

수송용 연료전지 시스템 적용을 위한 기체-기체 막가습기 구조 최적화

이무석[†], 김경주*, 신용철*, 김동현**, 서상훈***, 김현유***

*코오롱중앙기술원, **코오롱글로벌텍, ***현대자동차

Structural Optimization of Gas-to-gas Membrane Humidifier for Fuel Cell Vehicle

MOOSEOK LEE[†], KYOUNGJU KIM*, YONGCHEOL SHIN*, DONGHYUN KIM**,
SANGHOON SEO***, HYUNYOO KIM***

*KOLON Central Research Park, 207-2 Mabuk-dong, Giheung-gu, Yongin-city,
Gyeonggi-do, 446-797, Korea

**KOLON Glotech Research Center, 207-2, Mabuk-dong, Giheung-gu, Yongin-city,
Gyeonggi-do, 446-797, Korea

***Hyundai Motor Company, 104, Mabuk-dong, Giheung-gu, Yongin-city,
Gyeonggi-do, 446-797, Korea

ABSTRACT

In this study, the structural analysis was performed to optimize the membrane humidifier with hollow fiber membrane for polymer electrolyte membrane fuel cell system. The main design factors were considered by evaluating the humidifying performance according to various structural parameters such as packing density and length. The effects of operation conditions of membrane humidifier were also elucidated experimentally. Results imply that there are optimum points for the packing density and length of humidifier. It was also found that among operation conditions, relative humidity of wet exhaust gas and temperature of dry inlet gas have major effects on the humidifying performance.

KEY WORDS : PEMFC(고분자 전해질 연료전지), Membrane humidifier(막가습기), Gas-to-gas(기체-기체), Hollow fiber(중공사), Packing density(집적도)

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지는 높은 에너지 전환 효율로 인해 대표적인 무공해 자동차인 연료전지 차

동차의 동력 장치로 적합하다. 이때 스택 성능의 최적화를 위해 실제 운전 중 적용되는 넓은 출력 영역에서 고분자 전해질 막이 일정 수준 이상 습윤될 수 있도록 가습기를 도입하고 있다¹⁾. 이는 고분자 전해질 연료전지에 사용되는 전해질 막과 촉매층에 술폰산기(sulfonic acid group)를 포함한 이온 전도

[†]Corresponding author : leems@kolon.com

[접수일 : 2010.2.10 수정일 : 2010.4.19 게재확정일 : 2010.4.20]

Table 1 Classification of membrane humidifier for PEMFC

Status of moisture source
Gas-to-gas / Water-to-gas
Geometry of membrane
Hollow fiber membrane / Flat membrane
Moisture flow direction
Outside-in flow / Inside-out flow

체가 사용되기 때문이다. 즉, 술폰산기는 수분에 의해 수화됨으로써 이온 전도성이 활성화 된다²⁾. 한편 연료전지 가습 방법에는 내부 가습과 외부 가습으로 분류된다. 외부 가습 방법에는 버블링 방식, 액적 분무 방식, 막가습 방식 등이 있다³⁾. 이 중 막가습기는 스택을 통해 배출되는 고온, 고습의 폐습윤 공기(exhaust gas) 내에 있는 수분과 열에너지만을 선택적으로 회수하는 장치이다⁴⁾. 이러한 막가습기는 연료전지에서 배출되는 수분과 열을 회수하여 재사용함으로써 별도의 에너지원이나 기계장치가 필요하지 않다는 장점을 가지게 된다. 특히 중공사막(hollow fiber)을 이용한 막 가습기는 평판형 막가습기에 비해 고집적화가 가능하여 상대적으로 소용량에서도 연료전지의 가습이 충분히 이루어질 수 있다. 막가습기는 Table 1과 같이 가습원의 상태, 막의 형태, 수분 흐름방향 등으로 분류할 수 있다.

가습을 위한 수분 공급원의 상태에 따라 기체-기체(gas-to-gas)와 액체-기체(water-to-gas) 막가습기로 분류된다. 기체-기체 막가습기의 경우 스택에서 배출되는 고습의 폐습윤 공기를 활용하므로 별도의 수분 공급 장치가 필요 없어 수송용 연료전지 시스템에 주로 채용되고 있다. 액체-기체 막가습기는 가습원을 물로 사용하므로 상대적으로 높은 가습성능을 나타낼 수 있는 장점이 있고, 외부에서 물 공급이 용이한 정치형(stationary) 연료전지 시스템에 주로 적용되고 있다. 가습기의 핵심 기능을 발현하는 분리막의 형태는 크게 평막형과 중공사형으로 분류할 수 있으며, 평막형에 비해 중공사형은 동일 설치 공간에 더 큰 유효 막면적의 가습기 설계가 가능하므로 현재 상업적으로 널리 사용되고 있다. 이러한 중공사형 막 가습기는 분리막을 경계로 중공사 내부 혹은 외부

에 가습원이 공급될 수 있으며 본 연구에서는 수송용 시스템에 적합한 outinde-in 흐름 방식의 기체-기체 중공사형 막가습기에 대해 살펴보았다.

한편 막가습기 적용을 위해서는 수분만을 선택적으로 전달해야 하므로 분리막의 표면 특성 및 구조 제어가 필수적이다. 강한 친수성기인 술폰산기를 가지고 있는 비다공성의 나피온 분리막을 사용하는 경우와 다공성의 비불소계 분리막을 사용하는 경우, 서로 다른 수분 전달 메커니즘에 의해 가습이 진행되며 재질 차이에 의한 열 전달 특성 역시 차이를 나타내게 된다. 가습기의 성능 최적화는 위와 같은 막 소재의 기본 특성 제어를 기반으로, 유입되는 공기의 유동 특성 최적화가 동반되어야만 가습기 내의 분리막 활성영역을 극대화할 수 있다. 이러한 가습기 내의 유동 제어는 특히 고집적도가 가능한 중공사막을 적용할 경우 더욱 민감한 제어 인자로 작용하며 이는 가습기 내부 구조 최적화를 통해 채널링을 최소화함으로써 가능하게 된다.

연료전지 막 가습기에 관한 연구로는 나피온 평막을 적용한 가습 시스템에서의 전달 특성 모델링이 주로 이루어졌다³⁻⁵⁾. 반면 실제 상업적으로 연료전지 시스템에 적용되고 있는 중공사형 막가습기에 관한 연구는 제한적으로 이루어지고 있다.

본 연구에서는 실제 수송용 연료전지 시스템 적용을 위해 경제성 확보가 가능한 탄화수소계 중공사막을 적용한 가습기를 제조하였다. 이때 가습기의 성능 최적화를 위한 핵심 구조 인자를 파악하고자 다양한 구조의 테스트 샘플을 설계 제작하여 구조 인자에 따른 가습성능의 변화 및 운전 조건에 따른 가습성능을 분석하였다.

2. 가습기 설계 인자

수송용 연료전지 시스템에 적합한 가습기 설계를 위해서는 최적의 집적도, 시스템 부하의 최소화를 위한 낮은 압력강하, 냉시동 등 다양한 내구 성능을 만족시킬 수 있는 기계적 강도 등이 요구된다. 이와 함께 가습기의 가장 중요한 특성인 가습성능을 동시에 만족시킬 수 있도록 분리막 소재 및 가습기 구조 인자를 최적화해야 한다. Fig. 1은 중공

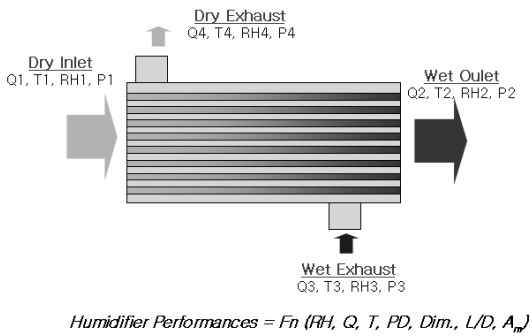


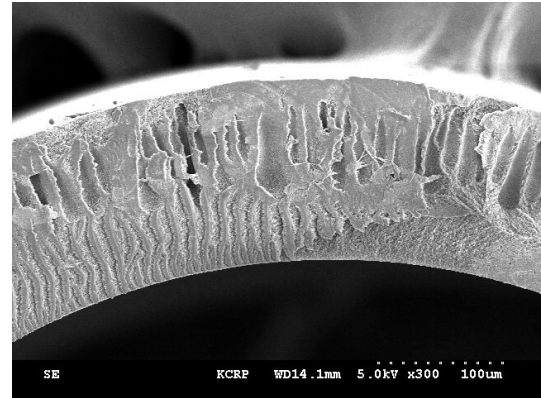
Fig. 1 Schematic diagram of the membrane humidifier and key factors affecting its performances.

사막을 적용한 기체-기체 막가습기의 모식도를 나타낸다. 막 가습기의 구성은 공기의 입출구 역할을 하는 매니폴드(manifold), 유입공기의 통로역할 및 폐습윤 공기와의 격막 역할을 하며 수분을 전달하는 중공사막, 그리고 폐습윤 공기가 지나가며 중공사막의 표면과 접촉하도록 설계되어 있는 케이스로 구성된다. 가습기 성능 해석을 위해서는 각 유입 및 배출 지점에서의 공기 유량(Q), 상대 습도(RH), 온도(T), 압력강하(P) 등의 인자를 모니터링 해야 한다. 특히 가습기를 통해 변화되는 상대습도, 압력강하, 온도 등이 실제 시스템에서 최종 성능을 좌우하는 요소가 된다. 그림에서와 같이 기체-기체 막가습기에서는 수분의 공급원은 스택에서 배출되는 폐습윤 공기가 되고 수분만을 선택적으로 투과 시킬 수 있도록 설계된 분리막을 통해 스택에 공급되는 유입 공기를 가습하게 된다. 이러한 가습기 성능의 핵심 요소는 가습성능, 열전달 성능, 압력강하이므로 이는 크게 공정 인자와 가습기 구조 인자의 함수로 볼 수 있다.

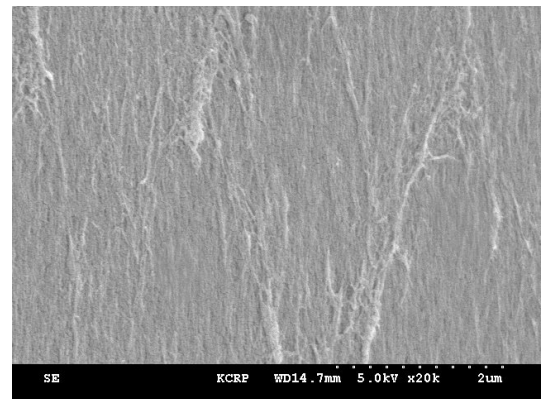
기체-기체 막가습기에서 가습기 성능에 영향을 주는 인자를 공정인자와 구조인자로 분류하여 Table

Table 2 Parameters affecting the gas-to-gas membrane humidifier performances

Operational parameters
Air flow rate (Q), Temperature (T), Relative humidity (RH)
Structural parameters
Packing density (PD), Dimension of hollow fiber (Dim), Aspect ratio of humidifier (L/D), Membrane area (A _m)



(a)



(b)

Fig. 2 FESEM image of hollow fiber membrane; (a) cross-section [× 300], (b) inner skin layer [× 20,000].

2에 나타내었다. 본 연구에서는 공정인자와 구조인자 중 주요 인자를 선정하여 가습성능에 미치는 영향을 실험적으로 규명하였다.

3. 실험

3.1 비불소계 중공사막 개발

불소계 소재 대체를 위해 폴리이미드계 고분자를 택하였으며 본 연구에서는 중공사막을 제조하기 위해 건습식 방사(dry-jet wet spinning)에 의해 중공사막을 제조하였다. 기공 형성은 비용매 유도 상분리(nonsolvent induced phase separation; NIPS) 메커니즘에 의해 이루어진다^{6,7)}. 이때 기체-기체 막가습기의

기본 요구 특성인 수분 선택도를 부여하기 위해 폐습윤 공기 내에 존재하는 수분 이외의 타 기체의 크로스 오버(cross-over)를 방지하기 위해 Fig. 2와 같이 중공사 내표면에는 치밀한 스킨층을 부여하였다. 한편 전달 특성 극대화를 위해 치밀층 하부에는 다공성 구조를 갖는 비대칭 구조의 중공사막을 제조함으로써 중공사 단면 방향으로의 수분 흐름 저항을 최소화하였다. 중공사막의 미세 구조 분석을 위해 막 샘플의 단면 및 표면을 주사전자현미경(FESEM, Hitachi S430)으로 가속전압 5kV 조건 하에서 촬영하였다.

3.2 가습성능 측정

막가습기 개발을 위한 기본 성능 평가를 위해 가습성능 측정 장치를 설계, 제작하였다. 측정 인자로 습도, 온도, 유량, 압력이 있으며 각각을 가습기 전후에서 자동 기록하였다. 가습기 구조 특성 해석이 가능하도록 다양한 길이의 가습기 케이스를 제작하였다. 케이스 내에 충전되는 중공사막의 밀집도(packing density)를 조절하여 중공사막을 포팅하였다. 이때 밀집도는 가습기 케이스 내부 부피에 대한 중공사막이 차지하는 부피의 비로 정의된다. 제작된 테스트용 가습기는 1~3kW급의 소형 가습기로 수송용 가습기 설계의 기초 인자를 도출하고 해석하는 목적으로 사용되었다. 가습성능은 폐습윤 공기의 수분이 송풍기를 통해 공급되는 건조 공기로 얼마나 이동했는지를 의미하는 approach dew point temperature (ADT)로 해석하였다. 즉, ADT는 폐습윤 공기 이슬점 온도와 가습기를 거쳐 스택으로 공급되는 가습 공기의 이슬점 온도 차이로 정의된다.

한편 가습기 운전 조건이 가습성능에 미치는 영향을 해석하기 위해, Table 3과 같이 공기 유량(Q1), 중공사 내부 유입 공기의 온도(T1) 및 중공사 외부로 흐르는 습윤 공기의 상대 습도(RH3)에 따른 가습성능을 살펴보았다.

4. 결과 및 토론

4.1 가습기 구조 인자의 영향

가습기의 다양한 구조 인자 중 막 유효면적은 실

Table 3 Test conditions regarding design and operation parameters in gas-to-gas membrane humidifier

Design Parameters	Conditions
Packing density (PD), [%]	30, 40, 50
Length (L), [mm]	50, 75, 100
Operation Parameters	Conditions
Temperature at tube side (T1), [°C]	30, 50, 70
RH at shell side (RH3), [%]	50, 70, 90
Flow rate (Q1), [L/min]	50, 75, 100

제 수분 전달의 활성층과 연계되므로 가습성능에 직접적으로 영향을 주는 인자이다. 반면 성능 향상을 위해 제한된 공간에 막면적을 증가시킬 경우 상대적으로 밀집도(packing density; PD)가 상승되어 막면적을 증가시킨 만큼 가습기 내부의 중공사막이 충분히 활성화될 수 없다.

Fig. 3에서와 같이 가습기의 중공사막 가습성을 증가시켜 PD를 변화시키며 가습성능을 살펴본 결과 PD의 증가에 따라 막면적이 증가하여 전체적으로 ADT가 감소(가습성능 증가)하는 것을 확인할 수 있다. 반면 PD값 40% 이상에서는 막면적 증가 효과가 감소함을 알 수 있다. 이는 일정 PD 이상에서는 전술한 바와 같이 막면적 증가에 따라 가습성능의 직선적인 개선효과가 나타나지 않고 점차 수렴함을 의미한다. 즉 PD 증가를 통한 막면적 증가는 일정 수준의 가습성능 개선 효과만을 기대할 수 있으며 타겟 성능 하

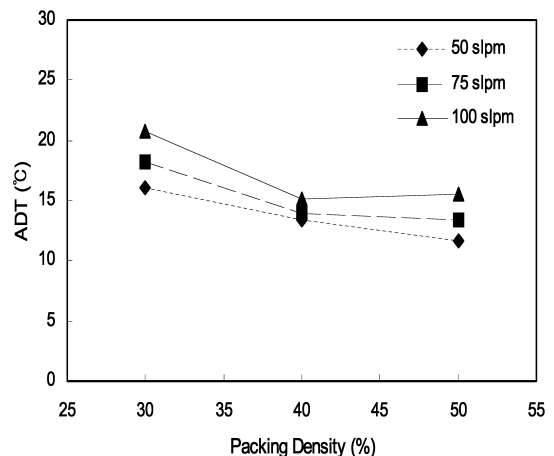


Fig. 3 Humidifying performance with the packing density.

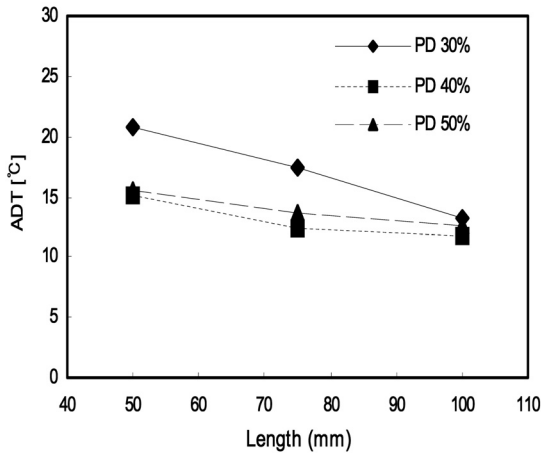


Fig. 4 Humidifying performance with the length of humidifier.

에서 최적의 PD값이 존재한다는 것을 의미한다. 한편 그림으로부터 가습기 내부로의 유입 공기 유량 증가에 따라 가습성능이 감소(ADT 증가)함을 알 수 있다. 이는 유량이 증가함에 따라 분리막을 통해 수분이 전달되는데 필요한 접촉 시간이 감소하기 때문이다.

가습기 구조 인자 중 가습성능에 영향을 줄 수 있는 또 다른 주요 인자로 중공사막의 길이를 들 수 있다. 이는 중공사막의 활성층을 경계로 수분 전달의 체류 시간과 관련되며, 기체의 유동 특성에 영향을 주는 L/D의 직접적인 구조 인자가 된다. 수송용 가습기의 경우 낮은 압력 강하 특성을 요구하므로 가습기 길이 최적화는 가습기 설계시 또 다른 고려 사항이 될 수 있다. 본 연구에서는 주어진 가습기 직경(30mm)에 대해 다양한 길이의 가습기를 제작, 테스트하였다.

Fig. 4에 의하면 길이 증가에 따라 가습성능은 증가하게 되는데 이는 길이 증가에 따른 막 면적 증가 효과와 수분 이동에 필요한 접촉 시간의 증가 때문으로 해석된다. 특히 PD값이 낮을 때 이러한 길이 효과가 명확해지는 것을 확인할 수 있다. 이로 부터 최적 PD값과 L값을 찾을 경우 상대적으로 적은 유효 막면적으로도 높은 효율을 나타낼 수 있음을 추론할 수 있다. 실제로 Fig. 4로부터 길이 100mm에 해당하는 테스트 모듈은 각각 다른 PD값과 유효 막면적을 가지나 유사한 가습 성능을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히 30%의 PD 값을 갖는 가습기 샘플은 길이 의존

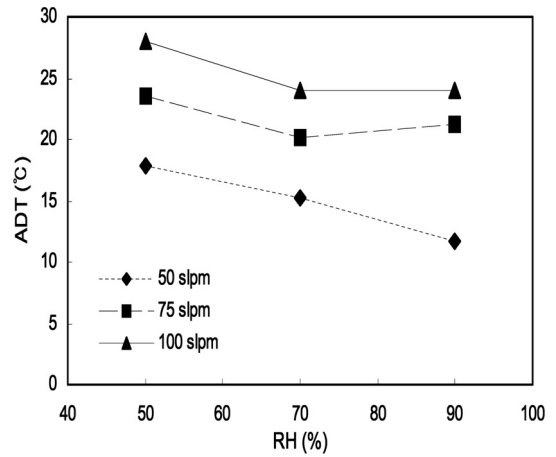


Fig. 5 Humidifying performance with the relative humidity of shell side air.

성이 커, 100mm 길이가 될 때 낮은 막면적임에도 큰 막면적의 가습기와 유사 성능을 나타내고 있다.

4.2 가습기 운전 인자의 영향

중공사형의 막가습기에서는 막을 기준으로 수분의 분압차를 기전력으로 하여 수분의 전달이 이루어진다. 이로 인해 중공사막 외부에 흐르는 습윤 공기의 수분 함량, 즉 상대 습도가 가습성능에 직접적인 영향을 주게 된다⁵⁾. 실제 연료전지 시스템에서는 스택 운전 조건에 따라 배출되는 수분의 양이 변화되고 이것이 다시 가습기로 유입되므로 가습성능에 연계되어 최종 스택 성능을 좌우하게 된다.

Fig. 5는 중공사 외부에 흐르는 습윤 공기의 상대 습도가(온도 70°C 고정) 가습성능에 미치는 영향을 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 고정 온도 조건 하에서 상대 습도 증가는 절대 수분량의 증가를 의미하므로 막을 기준으로 수분의 분압차가 커져 수분 전달이 촉진됨을 알 수 있다.

Fig. 6에서는 외기 습도 조건 하에서 중공사 내부로 흐르는 유입 공기의 온도에 따른 가습성능의 변화를 나타내었다. 온도가 높을수록 낮은 가습성능을 나타내며 고유량 영역에서 온도에 따라 더 큰 성능 저하 현상을 보이고 있다. 이는 중공사 내부의 온도 상승이 중공사막 외표면과 접촉되는 습윤 공

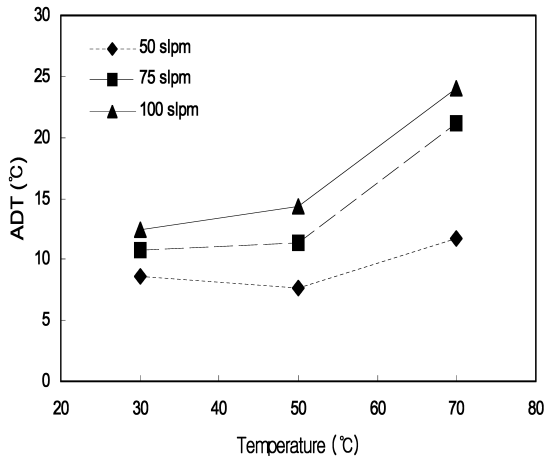


Fig. 6 Humidifying performance with the temperature of tube side air.

기의 상대 습도 저하를 유발하여 가습성능에 영향을 미친 것으로 생각된다. 즉, 온도 상승에 따른 막에서의 수분 확산계수 증가 효과보다 상대 습도 저하로 인한 분압차 감소 효과가 더 컸음을 의미한다. 특히 이러한 현상은 수송용 분야와 같이 고유량 시스템에서 더 큰 영향을 미치므로 송풍기에 의한 온도 상승은 가습성능 면에서 불리함을 알 수 있다.

5. 결 론

경제성 확보가 가능한 비대칭 탄화수소계 중공사막을 개발하였고 가습기의 다양한 구조 인자 및 운전 인자를 도출하여 그에 따른 가습기 성능 변화를 해석하였다.

실험 결과 가습기의 PD값 및 L값의 증가에 따라 가습성능이 향상되나 한계치가 존재하여 지속적인 성능 향상이 발생되지 않고 각각 최적값이 존재하는 것이 파악되었다. 한편, 외부 습윤 공기의 습도가 높을수록, 내부 유입 공기의 온도가 낮을수록 가습성능에 유리하고 유입유량이 증가할수록 수분 전달에 필요한 접촉 시간의 감소로 가습성능은 감소하였다.

본 연구에서는 실제 다양한 구조의 가습기 테스트 샘플을 제작함으로써 수송용 연료전지 가습 시스템 최적화에 필요한 구조인자 영향을 실험적으로

규명하였고 가습성능에 영향을 미치는 주요 운전인자에 따른 가습성능의 변화를 파악할 수 있었다.

후 기

본 연구는 지식경제부 신재생에너지기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) 김영민, 임태원, 이종현, 안병기, 임세준, "In-Situ 분석법에 의한 연료전지 특성 연구", 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 20, No. 3, 2009, pp. 208-215.
- 2) W. Merida, D.A. Harrington, J.M. Le Canut, and G. McLean, "Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failure via electrochemical impedance spectroscopy", J. of Power Source, Vol. 161, 2006, pp. 264-274
- 3) 하태훈, 김한상, 민경덕, "고분자전해질형 연료전지용 막 가습기의 가습 성능 실험 및 모델링", 한국자동차공학회 2006년도 춘계학술대회논문집, 2006, pp. 1766-1771.
- 4) S.K. Park and I.H. Oh, "An analytical model of Nafion membrane humidifier for proton exchange membrane fuel cells", J. of Power Source, Vol. 188, 2009, pp. 498-501.
- 5) D. Kadylak, P. Cave, and W. Merida, "Effectiveness correlations for heat and mass transfer in membrane humidifiers", International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 52, 2009, pp. 1504-1509.
- 6) M. Henmi and T. Yoshioka, "Hollow fiber membrane based on polyacrylonitrile with a high degree of polymerization and its properties", Journal of Membrane Science, Vol. 85, 1993, pp. 129-138.
- 7) H. Ohya, S. Shiki, and H. Kawakami, "Fabrication study of polysulfone hollow fiber microfiltration membranes: Optimal dope viscosity for nucleation and growth", Journal of Membrane Science, Vol. 326, 2009, pp. 293-302.