

< 기술논문 >

전산해석을 통한 고분자 전해질 연료전지 내 입구 가습조건에 영향을 관한 연구

이동을* · 배중면† · Dewan Hasan Ahmed**
(2006년 3월 27일 접수, 2006년 10월 11일 심사완료)

Numerical Study for the Effect of Inlet Humidity Condition at PEMFC Channel

Dong-ryul Lee, Joongmyeon Bae and Dewan Hasan Ahmed

Key Words : PEMFC(고분자 전해질 연료전지), 3D Simulation(3 차원 전산해석), Inlet Humidity Condition(입구가습조건), Straight Channel(직선관)

Abstract

PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cell) is a low temperature fuel cell and has many probabilities of commercial use. However, water management is one of the serious technical problems for commercialization. It is necessary to understand the relationship between operation conditions and water behavior in PEMFC channel because it affects fuel cell performance. In this paper, the distribution of current density according to inlet humidity condition is mainly observed and discussed. If the anode inlet is well humidified, electro-osmotic drag is very active. For this reason, current density is very high at inlet side and the distribution is non-uniform.

기호설명

<p>P : 밀도 [kg/m³]</p> <p>μ : 점도 [kg-s/m²]</p> <p>β_j : j 방향으로의 투과도</p> <p>F : 패러데이 상수 [96485C/mole]</p> <p>h : 엔탈피 [kJ/mol]</p> <p>J_n : 물질 n의 확산 질량 유속 [kg/s-m²]</p> <p>T : 온도 [K]</p> <p>a_a : 음극 물 활동도</p> <p>P : 압력 [Pa]</p> <p>A_{cv} : 계산체적의 비표면적 [m⁻¹]</p> <p>λ : 수분 함유율(water content)</p>	<p>m_n : 물질 n의 질량비</p> <p>D_w : 전해질 물 확산 계수 [m²/s]</p> <p>σ_m : 전해질 이온 전도도 [S/m]</p> <p>I : 전류밀도 [A/cm²]</p> <p>n_a : 전기 삼투 계수</p> <p>t_m : 전해질 두께 [m]</p> <p>V_{OC} : 개방회로 전압 [V]</p> <p>V_{CELL} : 전지전압 [V]</p> <p>n : 활성화 과전위 [V]</p> <p>RH : 상대습도</p> <p>I_{0n} : 물질 n의 교환전류 밀도 [A/cm²]</p> <p>α_k : k 반응의 속도론적 전달 계수</p> <p>C_n : 물질 n의 몰 농도 [mol/m³]</p>
--	--

† 책임저자, 회원, 한국과학기술원 기계공학과
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
TEL : (042)869-3045 FAX : (042)869-8207
* 회원, 한국과학기술원 기계공학과
** 한국과학기술원 기계공학과

하첨자

a : 음극
c : 양극

- sat : 포화상태
- H₂ : 수소
- O₂ : 산소
- N₂ : 질소
- wv : 기체상태 물
- wl : 액체상태 물
- e : 전기화학 반응

1. 서론

연료전지는 전해질의 종류에 따라 크게 5가지로 구분할 수 있다. 그 중 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 수소이온교환 특성을 갖는 고분자 막을 전해질로 이용하는 연료전지이다. 주로 나피온(Nafion)이 전해질로 이용되며 나피온은 고분자 구조 끝의 SO₃기에 물 분자가 흡착하여 수소이온 전도성을 지니게 된다. 따라서 실제로 수소이온은 나피온에 존재하는 물을 통해 전도된다. 이러한 이유로 고분자 전해질 연료전지의 성능향상 및 장기운전 유지를 위해 전해질의 물 관리 문제(water management)의 해결은 무엇보다 중요하다고 할 수 있다.

현재 고분자 전해질 연료전지의 물 문제를 해결하기 위해 크게 100℃ 이상에서 작동 가능한 고분자 전해질 연료전지 시스템과⁽¹⁾ 물관리가 상대적으로 용이한 하이브리드 시스템⁽²⁾에 대한 연구가 진행되고 있다. 하지만 전자의 경우 아직 100℃ 이상에서 작동하는 전해질의 개발이 난제로 남아 있고 최근 물 문제 해결방안으로 주목 받고 있는 하이브리드 시스템 역시 고분자 전해질 연료전지의 물 문제를 근본적으로 해결하는 방법이라고 할 수 없다.

고분자 전해질 연료전지의 물 문제 해결을 위해서는 근본적으로 연료전지 내 물의 거동 경향성을 파악하는 것이 중요하다. 특히 상대습도로 표현되는 음극/양극 입구 가습조건은 고분자 전해질 연료전지 성능을 결정짓는 중요한 변수이다.^(3,4) 본 연구에서는 S.Shimpalee 와 S.Dutta 의 연구결과를 토대로 만들어진 STAR-CD 의 es-pemfc 를 이용하여⁽⁵⁾ 연료 및 공기의 가습조건에 의해 고분자 전해질 연료전지의 전류 밀도 및 전압 손실이 어떻게 변화하는지 살펴보았다.

2. 계산 영역 및 계산 격자

2.1 직선 관 계산 영역

현재 고분자 전해질 연료전지의 분리판 유로는

주로 사형(serpentine) 및 평행(parallel) 구조가 응용되어 쓰이고 있다. 이러한 유로는 기본적으로 직선 관(straight channel)의 집합으로 이루어져있다. 따라서 고분자 전해질 연료전지의 직선 관내 물의 거동 및 전류밀도 분포에 대한 이해는 물 문제 해결을 위한 기초적인 정보를 제공할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 Fig. 1과 같이 단순화된 직선관을 계산영역으로 설정하고 격자를 생성하여 해석하였다.

2.2 계산 격자(grid) 및 좌표계

직선 관(straight channel)의 치수는 Table 1과 같이 주어졌으며 실제 고분자 전해질 연료전지의 각구성요소의 치수를 참조하여 Fig. 1의 계산 격자가 완성되었다. 각 구성요소의 위치는 Fig. 2의 계산 격자의 단면도를 통하여 알 수 있다. Z₈은 전해질(membrane)의 위치를 나타내며 z=0에 위치한다. Z₂와 Z₃는 촉매층(catalytic layer)의 위치이며 화학

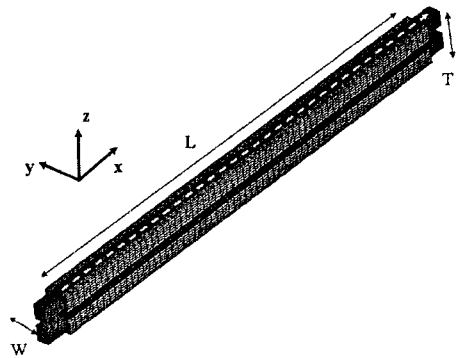


Fig. 1 Straight Channel Grid

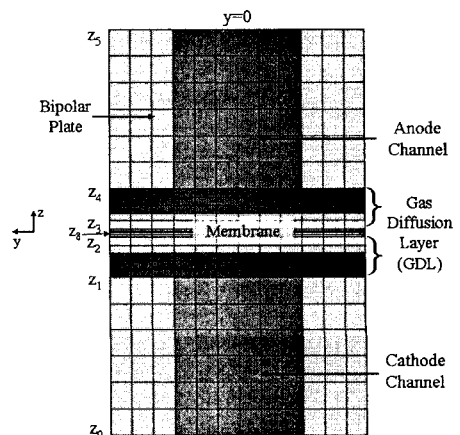


Fig. 2 Grid sectional diagram

반응이 일어나 전류가 발생하는 지점이다. Z_4 와 Z_1 은 기체확산층(GDL)과 채널의 경계면의 위치이다. Fig. 3부터 Fig. 6까지의 그래프는 $y=0, z=Z_3$ 에 위치하는 값들로 그려졌다.

3. 지배 방정식

3.1 보존 방정식(conservation equation)

연료전지에서는 전기화학 반응으로 인해 채널 내 질량, 온도 및 조성이 바뀐다. 따라서 각각의 보존 방정식에는 적절한 소스항이 필요하다.

식 (1)은 질량보존 방정식으로 음극(anode)과 양극(cathode)의 촉매층에서 전기화학반응으로 인한 질량변화가 식 (1.1)과 (1.2)와 같은 소스항으로 표현되었다. 이 때 S_{H_2} 와 S_{O_2} 는 반응으로 인해 사라지는 수소 및 산소 질량 변화를 나타내며, S_{wvp} 과 S_{wlp} 는 상변화로 인한 기체 또는 액체 상태 물의 질량 변화를 의미한다. 뿐만 아니라 전기삼투(electro osmotic drag)에 의해 사라지는 물의 질량 변화(S_{wve})도 반영된다. 하지만 음극의 S_{wve} 와 달리 양극에서 S_{wve} 는 반응으로 생성된 물의 양이 함께 고려된다.

$$\nabla \cdot (\rho \vec{u}) = S_m \tag{1}$$

$$S_m = S_{H_2} + S_{wvp} + S_{wlp} + S_{wve} \quad \text{at } z = Z_3 \tag{1.1}$$

$$S_m = S_{O_2} + S_{wvp} + S_{wlp} + S_{wve} \quad \text{at } z = Z_2 \tag{1.2}$$

운동량 보존방정식은 식 (2)와 같다. 식 (2.1)은 다공성 매질을 지나면서 발생하는 압력강 하를 모사하며 음극과 양극의 기체 확산층(GDL)에서 계산되는 소스항이다.

$$\nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = -\nabla P + \nabla \cdot (\mu \nabla \vec{u}) + S_{p,j} \tag{2}$$

$$S_{p,j} = -\sum_{i=1}^3 \frac{1}{\beta_i} \mu_i \quad \text{at } Z_1 \leq z \leq Z_2 \text{ and } Z_3 \leq z \leq Z_4 \tag{2.1}$$

식 (3)은 에너지 보존방정식을 나타낸다. 이 때 S_{he} 는 전기화학반응으로 발생하는 열량이며 h_{rxn} 에는 수소-산소 반응열인 -241kJ/mol 이 쓰인다. S_{hp} 는 물의 잠열(h_{fg})을 이용하여 물의 상변화에 의해 발생하는 열량을 반영한다.

$$\nabla \cdot (\rho \vec{u} h) = \nabla \cdot (k \nabla T) + S_h \tag{3}$$

$$S_h = S_{hp} + S_{he} \tag{3.1}$$

$$S_{he} = h_{rxn} \times \left(\frac{I(x,y)}{2F * A_{cv}} \right)_{z=Z_2} \tag{3.2}$$

$$-(I(x,y) \times V_{cell} \times A_{cv})_{z=Z_2} \quad \text{at } z = Z_3$$

$$S_{hp} = S_{wfp} \times h_{fg} \quad \text{at } Z_0 \leq z \leq Z_5 \tag{3.3}$$

3.2 화학종 방정식(species equation)

연료전지에서는 전기화학 반응으로 인하여 반응물이 부산물로 바뀌면서 화학종의 조성이 바뀌게 된다. 따라서 고분자 전해질 연료전지의 전산해석에는 화학종 방정식이 필요하다. 대부분의 고분자 전해질 연료전지에는 음극에 수소와 물이 공급되고, 양극에는 공기(질소와 산소) 및 물이 공급된다. 하지만 질소는 반응에 참여하지 않으므로 질소에 대한 화학종 방정식은 고려하지 않아도 된다. es-pemfc에서는 'H₂', 'O₂', 'H₂O(g)', 'H₂O(l)'에 대한 각각의 화학종 방정식을 해석한다. 또한 소스항은 식 (1)의 S_m 에 포함되어 질량보존 방정식과 화학종 방정식은 서로 연결되어 있다.

$$\nabla \cdot (\rho m_n \vec{u}) = \nabla \cdot (J_n) + S_n \tag{4}$$

3.3 전해질

연료전지의 전해질에서 이온은 농도차와 전기장에 의해 이동하는데 보통 농도차보다 전기장에 의한 이온의 이동이 지배적임이 알려져 있다.⁽⁶⁾ 따라서 연료전지 전해질 내에서 수소이온의 확산계수(diffusion coefficient)보다 이온 전도도(ionic conductivity)가 더욱 의미 있다고 할 수 있다. 반면 전해질 내 물의 이동은 농도차와 전기장 모두가 주요원인으로 작용한다.

3.3.1 전해질 이온 전도도

고분자 전해질 연료전지의 이온 전도성은 전해질의 가습 상태에 의해 결정 된다. 전해질의 가습상태는 수분 함유율(water content, λ)로 표현되며 수분 함유율은 SO₃⁻기와 H₂O의 비율로 정의된다. 수분 함유율은 식(5)와 같이 물 활동

Table 1 Grid dimension [mm]

Inlet area[mm ²]	Active area[mm ²]	Length [mm]	Width [mm]	Thickness[mm]			
				Membrane	GDL	Channel	Total
0.8×1	32.7×1.6	31.7	1.6	0.05	0.25	1	2.55

도에 의해 결정되며, 전해질 이온 전도도(σ_m)를 결정하는 주요 인자가 된다.^(7,9)

$$\lambda = 0.043 + 17.81a_a - 39.85a_a^2 + 36a_a^3 \quad (0 \leq a_a \leq 1) \quad (5)$$

$$= 14 + 1.4(a_a - 1) \quad (1 \leq a_a \leq 3)$$

$$\sigma_m(x, y) = (0.514\lambda - 0.326) \times \exp\left(1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T(x, y)}\right)\right) \quad (6)$$

본 논문에서는 전해질 두께가 0.05mm 로 얇은 편이므로 음극의 가습상태에 의해 전해질 이온 전도도가 결정된다고 가정하였다.⁽⁸⁾

3.3.2 전해질 내 물 이동

고분자 전해질 연료전지에서는 수소이온이 이동하면서 물도 함께 음극에서 양극으로 이동한다. 이를 전기삼투현상(electro-osmotic drag) 이라 한다. 전기삼투 계수(n_d)는 전해질의 수분 함유율에 의해 결정된다. Springer는 포화 상태($\lambda=22$)에서 n_d 가 2.5이고 $\lambda=11$ 일 때 n_d 가 0.9라는 실험 결과를 얻었고, 이를 통해 식 (7.1)을 해석에 이용하였다.^(10,11) 또한 Fuller는 나피온 117에서 가습상태가 $5 \leq \lambda \leq 4$ 일 때 n_d 가 약 1.4로 유지됨을 확인하였다. 이러한 실험 결과로 Fuller는 식 (7.2)을 제안하였다.^(13,14) 본 연구에서는 전해질 두께가 얇기 때문에 Springer의 결과를 수정한 식 (7)을 이용하기로 한다.

$$n_d = 0.0029\lambda^2 + 0.05\lambda - 3.4 \times 10^{-19} \quad (7)$$

$$n_d = 2.5 \times \lambda / 22 \quad (7.1)$$

$$n_d = (1 / (0.35 \times \lambda)^4 + 1 / 1.47^4)^{-1/4} \quad (7.2)$$

전기삼투와 함께 물은 농도(concentration)차에 의해 양극에서 음극으로 역확산(back-diffusion) 현상을 통해 이동하기도 한다. 역확산과 전기삼투를 함께 고려하여 물의 실제 이동방향과 양을 알려주는 α (net water transfer coefficient)는 식 (8)과 같이 정의 된다.

$$\alpha(x, y) = n_d(x, y) - \frac{F}{I(x, y)} D_w(x, y) \frac{C_{wlc}(x, y) - C_{wlc}(x, y)}{t_m} \quad (8)$$

이 때 D_w 는 물 확산계수(water diffusion coefficient), t_m 은 전해질 두께, C_w 는 물 농도(water concentration)를 의미한다. α 는 정의에 의해 양수이면 전기삼투현상이 지배적임을 의미하고 음수이면 역확산이 지배적임을 의미한다. 특히 α 가 0.5 이상

이면 음극에서 전기화학반응으로 없어지는 수소의 양보다 전기삼투에 의해 없어지는 물의 양이 더 많음을 의미한다. (Appendix 참조)

3.4 전류밀도 및 과전위

고분자 전해질 연료전지의 분리판(bipolar plate)은 전기전도성이 우수하여 분리판 내 전압 분포는 거의 일정하다고 할 수 있다. 따라서 전압분포보다 전극과 전해질에서의 전압손실 분포를 계산하여 전류밀도 분포를 계산하는 것이 더욱 의미가 있다. 식 (9)는 전류밀도 분포 관계식으로 “전지전압 = 개방회로 전압(OCV) - 활성화 과전위 - 저항 손실”의 관계를 통해 유도될 수 있다.

$$I(x, y) = \frac{\sigma_m(x, y)}{t_m} (V_{OC} - V_{CELL} - \eta(x, y)) \quad (9)$$

활성화 과전위(activation overpotential)는 전극에서 전류가 생성될 때 발생하는 전압손실을 나타내며, 식 (10)과 (10.1), (10.2)와 같은 관계식을 갖는다. (10.1)과 (10.2)는 음극과 양극에서의 전압손실에 대한 타펠 방정식(Tafel equation)이다. 자연 로그내의 물분율은 교환 전류밀도(exchange current density)를 보정 하기 위한 항이다. 이로 인해 활성화 과전위는 농도 과전위(concentration overpotential)를 포함하게 된다.⁽⁶⁾

$$\eta(x, y) = \eta_a(x, y) + \eta_c(x, y) \quad (10)$$

$$\eta_a(x, y) = \frac{RT(x, y, z_3)}{\alpha_a F} \ln\left(\frac{I(x, y)}{I_{0a1} X_{H_2}(x, y, z_3)}\right) \quad (10.1)$$

$$\eta_c(x, y) = \frac{RT(x, y, z_2)}{\alpha_c F} \ln\left(\frac{I(x, y)}{I_{0c1} X_{O_2}(x, y, z_2)}\right) \quad (10.2)$$

4. 결 과

4.1 경계 조건

본 연구에서는 Table 2와 같은 가습경계조건이 적용되었다. 가습조건은 식 (11)과 식 (12)에 의해 입구온도와 상대습도의 함수로 결정된다. 입구온도($T_{in, K}$)는 포화수증기압($P_{sat, bar}$)을 결정하고 이로 인해 입구 상대습도는 변화는 들어가는 반응물 내 물 물분을 변화의 원인이 된다. 본 논문에서는 음극 입구온도와 음극 및 양극의 상대습도를 변화시켜 총 10가지 경우에 대한 전산화석 결과를 분석하였다. 각 가습조건은 양극의 상대습도에 따라

Table 2 Inlet humidity condition

	T_{in}	RH	X_{H_2O}	Case index
Anode	80°C	100%	0.54	1
		75%	0.35	2
		50%	0.23	5
	70°C	100%	0.30	3
		85%	0.26	4
Cathode	70°C	90%	0.27	A
		70%	0.21	B

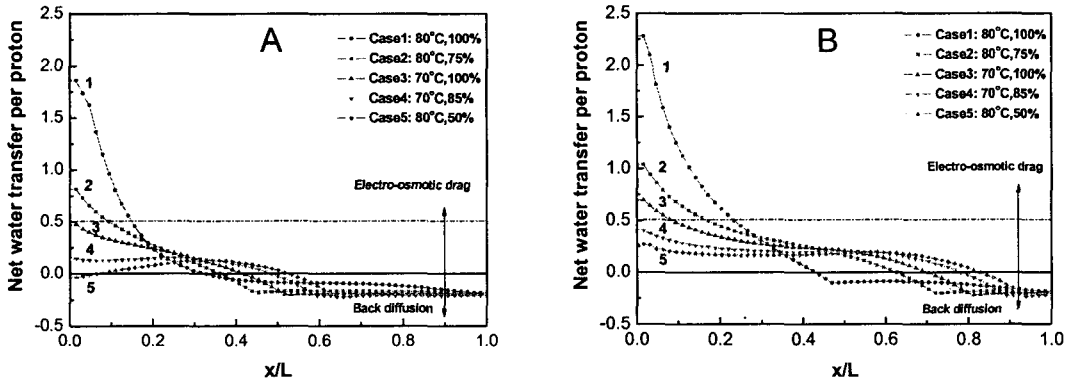


Fig. 3 Net water transfer coefficient (α) through the straight middle line at $y=0$ and $z=Z_3$, Cathode inlet humidity : 90% (A) , 70% (B)

크게 A와B 경우로 나누었으며, 음극입구 물 물분율이 큰 순서로 1~5로 나누었다. 음극과 양극의 유동흐름은 +x 방향으로 동일하다.(co-flow)

$$\log_{10} P_{sat} = -2.1794 + 0.02953 \times T - 9.1837 \times 10^{-5} \times T^2 + 1.4454 \times 10^{-7} \times T^3 \quad (11)$$

$$RH = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}(T_{in})} = \frac{X_{H_2O} P_{in}}{P_{sat}(T_{in})} \quad (12)$$

가습조건 이외의 조건들을 Table. 3에 정리하였다. 전지온도(cell temperature)는 Z_0 과 Z_5 에서의 온도를 의미하며, 운전압력은 상압으로 설정하였다.

4.2 전해질 내 물 이동 경향

전해질 내 물 이동 경향성은 앞서 정의된 α 에 의해 알 수 있다. Fig. 3은 직선관 길이방향에 따른 α 의 값을 나타낸 그래프이다. [A-1,2]와 [B-1,2,3]은 입구에서 α 가 0.5 이상이다. 이는 음극에서 수소보다 많은 물이 소모되고 있음을 뜻한다. 따라서 [A-1,2]와 [B-1,2,3] 같이 입구에서의 가습상태가 좋아 물 물분율이 높은 경우 전기 삼투

Table 3 Kinetic parameter and membrane property

	Anode	Cathode
Stoichiometry	1.2	2.0
Kinetic transfer coefficient ⁽¹⁵⁾	1.2	0.6
Exchange current density [A/cm ²]	0.2	0.02
OCV[V] ⁽¹⁶⁾		0.96
Current density[A/cm ²]		0.6
Cell temperature[°C]		70
Dry membrane density[g/cm ³]		2
Equivalent weight of membrane[g/cm ²]		1100

현상이 매우 활발하게 일어남을 의미한다. [A-3,4,5]와 [B-4,5]는 입구에서 전해질을 통한 물 이동이 많지 않음을 알 수 있다. 이와 같이 입구에서는 가습조건에 따라 물 이동 경향성이 다르다. 하지만 출구에서 α 의 경향성은 모든 경우가 비슷하다. 특히 출구에서는 가습상태와 상관 없이 α 가 약 -0.25로 유지되어 역확산이 일어남을 알 수 있다. 하지만 B의 경우 A 보다 역확산이 일

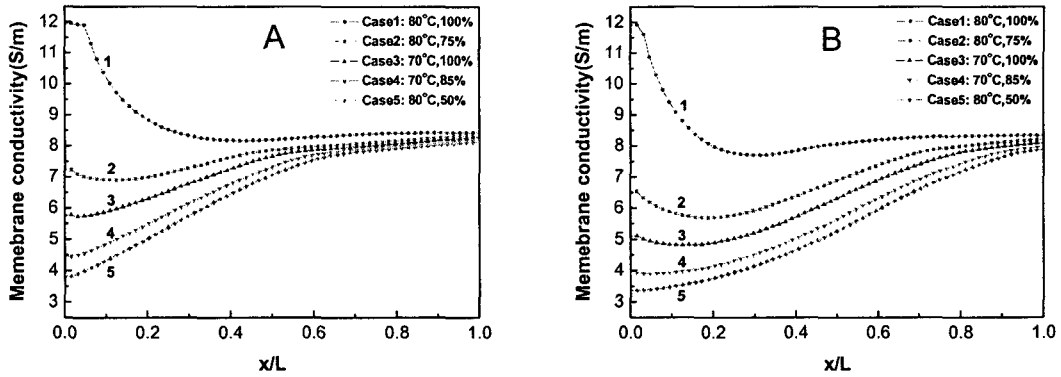


Fig. 4 Membrane ionic conductivity(σ_m , S/m) through the straight middle line at $y=0$ and $z=Z_3$, Cathode inlet humidity : 90% (A) , 70% (B)

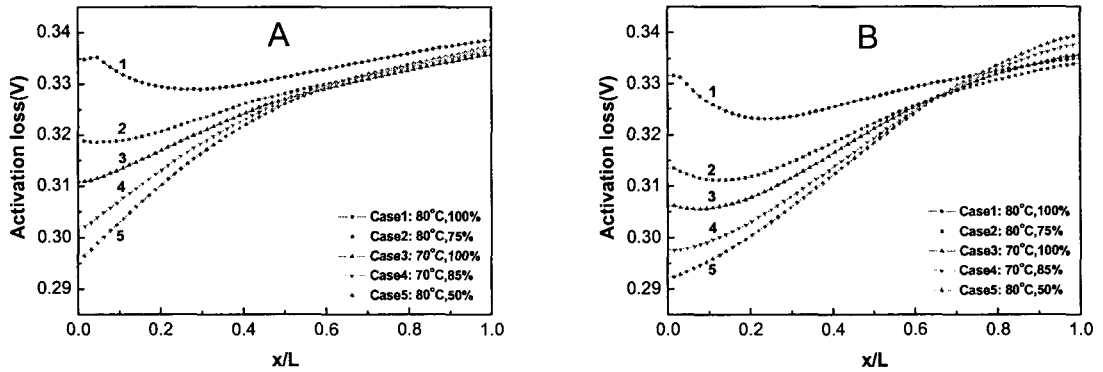


Fig. 5 Activation overpotential(η , V) through the straight middle line at $y=0$ and $z=Z_3$, Cathode inlet humidity : 90% (A) , 70% (B)

어나는 구간이 비교적 짧다. 이는 B가 A의 경우보다 양극으로 공급되는 가습량이 작아 발생하는 현상이다.

4.3 전해질 이온 전도도 경향

Büchi와 Scherer 는 실험을 통하여 전해질 두께 방향에 따라 저항손실을 측정하였다. 특히 전해질 두께가 얇은 경우(Nafion 112) 음극에서 대부분의 저항손실이 발생한다고 보고하였다.⁽⁸⁾ 이는 전해질 두께가 얇은 경우 양극보다 음극의 가습상태가 전해질 이온 전도도에 더 많은 영향을 끼치는 것을 의미한다. 본 논문에서도 전해질 두께가 50 μm 로 얇은 편이므로 음극의 물 활동도에 의해 전해질 이온 전도도가 결정된다고 가정하였다. 이는 식 (5)와 (6)에 잘 나타나있다.

Fig. 4는 가습조건이 바뀔 때 길이방향에 따른

전해질 이온 전도도의 변화를 나타낸 것이다. 앞서 언급한 α 변수를 고려해 볼 때, α 가 0.5 이상인 구간에서 전해질 이온 전도도가 큰 편이고 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 입구에서 좋은 가습상태에 의해 전해질 이온 전도도가 높았지만 활발한 전기삼투 현상으로 인해 음극의 물 활동도(습도)가 급격히 하락하면서 발생하는 현상이다.

Fig. 3의 x/L 이 0.2 이상인 구간에서 가습상태에 상관없이 α 가 약 ± 0.25 이내 이므로 전해질을 통한 물의 움직임이 거의 없다고 할 수 있다. 따라서 출구 쪽에서 음극의 습도는 거의 일정하게 유지될 수 있으며 이로 인해 전해질 이온 전도도가 출구에서 일정하게 유지되는 구간이 발생한다.

4.4 활성화 과전위 및 전류밀도 경향

Fig. 5의 활성화 과전위는 식 (10)과 같이 음극

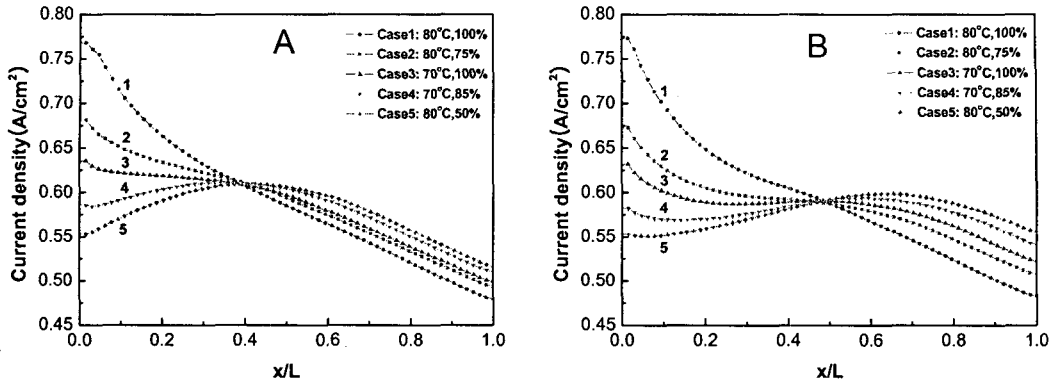


Fig. 6 Current density(I , A/cm^2) through the straight middle line at $y=0$ and $z=Z_3$, Cathode inlet humidity : 90% (A), 70% (B)

과 양극에서 발생하는 활성화 과전위의 합으로 구해진다. 하지만 양극의 교환전류밀도(exchange current density, I_{0,O_2})와 전달 계수(transfer coefficient, α_c)가 음극보다 작기 때문에 양극에서 더욱 큰 활성화 과전위가 발생한다. 본 연구에서 양극 활성화 과전위는 음극 활성화 과전위 보다 약 7배 이상 컸다. 따라서 Fig. 5의 활성화 과전위 경향성은 양극의 상태에 의해 결정된다고 할 수 있다. 특히 양극 활성화 과전위는 식 (10.2)에서 온도, 전류밀도 및 산소 물분율의 함수이다. 하지만 입/출구 온도 차는 약 $1^\circ C$ 로 매우 작아 활성화 과전위 경향에 영향을 주지 못한다.

전류밀도는 활성화 과전위에 영향을 주기도 하지만 식 (9)에 의해 활성화 과전위로 인해 전류밀도가 결정 되기도 한다. 또한 전류밀도는 전해질 이온 전도도의 영향을 받기도 한다. 전해질 두께, 개방회로 전압 및 전지 전압은 상수이므로 전류밀도 경향에 영향을 주지 못한다.

음극의 가습상태가 좋은 [A-1,2]와 [B-1,2,3]의 경우 활성화 과전위가 입구에서 길이방향에 따라 감소하는 경향을 보인다. 이는 전류밀도가 입구에서 길이방향에 따라 감소하기 때문이다. 입구에서의 전류밀도 감소경향은 전해질 이온 전도도가 높은 값에서 급격히 감소하기 때문에 나타난다. 따라서 입구에서의 활성화 과전위와 전류밀도의 감소 이유는 전해질 이온 전도도의 영향이라 할 수 있고, 이는 앞서 언급했던 α 가 0.5 이상인 구간에서의 물 이동과 관련된다.

음극과 양극의 가습상태와는 상관없이 출구에서의 활성화 과전위는 증가하는 경향을 보인다. 이는 산소 물 분율이 계속 감소하기 때문이다. 양극에서 산소는 전기화학 반응으로 소모되고, 물이 생성되므로 산소의 물 분율은 감소하게 된다. 산소 물분율의 감소는 식 (10.2)에 의해 활성화 과전

위의 증가로 나타나게 된다. 전해질 이온 전도도가 출구에서 일정해지는 점을 고려할 때 활성화 과전위의 증가경향은 식 (9)에 의해 전류밀도의 감소 경향으로 나타난다.

5. 결론

본 연구에서는 양극과 음극의 가습조건이 고분자 전해질 연료전지에 미치는 영향을 분석하였다. 특히 전해질을 통한 물의 이동이 전해질 이온 전도도, 활성화 과전위 및 전류밀도에 미치는 영향에 대해 논하였다.

(1) 음극내 물 물분율이 0.35이상인 경우 α 가 0.5 이상인 구간이 발생한다. 이는 음극에서 수소가 소모되는 양보다 전기삼투에 의해 없어지는 물의 양이 많음을 의미한다.

(2) α 가 0.5 이상인 구간이 발생하는 경우 입구에서 전해질 이온 전도도는 높은 값을 가진다. 하지만 전기삼투에 의해 많은 양의 물이 음극에서 없어지므로 급격하게 감소하는 경향을 보인다. 출구 쪽에서는 전해질 이온 전도도가 일정해진다.

(3) 전해질 이온 전도도의 입구에서의 급격한 감소로 인해 활성화 과전위와 전류밀도 또한 높은 값에서 급격히 감소한다.

(4) 음극내 물 물분율이 0.54인 경우 전류밀도 분포가 불균일하다. 특히 입구에서 매우 높은 전류밀도가 나타난다. 따라서 과잉된 음극의 가습은 고분자 전해질 연료전지 운전시 장기성능에 불리하게 작용할 수 있다.

본 논문은 고분자 전해질 연료전지의 물 관리(water management)에 대한 기초적 연구를 수행하였다. 이를 통해 가습과 관련된 연료전지 운전조건 결정시 방향을 제시할 것으로 기대된다.

Appendix



$$[H_2]_{van} = \frac{1}{2}[H^+]_{gen} \tag{B}$$

$$\alpha = \frac{\text{anode에서 없어지는 물의양}}{\text{anode에서 생성되는 } H^+ \text{ 양}} = \frac{[H_2O]_{van}}{[H^+]_{gen}} \tag{C}$$

(A)의 반응식에 의해 수소가 수소이온으로 전환되고, 반응 속도 관계에 의해 (B)와 같이 수소 소모양과 수소이온 생성량의 관계식이 유도된다. α 가 0보다 클 때, 음극에서 α 는 식 (C)와 같이 정의되므로 식 (B)와 식 (C)를 조합하면 음극에서 물의 소모양과 수소 소모양의 관계식이 아래와 같이 유도된다.

$$\therefore [H_2O]_{van} = (2\alpha)[H_2]_{van}$$

따라서 α 가 0.5 보다 크면 음극에서 수소가 없어지는 속도보다 물이 없어지는 속도가 더 빠름을 의미한다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-2006-000-11298-0)지원으로 수행되었습니다. 또한 산업자원부의 출연금으로 수행한 최우수실험실사업의 연구결과이며 교육인적자원부 BK21 과제의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

(1) Lobato, J., Cañizares, P., Rodrigo, M. A., Linares, J. J. and Manjavacas, G., 2006, "Synthesis and Characterisation of Poly[2,2-(m-phenylene)-5,5-Bibenzimidazole] as Polymer Electrolyte Membrane for High Temperature PEMFCs," *Journal of Membrane Science*, Articles in Press.
 (2) Phatiphat Thounthong, Stéphane Raël and Bernard Davat, 2005, "Control Strategy of Fuel Cell/ Supercapacitors Hybrid Power Sources for Electric Vehicle," *Journal of Power Source*, Articles in Press.
 (3) Qiang Yan, Toghiani, H. and Heath Causey, 2006, "Steady State and Dynamic Performance of Proton Exchange Membrane Fuelcells (PEMFCs) Under

Various Operating Conditions and Load Changes," *J. of Power Source*, Articles in Press.
 (4) Jer-Huan Jang, Wei-Mon Yan, Hung-Yi Li and Yeh-Chi Chou, 2006, "Humidity of Reactant Fuel on the Cell Performance of PEM Fuelcell with Baffle-Blocked Flow Field Designs," *J. of Power Source*, Articles in Press.
 (5) Shimpalee, S. and Dutta, S., 2000, "Numerical Prediction of Temperature Distribution in PEM Fuel Cells," *Numerical Heat Transfer(A)*, Vol. 38, pp. 111~128.
 (6) Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella and Fritsz B. Prinz, 2005, "Fuel Cell Fundamental," John Wiley & Sons, New York.
 (7) Springer, T. E., Zawodzinski, T. A. and Gottesfeld, S., 1991, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model," *J. of Electrochemical Society*, Vol. 138, pp. 2234~2342.
 (8) Felix N. Büchi and Günther G. Scherer, 2001, "Investigation of the Transversal Water Profile in Nafion Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. of Electrochemical Society*, Vol.148, A183~A188.
 (9) Sukkee Um, Chao-Yang Wang, 2005, "Computational Study of Water Transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. of Power Sources*, Articles in Press.
 (10) Zawodzinski, T. A., Jr., Springer, T. A., Davey, J., Jester, R., Lopez, C., Valerio, J. and Gottesfeld, S., 1993, "A Comparative Study of Water Uptake and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes," *J. of Electrochemical Society*, Vol. 140, pp. 1981~1985.
 (11) Springer, T. E., Zawodzinski, T. A. and Gottesfeld, S., 1991, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model," *J. of Electrochemical Society*, Vol. 136, pp. 2334~2342.
 (12) Xianguo Li, 2006, "Principles of Fuel Cells," Taylor and Francis, p. 394.
 (13) Fuller, T. F., 1992, Ph. D. Thesis, University of California, Berkeley, USA.
 (14) Fuller, T. F. and Newman, J., 1992, "Experimental Determination of the Transport Number of Water in Nafion 117 Membrane," *J. of Electrochemical Society*, Vol. 139, pp. 1332~1337.
 (15) Shimpalee, S., Greenway, S., Spuckler, D. and Van Zee, J. W., 2004, "Predicting Water and Current Distributions in a Commercial-Size PEMFC," *J. of Power Source*, Vol. 135, pp. 79~87.
 (16) Mores, J. D., Jankowski, A. F., Graff, R. T. and Hayes, J. P., 2000, "Novel Proton Exchange Membrane Thin-Film Fuel Cell for Microscale Energy Conversion," *Journal of Vacuum Science and Technology A, Vacuum, Surface and Film*, Vol. 18, pp. 2003~2005.