

## 고분자 전해질 연료전지의 전류밀도와 국소 함수량 관찰

\*고동수<sup>1)</sup>, \*\*문철언<sup>2)</sup>, \*\*\*최경민<sup>3)</sup>, 김덕줄<sup>4)</sup>, 정지환<sup>5)</sup>

### Observation of local water content and current density in the PEMFC system

\*Dongsoo Ko, Cheoreon Moon, \*\*Gyungmin Choi, Duckjool Kim, Jihwan Jung

**Key words :** PEMFC(고분자 전해질 연료전지), Current density(전류밀도), Water content(함수율), Water transfer characteristic(물 거동 특성)

**Abstract :** The local water contents and water transfer characteristics in the PEMFC system were investigated by numerical simulations and experiments. The performance of a lab-scale PEMFC is measured for fully humidified gases conditions and non-humidified ones. In order to observe the local water contents and water transfer characteristics inside PEMFC, the numerical simulation using CFD module on STAR-CD(es-pemfc) were conducted. The results show that the water content was increased as increasing current density, whereas it was decreased in high current density region. Then there was close correlation between high water content and internal temperature inside of MEA, and high current density was observed when internal temperature was dramatically increased.

#### Nomenclature

a : net water flux per proton flux  
ε : porosity of gas diffusion layer  
η : overpotential (V)  
λ : water content in the membrane  
σ : membrane conductivity (S/m)  
C : concentration (mol/m<sup>3</sup>)  
D : diffusion coefficient (m<sup>2</sup>/s)  
I : local current density (A/m<sup>2</sup>)  
I<sub>o</sub> : exchange current density (A/m<sup>2</sup>)  
m : mass fraction  
t<sub>m</sub> : membrane thickness (m)  
n<sub>d</sub> : electro-osmotic drag coefficient  
F : faraday constant, 96487 (C/mol)  
P : pressure (Pa)

#### subscript

a : anode  
c : cathode  
H<sub>2</sub> : hydrogen  
O<sub>2</sub> : oxygen  
l : liquid  
v : water vapor  
w : liquid water

#### 1. 서 론

세계는 현재 화석연료의 고갈에 따른 에너지 부족현상과 엄청난 양의 배기ガ스로 인해 환경오염이 극도로 심각해지고 있다. 이것의 해결방안으로 신재생에너지의 연구가 전 세계적으로 진행 중이며,<sup>1)</sup> 대체 에너지 자원의 하나인 연료전지 중 수소를 연료로 하는 PEMFC에 대한 연구가 가장 활발히 진행 중이다. PEMFC의 작동 변수는 유량, 온도, 압력, 가습 정도<sup>2,3)</sup>이며, 실험을 통해 높은 압력, 적정 온도, 높은 가습조건에서 성능 향상의 결과를 얻을 수 있다.<sup>4)</sup> 수소와 산소가 반응하여 물이 생성되며, 이것은 전해질 막 내의 전도성을 높이는 역할을 하지만, 과잉(Flooding)되면 오히려 연료전지의 성능을 저하시킨다. 따라서 이러한 Flooding 현상을 방지하기 위해

- 1) 부산대학교 기계공학과 대학원  
E-mail : gongvi@pusan.ac.kr  
Tel : (051)510-3072 Fax : (051)516-9598
- 2) 부산대학교 기계공학과 대학원  
E-mail : moonce125@pusan.ac.kr  
Tel : (051)510-3072 Fax : (051)516-9598
- 3) 부산대학교 기계공학부  
E-mail : choigm@pusan.ac.kr  
Tel : (051)510-2476 Fax : (051)516-9598
- 4) 부산대학교 기계공학부  
E-mail : djkim@pusan.ac.kr  
Tel : (051)510-2316 Fax : (051)516-9598
- 5) 부산대학교 기계공학부  
E-mail : jihwan@pusan.ac.kr  
Tel : (051)510-3050 Fax : (051)512-5236

서는 Cathode극과 Anode극의 적절한 가습량 조절이 필요하다.<sup>5)</sup> Flooding을 방지하기 위해 Shanghai Ge 등<sup>6)</sup>은 연료전지 내부에 스펀지를 끼워 넣어 물 관리(Water management)를 하였다. 전해질 막 내 물 거동은 실험을 통해 파악하기 힘들기 때문에 CFD를 통해 각 Parameter의 특성이 이론적으로 연구하고 있다.<sup>7)</sup> 위에서 언급한 바와 같이 물 관리가 연료전지 성능향상에 가장 중요한 Parameter이므로 Springer<sup>8)</sup>등과 Yang 등<sup>9)</sup>은 1차원 CFD를 통해 MEA 막내 함수율을 예측하였으며, Nguyen과 White<sup>10)</sup>과 Yi와 Nguyen<sup>11)</sup>은 2차원 정상상태의 열전달 및 물질전달의 특성을 연구하였다. 그러나 1,2차원 수치해석은 전해질 막(Membrane) 내부의 전체적인 가시화가 어려워 본 연구에서는 3차원 CFD를 적용하여 실제 운전과 가장 유사한 조건에서 전류부하를 증가시켜 물 거동 특성을 파악하고, MEA 내부의 국소 함수량과 열전달 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 및 수치해석방법

### 2.1 실험장치

Fig. 1은 가습실험에 사용된 실험장치의 개략도이다. 연료들은 고압 용기로부터 유량계를 거쳐 가습 챔버를 통해 가습되어 셀 내부에 공급된 후 대기 중으로 배출된다. 성능곡선을 얻기 위해 KIKUSUI(시리즈번호)사의 전자 부하장치(Electric load)를 사용하였다. End-plate는 연료전지를 카트리지히터로 가열하고 작동온도를 제어하기 위해 온도센서를 장착하였다. Fig. 2는 본 실험에서 사용된 유로의 형태로 사행유로의 변형타입인 Mixed-serpentine을 보여준다. MEA는 Nafion<sup>®</sup> 112와 E-TEX의 전극(1mg/cm Pt loading, 20w.% Pt/Vulcan XC-72)을 사용하였다.

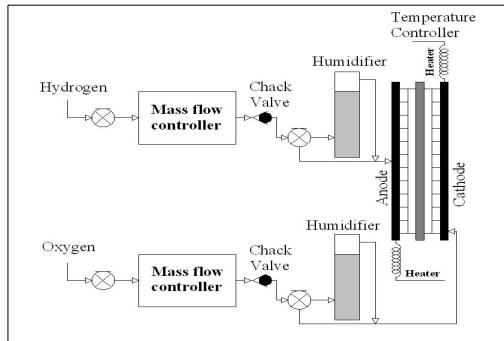


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

### 2.2 수치해석 모델

본 연구에서는 S.Shimpalee 와 S.Dutta 의 연구결과를 바탕으로 구성된 CFD 코드인 STAR-CD의 모듈 중 하나인 es-pemfc를 이용하였다. mix-serpentine 치수는 Table1과 같다. Fig. 2는 본 연구에서 모델링 된 채널의 형상이며 위 영역이 Anode극이고, 아래 영역이 Cathode극이다.

### 2.3 성능평가 실험

수치해석에 앞서, 연구실 자체적으로 제작한

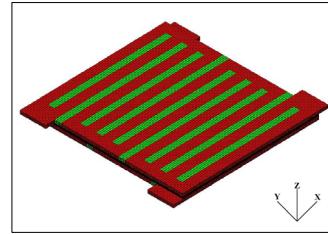


Fig. 2 Mix-Serpentine Channel Grid

Table1 Grid dimension [mm]

Description	Value
Inlet area [mm]	0.6
Active area [mm <sup>2</sup> ]	21.6
Membrane tickness [mm]	0.05
GDL tickness [mm]	0.25
Channel tickness [mm]	0.3

단전지를 사용하여 작동온도를 50°C로 고정하고, 버블 타입의 가습 챔버를 사용하여, 무가습실험과 100%가습실험을 수행하였다

## 2.4 수치해석

### 2.4.1 질량 보존 방정식

질량 보존 방정식(Conservation of mass)은 수치해석에서 가장 기본적으로 사용된다. 연료전지에서는 Anode극으로 공급되는 수소가 membrane을 통해 전자형태로 Cathode극으로 이동한다. 이때, Cathode극에서는 수소와 산소가 화학반응을 하게 되어 채널 내 질량 및 그 조성이 바뀌게 된다. 이런 이유에서 각각의 질량 보존 방정식은 이에 적합한 source term이 필요하다. 식 (1.1)과 (1.2)는 수소와 산소가 반응하여 사라지는 질량변화( $S_{H_2}$ ,  $S_{O_2}$ )를 보여준다. Anode극과 Cathode극의 물(Water) 질량은 각각 다르다.

$$\nabla \cdot (\rho \vec{\mu}) = S_m \quad (1)$$

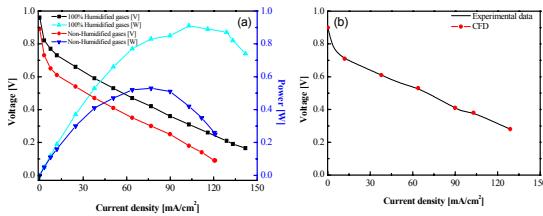
$$S_m = S_{H_2} + S_{wv_p} + S_{wl_p} + S_{awv_e}, \text{ at } z = z_3 \quad (1.1)$$

$$S_m = S_{O_2} + S_{wv_p} + S_{wl_p} + S_{awv_e}, \text{ at } z = z_2 \quad (1.2)$$

### 2.4.2 Membrane의 함수율

건조한 상태에서 막의 수분 흡수량은 온도에 따라 다르며, 실온에서는 보통  $\lambda=22$  이다. 기상에서 막의 수분 흡수량은 연료전지의 작동 조건과 관계가 깊고, 특히 식(2)에서 보는 바와 같이 증기활성(Activity of water in stream)이 높은 영역에서  $\lambda$ 의 값은 증가한다. 증기 활성은 작동압력과 깊은 관련이 있다.

$$\lambda_a = \lambda_c = \begin{cases} 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 & \text{for } 0 < a \leq 1 \\ +36.0a^3 & \\ 14.0 + 1.4(a-1) & \text{for } 1 < a \leq 3 \end{cases} \quad (2)$$



**Fig. 3** (a) I-V characteristic and power distribution  
(b) I-V characteristic from Experiment and CFD

$$a_K = \frac{X_{w,K} P}{P_{w,K}^{sat}} \quad (3)$$

### 2.4.3 Membrane 전도성

Membrane의 이온 전도성은 식(4)과 같이 내부 함수량에 영향을 받으며, 증기활동이 활발해 지면, 이온 전도성은 증가하며, 결국 식(5)에 의해 전류밀도를 증가시킨다.

$$\sigma_m = \left( 0.514 \frac{M_{m,dry}}{\rho_{m,dry}} C_{wa} - 0.326 \right) e \left( 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (4)$$

$$I = \frac{\sigma_m}{t_m} (V_{oc} - V_{cell} - \eta) \quad (5)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 경계조건

본 연구에서는 수소와 공기를 기본으로 하는 es-pemfc를 사용하여 수치해석을 하였지만, 실험 조건과 부합시키기 위해 공기를 산소로 바꾸고 Cathode극의 Stoichiometry ratio를 유량비율(Flow rate ration)을 토대로 조정하였다. Table2는 본 수치해석에 사용된 경계조건과 membrane property를 보여준다.

**Table2** Kinetic parameter and membrane property

Description	Value
Stoichiometry ratio [Anode/Cathode]	1.2/0.6
Inlet Temperature [°C]	50
Inlet humidity [%]	100
Open circuit voltage [V]	0.9
Dry membrane density [g/cm³]	2
Equivalent weight of membrane[g/cm³]	1100

### 3.2 결과

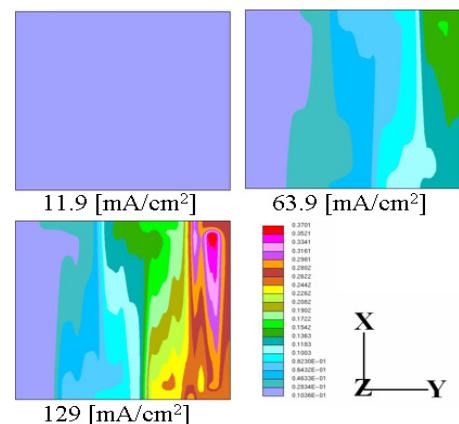
#### 3.2.1 실험결과

Fig. 3(a)은 가습조건과 무가습조건의 I-V곡선

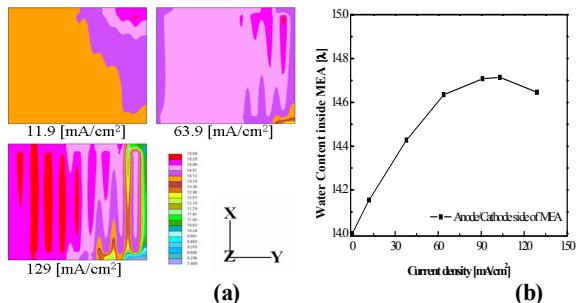
이다. 여기에서 가습조건의 경우가 무가습에 비해 약 0.19V(63.9mA/cm² 기준) 향상된 것을 관찰하였다. 이것은 MEA의 전도성과 확산성이 향상되었기 때문이다. 본 연구에서는 연구실 실험 데이터 Fig. 3(b)를 토대로 전류부하의 변화에 대한 양극의 함수량의 변화와 내부 물 거동 특성을 파악하고, 특히, 국소 내부 온도를 관찰하였다.

#### 3.2.2 전류밀도

Fig. 4(a)는 I-V 곡선상의 전류밀도의 변화에 따른 내부 전류밀도 분포를 나타낸다. 약 11.9 [mA/cm²]의 전류밀도에서는 거의 균일한 전류밀도 분포를 나타내나, 운전 전류밀도가 63.9 [mA/cm²]로 증가하면, 가스 공급 영역에서 높은 전류밀도 분포가 나타나게 된다. 129 [mA/cm²]의 경우에는 이러한 현상이 더욱 두드러진다. Fig. 5(a)는 전해질 막내의 함수율 분포를 나타낸다. 수소와 산소가 반응하여 물이 생성되며 전류밀도를 증가시키면, 막 내부 함수율은 증가한다. Fig. 5(b)는 전류밀도 변화에 따른 평균 막 내 함수율 값을 나타낸다. 91 [mA/cm²]에서 최대치를 나타낸 후 감소하는 현상을 관찰 할 수 있다.



**Fig. 4** Current density distribution [mA/cm²].



**Fig. 5** Water content [λ] inside MEA (a)Mean value. (b)Local distribution.

#### 3.2.3 MEA 내부 열전달

전해질 막내의 함수율에 영향을 미치는 것 중 하나는 내부온도이다. Fig. 6(a)은 MEA 내부온도

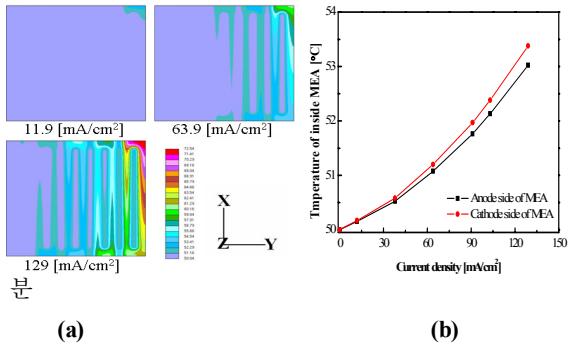


Fig. 6 Temperature [°C] inside MEA (a)Mean value. (b)Local distribution.

포를 나타낸 것이다. 낮은 전류밀도 영역 ( $11.9 \text{ mA/cm}^2$ )에서는 전체적으로 균일한 온도 분포를 나타낸다. 더 높은 전류밀도 영역 ( $63.9 \text{ mA/cm}^2$ )에서는 국소적으로 온도가 급격히 상승하는 구간이 발생하며,  $129 \text{ mA/cm}^2$ 의 경우, 이러한 현상은 두드러져 최대 온도  $70^\circ\text{C}$ 가 된다. 본 연구에서 사용된 Nafion 112의 경우 최대  $10^\circ\text{C}$  이상이 되면 막이 파손될 우려가 있으며 내부 온도는 Gibbs방정식을 토대로 구할 수 있다. 작동온도가  $50^\circ\text{C}$ 이면, 수소와 산소가 반응하여  $284 \text{ [kJ/mol]}$ 의 유효에너지가 발생하고 이중  $231 \text{ [kJ/mol]}$ 만이 전기에너지로 변환될 수 있다. 나머지  $53 \text{ [kJ/mol]}$ 은 외부로 방출되면서 내부 온도가 상승한다. 본 CFD 결과를 바탕으로 온도구배가 큰 구간에서는 전해질 막의 손상을 예방하기 위해 적절한 냉각이 필수적이다.

#### 4. 결 론

고분자 전해질 연료전지의 MEA 내부 국소함수율, 물 거동 특성 그리고 열전달 특성을 3차원 CFD 수치해석을 통해 조사하였다. 본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) 전류밀도의 증가와 함께 내부의 함수율은 계속 증가하고, 높은 전류밀도 구간에서 감소하는 경향을 띤다.
- 2) 내부함수율의 증가는 내부 온도와 관련이 깊고, 내부온도가 급격히 상승하는 구간에서 큰 전류밀도 가 나타난다.

#### References

- [1] Wolf Viellstich, Arnond Lamm, Hubert A. Gasteriger, 2003, "Handbook of Fuel Cell", WILEY, U.S.A., pp.145~218.
- [2] Jianlu Zhang, Yanghua Tang, 2007, "PEM fuel cells operated at 0% relative humidity in the temperature range of  $23\text{--}120^\circ\text{C}$ ", Electrochimica Acta 52, 5095-5101.
- [3] Suleyman Kaytakoglu, Levent Akyalcin, 2007, "Optimization of parametric performance of a PEMFC", Internal Journal of Hydrogen Energy 32, 4418-4423.
- [4] Mehdi Amirinejad, Soosan Rowshanzamir, 2006, "Effects of operating parameters on performance of a proton exchange membrane fuel cell", Journal of Power Source 161, 872-875.
- [5] Hong Sun, Guangsheng Zhang, 2007, "Effects of humidification temperatures on local current characteristics in a PEM fuel cell", Journal of power sources 168, 400-407.
- [6] Shanghai Ge, Xuguang Li, 2004, "Internally humidified polymer electrolyte fuel cells using water absorbing sponge", Electrochimica Acta 50, 1909-1916.
- [7] S. Shimpalee, D. Spuckler, 2007, "Prediction of transient response for a 25-cm<sup>2</sup> PEM fuel cell" Journal of Power Sources.
- [8] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski and S. Gottesfeld, 1991, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model", Journal of Electrochemical Society, Vol. 413, No.8, 2334-2342,
- [9] Jang sil Yang, Gyung Min Choi, 2006, "Prediction of Fuel Cell Performance and Water Content in the Membrane of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell", Transactions of KSAE, vol. 14, No. 6, pp.151-159.
- [10] T. V. Nguyen and R. E. White, 1993, "A Water and heat Management Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells", Journal of The Electrochemical Society, Vol.140, No.8, 2178-2186.
- [11] J. S. Yi and T. V. Nguyen, 1998, "An Along the Channel Model for Protin Exchange Membrane Fuel Cells", Journal of The Electrochemical Society, Vol.145, No.41, 1149-1159.
- [12] S. Shimpalee, U. Beuscher, 2006, "Investigation of gas diffusion media inside PEMFC using CFD modeling", Journal of Power Source 163, 480-489.
- [13] Dong-ryul Lee, Joongmyeon Bae and Dewan hasan Ahmed, 2006, "Numerical Study for the Effect of Inlet Humidity Condition at PEMFC Channel", KSNE, Vol. 30, No. 12, 1228-1235.