

PEFC 막-전극 접합체의 설계 및 효율에 관한 연구

김홍건*, 김유신⁺, 김홍열⁺⁺, 양성모⁺⁺⁺, 나석찬⁺⁺⁺⁺

A Study on the Design and Efficiency of Membrane-Electrolyte Assembly in PEFC

H. G. Kim*, Y. S. Kim⁺, H. Y. Kim⁺⁺, Y. M. Yang⁺⁺⁺, S. C. Nah⁺⁺⁺⁺

Abstract

An experimental study is performed to evaluate the performance and the efficiency by humidifying MEA and by making the double-tied catalyst layers in a fuel cell system which is taken into account the physical and thermal concept. An electrical output produced by PEFC(Polymer Electrolyte Fuel Cell) is measured to assess the performance of the stack and the efficiency is also evaluated according to the different situation in which is placed with and without the humidification of MEA(Membrane Electrolyte Assembly). Subsequently, 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 gives more enhanced values to apply for electric units.

Key Words: MEA (전해질 막), PEFC (고분자전해질 연료전지), Polarization (분극현상), Stack Efficiency(스택효율), Humidification (가습)

1. 서론

연료전지는 연료인 수소와 공기중의 산소가 전기 화학적인 반응을 통해 전기 및 열로 직접 변환시키는 발전장치이다. 기존의 내연기관과 같은 발전기술과는 달리 연소 과정이나 구동장치가 없으므로 연료전지의 효율이 기존의 내연기관보다 높을 뿐만 아니라 환경문제(대기오염, 진동, 소음 등)를 유발하지 않는 새로운 개념의 발전 기술이다⁽¹⁻³⁾.

연료전지는 대개 작동 온도와 전해질의 형태에 따라 구분되어지며 알칼리형(AFC), 인산형(PAFC), 용융탄산염형(MCFC), 고체산화물형(SOFC), 고분자전해질형 연료전지(PEMFC)등으로 구분된다. 각 연료전지의 일반적인 특성을 고려해 볼 때, 고분자 전해질형 연료전지는 다른 연료전

지들보다 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℃ 정도로 낮으므로 시동시간이 상당히 짧고 구성품은 고온의 재질을 필요로 하지 않으므로 관리가 간단하다⁽⁵⁾.

이에 연료전지는 차세대대체에너지로서 육성해야할 정

* 김홍건, 전주대학교 기계공학과 (hkim@jj.ac.kr)

주소: 560-759 전북 전주시 완산구 효자동 3가 1200번지

+ 전주대학교 대학원 기계공학과

++ 전주대학교 공학기술종합연구소

+++ 양성모, 전북대학교 기계항공시스템 공학부(smyang@chonbuk.ac.kr)

++++ 전북대학교 대학원 정밀기계공학과

책과제로 자리잡아가고 있으며 비상전원용, 가정용, 휴대용, 자동차용, 발전소용 등 여러 산업분야에 부합하여 개발되고 있는 실정이다. 따라서 연료전지의 성능향상, 대면적화, 신뢰성 및 장기성능 제고 등에 대해서 보다 집중적인 연구가 이루어져야 할 것으로 보인다.

일반적으로 제작되는 고분자 전해질형 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)는 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 카본 천이나 카본 종이 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 연료전지의 특성

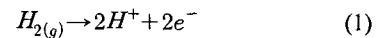
연료전지의 기본원리는 물의 전기분해 역반응을 이용하는 것으로 일반 전지와는 아주 다른 특성을 갖고 있다. 일반 전지는 전극에 저장된 아연과 같은 전기 화학적으로 활성화된 매질을 소모하면서 전기를 발생시키지만 연료전지는 화학반응을 위해 연료를 외부에서 필요에 따라 고정된 전극에 공급하여 전기를 발생시킨다. 아래의 표 1은 일반적으로 산업용, 가정용, 휴대용으로 사용되는 연료전지의 종류를 나타낸다.

표 1. 연료전지의 종류 및 특징

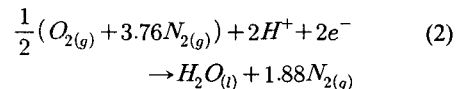
	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Ion Exchange Membrane	Phosphoric Acid	Alkali Carbonates Mixture	Ytria Stabilized Zirconia
Temperature (°C)	80	200	650	1,000
Charge Carrier	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Electrolyte State	Solid	Immobilized Liquid	Immobilized Liquid	Solid
Cell Hardware	Carbon - or Metal-based	Graphite - based	Stainless Steel	Ceramic
Catalyst	Platinum	Platinum	Nickel	Perovskites
Cogeneration Heat	None	Low Quality	High	High
Fuel Cell Efficiency (%LHV)	< 40	40-45	50-60	50-60

고분자 전해질형 연료전지는 연료극(Anode)으로 공급된 수소(H₂)는 전극의 백금 촉매층에서 활성화되어 2개의 H⁺ 이온과 2e⁻ 전자로 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)가 연료극에서 나온 수소이온(2H⁺) 및 전자(2e⁻)와 반응하여 순수한 물이 생성되며 공기극 쪽에서 외부로 방출된다. 이를 화학반응식으로 나타내면 다음의 식 (1~3)과 같다.

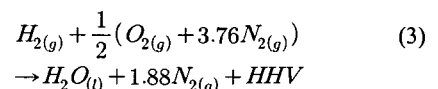
연료극(Anode) :



공기극(Cathode) :



총 반응식(공기사용) :



여기서 HHV는 수소의 고위발열량으로서 142kJ/g이며, 연료전지로부터의 반응열을 이용하여 차량과 같은 소면적의

난방용으로도 사용할 수 있다. 아래의 그림 1은 고분자전해질형 연료전지의 작동원리를 나타낸 것이다.

H_2/O_2 연료전지의 이상적인 전위(E_0)는 물의 생산과 함께 1.229V이다. 수소와 산소 반응에서 전위는 Gibbs 자유에너지의 변화로 표현된다. 온도가 내려감에 따라 Gibbs 자유에너지가 상승하고 이상적인 전위는 Gibbs 자유에너지와 직접 연관되어 변화한다. 하지만 실제적인 전위는 비가역 손실에 의해 평형전위보다 떨어진다. 이 손실은 분극, 과전압, 과전위라고 불리우는데 다음 세 가지가 주요한 원인이다. 활성화 분극(η_{act}), 저항분극(η_{ohm}), 농도분극(η_{con}) 이러한 손실 등은 Cell의 전압을 이상적인 전위보다 낮게 한다⁽¹¹⁾.

활성화 분극에 의한 손실은 저전류 영역에서 지배적이다. 이 점에서 전류의 이온이 이동하기 위해서는 전기적인 장벽이 극복되어야 한다. 활성화 손실은 전류가 증가함에 따라 약간 증가한다. 저항 분극은 전류에 따라 직접적으로 변화하며 Cell의 저항이 근본적으로 일정하기 때문에 전체적인 전류 영역에서 증가한다. 가스 이동에 의한 농도 손실은 전류 영역에서 나타나지만 Cell의 반응 영역으로 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 반응물이 느린 전극 운동의 지배를 받는 곳에 존재한다. 다시 말하면, 활성화 분극은 전기화학적 반응물에 직접적으로

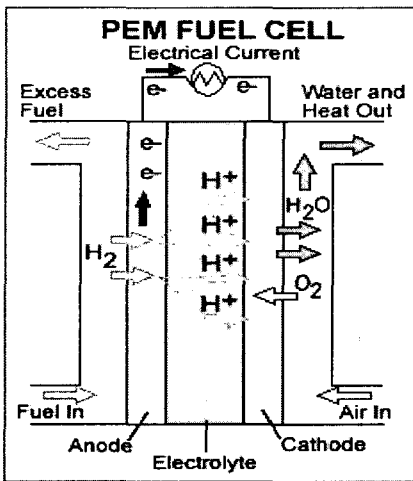


그림 1. Schematic Diagram of PEMFC

연관되어 있다. 반응물에서 활성화 장애물이 극복되어야 한다는 점에서 전기화학적 반응과 화학반응은 매우 비슷하다.

η_{act} 는 Tafel 방정식의 일반적인 형태로 표현이 가능하며, 아래의 식 (4)와 같다.

$$\eta_{act} = \frac{RT}{anF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (4)$$

여기서, a 는 전극반응에서 전자의 이동상수, i_0 는 교환전류 밀도이다.

둘째, 저항 분극은 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 오옴의 법칙을 따르므로 다음의 식 (5)와 같이 저항 손실의 방정식을 표현할 수 있다.

$$\eta_{ohm} = iR \quad (5)$$

여기서, i 는 Cell을 통한 전류의 흐름이고, R 은 전기적, 이온적, 접촉저항 등 Cell 전체 저항이다.

마지막으로 농도분극은 전기화학 반응에 의해 전극에서 반응물질이 소모됨에 따라 평균 유체의 초기 농도를 유지하는 능력의 부족으로 인한 전위의 손실이다. 여기에서 농도의 차이가 발생한다. 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 (6)과 같이 표현할 수 있다.

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \left[1 - \frac{i}{i_L} \right] \quad (6)$$

여기서, i_L 은 한계전류이다. 본 논문에서 사용된 단위연료전지의 출력목표는 Cell 전압이 최대로 접근할 수 있도록 분극을 최소화하는 것이다. 전극 구조의 향상, 좋은 전기촉매, 전도성이 좋은 전해질, 얇은 Cell 구성품 등 연료전지의 설계 조건을 개선함으로써 접근될 수 있다.

3. 결과 및 고찰

지금까지 기술한 결과로 본 논문에서는 단위연료전지를 제작하여 실험을 실시하였다. 제작에 사용된 고분자 전해질 막으로는 DuPont의 Nafion 115를 사용하였고 Nafion은 Perfluorosulfonic Acid 계열의 고분자물질로 전해질로 사용하기 위해 막 표면의 유기물질을 제거하고 H⁺ 형태로 이온 교환을 하였다. 제작된 MEA의 단위전지 조립은 공급가스가 흐를 수 있는 유로가 형성된 Graphite 재질의 Flow Field Plates와 두랄루민 재질의 End Plates로 이루어진 Cell Frame에 전극 면적 25cm²의 MEA와 테플론 개스킷을 장착하여 구성하였다. 실험조건으로는 1atm, 25℃, 공급압력 2bar의 조건을 주어 실험하였다. 아래의 그림 2는 이중구조 촉매층을 갖도록 한 이온전도성 촉매층과 소수성 촉매층의 결합을 나타낸 그림이다. 또한 그림 3은 본 연구를 통한 단위전지 실험결과로서 전류 출력밀도의 특성 곡선을 나타낸다.

그림에서 보이는 바와 같이 실험결과 가슴을 하지 않은 연료전지에서는 전해질 막의 건조현상으로 인하여 출력이 활성화되지 않았다. 따라서 막에 대한 가슴효과를 알아보기 위하여 단위연료전지 내에 가슴을 실시한 후의 출력은 0.6V로 나타내어 연료전지의 원활한 작동을 위해서는 전해질 막의 가슴이 필수적임을 알 수 있었다. 이에 따라 가슴된 연료전지 효율은 41% 이상이 됨을 알 수 있었다. 또한 이중구조 촉매층을 갖도록 한 연료전지의 출력은 0.7V로 연료전지 효율은 47% 이상이 됨을 알 수 있었다. 이상과 같이 본 논문에서는 연료전지 작동시 변수가 되는 분극저항의 저감방법과 성능향상을 위한 연료전지의 시스템제어를 실시하여 최적의 운전조건을 확립하기 위하여 단위연료전지의 제작을 통한 실험을 실시하였다.

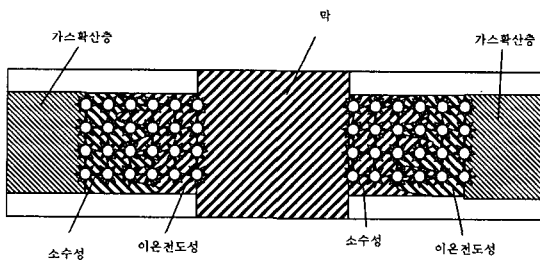


그림 2. 계면이 빗살 형태를 갖는 이중구조 막-전극 접합체의 단면도

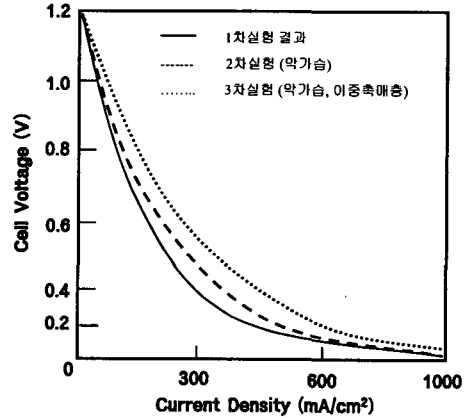


그림 3. 단위전지시험에 의한 출력밀도의 특성곡선

4. 결론

본 연구에서는 연료전지시스템에서의 손실 발생요인에 대하여 기술하였고 단위연료전지를 제작하여 시험운전을 하였다. 실험결과 성능향상을 위해서는 분극현상을 최소화할 수 있는 막가슴 실시와 이중구조 촉매층 갖는 막-전극접합체가 요구됨을 알 수 있었다.

출력손실 원인은 전류밀도가 낮은 영역에서는 주로 활성 분극에 의한 영향으로 사료되며, 전류밀도를 높여 실험한 결과 내부저항과 확산분극에 의한 손실이 나타남을 알 수 있었다. 이와 같이 본 논문에서는 고분자 전해질 연료전지시스템의 성능시험 및 효율성 평가를 통해 연료전지 제작에 관한 데이터를 확보하였다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

참 고 문 헌

- (1) Patil, G., Pandit, 1996, "Alternative Fuels in Future Vehicles", Automotive Engineering, pp.39-43.

- (2) Barbir, F.(USA), 1998, "Technical Challenges in PEM Fuel Cell Development. Proceedings of the 12th World Hydrogen Energy Conference Buenos Aires" , Argentina 21-25. pp.1589-1596, Vol. 2. pp.1717- 1726.
- (3) Blomen, L. and Mugerwa, M. N., 1993, Fuel Cell Systems, Plenum Press
- (4) Jiang, R. and Chu D., 2001, "Stack Design and Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells" , Journal of Power Sources, Vol. 93, No. pp.1-2.
- (5) Oh, I. H., 2002, "PEMFC Technique of Vehicle Power" , HYUNDAI Fuel Cell Workshop, pp.97- 114.
- (6) 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, pp.81-87.
- (7) 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.
- (8) 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.
- (9) 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.
- (10) Kim, H. G., Kim, Y. S., and Kim, H. Y., 2004, "Fundamental Study of System Design According to Load Characteristics in Small Fuel Cell Vehicle" , KSMTE, Vol. 13, pp.75-80.
- (11) Kim, H. G., Kim, Y. S., and Kim, H. Y., 2005, "Electric Voltage and Current Characteristics of

Fuel Cell for Machine Tool Power Supply
KSMTE, Vol. 14, pp.1-7.