이온 교환막 연료전지용 막 가습기의 물질전달 성능 실험

탁현우¹ · 김경택¹ · 임석연² · 유상석^{1†}

¹충남대학교 기계공학과, ²특허청

Experimental Analysis of Mass Transfer Capability of Membrane Humidifier for PEMFC

HYUNWOO TAK¹, KYUNGTAEK KIM¹, SEOKYEON IM², SANGSEOK YU^{1†}

¹Dept. of Mechanical Engineering, Chungnam National Univ., 220 Kung-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-764, Korea

²Korean Intellectual Property Office, Government Complex Daejeon Building 4, 189,
Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon, 302-701, Korea

Abstract >> The efficiency and life time of the Proton Exchange Membrane fuel cell (PEMFC) system is critically affected by incoming gas with humidity which should be maintained properly at normal operating conditions. Typically, incoming gas of automotive fuel cell is humidified by external humidifier but the characteristics of device is rarely reported. In this study, characteristics of water transfer in the membrane humidifiers have been experimentally investigated for flow rates of gas and for different flow arrangement under steady state condition. At first, capability of mass transfer through the membrane is examined at constant temperature. Then, the temperature distribution effect on the capability of mass transfer is tested over various inlet conditions. In summary, this research presents the mass transfer capability of hydrophilic membrane over various operating conditions.

Key words : PEMFC(이온 교환막 연료전지), Membrane humidifier(막 가습기), Nafion membrane(나피온 막), Mass transfer(물질전달), Steady state(정상상태)

1. 서 론

이온 교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, 이하 PEMFC)는 수소이온교환 특성을 갖는 고분자 막을 전해질로 사용하고 있으며 그 양단에 연료극과 공기극 및 분리판을 가지고 있는 연료전지이다. 전해질로는 친수성과 배수성을 동시에 지니는 Nafion[®]과 같은 재료가 사용되어지고 있으며 전해질에 원활한 수분 공급이 이루어지지 않으면 PEMFC

의 성능과 직결되는 수소이온의 전도도가 떨어지고 국부적 과열로 인해 막 수명이 단축 될 수 있다. 하지만, PEMFC의 특성상 공기극 촉매층에서 반응에 의해 수분이 생성되므로 과도한 수분 공급은 공기극의 플러딩(flooding) 현상을 유발하여 전극이나 가스확산층에 존재하는 미세한 기공을 막아 산소의 공급력을 저하시켜 결국 반응을 저하에 의한 성능 저하를 일으킨다. 반대로 수분 공급이 부족하게 되면 드라이(drying) 현상으로 전해질 막의 이온 전도율이 떨어져 성능 저하를 유발한다. 이러한 이유로 안정적인 연료전지의 성능을 확보하기 위해서는 연료전지로 공급되는 공기의 적절한 가습 조건을 유지시켜 주는

[†]Corresponding author : sangseok@cnu.ac.kr

[접수일 : 2011.11.30 수정일 : 2012.2.8 게재확정일 : 2012.2.24]

Copyright © 2012 KHNES

것이 매우 중요하다.

일반적으로 연료전지 스택을 가습하기 위한 방법으로는 내부 가습과 외부 가습, 두 가지로 분류할 수 있다. 내부 가습은 연료전지 스택의 일부를 가습층으로 사용하고, 냉각수를 이용하여 수분을 공급하는 방법으로 가습 성능 측면에서는 외부가습에 비해 좋지 않지만 일체형으로 제작이 가능하다는 장점이 있다¹⁻⁷⁾. 이에 비해, 외부 가습은 별도의 가습 장치를 통해 수분을 공급하는 방법을 액적 분무 방식, 버블러 방식, 엔탈피 휠 방식, 그리고 친수성 투과막을 이용한 막 가습 방식이 있다.

외부 가습시 스택으로 찬 공기가 들어가면 연료전지의 작동 온도가 더 높으므로 공기의 온도 또한 올라가고 상대습도는 낮아지게 되어 성능에 악영향을 미치게 된다. 그러므로, 가습과 함께 입구 공기의 온도를 충분히 올려주어야 한다. 외부 가습 중 가장 간단한 방법은 스프레이 노즐을 이용한 액적 분무 방식과 버블러 방식이 있다. 두 방식 모두 압력 손실이 크게 일어나며 가습기를 거치면서 발생하는 압력 강하로 인해 입구에서의 공기 압력을 높여야하므로 저압 연료전지에는 적합하지 않다^{8,9)}.

엔탈피 휠 가습기는 Emprise Corporation에 의해 제안된 것으로 회전하는 세라믹 휠을 이용하여 따뜻하고 습한 연료전지의 배기가스에서 연료전지에 들어가는 차갑고 건조한 공기로 열과 수분을 전달하는 방식이다¹⁰⁾. 이 장치는 회전 부품에 의해 성능이 유지된다는 점과 가격 때문에 선호되어지진 않는다.

막 가습 방식은 친수성 투과막을 이용하는 것으로 두 유로에서 가스의 습증기 농도차와 온도차를 이용해 수분 및 열을 이송하는 장치이다. 친수성 투과막으로는 Nafion[®] 이 사용되어지고 있으며 막 가습기는 소요 동력이 필요 없고, 수분 공급 성능이 우수하며 비정상시 응답성이 우수하여 연료전지 스택의 가습 요구사항을 만족시키기에 충분하다¹¹⁾. 가습기의 경우 연료전지 스택의 물 관리와 매우 밀접한 관련이 있으므로 반드시 이에 대한 성능의 이해가 필요하다. 하지만 연료전지의 운전 조건에 따른 가습기의 성능에 대한 다양하고 구체적인 결과는 제작사의 데

Table 1 Parameters used in the Experiment

Parameter	Size	Unit
Channel width	1	mm
Channel depth	1	mm
Length of channel	200	mm
Number of channel	10	EA
Effective area of membrane	2000	mm ²
Operating pressure	1.5	bar
Type of membrane	Nafion [®] 115	
Thickness of membrane	0.127	mm

이터 이외에는 문헌상에 찾기 어렵다.

본 연구에서는 정상상태에서 막 가습기로 유입되는 건공기와 습공기의 온도, 유량, 유동배열에 따른 다양한 조건하에서 물질전달 특성을 이해하기 위한 실험을 수행하고 이에 대한 체계적 이해를 도모하고자 한다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험 장치

실험에서 사용한 막 가습기는 양면에 채널이 새겨진 아크릴판과 판 사이에 Nafion[®] 막을 설치하였다. 막은 127 μ m 두께의 Nafion 115로 연료전지용으로 많이 이용되고 있는 막을 사용하였으며, 평판형의 Gas-to-Gas 방식 막가습기를 설계하여 실험하였다. 대다수의 연료전지 시스템은 Gas-to-Gas 막 가습기를 채

Fig. 1 Schematic drawing of internal humidifier

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

택하고 있다. 이는 우수한 열 및 물질 전달 성능을 나타내고 있으며, 추가의 구성품이 요구되거나 전력 손실이 발생하지 않는 Gas-to-Gas 막 가습기의 장점 때문이다^{4,12)}.

Fig. 1은 설계한 평판형 형 막 가슴기의 내부 구조도로 채널의 형상은 폭 1mm, 깊이 1mm에 길이 200mm 이고 이러한 채널이 10개 제작되어 있다. Table 1은 본 실험에서의 변수이다. 또한 가슴기에서 막과 아크릴 채널 사이에서 발생할 수 있는 공기의 유출을 막기 위해 가스킷을 사용하였으며 Nafion[®] 막에서는 농도차에 의한 확산력에 의해 수분 이동이 이루어진다. Fig. 2는 실험장치의 개략도 이다. 두 유체 입구에서 유량을 조절할 수 있도록 MFC와 유량계를 설치하였고 건공기에는 필터를 이용하여 압축기에서 나온 공기의 수분을 제거하였다. 습공기와 가슴기를 통과한 건공기에서 수분이 응축되지 않도록 열선을 이용하여 온도를 제어하였다. 수분의 확산현상이 일어나는 가슴기에서도 응축 방지 및 습공기와 건공기에서의 열전달이 일어나지 않도록 항온조를 사용하여 일정 온도를 유지할 수 있게 하였다.

압력계는 Wika 사의 S-10을 사용하였고, 습도계는 Vaisala 사의 HMT337을 사용하였으며, 열전대는 K-type을 이용하였다. 이러한 센서들로부터 측정된 데이터는 National InstrumentsTM사의 Compact Field

Fig. 3 Dew point temperature of wet air through water bubbler

Point[®]를 이용하여 수집하였고 LabVIEW[™]를 통해 버블러에서 가습되는 공기의 온도를 운전 온도에 맞게 유지되도록 제어 하였고 또한 측정된 데이터 값들을 볼 수 있도록 프로그램을 구축하였다.

2.2 실험 방법

막 가슴기의 물질전달 특성 평가 실험을 위해 건공기와 가슴수의 온도, 유량, 유동배열을 변화시키면서 건공기 출구에서의 상대습도를 측정하였다. 이슬점은 일정한 압력에서 수증기가 포화되는 순간의 온도이므로, 주어진 온도와 압력 조건하에서는 막을 통과한 수분의 이송량을 정량적으로 비교하기에 적합하다.

이슬점 계산에 있어서는 버블리를 통과한 습공기의 상대 습도는 100%로 공급되며 Fig. 3은 버블리를 통과한 습공기의 이슬점 온도를 보여주고 있다. 건공기가 가습기를 통과한 후 함유한 수분의 이슬점은 가습기 후단의 챔버에서 습도계와 열전대를 통해 측정된 상대습도와 온도를 이용하였다.

August-Roche-Magnus approximation에서 유도된 식으로 상대습도와 온도를 이용하여 이슬점 온도를 계산하였다¹³⁾.

Fig. 4 Dew point temperature of exit dry air in terms of dry air and wet air flow rate ($T=60^{\circ}\text{C}$)

Fig. 5 Dew point temperature of exit dry air over selected operating temperature (Flow rate 10lpm, 15lpm, $P=1.5\text{bar}$)

$$\gamma = \frac{17.271 T}{237.7 + T} + \ln\left(\frac{\phi}{100}\right)$$

$$T_{dp} = \frac{237.7\gamma}{17.271 - \gamma} \quad (1)$$

여기서 ϕ 는 가습기 후단 챔버의 상대습도(%), T 는 가습기 후단 챔버의 온도($^{\circ}\text{C}$)이며 T_{dp} 는 이슬점 온도($^{\circ}\text{C}$)이다.

본 실험을 통해 구한 이슬점 온도를 분석하는 과정에서 이용되는 수분확산력이란 습공기와 건공기의 수분 농도차에 의해 발생하는 이송력으로 Motupally 등에 의해 측정되었다¹⁴⁾.

실험에서 사용된 변수는 건공기와 습공기의 온도와 유량 그리고 유동배열이다. 온도는 40°C , 60°C 에서 비교하였으며 이때 가습기로 들어가는 건공기와 습공기의 온도는 같도록 제어하였다. 유량은 온도를 60°C 로 일정하게 유지한 상태에서 변화를 주었다. 유동배열은 평행 유동과 대향 유동의 경우로 온도를 60°C 로 일정하게 유지한 상태에서 유동배열을 변경하여 실험하였다. 또한 모든 실험은 운전압력이 1.5bar의 상태로 실행되었다.

3. 결과 및 토의

3.1 결과

Fig. 4는 동일한 온도에서 유량에 따른 가습을 측정한 결과이다. 건공기와 습공기의 온도는 60°C 로 유지시키고 유동배열은 평행유동이며 건공기와 습공기의 유량을 함께 10lpm에서 25lpm 까지 5lpm 씩 증가시키며 측정하였다. 건공기와 습공기의 유량이 10lpm

Fig. 6 Dew point temperature of exit dry air over selected operating temperature (Flow rate=20lpm, 25lpm, $P=1.5\text{bar}$)

Fig. 7 Comparison of exit dry air dew point between counter flow and parallel flow (P=1.5bar)

일 때 평균 35.9°C로 측정구간 중 가장 높은 값을 보여주고 있으며, 이슬점은 유량증가와 함께 감소하였다.

Fig. 5와 Fig. 6은 평행유동 상태에서 온도 차이에 따른 가습을 보여주고 있다. 동일한 유량에서 가습기의 운전 온도가 40°C에 비해 60°C의 경우에 가습기를 통과한 건공기의 이슬점이 4°C 증가하는 것으로 측정되었다. Fig. 4의 유량에 따른 건공기 이슬점 변화와 동일한 경향을 보이고 있다. 하지만 이슬점의 상대적인 차이는 40°C의 경우가 컸다.

Fig. 7은 운전온도 60°C에서의 유동배열에 따른 수분확산력을 측정한 결과이다. 3000초 동안 연속적으로 측정한 이슬점 온도 데이터를 다음과 같은 조화평균(ensemble average)을 통해 나타내었다.

$$H(x_1 : x_n) = \frac{n}{\frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_2} + \dots + \frac{1}{z_n}} \quad (2)$$

평행유동(parallel flow)에 비해 대향유동(counter flow)에서의 수분확산력이 7°C까지 차이를 보이지만, 유량이 증가함에 따라 유동배열에 의한 효과는 상쇄되는 것을 확인할 수 있다. 특히 25lpm의 높은 유량에서는 유동배열에 의한 수분확산력에 미치는 영향이 무시할만한 수준이었다.

3.2 토의

온도가 일정한 상태에서 유량 증가는 가습기로 유입되는 기체의 속도가 증가하는 것을 의미한다. 속도가 증가하게 되면 두 기체가 유로 내에서 머무는 시간이 감소하게 되는데 Fig. 4에서 보인 결과는 유량의 증가로 인해 물질전달이 이루어지는 시간의 단축 때문에 발생한 것으로 보인다.

Nafion[®] 막의 수분투과성은 수분함유량에 많은 영향을 받는다¹⁵⁻¹⁸⁾. 운전온도의 증가는 막의 수분함유량을 증가시키고 그 결과 수분투과성이 높아지게 된다. 또한 운전온도가 40°C에 비해 60°C의 경우 건공기의 이슬점이 높다. 즉 건공기에 포화될 수 있는 수분의 양이 많다는 것을 의미하며, 이는 습공기와 농도차가 더 크다는 것이다. 수분이 막을 통해 수송되는 현상은 농도차에 의한 확산력에 의해 발생한다고 알려져 있다¹⁴⁾. 농도차이가 더 큰 60°C일 때 수분 확산력이 높아 Fig. 5와 Fig. 6에서의 결과가 발생한 것으로 사료된다.

Fig. 7에서 대향유동의 경우 건공기가 가습기를 통과하는 동안 습공기와 수분함유량 차이가 유지되므로 수분전달이 지속적으로 활발히 이루어진다. 하지만 평행유동은 유로를 지나는 동안 양단에서의 수분함유량 차이가 감소하게 되므로 습공기에서 건공기로 이동되는 수분량이 점차 감소되어 이러한 결과가 나오는 것으로 판단된다. 하지만 25lpm의 높은 유량에서는 대향유동과 평행유동의 수분수송량 차이가 거의 발생하지 않는 것을 볼 수 있다. 유속의 증가로 수분이 이송되는 시간이 부족하여 유동배열의 영향을 받지 않는 것으로 보인다.

본 실험에서는 유량, 운전온도, 유동배열을 바꿔가며 수분확산력의 변화를 확인하였다. 이 중 수분확산력에 가장 큰 영향을 미치는 것은 유동배열의 차이이다. 또한 실험을 통해 알아본 결과 60°C의 온도에서 10lpm의 유량 및 대향유동형으로 운전하는 것이 실험변수 중 가습기 내에서 가장 높은 수분 이동을 보여줄 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 열전달 특성을 배재하고 정상상태 판형 막 가습기의 유량, 온도, 유동형태에 따른 물질 전달 특성을 평판형 막 가습기를 제작하여 실험적으로 살펴보았다.

- 1) 평판형 막가습기를 이용한 물질전달 실험에서는 정상상태에서 온도를 60°C로 일정하게 유지하고 유량을 10lpm에서 25lpm까지 증가시킨 경우, 가습기를 통과한 건공기의 이슬점 온도가 35.9°C에서 9.5°C까지 낮아짐을 보였다.
- 2) 가습기의 운전 온도를 40°C에서 60°C로 증가시킨 경우 건공기 이슬점 온도가 평균 3.9°C 증가되었다.
- 3) 대향유동이 평행유동에 비해 건공기 이슬점 온도가 최대 7°C 까지 개선됨을 알 수 있었다.

후 기

이 연구는 2011년도 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음.

참 고 문 헌

1. D. Picot, R. Metkemeijer, J.J. Bezia and L. Rouveyre, "Impact of the Water Symmetry Factor on Humidification and Cooling Strategies for PEM Fuel Cell Stacks", Journal of Power Sources, Vol. 75, 1998, pp. 251-260.
2. D. Staschewski and Z. Q. Mao, "PEMFC Operation with Extraordinarily Low Gas Pressures and Internal Humidification - Conception and Experimental Prototype Stack", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 24, 1999, pp. 543-548.
3. F. N. Buchi and S. Srinivasan, "Operating Proton Exchange Membrane Fuel Cells without External Humidification of the Reactant Gases-Fundamental Aspects", Journal of Electrochemical Society, Vol. 144, No. 8, 1997, pp. 2767-2772.
4. S. Miachon and P. Aldebert, "Internal Hydration H₂/O₂ 100cm² Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell", Journal of Power Sources, Vol. 56, 1995, pp. 31-36.
5. K. H. Choi, D. J. Park, Y. W. Rho, Y.T. Kho and T. H. Lee, "A Study of the Internal Humidification of an Integrated PEMFC Stack", Journal of Power Sources, Vol. 74, 1998, p. 146-150.
6. T. H. Yang, Y. G. Yoon, C. S. Kim, S. H. Kwak and K. H. Yoon, "A Novel Preparation Method of a Self-humidifying Polymer Electrolyte Membrane", Journal of Power Source, Vol. 106, 2002, pp. 328-332.
7. D. Staschewski, "Internal Humidifying of PEM Fuel Cells", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 21, No. 5, 1996, pp. 381-385.
8. Dongmei Chen, Huei Peng, "A Thermodynamic Model of Membrane Humidifiers for PEM Fuel Cell Humidification Control", Journal of Dynamic Systems, Measurement, Vol. 127, 2005, pp. 424-432.
9. D. Chu, R. Jiang and C. Walker, "Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) Stacks Part 1. Evaluation and Simulation of an Air- Breathing PEMFC Stack", Journal of Power Sources, Vol. 83, 1999, pp. 128-133.
10. R.A. Dubose, "Enthalpy Wheel Humidifiers", Proceeding of 2002 Fuel Cell Seminar, 2002.
11. Ha, T. H., Kim, H. S., Min, K. D., "Experimental and Modeling Study of Humidification Performance of Membrane Humidifier for PEM Fuel Cell", J. of KSAE, 2006, pp. 1766-1771.
12. K. H. Choi, D. J. Park, Y. W. Rho, Y. T. Kho, and T. H. Lee, "A Study of the Internal Humidification of An Integrated PEMFC Stack", J. Power Sources, Vol. 74, 1998, pp. 146-150.
13. Barenbrug A.W.T., "Psychrometry and Psychrometric Charts", 3rd Edition, 3rd Edition, Cape Town, S.A.: Cape and Transvaal Printers Ltd., 1974.

14. S. Motupally, A.J. Becker, J.W. Weidner, "Diffusion of water in Nafion 115 membranes", J. Electrochem. Soc. Vol. 147, No. 9, 2000, p. 3171-3177.
15. T. F. Springer, T. A. Zatwodzinski and S. Gonesfeld, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model", J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 8, 1991, p. 2234-2342.
16. Shan Y, Choe SY, "A high dynamic PEM fuel cell model with temperature effect", J. Power sources, Vol. 145, 2005, p. 30-39.
17. Nguyen TV, White RE. "A water and heat management model for proton - exchange - membrane fuel cells", J. Electrochem Soc, Vol. 140, No. 8, 1993, p. 2178-2186.
18. Dongmei Chen, Wei Li and Huei Peng, "An experimental study and model validation of a membrane humidifier for PEM fuel cell humidification control", J. Power Sources., Vol. 180, 2008, pp. 461-467.