

고분자전해질형 연료전지의 가습 저감방안 연구

김 준범¹⁾, 이 흥주²⁾, 권 준택³⁾, 김 광현⁴⁾, 송 현도⁵⁾, 한 재진⁶⁾

Humidification Reduction Study in Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Junbom Kim, Heungjoo Lee, Juntaek Kwon, Kwanghyun Kim, Hyundo Song, Jaejin Han

Key words : PEMFC(고분자 전해질형 연료전지), fuel cell(연료전지), humidification(가습)

Abstract : 고분자 전해질형 연료전지에서는 수소이온의 이온전도성 저하를 방지하기 위하여 외부에서 가습하여 주는 방식이 일반적이지만, 가습에 소요되는 부품을 일부라도 제거할 경우 연료전지의 효율은 높이고 제작단가도 경감할 수 있다. 이를 위하여 저가습 및 무가습 실험을 수행하였으며, 정확한 data의 수집과 시험장비의 자동제어를 위하여 National Instrument사의 compact field point (cFP)를 사용하였다. 무가습 실험 중 stack의 안정성 측면을 고려하기 위하여 수소연료가 부족하거나 갑작스런 voltage drop이 발생할 경우 LabVIEW logic에 의한 stack 보호용 자동차단 시스템을 구현하였다. Humidifier와 heater의 온도를 조절하여 공급유체의 상대습도 및 온도를 각각 조절하였으며, 이에 필요한 이론적 온도는 Antoine equation을 사용하여 산정하였다. Anode와 cathode 양측 100% 가습 경우를 기준으로 가습량을 조절하면서 실험을 수행하였으며 성능 차이를 그래프로 도시하여 양측의 변화에 대한 영향을 볼 수 있도록 하였다. Stack의 온도가 70℃이고 양측 무가습일 경우에 성능 측정이 불가능하여 stack의 온도를 저온에서부터 변화시키면서 무가습 성능을 실시간으로 측정하여 보았다. 일반적으로 hydronium ion은 anode측에서 cathode측으로 계속 이동하여야 전기를 생성할 수 있으므로 cathode측 무가습이 anode측 무가습보다 성능이 더 잘 나오는 것으로 예측하였으나 이와 반대되는 경향의 실험 결과를 얻었다. Anode측 무가습과 cathode측 무가습의 standard deviation은 anode 무가습일 경우가 크게 발생하였고 양측 무가습일 경우는 stack의 온도가 높을수록 크게 관찰되었다. 이와 같은 현상은 공기중의 상대습도와 back diffusion 등에 영향을 받을 수 있으므로 각종 변수들의 영향을 분리하여 관찰할 수 있는 실험을 수행중에 있다.

Nomenclature

40/40/40 : anode/cell/cathode temperature, °C

Subscript

PEMFC : proton exchange membrane fuel cell
MFC : mass flow controller
CC : constant current
cFP : compact field point
MEA : membrane and electrode assembly

1. 서론

연료전지는 전기화학반응에 의한 생성물이 환경친화적인 물이라는 이점으로 인하여 대체에너지로 연구되고 있고, 산업판도를 바꿀 미래의 10대 기술 중 가장 희망적인 분야이다. 특히 고분자 전해질형 연료전지 (PEMFC)는 자동차 엔진으로서의 본격적인 생산은 2010년 정도로 예정되어 있고 실용화를 위한 각종 개발이 이루어지고 있으나 촉매량 저감, 저가습 상태에서의 고성능 이

온전도체 개발(MEA), 효율적인 유로 설계 등 해결해야 할 기술적인 과제가 있는 상황이다.

연료전지는 수소와 산소의 전기화학반응을 이용하여 전기를 생성하며 열이 부수적으로 발생하는 기관이다. 연료전지를 전기자동차에 적용하기 위해서 수십 KW급 stack이 개발되고 있으며, 연료전지의 대용량화에 따라 단위부피당 열 생성량이 많아져 냉각의 중요성이 증대되고 있다¹⁾. 발생열로 인하여 stack의 온도가 올라감에 따라 성능이 높아 지기도 하지만 끓는점 이상이 되면 전해질의 전도도를 떨어뜨려 성능이 급격히 감소하기 때문에 적절한 온도를 유지할 수 있는 냉각시스템이 필요하다. 일반적으로 냉각수는 온도가 올라가면 저항이 낮아지고 전도도가 상승하게 되므로 실제 상용화를 위해서는 냉각수의 전도도 상승에 따른 위험성을 미연에 방지할 필요가 있다.

Stack 운전에 필요한 부수장비 중에 membrane의 이온전도도를 유지하기 위한 가습부가 있으며

1) 울산대학교 생명화학공학과
E-mail : jbkim@mail.ulsan.ac.kr
Tel : (052)259-2833 Fax : (052)259-1689

과량으로 공급되는 공기의 습도를 높이기 위하여 많은 에너지를 소모하고 있다. 공기측의 가습량을 감소시킴으로서 연료전지 시스템의 에너지 효율을 증대시키기 위한 연구가 다방면으로 진행되고 있다²⁾. PEMFC에서 전해질막은 anode와 cathode에 대한 분리판의 역할뿐만 아니라 이온 전도체로 사용되어지며 가수화 상태가 높을수록 우수한 전도성을 보유하게 된다. 가수화 상태를 유지하기 위하여 외부에서 가습하여 주는 방식이 일반적이지만, 효율을 극대화하고 제작단가를 경감하며 운전중 진동에 의한 수소 누설의 위험을 줄이기 위하여 장비와의 연결부위를 최소화할 필요가 있다.

2. 실험

2.1 시스템 구성

본 연구실에서는 대용량 load기로 480A까지 연료전지의 운전이 가능하고, 30L water bath로 cell의 온도를 제어하며, cFP를 이용한 연료전지 자동제어 시스템을 그림 1과 같이 구성하였다.

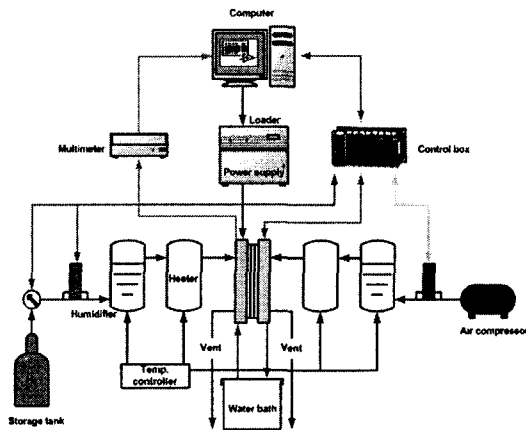


그림 1. 실험 장치의 개략도

운전압력은 상압이고, 수소측은 일반 공업용 수소를 사용하여 양론비 1.5로 공급하였고, 공기측은 compressor를 사용하여 양론비 2로 공급하였으며, 생성 전력량에 따라 공급유체의 양을 변화시키는 flow tracking logic을 사용하였다. Stack 냉각수 inlet 부분과 outlet 부분에 온도, 압력, 전도도 센서를 부착하였으며 LabVIEW 언어를 사용한 자동제어 조직을 제작하여 1초당 혹은 0.5초당 측정된 data가 Excel 파일에 저장되도록 하였다. 외부가습 장비인 humidifier와 heater에 RTD 온도 센서를 부착하였으며 test station과 연결되어 PID 방식으로 제어하였다.

2.2 냉각수의 전도도 실험

유량을 조절할 수 있는 slidacs와 온도를 유지시키는 compressor가 장착된 30L water bath로 stack의 온도를 일정하게 조절하였다. Water

bath에서 stack으로 들어가는 inlet 부분에 전도도 센서 A를 장착하였고, outlet 부분에 B를 장착하여 전류를 생성할때 전도도의 변화를 관찰할 수 있도록 하였다. 전도도, 저항, 온도의 3가지 조건을 측정할 수 있는 전도도 센서는 3차 증류수를 사용한 경우에는 25°C 환산 보정 상태로 설정하였고, 부동액을 사용한 경우에는 실제 온도에 대한 값을 측정하였다. 두 종류의 냉각수는 4분당 1개의 data를 추출하였으며 저항값이 설정치 이하로 내려가는데 소요되는 시간과 연료전지의 장시간 가동시 stack에 미치는 영향을 관찰하였다. 연료전지를 가동하지 않는 경우에 3차 증류수는 25°C, 부동액은 30°C로 일정하게 유지하여 전류를 생성할 때와의 저항값을 비교하였다.

2.3 무가습 실험

성능 시험시에 limit flow를 150mA/cm²로 하여 저유량, 저전류에서 반응이 원활하게 이루어질 수 있도록 하였다. 전류 증가는 25mA/cm², delay time은 120초로 설정하고 마지막 50초 동안 100개 data의 평균값을 기록함으로써 정밀도가 높은 그래프를 얻을 수 있는 LabVIEW 시스템을 구성하였다. Cell 온도를 변화시키면서 실시간으로 온도와 전압을 동시에 측정함으로써 anode와 cathode 양측 무가습 경우에 cell 온도에 대한 성능 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 부동액과 3차 증류수를 이용한 냉각수의 전도도 실험

3차 증류수와 부동액을 냉각수로 사용한 경우의 저항값 변화를 그림 2와 3에 각각 나타내었다. 저항값이 18.2MΩ인 3차 증류수는 공기에 노출되는 순간 저항이 급격히 감소된다. 실험에 사용된 3차 증류수와 부동액의 초기 저항값은 A 센서에서 각각 1.3507MΩ과 3.4723MΩ이었고, B 센서에서 각각 1.1547MΩ과 3.1211MΩ으로 부동액이 약 2.6배 정도 높은 초기 저항값을 보임으로서 냉각수로 쓰인 부동액이 3차 증류수보다 공기에 노출되었을 경우 영향이 작다고 할 수 있다.

두 종류의 냉각수는 온도를 상승시켜 연료전지를 가동할 경우 저항값이 급격히 낮아졌으며, 다시 온도를 하강시킬 경우 저항값이 상승하므로 온도에 대한 영향이 크다고 판단된다. 3차 증류수의 경우 설정치 이하로 내려가는데 약 28이 소요되었고, 연료전지의 운전에 의한 영향은 관찰되지 않았다. 부동액을 냉각수로 사용한 경우는 43일이 지나도 설정치 이하로 내려가지 않았지만, 43일 이후 부동액의 영향으로 추정되는 연료전지의 성능 저하가 발생하여 전도도 실험은 중단하였다. 부동액을 냉각수로 사용하여 연료전지를 운전할 경우에 stack의 outlet인 B 센서가 inlet인 A 센서보다 저항값이 높아지는 것을 관찰할 수 있었고 이의 해석을 위한 보충실험을 수행중에 있다.

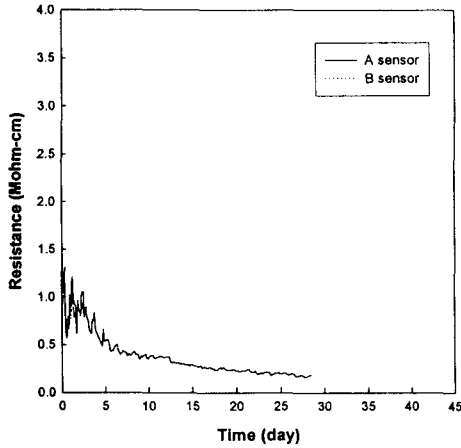


그림 2. Long run conductivity (3차 증류수)

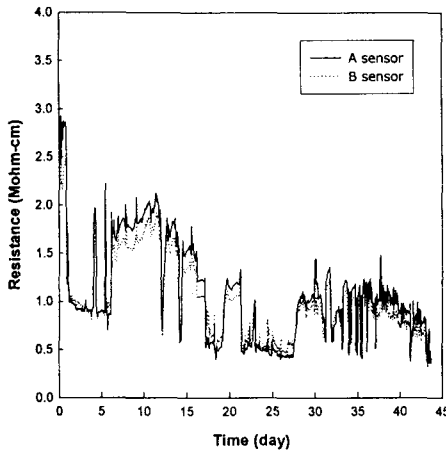


그림 3. Long run conductivity (부동액)

3.2 무가습 성능 실험

그림 4에 나타난 바와 같이 anode와 cathode 양측 무가습인 경우에 cell의 온도가 50℃ 이상에서 성능이 저하되었고 70℃의 경우에는 전기를 거의 생성하지 못하였다. 그림 4의 각 점은 100개 data의 평균값이고 이에 대한 standard deviation을 그림 5에 나타내었다. Cell의 온도가 60℃인 경우를 제외하고는 저전류에서 비교적 안정함을 보이고, 양측 무가습인 경우에는 고전류로 갈수록 전압의 편차가 크게 나타났다. Cell의 온도가 60℃인 경우에는 다른 경우에 비하여 저전류에서부터 voltage 변화가 뚜렷이 나타나고 100A에서 limit voltage인 1.0V에 도달하였다. 그래서 이번에는 CC mode에서 cell의 온도를 변화시키면서 전압을 측정된 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서 실선 그래프는 stack inlet 냉각수 부분에 RTD 온도 센서를 부착하여 water bath의 온도를 실시간으로 변화시키면서 온도변화와 전압을 측정된 것이고, 꺾은선 그래프는 각

점들의 온도를 water bath로 일정하게 유지시킨 후 2시간동안 전압을 측정하고 마지막 1분 동안의 data를 평균하여 기록한 것이다. 1 cell은 냉각수로 부동액을 이용한 경우이고, 2 cell은 3차 증류수를 이용한 경우이다. 부동액을 냉각수로 쓴 경우에는 100A에서는 60℃에서 성능이 급격히 저하되고, 200A에서는 50℃에서 성능이 급격히 저하되는 것이 관찰되었다. 이와는 달리 3차 증류수를 냉각수로 이용한 경우에는 100A에서는 70℃, 200A에서는 60℃에서 성능이 급격히 저하됨으로서 부동액을 이용한 경우보다 약 10℃ 높은 온도까지 성능이 유지되는 것이 관찰되었다. 실온(15℃)에서 습도가 38%인 공기가 cell을 통과할 때 cell의 온도가 50℃, 60℃, 70℃일 경우 습도는 5.3%, 3.3%, 2.1%가 된다. 즉, cell의 온도가 높아질수록 상대습도는 낮아지게 되고 이온전도도 또한 낮아지므로 고온의 경우에 성능이 발현되기 어려운 것으로 사료된다.

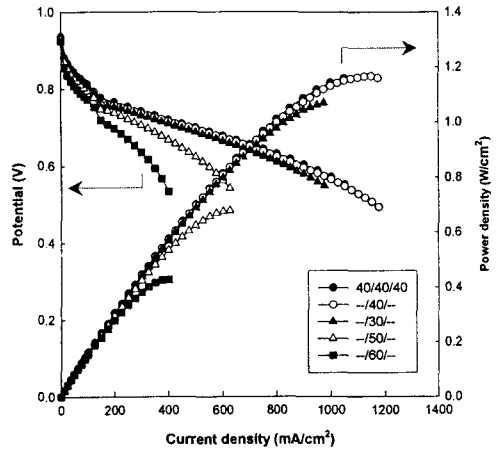


그림 4. Cell performance at no humidification (부동액)

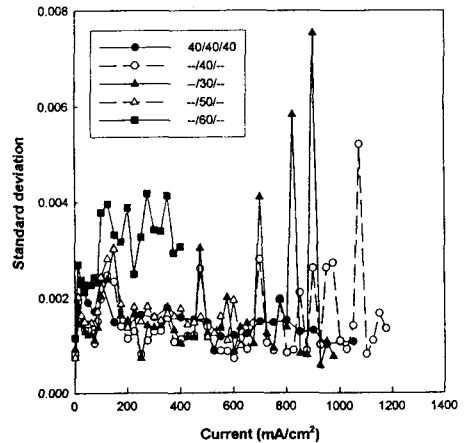


그림 5. Standard deviation (부동액)

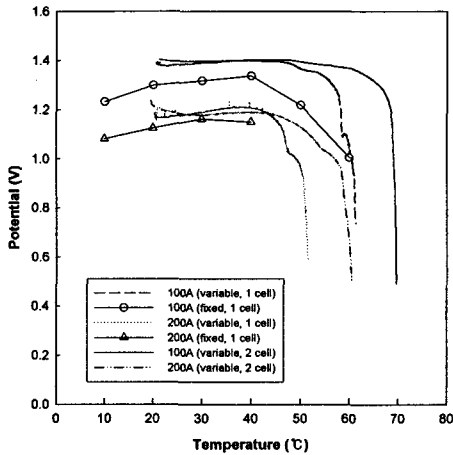


그림 6. Cell 온도에 대한 무가습 성능변화

3.3 냉각수 유량에 대한 성능 실험

냉각수 유량과 cell 성능의 상관관계에 대한 실험을 수행하였다. 3차 증류수를 냉각수로 사용하여 constant current 100A에서 냉각수 유량을 변화시켰고 냉각수의 온도는 20-80°C까지 실시간으로 변화시킨 경우의 유량에 대한 성능 변화를 그림 7에 나타내었다.

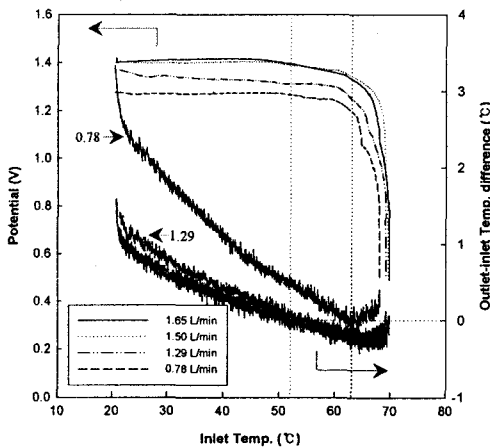


그림 7. 냉각수 유량에 대한 성능변화 (양측 무가습 경우)

냉각수의 유량이 1.65 L/min과 1.50 L/min일 경우에는 성능이 유사하게 나타났지만 유량이 1.29, 0.78 L/min인 경우에는 cell의 성능이 낮아진 것이 관찰되었다. 이와 동시에 stack의 outlet과 inlet의 온도변화를 관찰하여 본 결과 유량이 0.78 L/min일 경우에는 온도변화가 큰 것을 볼 수 있었다. 냉각수의 온도가 상승할수록 stack outlet과 inlet의 온도차이는 감소하였으며 유량이 1.29, 1.50, 1.65 L/min인 경우에 냉각수의 온도가 52°C 이상인 경우에는 오히려

outlet 온도가 inlet 온도보다 더 낮아졌다. 일반적으로 전류를 생성할 경우에 열을 발생하게 된다. 냉각수의 온도가 낮은 경우에는 stack의 부로 방출되는 열보다 냉각수로 흡수되는 열이 많아져 냉각수 온도가 상승하지만, 냉각수의 온도가 높아질수록 stack 외부로 방출되는 열이 많아져 outlet의 온도가 inlet 온도보다 낮아진 것으로 사료된다. 유량이 0.78 L/min인 경우에는 고온에서 stack 외부로 방출되는 열도 많지만 상대적으로 낮은 유속으로 인해 생성된 열을 흡수할 수 있는 체류시간이 길 것이다. 이 유량에서는 다른 유량보다 약 11°C 높은 63°C까지 outlet 온도가 inlet 온도보다 높은 경향이 관찰되었다. 유량이 0.78 L/min에서는 63°C, 다른 유량에서는 약 68°C 이후에서 온도차이 곡선이 상승하는 부분이 관찰되었는데 이의 해석을 위한 실험을 수행중에 있다. 이와 함께 상온에서 공급되는 기체의 열교환 영향도 생각해 볼 수 있을 것이다.

4. 결론

- 1) 냉각수로 사용한 부동액의 경우 저항 감소에 더 오랜 시간 소요되어 전도도 실험면에서는 좋은 성과를 나타냈지만, cell의 성능 저하에 영향을 미친 것으로 사료된다.
- 2) Anode와 cathode 양측 무가습인 경우에 고온, 고전류로 갈수록 성능이 저하되었다. Cell의 온도가 높아질수록 상대습도는 낮아지게 되고 이온전도도 또한 낮아지므로 고온 무가습 조건의 경우에 성능이 발현되기 어려운 것으로 사료된다.
- 3) 부동액과 3차증류수의 양측 무가습 성능 실험에서 3차 증류수를 냉각수로 사용하였을 경우가 부동액을 냉각수로 사용하였을 경우보다 약 10°C 높은 온도까지 성능이 유지되었다.
- 4) 양측 무가습의 경우에 냉각수의 유량이 cell의 성능에 영향을 미치는 것이 관찰되었으므로 압력과 온도 차이를 고려한 냉각수의 유량 조건 산정을 위한 실험을 수행중이다.

References

- [1] G. Maggio, V. Recupero and C. Mantegazza, 1996, "Modeling of Temperature distribution in a solid polymer electrolyte fuel cell stack", Journal of Power Sources, 62, 167-174.
- [2] P. Sridhar, R. Perumal, N. Rajalakshmi, M. Raja and K. S. Dhathathreyan, 2001, "Humidification studies on polymer electrolyte membrane fuel cell", Journal of Power Sources, 101, 1, 778.