

고분자 전해질형 연료전지의 안정성 평가기법 및 효율 향상에 대한 연구

이광열, 김준범*
 울산대학교 화학공학부
 (jbkim@mail.ulsan.ac.kr*)

Stability Assessment and Efficiency Improvement in PEMFC

Kwangyeol Lee, Junbom Kim*
 Department of Chemical Engineering, University of Ulsan
 (jbkim@mail.ulsan.ac.kr*)

1. 서론

연료전지 실험 data는 안정성이 확보될 경우 보다 정확한 결과를 유추할 수 있다. 기존의 실험 data는 수치가 안정화 되었다는 가정하에 추출되었지만 실제 data는 계속해서 fluctuation이 발생한다. 오차를 줄이기 위하여 다량의 data를 측정하고 이것의 평균값과 표준편차를 도출함으로써 측정치의 신뢰도를 향상시키고 안정성 여부를 판별할 수 있는 stability test system을 구현하였다.

연료전지 반응에서 생성되는 수소이온(H^+) 자체로 자연계에 존재하기는 지극히 어려우며 일반적으로 물과 결합한 형태인 hydronium ion(H_3O^+) 형태로 생성된다. 기체를 가습시킨 후 공급함으로써 전해질막(membrane)의 이온전도성을 높이고 연료전지의 지속적인 반응을 유지할 수 있다. 기존 시스템에서는 반응기체를 humidifier에서 가습한 후 연료전지에 공급하기 때문에 시스템 유지를 위한 추가적인 에너지 소모가 늘어나게 된다. 본 연구에서는 수소에 물을 일정량 흘려주는 방식을 고안하여 실험을 수행하였다. 시스템 유지에 필요한 장치와 에너지 소모를 줄임으로서 연료전지의 에너지 효율을 높이는데 기여할 것으로 사료된다.

PEMFC(proton exchange membrane fuel cell)는 고분자 전해질을 사용하여 높은 에너지밀도 구현이 가능하고 낮은 온도에서도 운전이 가능하지만 반응에서 물이 생성되기 때문에 빙점 이하에서 운전할 경우 성능이 저하되는 것으로 보고 되고 있다. 이와 같은 성능저하 및 수명단축을 방지하기 위한 방안에 대하여 연구를 수행하였다. 공기로 연료전지 내부를 purge할 경우 부가적인 장치가 필요 없이 연료전지에 적용이 가능하기 때문에 시스템을 간소화할 수 있다는 장점이 있다.

2. 실험

Anode측에는 일반 공업용 수소가 humidifier를 거쳐 공급되고, cathode측에는 compressor에 저장되었던 공기를 상압의 조건으로 humidifier를 거친 후 공급하였다. 전해질막은 Dupont사의 Nafion 115를 사용하였으며 과산화수소와 황산으로 무기물과 유기물의 제거하고 이온교환공정을 거친 후 사용하였다. 전극은 E-tek사의 2 mgPt/cm²인 carbon cloth를 사용하였고, 전극과 전해질을 130°C, 3 Mton에서 90초 동안 압착하여 MEA를 제조하였다. 전극의 크기는 25cm²와 5cm²의 두 종류의 cell을 사용하였으며, 3기압 하에서 수소측 humidifier의 온도를 90°C, cell의 온도를 80°C, 공기측 humidifier의 온도를 85°C로 유지한 상태

에서 activation 과정을 거쳐 성능변화가 없음을 확인한 후 실험을 수행하였다. 실험의 기본조건은 1기압 하에서 각각의 온도로 90/80/85를 사용하였다. 전반적인 control system은 Labview를 사용하여 구성하였으며, compact field point(cFP)를 사용하여 여러 장치를 제어하였다. cFP를 사용함으로써 기존에 각각 조작되었던 MFC controller와 multimeter 작업들도 통합할 수 있었다. 연료 계통에 이상이 생겨 수소의 유량이 감소할 경우에 게이지의 값을 입력받아 cell 손상을 미연에 방지하는 등의 추가적인 기능을 부여함으로써 연료전지를 보다 더 안정적으로 운전할 수 있는 시스템을 구성하였다. 본 연구를 통하여 개발된 실험장치의 기본 구성도를 그림 1에 나타내었다.

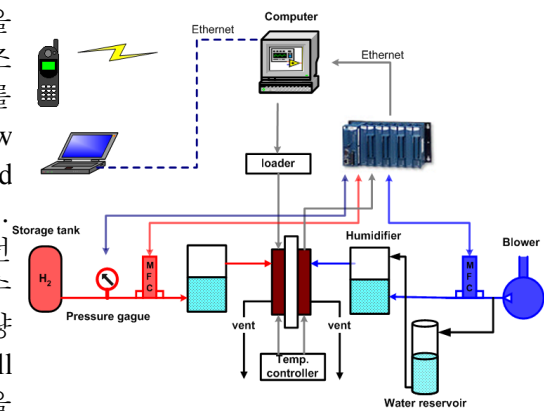


그림 1. 실험장치의 기본 구성도

3. 결과 및 고찰

3.1. Stability test system

연료전지의 안정성을 장시간에 걸쳐 측정하기 위하여 stability test system을 구성하였다. 기존의 실험방법인 수분 대기 후 전압 및 전류 측정 방법은 수치가 안정화되었다는 전제조건이 있어야 하지만 실제 시스템의 값은 계속 fluctuation이 일어나고 있다는 기본적인 문제점을 내포하고 있다.

본 연구를 통하여 개발된 logic에서는 그림 2에 나타낸 바와 같이 계속 data를 측정하여 이것의 평균값과 표준편차를 도출함으로써 측정치의 신뢰도를 향상시키고 안정성 여부를 판별할 수 있는 시스템을 구축하였다.

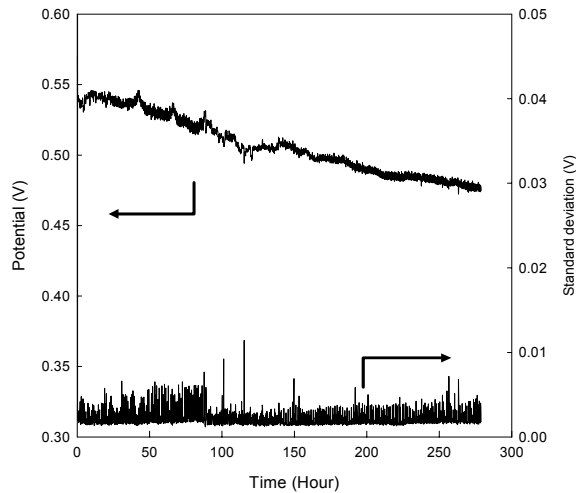


그림 2. Stability test

3.2. Water injection system

운전에 소요되는 에너지 및 장비를 최소화하여 연료전지 효율을 높이는 방안에 대한 실험을 수행하였다. Water injection system에 대한 기본 구조도를 그림 3에 나타내었다. Cathode측에는 공기를 가습없이 공급하고, anode측에는 정량펌프를 이용하여 일정한 유량의 물을 수소에 공급하였다. 향후 운전조건이 확립될 경우 정량펌프를 보다 단순한 장비로 대체할 수 있을 것이다. 공급에 필요한 물은 반응으로 생성된 것을 재순환하여 사용함으로써 추가적인 물 공급을 최소화한 시스템을 구성했다. 그러나 시스템이 대형화할 경우에는 물에 용해되어 있는 잔류 가스농도에 대한 검증이 필요할 것이다.

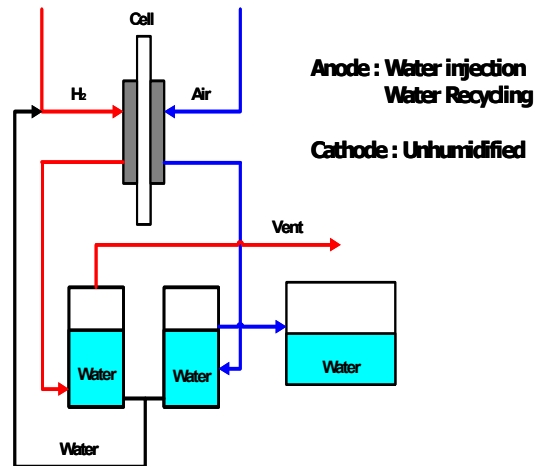


그림 3. Water injection system

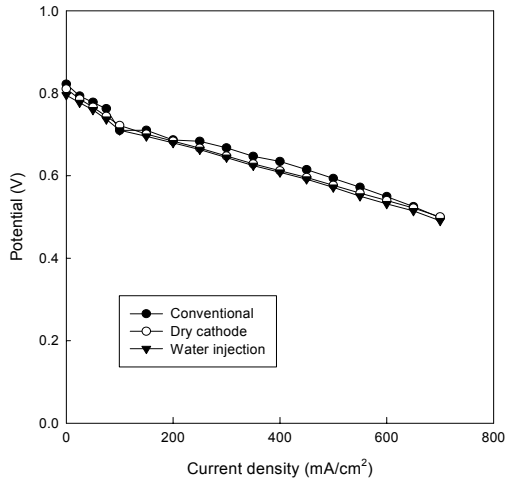


그림 4. 가습방법에 대한 성능 비교

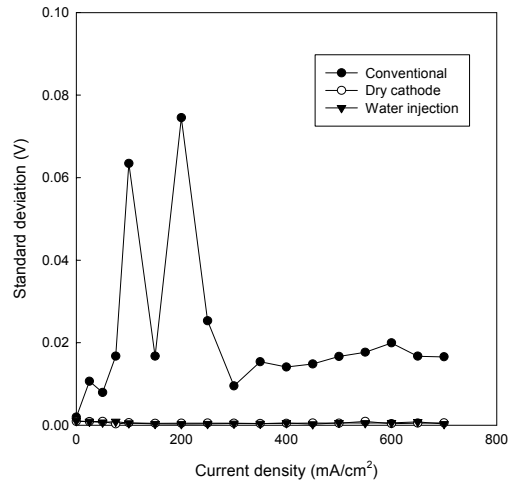


그림 5. 가습방법에 대한 표준편차 비교

양측humidifier를 모두 제거함으로써 시스템을 단순화하고, 운전에 소요되는 에너지도 줄일 수 있었다. Conventional한 양측가습의 경우, cathode측에 공기를 가습없이 사용한 경우, cathode측에 공기를 가습없이 사용하고 anode측에 water injection system을 사용한 경우의 성능을 그림 4에 나타내었다. Humidifier를 모두 제거한 water injection system의 경우에도 conventional한 방법과 비교하였을 때 4% 이내의 미미한 성능차이를 보였다. 이와 같은 결과로부터 실험 초기에 예상하였던 바와 같이 humidifier 제거가 연료전지의 성능에 영향을 크게 미치지 않을 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 연료전지 성능의 안전성을 비교하기 위하여 standard deviation을 비교한 결과를 그림 5에 나타내었다. Water injection system이 conventional한 방법보다 훨씬 낮은 fluctuation을 보였으므로 보다 안정적인 가습 방법이 될 수 있다는 가능성을 확인하였다.

3.3. Air purge effect before freezing

연료전지 내부에 존재하는 물이 동결될 수 있는 조건인 영하 온도의 경우 물이 얼음으로 변화하면서 10% 내외의 부피 증가가 발생하므로 MEA 내부의 미세 구조가 변형될 수 있다. 본 연구에서는 연료전지 운전 후 영하의 상태로 내려가기 전에 건조공기를 사용하여 내부의 물을 다소 제거하는 방법에 대한 실험을 수행하였다. 공기를 사용할 경우 다른 부수적인 장치가 필요 없으므로 시스템이 간소화될 수 있다는 장점이 있다. 저온 실험의 조건은 물의 결빙조건인 -10°C 에서 3시간 동안 방치하고 25°C 까지 온도를 올리는 과정을 일정하게 1시간 간격으로 수행하고 25°C 에서 1시간 유지하는 cycle을 5회씩 반복한 후 실험을 수행하였다. 공기를 사용한 건조공정을 거치지 않을 경우 횟수에 따라 성능이 감소하였으며, 이와 같은 현상은 MEA의 구조 및 제조사에 따라 영향을 받을 수 있는 것으로 사료된다. 전극 면적이 5cm^2 인 MEA를 사용하여 freeze and thaw cycle 실험을 수행한 결과를 그림 6에 나타내었다. Cycle 횟수에 따른 성능변화는 거의 없었으나 data의 안정성이 저하되었다. 전극 면적이 작을 경우 부분적 효과에 대한

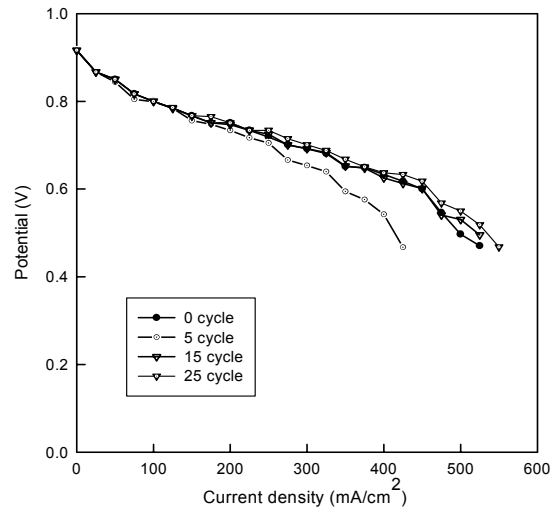


그림 6. 저온에서의 성능변화 (5cm^2)

영향이 확대 해석될 수 있으므로 전극면적을 25cm^2 로 확대하여 freeze and thaw cycle 실험을 반복 수행하였으며 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림 7에서 볼 수 있는 바와 같이 data의 안정성이 크게 향상된 결과를 도출할 수 있었다. 결빙조건인 -10°C 로 내려가기 전에 연료전지를 80°C 로 유지한 후 유량이 250 cc/min 인 공기를 사용하여 anode와 cathode측 모두 2분간 건조시킨 경우 25cycle 이후에도 초기성능을 유지하고 있는 것이 관찰되었다. Cell 내부의 물이 동결될 수 있는 영하의 온도에서도 성능저하 없이 운전될 수 있는 전처리 방법을 도출하기 위하여 purge시 사용되는 가스의 종류, 유량 및 온도에 대한 실험을 수행 중에 있다.

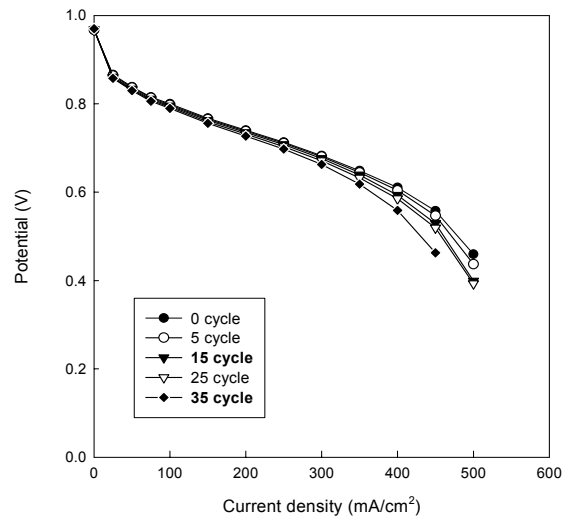


그림 7. 저온에서의 성능변화 (25cm^2)

4. 결론

1. 연료전지의 성능측정 logic을 Labview 기반으로 구성하였으며, cFP를 사용하여 electronic load와 MFC, pressure gauge 및 multimeter 등을 동시에 제어할 수 있는 통합 시스템을 구성하였다.
2. 성능 data를 계속 측정하고 이의 평균값과 표준편차를 도출함으로써 측정값의 신뢰도를 향상시키고 안정성 여부를 판별할 수 있는 logic을 개발하였다.
3. 연료전지 가습의 새로운 개념인 Water injection system 방법을 제시하였으며 양측가습 경우와 비교 하였을 때 4% 이하의 미미한 성능차이를 보였다. Water injection system을 적용할 경우 가습에 필요한 에너지를 최소화할 수 있으므로 전체적인 에너지 효율을 높일 수 있고 system을 더 소형화 할 수 있을 것으로 사료된다. 본 연구에 사용되었던 4개의 channel로 형성된 25cm^2 의 bipolar plate를 사용한 경우 anode측 물 공급량이 0.45 cc/min 일 때 우수한 성능이 구현되었다. 이와 같은 결과를 바탕으로 각종 cell design에 적용될 수 있는 변수분리 연구를 수행 중에 있다.
4. 전극 면적이 25cm^2 인 cell로 freeze and thaw cycle 실험을 수행하여 연료전지의 성능유지와 데이터의 안정성을 향상시킬 수 있었다.

5. 참고문헌

- [1] R. Menzer and B. Hlein, "Analysis of energy and water management in terms of fuel cell electricity generation", Journal of Power Sources, vol. 71, no 1-2, pp. 294-301, Mar. 1998.
- [2] D. L. Wood III, J. S. Yi, and T. V. Nguyen, "Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells", Electrochimica, Acta, vol. 43, no 24, pp. 3795-3809, Aug. 1998.
- [3] Z. Qi and A. Kaufman, "PEM fuel cell stacks operated under dry-reactant conditions", Journal of Power Sources, vol. 109, no 2, pp. 469-476, Jul. 2002.
- [4] General Motors Corporation, "Freezing-protecting a PEMFC by vacuum drying before storing", US Patent 6,358,637. Mar. 2002.
- [5] Z. Qi and A. Kaufman, "Activation of low temperature PEM fuel cells", Journal of Power Sources, vol. 111, no 1, pp. 181-184, Sep. 2002.