

산소 가습이 PEMFC 성능에 미치는 영향

이 서희¹⁾, 문 철언²⁾, 고 동수³⁾, 최 경민⁴⁾, 김 덕줄⁵⁾, 정 지환⁶⁾

Influence of the inlet oxygen humidity on PEMFC performance

Seo-Hee Lee, Cheor-Eon Moon, Dong-soo Ko, Gyung-Min Choi, Duck-Jool Kim, Ji-Hwan Jung

Key words : PEM, fuel cell, humidity unit cell simulation ; ES-PEMFC

Abstract : The comparisons between measured performance of lab-scale PEMFC and calculation were conducted to understand the detail phenomena of PEMFC for the various inlet oxygen humidity of cathode side. Experiments were performed at 65°C operation temperature and different inlet humidity conditions such as 40%, 60% and 80%. We used the MEA manufactured by oneself which include Nafion[®] 112 membrane, Nafion solution 20%, and carbon paper(E-TEK). As a result of this experiment, cell performance was getting higher by increasing inlet humidity condition at cathode side because ion conductivity of electrolyte membrane is increased. A 3D CFD simulation model of PEMFC was developed using commercially available CFD code that is one of the STAR-CD module, es-pemfc under same operating conditions. Model calculations results were compared with experimental ones on the polarization curves and calculation results are in good agreement with the experimental ones. Local water distribution and current density inside PEMFC are discussed in detail.

Nomenclature

α : net water flux per proton flux
 σ : membrane conductivity, Sm^{-1}
 C_{wk} : concentration of water vapor, mol m^{-3}
 D_w : diffusion coefficient, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
 I : local current density, A m^{-2}
 $M_{m,dry}$: equivalent weight of a dry membrane, kg mol^{-1}
 n_d : electro-osmotic drag coefficient
 F : faraday constant, $96487 \text{ C mole-of-electrons}^{-1}$
 t_m : membrane thickness, m

subscrip

a : anode
C : cathode

1. 서론

수소에너지의 이용은 화석연료가 고갈되어 감에 따라 대체 에너지의 요구가 높아지며 그 관심이 높아지고 있다. (1-3) 수소 에너지의 이용 방법 중 연료전지는 크게 5가지로 나눌 수 있다. 그 중 저온에서 작동되는 고분자 전해질 연료전지(Proton exchange membrane fuel cell)는 가장 활용도가 높은 것으로 평가되고 있다. 고분자 전해질 연료전지는 화학 연료를 전기 에너지로 바꾸는 기술로 기존의 내연기관에 비해 높은 에너지 변환 효율을 가지고 있을 뿐만 아니라 대기오염 물질을 전혀 배출하지 않는 장점을 가지고 있다. 고분자 전해질 연료전지는 내부 물질 전달 및 열전달이 성능에 많은 영향을 미친다. 그 중, 물 관리(water management)는 물질 전달에 가장 크게 미치는 인자이다. 본 연구에서는 cathode 극 산소 가습조건 변화가 PEMFC 내부의 물질 전달 현상에 미치는 영향을 자세히 조사하는 것을 목적으로 한다. 실험실 규모의 PEMFC 시스템을 대상으로 성능 평가를 수행하였고, 연료전지 내부의 상세한 정보 파악을 위하여 STAR-CD v 3.24의 es-pemfc v 3.24를 이용하여 실험과 동일한 조건에 대하여 고분자 전해질 연료전지의 전해질 내 물이동과 전해질의 이온 전도도에 대해 조사하였다.

2. 실험장치

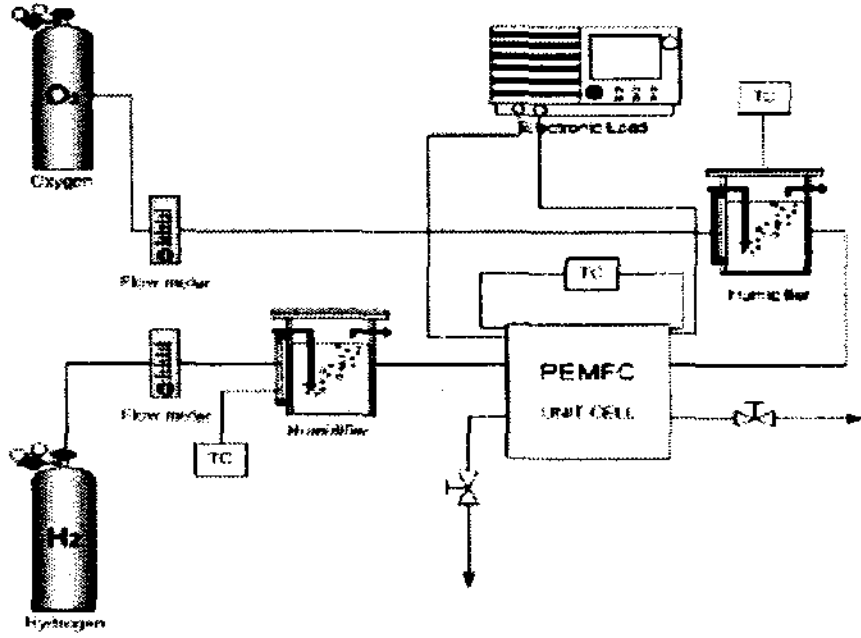


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

2.1 연료전지 성능평가 장치

Fig. 1은 연료전지 성능평가 장치에 사용된 단위전지와 분리판 유로의 형태 그리고 연료전지 평가 장치의 개략도를 나타내고 있다. 단위전지는 graphite 분리판을 사용하고 그 분리판을 전류 집전체로 사용하였으며, 절연 처리된 알루미늄 end-plate를 결합하여 제작되었다. 분리판의 양쪽 끝에는 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 형태는 사행 유로의 변형타입인 mixed-serpentine을 사용하였다. [연구실논문참조] E-TEX의 전극(1mg/cm Pt loading, 20w.% 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 가습 챔버를 통해 가습이 되어 셀 내부에 공급된 후 대기 중으로 배기된다. 단위전지의 성능곡선을 얻기 위해 KIKUSUI(시리즈번호)사의 전자 부하장치(electric load)를 사용하였다.

2.2 실험 방법

본 연구에서는 연료전지의 성능을 결정짓는 변수 중 cathode 입구 가습 조건을 변화시켜 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 온도 차이로 상대습도를 조절하였다. 연료전지의 작동 온도는 end-plate내에 부착되어있는 카트리지 히터와 컨트롤러를 통해 변화 시켰으며, anode 입구 가습조건은 무가습 조건으로 하였다.

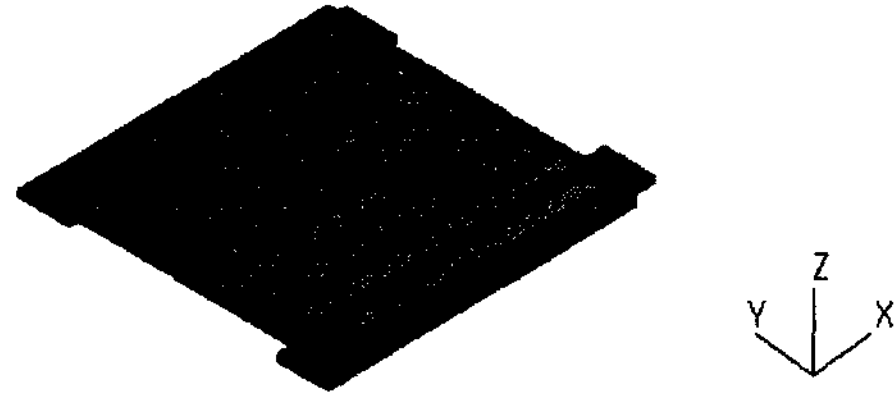
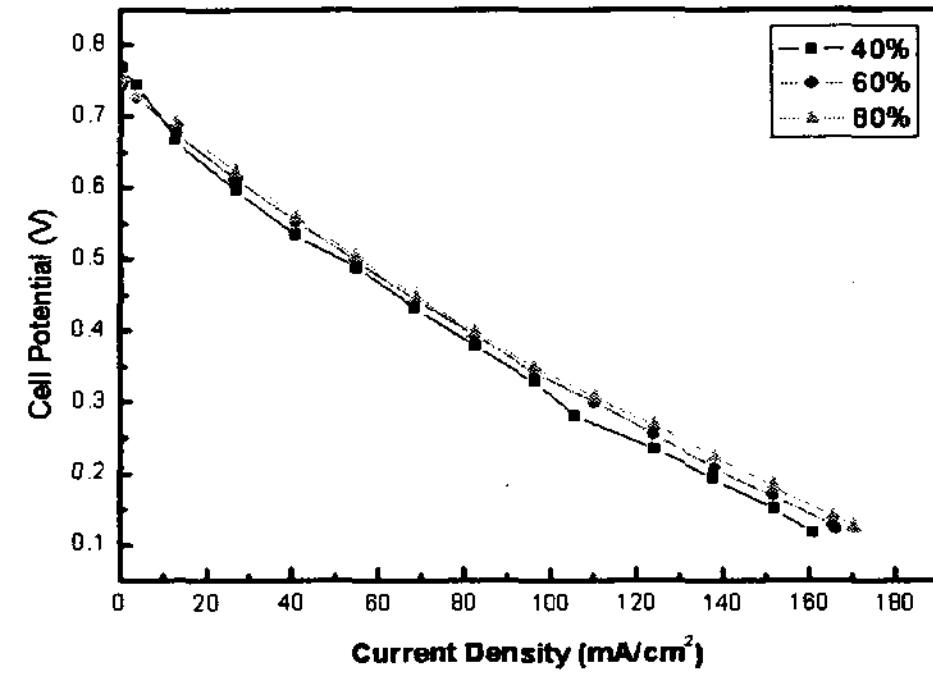
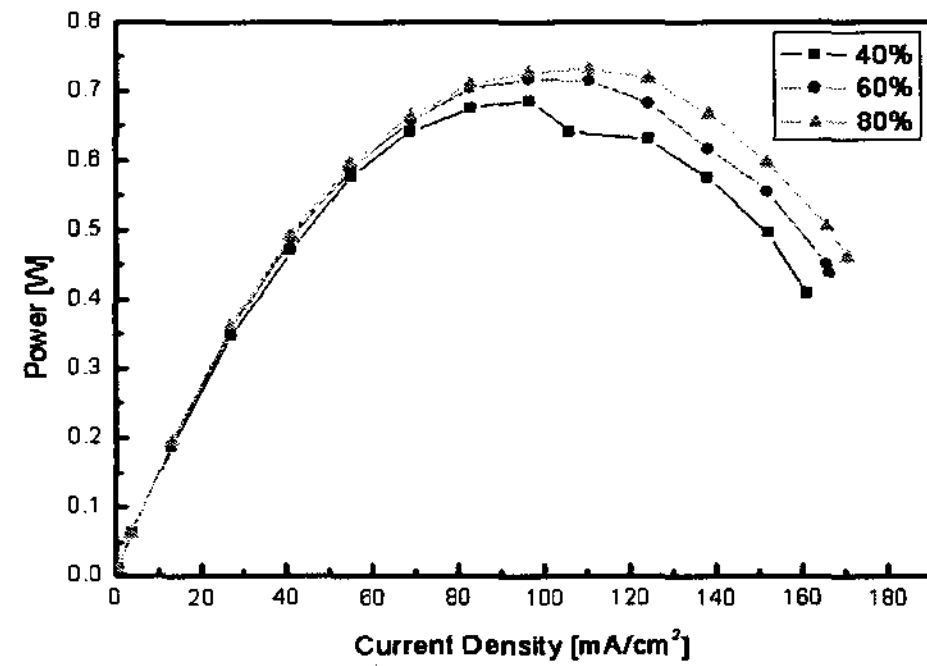


Fig. 2 3-D geometry configuration for simulation



(a) Polarization curves



(b) Power curves

Fig. 3 ; Polarization curves(a) and Power curves(b) as functions of cathode inlet humidity.

2.3 전산해석

본 연구에서는 상용 CFD 코드인 STAR-CD의 모듈 중 하나인 es-pemfc를 적용하여 실험에 적용된 단위 연료전지에 대한 CFD 해석을 수행하였다. es-pemfc는 CD-adapco사에서 USC(University of South Carolina)와 공동으로 개발, 상용화한 해석 코드로서 고분자 전해질형 연료전지와 관련된 물리적인 현상들을 모델링하고 해석할 수 있는 기능을 보유하고 있다. 본 연구에서는 가습경계조건을

Table 1 과 같이 적용하였다. 가습 조건은 입구 온도와 상대 습도의 함수로 결정되었다. 본 논문에서는 anode의 상대습도는 무 가습하고 cathode의 상대습도를 변화시켰다.

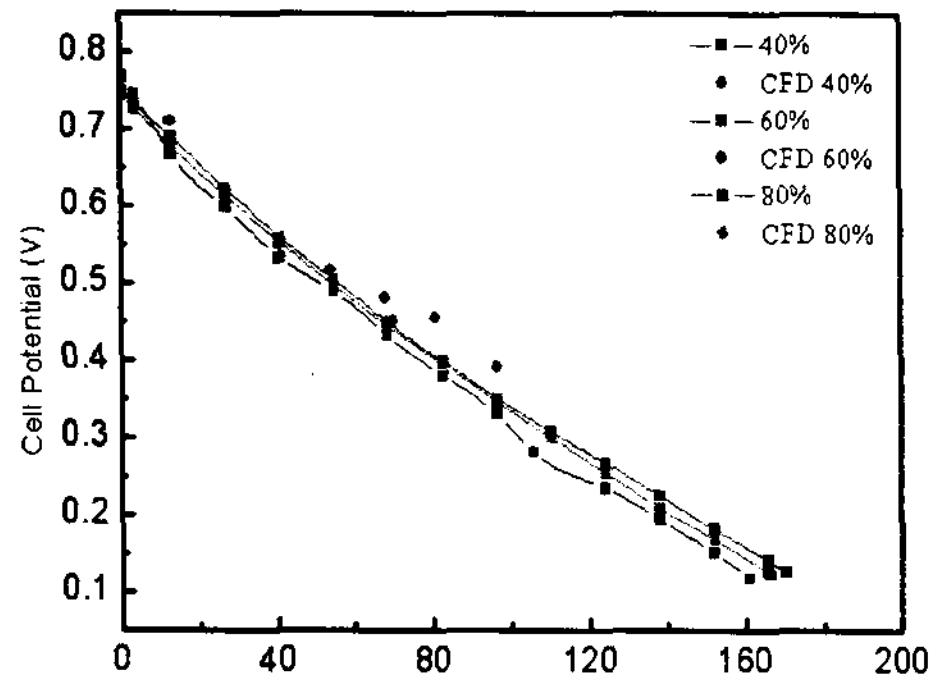


Fig. 4 Polarization curves of three operating conditions compared to calculation points.

Fig 2는 해석에 사용된 단위 연료전지에 대한 3차원 형상을 나타내고 있다. anode의 유동흐름은 +x 방향이고 cathode의 유동 흐름은 -x 방향이다. 생성된 격자는 총 226,944개의 격자로 구성되었다. Fig 4는 세 가지 cathode 가습 조건에서 실험 결과와 계산된 결과를 비교한 분극 곡선을 나타내고 있다.

Table 1 Kinetic parameter, Inlet humidity condition and membrane property

Anode Stoichiometry	0.2
Cathode Stoichiometry	7.6
Anode Charge transfer coefficient	0.52
Cathode Charge transfer coefficient	0.22
Anode Exchange current density [A/cm ²]	120
Cathode Exchange current density [A/cm ²]	1200
Inlet temperature [°C]	65
Anode dew point temperature [°C]	-35
Cathode relative humidity[%]/dew point temperature[°C]	40/46
	60/54
	80/60
OCV [V]	0.755
Cell Temperature [°C]	65
Dry membrane density [g/cm ³]	2
Equivalent weight of membrane [g/cm ³]	1100

3. 결과

Table 2 Comparison of analytical result with experimental measured data

Relative Humidity [%]	experiment	calculation
40	0.597V, 0.027A/cm ²	0.6V, 0.027A/cm ²
60	0.612V, 0.027A/cm ²	0.612V, 0.027A/cm ²
80	0.622V, 0.027A/cm ²	0.61V, 0.027A/cm ²

3.1 실험 결과

Fig. 3(a)는 각각의 상대습도에 따른 단위전지의 성능변화를 나타낸 곡선이다. Fig. 3(b)는 셀 작동온도가 65°C로 일정할 때, cathode극 입구의 산소 상대습도를 변화시킨 성능곡선을 나타내고 있다. 40% 가습조건에서 80%까지 상대습도를 변화시킨 결과 산소의 상대 습도가 증가할수록 성능이 향상됨을 확인할 수 있었다. 이것은 cathode극 입구 가습조건이 증가됨에 따라 단위전지 내부의 cathode극에서의 물의 농도가 증가하기 때문이다. cathode극의 산소 가습으로 인해 증가된 물의 농도는 anode극의 물의 농도보다 크게 되기 때문에 물 농도의 구배가 생기게 되고 전해질 막 내부에서 cathode극에서 anode 극으로 물의 역 확산이 일어나 전해질 막을 가습하게 된다. 이렇게 가습된 전해질 막은 이온 전도도를 향상시켜 단위전지의 성능을 증가시키게 된다.

3.2 전산해석 결과

Table 2는 실험에서 측정된 데이터와 계산된 결과 값의 cell voltage와 current density를 나타내고 있다. 실험값과 계산된 값은 2% 이내로 예상되었다.

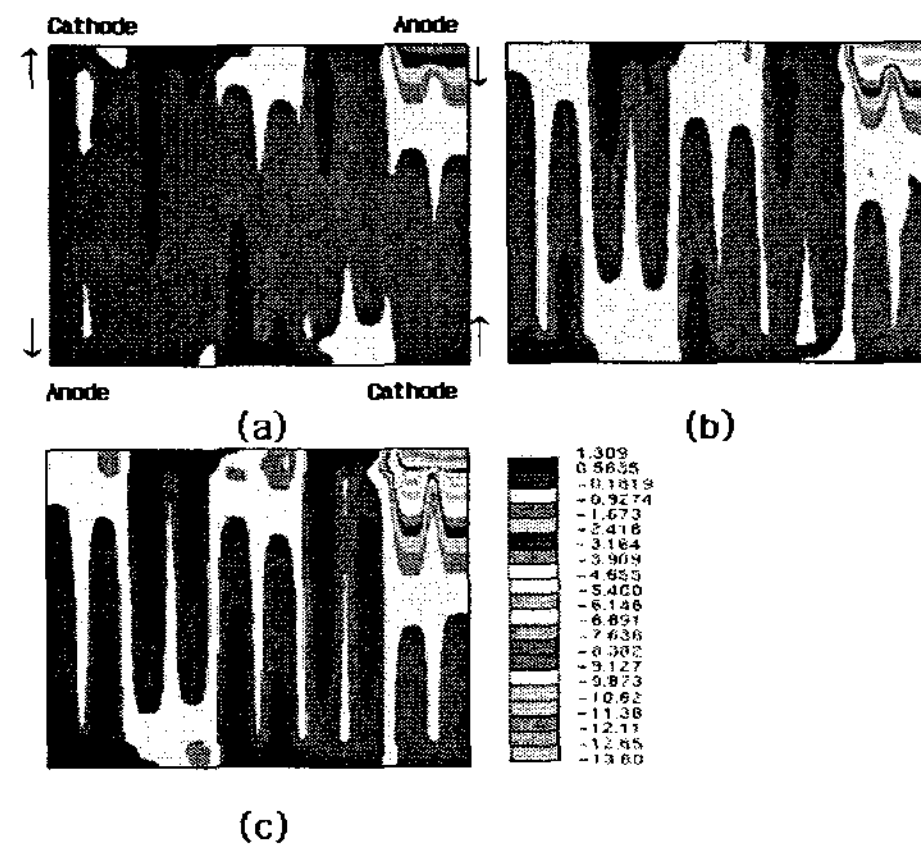


Fig. 4 Net water flux per proton on MEA surface ; (a) RH 40% at 0.6V , (b) 60% at 0.612V, (c) 80% at 0.61V.

3.2.1 Water transfer in electrolyte

전해질 내의 물의 이동 경향은 α (net water transfer coefficient per proton)에 의해 알 수 있다. 식 (1)에서 α (net water transfer coefficient per proton)는 전기 화학 반응에서 삼투 현상으로 인해 anode에서 cathode로 끌려가는 물의 양과 농도차로 인해 cathode에서 anode로 역 확산(back-diffusion)되는 물의 양의 차이와 같다. 그러므로 α 를 통해 전해질을 통한 물의 실제 이동 방향 및 양을 알 수 있다. Fig. 4 (a), (b), (c)에서 볼 수 있듯이 입구 지역에서 큰 (-)값을 가진다. 이것은 cathode에서 anode로의 강한 물 역 확산 (water back diffusion)을 타나낸다. 또 cathode 입구 가습의 정도가 증가 할수록 입구에서 강한 물 역 확산을 하는 것을 확인할 수 있다.

$$\alpha(x,y) = n_d(x,y) - \frac{F}{I(x,y)} D_w(x,y) \frac{C_{cath}(x,y) - C_{an}(x,y)}{t_m} \quad (1)$$

3.2.2 Membrane conductivity

연료전지는 전해질에서 이온의 이동은 농도 차와 전기장 모두가 원인으로 작용한다. 하지만 전기장에 의한 이온의 이동이 지배적임이 알려져 있다.⁽⁴⁾ 그러므로, 연료전지는 전해질의 확산계수보다 이온 전도도가 더욱 의미있다고 할 수 있다. cathode 가습과 전기화학반응으로부터 생성된 물은 수화된 MEA의 역 확산으로부터 membrane을 가로질러 이동하게 된다. 그 결과, Fig. 5 (a), (b), (c)에서 볼 수 있듯이 membrane conductivity, σ 는 입구에서 출구 쪽으로 가면서 증가하는 것을 볼 수 있다. 식 (2)는 전해질의 이온 전도성을 나타낸다.

$$\sigma_m(x,y) = \left(0.514 \frac{M_{m, dry}}{\rho_{m, dry}} C_{wv}(x,y) - 0.326 \right) \times \exp \left(1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T(x,y)} \right) \right) \quad (2)$$

4. 결론

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지의 성능에 관련된 요소 중 cathode극 입구 상대습도를 변화시켜 성능을 비교하였고 STAR-CD의 모듈 중 하나인 es-pemfc를 이용하여 고분자 전해질 연료전지의 전해질 내 물 이동과 이온 전도도에 대해 논의하였다.

[1] 고분자 전해질 연료전지의 수치적 계산은 실험 데이터와 잘 일치하였다. 다른 세 가지 상대습도의 조건에서 셀 voltage는 측정된 실험 데이터와 비교하여 2% 내로 예상하였다.

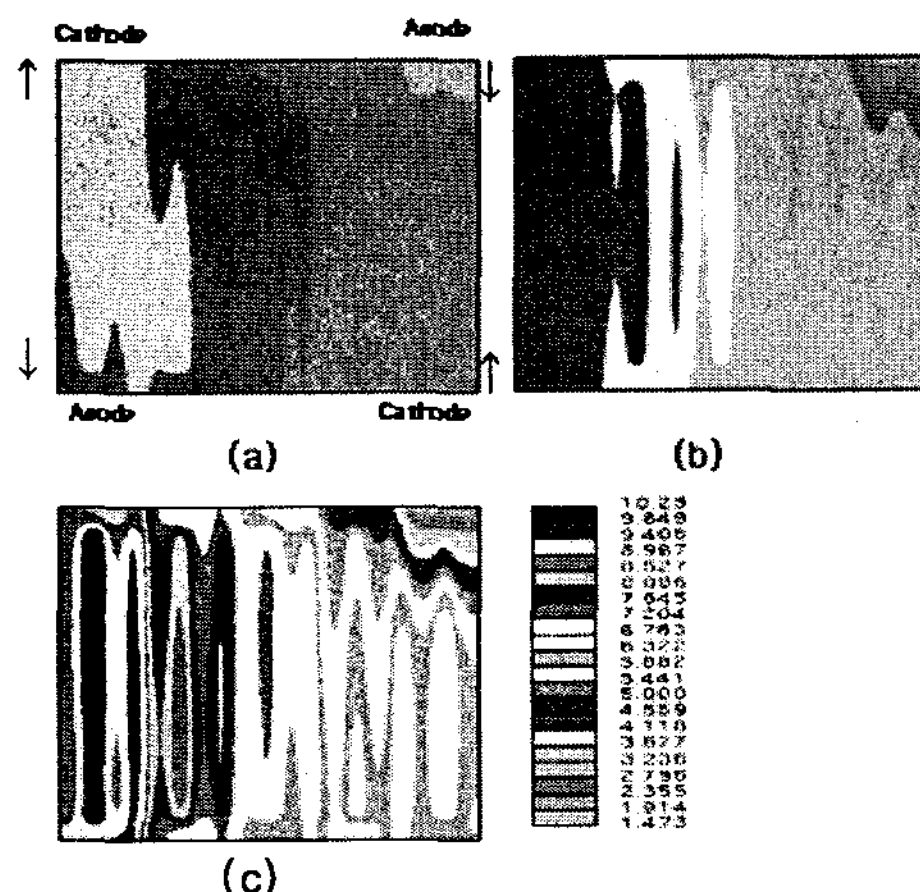


Fig. 5 Membrane conductivity on MEA surface. ; (a) RH 40% at 0.6V , (b) 60% at 0.612V, (c) 80% at 0.61V.

[2] 셀 작동 온도 65°C에서 cathode극 가습조건을 40%, 60%, 80%로 변화시킨 결과, 공급 산소의 가습율이 증가하면 전해질 막의 이온 전도도가 증가하며 성능이 향상되었다.

[3] 세 가지 다른 상대습도 조건에서 상대습도가 증가할수록 전해질 내 물 이동과 이온 전도도는 입구에서 출구로 할수록 수분 증가와 막의 전도도가 증가하는 것을 확인하였다.

References

- [1] Wolf Vielstich, 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] Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritsz B, Prinz, 2005, "Fuel Cell Fundamentals", John Wiley & Sons, New York.
- [5] S. Shimpalee, U. Beuscher, J.W. Van Zee, 2006, "Investigation of gas diffusion media inside PEMFC using CFD modeling", POWER SOURCES
- [6] S. Shimpalee, U. Beuscher, J.W. Van Zee, 2007, "Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performance", ELECTROCHIMICA