Appl. Chem. Eng., Vol. 30, No. 6, December 2019, 687-693
https://doi.org/10.14478/ace.2019.1077

Article

양극 닫힌계 작동에서 수소 배출 방법에 의한 고분자전해질 연료전지 성능 영향

김준섭 · 김준범†

울산대학교 화학공학부
(2019년 10월 2일 접수, 2019년 10월 19일 심사, 2019년 10월 29일 채택)

Effect of Hydrogen Purge Mode on the Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) Performance under Dead-ended Anode Operation

Junseob Kim and Junbom Kim†

School of Chemical Engineering, University of Ulsan, Daehak-ro 93, Nam-gu, Ulsan 44610, Korea
(Received October 2, 2019; Revised October 19, 2019; Accepted October 29, 2019)

초 록

수소전기차와 발전을 시작으로 수소연료전지 시장이 성장하면서 연료전지와 수소의 수요가 증가하고 있으므로, 조기 상용화와 시장 활성화를 위하여 연료전지의 내구성과 연료 이용효율에 관한 연구가 진행되어야 한다. 본 연구에서는 연료전지의 성능과 연료 이용효율을 최적화하기 위하여 양극 닫힌계의 운전조건에 대한 연구를 수행하였다. 부하 전류에 대한 배출 조건과 수소 공급 압력이 고분자전해질 연료전지의 성능에 미치는 영향에 대하여 평가하였고, 전해질막 두께에 대한 물의 역확산 영향을 분석하였다. 양극 닫힌계에서 수소극에 쌓인 물은 연료전지 전압이 3% 감소한 경우에 솔레노이드 밸브를 열어 배출하였다. 수소 공급 압력은 0.1~0.5 bar, 배출 시간은 0.1~1 s까지 변화시키면서 실험을 수행하였다. NR 211 (25.4 um) 전해질막의 경우 0.1 bar의 수소 공급 압력과 0.1 s 배출 시간 조건에서 수소 이용효율 98.9%의 가장 높은 연료 이용효율을 보였지만 잦은 flooding으로 인하여 장시간 운전 시 연료전지의 성능이 감소하였다. 이에 반해 NR 212 (50.8 um)의 전해질막에서 생성된 물과 질소의 역확산 속도를 늦추어 배출 간격을 늘리고 연료 이용효율을 높일 수 있었다.

Abstract

As the hydrogen fuel cell market is expanded starting from hydrogen electric vehicle and power generation field, the demand for fuel cells and hydrogen increases recently. Therefore, research works on fuel cell durability and fuel efficiency are required in order to activate the fuel cell market and commercialization. A dead-ended anode system was used in this study to optimize the fuel cell performance and fuel efficiency. The effect of purge condition according to the applied current and hydrogen supply pressure on the fuel cell performance were evaluated. In addition, the influence of water back diffusion on the different electrolyte membrane thickness was analyzed. The accumulated water was purged with a solenoid valve in the case of 3% voltage decrease in the dead-ended anode system. The experiment was performed with the hydrogen supply pressure of 0.1~0.5 bar and purge duration of 0.1~1 second. A maximum fuel efficiency of 98.9% was achieved under the purge duration of 0.1 s and hydrogen supply pressure of 0.1 bar with a NR 211 (25.4 um) membrane. However, the fuel cell performance decreased in a long-term operation due to some frequent flooding. The fuel efficiency and purge interval increased due to decreased back diffusion rates of the water and nitrogen with a NR 212 (50.8 um) membrane.

***Keywords**: Polymer electrolyte membrane fuel cell, Dead-ended anode system, Fuel efficiency, Purge strategy*

1. 서 론

최근에 지구온난화와 미세먼지와 같은 환경 문제가 대두되면서 친환경 신재생에너지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 수소 연료전지는 간헐성이 적고, 효율이 높아 안정적인 에너지원으로 이용이 가능하여 시장이 급격히 성장하고 있다. 고분자전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 낮은 작동 온도로 시동 정지가 용이하며 공해물질 배출이 없고 공기를 정화할 수 있는 이점을 가지고 있어 수송용과 건설 기계, 무인기 및 백업 전원 등의 특수 목적용으로 각광 받고 있다[1-3]. 연료전지의 조기 상용화와 시장 활성화를 목표로 수소 연료의 경제성 및 연료전지의 내구성을 확보하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 연료전지 부품의 국산화, 백금 사용량 저감 등을 통하여 비용은 지속적으로 낮아지고 있고, 뿐

† Corresponding Author: University of Ulsan,
School of Chemical Engineering, Daehak-ro 93, Nam-gu, Ulsan 44610, Korea
Tel: +82-10-5444-2833 e-mail: jbkim@ulsan.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2019 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

만 아니라 bipolar plate, gas diffusion layer 등의 연료전지 구성요소 개선을 통하여 성능과 내구성이 증가하고 있다[4,5]. 하지만 연료전지 시장이 성장하면서 연료로 사용되는 수소의 수요가 점차 증가하고 있어 수소의 가격이 증가할 것으로 예측된다. 또한 기존의 내연기관과 비교하여 아직 경제성이 부족한 실정이므로, 연료전지의 성능과 내구성을 높이기 위한 연구를 진행함과 동시에 연료 이용효율을 높이기 위한 방안도 고려되어야 한다.

고분자전해질 연료전지의 수소 공급 방법은 열린계(flow through anode system)와 닫힌계(dead-ended anode system)로 구분된다. 열린계에서는 수소극의 후단이 열려 있는 구조로 수소 고갈을 방지하기 위하여 1.2~1.5의 양론 비로 수소를 공급하지만, 닫힌계에서는 수소극의 후단이 막혀있는 구조이며 수소를 압력으로 공급하므로 이상적인 수소 연료의 이용효율을 높일 수 있다[6-8]. 양극 닫힌계를 사용하는 연료전지에서는 공기극에서 수소극으로 역확산되는 물이 축적되어 연료전지의 전압이 순간적으로 감소하는 flooding 현상이 발생한다[9,10]. 전류 부하 시에 수소극에 물이 축적되면서 출구 영역에서는 수소가 전극으로 도달하지 못하여 연료전지의 전류 분포가 불균일해진다[11-13]. Flooding 현상으로 인하여 공기극 출구 영역에서의 전극이 높은 전압으로 유도되어 탄소 부식을 촉진하는 기전으로 막전극 접합체(membrane electrode assembly, MEA)의 열화를 가속시킨다[14-16]. 따라서 주기적인 배출 기법을 사용하여 통하여 수소극에 축적된 물의 양과 질소의 농도를 적절히 조절하여야 한다. 주기적인 배출 순간에 반응하지 않은 수소 연료의 일부가 나가기 때문에 수소 연료의 이용효율을 높이고 연료전지의 성능을 유지하기 위하여 배출 조건을 최적화할 필요가 있다. 양극 닫힌계에서 수소 배출 간격과 시간과 같은 전략이 연료전지의 성능과 내구성에 영향을 미친다[17-20]. 또한 연료전지의 운전 온도와 압력 및 부하 전류와 같은 운전 조건과 유로 형상과 같은 구성요소가 물의 flooding과 배출에 영향을 미친다[21,22].

본 연구에서는 연료전지의 성능을 유지하면서 수소 연료 이용효율을 향상시키기 위하여 닫힌계에서 수소 공급 압력 조건에 대한 flooding 특성과 배출 조건에 대한 영향을 평가하였다. 전해질막 두께와 부하 전류를 실험 변수로 선정하여 배출 시간에 대한 연료전지의 성능과 수소 연료의 이용효율을 평가하였다.

2. 실 험

2.1. 단위전지 및 전극 제작

연료전지의 성능을 평가하기 위하여 전극은 상용 Pt/C (Johnson Matthey 40 wt% Pt/C)와 Nafion (Sigma Aldrich 5 wt%)과 증류수를 혼합하여 Nafion ionomer 함량이 30 wt%가 되도록 제조하였다. Ultra sonication과 stirring을 각각 1 h 동안 실시하여 slurry를 분산 및 교반하였다. 제조한 slurry를 decal 기법을 사용하여 polyamide-imide (PAI) 막에 30 ℃에서 3 mm/s로 코팅한 후에 24 h 동안 상온에서 건조하였다. 전사된 전극과 전해질막을 130 ℃, 13.5 MPa에서 4 min간 열 압착을 수행하여 막전극 접합체(MEA)를 제조하였고, 촉매의 로딩양은 공기극에 0.25 mg/cm^2, 수소극에 0.15 mg/cm^{2}가 되도록 해주었다. 아래의 Table 1에 정리한 것과 같이, FCT cell 25 cm^{2}를 이용하여 제조한 MEA와 기체 확산층(39 BC, SGL)과 silicone fabric gasket을 조립하고, 80 kgf · cm torque로 체결하였다.

2.2. 양극 닫힌계 평가 시스템

평가시스템은 양극 닫힌계 모드에서 flooding과 purge 특성을 평가하기 위하여 Figure 1에 나타낸 것과 같이, 수소는 가스 레귤레이터를 이용하여 일정 압력으로 공급하였고, 유량계측기(MFM, Kofloc)와 유량제어기(MFC, Kofloc)를 사용하여 수소의 공급량을 측정하였고, 공기의 유량을 제어하였다. 수소는 상온의 건조한 상태로 공급하였고, 공기는 65 ℃, 상대습도 90%로 연료전지에 공급하였다. 솔레노이드 밸브(Parker, 응답시간 15 min)를 이용하여 수소 배출 시간을 0.1 s에서 1 s 범위에서 제어하며 실험을 수행하였다. Digital pressure detector를 사용하여 수소극의 출구 압력을 실시간으로 측정하였고, USB-6221 DAQ (National Instrument)를 이용하여 0.2 s 간격으로 data를 자동적으로 excel 파일에 저장하였다. LabVIEW logic을 사용한 제어 프로그램을 작성하여 연료전지의 전압, 수소의 유량과 압력을 측정하였고, 배출 조건에 대한 솔레노이드 밸브 개폐를 자동으로 제어하였다. 양극 닫힌계에서 수소 배출 간격과 연료 이용효율을 평가하기 위하여 연료전지의 평균 전압이 3% 감소하였을 때 밸브를 개폐하여 수소를 배출하는 운전 조건에 대한 영향을 평가하였다.

Table 1. Standard Condition of Dead-ended Anode System

Unit cell spec. and test condition	Value
Unit cell	FCT cell
Active area (cm^2)	25
Membrane	NR 211
GDL	39BC
Pt loading of anode/cathode (mg/cm^2)	0.15/0.25
Flow field	Serpentine
Tightening torque (kgf · cm)	80
Temperature (℃)	65
Anode inlet pressure (bar)	0.3
Operating current (A)	10
Stoichiometry of air	2
Relative humidity of H_2/air (%)	0/90

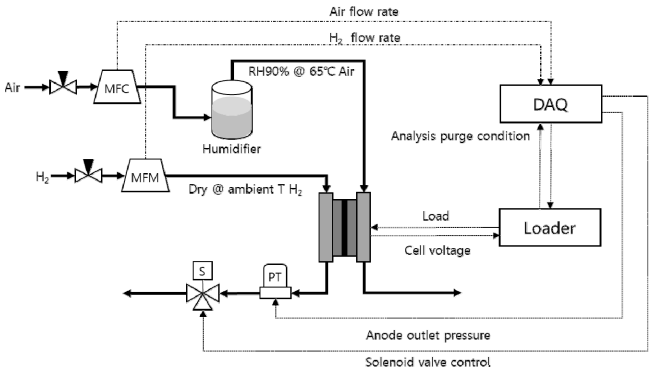


Figure 1. Schematic diagram of experimental system.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수소 배출 조건에 대한 영향

양극 닫힌계에서 수소극에 축적되는 생성수와 질소를 배출하기 위하여 필수적으로 주기적인 배출을 실시하여야 한다. 연료전지의 성능을 유지하면서 연료 이용효율을 높이기 위하여 수소 배출 간격과 시

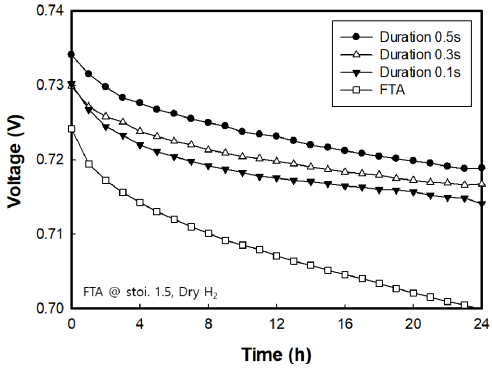


Figure 2. Effect of purge duration on fuel cell performance with dead-ended anode system at 400 mA/cm^2.

간이 최적화 되어야 한다. 수소 배출 시간에 대한 영향을 해석하기 위하여 400 mA/cm^{2}의 정전류 조건에서 배출 시간을 0.1, 0.3, 0.5 s로 하여 24 h 동안 실험을 수행하였고, 1 h 동안 0.2 s 간격으로 측정된 전압을 평균 내어 경향성을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에 나타난 것과 같이 양극 열린계에서 건조한 상태의 연료를 공급하여 전해질막의 수화도가 유지되지 못한 경우에 연료전지의 성능이 가장 낮았고, 운전 시간에 대하여 성능이 지속적으로 감소하였다. 이에 반해 양극 닫힌계에서는 수소극의 출구가 막혀있기 때문에 전해질막의 수화도를 유지할 수 있었고, 연료를 0.3 bar의 압력으로 공급하기 때문에 상대적으로 높은 수소 농도로 인하여 연료전지의 성능이 개선되고 유지된 것으로 판단된다. 수소 배출 시간이 길수록 불순물을 효과적으로 배출하여 연료전지의 성능이 높았으며, 성능 감소율이 적은 것으로 나타났다. 수소 배출 시간이 짧을수록 연료전지 성능 감소 3%에 해당하는 배출 간격이 감소하여 flooding으로 전압 감소가 잦게 발생하기 때문에 연료전지의 성능이 낮게 나온 것으로 판단된다.

양극 닫힌계에서 배출 특성을 파악하기 위하여 수소 배출 시간을 0.3 s로 하였을 때 flooding에 의한 전압 감소와 압력 변화를 Figure 3(a)에, 수소 배출 순간의 전압, 출구 압력, 공급 유량 변화를 Figure 3(b)에 나타내었다. Figure 3(a)에 나타낸 것과 같이 일정 주기로 연료전지의 전압이 flooding으로 인하여 감소하였다가, 수소 배출 이후에 회복하는 것을 확인하였다. 10번의 배출 실험을 평균 내었을 때 수소 배출 간격은 345.2 s으로 나타났다. Figure 3(b)에 나타낸 것과 같이, 솔레노이드 밸브가 열림과 동시에 수소극의 압력이 대기압까지 낮아지면서 순간적으로 물이 배출되고 과량의 연료가 공급되면서 연료전지의 성능이 회복되었고, 닫힌 이후 압력 효과로 인하여 전압이 개선되었다.

수소 배출 시간에 대한 연료 이용효율을 평가하기 위하여 배출 시간을 0.1, 0.3, 0.5, 1 s로 하여 실험을 수행하였고, 배출 순간에 공급된 연료량을 Figure 4(a)에, 배출 간격과 연료 이용효율을 Figure 4(b)에 나타내었다. Figure 4(a)에 나타낸 것과 같이 수소 배출 시간이 길수록 배출 순간에 연료 손실이 증가하는 것을 확인하였다. 또한 Figure 4(b)에 나타낸 것과 같이, 배출 시간이 길수록 물이 충분히 제거되어 배출 간격이 증가하는 경향을 보였고, 특히 0.1, 0.3, 0.5 s 조건에 비해 1 s 조건에서 배출 간격이 약 6 min에서 9 min으로 급격히 증가하였지만 배출 간격이 증가하는 효과보다 연료 손실 양이 증가하여 배출 시간이 0.1 s 및 1 s 조건에서 연료 이용효율은 95.3%에서 91.2%까지 감소하였다.

3.2. 수소 공급 압력에 대한 영향

양극 닫힌계에서 수소 공급 압력을 높일수록 안정적인 연료전지의 성능을 유지할 수 있지만, 솔레노이드 밸브가 열렸을 때 다량의 수소가 배출되어 수소 연료 이용효율이 낮아질 수 있으므로 운전 조건이 최적화되어야 한다. 수소 배출 시간에 대한 실험을 통하여 배출 간격을 증가시킴과 동시에 연료 이용효율을 높이기 위하여 배출 순간의 연료 손실을 줄일 수 있는 운전 조건을 도출하여야 한다. 수소 공급 압력이 연료전지의 성능과 배출 간격에 미치는 영향을 파악하기 위하여 수소 배출 시간이 0.3 s일 때 수소의 공급 압력을 0.1, 0.3, 0.5 bar로 하여 실험을 수행하였다. 연료전지의 성능을 Figure 5(a)에, 배출 순간에 수소 연료의 공급 유량을 Figure 5(b)에 나타내었고, 그 결과를 Table 2에 정리하였다. Figure 5(a)에 나타낸 것과 같이 수소 공급 압력이 높을수록 연료전지의 성능과 수소 배출 간격이 증가하였다. 하지만 Fig 5(b)에 나타낸 것과 같이, 수소 공급 압력이 높을수록 배출 순간에 소모되는 연료량이 급격히 증가하였다. Table 2에 보여진 바와 같이, 0.1 bar 조건에서 배출 간격이 234.98 s로 짧았고 배출 순간에 연료 손실량도 4.42 mL로 적어 연료 이용효율은 98.41%를 나타내었다. 수소 공급 압력 0.5 bar 조건에서는 배출 간격이 528.95 s로 0.1 bar 조건에 비해 2배 이상 증가하였지만 배출 순간의 연료 손실량이 40.39 mL로 약 10배 정도 증가하였다. 수소 배출 시간 실험과 마찬가지로 배출 간격을 증가시키는 요인보다 배출시 연료 손실량 효과가 커져서 전반적인 연료 이용효율이 감소하였다.

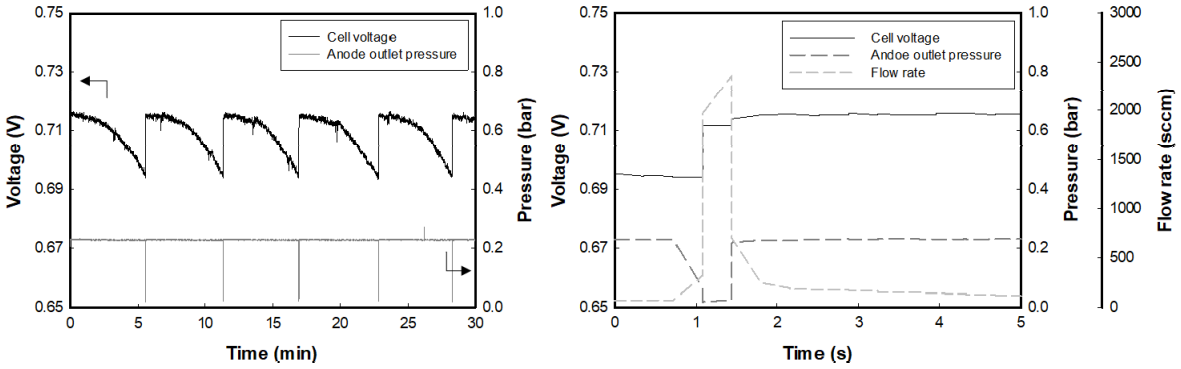
3.3. 전해질막 두께에 대한 영향

전해질막을 통하여 공기극으로부터 수소극으로 생성된 물과 질소가 역확산되고 flooding에 의하여 전압이 감소하는 것을 확인하였다. 전해질막 두께에 대한 영향을 확인하기 위하여 NR 211 (25.4 um), NR 212 (50.8 um) 전해질막을 이용하여 MEA를 제조하였고, 동일한 방법으로 수소 배출 시간과 수소 공급 압력에 대한 실험을 수행하였다.

400 mA/cm^{2}의 정전류 조건에서 수소를 0.3 bar로 공급하고, 수소 배출시간을 0.3 s로 하였을 때 연료전지의 성능을 Figure 6(a)에, NR 211, NR 212 전해질막을 사용한 경우에 0.1, 0.3, 0.5 bar 조건에서의 수소 배출 간격에 대한 경향성을 Figure 6(b)에 나타내었다. Figure 6(a)에 나타낸 것과 같이, NR 212를 사용한 연료전지의 성능이 다소 낮았지만 두꺼운 막 두께로 인해 공기극으로부터 수소극으로 생성된 물과 질소의 역확산 속도가 감소하여 NR 211에 비해 배출 간격이 345.21 s에서 606.44 s로 증가하였다. 또한 Figure 6(b)에 보여진 바와 같이 모든 수소 공급 압력 조건에 대하여 NR 212를 사용한 경우에 배출 간격이 크게 증가하였다. 배출 시간과 수소 공급 압력 조건에 대하여 전해질막의 두께 영향을 파악하기 위하여 0.1, 0.3, 0.5, 1 s의 배출 시간 조건과 0.1, 0.3, 0.5 bar의 수소 공급 압력 조건에 대한 실험을 수행하였고, NR 211 전해질막에 대한 배출 간격 결과를 Figure 7(a)에, NR 212에 대한 결과를 Figure 7(b)에 나타내었다. 전해질막의 두께와 관계없이 수소 공급 압력이 높고, 배출 시간이 길수록 배출 간격이 증가하는 것을 확인하였다. 또한 배출 시간보다 수소 공급 압력에 대한 영향이 크게 작용하는 것으로 나타났다. 이에 더하여 0.1 bar의 수소 공급 압력에서 배출 시간을 0.1 및 1 s로 하였을 때 배출 간격은 NR 211에서 209.43 s에서 259.32 s로 다소 적은 폭으로 증가하였지만, NR 212에서는 391.0 s에서 496.68 s로 NR 211에 비하여 2배의 증가 폭을 나타내었다. 또한 수소 공급 압력이 0.3 bar일 때 배출 시간에 대한 배출 간격을 Table 3에 정리하였다. 전해질막의 두께가 두꺼울수록 운전 조건에 대한 배출 시간에 대한 영향이 큰 것을 확인하였다. NR 211의

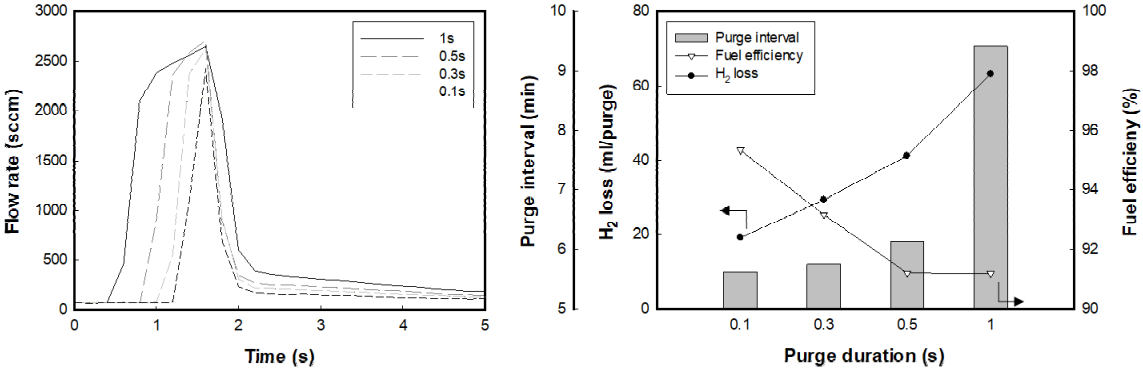
Table 2. Purge Interval, H_2 Loss and Fuel Efficiency of PEMFC for Anode Inlet Pressure

H_2 pressure (bar)	Purge interval (s)	H_2 loss at purging (mL)	Fuel efficiency (%)
0.5	528.95	40.39	93.82
0.3	345.21	25.23	94.08
0.1	234.98	4.42	98.41



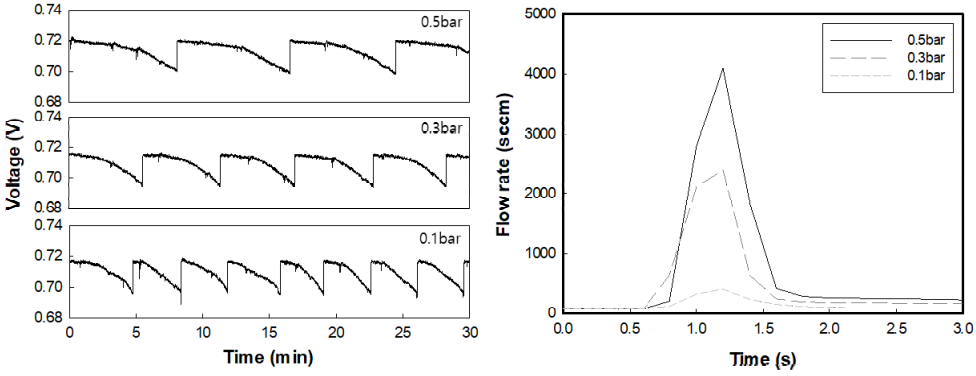
(a) (b)

Figure 3. Purge characteristic with dead-ended anode system at 0.3 s purge duration (a) purge cycle (b) voltage, anode pressure, and H_2 flow rate variation during purge.



(a) (b)

Figure 4. Effect of purge duration on fuel efficiency at 400 mA/cm^2 (a) H_2 flow rate during purge (b) purge interval, H_2 loss and fuel efficiency.

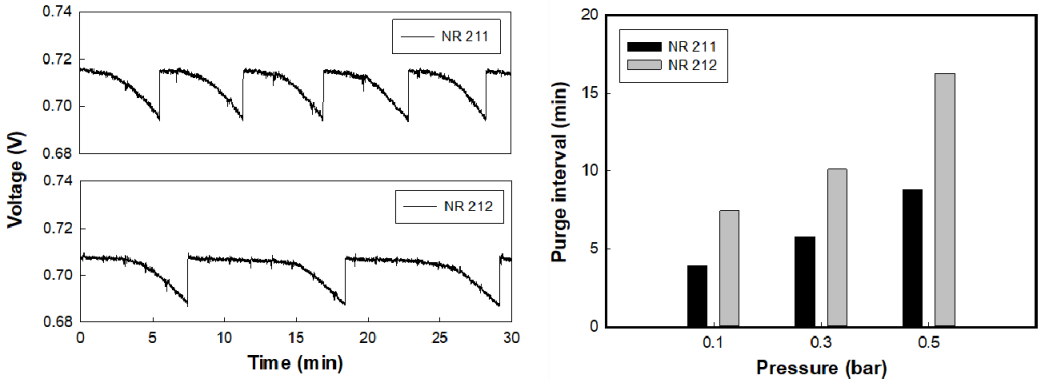


(a) (b)

Figure 5. Effect of H_2 pressure on cell performance and fuel efficiency with 0.3 purge duration at 400 mA/cm^2 (a) purge cycle (b) H_2 flow rate during purge.

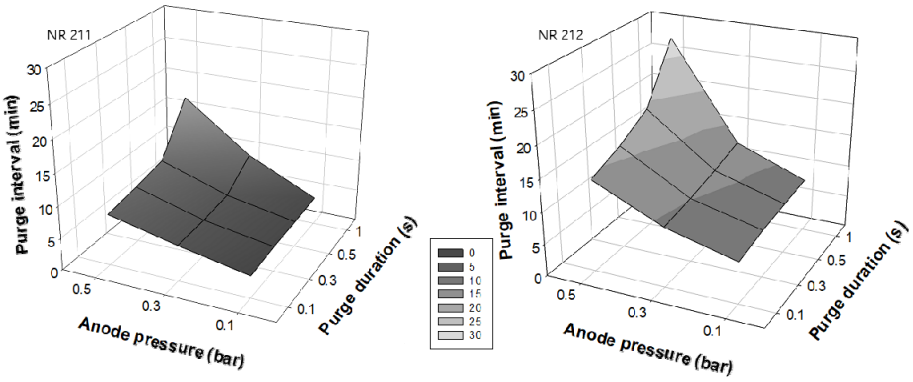
Table 3. Purge Interval of PEMFC for Purge Duration

Membrane	Purge interval (s)			
Purge duration (s)	0.1	0.3	0.5	1
NR 211	561.12	606.44	668.42	749.16
NR 212	337.59	345.21	368.22	564.93



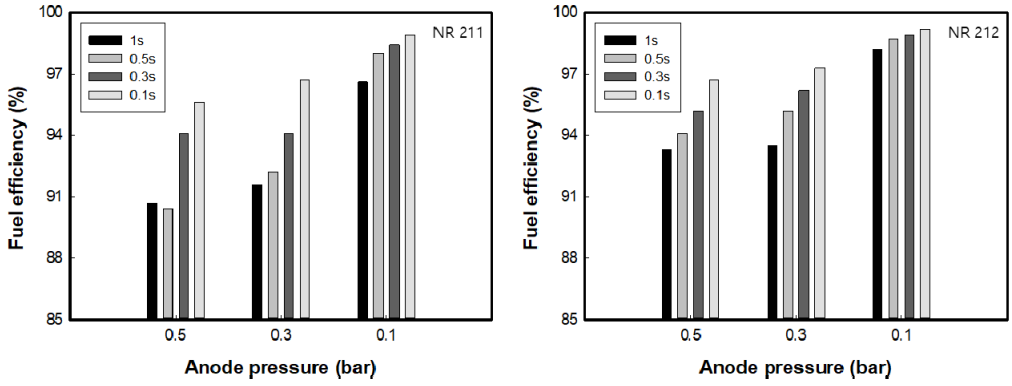
(a) (b)

Figure 6. Effect of membrane thickness on cell performance with 0.3 s purge duration and 0.3 bar H_2 at 400 mA/cm^2 (a) purge cycle (b) purge interval.



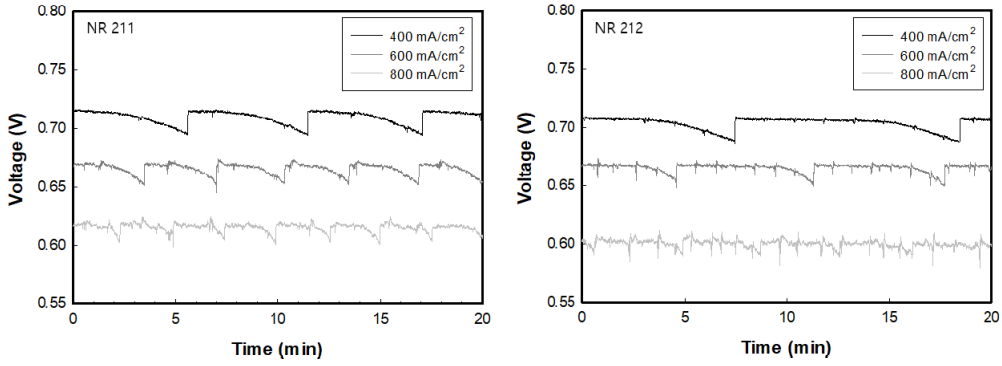
(a) (b)

Figure 7. Purge interval under different anode pressure and purge duration at 400 mA/cm^2 (a) NR 211 membrane (b) NR 212 membrane.



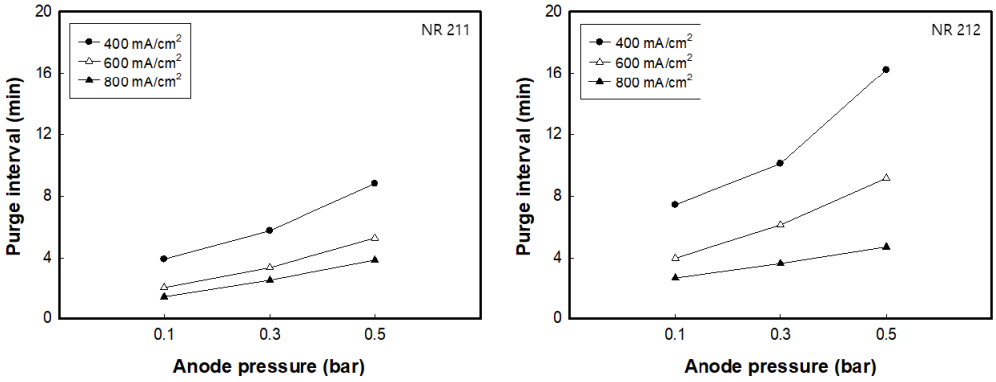
(a) (b)

Figure 8. Fuel efficiency of fuel cell at different anode pressure and purge duration at 400 mA/cm^2 (a) NR 211 membrane (b) NR 212 membrane.



(a) (b)

Figure 9. Purge cycle with 0.3 s purge duration and 0.3 bar H_2 at different current density (a) NR 211 membrane (b) NR 212 membrane.



(a) (b)

Figure 10. Purge interval with 0.3 s purge duration and 0.3 bar H_2 at different current density (a) NR 211 membrane (b) NR 212 membrane.

운전 조건에 대한 연료 이용효율을 Figure 8(a)에, NR 212에 대한 결과를 Figure 8(b)에 나타내었다. 양극 닫힌계에서는 얇은 전해질막을 사용하는 것보다 두꺼운 전해질막을 사용하였을 때 배출 간격을 증가시켜 연료전지의 안정적인 성능을 얻을 수 있었고 그와 동시에 전반적으로 수소 연료의 이용효율을 높일 수 있었다.

3.4. 부하 전류에 대한 영향

양극 닫힌계 운전 시스템에서 배출 간격과 전해질막에 대한 실험을 통하여 반응으로 생성된 물로 인하여 연료전지의 성능이 불안정한 것을 확인하였다. 부하 전류에 비례하여 물이 생성되기 때문에 부하 전류에 대한 연료전지의 성능과 연료 이용효율 평가를 수행하였다. 400 mA/cm^{2}의 정전류 실험과 동일한 방법으로 600, 800 mA/cm^{2}의 정전류 조건에서 수소 공급 압력을 0.3 bar로 배출 시간을 0.3 s로 하였을 때 연료전지의 성능 변화를 측정하였고, NR 211에 대한 결과를 Figure 9(a)에, NR 212에 대한 결과를 Figure 9(b)에 나타내었다. Figure 9에 나타낸 것과 같이 전해질막 두께에 관계없이 부하 전류가 높을수록 flooding으로 인하여 전압의 3% 감소가 빨리 발생해서 배출 간격이 줄어들었다. 이를 통하여 양극 닫힌계 운전에서는 질소 투과보다 물의 역확산에 의한 영향이 큰 것을 확인하였다. 전해질막이 두꺼울수록 배출 간격이 증가하여 연료 이용효율을 높일 수 있었지만, 정전류 800 mA/cm^2 조건에서 NR 212를 사용한 연료전지가 순간적인 전압 변동이 비교적 크게 발생한 것을 확인하였다. 이는 전해질막의 두께에 의한 영향과 음극의 백금 로딩양이 적어 고전류 영역에서 물질전달 저항에 의하여 성능이 불안정한 것으로 판단된다. 따라서 양극 닫힌계 운전을 최적화하기 위하여 전해질막 뿐만 아니라 전극의 백금 촉매 로딩양, 나피온 아이오노머의 함량과 슬러리 제조 시의 분산 용매 등 전극 요소도 고려되어야 한다.

정전류 400 mA/cm^2 실험과 동일한 방법으로 600, 800 mA/cm^2 조건에서 배출 시간, 수소 공급 압력에 대한 연료전지의 성능과 연료 이용효율 평가 실험을 수행하였다. 400 mA/cm^2 조건과 동일하게 배출 시간이 길수록, 수소 공급 압력이 클수록 배출 간격은 증가하였고, 배출 시간보다 수소 공급 압력의 영향이 큰 것으로 확인되었다. 배출 시간을 0.3 s로 하였을 때 정전류 400, 600 및 800 mA/cm^{2}에서 수소 공급 압력에 대한 배출 간격을 측정하였고, NR 211에 대한 결과를 Figure 10(a)에, NR 212에 대하여 Figure 10(b)에 나타내었다. NR 211보다 NR 212를 사용한 MEA가 운전 조건에 대하여 배출 간격이 큰 것으로 나타났다. 또한 부하 전류가 높을수록 반응으로 발생하는 물의 양이 증가하여 배출 간격이 감소하였고, 연료 이용효율이 감소하였다. 이를 통하여 양극 닫힌계에서 연료전지의 부하 용량이 증가할수록 연료전지의 구성요소에 대한 연구가 진행되어야 하고, 솔레노이드 밸브를 이용한 배출과 동시에 효율적인 물 관리 기법이 요구되는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 양극 닫힌계에서 수소 배출 조건에 대한 영향을 평가하고, 수소 연료 이용효율을 높이기 위한 실험을 수행하였다. 연료전지 전압이 3% 감소하였을 때 배출을 실시하였고, 배출 시간과 수소

공급 압력에 대한 배출 간격과 배출 순간의 연료 손실량을 측정하여 연료 이용효율을 평가하였다. 수소 배출 시간이 길수록 수소극에 쌓인 불순물을 효과적으로 배출하고 수소 연료가 공급되어 배출 간격을 증가시키고 높은 성능을 얻을 수 있었으나, 그와 동시에 배출되는 미반응 연료의 양이 증가하여 연료 이용효율이 감소하였다. 수소 배출 시간 실험을 통하여 배출 간격을 증가시켜 연료전지 성능을 높이고, 배출되는 연료 손실량을 줄여서 연료 이용효율을 높일 수 있는 운전 기법을 도출하였다.

수소 공급 압력 실험에서는 공급 압력이 낮을수록 배출 순간의 연료 손실량이 감소하여 공급 압력 0.1 bar 조건에서 배출 시간을 0.3 s로 하였을 때 연료 이용효율을 98.41%까지 높일 수 있었지만, 짧은 배출 간격으로 인하여 연료전지 성능이 불안정하였다. 수소 공급 압력을 높인 경우에는 배출 간격을 증가시킬 수 있었지만, 연료 손실량이 급격히 증가하여 0.5 bar 조건에서 연료 이용효율은 93.82%로 감소하였다.

전해질막 두께 실험에서는 막의 두께가 두꺼울수록 저항이 증가하여 연료전지의 성능이 다소 낮아졌지만, 양극 닫힌계에서는 물과 질소의 역확산 속도를 낮추어 연료전지의 성능이 안정적으로 유지되었고 연료 이용효율도 높일 수 있는 것을 확인하였다.

부하 전류 실험을 통하여 부하 전류에 관계없이 운전 조건에 대한 배출 간격과 연료 이용효율은 유사한 경향성을 보였지만, 부하 전류가 높을수록 물의 역확산 속도가 증가하여 연료전지의 성능이 불안정하고, 배출 간격이 감소하여 연료 이용효율이 감소하였다. 연료전지 스택의 부하 용량이 증가한다면 운전 간에 솔레노이드 밸브를 이용한 배출 기법과 동시에 효율적인 물 관리 기법이 요구되는 것을 확인하였다.

감 사

이 논문은 산업통상자원부가 지원한 '혁신도시 공공기관연계 육성사업'으로 지원을 받아 수행된 연구 결과입니다[과제명: 전지・ESS기반 에너지산업 혁신생태계 구축사업(P0002068)].

References

1. Y. Y. Wang, K. S. Chen, J. Misshler, S. C. Cho, and X. C. Adroher, A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, *Appl. Energy*, **88**, 981-1007 (2011).
2. O. Z. Sharaf and M. F. Orhan, An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **32**, 810-853 (2014).
3. T. Wilberforce, A. Aswad, A. Palumbo, M. Dassisti, and A. G. Olabi, Advances in stationary and portable fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 16509-16522 (2016).
4. L. Xiong and A. Manthiram, High performance membrane-electrode assemblies with ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cell, *Electrochim. Acta.*, **50**, 3200-3204 (2005).
5. T. Kitahara, T. Konomi, and H. Nakajima, Microporous layer coated gas diffusion layers for enhanced performance of polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources*, **195**, 2202-2211 (2010).
6. Y. Lee, B. Kim, and Y. Kim, An experimental study on water transport through the membrane of a PEFC operating in the dead-end mode, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 7768-7779 (2009).
7. J. W. Choi, Y. S. Hwang, S. W. Cha, and M. S. Kim, 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).
8. J. C. Kurnia, A. P. Sasmito, and T. Shamim, Advances in proton exchange membrane fuel cell with dead-end anode operation: A review, *Appl. Energy*, **252**, 413-416 (2019).
9. J. B. Siegel, D. A. Mckay, A. G. Stefanopoulou, D. S. Hussey, and D. L. Jacobson, Measurement of liquid water accumulation in a PEMFC with dead-ended anode, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B1168-B1178 (2008).
10. S. Chevalier, N. Ge, J. Lee, P. Antonacci, R. Yip, M. G. George, H. Liu, R. Banerjee, M. Fazeli, and A. Bazylak, *In situ* analysis of voltage degradation in a polymer electrolyte membrane fuel cell with a dead-ended anode, *Electrochem. Commun.*, **59**, 16-19 (2015).
11. J. Yu, Z. Jiang, M. Hou, D. Liang, Y. Xiao, M. Dou, Z. Shao, and B. Yi, Analysis of the behavior and degradation in proton exchange membrane fuel cells with a dead-ended anode, *J. Power Sources*, **246**, 90-94 (2014).
12. C. Y. Hung, H. S. Huang, S. W. Tsai, and Y. S. Chen, A purge strategy for proton exchange membrane fuel cells under varying-load operations, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 12369-12376 (2016).
13. Y. Yang, X. Zhang, L. Guo, and H. Liu, Overall and local effects of operating conditions in PEM fuel cells with dead-ended anode, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 4690-4698 (2017).
14. S. Abbou, J. Dillet, D. Spernjak, R. Mukundan, R. L. Borup, G. Maranzana, and O. Lottin, High potential excursions during PEM fuel cell operation with dead-ended anode, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, F1212-F1220 (2015).
15. B. Chen, J. Wang, T. Yang, Y. Cai, C. Zhang, S. H. Chan, Y. Yu, and Z. Tu, Carbon corrosion and performance degradation mechanism in a proton exchange membrane fuel cell with dead-ended anode and cathode, *Energy*, **106**, 54-62 (2016).
16. B. Chen, Y. Cai, J. Shen, Z. Tu, and S. H. Chan, Performance degradation of a proton exchange membrane fuel cell with dead-ended cathode and anode, *Appl. Therm. Eng.*, **132**, 80-86 (2018).
17. Y. F. Lin and Y. S. Chen, 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).
18. K. Lee and J. Kim, Performance enhancement and recovery method of open cathode PEMFC, *Appl. Chem. Eng.*, **28**. 118-124 (2017).
19. Q. Jian, L. Luo, B. Huang, J. Zhao, S. Cao, and Z. Huang, Experimental study on the purge process of a proton exchange membrane fuel cell stack with a dead-end anode, *Appl. Therm. Eng.*, **142**, 203-214 (2018).
20. B. Chen, Z. Tu, and S. H. Chan, Performance degradation and recovery characteristics during gas purging in a proton exchange membrane fuel cell with a dead-ended anode, *Appl. Therm. Eng.*, **129**, 968-978 (2018).
21. M. M. Taghiabadi and M. Zhiani, Degradation analysis of dead-ended anode PEM fuel cell at the low and high thermal and pressure conditions, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 4985-4995 (2019).
22. Y. Yang, X. Zhang, L. Guo, and H. Liu, Different flow fields, operation modes and designs for proton exchange membrane fuel cells with dead-ended anode. *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 1769-1780 (2018).