

<학술논문>

DOI:10.3795/KSME-B.2010.34.6.643

수소극 Dead-End 모드 고분자 전해질 연료전지의 실험적 연구[§]

지상훈* · 황용신** · 최종원** · 이대영*** · 박준호** · 장재혁**** · 김민수** · 차석원**†

* 서울대학교 지능형융합시스템학과, ** 서울대학교 기계항공공학부, *** 한국과학기술연구원 에너지메카닉스센터, **** 삼성전기 중앙연구소

Experimental Study of Performance of PEMFC Operated in Dead-End Mode

Sanghoon Ji^{*}, Yong-Sheon Hwang^{**}, Jong Won Choi^{**}, Dae-Young Lee^{***}, Joonho Park^{**},
Jae Hyuk Jang^{****}, Min Soo Kim^{**} and Suk Won Cha^{**†}

^{*} Dept. of Intelligent Convergence systems, Seoul Nat'l Univ.,
^{**} School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul Nat'l Univ.,
^{***} Energy Mechanics Center, Korea Institute of Science and Technology,
^{****} Corporate R&D Institute, Samsung Electro-Mechanics

(Received January 7, 2010 ; Revised March 31, 2010; Accepted April 5, 2010)

Key Words: PEMFC(고분자 전해질 연료전지), Dead-end(데드엔드), Anode(수소극), Cathode(공기극), Purging(퍼징)

초록: 출구부가 폐쇄된 데드엔드 모드 운전은 연료이용률이 높고, 부가장치 소모동력이 작기 때문에 소형 연료전지 분야에 널리 적용되고 있다. 하지만 수증기나 질소 등과 같은 불순물의 축적으로 인해 성능이 저하되는 단점을 가지고 있다. 본 논문에서는 이러한 성능 저하의 요인 중 수분 축적의 영향을 알아보기 위해 부하 방식에 따른 거동, 퍼징 전후 분극 성능, 수분 축적 분포, 공기극 상대습도에 따른 성능을 알아보았다. 본 실험에 적용된 운전 조건에서의 성능 거동은 정전압 부하(0.4V)보다 정전류밀도 (600mA/cm²)부하에서 보다 안정적으로 나타났다. 가시화 창을 통해 수소극에 축적된 대부분의 수분은 출구부에 가까운 부분에 분포함을 알 수 있었다. 또한 공기극 상대습도(0.15, 0.4, 0.75 RH)가 높아질수록 성능 유지 시간은 감소한 반면 성능 감소율은 증가하였다. 특히, 상대습도 0.15에서의 성능 기준으로 평균출력밀도는 51% 증가하였고, 평균성능유지시간은 25% 감소하였다.

Abstract: Portable fuel cells are commonly operated in the dead-end mode because of such as high fuel utilization. However, the performance of such systems deteriorates continuously with an increase in the amount of by-products such as water vapor and nitrogen. In this study, to verify the effect of water vapor on Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs), constant-load experiments were carried out for a current density of 600 mA/cm² and a voltage of 0.4 V, respectively. The performance of the cell was more stable under constant voltage conditions than under constant current density conditions. Condensed water accumulated in the anode channel near the cell outlet. The experimental results show how the relative humidity (RH = 0.15, 0.4 and 0.75) of air at the cathode side affect the performance of PEMFCs with dead-end anode. At RH values higher than 0.15, the mean power density increased by up to 51% and the mean purge duration decreased by up to 25% compared to the corresponding initial values.

1. 서론

최근 전인류가 당면한 화석에너지 고갈문제는 신재생에너지 연구개발의 필요성을 높이고 있다. 이들 중 고효율이며 친환경적 특성을 모두 갖춘 수소연료전지 분야는 다양한 곳에 적용이 가능한

기술로써 현재의 화석에너지 체계를 대신할 만한 유력한 후보로 여겨지고 있다. 이들 중 작동 온도가 상온에 가깝고, 시동 시간이 짧은 고분자 전해질 연료전지는 자동차와 같은 이동 기기의 동력원으로 각광 받고 있다.⁽¹⁾ 하지만 연료전지 시스템을 이동 기기에 탑재하기 위해선 별도의 연료 저장 장치를 싣고 다녀야 하는 단점이 있다. 이에 따라 연료이용률이 높은 연료전지 운전 모드에 대한 연구의 필요성이 높아지고 있는 실정이다. 연료전지 운전 방식은 채널 출구부의 형태에 따라 flow-

§ 이 논문은 대한기계학회 2009년도 추계학술대회 (2009. 11. 4.-6., 용평리조트) 발표논문임

† Corresponding Author, swcha@snu.ac.kr

through 모드와 dead-end 모드로 나뉘어질 수 있다.⁽²⁾ 채널 출구부가 개방된 flow-through 모드는 수소이용률이 1 보다 크기 때문에 반응하지 못한 수소는 그대로 배출된다. 이에 비해 출구부가 폐쇄된 dead-end 모드에서는 수소이용률이 1에 가깝기 때문에 공급된 수소는 모두 반응에 이용된다. 따라서 이동 기기에 적용되는 연료전지 시스템에는 연료이용률이 높고, 부가장치 소모동력이 작은 dead-end 모드 운전을 할 필요가 있다.^(3,4)

Dead-end 모드 운전에서는 시간이 경과함에 따라 연료전지 내부에 불순물이 축적되어 성능 악화가 발생하게 된다. 특히 수소극 dead-end 모드 운전에서의 성능 악화 요인으로는 공급 공기로부터의 질소크로스오버(Nitrogen Crossover), 가습 수분과 역확산(Back Diffusion)에 의한 수분 축적 등이 있다.^(5,6) 이러한 불순물 축적에 의한 성능 악화는 수소극 퍼징을 통해 완화될 수 있지만 빈번한 퍼징을 통해 발생하는 연료이용률 악화는 시스템 효율을 저하시키는 요인이 될 수 있다.

2. 실험 장치 및 방법

Fig. 1은 본 연구에 사용된 실험 장치의 구성을 나타내고 있다. 셀 온도는 카트리지히터, 열전쌍 그리고 AC 팬을 통해 조절하였다. 수소극 퍼징을 위한 솔레노이드 밸브 개폐는 셀 전압 또는 전류 신호를 통해 자동으로 조절된다. Dead-end 모드 운전 시 수소극 압력은 아날로그 압력 레귤레이터를 통해 조절하였다. Fig. 2는 실험에 사용된 단위셀을 나타내고 있으며, 활성 면적은 25cm², 무게는 1.3kg 이다. 수소극 유로는 1 열 serpentine, 공기극 유로는 2 열 serpentine 구조로 이루어져 있다. 수소극 엔드플레이트는 폴리카보네이트 가시화창을 적용하였다.⁽⁷⁾ MEA는 3M 7-layer 를 사용하였고, 세부 디자인 파라미터는 Table 1에 제시하였다. 연료는 고순도 수소와 공기를 공급하였고, 버블러타입 가습기를 통해 가습 해주었다. 전자부하기는 Agilent사의 N3300A 시리즈를 사용하였다. 실험은 셀의 상태를 정상화하기 위해 성능 측정에 앞서서 30분 동안의 flow-through 모드 예비운전을 실행해 주었다. Dead-end 모드 운전 시 정전류 부하에서는 600mA/cm² (Purging @ 400mA/cm²)의 전류 밀도, 정전압 부하에서는 0.4V(Purging @ 0.3V)의 전압을 인가하였다. 퍼징 밸브는 수소극 출구부에 설치하였고, 퍼징 기준 신호 이하에서 5초 동안 열려있도록 프로그래밍하였다.

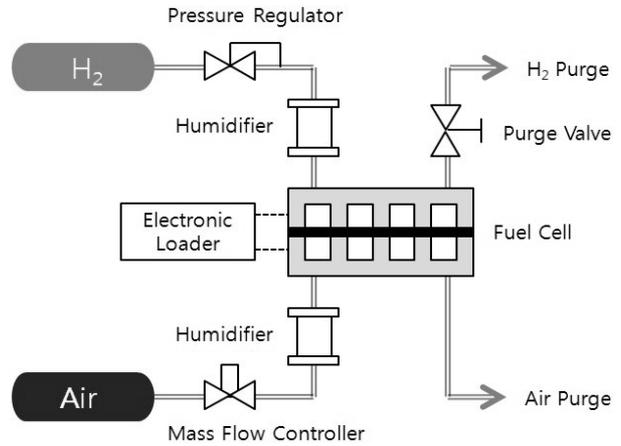


Fig. 1 Schematic of experimental setup

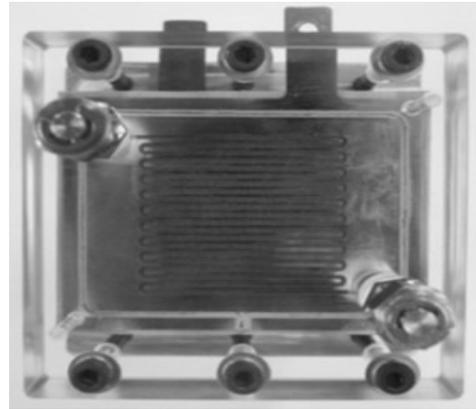


Fig. 2 Transparent unit cell

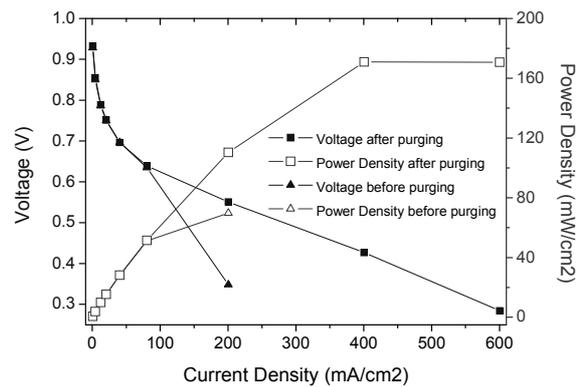


Fig. 3 Comparison of polarization performance before and after anode purging

3. 실험 결과 및 토의

3.1 Dead-end 모드 운전 특성

3.1.1 퍼징 전후 분극 성능

연료전지 운전 모드 중 flow-through 모드에서는

물이나 질소와 같은 불순물이 출구를 통해 배출되게 된다. 이에 따라 셀 성능은 지속 시간에 관계 없이 대개 일정하게 나타난다. 이에 비해 dead-end 모드 운전 성능은 연료전지 내부에 불순물이 축적되어 시간이 지남에 따라 변화하는 특성을 가진다. 본 절에서는 분극 곡선을 통해 dead-end 모드 퍼징 전후의 성능 차이를 알아 보았다. Dead-end 모드 운전 시 셀 온도는 55°C로 조절하였고, 수소/공기는 RH 0.75/0.75 로 공급해 주었다. Fig. 3 은 정전압 0.4V dead-end 모드 운전 시 퍼징 전후의 전압과 출력밀도 성능을 나타내고 있다. 전류밀도 0~80mA/cm² 에서의 퍼징 전후 성능은 크게 차이가 없다. 하지만 전류밀도 200mA/cm² 에서의 전압(출력밀도)은 퍼징 후 성능 기준으로 0.15V(40.6mW/cm²) 감소하였다. 최대출력밀도는 퍼징 후의 그것과 비교해 40% (69.7/170.9mW/cm²) 밖에 되지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과는 통해 dead-end 모드 운전 시 시간이 경과함에 따라 물질 전달 성능을 악화시키는 환경이 셀 내부에 형성되고 있음을 말해주고 있다.

3.1.2 수소극 수분 축적 분포

본 실험에 적용된 수소극 가시화창은 수소극 수분 축적 양상을 살펴보았다. 수분은 셀의 다른 부분들에 비교해 온도가 낮은 가시화창의 벽면에 응결된다.^(8,9) Fig. 4 와 같이 수분 분포는 채널 아래쪽으로 갈수록 증가함을 알 수 있으며 이는 유동이 왼쪽 상단에서 오른쪽 하단으로 진행되기 때문이다. 반응이 진행됨에 따라 채널 끝 단에서부터 수분 축적이 일어남을 확인할 수 있었다.⁽¹⁰⁾

3.1.3 부하 방식에 따른 운전 성능

셀 성능은 작동 환경이 비정상 상태인 경우 부하 방식에 따라 거동의 차이를 보이게 된다.⁽¹¹⁾ 이는 불순물 축적으로 인해 시간에 따라 내부 환경이 변화하는 dead-end 모드 운전에서도 나타나게 된다. Fig. 5 는 수소극 퍼징 후 30 분 동안의 출력 밀도를 나타내고 있다. 셀 온도는 50°C로 조절하였고, 수소/공기는 RH 0.75/0.75 로 공급하였다. 초기 출력 밀도가 200mW/cm² 인 구간에서의 성능 비교를 위해 정전류/정전압 부하에서 각각 600mA/cm² 전류밀도, 0.4V 전압을 인가해 주었다. 두 가지 부하 방식 중 상대적으로 높은 전류밀도가 인가된 정전류 부하에서(정전압 부하 시 30 분 동안 약 400mA/cm² 인가됨) 성능 거동이 불

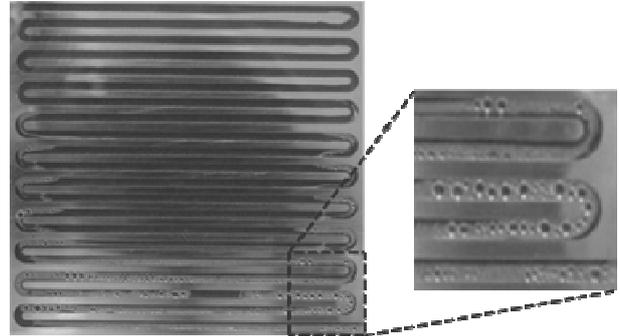


Fig. 4 Water accumulation in the anode side

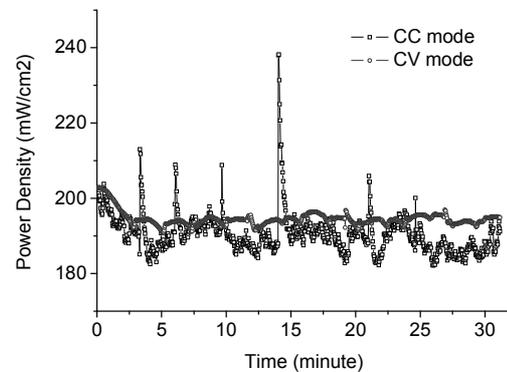


Fig. 5 Power density with respect to time under different load conditions

안정하게 나타났다. 최대-최소 출력밀도 차이는 정전류, 정전압 부하에서 각각 56mW/cm²(최대: 238, 최소: 182), 8mW/cm²(최대: 203, 최소: 195) 이었다.

3.2 공기극 상대습도에 따른 운전 모드별 성능

3.2.1 Flow-through 모드 운전에서의 공기극 상대습도에 따른 성능

Fig. 6 은 flow-through 모드 운전 시 공기극 상대습도에 따른 전류밀도-전압 성능을 나타내고 있다. 수소와 공기는 셀이 최고의 성능을 보였던 유량으로(수소/공기 당량비: 1A/cm² 기준 1.5, 6.2) 공급해 주었다. 공기극 습도가 높을수록 전반적으로 성능이 향상되는데 이는 전해질 내 수분 함유량이 증가해 이온전도저항(ohmic loss)이 감소되었기 때문이다.⁽¹²⁾ 800mA/cm² 이상의 전류밀도 영역에서는 플러딩 발생으로 인해 RH 1.0 에서와 RH 0.7 의 성능은 큰 차이를 보이지 않는다.

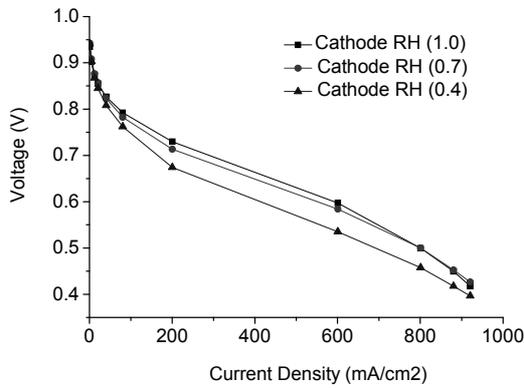


Fig. 6 Effect of cathode humidification conditions with flow-through mode

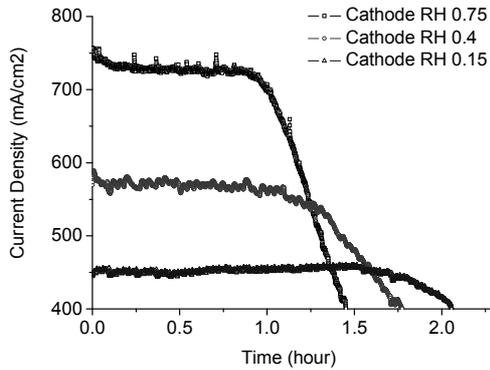


Fig. 7 Current density with respect to time during one purge cycle

유량으로(수소/공기 당량비: 1A/cm² 기준 1.5, 6.2) 공급해 주었다. 공기극 습도가 높을수록 전반적으로 성능이 향상되는데 이는 전해질 내 수분 함유량이 증가해 이온전도저항(ohmic loss)이 감소되었기 때문이다.⁽¹²⁾ 800mA/cm² 이상의 전류밀도 영역에서는 플러딩 발생으로 인해 RH 1.0 에서와 RH 0.7 의 성능은 큰 차이를 보이지 않는다.

3.2.2 Dead-end 모드 운전에서의 공기극 상대습도에 따른 성능

Fig. 7 은 정전압 0.4V dead-end 모드 운전 시 공기극 상대습도에 따른 전류밀도 성능을 (Purging @ 400mA/cm²) 나타내고 있다. 실험 조건은 Table. 1 에 제시하였다.

3.1 절의 flow-through 모드 운전에서와 같이 공기극 상대습도가 높을수록 초기 성능은 향상된다. 하지만 임의의 시점부터 전류밀도가 급격히 감소하며 상대습도가 높아도 성능이 낮아지는 구간이 존재하게 된다. 또한 상대습도가 높아짐에

Table 1 Experimental conditions and MEA design parameters

Parameter	Anode	Cathode
Fuel composition	H ₂	Air
Inlet pressure (kPa)	20	10
Relative Humidity (RH)	0.75	0.15 0.4 0.75
Stoichiometric Factor	-	2.5
Cell temperature (°C)	55	
Load voltage (V)	0.4	
Purging time (s)	5	
Membrane thickness (mm)	0.03	
Catalyst loading (mg/cm ²)	0.6 Pt-Ru	0.4 Pt

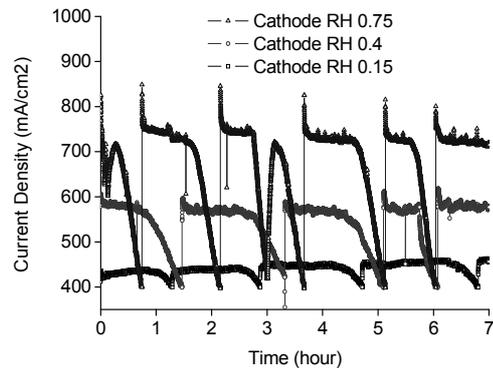


Fig. 8 Effect of cathode humidification conditions with dead-end mode during 7 hours

따라 성능 초기 성능 유지 시간이 짧아지고, 성능 감소율은 증가함을 알 수 있다. Fig. 8 은 7 시간 동안의 주기 데이터를 나타낸 것이다. RH 0.75 에서는 첫 번째와 세 번째 사이클에서 다소 불안정한 전류밀도 거동을 보인다. 이를 통해 공기극 상대습도가 높아짐에 따라 수분에 의한 플러딩⁽¹³⁾의 영향이 커짐을 알 수 있다. 본 실험 결과를 통해 알 수 있듯이 flow-through 모드와 마찬가지로 dead-end 모드에서도 공기극 습도가 높아질수록 막의 이온전도저항이 감소해 초기 성능이 향상된다는 것을 알 수 있다. 하지만 반응이 활발히 진행(전류밀도가 높은)됨에 따라 셀 내부의 수분 축적 속도가 빨라져 성능 악화율이 증가됨을 알 수 있다. Fig. 9 는 데드엔드 모드 운전 시 평균

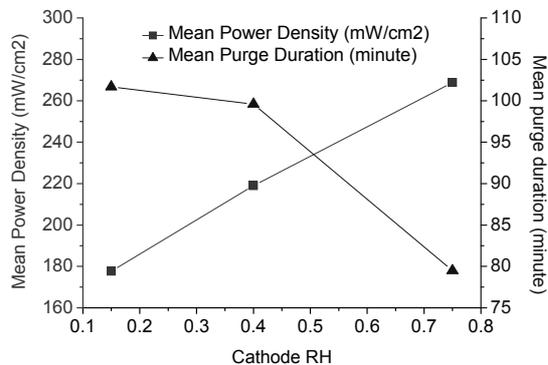


Fig. 9 Comparison between mean power density and mean purge duration on cathode humidification conditions

출력밀도와 평균퍼징주기를 나타내고 있다. 공기극 습도가 높을수록 평균출력밀도는 향상되고, 평균퍼징주기는 짧아짐을 알 수 있다. RH 0.15 성능 기준으로 평균출력밀도는 각각 23%, 51% 증가하였다. 이는 고출력밀도가 요구될 시 공기극 연료의 충분한 가습이 필요함을 의미하는 것이다. 평균퍼징주기는 각각 2%, 25% 감소하였다. 특히 RH 0.4 와 비교해 RH 0.7 에서의 평균퍼징주기는 급격히 빨라짐을 알 수 있다. 이는 상대습도가 높게 운전될 시 잦은 퍼징으로 인해 연료이용률 악화가 발생됨을 있음을 의미하는 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 dead-end 모드 운전 시 수분 축적의 영향을 퍼징 전후 분극 성능, 수소극 가시화, 부하 방식에 따른 성능 거동을 통해 살펴보았다. 또한 공기극 상대습도에 따른 성능을 flow-through 와 dead-end 모드 운전에서 비교해 보았다.

(1) Dead-end 모드 운전 시 고전류밀도 영역 성능은 물질 전달 악화로 인해 퍼징 전후에 있어서 상당한 차이가 발생한다.

(2) Dead-end 모드 운전 시 부하 방식에 따라 거동의 차이를 보였고, 본 실험에 적용된 운전 조건에서 정전압 부하에 비해 정전류 부하 방식에서 불안정한 성능을 보인다.

(3) Flow-through 모드 운전 시 공기극 상대습도가 높을수록 이온전도저항이 감소해 성능이 전반적으로 향상된다.

(4) Dead-end 모드 운전 시 공기극 상대습도가 높을수록 따라 이온전도저항이 감소해 초기 성능이 향상된다. 하지만 수분 축적 속도 또한 빨라

져 성능 감소율은 증가한다.

(5) Dead-end 모드 운전 시 공기극 상대습도가 높을수록 평균출력밀도는 증가하는 반면 평균퍼징주기는 감소한다.

후 기

본 논문은 지식경제부 지원 차세대 신기술 개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- (1) Dönitz, W., 1998, "Fuel Cells for Mobile Applications, Status, Requirements and Future Application Potential," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 23, No. 7, pp 611~615.
- (2) Barbir, F., 2005, *PEM fuel cells: Theory and practice*, Elsevier Academic Press, New York
- (3) Larminie, J. and Dicks, A., 2002, *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, Chichester
- (4) Cacciola, G., Antonucci, V., Freni, S., 2001, "Technology up Date and New Strategies on Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, Vol. 100, pp 67~79.
- (5) Dumercy, L., Péra, M. C., Glises, R., Hissel, D., Hamandi, S., Badin, F., Kauffmann, J. M., 2004, "PEFC Stack Operating in Anodic Dead End Mode," *Fuel Cells*, Vol. 4, No. 4, pp 352~357.
- (6) Himanen, O., Hottinen, T., Tuurala, S., 2007, "Operation of a Planar Free-Breathing PEMFC in Dead-End Mode," *Electrochemistry Communications*, Vol. 9, pp 891~894.
- (7) Spornjak, D., Prasad, A. K., Advani, S. G., 2007, "Experimental Investigation of Liquid Water Formation and Transport in a Transparent Single-Serpentine PEM Fuel Cell," *Journal of Power Sources*, Vol. 170, pp 334~344.
- (8) Kim, H. I., Nam, J. H., Shin, D. H., Chung, T. Y. and Kim, Y. G., 2009, "Experimental and Numerical Assessment of Liquid Water Exhaust Performance of Flow Channels in PEM Fuel Cells," *Trans. of the KSME(B)*, Vol. 33, No. 2, pp. 85~92
- (9) Ge, S., Wang, C. Y., 2004, "Liquid Water Formation and Transport in the PEFC Anode," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 154, No. 10, pp B998~B1005.
- (10) Siegel, J. B., McKay, D. A., Stefanopoulou, A. G., Hussey, D. S., Jacobson, D. L., 2008, "Measurement of Liquid Water Accumulation in a PEMFC with Dead-Ended Anode," *Journal of the Electrochemical*

Society, Vol. 155, No. 11, pp 1168~1178.

(11) O'Hayre, R., Cha, S. W., Colella, W., Prinz, F. B., 2005, "Fuel Cell Fundamentals," *Wiley*, New York

(12) Lim, C and Wang, C. Y., 2004, "Effects of Hydrophobic Polymer Content in GDL on Power,"

Electrochimica Acta, Vol. 49, pp 4149~4156.

(13) Kim, H. S. and Min, K. D., 2006, "Effect of Main Operating Conditions on Cathode Flooding Characteristics in a PEM Unit Fuel Cell," *Trans. of the KSME(B)*, Vol. 30, No. 5, pp. 489~495.