

고분자 전해질형 연료전지 스택개발

조원일, 노용우, 고영태
한국가스공사 연구개발원

Development of Polymer Electrolyte Fuel Cells Stack

Won-ihl Cho, Yong-woo Rho, Young-tai Kho
Korea Gas Cooperation R&D center

서론

고분자 전해질형 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 전해질로서 수소이온 교환 특성을 갖는 고분자 물질을 사용하는 연료전지로서 다른 유형의 연료전지에 비하여 에너지 변환이 우수할 뿐만 아니라, 전력밀도 특성이 우수한 연료전지이다.

고분자 전해질은 다른 전해질과 비교하여 많은 장점을 제공한다. 첫째로 부식성이 강한 액상의 전해질이 없으므로 부식의 위험이 없다는 것이다. 뿐만 아니라 전해질의 흐름이나 고갈 등의 문제가 없으므로 제조 및 조립이 쉽고, 운전 시에 발생할 수 있는 연료와 공기의 압력차를 견딜 수 있는 능력이 액상의 전해질보다 우수하다. 작동 온도가 낮고 냉각 상태의 운전이 빨리 이루어질 수 있다는 점도 PEMFC의 장점이라 하겠다.

PEMFC에 대한 연구가 활기를 띄게 된 것은 fluorinated carbon이 개발되면서 부터이다. DuPont사가 개발한 Nafion^R의 경우 수소 이온 전도도가 클 뿐만 아니라 기계적, 열 적 안정성이 우수하고, 물에 대한 용해도가 없으면서도 물의 폴리머에 대한 용해도가 매우 커서 이상적인 폴리머 전해질의 조건을 갖추고 있다. 1980년대 후반에 제시된 귀금속 촉매의 함량을 획기적으로 줄일 수 있는 방안 역시 PEMFC의 개발 노력을 활발하게 한 이유의 하나이다.

최근의 PEMFC 개발은 전기자동차에의 응용을 목표로 추진되고 있는 실정이다. 이것은 PEMFC가 전기자동차의 동력원으로써의 2차전지의 기술적 제한 요소를 보완 혹은 극복할 수 있는 장점이 있기 때문이다.

발전 장치로서의 연료전지는 수많은 연료전지의 적층(stack)을 통해서 만들어진다. 단위전지는 두개의 전극과 전극 사이의 전해질 및 각각의 전극에 필요한 산화제와 환원제를 공급해 주고 발생한 전류를 집전할 수 있는 양극판으로 구성되어 있다. 단위전지의 reversible potential은 1.2V이나 실제로는 반응에 따른 분극 및 ohmic 분극 등의 이유로 $0.7 \pm 0.1V$ 의 범위에서 운전된다. 이러한 단위전지를 적층하기 위해서는 단위전지 내부 및 단위전지 사이의 기밀 유지와 각각의 단위전지에 반응물을 공급해 주는 가스 유로의 선정 등이 해결되어야 할 매우 중요한 문제가 된다. 본 고에서는 폴리머 연료전지의 고효율 및 고전력밀도를 실현하고자 최적의 전극 구조를 설계하고 또한 전극의 전기 촉매와 전해질인 membrane 사이의 활성 면적을 극대화하는 접합 기술을 확립하여 단위전지에서 성능 향상을 고찰하고, 이러한 기법을 토대로 만든 전지를 적층하여 stack 성능을 고찰하였다.

실험방법

본 연구에서는 전지의 활성 면적을 50cm^2 및 200cm^2 로 제작하여 실험을 하였으며 본 과제와 최종 목표인 1 KW 스택의 제작을 위하여 최종 면적인 $289\text{cm}^2(17\text{cm} \times 17\text{cm})$ 의 활성 면적을 갖는 스택을 제작 실험하였다. 스택 성능 실험을 위하여 50cm^2 5장, 200cm^2 5장 및 289cm^2 5장을 하나의 블록으로 하여 각각의 단위전지 성능과 스택 성능 실험을 하였다. 연료전지에서 가스의 유로형상(flow path)에 따라 성능에 많은 영향을 미치는데 특히 PEMFC의 경우 연료의 입구 측과 출구 측 간의 압력은 멤브레인 자체가 수분을 동반하여 반응을 진행하므로 수분의 제거 및 반응의 원활함을 돕기 위하여 그 편차가 커야 하므로 다양한 디자인을 통하여 알아보았다. 본 연구에서는 압력강하가 큰 series-parallel gas flow가 압력 강하가 거의 없는 Z-pattern gas flow보다 높은 성능을 보여주고 있다. 따라서 series-parallel gas flow로 유로를 결정하였다.

또한 가스 sealing은 연료전지 스택 내에 가압을 함으로써 멤브레인의 전기적 역삼투압이 용이하므로 이온 상호간의 물질전달에 의한 분극을 극소화함으로써 최대의 출력을 얻을 수 있도록, 본 연구팀에서는 가스 sealing에 대한 수차례에 걸친 성능 실험을 토대로 한 결과 O-ring을 graphite의 활성 면적 주위로 에워 쌓는 디자인을 개발하여 실제 성능 실험을 한 결과 상압에서의 성능이 우수하게 나타날 뿐만 아니라 가압실험을 할 경우에도 가스의 누출이 전혀 없고 성능이 월등히 향상됨을 알 수 있었다.

그림 1은 스택의 구성도를 나타낸 그림이다. ①은 전류 집전체로서의 역할과 반응물(수소 및 산소/공기)의 공급 및 반응 생성물의 배출을 위한 통로를 형성시켜 주는 역할을 한다. ②는 양극판(bipolar plate)의 끝단으로 한쪽에만 반응물의 통로 홈이 파져 있으며 ③은 양극판(bipolar plate)으로서 고분자막/전극접합체와 접해 있으며 고분자막/전극 접합체에 반응물을 제공하여 줄 뿐만 아니라 생성된 전류를 집전하여 주는 역할을 한다. ④는 고분자 막이며 ⑤는 양극(산소쪽 전극) ⑥은 음극(수소쪽 전극)이다. 본 발명은 고분자막/전극 접합체를 사이에 두고 각각 수소와 산소가 양극과 음극에 전달되는데 반응물이 서로 혼합되지 않아야 하며 전극과 양극판(bipolar plate)은 전기적으로 접촉되어야 하며 또한 양극판은 전기적으로 단절이 되어야 한다. 따라서 본 발명은 전극에 제공되어지는 반응물의 내부 혼합이 이루어지지 않도록 할 뿐만 아니라 반응물의 외부 누출을 방지할 수 있도록 ⑦의 O-ring과 ⑧의 O-ring을 설치하였으며 고분자막/전극 접합체와 양극판은 전극이 맞닿는 부분을 제외한 곳은 전기적 단절 처리를 하였다. 반응물은 각각 ⑨번 및 ⑩번 홈을 통하여 각각의 전극에 제공되어진다.

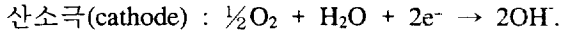
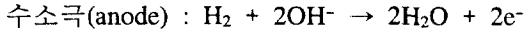
연료는 고순도 수소와 산소를 사용하여 정압으로 유도하여 filter를 거쳐서 질량 유량계에서 조절된 유량으로 나오게 된다. 고분자 연료전지의 연료는 고분자 막이 전하 전도성을 갖기 위하여 적절히 수분을 함량해서 스택으로 유입하여야 하므로 특별히 고안한 가습용기(humidification bottle)를 거쳐서 각각의 스택 연료 유로를 향하게 된다. 스택에서 반응 후 나온 반응 연료는 back pressure regulator를 통하여 가압실험을 할 수 있도록 조절되도록 한 후 수중 포집하게 하였다.

고분자 전해질형 연료전지 스택 성능 특성 측정은 온도와 압력을 변화시키면서 먼저 tri-cell stack 실험 후 5-cell stack 실험으로 하였으며, 온도는 50°C 에서 90°C 사이, 압력은 압력계로 1atm에서 3atm로 변화시켜 가면서 측정하여 이에 따른 전압-전류 성능 곡선을 얻었다.

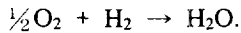
결과 및 고찰

고분자 전해질형 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) 스택의 경우 반응의 경로는 단위전지에서의 경우와 똑같은 메카니즘을 갖는다. 즉, 다공성의 전극 표면에 백금 촉매와 수분이 함량된 전도성 고분자막인 전해질 층에서 연료

가 주입되면서 삼상계면을 형성하여 전기화학반응이 일어나 수소이온은 전해질층을 전기화학적 역삼투압(electroosmosis)에 의하여 산소극에서 물을 형성하고, 전하는 외부 회로로 나가서 부하에서 전력을 공급하는 시스템으로써 각각의 전극에서의 반응식은 다음과 같다.



따라서 전체 반응식은 다음과 같다.



고분자 전해질형 연료전지는 전지의 온도 및 가압 운전을 통하여 전기화학 반응을 촉진시켜 성능을 향상 시킬 수 있다.

그림 2는 반응유효면적이 200cm^2 이며 5개의 전지로 구성된 스택의 각각의 전류밀도에서 단위전지간의 전압을 나타낸 그림이다. 이 그림에서 보면 각 단위전지간 균일한 성능을 보여주고 있으며 60°C , 상압의 조건에 0.7V 에서 약 150mA/cm^2 의 성능을 보여주고 있다. 이는 50cm^2 에서 보다는 성능이 약간 떨어진 정도이나 아주 좋은 성능을 보여주고 있다.

그림 3은 반응유효면적이 200cm^2 이며 4개의 전지로 구성된 스택의 장기운전 실험을 나타낸 것이다. 약 500시간 동안 성능의 저하없이 계속 운전되고 있으며 이 후에도 성능의 저하없이 운전이 계속될 것으로 기대된다. 실험도 계속 되어 질 것으로 각각의 전류밀도에서 단위전지간의 전압을 나타낸 그림이다.

이 스택의 최대출력은 약 200 watt 정도의 출력을 나타내고 있으며 고분자 전해질형 연료전지의 최적운전 조건인 $0.6\text{-}0.7\text{ Volt}$ /단위전지의 조건에서 약 120 watt 정도의 출력을 나타내고 있다.

결론

고분자 전해질형 연료전지 스택 실험을 통한 결론은 다음과 같은 결론을 얻었다.

먼저 스택 개발에 있어

(1) 고분자 전해질형 연료전지 스택 개발에서 기존의 가스킷을 사용하지 않는 양극판을 개발하였다.

반응면적 200cm^2 를 갖는 고분자 전해질형 연료전지 스택 개발에 대하여는

(2) 각 단위전지간 균일한 성능을 보여주고 있으며

(3) 60°C , 상압의 조건에 0.7V 에서 약 150mA/cm^2 의 성능을 보여주고 있다.

(4) 반응유효면적이 200cm^2 이며 4개의 전지로 구성된 스택의 장기운전 실험 결과 약 500시간 동안 성능의 저하 없이 계속 운전되고 있으며 이 후에도 성능의 저하 없이 운전이 계속될 것으로 기대된다.

(5) 이 스택의 최대출력은 약 200 watt 정도의 출력을 나타내고 있으며 고분자 전해질형 연료전지의 최적운전 조건인 $0.6\text{-}0.7\text{ Volt}$ /단위전지의 조건에서 약 120 watt 정도의 출력을 나타내고 있다.

참고 문헌

1. S.Srinivasan, David J. Manko, Hermann Koch, Mohammad A. Enayetullah and A. John Appleby, J. Power Sources, 29, p367, (1990)
2. 고영태, 이진홍, J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, 3 (4), p574, 1992,
3. S.Srinivasan, Omourtag A. Velez, Arvind Parthasarathy, D. J. Manko and A. J. Appleby, J. Power Sources, 36, p299, (1991)
4. 노용우, 조원일, 고영태, 이진홍, 목영일, 화학공학 계제중 (1995)

5. Y.W.Rho, O.A.Velev, S.Srinivasan and Y.T.Kho, J. Electrochem. Soc., 141, 2084 (1994)
6. Y.W.Rho, S.Srinivasan and Y.T.Kho, J. Electrochem. Soc., 141, 2089 (1994)
7. 고영태, 노용우, 화학공업과 기술, 12(4) 10(1994)
8. 고영태, 노용우, 화학공학과 기술, 13(1) 70(1995)

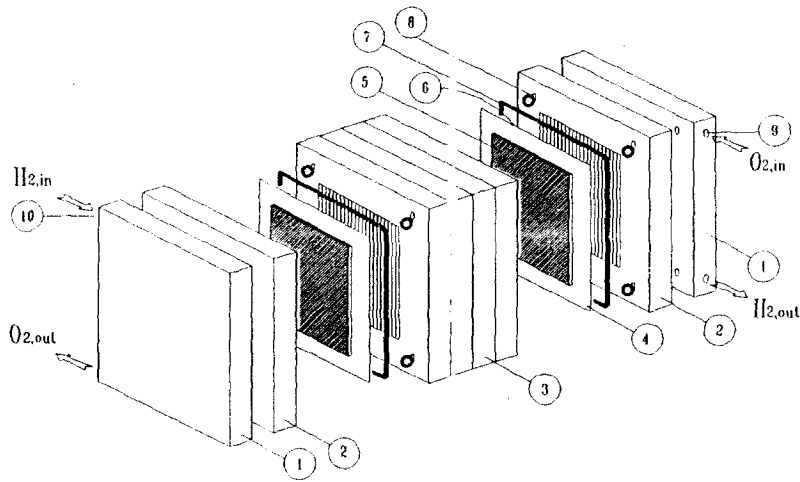


그림 1. 고분자 전해질형 연료전지 스택 구성도

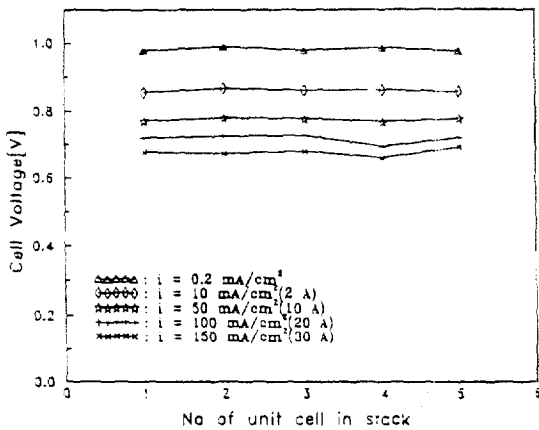


그림 2. 5-cell 스택에서 cell간 성능
 전극 : Globetech, 실험압력:상압
 온도 : 60°C, 유효반응면적:200cm²

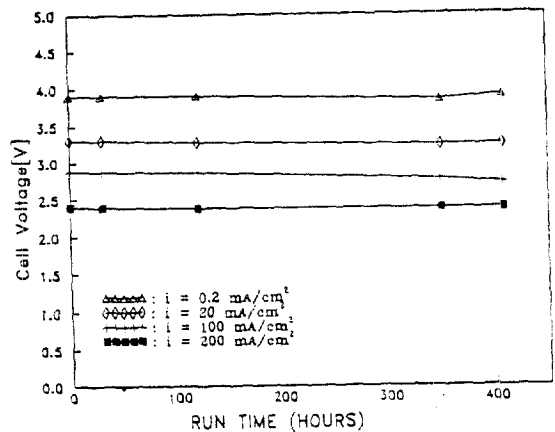


그림 3. PEM 연료전지 4-cell의 장기
 운전 실험
 전극 : Globetech, 실험압력:상압
 온도 : 70°C, 유효반응면적:200cm²