

상대습도 변화에 따른 PEM Fuel Cell 내에서의 플러딩에 관한 실험적 연구

김경록* · 한성호* · 안득균* · 최영돈†

Experimental studies on Flooding in the PEM Fuel Cell at various RH

Kim KyoungRock, Han SeongHo, Ahn DeukKuen and Choi YoungDon

Key Words: PEMFC(고분자연료전지), Flooding(플러딩), RH(상대습도)

Abstract

This is the experimental research that tries to explain a variety of RH is how to affect the cell performance and the flooding phenomenon of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). A value of RH changes to 0%, 50% and 90% as its variation, either stoichiometric flow rate changes to 1.5, 2 and 4. Into the comparison between theoretical and experimental value, this study analyzes that a variety of RH is how to affect flooding in the cathode of the proton exchange membrane fuel cell. The effect of air stoichiometry, air humidity and different flow fields are also discussed in this paper. This study has accomplished the measurement of performance as the variety of RH in the cathode of proton exchange membrane fuel cell, moreover it has recorded the visualization of flooding in the cathode with a high-speed micro camera.

기호설명	하첨자
F : 페러데이 상수(C/mol)	A : 공기
G : 질량유량(kg/s)	FL : 플러딩
MM : 분자질량(kg/kmol)	in : 입구
p : 압력(kpa)	NE : 정량값
T : 온도(℃)	out : 출구
	O ₂ : 산소
	PR : 생성된 물
	s : 포화값
	W : 물기호설명

그리스문자	
λ : 당량비	
φ : 상대습도(%)	
w : 습도비	

1. 서론

최근에 있어서 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 효과적인 에너지 컨버터 (energy converter)로 주목을 받아왔다. 지난 수십 년 동안 고분자 전해질 연료전지의 과학과 기술의 비약적인 성장에도 불구하고, 효과적인 물 관리(water management)는 만족할만한 수준에 도달하지 못하

† 회원, 고려대학교 기계공학과
E-mail : ydchoi@korea.ac.kr
TEL : (02)3290-3355 FAX : (02)928-1607

* 고려대학교 기계공학과 대학원

였다. 물 관리는 연료전지 작동에 있어서 가장 중요한 부분이다. 물은 연료 전지 내에서 전기 화학반응의 생성물이다. 게다가, 반응 가스는 전해질을 통하여 그들의 투과성을 향상시키기 위해 주로 가습되어진다.⁽¹⁾ 그 결과, 가습된 물의 일부는 전해질 막을 통하여 애노드에서 캐소드로 수소이온에 의해 운반되어진다. 이 과정을 전기삼투 항력(electro-osmotic drag)이라고 한다. 물은 또한 응축과 고분자 전해질 막(MEA)을 가로지르는 압력구배 때문에 캐소드에서 애노드로 확산할 수 있다.

이와 같은 물은 처음엔 작은 물방울 형태로 존재하다가 반응이 지속될수록 그 크기 또한 성장하여 촉매층(catalyst layer)으로의 가스 공급을 막게 되어 전지의 전압 강하를 일으키거나 불안정 상태로 만들고 가장 나쁜 경우에는 전기 발생이 중단될 것이다. 이러한 현상을 플러딩(flooding)이라고 하고 유동채널, 기체 확산 층(GDL) 그리고 촉매층과 같은 전지의 모든 부분에서 발생된다.⁽²⁾ 그 결과, 플러딩은 반응율 즉, FC 효율에 영향을 미친다.

초과된 물에 따른 잠재적인 문제들의 결과로 수많은 연구원들이 초과된 물을 제거할 수 있는 방법을 제안하였다. 이러한 방법 등은 애노드뿐만 아니라 캐소드 내에서의 물 제거를 기반으로 하고 있다. 하나의 종래의 물 제거 방법은 기체 확산 층(GDL)에서의 모세관 현상을 이용하는 것이다.⁽³⁾ 기체 확산 층은 다공성 매질로 만들어지고 분리판과 캐소드와 애노드 전극 사이에 위치하고 있다. 물은 이 물질 내 기공을 통하여 모세관 현상에 의해 빨아들여진다.

또 다른 물 제거 방법은 공기 또는 산소를 당량비 보다 훨씬 많은 양을 캐소드를 통해 공급하는 것이다. 전형적으로, 산소 초과비는 2이다. 즉, 산소는 화학반응을 위해 필요한 양보다 2배 더 공급 하는 것이다. 당량비 보다 높았을 때의 효과는 전지의 캐소드에서 초과된 가스 유동이 초과된 물을 쓸어버릴 수 있기 때문이다.⁽⁴⁾

마지막으로, 전지 전극을 물의 친화력을 줄이기 위해 소수성의 물질로 입히는 것이다.

이와 같은 방법 등은 비록 만족스럽지만 생산 그리고 부차적인 손실을 고려하면 연료전지 비용을 증가시킨다.

본 연구에서는 연료전지의 성능에 크게 영향을

미치는 반응가스의 상대습도를 조절하여 플러딩 현상을 억제시킬 수 있는 새로운 설계인자를 제시하는데 목표가 있다.

2. 실험

2.1 실험 장치

2.1.1 성능실험 장치

상대 습도의 변화가 연료전지의 성능과 플러딩에 어떠한 영향을 미치는지를 확인하기 위해 그림 1과 같은 실험 장치를 통해 측정하였다.

연료전지 성능 측정을 위해서 그림 3의 유동채널을 사용하였다. 연료극 채널의 폭과 깊이는 1mm, 0.6mm 이며 공기극 채널의 폭과 깊이는 1mm, 0.9mm이다.

그림 2는 연료전지 실험장치의 구성도이다. 질량유량계를 99.9%의 공기와 수소를 통과시켜 유량을 조절하고 습도의 변화를 주기 위해서 가습기를 설치하여 습구 온도를 변화시켜 0% 그리고 90%로 상대습도를 변화시킨다. 가습기를 통과한 공기와 수소는 일정한 온도를 유지시키기 위해서 라인히터로 온도를 조절하였으며 셀의 입구온도, 출구온도, 입구압력, 출구압력, 입구 상대습도 그리고 출구 상대습도를 측정하기 위해서 온도 그리고 습도 센서를 입출구에 삽입하였고 압력계와 차압계를 설치하였다. 또한 셀의 온도가 일정한 상태에서 플러딩 현상을 관찰하기 위해서 히터를 삽입하여 분리판의 온도를 조절하였다.

2.1.2 실험 조건

본 연구에서는 상대 습도 변화에 따른 연료전지의 성능과 플러딩 대해 알아보기 위해 표 1과 같은 조건으로 실험을 수행하였다. 공기극의 플러딩 현상을 관찰하기 위해서 연료극의 경우 당량비와 입구온도, 셀 온도를 고정시켜 실험을 수행하였다.

2.1.3 측정 장치

본 연구에서는 3M에서 제작한 25cm²의 활성면적을 갖는 고분자 전해질 막(MEA)을 사용하였으며, 전류와 전압을 조절하기 위해서 300W DC-Loader를 사용하였다. 입출구의 압력을 측정하기 위해서 YOKOGAYA사의 Model- EJA110A 차압계, Model- EJA530A 압력계를 사용하였고,

연료극과 공기극의 유량을 조절하기 위해서 1L/5L의 질량유량계를 사용하였다. 공기극 입구와 출구의 상대 습도를 측정하기 위해서 VAISALA사의 Model-HMT330 Series를 사용하였다.

Table 1 Operating initial condition

	Cathode	Anode
Stoichiometry	2	1.5
Temperature Inlet	50 °C	50 °C
Cell Temperature	55 °C	55 °C
Relative humidity	0%, 90%	0%, 90%

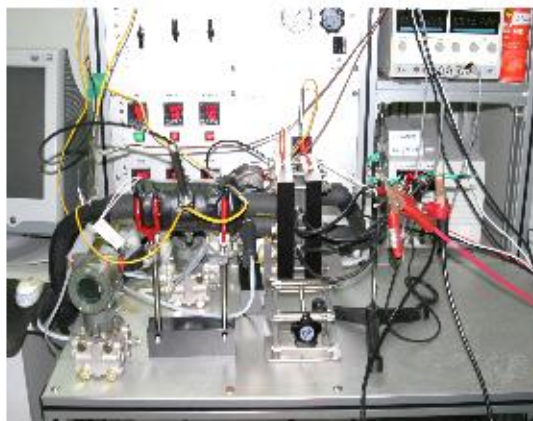


Fig. 1 Experimental set-up.

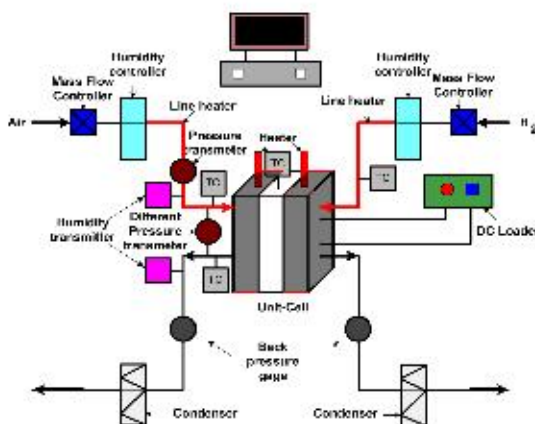


Fig. 2 Schematic illustration of PEMFC system.



Fig. 3 Flow plates of PEMFC.

2.2 플러딩 현상

2.2.1 기체 유량의 영향

공기극에 발생하는 플러딩 현상에는 기체 유량도 중요한 인자이다. 공기극과 연료극 사이의 전기화학 반응할 때 공기극에 필요한 산소의 질량 유량은 다음과 같다.

$$G_{O_2} = \frac{MM_{O_2} \cdot I}{4F} \quad (1)$$

출구부의 공기 질량유량은 연료전지내의 전기화학반응 때문에 공기중에서 산소의 질량유량이 없어지게 된다. 따라서 출구부의 공기 질량유량은 입구부의 공기 질량유량과 반응에 필요한 산소 질량유량의 차이와 같으며 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$G_{A,out} = G_{A,in} - G_{O_2} \quad (2)$$

또한 입구부 공기의 질량유량은 질소 78%, 산소 21%, 아르곤 1%이며 산소보다는 공기를 사용하고 전극 전면에서 반응이 원활이 진행되도록 하기 위해 전기화학반응에 필요한 공기량보다 과량의 가스를 공급하게 된다. 입구부 공기 질량유량은 당량비를 사용하여 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$G_{A,in} = \frac{MM_A \cdot I \cdot \lambda}{0.21 \cdot 4F} \quad (3)$$

2.2.2 습도 및 온도의 영향

플러딩 현상은 온도와 습도도 중요한 인자이다. 입구부의 습도비(humidity ratio : w)는 다음과

같다.

$$w_{in} = \frac{MM_W}{MM_A} \cdot \frac{\varphi_{in} \cdot P_s(T_{A,in})}{P_{in} - \varphi_{in} \cdot P_s(T_{A,in})} \quad (4)$$

여기서 φ 는 상대습도(relative humidity)이다.

출구부의 공기분자 질량은 전기화학반응에 의해 산소 분자질량이 사용되어지기 때문에 수정되어야 한다. 따라서 출구부의 습도비는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$w_{out} = \frac{MM_W}{MM'_A} \cdot \frac{\varphi_{out} \cdot P_s(T_{A,out})}{P_{out} - \varphi_{out} \cdot P_s(T_{A,out})} \quad (5)$$

플러딩 현상은 연료전지 공기극의 당량비와 셀의 온도, 습도의 영향이 지배적이다. 특히 플러딩이 채널에서 발생하기 위해서는 채널을 통과하는 물의 양보다 전기화학반응에 의해 생성된 물의 양이 많아야 한다. 전기화학반응에 의해 생성된 물의 질량유량과 채널을 통과하는 물의 질량유량은 다음과 같다.

$$G_{W,PR} = \frac{MM_W \cdot I}{2F} \quad (6)$$

$$G_{W,NB} = G_{W,out} - G_{W,in} \quad (7)$$

여기서 F는 패러데이 상수를 의미한다.

생성된 물의 질량유량과 채널을 통과하는 물의 질량유량의 차이를 알면 채널내의 플러딩이 생기는지를 이론적으로 확인할 수 있고 식으로 나타내면 다음과 같다.⁽⁵⁾

$$G_{W,FL} = G_{W,PR} - G_{W,NB} \quad (8)$$

$G_{W,FL} > 0$ 은 공기 유량이 공기극 쪽의 모든 물을 제거할 수 없음을 의미한다. 이와 같은 상황을 공기극 플러딩이라고 한다.

채널을 통과하는 물의 질량유량 식 (7)은 다음과 같이 습도비를 이용하여 나타낼 수 있다.

$$G_{W,NB} = G_{A,OUT} \cdot w_{out} - G_{A,IN} \cdot w_{in} \quad (9)$$

식 (9)에 나타나듯이 $G_{W,NB}$ 의 질량유량이 출

구온도와 입구온도, 습도비에 따라 변하기 때문에 상대 습도를 적절히 조절한다면 플러딩 현상을 억제 할 수 있게 된다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상대습도에 따른 성능 변화

그림 4는 상대습도 변화에 따른 성능곡선을 나타낸다. 그림 4에서 살펴볼 수 있듯이 상대습도가 높을수록 단위 밀도 당 높은 전압을 생성한다. 이러한 원인은 PEMFC는 전해질 막 내의 수분이 어느 정도 포함되어 있어야 좋은 성능을 나타내기 때문이다. 특히 상대습도가 0%일 때의 성능곡선은 상당히 불안정하게 나타나는데 이러한 원인 역시 전해질 막이 고온의 공기에 의해 건조해지기 때문이다. 특히 낮은 전류밀도에서 성능곡선이 더욱 불안정하게 나타나지만 높은 전류밀도에서는 안정된 성능곡선을 나타낸다. 낮은 전류밀도에서는 전기화학반응에 의해 생성되는 물의 양이 적기 때문에 고온의 공기가 전극을 건조시키는 속도가 빠르게 되어 불안정한 현상을 나타낸다. 하지만 높은 전류밀도에서는 고온의 공기가 전극을 건조시키는 속도보다 전기화학반응에 의해 생성된 물의 양이 많기 때문에 성능곡선이 안정하게 나타난다. 이러한 상대습도에 의한 성능곡선의 변화는 연료전지가 불안정한 상태에서 작동함을 나타낸다. 따라서 상대습도의 증가는 연료전지를 안정화시켜 보다 높은 성능을 가질 수 있도록 하는데 상당한 영향을 미치는 것을 의미한다.

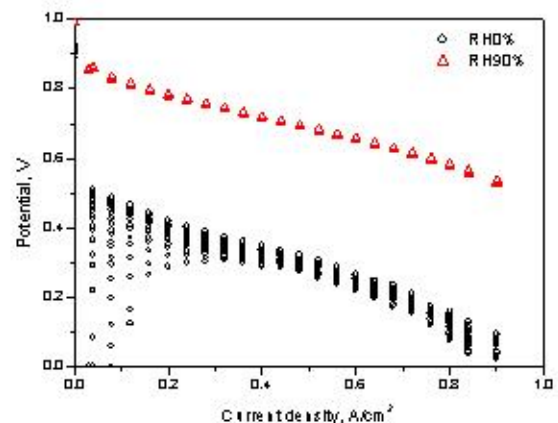


Fig. 4 Effect of RH of the feed on the performance of the cell.

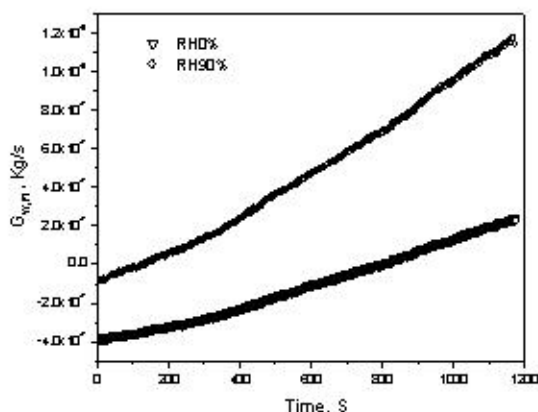


Fig. 5 Water mass flows at the cathode versus times at steady-state conditions.

3.2 상대습도에 따른 플러딩 현상

그림 5는 상대습도 변화에 따른 $0.9 A/cm^2$ 에서의 플러딩 질량유량을 시간의 변화에 따라 나타낸 그림이다. $G_{W,FL}$ 의 값은 식 (6)과 (7)에 의해 구한 $G_{W,FR}$ 과 $G_{W,NB}$ 값을 식 (8)의 적용하여 구한 것으로 상대습도 변화에 따라 채널 내 생기는 플러딩 현상을 나타내는 변수이다. 이러한 변수의 값은 생성된 물의 양과 채널 내에 남아있는 물의 양의 차이로 $G_{W,FL}$ 의 값이 0보다 크면 채널 내에 항상 물이 남아있게 되어 플러딩 현상이 나타나는 것을 의미한다. 상대습도가 90%일 경우에는 반응 후 50초 일 때 플러딩 현상이 발생하지만 상대습도가 0%일 경우에는 반응 후 800초 일 경우에 플러딩 현상이 발생한다. 상대습도가 높은 경우에 플러딩 현상이 빠르게 나타나는 원인은 전기화학반응에 의해 생성된 물과 가습된 물이 압력차에 의한 힘보다 표면장력에 의한 힘이 크게 작용하여 플러딩 현상이 빠르게 나타나기 때문이다. 하지만 상대습도가 0%에서는 반응 후 시간이 지난 후에 플러딩 현상이 발생하게 된다. 800초 이후에는 고 전류 밀도에서 생성된 물이 전해질 막에 수분을 공급하는 양보다 생성되는 속도가 빨라지게 되어 채널 내에 플러딩 현상이 발생하게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 상대습도 0% 그리고 90%로 변화를 주어 성능 측정 및 플러딩 현상을 예측할 수 있는 변수를 제시하기 위한 실험을 수행하였

다. 본 연구의 결론은 다음과 같다.

(1) 고분자 전해질 연료전지는 상대습도의 영향에 따라 성능의 차이가 크게 나타난다.

(2) 성능측정 실험 시 상대습도가 낮은 경우 저 전류 밀도에서 성능이 불안정하게 나타난다. 이러한 원인은 전해질 막의 건조에 따른 영향으로 연료전지에서 높은 성능을 얻기 위해서는 셀 전체에 걸쳐 전해질 막 내의 수분이 정확히 평형을 유지하도록 해야 한다.

후 기

본 과제는 학술진흥재단 기초과학 연구과제 (KRF-2006-311-D00354)로 수행된 것이며 이에 감사한다.

참고문헌

- (1) Trung, A. N, Mark, W. K, 2003, "A Liquid Water Management Strategy for PEM Fuel Cell Stacks", *J. of Power Sources*, Vol. 114, pp. 70~79.
- (2) Owejan, J. P., Trabold, T. A., Jacobson, D. L., Arif, M. and Kandlikar, S. G., 2007, "Effect of Flow Field and Diffusion Layer Properties on Water Accumulation in a PEM Fuel Cell", *Int. J. of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 4489~4502.
- (3) U. Pasaogullari and C.Y. Wang, 2004, "Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 151, pp. A399~A406.
- (4) K. Tuber, D. Poczka and C. Hebling, 2003, "Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell", *J. of Power Sources*, Vol. 124, pp. 403~414.
- (5) Santarelli, M. G, Torchio, M. F and Cali, M, Giaretto, V., 2006, "Experimental analysis of cathode flow stoichiometry on the electrical performance of a PEMFC stack", *Int. J. of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 710~716.