

PEMFC 1차원 시뮬레이션 검증을 위한 실험적 연구

문 철언¹⁾, 안 성을²⁾, 양 장식³⁾, 최 경민, 김 덕줄⁴⁾

An Experimental Study of Verification for PEMFC's 1-Dimensional Simulation

Cheoreon Moon, Seongyool Ahn, Jangsik Yang, Gyungmin Choi, Duckjool Kim

Key words : PEMFC(고분자 전해질 연료전지), Relative Humidity(상대습도), Water management(물관리), Henry's constant(헨리상수), Diffusion coefficient(확산계수)

Abstract : In this study, we estimated the performance of PEMFC's unit cell as changing operating temperature in different inlet humidity condition at cathode side but anode dry, and tried to match experimental results with 1-dimensional simulation. We used Nafion[®]112 membrane and a self-manufactured PEMFC with active area of 25cm² was used in this study. The range of operating temperature was 40~70°C and oxygen through bubbled humidity chamber was supplied 0~80% humidity condition as changing water temperature in humidity chamber. For figuring out governing equations, represent water contents in electrolyte membrane, the linear forward difference method was applied about time progress and quadratic central difference method was used about space progress. It was assumed that pressure terms were linearly changed due to thin electrolyte membrane. In low operating temperature condition, 40~60°C, increasing temperature rarely effected cell performance but we can see performance drop at 70°C. By modifying Henry's constant and/or diffusion coefficient, the modified one-dimensional model was accomplished for calculation.

1. 서 론

고분자 전해질형 연료전지는 다른 종류의 연료전지들과 비교하였을 때, 휴대용, 가정용 발전 에너지 사용에 있어서 가장 낮은 작동온도에서 가장높은 전력 밀도를 가지는 청정, 효율적인 에너지 변환장치이기 때문에 최근 가장 활발히 연구되고 있는 분야 중의 하나이다.⁽¹⁻²⁾

이러한 고분자 전해질 연료전지의 성능에 가장 많은 영향을 미치는 부분 중의 하나가 연료전지 내부에서의 질량 전달(mass transfer)이다. 이에따라 질량 전달과 셀 성능과의 관계에 대한 연구와 문제를 개선하기 위한 연구가 다방면으로 진행되어 왔다.⁽³⁻⁴⁾ 그 중, 물 관리(water management)는 질량 전달에 가장 큰 영향을 미치는 인자이다. 따라서 연료전지의 반응 시, 전기화학 반응으로 인해 생성되는 물을 적절한 제어는 연료전지의 성능 및 높은 내구도를 유지하

기 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 이온전도도

1) 부산대학교 기계공학과 대학원
E-mail : moonce125@pusan.ac.kr
Tel : (051)510-1417

2) 부산대학교 기계공학과 대학원
E-mail : syahn@pusan.ac.kr
Tel : (051)510-1417

3) 부산대학교 기계기술 연구소
E-mail : jsyang@pusan.ac.kr
Tel : (051)510-1417

4) 부산대학교 기계공학부
E-mail : choigm@pusan.ac.kr / djkim@pusan.ac.kr
Tel : (051)510-2476 Fax : (051)512-5236

의 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 배출시킬 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⁽⁵⁾은 연료전지의 전해질 층 영역에서 1차원 확산 방정식을 적용하여 수소 이온의 공기극 이동에 따른 전해질 내의 함수율에 대한 연구를 수행하였고, Springer 등⁽⁶⁾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 온도와 가습정도를 변화 시키면서 두 인자가 고분자 전해질 연료전지의 성능에 미치는 영향을 살펴보았으며, 기존의 1차원 해석 모델의 수정을 통해 실험결과와 해석 결과를 매칭 시킴으로써 실험실 스케일의 실험 조건에서 셀 성능과 전해질막 내부의 함수량을 예측할 수 있는 1차원 시뮬레이터 개발을 위한 기초 데이터 베이스 구축을 그 목적으로 한다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 PEMFC 막 내부에서의 물의 이동

Fig. 1은 고분자 전해질 연료전지 내의 물의 이동 메커니즘을 나타낸 것이다. 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 연료

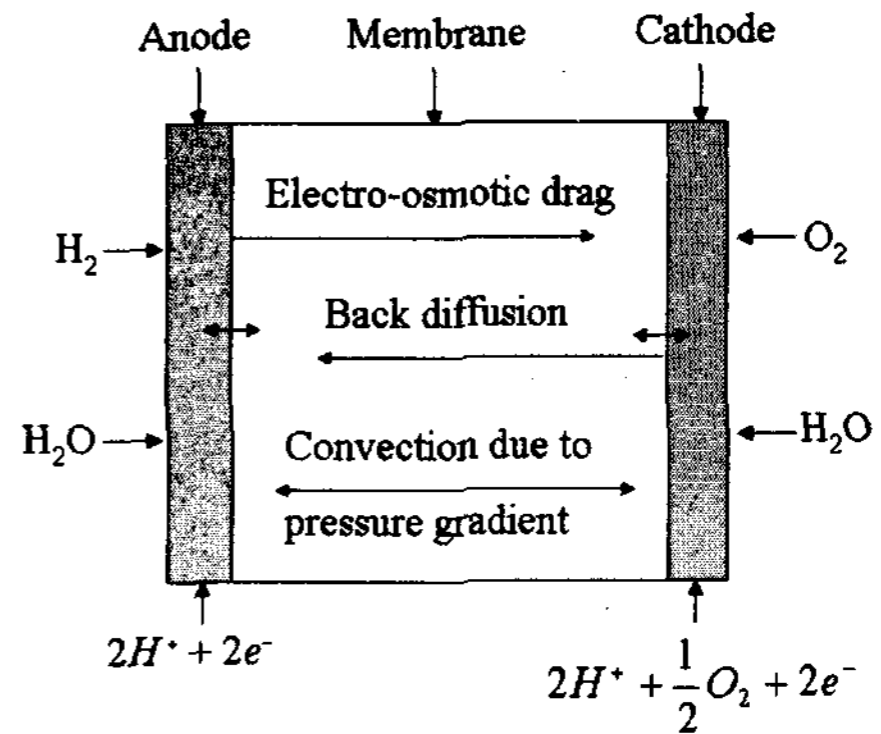


Fig. 1 Schematic of the water transport process in PEMFC

극의 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. 2는 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.

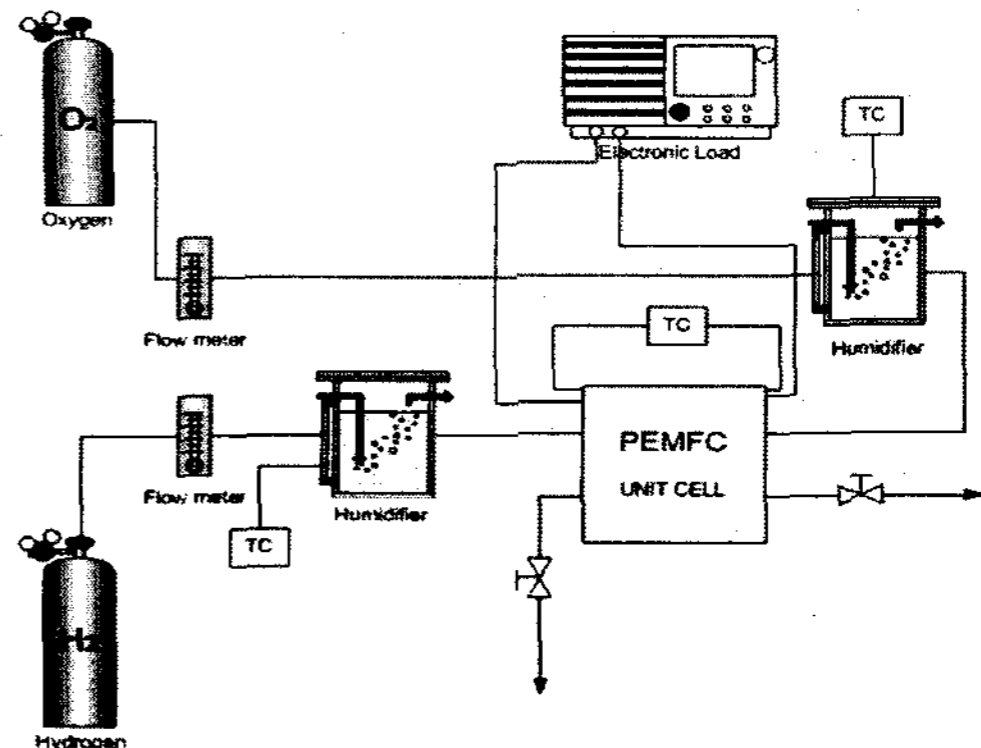


Fig. 2 Schematic diagram of experimental setup

2.3 실험 방법

본 연구에서는 연료전지의 성능을 결정짓는 여러 가지 변수 중 cathode극 입구 가습조건에 따른 변화에 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 무가습으로 일정하게 하였으며, cathode극 입구 가습조건을 변화시키기 위해 Table. 1에서와 같이 챔버 내 물의 온도를 변화시키면서 상대습도를 조절하였다.

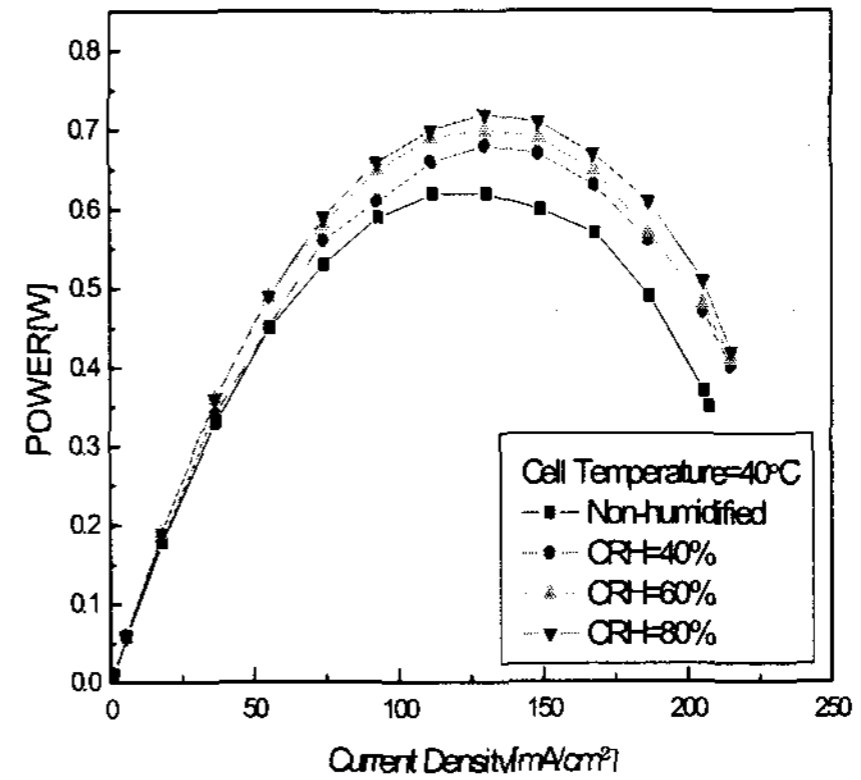
1차원 해석 모델에서는 전해질 막내의 함수율을 나타내는 지배방정식의 해를 구하기 위해 시간에 대해서는 1차정도의 전진차분을 적용하였고, 공간에 대해서는 2차정도의 중앙차분을 적용하였다. 전해질 막의 두께가 얇기 때문에 압력항은 선형적으로 변한다고 가정하였으며 Nafion® 112의 제원을 모델로 하여 계산을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

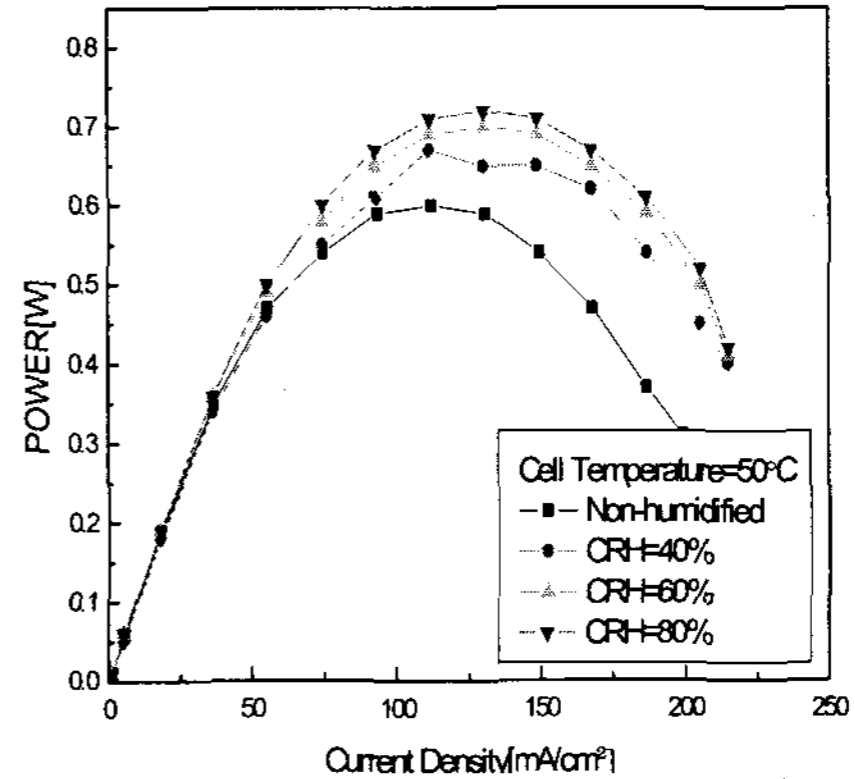
Fig. 3의 (a), (b), (c)는 40°C~60°C의 셀 작동 온도에서 캐소드극 상대습도가 0%~80%로 증가함에 따른 PEMFC의 성능의 변화를 나타낸 I-P 곡선이다. 서로 다른 세 가지의 작동 온도에서 캐소드극 입구 상대습도가 증가함에 따라 연료전지의 성능 또한 증가함을 확인할 수 있다. 이것은 cathode극 입구 가습조건이 향상됨에 따라, 즉 산소의 상대습도가 증가함에 따라 단위전지 내부의 cathode극에서의 물의 농도가 증가하기 때문이다. 이렇게 cathode극에서의 증가된 물의 농도는 anode극의 물의 농도보다 크게 되어 물 농도의 구배가 발생하게 되는데, 이러한 물 농도의 구배로 인해 전해질막 내부에서 cathode극에서 anode극으로 물의 역 확산이 일어나서 전해질막을 가습하게 된다. 가습된 전해질막은 막의 이온 전도도를 향상시켜 셀 성능을 증가시킨다.

또한 최대 출력의 증가율을 비교해 보면 단위전지의 작동 온도가 저온일 때 무가습 조건과 비교해 최대 16%가 올랐으나 고온일 때는 최대 30%의 출력이 향상됨을 확인함으로써 단위전지

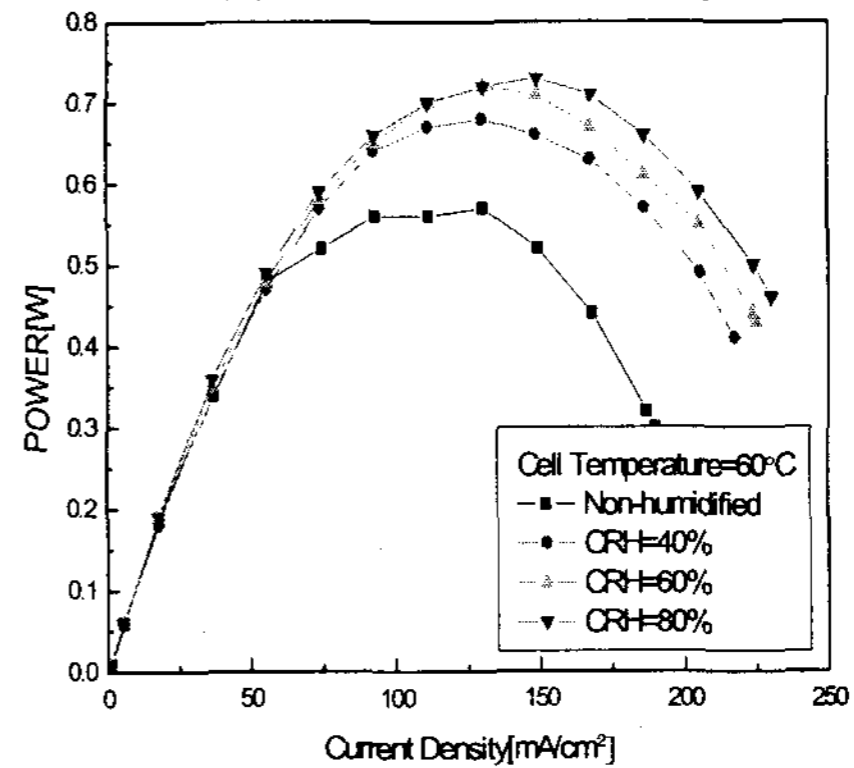
의 작동 온도가 고온영역으로 올라갈수록 전해질막 가습으로 인해 출력 상승폭이 높아짐을 알 수 있다. 이것은 셀 작동 온도가 고온영역으로 갈



(a) Power to Current Density



(b) Power to Current Density

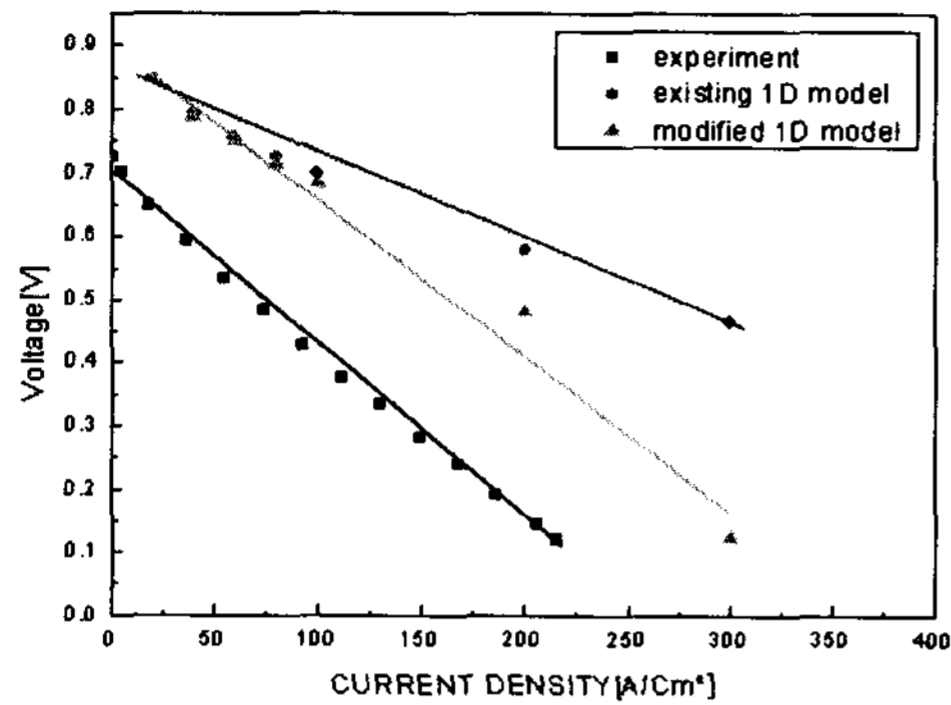


(c) Power to Current Density

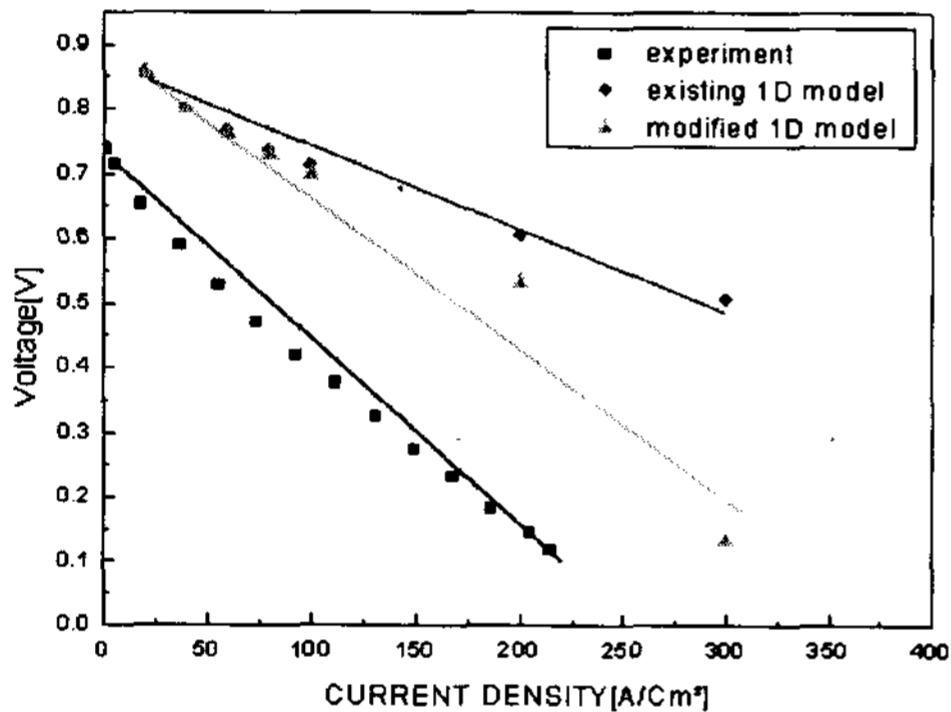
Fig. 3 Effect of relative humidity at cathode side on PEMFC's performance (cell temperature=40°C, 50°C, 60°C)

수록 전해질막의 건조도가 증가함으로써 이온 전도도가 현저히 떨어지게 되는데, 이 때 공급 산소의 상대습도를 증가시키면 막의 함수량이 증

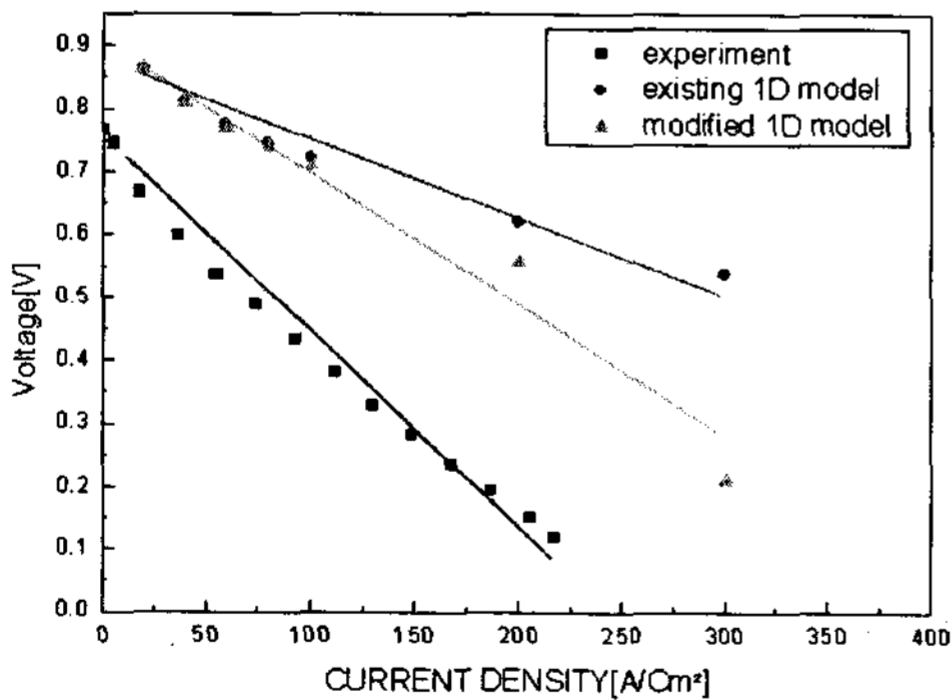
가하게 된다. 이로 인해 막의 이온전도도의 증가 하게되고 고온영역에서 반응율의 증가, 물질 전달율의 증가 및 이온전도도의 증가 등의 특성으로 인해 출력 향상 폭이 커지게 된다. Fig. 4 (a), (b), (c)는 셀 작동온도가 각각 40℃, 50℃, 60℃



(a) operating temperature=40℃, humidity=40%



(b) operating temperature=50℃, humidity=40%



(c) operating temperature=60℃, humidity=40%

Fig. 4 Modified one-dimensional simulation model compare with experiment and existing one-dimensional model.

일 때 낮은 입구 가습조건에서의 실험값과 1차원 해석을 통한 성능곡선을 나타낸 것이다. 기존의 1차원 모델⁽⁷⁾은 이상적인 상태에서 계산이 수행되었다. 실제 실험 조건과 매칭시키기 위해 전

해질막 내부의 함수량을 고려한 수정된 모델은, 기존의 모델에서 헨리 상수값 혹은 확산계수의 값을 변화시켜서 계산을 수행하였으며, 그 결과 수정된 모델에서의 기울기는 실험값과 잘 일치함을 보여준다. 하지만 더욱 정확한 PEMFC의 성능 예측을 위해서 넓은 작동온도, 습도 범위에서의 추가적인 연구가 필요하다.

4. 결론

본 연구에서는 연료전지의 성능에 중요한 영향을 미치는 인자중의 하나인 캐소드극 입구가 습정도의 변화에 따른 성능평가를 수행하였으며, 기존의 1차원 해석 모델로부터 실제 실험 조건을 고려해 헨리상수와 확산 계수를 변형시킨 수정된 1차원 해석 모델과 실험결과를 매칭 시켰다.

- (1) 공급 산소의 가습율이 증가하면 전해질막의 이온 전도도가 증가하여 성능이 향상되었다.
 - (2) 작동온도별 최대출력의 증가율에서 가습의 영향으로 인한 성능 향상은 저온 영역에서보다 고온 영역에서 더욱 큰 영향을 받는다는 것을 확인하였다.
 - (3) 수정된 모델에서 기존의 모델보다 실제 실험 데이터와의 기울기가 거의 일치함을 확인하였다.
- 하지만 보다 정확한 성능 예측을 위해서는 넓은 작동 범위에서의 지속적인 연구가 병행되어야 할 것이다.

References

- (1) Wolf Vielstich, Armond Lamm, Hubert A. Gasteriger, 2003, "Handbook of Fuel Cell," 1, WILEY, U.S.A., pp.145~218.
- (2) H.A. Liebhaftsky and E.J.Caims, 1993, "Fuel Cells and Fuel Batteries," John Wiley & sons. *Int.J.Hydrogen Energy*, Vol.23, No.3, pp.213~218.
- (3) 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.
- (4) 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.
- (5) 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.

- (6) T.E.Springer, T.A.Zawodzinski and S.Gottesfeld, 1991, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model," *Journal of Electrochemical Society*, Vol.413, No.8, pp.2334~2342.
- (7) J. S. Yang, G. M. Choi, D. J. Kim, *journal of KSAE*, vol. 14, No. 6, pp151-159,2006