

## GC를 이용한 고분자전해질형 연료전지의 공기극 채널 내 산소 농도 분포에 관한 실험적 연구

하 태훈<sup>1)</sup>, 김 한상<sup>2)</sup>, 민 경덕<sup>3)</sup>

### An Experimental Study on Measurement of Oxygen Concentration in the Cathode Channel of PEMFC by Using GC

Taehun Ha, Han-Sang Kim, Kyoungdoug Min

Key words : PEMFC(고분자전해질형 연료전지), Flooding(플러딩), Gas chromatograph(가스 크로마토그래프), Oxygen distribution(산소 분포), Channel(유로)

Abstract : Fuel cell has been well known as a clean alternative power for vehicles. Recently, an experimental technique has been developed measurement of species and distributions by using gas chromatograph. In this study, cathode channel oxygen distributions as various conditions were investigated using gas chromatograph and cell visualization. And discussed relation between flooding and oxygen concentrations.

As a result of experiment, oxygen consumption is affected with flooding. Flooding is observed in channel near hydrogen inlet, and oxygen consumption is low at that region.

#### 1. 서론

최근, 교토 의정서를 비롯한 여러 가지 환경 규제 정책이 전 세계적으로 펼쳐지고 있는 상황에서 연료전지는 이러한 정책에 근본적으로 발맞추어 갈 수 있는 청정 기술이라 하겠다. 특히, 고분자전해질형 연료전지는 시동성, 작동 온도, 응답성 등의 측면에서 차량에 적용하기에 가장 적합하다고 말할 수 있다. 그런데 이 고분자전해질형 연료전지는 100℃이하의 작동 온도로 인해, 발생한 물의 상변화를 수반하게 된다. 액체 상태의 물이 발생하게 되면 플러딩 현상을 유발할 수 있고 이는 연료전지의 성능 저하를 가져오기 때문에 고분자전해질형 연료전지의 상용화를 위해선 물 관리가 필수적이다.

일반적으로 연료전지의 성능을 평가하는 전압-전류 밀도 성능 곡선은 전체적인 성능 특성을 대표할 수는 있지만, 연료전지 내 유로 채널의 각 부분의 국부적인 성능을 제시해 주지 못하는 단점이 있다. 특히, 동일한 연료전지 내의 각기 다른 부분에서 동시에 플러딩 현상과 건조 현상, 질량 전달 한계 현상이 동시에 수반되기도 한다. 이

러한 사실은 정량적인 측면에서 전체적인 성능 곡선의 평가만으로는 연료전지 성능 및 효율을 이해하는 데 한계가 있음을 알 수 있게 해 준다.<sup>(1)</sup>

따라서 생성된 물의 정량적인 분석이 필수적이며 이러한 물 농도의 정량적인 분석을 위한 여러 가지 분석 장비 중 가스 크로마토그래프(Gas Chromatograph, GC)는 높은 정확성을 가진다는 점에서 연구 방법으로써의 가치가 크다. 하지만 생성된 액체 상태의 물 농도를 가스 크로마토그래프로 측정하기 위해서는 기체 상태로 주입해 주어야 한다는 난점이 존재하기 때문에 산소가 소모된 물 수 만큼 물의 물이 생성된다는 점에 착안하여 산소 농도를 측정하였다.

즉, 본 연구에서는 가스 크로마토그래프를 이용하여 고분자 전해질형 단위 전지 유로의 위치에 따른 공기극 산소 농도의 변화를 살펴보고, 이것이 온도 및 습도 조건과 어떤 관계를 가지는지, 플러딩 현상과 어떤 상관관계를 가지는지를 알아보았다. 이는 현재 진행하고 있는 CFD해석의 결과를 검증하는 자료로도 활용될 수 있으리라 본다.<sup>(3)</sup>

## 2. 실험

고분자전해질형 단위 연료전지의 공기극 채널을 따라 가스를 추출하여 성분을 분석하였다. 성분 분석에는 HP 5890 series II plus Gas Chromatograph를 사용하였다. 수소와 공기는 99.99% 순도를 가지는 건공기와 건수소를 각각 사용하였다.

### 2.1 실험 장치

#### 2.2.1 실험 장치 구성

실험에서 사용된 고분자전해질형 연료전지는 5cm\*5cm의 유효 면적을 가지고 있으며 유로 형상은 Fig.1에 나타난 바와 같이 변형 serpentine 유로를 채택하였으며, 양쪽 극에 동일한 형태의 유로 설계를 적용하였다. 유입되는 공기와 수소의 공급 방향은 서로 대향류(counter flow)를 유지하도록 하였다. 본 연구에서 사용된 전해질막은 Nafion 112로 되어 있으며 Fig.1에 나타난 바와 같이 공기극 채널을 따라 6개의 측정 홀을 가공하여 샘플링 가스를 채취하였다. 가스 장치는 bubbling type을 사용하였으며 1kW 용량을 가진 부하기(loader)를 사용하였다. 데이터 처리는 부하기 전용 구동 프로그램과 직접 제작한 LabView 기반의 데이터 수집 프로그램을 사용하였다.

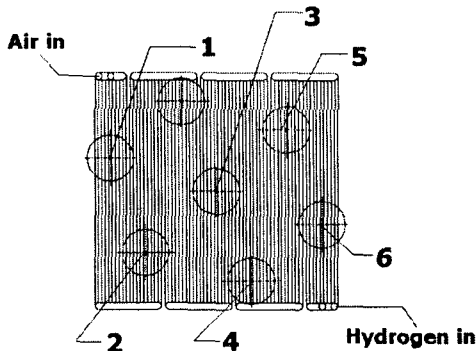


Fig. 1 Channel configuration and gas extraction port positions.

실험 장치 구성에 대한 개략도를 Fig.2에 나타내었다.

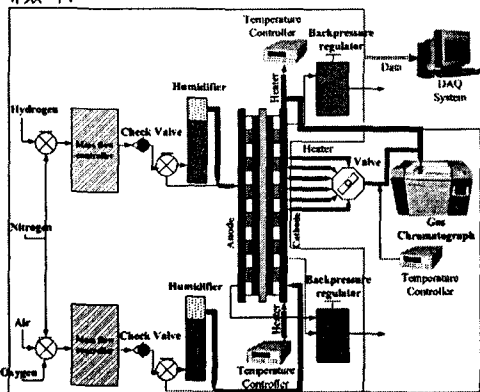


Fig. 2 Experimental system.

#### 2.2.2 가스 크로마토그래프

가스 크로마토그래프는 컬럼 속에 고정상이 충전되어 있고, 고정상을 통하여 흐르는 이동상인 운반 기체 사이에 서로 다른 분배 과정을 거쳐 성분별로 분배가 일어나게 된다. 기본적으로 주입구(injection Port), 분리된 성분들을 검출하는 검출기(detector)와 검출기로부터 검출되어 나오는 신호를 기록하여 정량화하는 Chemstation 등으로 구성되어 있다. 측정 방법에는 FID(Flame Ionization Detector)와 TCD(Thermal Conductivity Detector)가 있는데 본 실험에서는 TCD를 이용하였다.

### 2.2 실험 조건

독립 변수로 온도, 전압, 습도를 채택하였다. Table 1에 자세한 실험 조건을 정리하여 나타내었다.

Table 1 Experiment conditions

Temperature		Humidity		Voltage	
40°C	70°C	84%	99%	0.3V	0.7V
Air flow rate		Hydrogen flow rate		Absolute pressure	
1L/min		0.2L/min		1bar	

## 3. 실험 결과 및 분석

Table 1에서 제시한 각종 조건에 따라 채널 내에서 산소의 소모량은 어떻게 달라지는지 알아보고 또한 이러한 조건들이 플러딩 현상에 끼치는 영향을 분석해 그 결과 나타나는 산소 소모량의 차이를 살펴보았다.

Figure 3은 가스 크로마토그래프에서 측정된 가스의 전형적인 크로마토그램을 나타낸 것이다.

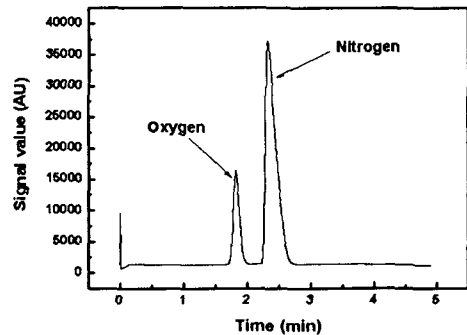


Fig. 3 Oxygen and nitrogen chromatogram from Gas chromatography.

### 3.1 전류 밀도에 따른 산소 농도 분포

먼저, 유입되는 공기와 수소를 99% 상대 습도로 맞추어 놓고 70°C 상태에서 0.3V, 0.7V 전압 조건에서 각각 산소량의 변화를 살펴보았다. 여기서 0.3V와 0.7V는 실험의 기준을 마련하기 위한 설정이며, 이 값들이 가지는 실제 의미는 전류 밀도이다. 0.3V에서 상대적으로 보다 많은 전류 밀도를 가지는데 Fig.4에서는 이 점이 실제 산소 소비량에 어떤 영향을 끼치는지 분석해 보았다. 평균 전류 밀도는 Table 2에 나타내었다.

Table 2 Current density according to temperature and voltage conditions.

Temperature	70°C		40°C	
	0.3V	0.7V	0.3V	0.7V
Current density(A/cm <sup>2</sup> )	1.16	0.48	0.96	0.4

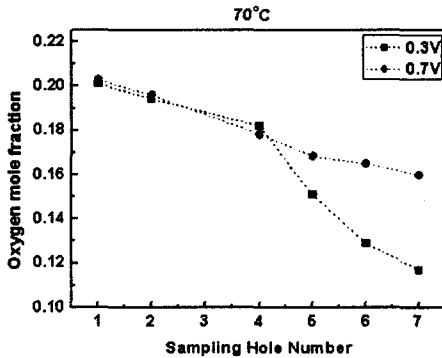


Fig. 4 Amount of oxygen as current difference at 70°C.

추가적으로, 대기 온도에 가까운 40°C 상태에서 두 전압 조건을 주고 실험해 본 결과를 Fig.5에 나타내었다.

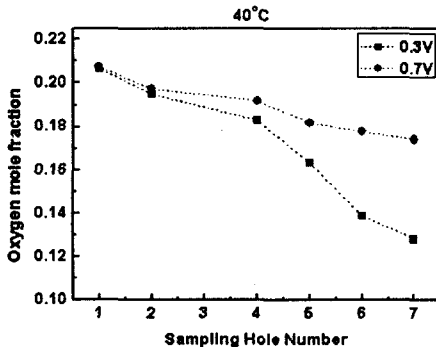


Fig. 5 Amount of oxygen as current difference at 40°C.

앞의 두 그래프를 통해, 높은 전류 밀도로 작동될 때 산소의 소비량은 많아지는 것을 확인할 수 있다.

그리고, 공기 입구에 가까운 측정점보다는 수소 입구에 가까운 측정점에서의 산소 소비량이 큰 것을 알 수 있다.

### 3.2 습도에 따른 산소 농도 분포

앞 절에서 살펴본 전류 밀도 변수 결과는 기본적으로 당연한 결과다. 여기서 조금 더 깊이있게 접근하고 의미를 찾기 위해 이전에 실험이 진행된 유로 가시화 실험 결과와 연관시켜 보았다.

#### 3.2.1 플러딩

연료전지의 공기극 가스 확산층에서 전기화학 반응에 의하여 생성된 물이 제대로 배출되지 못하고 채널 내에 남아있게 되는 현상을 플러딩이라 한다.

이런 경우, 액체 상태의 물이 존재하면 가스 확산층 표면을 통한 반응물들의 이동이 제한을 받게 되어 질량 전달 한계를 유발하여 연료전지 성능의 저하를 초래하게 된다.

#### 3.2.2 셀 가시화

앞서 설명한 플러딩 현상을 좀 더 구체적으로 살펴보기 위해 단위 연료전지 가시화 실험을 수행하였다. 실험 조건은 가스 크로파토그래프 실험과 동일하다. 기타 변수들은 고정하고 온도, 전압, 습도를 각각 변화시켜 보았다. 실험을 위해 단위 전지의 공기극을 아크릴로 가공하여 볼 수 있게 하였고 CCD를 이용해 공기극의 우측 부분을 촬영(우측에서 플러딩이 주로 발생)하였다. Photo 1은 온도와 습도에 따른 플러딩의 차이를 보여주고 있다. 습도가 높을수록, 온도가 낮을수록 생성된 물이 증발하지 못하고 액체 상태로 채널 내에 남아있을 확률이 커진다. 이는, 포화 상태의 가스는 더 이상 수분을 함유할 수 없고, 상대적으로 온도가 높은 영역에서는 같은 상대 습도 차이에 대해 함유할 수 있는 절대적인 물량이 더 많다는 점에 기인한다.<sup>(2)(4)</sup>

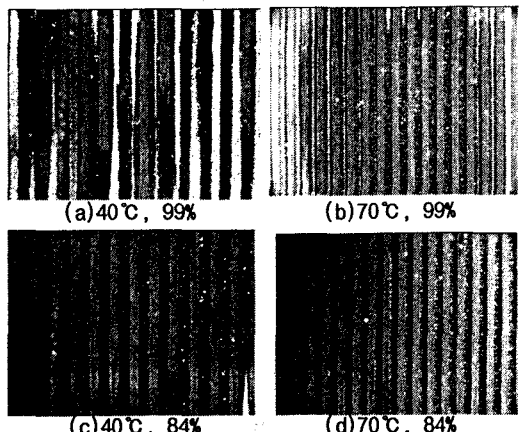


Photo. 1 Cell visualization.

### 3.2.3 습도, 플러딩, 산소량의 관계

앞 절에서 플러딩 특성이 온도와 습도에 따라 어떻게 변하는지 확인하였다. 또한 좌측에 비해 우측 부분에서 플러딩 발생이 활발하다는 언급을 하였는데 이 점이 산소 소비량에 어떤 영향을 끼치는지 측정해 보았다. Figure 6은 70°C 상태에서 상대 습도를 달리하여 산소량을 측정한 결과다. 84% 상대 습도에서, 5,6번 측정점에서의 산소 농도가 약간의 차이를 보이는 것을 확인할 수 있다.

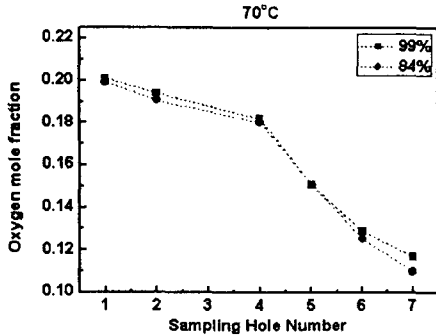


Fig. 6 Amount of oxygen as humidity difference at 70°C.

다시 Fig.7을 보면, 40°C 상태에서 측정된 결과인데, 상당한 차이가 나는 것을 알 수 있다. 이는 상대 습도가 100%에 가까울 때 전기 화학 반응으로 생성된 물이 증발하지 못하고 플러딩 현상이 일어나게 되고, 그 부분에서 산소가 수소와 반응하는 것을 방해하는 것으로 생각된다. 따라서 결과적으로 플러딩이 일어나는 부분에서 측정되는 산소의 값이 크다. 그리고 이는 플러딩 현상이 보다 심하게 나타나는 저온 조건(40°C)에서 더 명확히 확인할 수 있는 것이다.

채널 상에서의 절대적인 거리로 보았을 때 2번 측정점과 4번 측정점의 거리는 다른 측정점들간의 거리보다 1배 더 크기 때문에 그래프상에서 타당성을 유지하기 위해 2번 측정점 다음을 4번 측정점으로 명명하였다. 그리고 두 측정점 사이는 반드시 선형이라고 예측할 수는 없으므로 측정점의 값만을 포인트로 표시하는 것이 타당하겠으나 두 조건을 시각적으로 비교하기 쉽게 하기 위해 포인트간을 점선으로 연결, 표시하였다.

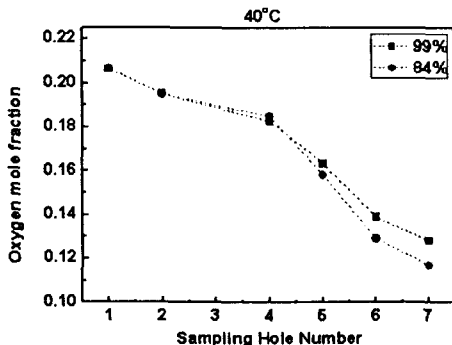


Fig. 7 Amount of oxygen as humidity difference at 40°C.

## 4. 결론

가스 크로마토그래프를 이용하여 고분자 전해질형 연료전지 유로 내 산소 농도의 분포를 분석해 본 결과 다음과 같은 결론을 도출해 낼 수 있었다.

1) 전류 밀도가 높을수록 많은 산소가 소모되며, 온도가 높아질수록(30°C보다 70°C) 소모되는 산소량이 많아진다. 그리고, 연료의 유입 방식이 counter flow일 때 수소 유입구에 가까운 쪽에서의 산소 소비량이 상대적으로 공기 유입구쪽의 소비량에 비해 높은 값을 가진다. 이는 공기 출구 쪽과 마주하고 있는 곳은 수소 입구 쪽이며 수소 입구쪽에서 상대적으로 수소의 양이 가장 많아 (압력이 높아) 다량의 수소 이온이 전해막을 투과하기 때문이다.

2) 플러딩은 상대적으로 고습, 저온일 때 많이 발생하며 반응이 활발하게 일어나는 공기 출구 쪽에서 주로 발생한다. 포화 상태에 가까운 가스는 생성된 물이 증발할 수 없는 환경이며, 높은 상대습도의 가스라고 하더라도 고온에서는 더 함유할 수 있는 절대적인 물량이 저온에서보다 많기 때문이다. 그리고, 수소와 산소의 반응은 곧 물이 생성되는 과정이며 반응이 활발하게 일어나는 곳에서 많은 물이 생성된다. 또한 채널을 타고 갈수록 수증기는 포화 상태에 가까워져 생성된 물이 증발하지 못하고 액체 상태로 남아있게 되는데 이로 인해 위치에 따른 플러딩의 차이가 발생한다.

3) 하지만 이렇게 발생한 플러딩은 오히려 산소가 수소와 접촉하는 것을 방해해 반응을 저해시키고 이는 산소 소모량의 감소로 이어져 성능 저하를 초래한다.

이러한 결과를 바탕으로, 물 관리에 대한 기초를 마련할 수 있었고, 적절한 가습조건이 중요함을 알 수 있었다. 그리고 이는 저온 조건(차량의 시동시)에서 더욱 중요하다고 할 수 있겠다.

## References

- [1] M. M. Mench, Q. L. Dong, and C. Y. Wang, "In situ water distribution measurements in a polymer electrolyte fuel cell," *J. Power Sources*, Vol. 124, pp. 90-98, 2003.
- [2] Klaus Tüber, David Póczya, and Christopher Hebling, "Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell," *J. Power Sources*, Vol. 124, pp. 403-414, 2003.
- [3] S. Shimpalee, S. Greenway, D. Spuckler, and J. W. Van Zee, "Predicting water and current distributions in a commercial-size PEMFC," *J. Power Sources*, Vol. 135, pp. 79-87, 2004.
- [4] Han-Sang Kim, Taehun Ha, Sung-Jin Park, Kyoungdoug Min, "Visualization of Cathode Flooding in a PEM Unit Fuel Cell" 2004 Fall Conference Proceedings KSAE, pp. 538-543, 2004.