

Dead ended 모드에서 수소 재순환이 고분자전해질연료전지의 성능에 미치는 영향

김준섭 · 김준범[†]

울산대학교 화학공학부
44610 울산광역시 남구 대학로 93
(2019년 2월 23일 접수, 2019년 4월 8일 수정본 접수, 2019년 4월 9일 채택)

Effect of Hydrogen Recirculation on the Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell with Dead Ended Mode

Junseob Kim and Junbom Kim[†]

School of Chemical Engineering University of Ulsan, 93, Daehak-ro, Nam-gu, Ulsan 44610, Korea
(Received 23 February 2019; Received in revised form 8 April 2019; accepted 9 April 2019)

요 약

고분자전해질 연료전지(PEMFC)의 성능이 개선됨에 따라 생성물인 물과 열의 발생이 증가하고 이를 처리하기 위한 관리기법이 중요해지고 있다. 본 연구에서는 물 관리 기법으로 수소 재순환을 적용하였고, 수소 재순환 유량(flow rate)과 퍼지 간격(purge interval) 및 지속 시간(duration)이 연료전지의 성능에 미치는 영향에 대한 실험을 수행하였다. Purge 조건의 영향을 해석하기 위하여 수소극의 압력, 연료의 습도, 운전 간의 연료 이용 효율과 물 배출 양을 측정하였다. 수소 재순환 유량이 증가할수록 수소극 출구의 압력 저하로 인하여 스택 성능이 낮아졌다. Purge 조건에 따라서 물을 효과적으로 배출하지 못해 순간적인 전압 강하가 발생하거나 혹은 잦은 purge로 인해 수소극의 습도를 유지하지 못하여 성능이 점차적으로 감소하는 것을 확인하였다. Purge 조건 실험을 통하여 수소극의 습도를 유지하고 응축된 물을 충분히 배출할 수 있는 purge interval과 duration을 선정하였고, 이를 통하여 스택의 성능과 연료 이용 효율을 향상시킬 수 있었다.

Abstract – As the performance of PEMFC has been improved, the water and heat generated by reaction have increased so, the water and heat management of PEMFC is becoming more important. In this study, hydrogen recirculation was applied as the water management technique and the effect of recirculation flow rate, purge interval and duration on the performance of PEMFC was investigated. Anode pressure, fuel humidity and utilization, water discharge amount was measured to check the effect of purge conditions on performance. As the recirculation flow rate has increased, the performance of PEMFC became lower due to decrease of anode outlet pressure. According to the purge conditions, instantaneous voltage drop has occurred because of accumulated water. In frequent purge conditions, the performance of PEMFC gradually decreased due to fuel humidity control failure. Stable performance and high fuel utilization was achieved on this work by analyzing the effect of purge conditions.

Key words: PEMFC, Hydrogen recirculation, Dead ended mode, Self-humidify, Fuel utilization efficiency

1. 서 론

고분자전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell; PEMFC)는 높은 에너지 전환 효율과 전력 밀도를 나타내며, 비교적 낮은 온도에서 운전할 수 있다는 장점이 있다. 그러므로 수송용, 휴대용, 분산 발전 등 다양한 분야에서 이점을 가지고 있어 정부 및 지

자체에서 차세대 성장동력산업으로 각광받고 있다. 분산 발전으로는 저소음, 안정성과 접근성 등의 이점을 가지고 있어 도심에 설치가 가능하여 이와 관련된 시장 및 사업이 성장하고 있다[1-5]. 하지만 고분자전해질 연료전지는 여전히 경제성과 내구성 등의 한계를 가지고 있다. 이러한 문제를 극복하기 위해서 백금 사용량 저감, 고분자전해질 막, 기체확산층(gas diffusion layer; GDL) 등 고분자전해질 연료전지의 구성 요소를 최적화시키기 위한 연구가 활발히 진행되었다. 앞선 연구에서 백금 나노입자를 다공성 탄소에 담지시킨 촉매(Pt/C)가 적용된 전극에 Nafion 아이오노머(ionomer)를 함침시키는 방법을 통하여 연료전지의 백금 촉매 사용량을 현저히 줄였으며, GDL에 polytetrafluoroethylene(PTFE)를 함유한 미세 다공성 층

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jbkim@ulsan.ac.kr

‡ 이 논문은 연세대학교 설용건 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

(micro porous layer; MPL)을 적용하여, 고 전류 영역의 물질전달 저항(mass transfer loss)을 최소화 시켰다[6-10].

촉매와 GDL의 개선으로 고분자전해질 연료전지의 성능이 증가하면서 연료전지 반응에 의해 발생하는 물과 열의 양이 증가하였고 이를 관리하는 기법의 중요성이 증가하고 있다. 따라서, 연료전지 구성요소의 개선뿐만 아니라 연료전지의 성능과 연료 이용 효율을 높이기 위한 수소 공급 방법이 개발되고 있다. 고분자전해질 연료전지의 연료공급 방법은 열린계(open system), 폐쇄계(dead ended anode; DEA system), 재순환(recirculation system)으로 구분된다. Open system은 수소극과 공기극의 출구가 열려 있는 구조로서 수소극 출구 주변의 국부지역에서 수소 고갈이 발생하지 않도록 양론 비 이상으로 수소를 공급한다. 따라서 반응하지 않은 미 반응 연료를 배출하여 연료 이용효율을 낮아지게 된다. DEA system은 수소극 출구를 solenoid valve로 막고 압력으로 연료를 공급하여 높은 수소 농도로 인하여 연료전지 성능이 높아지고, 소모된 만큼 연료가 공급되기 때문에 이상적인 연료 이용효율을 가질 수 있다. 그러나 valve가 닫혀 있는 동안 공기극에서 수소극으로 back diffusion된 물이 수소극 출구에 축적되어 연료가 효과적으로 촉매층에 전달되지 못하면 농도 손실에 의해 연료전지의 성능이 감소하는 flooding 현상이 발생한다. 따라서, DEA system으로 장시간 운전하는 경우에는 solenoid valve를 이용하여 주기적으로 물을 배출해 주어야 한다. 그러나 이러한 주기적인 flooding 현상과 연료전지 내의 압력, 습도 변화 등으로 막-전극 접합체(membrane electrode assembly; MEA)의 열화가 가속될 수 있다[11,12]. 또한 purge 순간에 미 반응된 연료가 일부 배출되기 때문에 연료 이용효율을 높이기 위해 purge 조건을 최적화할 필요가 있다.

DEA system에서 연료전지의 안정적인 출력과 높은 연료 이용효율을 유지하기 위한 운전 전류와 purge interval 및 duration 등 운전 변수의 영향과 purge 모델 개발에 대한 연구가 진행되어 왔다[13-18]. Purge 조건을 최적화하기 위해 연료전지 운전 간에 수소극에 축적되는 물을 관리할 필요가 있다. 내부에 축적되는 물을 퍼트리는 방법으로 pressure swing mode와 recirculation pump를 사용한다. Pressure swing mode는 DEA system에서 수소극 출구뿐만 아니라 입구에도 solenoid valve를 설치하여 연료전지 내부의 압력을 조절함으로써 수소극 출구에 축적되는 물을 전체 면적에 퍼트리는 운전 기법이다. 이를 이용하여 purge interval을 늘리고 연료전지 내부의 연료와 물의 농도를 균일하게 하여 연료 이용효율과 연료전지의 안정적인 성능을 얻을 수 있다[19-21]. Recirculation system은 수소극 출구와 solenoid valve 사이에 recirculation pump와 수 분리기를 설치하여 공급된 수소를 재순환 함과 동시에 수소극에 축적되는 물을 수 분리기를 통하여 제거하는 방법이다. 그러나 이 방법을 적용했을 경우, 수 분리기를 이용하여 물을 효과적으로 제거할 수 있지만 질소 crossover에 대한 영향이 증가하게 된다[22-24].

수소 재순환 운전 조건을 최적화하기 위해서 수소 공급 압력, 운전 전류, 재순환 유량 등의 운전 조건에 대한 영향을 파악하고 적절한 purge 기법이 선정되어야 한다[25-27]. 본 연구에서는 물을 관리하고 연료를 자가 가습할 수 있는 수소 재순환 기법을 적용하여 재순환 유량과 purge interval 및 duration이 스택의 성능에 미치는 영향에 대한 실험을 수행하였고, purge 조건에 대한 스택의 성능 저하와 연료 이용효율을 비교하여 수소 재순환 운전 조건을 최적화하였다.

2. 실험

본 연구에서 평가된 연료전지 스택과 운전 조건을 Table 1에 정리하였다. 스택은 3장의 MEA로 구성되어 있고, 스택의 온도는 수냉식 기법을 통해 60 °C로 유지하였다. 수소는 0.35 bar의 건조한 상태로 스택에 공급하였고, 재순환을 통하여 자가 가습을 시행하였다. 상대 습도 (relative humidity; RH)가 100%인 공기를 8 SLM(80 A에 요구되는 유량의 양론 비 2)으로 스택에 공급하였다. 평가 시스템은 Fig. 1에 나타낸 것과 같이, 전자 부하기(electronic loader, Prodigit)를 이용하여 정전류 80 A에서 평가를 진행하였으며, 공급되는 연료는 유량 계측기(mass flow meter; MFM, Kofloc)와 유량 제어기(mass flow controller: MFC, Kofloc)를 이용하여 측정하고 제어하였다. DEA와 recirculation system에서 solenoid valve (Parker, 응답시간 15 ms)를 이용하여 purge duration을 1 s에서 0.02 s까지 제어하며 purge 실험을 수행하였고, micro gas pump (KNF)를 이용하여 재순환 유량을 0.5 SLM에서부터 3 SLM까지 제어하였다. 펌프 전단에 기액분리기를 설치하여 응축된 물을 제거함과 동시에 가습된 연료가 재순환되도록 하였고, 스택의 입구에서 건조한 상태의 연료와 혼합되어 스택에 공급함으로써 연료의 습도를 조절하였다. 습도 센서 (Vaisala)를 이용하여 재순환 수소의 습도를 측정하였고, digital pressure detector를 사용하여 스택의 입구와 출구 압력을 실시간으로

Table 1. Stack specification and test conditions

Stack spec. and test conditions	Value
Number of cell	3
Active area	100 cm ²
Cooling type	Water cooling
Anode inlet pressure	0.35 bar
Operating Current	80 A
Current method	Ramp (1 A / 1 s)
Flow rate / stoichiometry of Air	8 SLM / 2
Relative humidity of H ₂ / Air	0% / 100%

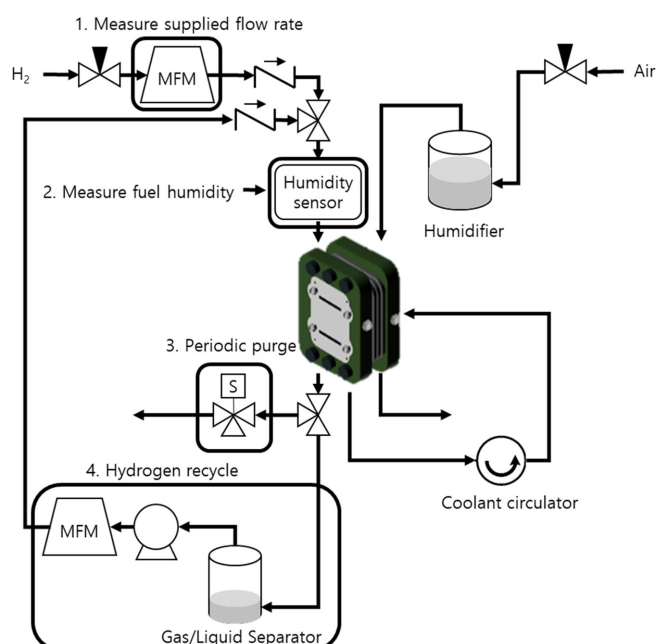


Fig. 1. Schematic diagram of experimental system.

측정하였다. USB-6221 DAQ (National Instrument)를 이용하여 0.5 s 간격으로 data를 자동 측정하고 수집하였고, LabVIEW logic을 사용하여 스택의 전압, 연료의 유량과 압력을 측정하고 purge 조건과 펌프의 동력을 자동 제어하였다.

본 연구에서는 80 A의 정전류 조건에서 재순환 유량에 대한 스택의 성능 평가 실험을 수행하였다. 재순환 유량이 스택의 성능에 미치는 영향을 파악하기 위해서 스택 입구와 출구에서의 연료의 습도, 압력과 배출되는 물의 양을 측정하였다. 수소 재순환 운전에서 solenoid valve를 이용한 purge interval과 duration에 대한 스택의 성능을 평가하는 실험을 수행하였고, purge 순간의 연료의 습도, 수소극의 압력과 물 배출 양을 비교하여 영향을 해석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 재순환 유량에 대한 영향

재순환 유량 조건은 연료전지 스택에 높은 전류를 부하시키는 경우에 효율적인 물 관리를 위하여 필수적으로 최적화하여야 한다. 재순환 유량이 높으면 수 분리기를 사용하여 물을 효과적으로 제거할 수 있으며, 수소극 출구 부근의 압력을 낮아져서 더 많은 물이 공기극에서 수소극으로 back diffusion 된다. 재순환 유량이 낮으면 수소극에 축적된 물을 효과적으로 제거하기가 어려우며 입구와 출구 사이에 불순물의 농도 구배가 생겨 국부적인 전압 강하가 일어날 수 있다. 따라서 효과적인 물 관리와 불순물 농도를 유지하기 위해서는 최적의 재순환 유량을 도출하여야 한다.

본 실험에서는 80 A의 정전류 조건에서 0.5, 1, 2, 3 SLM의 재순환 유량에 대한 연료의 습도와 수소극 출구의 압력을 측정하였고 그에 대한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 기액분리기에서 재순환된 연료는 재순환 유량과 관계없이 상대습도가 100%로 가습되었고, 스택으로 공급되는 연료의 상대습도는 0.5 SLM일 때 15%에서 3 SLM일 때 56%까지 증가하였다. 수소극 입구 압력은 0.3 bar로 일정하였지만, 출구 압력은 재순환 펌프를 가동하지 않았을 때 0.16 bar에서 0.5 SLM 및 3 SLM일 때, 각각 0.144 bar, 0.1 bar로 감소하였다. 재순환 유량에 대한 영향을 파악하기 위해서 80 A의 정전류 조건에서 재순환 유량을 0.5, 1, 2, 3 SLM으로 제어하고 12시간 동안 평가를 진행하였다. 스택의 평균 전압이 5%가 감소하였을 때 0.1 s 동안 purge를 수행하고 재순환 펌프를 이용하여 수소극에 축적되는 물을 관리한

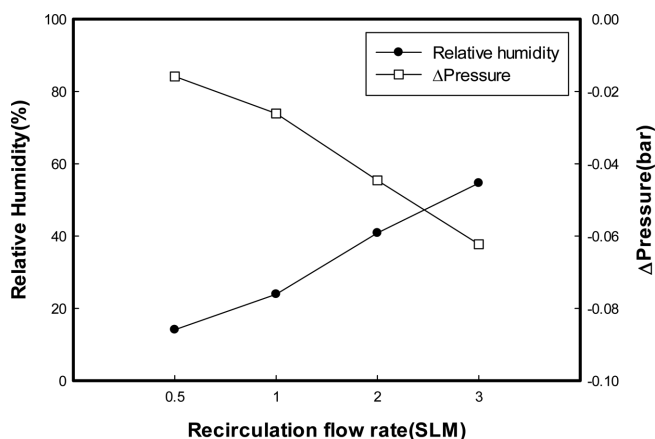


Fig. 2. Relative humidity and decreased pressure in different recirculation flow rate.

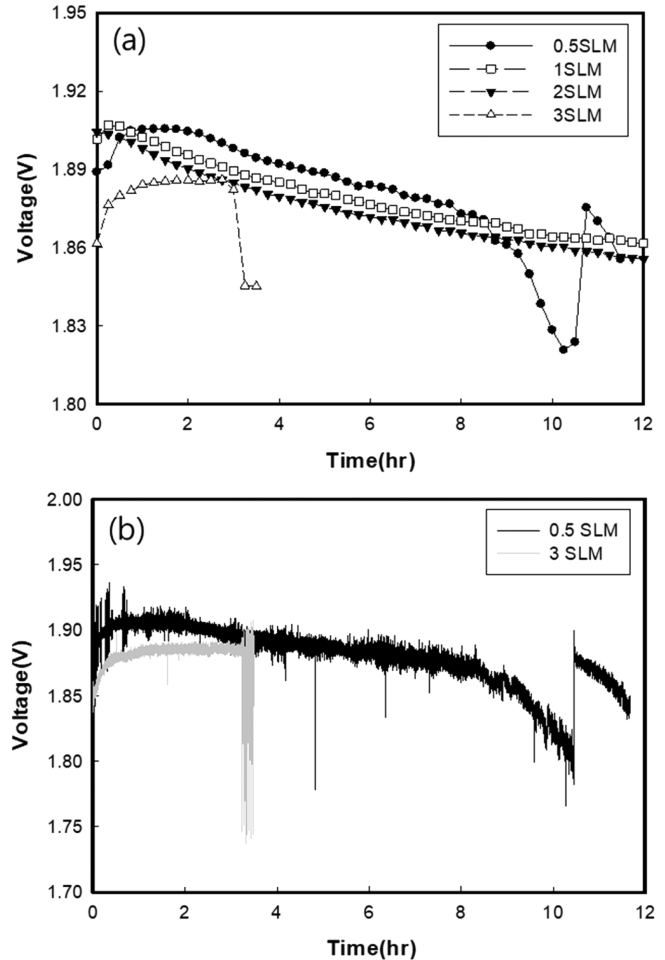


Fig. 3. Influence of recirculation flow rate on stack performance without purge (a) averaged stack performance during 15 min (b) stack performance per second at 0.5 SLM and 3 SLM.

경우의 재순환 유량에 대한 스택 성능 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에 0.5, 1, 2, 3 SLM에서 15분 간격으로 전압 평균 값, (b)에 0.5 SLM 및 3 SLM에서 0.5초 간격으로 성능을 나타내었다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 재순환 유량에 관계없이 운전 시간에 따라 스택의 성능이 서서히 감소하였고, 재순환 유량이 높을수록 스택의 성능이 낮아지는 경향을 보였다. 이는 운전 시간이 지속될수록 수소극에 물이 축적되기 때문에 스택의 성능이 서서히 감소하고 재순환 유량이 증가함에 따라 연료의 가습 효과 보다 수소극에서의 압력 저하로 수소의 농도가 낮아지기 때문이다. 이와 동시에 공기극에서 back diffusion 되는 물의 양이 증가하기 때문에 낮은 성능을 나타내는 것으로 판단된다. 또한 Fig. 3(b)에 나타난 것과 같이, 0.5 SLM 조건에서 운전 시간이 8시간이 경과하였을 때 성능이 서서히 감소하기 시작하여 10시간이 경과하였을 때 1.8 V 이하로 감소하였으나 purge를 실시한 후에 회복되었다. 이에 반해 3 SLM 조건에서는 3 시간이 경과하였을 때 성능이 1.75 V까지 급격하게 감소하였다가 purge를 실시한 후에 일시적으로 회복되었지만 DEA system에서와 같이 주기적으로 급격한 전압 강하가 발생하였다. 이는 낮은 재순환 유량에서는 장시간 운전하였을 때 수소극에서 효과적으로 물을 배출해내지 못해 서서히 물이 축적되어 촉매 층을 덮기 때문에 flooding이 발생하는 반면에 높은 재순환 유량에서는 물을 효과적으

로 제거 할 수 있지만 연료의 습도가 높아 촉매 층에 수분이 응축되어 짧은 시간에 flooding이 발생한 것으로 사료된다. 따라서 수소 재순환 운전에서는 연료의 가습효과보다 수소극 출구의 압력 감소가 스택의 성능에 미치는 영향이 크고, 재순환 유량이 증가할수록 back diffusion되는 물의 양이 증가하고 스택 내에서 수분이 응축되어 성능이 안정화되지 않은 것으로 보인다. 재순환 유량을 높일 경우 소모되는 펌프 동력으로 인해 에너지 효율이 낮아지기 때문에 효과적으로 물을 관리 할 수 있는 최적의 재순환 유량과 purge 조건을 선정하여 스택 내의 수분의농도를 관리해주는 것이 중요하다.

3-2. Purge duration에 대한 영향

주기적인 purge 없이 수소 재순환 조건으로 스택을 운전하였을 때 스택의 성능이 서서히 감소하는 것은 재순환 유량 실험을 통해서 확인되었다. 이러한 스택의 성능 저하를 최소화하기 위해서 solenoid valve 이용하여 주기적으로 물 배출해주어야 한다. Purge duration은 수소극 출구 부근에 축적된 물과 질소 등의 불순물을 배출하는 중요한 변수이다. Duration이 길수록 불순물을 배출하는데 효과적이지만, 동시에 미 반응 연료도 배출되므로 연료 이용효율이 낮아지고 동시에 건조한 연료가 스택으로 공급된다. 따라서 연료 이용 효율과 수소극 내의 습도를 유지하면서 효과적으로 불순물 배출을 수행하기 위한 duration을 도출하여야 한다. 적절한 purge 조건을 선정하기 위해서 DEA system에서 스택의 전압이 5% 감소하였을 때 solenoid valve를 개폐하도록 LabVIEW를 이용하여 제어하였다. Purge duration이 1 s 및 0.1 s일 때의 스택의 성능과 purge interval을 측정하였고, 그에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 80 A의 정전류 조건에서 초기 성능은 1.91 V로 동일 하였으나 서서히 감소하다가 일정 시간 이후 1.8 V까지 급격히 감소하였고 purge 이후에 성능이 회복되었다. 스택의 성능은 purge 이후에 0.1 s, 1 s 조건에서 각각 1.91 V, 1.93 V까지 회복되었고, purge의 평균 interval은 purge duration이 0.1 s 일 때 93 s, 1 s에서는 102 s로 증가하는 것을 확인하였다. 이는 duration이 길수록 수소극에 축적되는 물과 질소를 효과적으로 배출할 수 있어 성능이 높아지고 purge interval이 증가하는 것으로 판단된다.

수소 재순환 운전에서는 이와 같은 flooding 현상이 적게 발생하기 때문에 purge 평균 interval을 약 2배인 3 min으로 선정하였다. Purge duration에 대한 영향을 해석하기 위해서 80 A의 정전류 조건

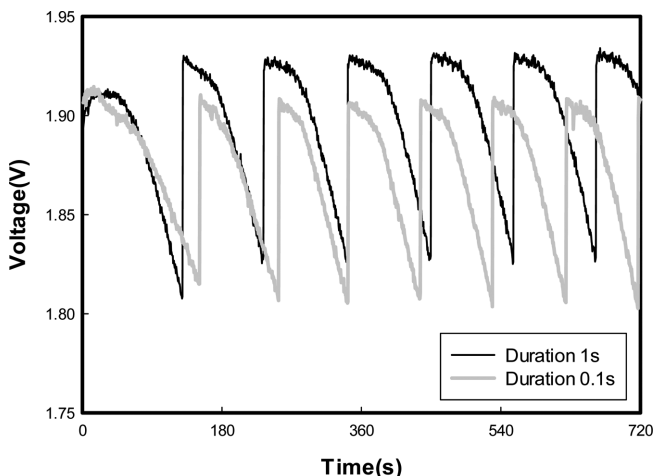


Fig. 4. Stack voltage variation by purge duration under dead ended anode system.

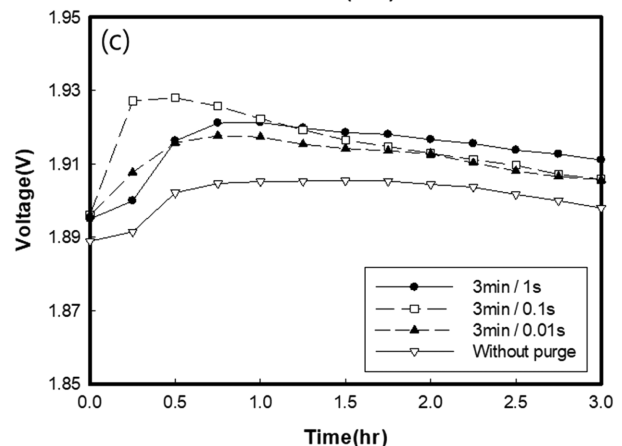
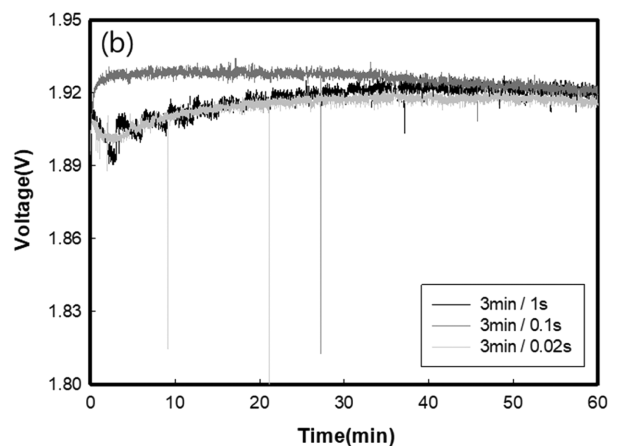
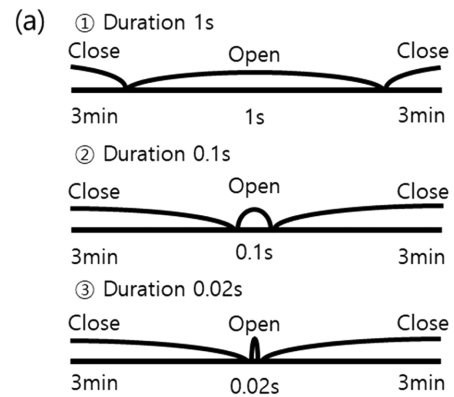


Fig. 5. Influence of purge duration on stack performance (a) duration conditions (b) stack performance at startup and (c) stack performance during 3 hours.

에서 재순환 유량이 0.5 SLM일 때 Fig. 5(a)와 같이 purge duration을 1, 0.1, 0.02 s로 하여 실험을 수행하였고, 0.5 초 interval으로 수집한 결과를 Fig. 5(b)에, 15 분 동안의 평균 값을 Fig. 5(c)에 나타내었다. Fig. 5(b)에서 나타낸 것과 같이 3 min/0.1 및 0.02 s 조건에서 순간적으로 1.8 V까지 전압 강하가 발생하였고 스택의 성능이 불안정하였다. Fig. 5(c)에서 스택의 초기 성능은 0.1 s 조건에서 1.93 V로 높았으나 운전 시간이 지속될수록 서서히 감소하여 3 min/0.01 s 조건과 동일한 성능을 나타내었다. 이에 반해 3 min/1 s 조건에서 스택의 초기 성능은 1.90 V로 낮았으나 3 시간 이후에 1.91 V로 높은 성능을 보였다. Purge를 실시하지 않은 경우에 비해서 주기적으로 purge를 실시하였을 때 스택의 성능이 높은 것으로 확인되었지만, Purge

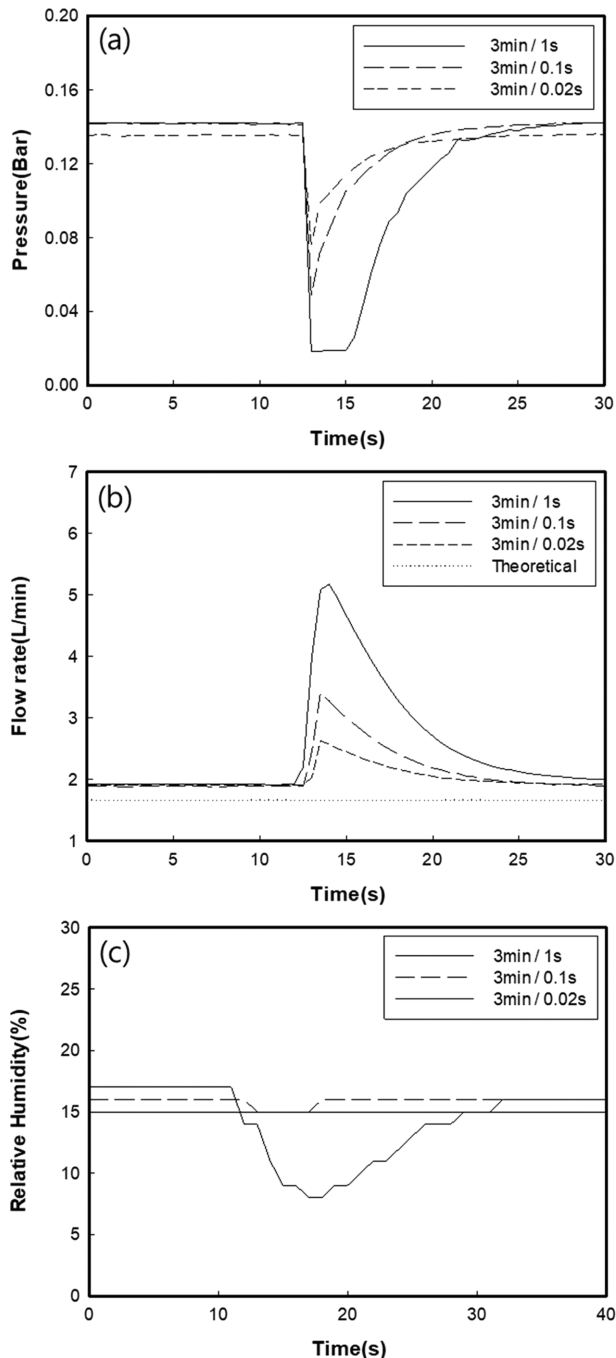


Fig. 6. Influence of purge duration on (a) anode pressure, (b) fuel flow rate and (c) relative humidity of fuel.

duration에 관계없이 장시간 운전 할수록 스택의 성능은 서서히 감소하였다. 이는 duration이 짧을 경우 스택 내부의 습도를 유지할 수 있지만, 물과 질소를 효과적으로 배출해내지 못하기 때문에 스택 내의

수분 관리가 원활하지 않아 순간적인 전압 강하가 발생하고 성능이 서서히 저하되는 것으로 사료된다. Purge duration에 대한 영향을 해석하기 위하여 Fig. 6 나타낸 바와 같이 purge 순간의 수소극의 압력 변화, 공급되는 연료의 유량과 습도를 측정하였고, 실험이 수행된 3 시간 동안 배출된 물의 양과 연료 이용효율을 Table 2에 나타내었다. Purge duration이 길수록 purge 순간에 압력과 습도 변화가 크고 공급되는 연료의 양과 valve를 통해 배출되는 물의 양이 증가하였다. 3 min/1 s 및 0.1 s 조건에서 purge 순간의 물 배출 양은 1.26 g 및 0.99 g으로 큰 차이가 없지만, Fig. 6(a)에서 3 min/0.1 s 및 0.02 s 조건에 비해 3 min/1 s 조건에서 수소극 출구 압력은 압력 검출기의 최소 측정 범위인 0.01 bar까지 감소하였고 purge 이후에도 압력이 회복되는데 수십 초가 소요되었다. 또한 Fig. 6(b)에 나타난 것과 같이, purge 순간에 미 반응된 연료의 배출 유량은 3 min/1 s 조건에서 약 302.6 ml로 3 min/0.1 s 조건에 비해 3 배 증가하였고, 이에 따라 연료 이용효율은 89.9%로 가장 낮았다. Fig. 6(c)에 나타난 것과 같이 purge duration이 짧을 경우 연료의 습도는 유지되었지만, 3 min/1 s 조건에서는 건조한 상태의 연료가 과량으로 공급됨으로써 상대습도가 16%에서 9%까지 감소하였다. 이를 통하여 purge를 실시하는 동안 효과적으로 응축된 물을 배출하면서도 건조한 연료를 공급하여 수소극 내부의 수분이 응축되지 않고 습도를 유지할 수 있는 purge duration을 도출하는 것이 연료전지의 성능에 중요하다는 것을 확인하였다. 따라서 1 s 동안 purge를 수행하였을 때 효과적으로 물을 배출하여 운전 초기에 연료전지의 성능이 높게 나타났지만, 장시간 운전의 경우 주기적으로 purge가 반복되면 배출되는 미 반응 연료가 증가하여 연료 이용효율이 감소하였다. 또한 압력 감소로 인해 수소 농도가 감소하고 국부적인 영역에 수소 고갈 현상이 발생할 수 있고, 습도의 변화 폭이 크기 때문에 스택의 성능에 악영향을 미치는 것으로 사료된다.

3-3. Purge interval에 대한 영향

Purge duration 실험을 통하여 수소극에 축적되는 물을 배출함과 동시에 건조한 상태의 연료를 과량으로 공급함으로써 수소극 내의 수분이 포화되지 않고 적절한 습도를 유지할 수 있는 purge duration에 대한 실험을 수행하였다. Purge duration을 증가시키면 배출되는 미 반응 연료가 증가하여 연료 이용효율이 감소하고 연료의 습도도 감소하기 때문에 장시간의 운전에서 스택의 성능이 저하되었다. 수소극에 축적되는 수분과 질소 농도를 낮추고 물을 효과적으로 배출할 수는 purge duration을 선정하고 purge interval을 조정하여 purge 조건이 최적화되어야 한다. DEA system에서 purge interval이 길수록 purge 횟수를 최소화하여 높은 연료 이용 효율을 얻을 수 있지만 flooding으로 인한 전압 강하가 발생한다. 수소 재순환 운전에서는 재순환 라인을 통해 응축된 물을 효율적으로 관리하기 때문에 DEA system에서와 같은 전압 강하는 발생하지 않았지만 운전 시간이 지속될수록 수소극 내에 수분과 질소가 축적되어 스택의 성능이 점차

Table 2. Amount of discharged water and fuel efficiency according to purge duration (During 3 hours)

0.5 SLM	Discharged of water			Supplied fuel		
	Total amount		Purge cycle Solenoid valve (g)	Average flow rate (L/min)	Fuel efficiency (%)	Discharged unused fuel during purge cycle (ml)
	Separator (g)	Solenoid valve (g)				
3 min / 1 s	42.9	75.5	1.26	1.86	89.9	302.6
3 min / 0.1 s	50.4	59.5	0.99	1.76	94.6	108.92
3 min / 0.02 s	48.89	58	0.97	1.75	95	59.9

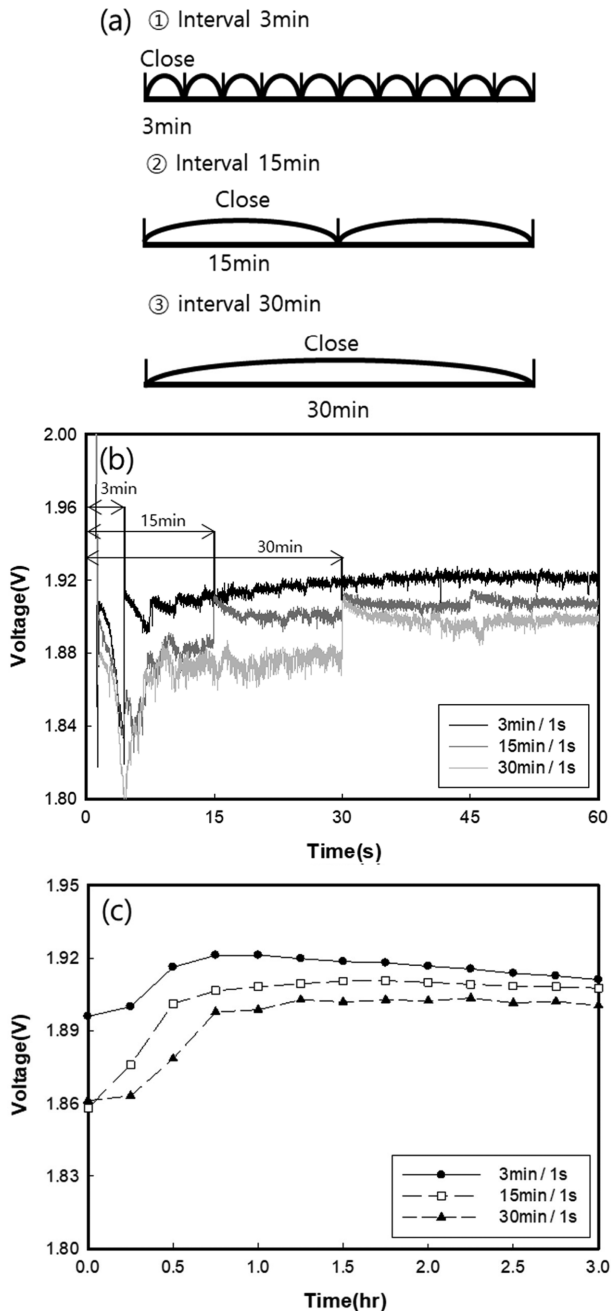


Fig. 7. Influence of purge interval on stack performance (a) purge conditions (b) stack performance at startup and (c) stack performance during 3 hours.

적으로 감소하는 것으로 판단된다. 수소극에서 적절한 수분과 질소 농도를 유지하고 높은 연료 이용효율을 얻기 위해서 최적의 purge interval 조건을 선정할 필요가 있다. Purge interval이 성능에 미치는 영향을 파악하기 위해서 purge duration과 동일한 방법으로 실험을

수행하였다. Fig. 7(a)에 나타난 것과 같이, 80 A의 정전류 조건에서 재순환 유량이 0.5 SLM이고, purge duration이 1 s일 때 purge interval을 3, 15, 30 min으로 하여 실험을 수행하였다. 스택의 전압을 0.5 초 간격으로 측정된 결과를 Fig. 7(b)에 15 분 동안의 평균 값을 Fig. 7(c)에 나타내었다. 또한 실험 수행 동안 배출되는 물의 양과 연료 이용효율을 측정하여 Table 3에 정리하였다. Fig. 7(b)에서 purge interval에 관계없이 전류 부하 후 3분 동안 스택의 성능은 1.84 V 이하까지 급격히 감소하였다가 이후에 3 min/1 s 조건에서 purge를 실시한 후에 1.91 V까지 회복되었고, 15 및 30 min/1 s 조건에서는 purge를 실시하지 않았지만 스택의 성능은 서서히 회복되어 purge 전까지 1.88 V를 유지하였다가 purge를 실시한 후에 3 min/1 s 조건과 동일한 1.91 V까지 회복되었다. 하지만 1시간 동안 운전하였을 때 스택의 성능은 3 min/1 s 조건에서 서서히 증가하여 1.92 V로 가장 높은 성능을 나타내었고, purge interval이 길수록 스택의 성능이 낮은 것으로 확인되었다. Fig. 7(c)에 나타난 것과 같이, purge interval이 15 및 30/1 s min일 때 장시간 운전하여도 스택의 성능이 감소되지 않고 유지되었다. 스택에서 배출되는 물의 양을 비교하였을 때, purge interval이 길수록 purge 횟수가 적어 solenoid valve를 통해 배출되는 물의 양은 감소하였지만, purge interval에 관계없이 공기극에서 수소극으로 back-diffusion 되는 물의 총 양은 거의 동일하였다. 이는 수소 재순환 운전에서는 purge를 실시하였을 때 응축된 물을 배출하는 효과보다는 과량의 건조한 연료의 공급으로 수소극 연료의 습도를 유지하는 기능을 하여 스택의 성능이 안정적인 것으로 해석할 수 있다. 3 min/1 s 조건에서는 운전 초기에 원활한 물 관리를 통해 높은 성능을 얻을 수 있지만 장시간 운전하였을 경우에는 잦은 purge로 인하여 일부 국부 지역의 MEA가 건조해져 스택의 성능이 서서히 감소하는 것으로 사료된다. 이에 반해 15 및 30 min/1 s 조건으로 운전하였을 때 purge 횟수를 최소화함으로써 수소극 내부의 습도를 적절히 유지하여 스택의 성능이 안정적으로 나타났다. Purge duration을 짧게 하여 미 반응 연료의 배출을 최소화한 것과 같이 purge interval을 길게 하여 장시간 운전하였을 때 연료 이용효율이 3 min/1 s 조건에 비해 89.9%에서 94%까지 향상되었다. 이를 통해 기존의 DEA system과 다르게 purge interval을 충분히 증가시켜도 스택 내의 수분을 효과적으로 관리할 수 있고, purge 횟수를 줄여 운전 간에 수소극의 압력, 습도 변화와 미 반응 연료 배출을 최소화하여 안정적인 성능과 높은 연료 이용 효율을 얻을 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 스택을 효율적으로 운용함으로써 높은 연료 이용 및 에너지 효율을 확보하고 연료전지의 성능과 내구성을 향상시킬 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지 스택을 이용하여 수소 재순환 운전에서 재순환 유량, purge interval과 duration의 운전 조건

Table 3. Amount of discharged water and fuel efficiency according to purge interval (During 3 hours)

0.5SLM	Discharged of water			Supplied fuel	
	Total amount		Purge cycle	Average flow rate (L/min)	Fuel efficiency (%)
	Separator (g)	Solenoid valve (g)	Solenoid valve (g)		
3 min / 1 s	42.9	75.5	1.26±0.01	1.86	89.9
15 min / 1 s	93.18	20.2	1.76±0.08	1.77	94.0
30 min / 1 s	102.6	10.3	1.85±0.15	1.76	94.6

이 성능에 미치는 영향에 대하여 실험을 수행하였다. 재순환 유량 실험에서 재순환 유량이 증가할수록 스택의 성능이 낮아지는 것으로 나타났다. 이는 수소 재순환에 대한 연료의 가습 영향보다 수소극 출구 압력의 감소가 스택의 성능에 미치는 영향이 큰 것으로 사료된다. 또한 재순환 유량과 관계없이 운전 시간이 지속될수록 스택의 성능이 서서히 감소하였고, 3 SLM의 높은 재순환 유량으로 스택을 운전하였을 때 연료의 가습 영향으로 짧은 시간에 flooding이 발생하였다. 따라서 수소 재순환 운전에서는 물을 관리할 수 있는 최소한의 재순환 유량을 선정하여야 하고, 효율적인 물과 가스 배출을 위해서 solenoid valve를 이용한 purge 조건이 요구되는 것을 확인하였다.

Purge duration 실험에서는 interval을 3 min으로 하였을 때 duration이 1 s 조건에서 스택의 성능이 높은 것으로 확인되었고, 이로부터 수소 재순환 운전에서도 물을 배출할 수 있는 충분한 시간이 요구된다는 결론을 얻을 수 있었다. 장기 운전에서는 0.1, 0.02 s의 짧은 duration으로 purge 순간에 수소극 내부의 습도를 유지하고, 연료 배출량을 최소화하여 약 95%의 높은 연료 이용효율을 확보할 수 있었지만 스택의 수소극과 재순환 라인에 축적되는 물을 효과적으로 배출하지 못해 스택의 성능이 감소하였다. 이에 반해 duration이 길수록 수소극에 쌓이는 물을 원활히 배출할 수 있지만 purge 순간에 과량의 건조한 상태의 연료 유입으로 연료의 습도 변화 폭이 커 수소극 내부의 수분이 원활히 관리되지 않아 스택의 성능이 감소하였다. 따라서 장기적으로 운전하였을 때 스택의 성능 저하를 최소화 하기 위해서는 duration 뿐만 아니라 수소극의 수분을 적절히 유지할 수 있는 interval 조건이 요구되는 것을 확인하였다.

Purge interval 실험에서는 duration을 1 s로 하였을 때 interval이 길어질수록 스택의 초기 성능이 낮았지만 purge 이후에 회복되었고, 장시간 운전하여도 스택의 성능이 유지되었다. 실험 결과를 종합하였을 때 0.5 SLM 및 15 min/1 s 조건에서 스택의 성능은 1.91 V, 연료 이용효율은 94%로 안정적인 운전 조건으로 확인되었다.

본 연구에서는 수소 재순환 운전에서 재순환 유량과 purge interval 및 duration 조건이 스택의 성능과 내구성에 미치는 영향에 대한 실험을 수행하였고, 재순환 유량과 purge 조건을 최적화하여 스택을 효율적으로 운용하여 안정적인 성능과 높은 연료 이용효율을 얻을 수 있었다.

감 사

이 논문은 2016년 울산대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

References

- Lewis, J., "Stationary Fuel Cells Insights Into Commercialization," *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 21896-21901(2014).
- Wilberforce, T., Alaswad, A., Palumbo, A., Dassisti, M. and Olabi, A. G., "Advances in Stationary and Portable Fuel Cell Applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 16509-16522(2016).
- Wee, J. H., "Applications of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11**, 1720-1738(2007).
- Kordesch, K. and Simader, G., "Fuel Cells and their Applications," New York: VCH. Wiley(1996).
- Carrette, L., Friedrich, K. A. and Stimming, U., "Fuel Cells-Fundamentals and Applications," *Fuel Cells*, **1**, 5-39(2001).
- Kitahara, T., Konomi, T. and Nakajima, H., "Microporous Layer Coated Gas Diffusion Layers for Enhanced Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Power Sources*, **195**, 2202-2211(2010).
- Xiong, L. and Manthiram, A., "High Performance Membrane-electrode Assemblies with Ultra-low Pt Loading for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Electrochim. Acta*, **50**, 3200-3204(2005).
- Qi, Z. and Kaufman, A., "Improvement of Water Management by a Microporous Sublayer for PEM Fuel Cells," *J. Power Sources*, **109**, 38-46(2002).
- Ticianelli, E. A., Derouin, C. R., Redondo, A. and Srinivasan, S., "Methods to Advance Technology of Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2209-2214(1988).
- Kumar, G. S., Raja, M. and Parthasarathy, S., "High Performance Electrodes with Very Low Platinum Loading for Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Electrochim. Acta*, **40**, 285-290(1995).
- Matsuura, T., Chen, J., Siegel, J. and Stefanopoulou A., "Degradation Phenomena in PEM Fuel Cell With Dead-ended Anode," *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 11346-11356(2013).
- Yu, J., Jiang, Z., Hou, M., Liang, D., Yu Xiao, Dou, M., Shao, Z. and Yi, B., "Analysis of the Behavior and Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells with a Dead-ended Anode," *J. Power Sources*, **246**, 90-94(2014).
- Choi, J. W., Hwang, Y. S., Cha, S. W. and Kim, M. S., "Experimental Study on Enhancing the Fuel Efficiency of An Anodic Dead-end Mode Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell by Oscillating the Hydrogen," *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 12469-12479(2010).
- Chen, J., Siegel, J., Stefanopoulou, A. and Waldecker, J., "Optimization of Purge Cycle for Dead-ended Anode Fuel Cell Operation," *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 5092-5105(2013).
- Belvedere, B., Bianchi, M., Borghetti, A., Pascale A. D., Paolone, M. and Vecchi, R., "Experimental Analysis of a PEM Fuel Cell Performance at Variable Load with Anodic Exhaust Management Optimization," *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 385-393(2013).
- Gomez, A., Raj, A., Sasmito A. P. and Shamim, T., "Effect of Operating Parameters on the Transient Performance of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stack with a Dead-end Anode," *Applied Energy*, **130**, 692-701(2014).
- Lin, Y.-F. and Chen, Y.-S., "Experimental Study on the Optimal Purge Duration of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell with a Dead-ended Anode," *J. Power Sources*, **340**, 176-182(2017).
- Yang, Y., Zhang, X., Guo, L. and Liu, H., "Overall and Local Effects of Operating Conditions in PEM Fuel Cells with Dead-ended Anode," *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 4690-4698(2017).
- Ichikawa, Y., Oshima, N., Tabuchi, Y. and Ikezoe, K., "Transient Analysis of Gas Transport in Anode Channel of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell with Dead-ended Anode Under Pressure Swing Operation," *J. Power Sources*, **272**, 743-752(2014).
- Yang, Y., Zhang, X., Guo, L. and Liu, H., "Degradation Mitigation Effects of Pressure Swing in Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Dead-ended Anode," *Int. J. Hydrogen Energy*, **23**, 24435-24447(2017).
- Yang, Y., Zhang, X., Guo, L. and Liu, H., "Mechanisms of Voltage Spikes and Mitigation Strategies for Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Dead-ended Anode Under Pressure Swing

- Operation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **23**, 28578-28587(2017).
22. Promislow, K., St-Pierre, J. and Wetton, B., “A Simple, Analytic Model of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Anode Recirculation at Operating Power Including Nitrogen Crossover,” *J. Power Sources*, **196**, 10050-10056(2011).
23. Rabbani, A. and Rokni, M., “Effect of Nitrogen Crossover on Purging Strategy in PEM Fuel Cell Systems,” *Appl. Energy*, **111**, 1061-1070(2013).
24. Chen, Y.-S., Yang, C.-W. and Lee J.-Y., “Implementation and Evaluation for Anode Purging of a Fuel Cell Based on Nitrogen Concentration,” *Applied Energy*, **113**, 1519-1524(2014).
25. Pérez1, L. C., Ihonon, J., Sousa, J. M. and Mendes, A., “Use of Segmented Cell Operated in Hydrogen Recirculation Mode to Detect Water Accumulation in PEMFC,” *Fuel Cells*, **13**, 203-216 (2013).
26. Nikiforw, K., Karimaki, H., Keranen T. M. and Ihonon, J., “Optimization Study of Purge Cycle in Proton Exchange Membrane Fuel Cell System,” *J. Power Sources*, **238**, 336-344(2013).
27. Koski1, P., Pérez1, L. C. and Ihonon, J., “Comparing Anode Gas Recirculation with Hydrogen Purge and Bleed in a Novel PEMFC Laboratory Test Cell Configuration,” *Fuel Cells*, **15**, 494-504(2015).