

고분자 전해질 연료전지용 막가습에 관한 연구

박세규, 신석재*, 하홍용*, 이태희, 홍성안*, 오인환*
연세대학교 화학공학과, 한국과학기술연구원 전지·연료전지센터*

A Study on the membrane Humidification for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

S.-K. Park, S.-J. Shin*, H.-Y. Ha*, T.-H. Lee, S.-A. Hong*, I.-H. Oh*
Department of Chemical Engineering, Yonsei university
Battery and Fuel Cell research center, KIST*

서론

고분자형 연료전지는 환경친화적이고 에너지 효율이 높기 때문에, 수송용 동력원으로 사용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 이로 인해 최근까지 많은 연구들이 진행되어 왔다. 고분자 전해질 연료전지는 전해질로서 고체고분자막을 사용하며 특히 이 고분자막은 수소이온의 효율적인 전달을 위해 전해질에 어느 정도 물이 존재해야 한다. 따라서 연료전지의 운전 중에 고분자막은 항상 수화되어 있어야 하며 수분이 부족하게 되면 수소이온 전도도가 떨어지고, 막의 수축으로 인해 전극과 막이 분리되어 전극과 막 사이의 접촉 저항이 증가한다. 반대로 과량의 물이 존재하면 촉매 표면에 반응기체의 확산이 어려워지고, 환원극에서는 산화제의 물질전달 한계로 인해 전지성능이 감소하게 된다.

고분자 전해질 연료전지의 성능을 유지하기 위해 고분자 막에 수분을 공급하는 방법에는 여러 가지가 있는데 크게 내부 가습과 외부 가습으로 나뉘어진다. 내부 가습에는 전지내의 가습부에서 다공성 고분자막을 통하여 투과된 물을 공급하는 방법, 셀 내의 반응으로 생성된 물로 가습하는 방법, 다공성 분리판을 통하여 가습하는 방법, 투과성 관을 통해 전해질에 물을 직접 공급하는 방법이 있다. 외부 가습법에는 대표적으로 반응기체를 가열된 물이 들어있는 bubbler 속을 통과시켜 셀 내로 공급하는 방법, 중공사막을 통하여 투과된 물을 기체흐름 속에 유입시키는 방법, 미세하게 분산된 물입자를 반응기체와 함께 전지 내로 직접 분사하는 방법 등이 있다.

내부 가습의 하나인 막가습방법은 막의 종류 및 형태에 따라 가습 특성이 변화하는데, 일반적으로 사용되는 막은 정밀여과막(Microfiltration membrane), 한외여과막(Ultrafiltration membrane), 역삼투막(Reverse Osmosis membrane) 등이 있으며 형태에 따라 평판형, 방사형, 중공사형 등이 있다. 이 중에서 한외여과막이 가습용으로 적당한 것으로 알려져 있다. 이러한 막가습방법은 기공을 가지는 막을 통하여 물을 통과 시켜 가습하는 방법으로서 스택과 함께 조립할 수 있으며 냉각시스템을 가습에 활용할 수 있는 장점이 있다. 현재 많이 사용하고 있는 bubbler를 이용한 가습은 반응기체의 유량에 따라 가습 정도가 크게 영향을 받고 수증기압을 높여주기 위하여 물을 가열하기 때문에 에너지 효율측면에서도 여러 문제점이 있다. 또한, 이러한 방식은 가습부와 냉각수 순환 시스템이 별도로 운영되기 때문에 전체 시스템이 복잡해지는 단점도 가지고 있다.

본 연구에서는 두 종류의 막을 이용한 가습 방법을 채택하여 고분자 전해질 연료전지 운전에 필요한 최적의 가습막과 운전특성을 살펴보았다. 본 실험에 사

용한 막은 수처리용 한외여과막과 고분자 전해질 연료전지의 전해질로 사용되는 고분자막(Nafion[®]117)을 이용하였으며, 이때 두 종류 막의 온도, 압력, 반응기체 유속에 따른 가습 효과를 살펴보았다. 이러한 막의 특성을 바탕으로 연료전지의 온도, 반응기체의 종류 및 전극면적에 따른 최적의 가습 조건을 찾고자 하였다.

실험

1. 고분자 전해질 연료전지 전극제조 및 운전장치

전해질/전극 접합체(MEA)는 전기화학반응에 의해 전류를 발생하는 연료전지의 핵심부분으로 촉매는 미세한 탄소입자에 백금이 분산된 40% Pt/C를 사용하였고, 촉매 지지체로는 carbon paper를 사용하였다. 전해질 막은 Nafion 115를, 전해질 용액은 5% Nafion 용액을 사용하였으며, Nafion 합침시 용매로는 IPA를 사용하였다. 촉매 잉크는 carbon paper에 spraying법으로 도포하였다. 제조된 두 전극과 Nafion[®]115 막을 140℃에서 hot pressing하여 전해질/전극 접합체(MEA)를 제조하였다. Pt loading은 anode, cathode 모두 0.4mg/cm²로 하였다. 이와 같이 제조된 전해질/전극 접합체(MEA)와 유로판, 개스킷(gasket)으로 연료전지를 제작하였다.

2. 가습장치의 설계 및 전극의 성능측정

본 실험에 사용한 다공성 막은 polysulfone재질의 한외여과막으로 기공크기가 약 8nm이고, 내열성과 기계적 강도가 우수하며 연료전지 스택과 일체형으로 가습부를 제작하기 위해 평판형을 사용하였다. 막가습 장치는 연료전지에 사용하는 유로판을 그대로 이용하였으며 두 유로판 사이에 다공성 막을 삽입하여 가습부를 제작하였다. 막가습의 특성을 살펴보기 위해 물의 온도, 압력과 반응기체의 종류 및 유량에 따른 상대습도를 습도센서를 이용하여 측정하였다. 아울러 막가습장치를 통과한 반응기체를 연료전지에 공급하여 전지성능을 측정하였다. 반응기체의 이용률에 따른 전극의 성능을 알아보기 위하여 반응기체의 유량을 이용률에 따라서 변화시키고 electronic loader로 전류를 흘려주면서 그때의 셀전압을 측정하였다. 전지 운전조건은 환원극의 반응기체(산소, 공기)를 바꿔주며 작동 온도를 상온에서 75℃까지 조절하였고, 작동압력은 상압으로 하였다.

결과 및 토론

연료전지 실험장치에 기존에 사용하던 bubbler 가습기는 반응기체에 가습되는 수증기압을 조절하기 위하여 bubbler의 물을 가열하기 때문에 에너지의 소모가 크고, 반응기체의 유량이 증가하면 이때 공급되는 액적이 기체 유로에 존재하면서 channeling을 일으켜 전지의 성능을 감소시키는 등 문제점이 있었다. Fig.1에서의 막 가습장치는 연료전지 스택과 같이 설치할 수 있다는 장점이 있기 때문에 가습장치의 형태를 스택과 비슷하도록 설계하였다. 연료전지 스택과 유사한 형태의 분리판을 제작하여 분리판 사이에 막을 삽입하고 막의 한쪽에는 물을 반대편에는 반응기체를 공급하였으며 막가습장치에 공급된 물은 막 내부의 기공을 통해 투과된 물이 반응기체에 공급됨으로서 가습이 이루어지도록 하였다. Fig.2는 가습막의 종류에 따른 수소의 상대습도를 나타낸 그림이다. 동일유량에서 한외여과막은 온도에 따른 상대습도가 거의 일정한 반면, 전해질막(Nafion[®]117)은 전체적으로 상대습도가 낮을 뿐 아니라 고온에서는 더욱 낮은 상대습도를 보임으로써 가습막으로는 낮은 성능을 나타냈다. Fig.3은 유량에 따른 수소의 상대습도를 나타낸 것으로 한외여과막이 고분자막에 비해 전체적으로 높은 상대습도를 가지며, 적은 막면적으로 많은 양의 기체를 가습시킬 수 있음을 보여주었다. 또한 Fig.4는 한외여과막을 사용하여 반응기체 종류에 따라서 온도의 영향을 살

펴본 것으로 3가지 반응기체 모두 80%이상의 높은 상대습도를 유지하였고 Fig.5는 막의 한쪽 면을 흐르는 물의 압력을 조절하여 그에 따른 상대습도를 나타낸 것으로 수압이 커질수록 점차적으로 상대습도가 높아짐을 관찰할 수 있었다. 끝으로 앞에서 살펴본 가습막의 특성을 알아보기 위해 실제 셀에 장착하여 그때의 성능을 Fig.6에 도시하였다. 그림에서 보는바와 같이, 상대습도가 높은 한외여과막을 이용시 셀 성능 역시 높게 나타났으며 셀 및 가습부 온도 60℃의 조건에서 632mA/cm²@0.6V의 성능을 나타내었다.

결론

본 연구에서는 bubbler를 이용한 가습 방식을 대체할 수 있는 막가습기의 특성을 두 종류의 막을 가지고 비교하였으며, 아울러 전지의 성능을 살펴봄으로서 한외여과막의 우수한 가습 성능을 확인할 수 있었다. 또한 한외여과막은 가격이 비교적 저렴하고, 상대습도가 100%에 가까운 성향을 보임으로서 한외여과막을 사용하면 효율적인 가습이 가능할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. K.-H Choi, D.-J Park, Y.-W Rho, Y.-T Kho, T.-H Lee "A study on the internal humidification of an integrated PEMFC stack", *J. Power Source* 74 (1998) 146.
2. M. S. Wilson. C. Zawodzinski and S. Gottesfeld, "PFEC membrane hydration by direct liquid water contact", Program and Abstracts of the Fuel Cell Seminar, Palm Springs, CA, pp.651-654, Nov. 98
3. David L. Wood, III, Jung S. Yi and Trung V. Nguyen, "Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cell", *Electrochimica Acta*, 43 (1997) 3795.
4. K.-H Choi, D.-H Peck, C.-S Kim, D.-R Shin, T.-H Lee, "Water transport in polymer membranes for PEMFC", *J. of Power Source* 86 (1999) 197.
5. 오인환, 하홍용, 이태희, *화학공업과 기술*, 16 (5), (1998) 431.

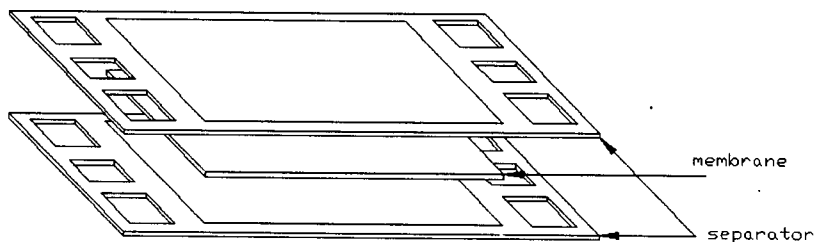


Fig.1. Schematic Diagram of Membrane Humidifier.

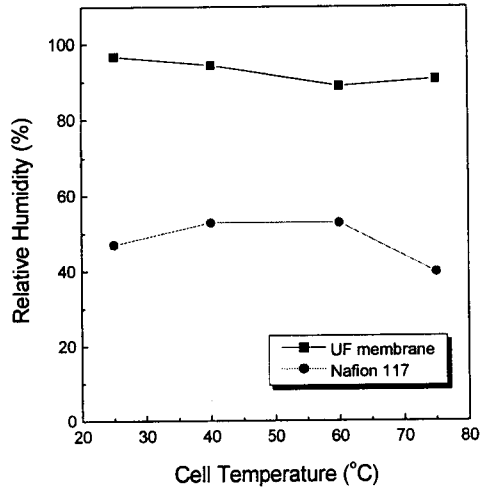


Fig.2. Relative humidities with varying humidifier temperatures
 $P_w=0$, $P_r=0$, $A=25\text{cm}^2$, $FR(\text{H}_2)=0.32$ l/min.

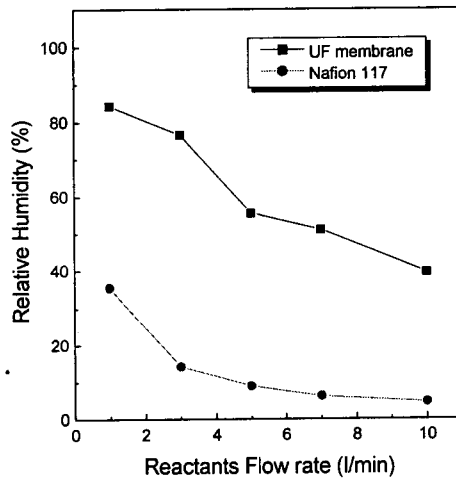


Fig..3. Relative humidities with varying flow rates through the humidifier
 $T=60^\circ\text{C}$, $P_w=0$, $P_r=0$, $A=25\text{cm}^2$.

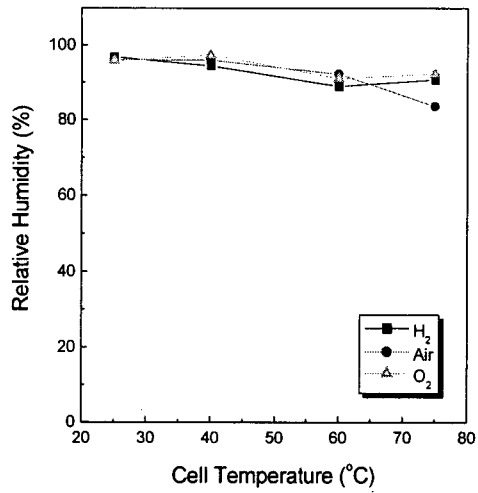


Fig.4. Relative humidity as a function of humidifier temperature.

$P_w=0$, $P_r=0$ $A=25\text{cm}^2$

$FR(\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Air})=0.32/0.21/1.01$ l/min.

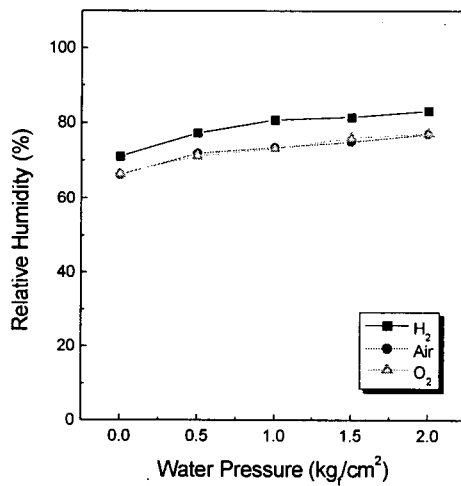


Fig.5. Relative humidity as a function of pressure difference across the UF membrane in the humidifier

$T=60^\circ\text{C}$, $P_w=0$, $P_r=0$ $A=25\text{cm}^2$. $FR=5$ l/min

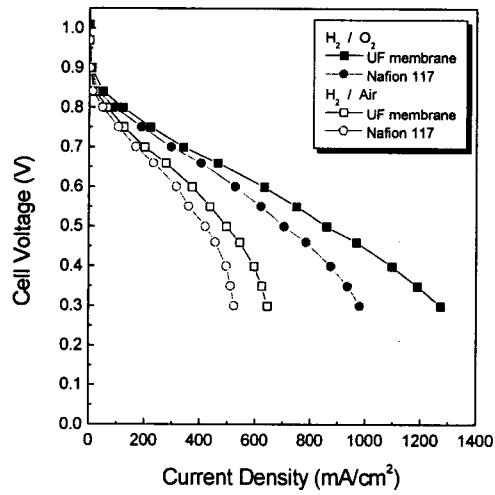


Fig.6. Cell performance of the membrane humidifiers

$T_{cell}, T_{humidifier}=60^{\circ}C, \lambda_{H_2}=1.5, \lambda_{O_2}=2, \lambda_{air}=2, A=25cm^2$