

고분자 전해질 연료전지 운전용 막가습기의 가습특성 및 해석

박세균, 신석재, 하홍용, 오인환, 홍성안, 이태희*
한국과학기술연구원 연료전지 연구센터
연세대학교 화학공학과*

Humidification Characteristics & Modeling of The Membrane Humidifier for Operation of PEMFCs

S.-K. Park, S.-j. Shin, H.-Y. Ha, I.-H. Oh, S.-A. Hong, T.-H. Lee*
Fuel Cell Research Center, KIST
Department of Chemical Engineering, Yonsei university*

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지는 전해질로 고체고분자막을 사용하는 연료전지로 고분자막은 수소 이온의 활발한 전달을 위해 일정량의 수분이 존재해야 한다. 따라서 연료전지의 운전 중에 고분자막은 항상 수화되어 있어야 하며 수분이 부족하게 되면 수소이온 전도도가 떨어지고, 막의 수축으로 인해 전극과 막 계면의 저항이 증가한다. 반대로 수분이 많이 존재하면 촉매 표면에 반응기체의 확산이 어려워져 전지 성능이 감소하게 된다[1].

고분자막을 가습하는 방법에는 여러 가지가 있는데, 이중 막을 이용한 가습 방법은 Chow 등에 의해 시도된 방법으로 스택과 일체형으로 가습부를 제작할 수 있으며, 스택의 냉각시스템을 이용하여 가습시 별도의 에너지가 필요하지 않다. 막은 기공크기에 따라 여러 종류가 있으나 그 중 한외여과막은 10 ~ 500Å 범위의 기공크기를 가지는 막으로 연료전지용 막가습에 적당한 것으로 알려져 있으며, 기공이 없는 고분자막의 투과증발현상을 이용하여 가습을 하는 사례도 있다. 현재 많이 사용하고 있는 bubbler를 이용한 방법은 반응기체의 유량에 따라 가습 정도가 크게 영향을 받고 수증기압을 높여주기 위하여 물을 가열하기 때문에 에너지 효율 측면에서도 많은 문제점이 있다. 또한, 이러한 방식은 가습부와 냉각수 순환 시스템이 별도로 운영되기 때문에 전체 시스템이 복잡해지는 단점도 가지고 있다[2-4].

본 연구에서는 여러 종류의 막을 이용하여 고분자 전해질 연료전지 운전에 필요한 최적의 가습막과 막의 종류에 따른 가습특성을 살펴보았다. 본 실험에서는 한외여과막과 전해질로 사용되는 고분자막(Nafion[®])을 두께에 따라 사용하였으며, 이때 가습기의 온도, 통과기체 유속에 따른 상대습도를 측정하였고 이러한 막의 특성을 바탕으로 연료전지의 온도, 통과기체의 종류 따른 최적의 가습 조건을 찾고자 하였다. 한편, 막가습기 내에서의 물질수지를 이용하여, 가습기를 통과한 기체의 상대습도를 예측하는 식을 유도하였으며, 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.

2. 이 론

막가습의 원리는 막을 중심으로 한쪽에는 물이, 다른 한쪽에는 무증기 기체를 흘려주게 되면, 가습기 내에서 발생하는 수증기압 차에 의해 물이 막을 통해 통과기체쪽으로 이동하게 된다. 가습기 내부의 조건은 다음과 같다. 가습기 내는 등온이고, 총압력은 일정하며, 정상상태이다. 또한 x, y 방향에 따른 수증기압

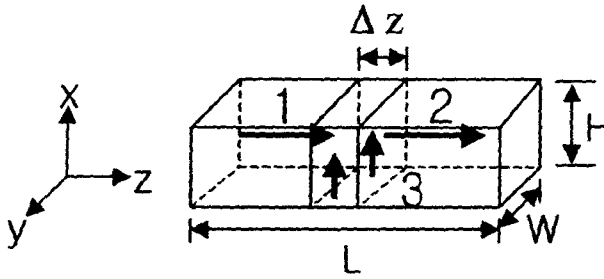


Fig. 1. A simple channel model.

분포는 일정하며, 채널은 꺾어짐을 무시한 직선형태로 가정할 때 Fig. 1에서의 물질수지는 다음과 같다.

$$N_{w|z}WH - N_{w|z+\Delta z}WH + k_g(p_{w,0} - p_w)\Delta zW = 0$$

1 2 3

여기서 k_g (mole/atm·cm²·sec)는 물질전달계수이다. Fick 1법칙으로부터 물은 z방향의 기체의 흐름에 좌우되어 물의 확산을 무시할 수 있다고 하면 물플럭스는 다음과 같다.

$$N_w = -cD_{wg} \frac{dx_w}{dz} + x_w(N_w + N_g) \approx c_w v_z$$

기체의 거동은 이상기체와 동일하게 보고 $p_{w,0} = p_w^{sat}$ 이므로 물질수지식을 정리하면 다음과 같은 미분방정식을 얻을 수 있다.

$$\frac{dp_w}{dz} = \frac{k_g RT}{v_z H} (p_w^{sat} - p_w)$$

입구에서의 기체는 무중기 기체이므로 $z=0$ 에서 $p_w=0$ 이 된다. 주어진 경계조건을 대입하여 미분방정식을 풀면 최종식은 다음과 같다[5].

$$\frac{p_w}{p_w^{sat}} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{k_g RT}{v_z H}\right)L\right]$$

여기서 N_w : 물 플럭스, W : 채널의 폭, H : 채널의 높이, $p_{w,0}$: 수면에서 수증기분압
 p_w : 수증기분압, L : 채널의 길이, v_z : z방향으로의 기체속도, R : 기체상수,
 T : 가습기온도, k_g : 물질전달계수(mole/atm·cm²·sec), D_{wg} : 물-기체 확산계수,
 c : 농도, c_w : 물농도, x_w : 물의 몰분율

3. 실험

3.1. 고분자 전해질 연료전지 전극제조 및 운전장치

전해질/전극 접합체(MEA)는 연료전지의 주요소로 촉매는 미세한 탄소입자에 백금이 분산된 40% Pt/C를 사용하였고, 전해질 막은 Nafion[®]115를 사용하였다. 촉매 잉크는 carbon paper에 spraying법으로 도포하였다. 제조된 두 전극과 전해질 막을 hot pressing하여 전해질/전극 접합체를 제조하였다. Pt loading은 anode, cathode 모두 0.4mg/cm²로 하였다. 이와 같이 제조된 전해질/전극 접합체와 분리판(bipolar plate), 개스킷(gasket)으로 연료전지를 제작하였다.

3.2. 가습장치의 설계 및 전극의 성능측정

본 실험에 사용한 막은 polysulfone재질의 한외여과막으로 기공크기가 약 8nm이고, 내열성과 기계적 강도가 우수한 평판형 막이었다. 또한 고분자막으로는 전해질로 사용하는 Nafion막을 두께 별로 사용하였다. 막가습 장치는 연료전지에 사용하는 유로판을 이용하였으며 두 유로판 사이에 막을 삽입하여 가습셀을 제작하였다. 막가습의 특성을 살펴보기 위해 물의 온도, 유량에 따른 상대습도를 습도센서를 이용하여 측정하였다. 아울러 막가습장치를 통과한 반응기체를 연료전지에 공급하여 전지성능을 측정하였다. 전지 운전조건은 환원극의 반응기체(산소, 공기)를 각각 바꾸주며 작동 온도를 60℃, 75℃에서 상압으로 운전하였다.

4. 결과 및 토론

본 실험에서는 연료전지 스택의 분리판을 이용하여 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 가습셀의 온도에 따른 공기의 상대습도를 나타낸 그림이다. 동일유량에서 한외여과막은 온도에 따른 상대습도가 높게 유지되는 반면, 고분자막은 전체적으로 한외여과막에 비해 상대습도가 낮을 뿐 아니라 두께가 두꺼울수록 더욱 낮은 상대습도를 나타내었다. Fig. 3은 유량에 따른 공기의 상대습도를 나타낸 것으로 한외여과막이 고분자막에 비해 높은 상대습도를 가지며, 적은 막면적으로 많은 양의 기체를 가습시킬 수 있음을 보여주었다. 또한 Fig. 4는 각각 60℃, 75℃에서 막종류에 따른 셀성능을 살펴본 것으로, 한외여과막의 경우 나피온 막을 사용한 것과는 달리 기존의 bubbler를 사용한 것과 대등한 성능을 얻었다. 한편, Fig. 6에서는 실험결과로부터 막에 따른 k_g 값을 산출하였으며, 구한 k_g 값을 이용하여 Fig. 7에 유도한 식을 도출하였다. 그림에서처럼 식은 실제결과와 잘 맞는 것을 확인할 수 있었다. Wilkinson 등에 의하면, 75℃ 상압의 스택에서 입구에 유입되는 반응기체의 상대습도가 80%이상일 때 출구의 상대습도는 100%라는 결과가 나왔다. 따라서, 상대습도 80%를 기준으로 가습막 한 장 당 가습할 수 있는 셀의 수를 계산하여 Table 1에 수록하였다. 이때 기체의 전기화학적 양론비는 각각 $\lambda_{H_2}=1.5$, $\lambda_{O_2}=2$, $\lambda_{air}=2$ 이며, 결과에서처럼 UF막의 우수한 가습 성능을 확인할 수 있었다[6].

5. 결 론

본 연구에서는 두 종류의 막을 이용하여 가습특성을 비교하였고 나피온막보다는 한외여과막의 가습효과가 더 큼을 알 수 있었다. 또한 가습기 내의 물질수지를 이용하여 얻어낸 식은 실험 데이터와 잘 일치하여 이 식을 이용하여 막가습에 따른 상대습도를 예측할 수 있을 것으로 판단된다.

6. 참고문헌

1. 오인환, 하홍용, 이태희, "고분자 전해질 연료전지의 기술개발 현황 및 전망", 화학공업과 기술, 16 (5), (1998) 431.
2. C. Y. Chow and B. W. Wozniczka, U. S. Patent 5,382,478 (1995).
3. 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.
4. Shiuh-Hsiung Chen, Kuang-Chang Yu, Shioh-Shyung Lin, Dong-Jang Chang, Rey May Liou, "Pervaporation separation of water/ethanol mixture by sulfonated polysulfone membrane", *J. of Membrane Science* 183 (2001) 29-36.
5. R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, "Transport phenomena", Sons, Inc., New York (1960).
6. D. P. Wilkinson, H. H. Voss and K. Prater, *J. of Power Sources*, 49, 117 (1994).

John Wiley &

(1994).

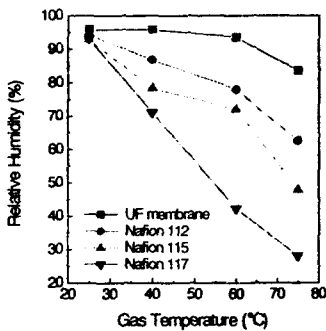


Fig. 2. Relative humidity at various temperatures for different membrane humidifiers. $FR(Air)=1L/min$, $P_w=1atm$, $P_s=1atm$, $A=25cm^2$

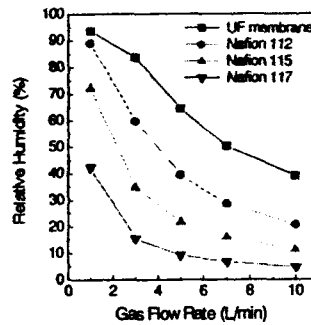


Fig. 3. Relative humidity at various flow rates for different membrane humidifiers. $T=60^\circ C$, $P_w=1atm$, $P_s=1atm$, $A=25cm^2$

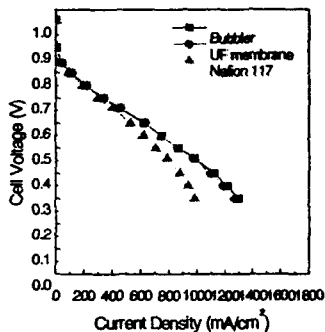


Fig. 4. Cell performance for different humidifier at $T_{cell}=60^\circ C$. $A=25cm^2$, Pt loading= $0.4mg/cm^2$, $H_2/O_2=1/1atm$.

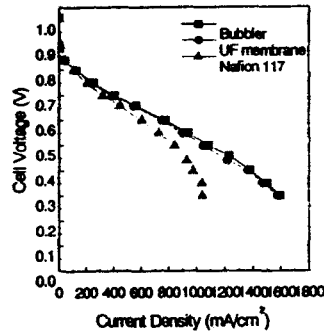


Fig. 5. Cell performance for different humidifier at $T_{cell}=75^\circ C$, Pt loading= $0.4mg/cm^2$, $H_2/O_2=1/1atm$.

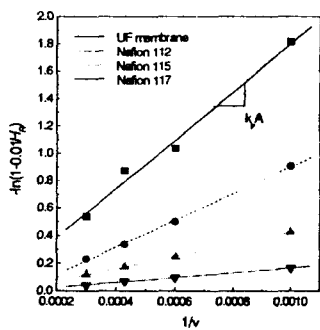


Fig. 6. k_g value for different membrane humidifiers. where $A=RTL/H=\text{constant}$.

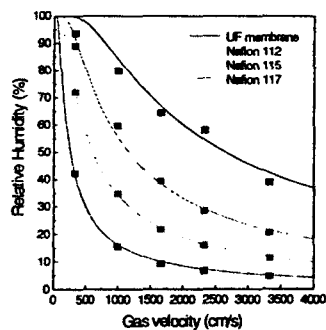


Fig. 7. Comparison of R.H. between experimental and theoretical data. $T=60^\circ\text{C}$, $P_w=1$, $P_a=1$, $A=25\text{cm}^2$.

Table. 1 The number of humidified cells per a membrane with same area. $T=60^\circ\text{C}$, Current density= $1\text{A}/\text{cm}^2$, $\lambda_{\text{H}_2}=1.5$, $\lambda_{\text{O}_2}=2$, $\lambda_{\text{air}}=2$, $\text{RH}(\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Air})=80/80/80\%$.

	Anode(H_2)	Cathode(O_2)	Cathode(Air)
UF membrane	10.78	16.15	3.39
Nafion 112	4.91	7.37	1.55
Nafion 115	2.49	3.74	0.78
Nafion 117	1.07	1.58	0.34