

캐소드극 입구 가습 조건이 고분자 전해질 연료전지의 성능에 미치는 영향

문철언[†] · 이서희* · 고동수* · 양장식** · 최경민*** · 김덕줄***

Effect of Inlet Humidity Condition at Cathode Side on Performance of a Polymer Exchange Membrane Fuel Cell

Cheor-Eon Moon[†] · o-Hee Lee* · ng-soo Ko* · 1g-sik Yang**
Gyung-Min Choi*** · ick-Jool Kim***

Key Words: PEMFC(고분자 전해질 연료전지), Inlet Humidity Condition(입구 가습조건), Relative Humidity(상대습도)

Abstract

This paper shows that inlet humidity condition at cathode side is one of dominant parameters affecting the performance of PEMFC. To investigate effects of inlet humidity condition, the performance measurements were conducted for a single PEMFC with two operating variables : cathode relative humidity and dry condition in anode dry. The fuel cell employed for the experiments is a unit PEMFC with a 25cm² Nafion[®]112 membrane. As a result of this study, the cell performance is getting higher by increasing inlet humidity condition at cathode side. The cell performance is different from each operating temperature an it has maximum 30% higher than dry condition at 60°C operating temperature with 80% relative humidity.

1. 서 론

최근 화석 연료를 사용하는 화력 발전소, 수송 기관 등의 급격한 증가와 함께 이들 시스템이 배출하고 있는 각종 공해 및 유해 배출가스의 영향으로 인한 지구 온난화, 환경오염 문제에 관한 관심이 높아지면서, 무공해 전력발생원인 연료전지에 대한 개발 및 연구가 절실히 요구되고 있으며 특히, 대체-청정에너지원인 수소에너지와 산소를 연료로 사용하여 발전하는 고분자 전해질 연

료전지(PEMFC)가 주목을 받고 있다.⁽¹⁻³⁾

PEMFC(Polymer Exchange Membrane Fuel Cell)의 경우 고분자 전해질막을 사용하여 전지 내부 식문제를 해결 하였고 다른 종류의 연료전지와 비교하여 시동시간이 짧고 수명이 긴 특성을 가진다. 또한, 부하변동에 따른 빠른 응답특성, 높은 에너지 효율, 낮은 작동온도에서의 높은 전류 밀도, 그리고 전지의 제조 및 구조의 간단함 등의 장점으로 인해 수송기관의 동력원으로써 그 연구가 활발히 진행되고 있다.

이러한 고분자 전해질 연료전지의 성능에 가장 많은 영향을 미치는 부분 중의 하나가 연료전지 내부에서의 질량 전달(mass transfer)이다. 이에 따라 질량 전달과 셀 성능과의 관계에 대한 연구와 문제를 개선하기 위한 연구가 다방면으로 진행되어 왔다.⁽⁴⁻⁶⁾ 그 중, 물 관리(water management)는 질량 전달에 가장 큰 영향을 미치는 인자이다.

† 회원, 부산대학교 대학원 기계공학과
E-mail : moonce125@pusan.ac.kr
TEL : (051)510-1417 FAX : (051)512-5236
* 부산대학교 대학원 기계공학과
** 회원, 부산대학교 기계 기술 연구소
*** 회원, 부산대학교 기계공학부

따라서 연료전지의 반응 시, 전기화학 반응으로 인해 생성되는 물을 적절한 제어는 연료전지의 성능 및 높은 내구도를 유지하기 위한 중요한 문제로 인식되고 있다. 고분자 전해질 연료전지의 경우 Nafion이라는 고분자 전해질막을 사용하는데 이 전해질막은 적절한 수분이 공급되어야 효과적인 이온전도 특성을 가지게 되므로 전해질막의 함수량은 성능평가를 위한 필수요소이다.

막 내부의 함수량이 충분하지 못하면 전해질막은 건조(dry)하게 되고 이것은 곧 이온전도도의 저하를 초래하여 성능이 저하하게 된다. 반대로 막 내부의 함수량이 증가 할 경우 이온전도도의 증가로 인해 셀 성능이 향상되나, 과도한 수분의 공급으로 인해 cathode극 채널 내부에서 생성되는 물의 양도 증가하게 된다. 이렇게 채널 내부에 생성된 물을 산소를 공급한 후 배출 시킬 때 적절하게 제거하지 못하면, 물의 농도가 증가하게 되고 이는 곧 채널내부에서의 수분응축을 야기시켜, 기체 확산층에서 산소의 이동을 방해하여 성능저하를 초래하는 플러딩(flooding)현상을 일으키게 된다.

이와 관련하여 실험적 방법과 수치적 방법을 통한 연구가 이루어 지고 있으며, Okada 등⁽⁷⁾은 연료전지의 전해질 층 영역에서 1차원 확산 방정식을 적용하여 수소 이온의 공기극 이동에 따른 전해질 내의 함수율에 대한 연구를 수행하였고, Springer 등⁽⁸⁾은 유동채널, 가스 확산층, 전해질 영역에 대해 1차원 적인 해석을 수행하였다. 이러한 연구들은 정상유동, 완전 포화 조건에서 수행이 되었다. 하지만 실험실 스케일의 PEM 단위전지 성능평가 시스템에서의 성능을 예측하기 위해선 실제 존재하는 손실들을 모두 포함하여 단위전지(unit cell)의 성능을 평가할 수 있는 새로운 1차원 시뮬레이터(simulator)의 개발이 요구된다.

따라서 본 연구에서는 연료전지의 성능에 중요한 영향을 미치는 인자중의 하나인 cathode극 입구 가습조건에 따른 성능평가를 수행하였으며, 이를 통해 실제 실험 스케일에 맞추어 실험을 통해 획득한 데이터를 검증하고 예상 할 수 있는 새로운 1차원 시뮬레이터의 개발을 위한 기초 데이터베이스 구축을 그 목적으로 하고 있다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 PEMFC 막 내부에서의 물의 이동

Fig. 1은 고분자 전해질 연료전지 내의 물의 이동 메커니즘을 나타낸 것이다. 연료전지는 연료극, 전해질 막 그리고 공기극으로 구성되어 있다. 연료전지에 공급되는 물은 가습된 상태로 연료극과 공기극에 공급되고, 수소가스는 촉매층과의 산화반응에 의해 수소이온과 음이온으로 분해된다. 수소이온은 전기적 삼투압(electro-osmotic) 작용으로 인해 연료극에서 공기극으로 이동한 후, 공기극에서 산소와의 환원반응으로 물이 생성된다. 이와 더불어 전기적 삼투압작용에 의해 공기극으로 물이 수송되고, 이로 인해 공기극의 물의 농도가 연료극의 물의 농도보다 증대된다. 이와 같은 물의 농도 구배 때문에 공기극에서 연료극으로 역확산이 발생하게 된다. 또한 연료극과 공기극의 압력차에 의해 대류의 영향으로 연료극에서 공기극 또는 공기극에서 연료극으로 물의 이동이 발생하게 된다.

2.2 연료전지 성능평가 장치

Fig. 2와 Fig. 3은 연료전지 성능평가 시스템에 사용된 단위전지와 분리판 유로의 형태를 보여준다. 단위전지는 graphite 분리판을 사용하고 그 분리판을 전류 집전체로 사용하였으며, 절연처리된 알루미늄 end-plate를 결합하여 제작되었다. 분리판의 양쪽끝에는 부하를 걸어주고 전류 및 전압을 측정하는 전자부하장치가 연결되어 있으며, end-plate에는 연료전지를 가열하고 작동온도를 조절할 수 있는 카트리지히터와 온도센서가 결합되어 있으며 연료를 공급하고 회수하는 라인이 연결되어 있다. 또한 본 실험에서 사용된 유로의

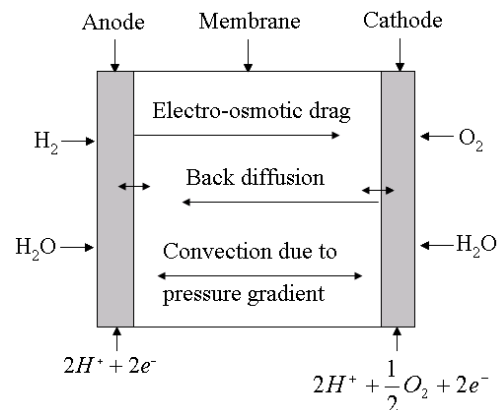


Fig. 1 Schematic of the water transport process in PEMFC

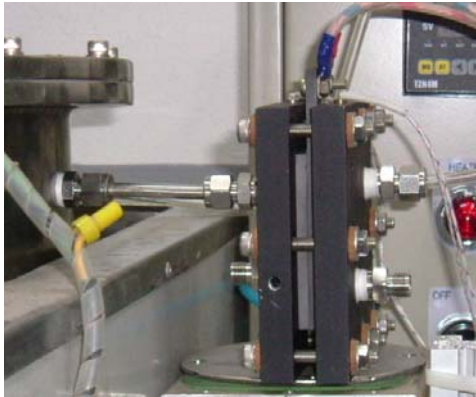


Fig. 2 PEM Unit cell on test system.



Fig. 3 Flow path of mixed-serpentine type.

형태는 사행유로의 변형타입인 mixed-serpentine을 사용하였다.

Fig. 4는 연료전지 평가 시스템의 개략도를 나타내고 있다. 테스트 셀은 25cm²의 반응면적을 가지고 있으며 E-TEK의 전극(1mg/cm Pt loading, 20wt.% Pt/Vulcan XC-72)을 사용하였으며 Nafion[®] 112가 전해질로 사용되었다. 연료는 순도 99.999%의 고순도 수소와 일반 산소를 사용하였다. 수소는 무가습 상태로 바로 공급이 되며, 산소는 고압 용기로부터 유량계를 거쳐서 가습챔버를 통해 가습이 되어 셀 내부에 공급된 후 대기중으로 버려진다. 단위전지의 성능곡선을 얻기 위해서 KIKUSUI사의 전자 부하장치(electric load)를 사용하였다.

2.3 실험 방법

Table 1 Chamber Temperature according to relative humidity at cathode side.

Operation Temperature(°C)	Relative humidity(%)		
	40	60	80
40	24°C	31°C	36°C
50	36°C	40°C	46°C
60	41°C	49°C	55°C

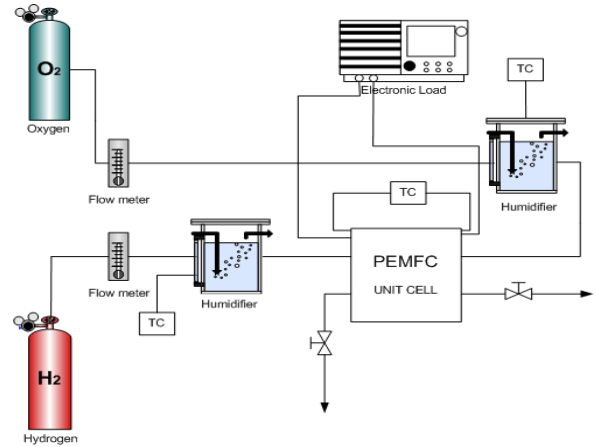


Fig. 4 Schematic diagram of experimental setup

본 연구에서는 연료전지의 성능을 결정짓는 여러 가지 변수 중 cathode극 입구 가습조건에 따른 성능 평가 실험을 수행하였다.

물이 채워져 있는 가습 챔버(humidifying chamber) 내에 산소를 통과 시키면서 발생하는 버블(bubble)을 100%가습된 산소로 가정하고, 챔버 내의 물의 온도를 조절함으로써 챔버와 일정 온도로 작동되고 있는 단위전지와 온도차이로 상대습도를 조절하였다.

연료전지의 작동 온도는 end-plate내에 부착되어 있는 카트리지 히터와 컨트롤러를 통해 변화 시켰으며, cathode극 입구 가습조건에 따른 성능평가를 수행하기 위해 anode극 입구 가습조건은 무 가습으로 일정하게 하였으며, cathode극 입구 가습조건을 변화시키기 위해 Table. 1에서와 같이 챔버 내 물의 온도를 변화시키면서 상대습도를 조절하였다.

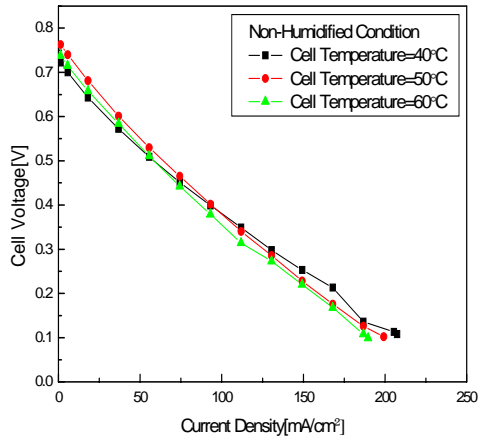
3. 실험 결과 및 고찰

3.1 무가습 PEM 단위전지의 성능 평가

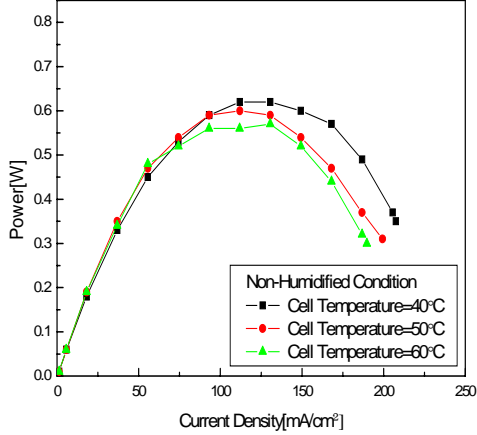
Fig. 5는 anode극과 cathode극의 입구 무 가습 조건에 대한 성능곡선을 나타내고 있다. 작동온도가 점점 증가 할수록 성능이 저하함을 확인할 수 있다. 이것은 작동온도의 상승에 따른 전해질막의 건조도가 증가하면서 막의 이온전도도가 떨어지기 때문이다.

3.2 Cathode극 가습 시의 성능 평가

Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8은 각각의 작동온도에서 상대습도의 변화에 따른 단위전지의 성능의 변화를 나타낸 성능 곡선이다. Fig. 6 : 셀 작동온도

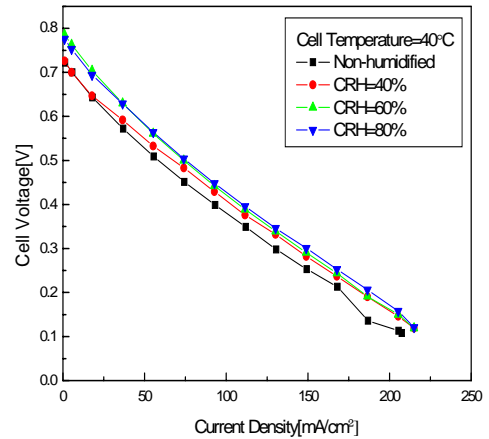


(a) Cell voltage to Current Density

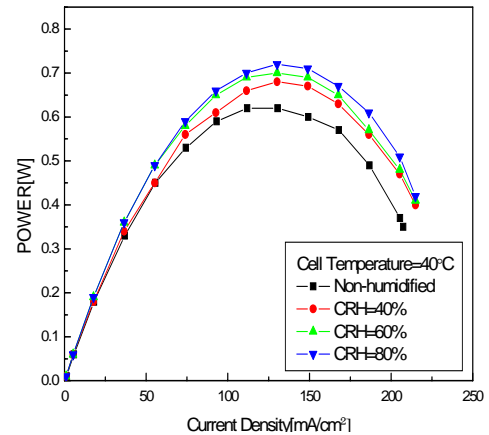


(b) Power to Current Density

Fig. 5 Effect of non-humidified condition on PEMFC's performance(Non-humidified)



(a) Cell voltage to Current Density



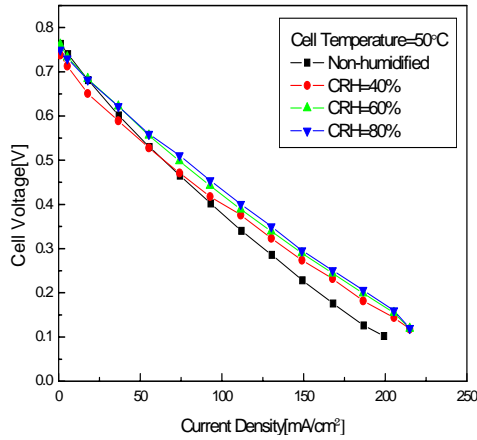
(b) Power to Current Density

Fig. 6 Effect of relative humidity at cathode side on PEMFC's performance(40°C)

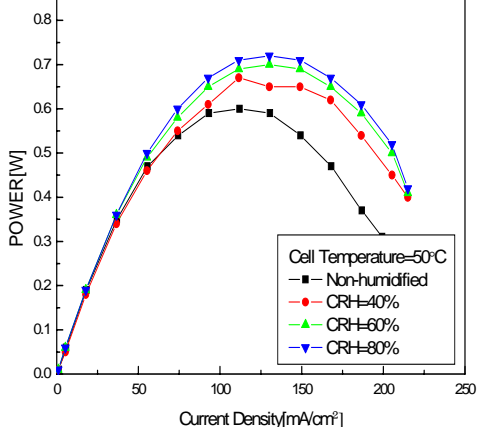
가 40°C로 일정 할 때, cathode 입구의 산소 상대습도를 변화 시켜가면서 성능평가를 수행한 성능곡선을 나타내고 있다. 무 가습 조건에서 80% 이하 상대습도를 증가시키면서 성능평가를 수행한 결과, 산소의 상대습도가 증가할수록 성능이 향상됨을 확인 할 수 있었고, 출력은 무 가습 조건과 비교 하였을 때 전류밀도 $I=130\text{mA}/\text{cm}^2$ 구간에서 최대 16% . 이것은 cathode 입구 가습조건이 향상됨에 따라, 즉 산소의 상대습도가 증가함에 따라 단위전지 내부의 cathode에서의 물의 농도가 증가하기 때문이다. cathode에서의 증가된 물의 농도는 anode에서의 물의 농도보다 크게 되어 물 농도의 구배가 발생하게 되는데, 이러한 물 농도의 구배로 인해 전해질막 내부에서 cathode 극에서 anode으로 물의 역 확산이 일어나서 전해질 막을 가습하게 된다. 가습된 전해질막은 막

의 이온 전도도를 향상시켜 셀 성능을 증가시킨다. Fig. 7 Fig. 8 50°C 와 60°C 때 공급 산소의 입구부분 상대습도의 변화에 따른 성능 평가를 수행한 성능곡선이다. 이 두 조건에서도 앞의 40°C 이하와 마찬가지로 상대습도가 증가함에 따라 셀 성능이 향상됨을 확인 할 수 있고, 출력은 무 가습 조건과 비교 하였을 때, 50°C I = 130mA/cm² 20% , 60°C 일때는 최대 30% 이하 향상됨을 확인 할 수 있었다.

또한 최대 출력의 증가율을 비교해 보면 단위 전지의 작동온도가 저온일 때 무가습 조건과 비교해 최대 16% 이하 올랐으나 고온일 때는 최대 30% 이하 출력이 향상됨을 확인함으로써 단위전지의 작동온도가 고온영역으로 올라갈수록 전해질



(a) Cell voltage to Current Density



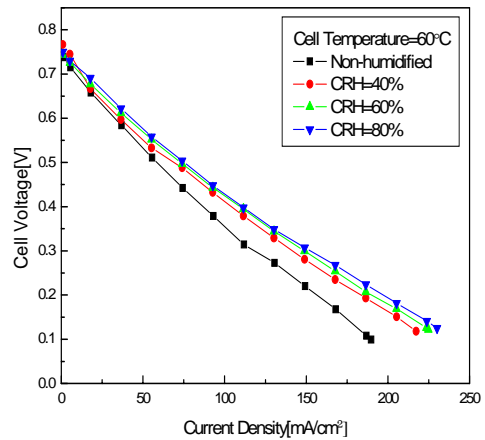
(b) Power to Current Density

Fig. 7 Effect of relative humidity at cathode side on PEMFC's performance(50°C)

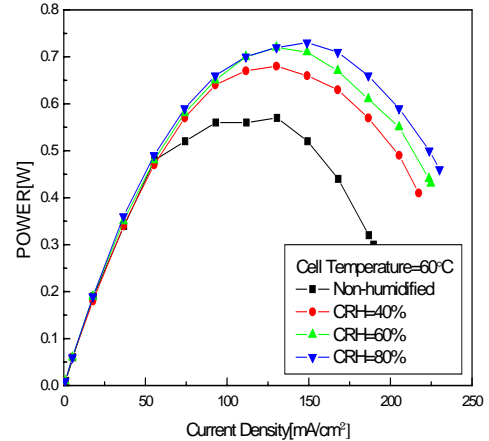
막 가습으로 인해 출력 상승폭이 높아짐을 알 수 있다. 이것은 셀 작동온도가 고온영역으로 갈수록 전해질막의 건조도가 증가함으로써 이온전도도가 현격히 떨어지게 되는데, 이 때 공급 산소의 상대습도를 증가시키면 막의 함수량이 증가하게 된다. 이로 인해 막의 이온전도도의 증가하게 되고 고온영역에서 반응율의 증가, 물질 전달율의 증가 및 이온전도도의 증가 등의 특성으로 인해 출력 향상 폭이 커지게 된다.

4. 결론

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지의 단위 전지를 설계 제작하여, 성능을 좌우하는 인자중의 하나인 cathode극 입구부분의 상대습도의 변화가 단전지의 성능에 미치는 영향을 무 가습 조건의 실험과 비교하여 수행하였다.



(a) Cell voltage to Current Density



(b) Power to Current Density

Fig. 8 Effect of relative humidity at cathode side on PEMFC's performance(60°C)

(1) 무 가습 조건일 때 단전지의 성능은 작동온도가 상승 할수록 전해질막의 건조(dry)로 막의 이온 전도도가 감소하면서 생긴 옴저항(ohmic loss)으로 인해 저하된다.

(2) 셀 작동온도 40°C 50°C 60°C 서 cathode극 가습조건을 40%, 60%, 80%로 변화시킨 결과, 공급 산소의 가습율이 증가하면 전해질막의 이온 전도도가 증가하여 성능이 향상되었으며 전류밀도 $I=130\text{mA/cm}^2$ 부근에서 최대 30%까지의 성능이 증가하였다.

(3) 작동온도별 최대출력의 증가율을 비교해보면 저온영역의 작동온도보다 고온 영역에서 증가율이 더욱 커진 것으로 보아, 가습의 영향으로 인한 성능 향상은 저온 영역에서보다 고온 영역에서 더욱 큰 영향을 받는다는 것을 확인하였다.

(4) 본 실험에서는 cathode극 입구 가습정도의 변화에 따른 단위전지의 성능 평가를 수행하였다. 이번 성능평가 실험에 의해 획득된 데이터들은 실제 실험 스케일의 새로운 1차원 시뮬레이터 개발을 위한 데이터베이스 자료로 사용 될 것이다.

참고문헌

- (1) Wolf Viellstich, Arnond Lamm, Hubert A. Gasteriger, 2003, "Handbook of Fuel Cell," 1, WILEY, U.S.A., pp.145~218.
- (2) J.A.A. Ketelaar, 1993, "History in Fuel Cell System," L.J.M.J Blomen and M.N.Mugerwa MN(Eds), Plenum Press, New York, pp.19~35.
- (3) H.A. Liebhafsky and E.J.Caims, 1993, "Fuel Cells and Fuel Batteries," John Wiley & sons.
- (4) M.WOHR, K.BOLWIN, W.SCHNURNBERGER, M.FISCHER, W.NEUBRAND and G.EIGENBERGER, 1998, "DYNAMIC MODELLING AND SIMULATION OF A POLYMER MEMBRANE FUEL CELL INCLUDING MASS TRASPORT LIMITATION," *Int.J.Hydrogen Energy*, Vol.23, No.3, pp.213~218.
- (5) K.T.Jeng, S.F.Lee, G.F.Tsai, C.H.Wang, 2004, "Oxygen mass transfer in PEM fuel cell gas diffusion layers," *Journal of Power Sources*, Vol.134, pp.41~50.
- (6) Hong Sun, Hongtan Liu, Lie-Jin Guo, 2005, "PEM fuel cell performance and its two-phase mass transport," *Journal of Power Sources*, Vol.143, pp.125~135.
- (7) T.Okada, G.Xie and M.Meeg, 1998, "Simulation for Water Management in Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Electrochimica Acta*, Vol.43, Nos.14~15, pp.2141~2155.
- (8) T.E.Springer, T.A.Zawodzinski and S.Gottesfeld, 1991, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model," *Journal of Elctrochemical Society*, Vol.413, No.8, pp.2334~2342.