



Received: 2019/06/07
Revised: 2019/07/15
Accepted: 2019/07/29
Published: 2019/08/30

***Corresponding Author:**

Dong Kyu Kim

E-mail: dkyukim@cau.ac.kr

Abstract

잠수함 및 무인잠수정의 추진에너지로서 각광받고 있는 고분자 전해질막 연료전지의 출구폐쇄모드는 가스확산층(gas diffusion layer)에 수분이 쌓여 성능저하를 일으키게 됨에 따라 수분을 일시적으로 제거하는 퍼지(purge)과정을 수행하게 된다. 본 연구에서는 퍼지로 인한 연료손실이 감소된다는 점을 고려하여 가스확산층의 이방성에 따른 퍼지특성을 알아보았다. 연료전지 스택(stack) 체결시 0도 가스확산층과 90도 가스확산층을 사용하여 가스확산층 변형정도를 확인한 결과 90도 가스확산층의 변형이 0도 가스확산층에 비해 적게 나타났고, 그에 따라 퍼지주기 역시 길게 나타나 배출되는 연료를 최소화할 수 있음을 확인하였다. 이러한 결과는 향후 잠수함(정) 및 무인잠수정의 잠항시간 증가를 위한 개발에 참고가 될 것이다.

Dead-end mode Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell(PMEFC), emerging as a power of submarine and Unmanned Underwater Vehicles according to anisotropy of Gas Diffusion Layers (GDL) was studied. Dead-end mode PEMFC must execute purge periodically because water accumulates in GDL after response of fuels. Because the deformation happens when fuel cell stack is assembled, the deformation can be differed by difference of physical strength. So, we make a comparison with 0 degree GDL and 90 degree GDL to identify the difference of deformation and purge characteristics. As a result, 90 degree GDL have lower deformation and longer purge period, which means there is longer underwater time of submarine and UUV. This result will be a reference to the development for propulsion capability of future naval submarine and UUV.

Keywords

Anisotropy(이방성),
Gas Diffusion Layer(가스확산층),
Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell
(고분자 전해질막 연료전지),
Permeability(투과도),
Mean Purge Interval(평균 퍼지주기)

잠수함(정)용 고분자 전해질막 연료전지의 이방성 가스확산층의 영향에 대한 연구

Effect of Anisotropic Gas Diffusion Layer Structure on the Cathode Dead-End Mode of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells for the Submarine

서정훈¹, 김동규^{2*}, 백현민³

¹해군 작전사 문무대왕함

²중앙대학교 기계공학부 조교수

³해군 작전사 총북함

Jeong Hoon Seo¹, Dong Kyu Kim^{2*}, Hyun Min Baek³

¹ROK Navy Ship Munmu the Great

²Assistant Professor, School of Mechanical Engineering, Chung-Ang University

³ROK Navy Ship Chungbuk

1. 서론

고분자 전해질막 연료전지는 높은 효율과 에너지 밀도와 낮은 소음과 배기가스의 특성으로 인하여 잠수함이나 잠수정, 그리고 무인잠수정에 까지 대체 에너지원으로서 각광받고 있다. 잠수함(정)용 연료전지는 유한한 수소와 산소연료를 최대한 사용하기 위하여 출구가 폐쇄되어 있는 출구폐쇄모드(dead-end mode)를 채택하고 있다. 출구폐쇄모드 연료전지는 출구가 막혀있어 출구개방모드에 비해 연료전지 내부의 압력이 높게 형성되며, 그에 따라 시스템의 성능과 연료 사용량이 높은 장점을 가지고 있다. 이러한 장점은 잠수함(정)과 같이 수중에서 추진되는 장치에는 긴 잠항시간을 의미하며, 그에 따라 현재 운용중인 수소연료전지 잠수함(정)은 출구폐쇄모드를 채택하고 있다. 하지만 출구폐쇄모드는 연료전지 채널에서의 연료를 membrane으로 전달하기 위해 존재하는 가스확산층(gas diffusion layer)에 수분이 쌓이는 것을 원활하게 배출하기 어렵다는 단점이 있다. 가스확산층 내 쌓이게 되는 수분을 배출하기 위해 일반적으로 출구를 개방하여 채널 내 압력에 의해 연료와 같이 수분을 배

출하는 과정인 퍼지(purge) 과정을 수행하게 된다. 이러한 퍼지 과정은 연료가 반응하지 않고 그대로 배출되어 전력생성에 있어 손실이 발생할 수밖에 없게 되며, 이에 따라 퍼지의 주기를 감소시키기 위한 많은 연구가 진행되어 왔으며, 연료전지 시스템 내 주기적인 압력, 즉 pulsation을 가하여 주기를 증가시키거나, 연료전지 음극(anode)과 양극(cathode)을 채널 입·출구의 구조를 변경시켜 교호적으로 연료를 주입시키는 등 시스템의 구조 변경을 통해 퍼지를 하지 않아도 되는 시스템을 구축하기도 하였다.

또한 위의 언급된 가스확산층은 내부의 조직의 특성에 따라 그 성능특성 역시 다르게 나타나는데 특히, 가스확산층의 이방성²⁾에 따라서 연료전지 스택의 체결시 변형의 정도가 다르게 나타났다.

Fig. 1에서 가스확산층의 이방성을 잘 나타내고 있다. 가스확산층의 기계적 강도가 높은 방향을 채널과 평행하게 두고 체결한 경우를 “0도 가스확산층”, 가스확산층의 기계적 강도가 높은 방향을 채널과 수직으로 두고 체결한 경우를 “90도 가스확산층”으로 칭하며, 연료전지 체결시 가스확산층이 변형된 정도는 다르게 나타나게 된다.

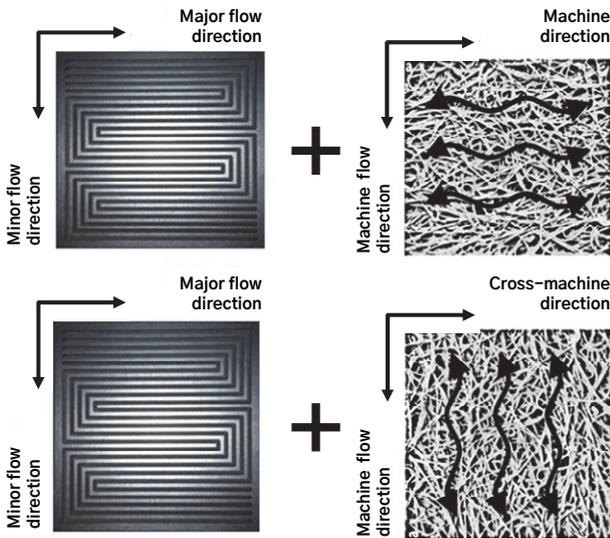


Fig. 1. 이방성 가스확산층의 개념

Fig. 2는 0도 가스확산층과 가스확산층이 연료전지 체결시 채널에 의해 압력이 가해지며 변형되는 차이를 비교

- 1) 연료전지의 가스확산층 내부에 쌓이는 수분에 의해 반응성은 감소되며, 축적된 수분을 제거하기 위해 출구를 일시적으로 개방하여 각 채널에 수소와 산소를 순간적으로 외부로 반응 없이 공급하는 과정
- 2) 가스확산층은 일반적으로 탄소섬유질로 구성되는데 제작시 섬유 주된 방향을 다르게 함으로써 가스확산층 내부의 기계적 강도의 방향이 다르게 나타날 수 있다.

한 사진이다. 여기서 연료전지 채널이 가스확산층의 주된 방향, 즉 기계적 강도가 큰 방향과 수직인 90도 확산층에서 변형이 더 적다는 점을 확인할 수 있다. 이러한 변형특성의 차이는 출구폐쇄모드 연료전지에 있어 가스확산층 내의 수분배출 특성과 가스투과성에도 영향을 미칠 수 있음을 짐작할 수 있다.

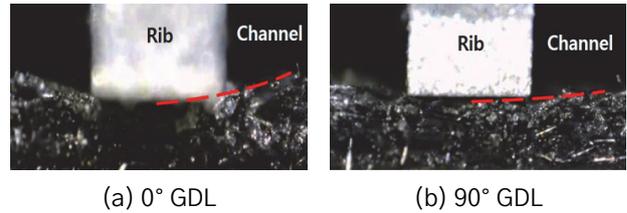


Fig. 2. 가스확산층의 이방성에 따른 체결시 변형

본 연구에서는 잠수함(정)에 사용하고 있는 출구폐쇄모드 연료전지에서 가스확산층 이방성에 따른 퍼지특성에 대해 실험을 통해 분석하였다. 먼저 출구폐쇄모드 연료전지 시스템에 있어 수분이 비교적 더 많이 발생하는 산소측(cathode) 폐쇄모드의 실험장치를 구성하고 가스확산층의 각 방향성(0도, 90도)에 따라 체결된 연료전지의 퍼지특성을 살펴봄으로써 가스확산층의 이방성이 잠수함(정)용 연료전지 시스템에 어떠한 영향을 미치는지 확인하였다.

2. 실험장치 구축

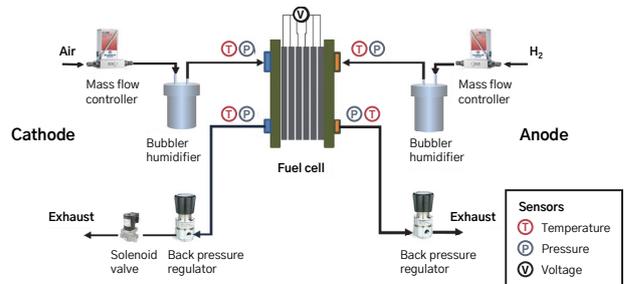


Fig. 3. 출구폐쇄모드에서의 실험을 위한 장치 개략도

Fig. 3은 산소측 출구폐쇄모드 연료전지의 퍼지특성을 확인하기 위한 실험장치 개략도이다. 양측 입구에는 유량을 측정하기 위한 질량유량 조절장치(HI-TEC MFC, Bronkhorst, Netherlands), 가스의 가습을 위한 버블러타입의 가습기가 설치되어 있고 양측 출구에는 배압조절기를 설치하여 각 극 내부의 압력을 조절할 수 있도록 하였다. 산소측에는 솔레노이드 밸브를 설치하여 산소측 가스확산층 내에 축적된 수분에 의해 성능이 급격하게 떨어질 시 개방되는 ON/OFF 제어가 가능토록 구성하였다. 잠수

함(정)용 연료전지시스템의 성능을 정확히 분석하고 변수를 최소화하기 위해서 산소와 수소의 환경과 유사하도록 99.999%순도의 산소, 99.995%순도의 수소를 사용하였다.

연료전지는 채널을 구성하는 분리판, 막-전극 중합체 (MEA), 그리고 GDL로 구성되며, 막으로는 Nafion 211, 가스 확산층의 두께는 $276 \pm 6 \mu\text{m}$ 인 이방성 탄소섬유재질을 사용하였으며 전기적 로더(PLZ 1004WA, Kikusui Electronics, Japan)를 사용하여 연료전지의 전류밀도를 측정하였다. 또한 작동온도는 65°C , 입구 가스의 상대습도는 100% 까지 가습하였으며, 작동압력은 수소측 1.05 Bar, 산소측 1.3 Bar로 조절하였다. 작동압력을 산소측을 더 높게 유지한 이유는 퍼지 주기를 짧게 하여 가스확산층의 이방성에 따른 특성을 더욱 명확하게 분석하기 위함이다. 앞서 언급한 바와 같이 퍼지특성을 분석하기 위해 수소 및 산소를 각 극에 주입하고 연료전지 반응에 의해 산소측에 축적된 수분에 의해 성능이 연료전지 최대 전압의 15% 이하까지 낮아지면 산소측 출구 솔레노이드밸브를 개방시켜 퍼지를 수행하도록 자동제어 프로그램(Lab-View)을 사용하였다.

3. 실험결과

3.1 퍼지주기의 특성분석

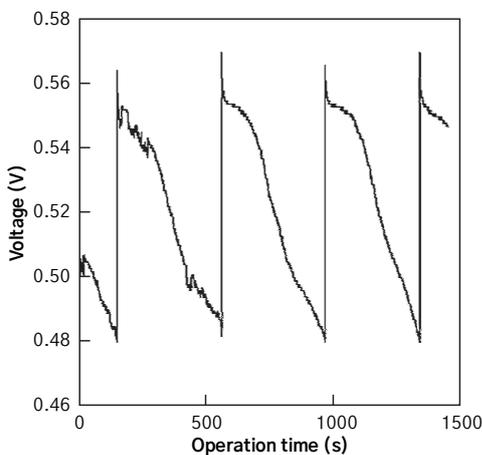


Fig. 4. 0도 가스확산층의 퍼지특성

Fig. 4는 전류밀도 $1.3\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 0도 가스확산층의 퍼지 특성이다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 연료전지의 반응에 따라 가스확산층내 수분이 축적되며 그 성능이 감소하며 15% 이상 전압감소가 일어날 때 산소측 출구 솔레노이드 밸브가 개방되며 급격히 전압이 상승하게 된다. 퍼지주기는 약 450초 정도로 비교적 일정하게 나타나며 최대전압은 평균적으로 약 0.56V 정도임을 확인할 수 있다.

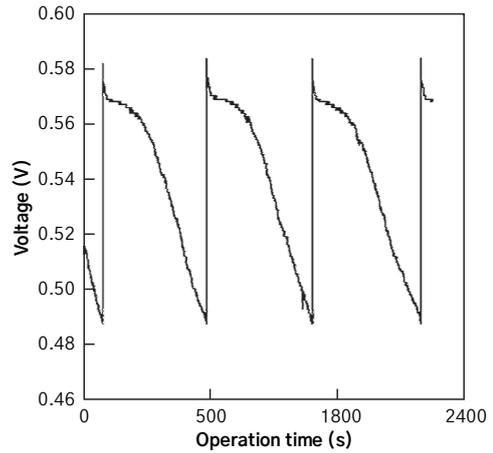


Fig. 5. 90도 가스확산층의 퍼지특성

Fig. 5는 Fig. 4와 비교하여 퍼지주기가 더 증가한 것을 알 수 있다. 전류밀도 $1.3\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 90도 가스확산층의 퍼지 특성으로 퍼지주기가 약 700초 정도로 동일조건인 0도 가스확산층의 퍼지주기에 비해 약 1.6배 길게 나타난다. 이는 연료전지 체결시 90도 가스확산층의 변형이 적음에 따라 가스확산층 내에 수분이 존재할 수 있는 공간이 크기 때문이다.

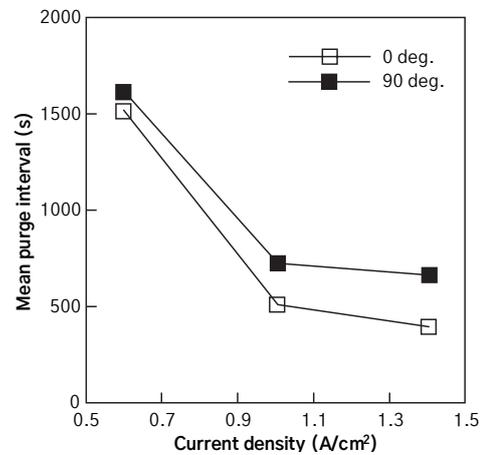


Fig. 6. 전류밀도에 따른 0도/90도 가스확산층 연료 전지의 평균 퍼지주기

Fig. 6은 전류밀도에 따른 0도 가스확산층과 90도 가스확산층을 사용한 연료전지의 평균 퍼지주기를 나타내고 있다. 90도 가스확산층을 사용한 연료전지가 0도 가스확산층을 사용한 연료전지에 비해 퍼지주기가 더 길게 나타나며, 전류밀도가 높을수록 그 차이는 더 크다는 것을 확인할 수 있다. 이는 고전류밀도로 갈수록 반응량이 높아 수분이 더 많이 발생하며 0도와 90도 가스확산층의 공극률(porosity)³⁾, 즉 빈 공간의 차이에 의해 연료전지의 퍼지주기의 차이 역시 커지는 것이다.

4. 가스투과도의 영향

Fig. 4와 Fig. 5에서 또 다른 차이는 최대 전압의 크기이다. 0도 가스확산층의 최대전압이 약 0.56V에 형성되었던 반면, 90도 가스확산층의 최대전압은 0.58V 정도로 나타나고 있다. 이는 90도 가스확산층과 0도 가스확산층의 연료전지 체결시 변형정도의 차이에 따라 가스 확산도 역시 차이가 발생한 것으로 분석할 수 있다. 아래의 Darcy's law을 살펴보다라도 가스투과도가 유체내부의 압력에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

$$-\Delta P = \frac{\mu}{K} \nu \quad (1)$$

여기서 P 는 압력, K 는 가스확산층과 같은 다공성 물질의 가스투과도, ν 는 표면속도, μ 는 점성계수를 나타낸다. 위의 Darcy's law는 1차원식 유체로 가정하면 다음과 같이 재정리할 수 있다.

$$P_i^2 - P_o^2 = \frac{2RTL\mu}{M} \frac{\dot{m}}{K} \quad (2)$$

P_i , P_o 는 입·출구측 압력, R 은 이상기체상수, T 는 온도, M 은 연료의 몰중량, \dot{m} 은 가스확산층을 통과하는 질량유량, L 은 가스확산층의 두께를 의미한다. 식 (1), 식 (2)에서와 같이 가스투과도는 압력강하에 반비례함을 알 수 있으며, 실제 본 연구에서 사용한 이방성 가스확산층의 가스투과도 차이가 위의 식과 같이 압력강하에 영향을 미치는지 여부를 입증하기 위해 다음의 실험장치를 구성하였다.

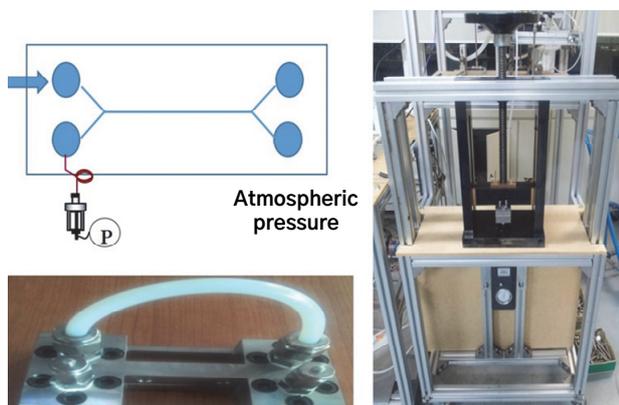


Fig. 7. 이방성 가스확산층에 따른 가스투과도를 측정하기 위한 실험장치

3) 가스확산층은 탄소섬유의 다공성재질로 구성되며, 계통내부에 공기와 탄소섬유재질이 혼재하는데 이중 전체부피에 대한 공기의 비율을 나타낸다.

이방성 가스확산층의 가스투과도는 가스확산층의 다공도에서 영향을 미칠 수 있음을 앞서 언급하였다. 따라서 0도 가스확산층과 90도 가스확산층 연료전지 체결시 변형되는 정도를 기준으로 다음과 같이 다공도를 계산하였다.

$$CR = \frac{\delta_{GDL} - \delta_{GDL,rib}}{\delta_{GDL}} \quad (3)$$

CR(Clamping Ratio)⁴⁾은 전체 부피 중 가스확산층이 채널에 의해 수축된 후의 부피의 비를 나타내는 무차원수이다. 구해진 CR값에 의해 아래와 같이 체결 이후의 다공도를 계산할 수 있다. ϵ 와 ϵ_c 는 각각 체결 전의 가스확산층의 다공도와 체결 후의 가스확산층의 다공도를 의미한다.

$$\epsilon_c = \frac{\epsilon - CR}{1 - CR} \quad (4)$$

계산된 체결후의 가스확산층의 다공도를 기준으로 가스확산층 이방성의 질량유량에 따른 압력강하 특성을 아래와 같이 Fig. 7의 실험장치를 통하여 도출하였다.

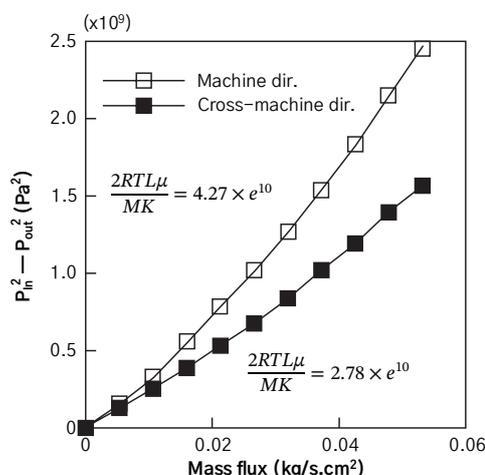


Fig. 8. 이방성 가스확산층의 질량유량에 따른 압력강하

그래프에서 machine direction은 0도 방향의 가스확산층을, cross-machine direction은 90도 방향의 가스확산층을 나타내며 그래프에서 알 수 있듯 0도 가스확산층이 90도 가스확산층에 비해 같은 질량유량에서 압력강하가 크게 나타난다. 여기서 연료전지 체결 후 가스확산층의 변형, 즉 압축되는 정도가 클수록 내부를 흐르는 연료의

4) 연료전지 체결 후 채널하부에 위치한 가스확산층의 부피와 체결전 채널하부에 위치한 가스확산층의 부피의 비를 나타내며 대체적으로 다공도에 비례한다.

압력강하 역시 크다는 점을 확인할 수 있다. 이는 식 (1), 식 (2)에서 Darcy's law의 압력강하와 가스투과도의 반비례 특성을 고려할 때, 압력강하 추세와 반대로 0도 가스확산층의 가스투과도는 90도 가스확산층의 가스투과도에 비해 낮게 나타남을 유추할 수 있다. 따라서 이와 같은 각 이방성 가스확산층의 체결 후의 압축정도의 차이로 인하여 최대전압이 다르게 나타났음을 실험을 통해 확인할 수 있었다.

5. 결론

높은 효율과 낮은 소음 등으로 인해 잠수함(정) 및 무인 잠수정 등에 응용되고 있는 출구폐쇄모드 고분자 전해질막 연료전지의 성능특성을 확인하기 위하여 가스확산층의 이방성에 따라 실험을 수행하였다. 출구폐쇄모드에서 가스확산층 이방성에 따른 성능특성을 실증하기 위해 연료전지 실험장치와 가스확산층 내의 가스투과도를 측정하기 위한 장치를 구성하여 실험을 진행하였다. 그 결과, 0도와 90도 가스확산층을 각각 연료전지에 체결하여 출구폐쇄모드에서의 퍼지특성과 최대전압의 차이를 확인하였고 그 성능차이가 연료전지 체결시의 변형되는 정도의 차이에 의해 나타남을 분석하였다. 성능차이의 요인으로서 첫 번째는 출구폐쇄모드에서의 연료전지 반응시 내부에 축적되는 수분량에 의해 전압이 급격히 강하하는데 이방성 가스확산층의 체결 후 압축되는 정도에 따라 전압강하의 주기가 달라지게 되며, 따라서 압축되는 정도가 비교적 작은 90도 가스확산층을 사용한 연료전지의 퍼지주기가

더 길게 나타났다. 또한 가스투과도 역시 90도 가스확산층이 더 높게 나타남으로써 최대전압 역시 0도 가스확산층에 비해 높았다. 이와 같이 연료전지 성능에 이방성 가스확산층의 사용이 미치는 영향을 분석한 결과는 향후 잠수함(정) 및 무인잠수정의 잠항시간을 최대화하기 위한 여러 연구분야 중 가스확산층의 개발에 참고가 될 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] D. K. Kim, J. H. Seo, S. Kim, M. K. Lee, K. Y. Nam, H. H. Song, M. S. Kim, Efficiency improvement of a PEMFC system by applying a turbocharger, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014; 39: 20139-20150.
- [2] Choi JW, Hwang YS, Cha SW, Kim MS. Experimental study on enhancing the fuel efficiency of an anodic dead-end mode polymer electrolyte membrane fuel cell by oscillating the hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35: 12469-12479.
- [3] Y. Lee, B. Kim, Y. Kim, An experimental study on water transport through the membrane of a PEFC operating in the dead-end mode, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009;34:7768-79.
- [4] Ju H. Investigation of the effects of the anisotropy of gas-diffusion layers on heat and water transport in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources* 2009;191: 259-268.
- [5] J.H. Seo, K.D. Baik, D.K. Kim, S. Kim, J.W. Choi, M. Kim, H.H. Song, M.S. kim, Effects of anisotropic bending stiffness of gas diffusion later on the MEA degradation of polymer electrolyte membrane fuel cells by wet/dry gas, *Int. J. Hydrogen Energy* 2013;38:16245-16252.