을 보여주었다.

본 연구에서는 연료전지 스택 냉시동 성능을 향상시키는데 있어 성능에 영향을 주는 시동/정지 운전변수들을 찾았고, 필요한 운전기술들을 적용하여 평가하였다. 또한 ice blocking test(IBT) 방법을 이용하여 각 운전기술들이 연료전지 스택의 냉시동 성능에 미치는 영향을 정량적으로 분석하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 연료전지 스택 제작

연료전지 스택은 공급가스가 흐를 수 있는 유로가 형성된 흑연 분리판 사이에 백금촉매를 이용한 대면적(250cm²이상) 상용 막-전극 접합체(MEA, membrane electrode assembly)와 felt type의 가스확산층(GDL, gas diffusion layer)을 두어 단위셀을 제작하였다. 이것을 20셀로 적층하고 연료전지 차량에서 사용하는 엔드플레이트와 체결기구를 이용하여 연료전지 스택을 제작하였다. 냉동시간

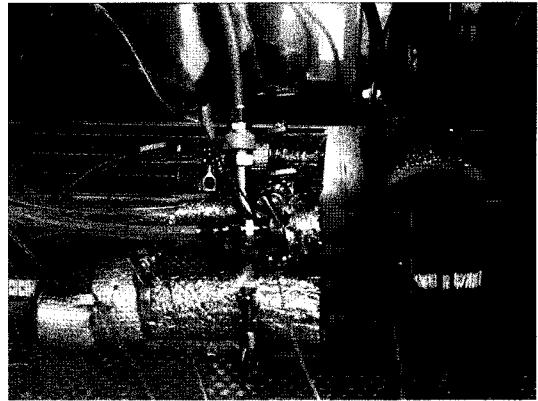


Fig. 1 20cell stack in the environmental chamber.

선정 및 냉시동시 스택의 온도를 측정하기 위해 일부 분리판 내부에 온도센서를 넣어 온도를 측정하였다.

2.2 연료전지 스택 냉시동 평가장치

연료전지 평가 장비에 연결된 스택은 냉시동 평가가 가능하도록 환경챔버 내에 설치하였다. Fig. 1은 연료전지 스택을 환경챔버에 넣고 가스라인, 냉각수라인, 전자부하, 전압센서, 온도센서 등을 연결한 사진이다. 스택 운전을 위한 반응가스로 수소와 공기를 사용하였고, 냉각수는 연료전지용 냉각 부동액을 적용하였다. 냉시동 후 생성된 물이 배관 출구에서 얼어 가스 흐름을 막는 것을 방지하기 위해 단열시켰다. 겨울철 연료전지 차량 시동 조건과 동일하게 모사하기 위해 가습기 전단에 가습기 통과 밸브를 두고, 환경챔버 내 배관을 이용하여 공급가스의 온도를 낮추어 무가습의 저온 가스가 공급될 수 있도록 하였다. 냉동시에는 스택 중앙부에 설치된 온도센서를 이용하여 환경챔버 온도와 스택온도가 같아질 때까지 냉동시간을 유지시켜 스택 전체온도가 챔버 온도와 같아진 후 냉시동을 실시하였다.

2.3 스택 냉시동 성능 평가 방법

Fig. 2는 연료전지 스택 냉시동 평가 절차를 나타낸 순서도로 정상운전 및 정지, 냉동, 냉시동의

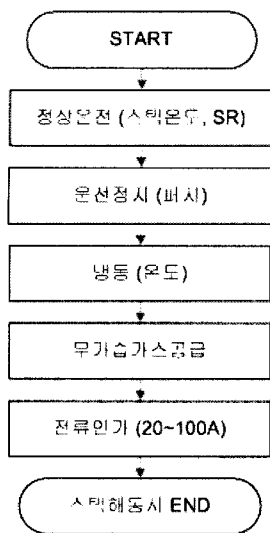


Fig. 2 Flow chart of cold startup of PEMFC.

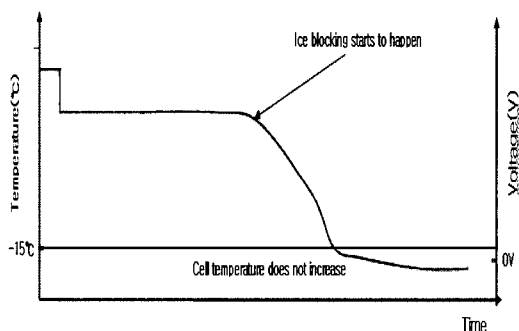


Fig. 3 Normal behavior of cell voltage and temperature during ice blocking test (IBT).

3단계로 구성된다. 정상운전 및 정지 단계에서는 가습가스공급과 전류인가를 통한 전기화학반응, 생성열 제거를 위한 냉각수 순환, 운전 후 셀내 잔존수 제거를 위한 퍼지가 포함된다. 스택 운전온도, SR 그리고 퍼지조건을 변수로 하여 평가한 다음 냉동 단계에서는 환경챔버의 냉동 온도를 설정하고 냉동시간은 스택 중앙부에 있는 온도센서의 온도와 환경챔버 온도가 같아질 때를 기준으로 한다. 냉동 후 환경 챔버내 온도와 스택 온도가 같아지게 되면 마지막 단계로 무가습 저온가스를 공급하고, 전류를 인가하여 냉시동 한다.

2.4 Ice Blocking Test (IBT)

Ice blocking test는 냉시동시 cathode 전극내에 생성 가능한 최대 물량을 알아보기 위한 시험 방법으로, 물량이 크면 클 수록 ice blocking되는 시간이 지연되므로 냉시동 성능이 높다. 환경챔버와 부동냉각수를 이용하여 -15°C 이하로 유지하고, 반응가스 공급 후 스택에 소량의 전류를 인가한다. 이 때 전기화학반응에 의한 생성열은 부동냉각수 순환으로 제거하고, 시간에 따른 셀전압 변화를 측정한다. 전류 인가 후 cathode 전극에서 생성된 물은 얼음으로 변하게 되고, 시간이 지남에 따라 계속 축적된다. 하지만 일정시간 후 cathode 촉매층은 완전히 막히게 되고 더 이상의 연료전지 반응은 일어나지 않게 된다. 이렇게 생성된 얼음에 의해 cathode 전극층이 완전히 막히면서 셀전압이 0V로 떨어지는 현상을 ice blocking이라 부른다. 전압이 0V에서는 더 이상의 공기환원반응이 없고, 발열이 없기 때문에 스택의 온도를 올릴 수 없다. 즉, 이 전압까지가 스택의 냉시동 성능을 나타내고, 누적 전류값 측정에 의한 생성수 측정으로 정량화 할 수 있다. Fig. 3은 ice blocking test시 일관적인 전압 변화를 나타낸 그림으로 전류량과 ice blocking 발생 시간을 통해 cathode에서 생성 가능한 최대 전류량을 식 1을 이용하여 알 수 있다¹⁰⁾.

$$\begin{aligned} \text{Water production (g/cell)} \\ = 9.34 \times 10^{-5} \times I \times s \end{aligned} \quad (1)$$

여기서 I는 전류(A)이고, s는 시간(초)이다.

본 실험에서는 스택온도를 환경챔버와 부동냉각수를 이용하여 -15°C 이하로 맞추고, 반응가스 공급 후 10A를 인가하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 스택 냉시동 전압 특성 및 분석

Fig. 4는 20셀로 구성된 연료전지 스택을 -20°C 에서 냉시동한 결과이다. 연료전지 스택의 운전을 위해 스택 온도는 냉각수 온도 입구 기준 65°C 로

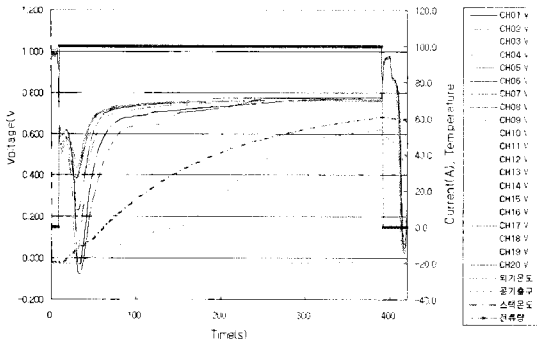


Fig. 4 Time evolution of cell voltages and temperature during cold startup from -20°C.

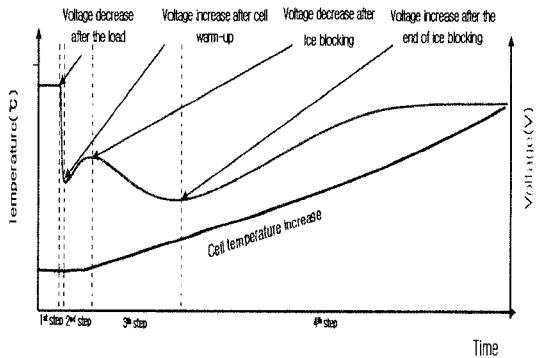


Fig. 5 Normal behavior of cell voltage and temperature during cold startup of PEMFC.

하였고, 가습기의 온도 조절을 통해 상대습도 50%의 반응가스가 들어가게 하였다. 30분 이상의 안정화 후 정지조건에서 셀내 물제거를 위해 가스 퍼지를 50A의 SR 1.5/2.0 유량, 즉 Anode는 수소를 이용하여 11 lpm으로, cathode는 공기를 이용하여 34lpm으로 20초간 실시하였다. Soaking 후 냉시동시 저온의 건조가스를 100A의 SR1.5/2.0 으로 공급한 후 100A의 전류를 인가함으로 전기화학반응을 일으켜 스택 온도를 상승시켰다. 냉시동 결과 -20°C에서 자체발열 냉시동이 가능함을 확인하였고, 가스공급 후 25초 내에서 최저 전압을 나타내며 이후 전극이 해동되면서 ice blocking은 없어지고 전압이 상승함을 알 수 있었다. 특히, 엔드셀 부분(CH01V, CH20V)의 전압 상승률이 스택 중앙부에 위치한 셀들보다 떨어졌는데, 엔드셀에

서 생성된 열이 엔드플레이트와 집전판으로 손실되었기 때문으로 판단된다.

Fig. 5는 냉시동 결과로부터 얻은 시간에 따른 전압과 온도를 나타낸 그림으로 냉시동시 스택 전압 변화는 다음과 같이 4단계로 나눌 수 있다. 첫 번째는 전류인가에 의해 과전압이 발생하여 전압이 하강하는 단계, 두 번째는 전기화학반응에 의한 생성열로 온도가 상승하여 전압이 상승하는 단계, 세 번째는 생성수의 얼음에 의해 cathode 전극이 막히면서 공기 공급이 차단되어 전압이 하강하는 단계, 네 번째는 해동에 의해 막힌 얼음이 녹아 공기가 공급되며 전압이 상승되는 단계이다.

이와 같은 결과로부터 안정적인 냉시동 완료를 위해서는 세 번째 단계에서 발생하는 ice blocking으로 인해 전극이 완전히 막히기 전에 네 번째 단계인 MEA의 해동이 먼저 일어나야 될 것을 알 수 있었다. 왜냐하면 ice blocking에 의해 cathode 전극이 완전히 막히게 되면 더 이상 산소환원 반응에 의한 발열반응이 일어나지 않기 때문이다.

식 (2)는 연료전지 운전시 각셀에서 발생하는 생성열을 나타낸 식이다¹⁰⁾. Fig. 4의 냉시동 결과로부터 셀 해동시간을 구하고, 식 (2)로부터 그때까지의 발생열을 계산한 결과, 가스 공급 후 스택 중앙부분에 위치한 10번셀은 1.2kJ의 열을 발생시키면서 18초 만에 해동되었고, 반면에 스택 양쪽 엔드셀인 1번셀과 20번셀의 경우에는 각각 1.5kJ와 1.7kJ의 열을 발생시키면서 24초 만에 해동되었다. 이와 같은 결과로부터 엔드셀의 경우 전압강하에 의해 더 많은 열이 발생하였음에도 엔드플레이트와 집전판을 통한 열손실로 인해 해동속도 떨어 짐을 알 수 있다.

$$\text{Heating rate} = I \times (1.25 - V_{\text{cell}}) \quad (2)$$

여기서 heating rate의 단위는 Watt이고, I는 전류(A), V_{cell}은 단위셀의 전압이다.

3.2 운전조건에 따른 냉시동 특성

PEMFC는 최적의 성능을 나타내기 위해 일반

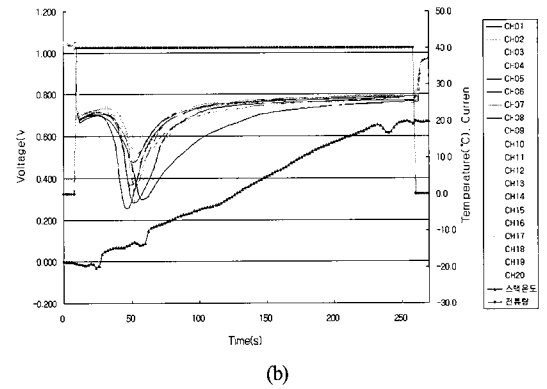
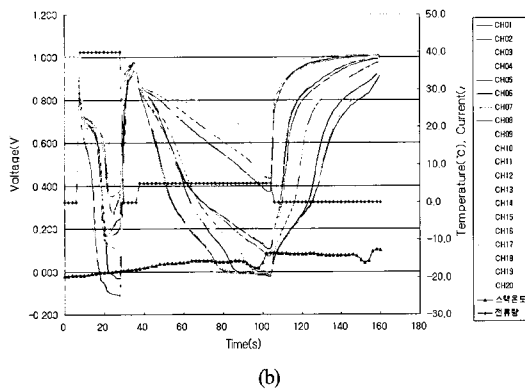
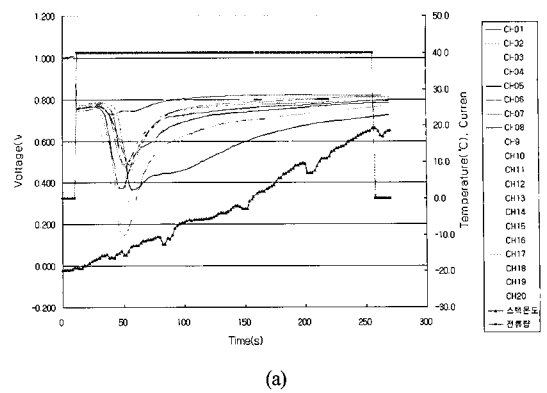
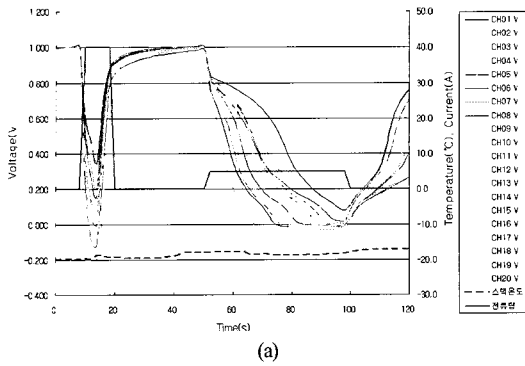


Fig. 6 Cold startup results of PEMFC after operating at (a) 30°C and (b) 40°C.

Fig. 7 Cold startup results of PEMFC after operating at (a) 55°C and (b) 65°C.

적으로 60~70°C에서 운전되어진다. 이 온도는 스택 성능, 가습부하, 냉각부하 등을 고려하여 정해지는데, 연료전지 스택의 경우 동일한 RH에서 운전 온도가 낮을 때는 스택 내 잔존수가 많아 플러딩 조건이 되고, 스택의 온도가 높을 때는 수증기로 배출되는 양이 많아 건조 조건이 된다.

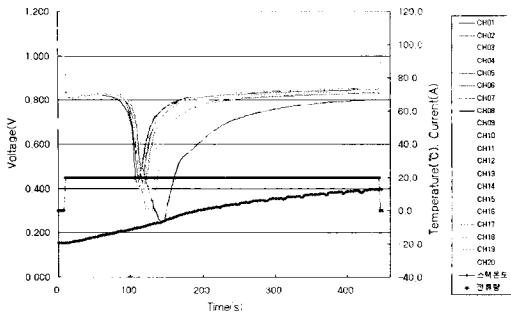
이러한 운전 온도에 따른 잔존수 변화는 냉시동 성능에도 큰 영향을 미치게 되는데, 특히 저온운전 후 바로 동결되는 상황에서는 스택 내에 응축된 많은 물로 인해 문제가 발생할 수 있다.

Fig. 6은 시동 정지 전 스택 운전 온도에 따라 냉시동한 결과이다. 저온 운전 정지 조건을 모사하기 위해 스택 온도 0°C에서부터 SR 3/4 조건의 102A로 운전하였고, 냉각수 입구 온도가 (a) 30°C 와 (b) 40°C 도달한 후 30초 동안 SR 1.5/2.0 조건의 256A 유량으로 퍼지하였다. -20°C에서 soaking

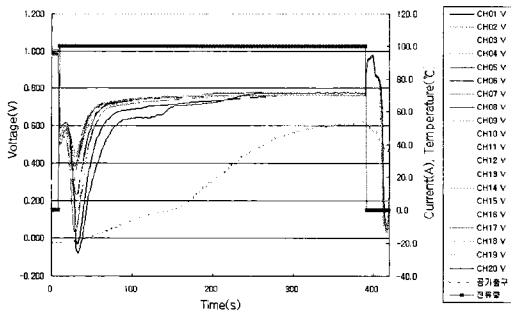
후 SR 3/4의 고유량으로 냉시동 했음에도 불구하고 전류인가 후 바로 ice blocking에 의한 역전압이 발생하였고, 전류 차단 후 전류량을 줄여 인가했을 때도 바로 역전압이 나타났다.

이상의 결과로부터 저온에서 운전 정지시에는 스택 내 물 축적량이 많아 냉시동시 빠르게 ice blocking이 일어나는 것으로 판단되고, 한번 ice blocking에 의해 냉시동이 실패하였을 때는 전류량을 줄여도 바로 전압강하가 나타남을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 Fig. 6에서와 동일하게 운전 및 퍼지를 실시한 후 온도를 (a) 55°C와 (b) 65°C까지 올려 운전한 후 -20°C에서 냉시동한 결과이다. 두 조건 모두 안정적인 냉시동이 가능하였지만, 고온 운전 후가 더 높은 냉시동 성능을 나타냈다. 스택 운전 온도가 높을수록 스택 내 잔존수가 줄어들어 ice



(a)



(b)

Fig. 8 Time evolution of cell voltages and temperature during cold startup at (a) 20A, (b) 100A.

Table 1 Detailed results during cold startup at 20A ~ 100A

	Load(A)	Lowest voltage(V)	Time at lowest voltage(s)
1	20	0.249	134
2	40	0.214	60
3	70	0.246	26
4	100	0.076	24

blocking까지 도달하는 시간이 길어짐에 따라 발열 시간을 증가되기 때문에 스택 해동을 가능하게 한 것으로 판단된다. 따라서 저온운전 후 동결되는 상황에서는 -20°C 냉시동을 위해 운전 정지 후 히터나 자체발열을 이용하여 최소 55°C까지 스택의 온도를 상승시키는 것이 필요함을 알 수 있다.

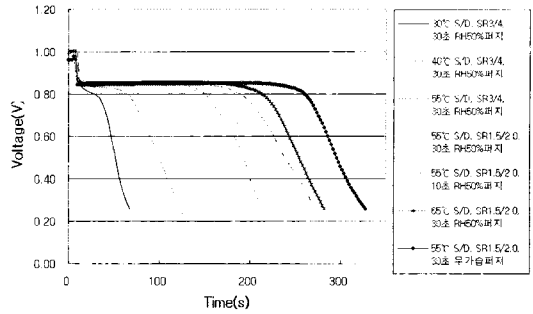


Fig. 9 Ice blocking test results after various operating condition.

3.3 인가 전류량에 따른 냉시동 특성

냉시동시 자체 발열로 스택의 온도를 상승시키기 위해서는 반응가스 공급 후 연료전지 스택에 전류 인가를 통한 발열반응을 이용해야 하는데, 초기 전류량에 따라 다양한 전압 특성을 나타낸다. Fig. 8은 (a) 20A와 (b) 100A의 전류를 인가한 후 스택 전압 및 온도 변화를 나타낸 그래프이다. 인가된 전류가 적을 때는 ice blocking 도달시간과 해동시간이 길어지고, 클 때는 전압강하가 커지고, 빠른 해동을 보여준다. Table 1은 인가된 전류에 따라 냉시동 결과를 분석한 것이다. 40~70A 전류 사이에서 0.2V 이상의 안정적인 최저전압과 60초 이내의 빠른 해동 성능을 보였다. 따라서 전압 안정성을 확보하면서 가능한 빠르게 스택을 해동시키기 위해서는 스택과 시스템 성능을 고려한 전류량 조절이 필요하다.

3.4 IBT(Ice blocking test) 결과

Ice blocking test를 이용하여 스택 내 잔존하는 물, 특히 냉시동 성능을 나타내는 cathode 전극내 물을 간접적으로 측정할 수 있다. Fig. 8은 다양한 운전 및 퍼지 조건에 따른 ice blocking test 결과를 나타낸 것으로 20셀 전압 결과를 평균하여 나타낸 것이다.

퍼지 시간보다는 상대적으로 운전 온도가 높고, 무가습 퍼지와 고SR 운전을 적용했을 때 전압 감소가 나타나는 시간이 크게 길어졌다.

Table 2 Detailed results using ice blocking test

	Operation condition		Purge condition		Ice blocking time(s)	Cumulative produce water(mg/cell)
	SR	Temp.(°C)	time(s)	RH(%)		
1	3/4	30	30	50	42	39.2
2	3/4	40	30	50	94	87.8
3	3/4	55	30	50	244	227.9
4	1.5/2.0	55	30	50	198	184.9
5	1.5/2.0	55	10	50	186	173.7
6	1.5/2.0	65	30	50	248	234.6
7	1.5/2.0	65	30	0	290	270.9

Table 2는 Fig. 9에서 측정된 ice blocking 발생 전까지 걸리는 시간과 그때까지의 생성물량을 계산하여 나타낸 결과이다. Ice blocking time은 스택 평균 전압 0.4V를 기준으로 하였고, 이는 셀간 내부 물량 편차로 인해 20셀 중 일부 셀전압은 이미 0V로 떨어져 발열이 어렵기 때문에 0.4V의 높은 값으로 적용하였다. 스택 평균 전압이 0.4V 될 때까지 cathode에서 생성 가능한 물량을 계산한 결과 30°C부터 10°C 증가할수록 약 2배의 물 생성량이 증가함을 알 수 있다. 이것은 냉시동시 10°C의 운전온도 상승이 ice blocking 시간을 2배 지연시키는 결과를 나타내므로 물량 기준으로 냉시동 성능이 2배 향상되었다고 말할 수 있다. 또한 고 SR운전의 경우에는 SR 1.5/2.0 대비 3/4가 약 30%의 냉시동 성능 증가 효과가 있고, RH 50%퍼지 대비 무가습 퍼지의 경우에는 약 20%의 효과가 있음을 ice blocking test를 통해 확인하였다.

4. 결 론

PEMFC 스택 냉시동을 실시함으로 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 연료전지 스택 냉시동시 셀전압 변화는 1) 전류인가에 의한 전압 하강단계, 2) 발열반응이 진행됨에 따라 스택 온도상승에 의한 전압 상승단계, 3) cathode 전극내 ice blocking에 의한 전압 하강단계, 4) 전극내 얼음 해동에 의한 전

압 상승단계의 4단계로 나타남을 확인하였다. 역전압 없이 안정적으로 냉시동을 완료하기 위해서는 3단계에서 발생하는 ice blocking에 의해 cathode 전극이 완전히 막히기 전에 4단계에서 발생하는 자체발열 또는 외부 열원에 의해 전극내 얼음이 해동되어야 함을 알 수 있었다.

- 2) 40°C 이하에서 운전 후 -20°C 부터 냉시동을 실시한 결과 셀내 응축된 과량의 물 때문에 ice blocking이 빠르게 발생하였고, 이는 충분한 해동시간을 확보해 주지 못하여 자체발열 냉시동에 실패하였다. 스택 온도를 55°C 이상에서 운전한 후 동일 조건으로 운전시에는 -20°C 냉시동이 가능하였다. 따라서 저온운전 후에는 스택 동결 전에 빠르게 스택 온도를 상승시켜 스택 내 물을 제거시킬 수 있는 히팅 기술이 필요하다.
- 3) 자체발열 냉시동을 위한 전류인가시 20~100A 모두 -20°C 냉시동이 가능하였지만 고전류에서는 해동시간이 빠른 대신 초기 전압강하가 크고, ice blocking이 빠르게 일어남에 따른 역전압 발생 가능성이 높으므로 냉시동시 스택 및 연료전지 시스템 성능을 고려하여 전류량 선정이 필요하다.
- 4) 다양한 조건하에서 정지시 스택 내 물량에 따라 냉시동 특성이 달라지고 이를 정량적으로 판단하는데 ice blocking test(IBT)가 유용함을 확인하였다. 이 평가를 통해 온도가 운전 정지 전 10°C 올라갈 때마다 cathode 전극에서 생성가

능한 물량이 약 두배로 증가함으로 물량 기준 냉시동 성능이 두배 향상되었고, SR을 1.5/2.0 대비 3/4로 했을 경우 약 30%의 성능 증가, RH 50% 퍼지가 아닌 무가습 퍼지를 실시하였을 경우 약 20%의 냉시동 성능 증가가 나타났다.

후 기

본 연구는 산업자원부 신·재생에너지 프로젝트형 기술개발사업인 “자동차구동용 80kW급 PEMFC 발전모듈 개발”의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) D. Picot, R. Metkemeijer, J.J. Beziau, L. Rouveyre, “Impact of the water symmetry factor on humidification and cooling strategies for PEM fuel cell stacks”, J. Power Source, Vol. 75, pp. 251-260.
- 2) Trung Van Nguyen, Mack W. Knobbe “A liquid water management strategy for PEM fuel cell stacks”, J. Power Source, Vol. 114, pp. 70-79.
- 3) E.A. Cho, J.J. Ko, H.Y. Ha, S.A. Hong, K.Y. Lee, T.W. Lim, And I.H. Oh, “Effects of water removal on the performance degradation of PEMFCs repetitively brought to 0°C”, J. electrochem. Soc. Vol. 151, pp. 661-665.
- 4) Qunhui Guo, Zhigang Qi, “Effect of freeze-thaw cycles on the properties and performance of membrane-electrode assemblies”, J. Power Source, Vol. 160, pp. 1269-1274.
- 5) Charles Lee, Walter Merida, “Gas diffusion layer durability under steady-state and freezing conditions”, J. Power Source, Vol. 164, pp. 141-153.
- 6) Qiang Yan, Hossein Toghiani, Young-Whan Lee, Kaiwen Liang, Heath Causey, “Effect of sub-freezing temperature on a PEMFC performance, startup and fuel cell components” J. Power Source, Vol. 160, pp. 1242-1250.
- 7) M. Oszcipok, M.Zedda, D. Riemann, D. Geceler, “Low temperature operation and influence parameters on the cold start ability of portable PEMFCs” J. Power Source, Vol. 154, pp. 404-411.
- 8) Y. Ishikawa, H. Hamada, M. Uehara, M. Shiozawa, “Super-cooled water behavior inside polymer electrolyte” J. Power Source, Vol. 179, pp. 547-552.
- 9) Hongwei Wang, Junbo Hou, Hongmei Yu, Shucheng Sun, “Effects of reverse voltage and subzero startup on the membrane electrode assembly of a PEMFC” J. Power Source, Vol. 165, pp. 287-292.
- 10) J. Larminie, A. Dicks, “Fuel cell systems explained, second ed.,” Wiley, 2003.