

고분자전해질형 연료전지의 작동 온도에 따른 공기극 유로 내 플러딩 현상에 관한 연구

김 한상¹⁾, 하 태훈²⁾, 민 경덕³⁾

A Study on the Flooding Phenomena of Cathode Flow Path with Operating Temperatures in a PEM Fuel Cell

Han-Sang Kim, Taehun Ha, Kyoungdoug Min

Key words : PEM fuel cell(고분자전해질형 연료전지), Cathode flooding(공기극 플러딩), Transparent unit fuel cell(가시화용 단위연료전지), Operating temperature(작동 온도), Two-phase flow(2상 유동)

Abstract : Proton exchange membrane (PEM) should be sufficiently hydrated with proper water management to maintain a good ionic conductivity and performance of a PEM fuel cell. However, cathode flooding resulting from excess water can impede the transport of reactants and hence deteriorate the fuel cell performance. For the PEM fuel cell to be commercially viable as vehicle or portable applications, the flooding on the cathode side should be minimized during the fuel cell operation. In this study, visualization technique was applied to understand the cathode flooding phenomena on the cathode side of a PEM fuel cell. To this end, a transparent PEM unit fuel cell with an active area of 25 cm² was designed and manufactured to allow for the visualization of cathode channel with performance characteristics. Two-phase flow resulting from the electro-chemical reaction of fuel cell was investigated experimentally. The images photographed by CCD camera with cell operating temperatures (30 - 50 °C) were presented. Results indicated that the flooding on the cathode side first occurs near the exit of cathode channel. As the operating temperature of fuel cell increases, it was found that liquid water droplets tend to evaporate easily and it can have an influence on lowering the flooding level. It is expected that this study can effectively contribute to the detailed researches on modeling water transport of an operating PEM fuel cell including two-phase flow phenomena.

1. 서 론

연료전지는 기존의 내연기관과는 달리 전기화학적인 반응을 이용하기 때문에 열역학적 카르노 사이클보다 효율을 높이는 것이 가능하고 또한 수소와 산소가 반응하여 물을 생성시키는 반응으로 에너지 변환 과정에서 유해 배출물이 생성되지 않는 장점을 가지고 있다. 특히 여러 종류의 연료전지 형태 중 고분자전해질형 연료전지는 낮은 작동 온도, 짧은 시동 시간 및 긴 수명, 내연기관 대비 높은 효율, 높은 출력 밀도 및 부하 변동에 따른 빠른 응답성 등으로 인하여 자동차의 동력원으로 실용화하기 위해 가장 적합한 것으로 인식되어 상용화를 위한 연구가 본격 진행되고 있다.⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾

특히, 고분자전해질형 연료전지의 경우, 낮은 작동 온도로 인해 전기화학 반응에서 생성되는 물을 적절히 제어, 관리하는 것이 매우 중요한 과제 중의 하나이다. 적절한 물 관리를 통한 전해질막의 가습이 잘 이루어져야 전해질막의 수소 이온 전도도의 유지를 통한 연료전지의 성능을 유지할 수 있다.

그렇지만, 전기화학 반응에 의하여 생성된 물

- 1) 서울대학교 기계항공공학부
E-mail : hsk007@plaza.snu.ac.kr
Tel : (02)880-8363 Fax : (02)874-2001
- 2) 서울대학교 대학원 기계항공공학부
E-mail : glassrose@empal.com
Tel : (02)880-8363 Fax : (02)874-2001
- 3) 서울대학교 기계항공공학부
E-mail : kadmin@snu.ac.kr
Tel : (02)880-1661 Fax : (02)883-0179

이 연료전지 밖으로 배출되는 수소 및 공기에 의하여 적절한 속도로 제거되지 못하면 플러딩 현상이 발생하게 되고, 이는 반응 물질이 기체 확산층(gas diffusion layer, GDL)으로 전달되는 것을 방해하여 연료전지 성능을 저하시키는 심각한 문제를 야기한다. 이와 같은 현상을 공기극 플러딩이라 하는데, 이에 대한 체계적인 연구가 다양한 연구 기관에서 이루어져 왔으며, 최근에는 플러딩 현상의 물리적 이해와 더불어 플러딩 현상의 예측 및 제어 측면의 보다 적극적이고 실용적인 연구 쪽에 많은 관심과 노력이 집중되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 공기극 플러딩 현상에 대한 물리적 파악을 위해 가시화용 고분자전해질형 단위 연료전지를 설계, 제작하여 공기극 유로 내에서 발생하는 2상 유동 현상을 포함한 플러딩 현상을 가시화하여 보았다. 연료전지 자동차 상용화를 위해 필수적인 초기 시동 특성 개선을 염두에 둔 기초 연구의 일환으로 단위 전지 및 공급 가스 온도 변화(30 - 50°C)에 따른 2상 유동의 변화 과정 및 이와 관련된 플러딩 특성 및 정도를 비교, 분석하여 보았다.

2. 연료전지 실험 장치

2.1 고분자전해질형 단위 연료전지

Fig. 1은 고분자전해질형 단위 연료전지의 구조 및 연료전지 내에서 물의 이동을 도시한 것이다. 그림에서 나타낸 바와 같이 연료전지는 공기극(cathode), 수소극(anode), 공기극 및 수소극 촉매층(catalyst layer), 기체 확산층(gas diffusion layer), 그리고 전해질막(membrane)으로 이루어져 있다. 연료전지 내에서 물은 가습된 공기와 수소에 의해 공급되고, 작동 중인 연료전지에서는 전기 삼투 항력(electro-osmotic drag)에 의하여 전해질막을 통하여 움직이는 양전자에 의해 수소극에서 공기극 쪽으로 이동하는 경향을 보인다.

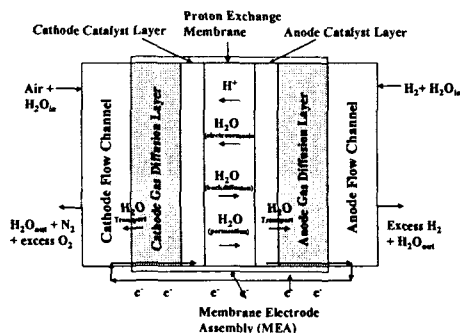


Fig. 1 Schematic diagram of the PEM fuel cell components and water movement

그런데, 전기화학 반응에 의하여 물은 공기극에서 생성되므로, 공기극에서의 물의 농도는 수소극보다 높게 되고 전해질막 내에서 증가된 물 농도 구배 때문에 공기극에서는 수소극 쪽으로의 역확산(back diffusion)이 일어난다. 이와 같은 현상은 공기극 쪽에서의 가스 압력 증가에 의한 수침투(hydraulic permeation)에 의해 보다 강화된다. 이러한 수송 메커니즘에 의하여 물은 전극에서 가스 채널로 이동하게 된다.

2.2 가시화용 단위 연료전지 및 실험 장치

Fig. 2는 가시화용 단위 연료전지의 사진을 나타낸 것이다. 공기극 유로 채널 내의 플러딩 현상을 관찰하기 위하여 공기극 채널은 얇은 두께의 탄소판으로 제작하였다. 그리고, 유동 가시화를 위하여 아크릴로 원도우를 제작하고 이와 결합하여 공기극 채널로 이용하였다. 전기적인 연결을 위하여 금으로 도금한 집전판(current collector)을 공기극 및 수소극의 양쪽에 이용하였다.

공기극과 수소극의 유로 형상은 각각 변형서펜타인 유로를 채택하였으며, 유효 면적은 25 cm²이다. 공기와 수소의 공급 방향은 서로 대향류(counter flow)를 유지하도록 하였다. 본 연구에서 사용된 전해질막은 Nafion[®]112로 되어 있고 두께는 약 50 μm이다.

Fig. 3은 공기극 플러딩 가시화를 위한 실험 장치를 나타내고 있는데, 기본적인 연료전지 성능 실험을 위한 가스 공급 장치, 단위 연료전지, 부하기(electric loader), 각종 센서, 데이터 처리 장치 및 분석을 위한 PC와 가시화용으로 사용된 CCD 카메라로 구성되어 있다.

공급 기체는 공기극에는 고순도의 건공기와 수소극에는 고순도의 수소가 공급된다. 공급된 공기와 수소는 가스 버블러 형태의 가습기에 의하여 가습되어 단위 전지로 공급된다.

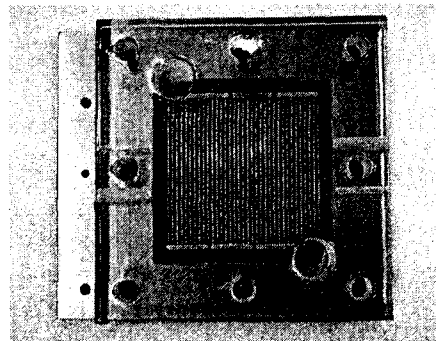


Fig. 2 Transparent unit fuel cell

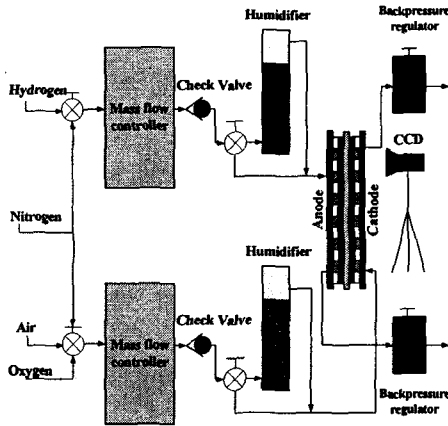


Fig. 3 Experimental setup for the visualization of cathode flooding

이 때, 공기 및 수소의 유량은 유량 조절 장치 (mass flow controller (MFC))에 의해 제어된다. 그리고, 공급 기체의 온도 및 습도, 압력 등을 제어할 수 있도록 열전대 및 압력 센서 등이 설치되어 있다. 공급 가스의 유량, 온도, 습도, 입, 출구 압력 강하 데이터는 데이터 처리 시스템에 의하여 각각 기록된다. 작동 중인 연료전지 내 공기극 가시화를 위하여 CCD 카메라를 이용하여 이미지를 촬영, 기록하였다.

3. 실험 결과

공기극 플러딩 가시화를 위하여 대기압 하 일정 전압 (0.4 V) 조건에서 실험을 수행하였다. 공기 및 수소의 경우 모두 완전 가습 조건으로 공급하였고, 완전 가습 상태에서 온도 변화 (30 - 50 °C)에 따른 플러딩 현상 파악을 위하여 온도 이외의 다른 물리적인 변수들은 모두 같도록 하였다. 주요 실험 조건은 Table 1에 정리하여 나타내었다. 이미지는 플러딩이 발생하기 시작하는 시점 (육안으로 관찰되기 시작하는 시점)에서부터 10초 간격씩 촬영하여 PC에 저장하였으며, 이 결과를 분석에 이용하였다.

3.1 2상 유동 현상 가시화

Fig. 4는 공기극 유로 채널에서 물 생성 현상을 가시화한 결과이다. 이 그림은 단위 셀 및 공급 가스 온도가 30°C일 때의 결과이다. 연료전지 유로 내의 물 생성 현상을 2상 유동 현상 측면에서 파악해 보고자 전체 유로 채널 중 플러딩이 관찰되는 부분을 보다 확대하여 촬영한 이미지로서, 연료전지 채널 내 생성되는 액체 물방울들의 시간에 따른 변화 형태를 나타내고 있다.

Table 1. Summary of test conditions

| | |
|--|---------------------------------------|
| Flow rate (l/min) (Air/H ₂) | 0.75/0.15 |
| Temperature (°C) (Cathode/Cell/Anode) | 30/30/30(Case I) 50/50/50(Case II) |
| Pressure (Cathode/Anode) | Near ambient |
| Humidification | Fully humidified |

초기에는 가스 확산층 내에서 국부적으로 작은 물방울 등이 관찰되기 시작한다. 그렇지만, 시간이 경과함에 따라 관찰되는 물방울의 빈도수와 크기가 점점 증가함을 알 수 있다. 이는 일정 전압 상태로 연료전지를 계속 작동시키면서 전류를 발생시키기 때문에, 이에 따른 물의 생성량이 크게 증가하기 때문으로 생각된다. 물방울의 크기는 약 0.1-0.3 mm로 비교적 크고, 유로의 폭에 제한을 받으며, 유로 채널을 따라 분산되어 존재하는 특징을 나타내고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 물방울의 성장은 포화 수증기압, 유입 가스의 속도, 표면 장력 등에 주로 직접적인 영향을 받는 것으로 알려져 있는데, 물방울의 크기가 조금씩 증가하는 것으로 보아 표면 장력의 영향을 주로 받음을 알 수 있다.⁽⁵⁾

3.2 30°C에서의 공기극 플러딩 가시화

Fig. 5는 온도 30°C에서의 공기극 유로 채널 내의 플러딩 현상을 가시화한 결과를 나타낸 것이다. 플러딩 현상은 유로 출구 쪽에서 먼저 나타나는 것을 알 수 있으며, 이후 유로를 따라서 확대됨을 알 수 있다.

이미지의 오른쪽 유로 채널 (유로 채널 출구부와 가까운 쪽)은 전체적으로 매우 작은 크기의 물방울들로 가득 채워져 있음을 볼 수 있다. 물방울 생성으로 유로 일부가 막힌 영역들은 시간이 경과함에 따라 증가하여 전체 유로의 약 1/2까지 확대된다.

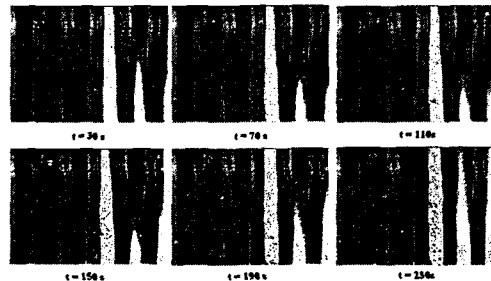


Fig. 4 Images of liquid water droplets by flooding at operating temperature of 30°C

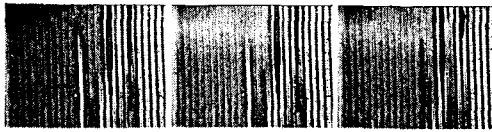


Fig. 5 Images of cathode flooding at operating temperature of 30°C

이 영역에서는 생성된 물방울들이 공기가 유로를 따라 효과적으로 진행되는 것을 막아, 가스 확산층으로의 원활한 공기 공급이 되지 않고 플러딩 발생 영역의 유로는 전류를 발생하는 역할을 제대로 할 수 없게 된다. 그렇지만, 전체 유로의 1/2까지 확대된 플러딩 영역은 전류 발생 시 나타나는 발열에 의한 셀 내부의 온도 상승에 의한 물방울 증발 효과로 시간이 지날수록 감소함을 알 수 있다.

3.3 50°C에서의 공기극 플러딩 가시화

Fig. 6은 작동 온도 50°C에서의 공기극 유로 채널 내 플러딩 현상을 나타내 본 것이다. 그 영역은 30°C의 경우와 비교할 때 크게 줄어든 것을 알 수 있다. 따라서, 출구의 일부 채널을 제외하고는 플러딩 현상을 관찰할 수 없다. 이는 단위 셀 온도 및 공급 가스 온도가 50°C를 넘어서면서 수증기의 포화 증기압이 급격히 증가하는 경향을 나타내어 증발이 보다 활발히 일어남을 생각하면 이해할 수 있다. 또한, 앞에서 언급된 바와 같이 전류 생성에 의한 단위 전지 내의 발열 현상도 유로 채널 내 온도를 상승시켜 플러딩을 완화시키는 데 기여한 것으로 분석된다.



Fig. 6 Images of cathode flooding at operating temperature of 50°C

4. 결 론

본 연구에서는 고분자 전해질형 단위 연료전지에 대한 공기극 플러딩 현상 가시화 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 단위 연료전지 공기극 유로 채널 내 플러딩 현상은 공기극 유로 출구에서 먼저 발생하기 시작한다. 이는 전기화학적 반응에 의하여 생성된 물이 공기 유동에 의하여 공기극 유로 출구 쪽에서 축적되어 나타나기 때문이다.

(2) 단위 셀 및 공급 공기 온도가 증가함에 따

라 유로 내 플러딩 발생 영역은 감소하는 경향을 보인다. 이는 온도의 증가에 따른 포화 수증기압 증가에 의한 액체 방울의 활발한 증발 때문이다.

(3) 공기극 가스 확산층에 생성된 물방울은 축적되어 유로 채널 내에 점차 고이게 되고 유로의 일부를 막는 플러딩 현상을 관찰할 수 있다. 이는 가스의 확산을 방해하여 연료전지 성능을 저하시키는 요인이 된다.

References

- [1] J. Larminie and A. Dicks, 2000. *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons.
- [2] A. Hakenjos, H. Muentert, U. Wittstadt, and C. Hebling, 2004. "A PEM fuel cell for combined measurement of current and temperature distribution, and flow field flooding", *J. Power Sources*, Vol. 131, pp. 213-216.
- [3] Klaus Tüber, David Póczy, and Christopher Hebling, 2003. "Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell", *J. Power Sources*, Vol. 124, pp. 403-414.
- [4] Minkmas V. Williams, H. Russell Kunz, and James M. Fenton, 2004. "Operation of Nafion[®]-based PEM fuel cells with no external humidification: influence of operating conditions and gas diffusion layers", *J. Power Sources*, Vol. 135, pp. 122-134.
- [5] G. Q. Lu and C. Y. Wang, 2004. "Electrochemical and flow characterization of a direct methanol fuel cell", *J. Power Sources*, Vol. 134, pp. 33-40.