

## 고분자전해질형 연료전지의 가습 방법에 대한 연구

현덕수<sup>†</sup> · 김준범<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>세방전지(주) 중앙기술연구소

<sup>\*</sup>울산대학교 화학공학과

(2003년 5월 27일 접수: 2003년 6월 23일 채택)

## A Study of Humidification Method in PEMFC

Deok-su Hyun<sup>†</sup> and Junbom Kim<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>Global & Yuasa Battery Co., Ltd., Central Institute of Battery Technology

<sup>\*</sup>Department of Chemical Engineering, University of Ulsan

(Received May 27, 2003; Accepted June 23, 2003)

### 초 록

고분자전해질형 연료전지에 사용되는 외부 및 내부 가습기를 통과한 반응 기체의 상대습도와 온도를 측정할 수 있는 시스템을 컴퓨터에 입력되어지는 시스템을 자체적으로 구성하였다. 이 시스템을 이용하여 측정할 경우 10~20분이 경과한 후에 습도 값이 안정되었으므로 가습 측정치에 대한 신뢰성을 향상시킬 수 있었으며, 여러 가지 가습의 영향을 해석할 수 있었다. 측정 장비의 이상을 초래할 수 있는 상대 습도가 100% 부근의 영역에서 지속적으로 측정을 수행할 경우 센서의 오작동 내지 고장의 원인이 될 수 있었으므로 실험시 주의가 필요하였다. 가습기를 통과한 반응기체는 유량이 증가할수록 가습되는 양은 증가하나, 일정 유량 이상이 되면 그 증가폭이 감소하는 경향을 보였는데 이는 가습기를 통과하는 기체의 체류 시간 영향에 기인한 것으로 추정되어진다.

**Abstract:** The humidification measurement system designed in laboratory was used to measure relative humidity and temperature of reaction gases passing through internal or external humidifier which was used in proton exchange membrane fuel cell test station. The relative humidity of gases was stabilized after 10~20 minutes and thus credibility of data could be assured. The effect of relative humidity on fuel cell performance could be analyzed by humidity measurement system. Extreme caution was needed to avoid humidity sensor mal-function or failure which is probable in experiment of high humidity condition near 100%. The amount of water carried by gas through humidifier was increased along the flow rate of gas. However, the extent of increase was lowered at high gas flow rate. These phenomena could be analyzed as residence time effect of gas in humidifier.

**Key words:** Fuel cell, Humidity measurement, Energy efficiency

### 1. 서 론

연료전지는 갈수록 심각해지는 환경문제와 화석연료의 고갈 문제를 해결할 대체 에너지로서 주목을 받고 있으며, 21세기 유망기술 및 산업과 관련하여 발표된 각종 보고서에 포함됨으로써 성장잠재력을 인정받고 있다. 기존의 시스템보다 높은 에너지 효율과 환경 친화력을 가지고 있으므로 자동차 및 발전 부문의 실용화에 높은 전망을 보여주고 있다. 여러 종류의 연료전지 중에서도 고분자전해질형 연료전지(PEMFC)는 가볍고, 고출력이며, 저온에서 운전될 수 있다는 장점으로 인하여 다른 연료전지에 비하여 최근에 많은 연구가 이루어지고 있다.

PEMFC에 사용되는 전해질 막은 anode와 cathode의 분리막

의 역할과 이온전도체로 사용되어진다. 전해질 막의 전도성은 가수화(hydration state)상태에 선형적인 비례 관계를 보이는데 가수화 상태가 높을수록 우수한 전도성을 보유하게 된다<sup>1,2)</sup>. 그러나 가습상태가 필요 이상으로 높을 경우에는 물의 막이 형성되어 가스 투과도가 급격히 떨어지고 연료전지의 성능이 저하된다. 그러므로 연료전지의 우수한 성능을 얻기 위해서는 공급 기체를 적절하게 가습시키는 기술이 필요하다.

현재 연료전지에 사용되는 가습방법으로는 내부가습(internal humidification)과 외부가습(external humidification) 및 직접 물 분사(direct water injection) 등이 있다. 단위전지나 비교적 용량이 적은 stack의 경우에는 외부가습이 주로 사용되며, 용량이 일정규모 이상인 stack의 경우에는 내부가습의 형태가 유리하다고 할 수 있다.

외부가습은 일반적으로 널리 사용되고 있는 기체 포말

<sup>†</sup>E-mail: jbkim@mail.ulsan.ac.kr

(bubbling)에 의한 방법으로 물이 채워진 용기를 공급기체가 통과함으로써 가습이 되고 기체의 이슬점 조절이 용이하다는 이점을 가지고 있다. 내부가습은 물이 투과될 수 있는 막막을 stack 내부에 사용하여 기체습도를 높이는 방법과 직접 전해질 막을 가습하는 방법, 다공성 bipolar plate에 의한 가습 등이 있다. 물이 투과할 수 있는 고분자막을 사이에 두고 한쪽은 공급 가스가 지나가고 다른 쪽은 물이 지나가게 설계한다. 막을 통과한 물로 가습되게 함으로써 추가적인 온도조절을 할 필요가 없고, 가습되는 물의 기화열이 stack의 냉각에 직접 기여할 수 있다는 장점이 있다. 고압의 기체를 공급하여 미세한 물 입자를 발생시키는 직접 물 분사 가습방법 및 여러 가지 신기술 개발이 이루어지고 있다<sup>3-7)</sup>.

PEMFC 상용화 개발에 있어 에너지 효율에 직접적인 연관이 있는 시스템의 최적화 설계가 필수적이다. 공급되는 기체에 대한 가습의 역할은 stack 및 시스템 설계에 있어 고려하여야 할 중요한 구성요소 중의 하나이며, 이것은 전체 시스템의 성능, 효율 및 가격에 주된 영향을 미칠 수 있다.

본 연구에서는 PEMFC에 사용되어지는 외부 및 내부 가습기를 통과한 기체의 가습자료가 실시간으로 컴퓨터에 입력되어지는 측정시스템을 자체적으로 구성한 후 신뢰성에 대한 실험을 수행하였으며, 단위전지의 성능변화를 통하여 가습 기술의 필요성을 확인할 수 있었다. 또한 가습의 주요 인자인 공급되는 기체의 유량에 대한 실험을 통하여 가습된 기체의 가습 정도 및 가습 인자에 대한 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 단위 전지 성능 평가

단위 전지의 성능 실험에 사용된 MEA(membrane and electrode assembly)는 E-tek사의 1.0 mg Pt/cm<sup>2</sup>인 전극을 membrane에 135°C, 1 Mton에서 90초 동안 압착하여 제조한 후 실험을 수행하였다. Electronic load는 Hewlett Packard사의 HP-6060B를 사용하였으며, 본 연구실에서 개발한 program에 의하여 전압과 전류 값이 자동적으로 컴퓨터에 입력되는 시스템을 사용하여 연료전지 실험을 수행하였다.

### 2.2. 가습부 평가 시스템 구축

공급되는 기체가 가습된 정도를 측정하기 위한 시스템을 Figures 1과 2에 나타내었다. Figure 1의 경우는 외부 가습 측정 장치(external humidification system)를 보여주며, Figure 2는 내부 가습 측정 장치(internal humidification system)를 나타내고 있다. 이 시스템들은 공급되는 기체를 가습시키는 가습부(humidifier section)와 가습된 기체의 상대습도와 온도 자료를 확보하는 측정 장치부(hygrometer vessel)로 구성되어있다.

습도 측정 장치는 가습기에서 나오는 기체의 가습 정도를 정확히 측정하기 위하여 습도계(hygrometer)가 장입될 수 있도록 제작하여 사용하였으며, 자세한 장치도를 Figure 1에 확대하여 나타내었다. 기체의 유입방향을 습도 감지기(sensor)와 직각으로 배치하여 가습기에서 나오는 기체의 가습 정도를 효과적으로 측정할 수 있도록 하였다. 기체의 배출 부위는 오목하게 제작하여 습도 측정 장치 내부에 물이 응축되더라도 효과적으로 배출될 수 있게 함으로서 잔류하는 물에 의한 습도 측정의 오차가 최소화 될 수 있도록 설계하였다. 습도 측정 장치의 상부에는 건조한 질소 기체가 유입될 수 있도록 제작함으로써 측정통 내부에 잔류된 수분을 제거할 수 있도록 하였고, 연속실험을 수행할

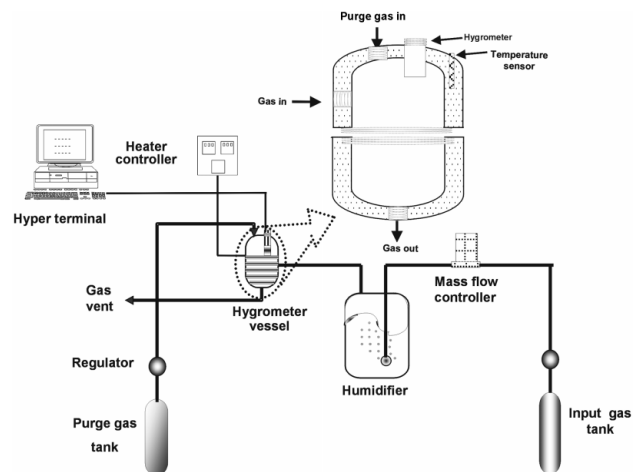


Fig. 1. Humidity measurement system for external humidification.

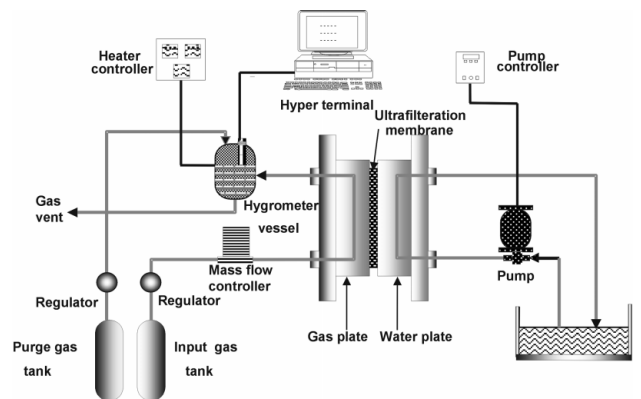


Fig. 2. Humidity measurement system for internal humidification.

경우 측정값의 초기화 상태를 유지할 수 있도록 하였다. 수소와 전기적 센서가 혼재할 경우 발생할 수 있는 실험상 위험성을 경감시키기 위하여 가습 측정에 사용된 습도계는 방폭형 humidity and temperature unit을 사용하였으며, power supply는 SEMI powerter를 사용하였다. Omega사의 flexible heating tape과 한영전자의 디지털 온도조절기인 DX-DCSNG control unit과 TPR을 사용하여 습도 측정 장치의 온도를 조절하였다. 습도와 온도가 일정시간 간격마다 자동 측정되어 컴퓨터에 excel 형태로 저장될 수 있는 체제를 구축하였다.

실험에 사용된 외부 가습기는 diffuser를 통하여 bubbling이 될 수 있도록 설계된 1600 cm<sup>3</sup>의 것을 사용하였으며, 내부 가습기는 자체적으로 설계하여 제작한 접촉 면적이 50 cm<sup>2</sup>인 것을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 가습에 대한 성능 변화

공급되는 기체가 가습기를 통과한 후 연료전지에 유입되는 경우와 가습기를 통과하지 않은 건조 기체가 연료전지에 유입되는 경우를 단위전지의 성능실험으로 비교함으로써 가습의 필요성에 대하여 언급하고자 한다. Figure 3은 기체의 가습에 대한 성능 변화를 나타낸 것이다. 연료기체가 가습된 상태로 공급되

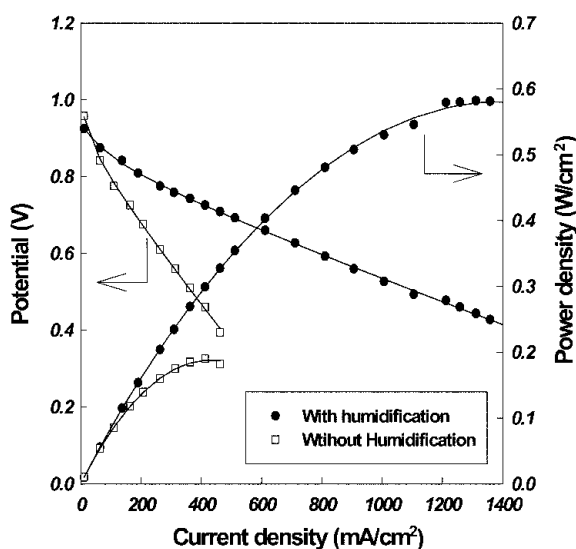


Fig. 3. Effect of humidification on performance  $T(\text{H}_2/\text{cell}/\text{O}_2) = 90/80/85^\circ\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2/\text{O}_2) = 1/1$  atm.

는 경우는 수소측을  $90^\circ\text{C}$ 로 산소측을  $85^\circ\text{C}$ 로 가습기의 온도를 유지함으로써 상압의 조건하에서  $80^\circ\text{C}$ 로 운전되어지는 연료전지에 충분한 수분이 공급되도록 하였다. 가습되지 않은 기체가 공급되는 경우는 연료전지 온도를 상압에서  $80^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 수소와 산소기체를 상온에서 건조된 상태로 공급하였다. 두 경우의 성능을 비교하여 보면, 공급기체의 가습이 이루어진 경우에는  $0.6$  [V]에서  $800$  [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]를 보이는데 비하여 공급기체의 가습이 이루어지지 않은 경우에는  $250$  [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]로 성능저하가 나타남을 확인할 수 있었다. 이와 같이 가습되지 않은 기체가 가습된 경우에 비하여  $1/3$  정도 낮은 성능을 보이는 이유는 상온의 건조기체가 고온으로 운전되는 연료전지 내로 유입됨으로서 상대습도 차이에 의하여 전해질 막의 수분을 빼앗아가서 건조화를 가속화시키는 것으로 해석할 수 있다. 이로 인하여 전해질 막의 전도성이 저하되고 성능이 낮아지게 되는 것이다. 따라서 우수한 성능의 연료전지를 확보하기 위해서는 전해질 막에 충분한 수분이 공급되어야 하며, 이를 위하여 공급기체를 적절히 가습시키는 기술이 필요하다는 것을 확인할 수 있었다.

본 실험에서는 최근에 많이 사용되어지는 내부와 외부 가습 방법에서의 유량, 온도 및 가스 종류에 대한 가습상태를 확인하고자 실험을 수행하였다. 이러한 실험을 통하여 연료전지의 성능을 향상시키고 동시에 불필요한 에너지 손실을 절감함으로써 연료전지의 상용화 개발에 이바지할 수 있을 것으로 사료되어진다.

### 3.2. 가습 측정 시스템의 신뢰성 시험

가습 실험에서 측정된 습도 값의 신뢰도를 확보하기 위하여 일정온도와 유량을 유지하면서 시간에 대한 상대 습도의 변화를 측정하는 안정화 정도에 대한 실험을 수행하였다. 외부가습 방법에서는 가습기와 습도 측정 장치의 온도를 동일하게 맞추어 실험을 수행하였으며, 내부가습에서는 stack으로 유입되는 물의 온도와 습도 측정 장치의 온도를 동일하게 맞춘 상태에서 실험을 수행하였다. 대용량 stack에 주로 사용되는 내부가습에서는 많은 기체 유량이 필요하므로  $60^\circ\text{C}$ 에서 수소의 기체 유량을  $0.5\sim 10$  [ $\text{L}/\text{min}$ ]으로 변화시키면서 실험을 수행하였으며 그

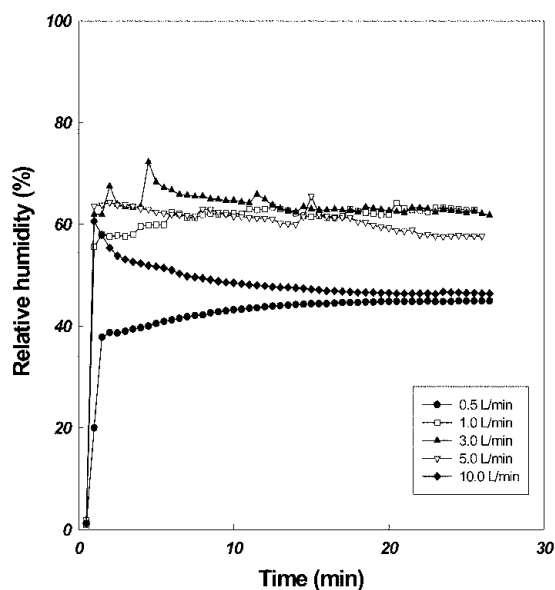


Fig. 4. Transient response of relative humidity (internal humidification).

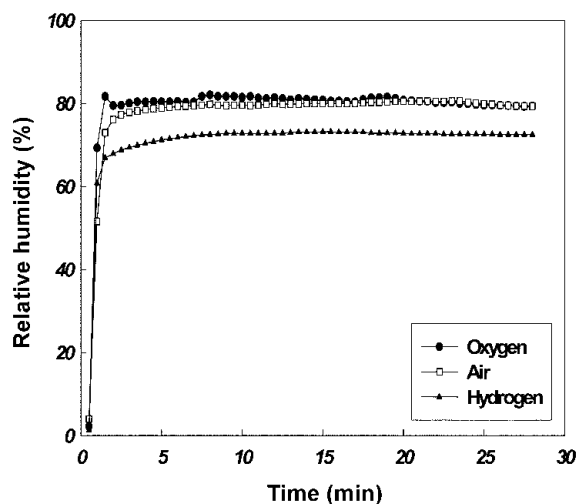


Fig. 5. Transient response of relative humidity (external humidification).

결과를 Figure 4에 나타내었다. 내부가습의 경우 상대습도 값에 다소 변화가 있었으나 20분이 경과한 후에 안정화되는 것을 관찰할 수 있었다.

단위 및 소용량 연료전지에 주로 사용되는 외부가습에서는 온도를  $40^\circ\text{C}$ , 유량을  $1$  [ $\text{L}/\text{min}$ ]으로 고정시키고 기체를 종류별로 주입하여 실험을 수행하였으며 시간에 대한 상대습도의 변화를 Figure 5에 나타내었다. 외부가습의 경우 10여분이 경과한 후에 상대습도 값이 안정화되는 것을 관찰할 수 있었다. 실험을 수행하기 전에 습도측정 장치내부를 질소로 purge 하였기 때문에 Figures 4와 5에서 볼 수 있는 바와 같이 초기 2~3분 내에서 상대습도 값이 급격히 변화하였다. 실험 변수에 대한 연속 실험을 수행할 경우 측정값의 초기화 상태가 되었음을 나타낸다. 10~20분경과 후에 모든 기체의 상대습도가 안정화됨을 볼 수 있었으며, 이를 이용하여 여러 가지 가습의 영향을 해석할 수

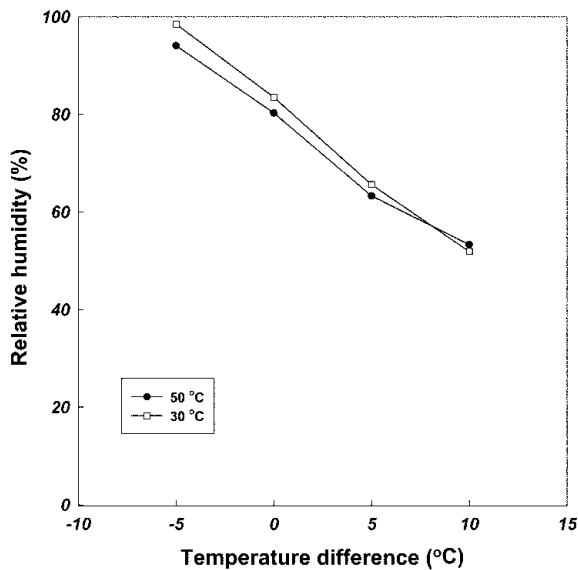


Fig. 6. Relative humidity profiles along temperature difference between hygrometer vessel and external humidifier.

있었다. 앞으로 제시되는 외부가습 및 내부가습의 상대습도 측정값은 Figures 4와 5에서 보여준 바와 같이 일정한 값으로 안정화된 상태의 결과를 취하여 사용하였다.

Figure 6은 습도 측정 장치의 온도에 따른 상대습도의 변화를 나타낸 것이다. 가습기의 온도를 30°C와 50°C로 일정하게 유지하고 습도 측정 장치의 온도를 가습기에 대해서 -5°C ~ 10°C로 변화시키면서 상대습도를 측정한 실험 결과이다. 공급되어지는 기체로는 산소를 사용하였으며 1 [L/min]의 유량으로 공급하였다. Figure 6에서 볼 수 있는 바와 같이 습도 측정 장치의 온도가 증가할수록 상대습도가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 가습되는 정도를 확인하기 위해서는 상대습도도 중요하지만 온도에 대한 기준점이 될 수 있는 증기압과 공급되는 물의 양에 대한 해석도 이루어져야 한다. 습도계에서 실시간으로 측정된 온도와 상대습도를 이용하여 증기압을 계산할 수 있다. 이와 같이 계산된 증기압을 이용하여 기체의 유량에 대한 가습되는 물의 양을 식 (1)을 사용하여 계산할 수 있다. 식 (1)에서 아래첨자 A는 수증기를 나타내고, B는 건조한 기체를 나타내고 있다<sup>8)</sup>.

$$N_A = \frac{P_A}{P_B} - \frac{P_B V_B}{RT} = \frac{P_A V_B}{RT} \quad (1)$$

N : water phase [mol/min]

P : vapor pressure [mmHg]

V : input gas volume rate [L/min]

R : gas constant

T : absolute temperature [K]

Figure 6에서 제시된 상대습도를 증기압으로 전환하여 계산한 결과를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에서 볼 수 있는 바와 같이 가습기와 습도 측정 장치의 온도 차이를 -5°C ~ 10°C로 변화시켜도 증기압은 크게 변하지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 가습기와 습도 측정 장치의 온도를 다르게 유지할 경우 상대습도는 온도가 증가함에 따라 선형적인 감소를 보이지만, 증기압은 크게 변화되지 않으면서 일정한 값을 갖는 경향을 보였다.

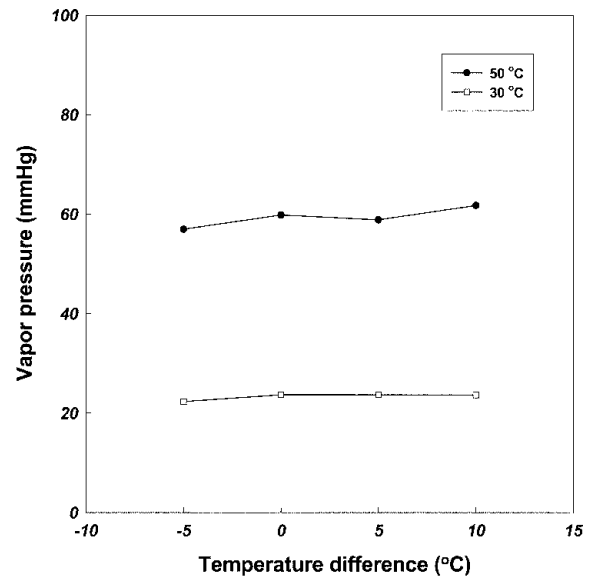


Fig. 7. Vapor pressure profiles along temperature difference between hygrometer vessel and external humidifier.

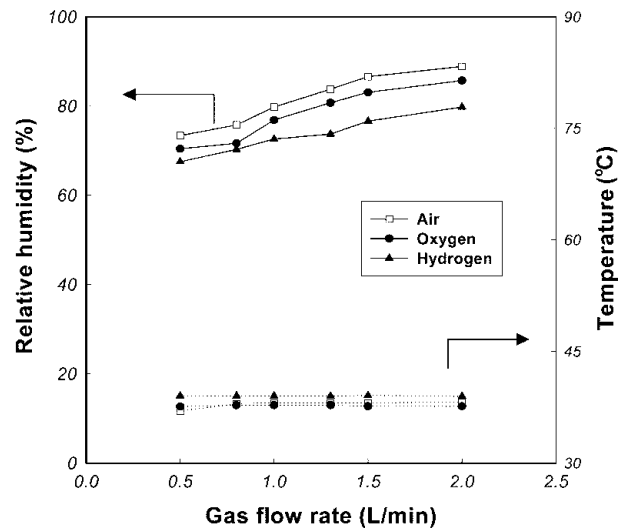


Fig. 8. Relative humidity and temperature profiles along gas flow rate (external humidification).

이와 같은 현상은 가습기의 온도가 일정하게 유지되기 때문에 공급되는 기체에 가습되는 양은 일정하다는 것을 보여주고 있는 것이다. 따라서 가습기와 습도 측정 장치의 온도차이가 발생하여도 이에 대한 자료가 있으면 연료전지에 공급되는 기체의 가습정도에 대한 해석에는 어려움이 없었다. 상대습도가 100% 부근 영역의 조건을 측정할 경우에는 측정치의 계기오차 범위가 확대될 뿐만 아니라 측정 장비의 이상을 초래하는 원인이 되므로 실험시 주의가 요구되었다.

### 3.3. 공급 기체의 유량에 대한 가습의 영향

외부 가습기를 통과한 기체의 유량에 대한 상대습도의 변화를 Figure 8에 나타내었다. 가습기와 습도 측정 장치의 온도를 40°C로 동일하게 유지한 상태에서 기체의 공급유량 증가에 대한 상대습도의 결과를 나타낸 것이다. Figure 8에서 볼 수 있는

바와 같이 기체의 유량이 증가할수록 상대습도도 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 기체 유량의 증가에 대하여 가습되는 양의 증가폭이 감소하는 경향을 볼 수 있었는데, 이는 공급되는 기체가 가습기를 통과할 때의 체류 시간과 포말 효과에 의한 영향으로 사료되어진다. 공급되는 기체의 유량이 2 [l/min] 이하인 경우에는 유량이 증가할수록 diffuser에 의한 포말 현상과 외류현상이 활발해져서 가습되는 양이 증가하는 것으로 사료된다.

내부가습 실험에서 유입되는 물의 온도와 습도 측정 장치의 온도를 60°C로 동일하게 고정시키고 물의 유량을 104 [ml/min]으로 유지한 조건하에서 기체 유량에 대한 상대습도의 변화를 Figure 9에 나타내었다. Figure 9에서 볼 수 있는 바와 같이 기체의 유량이 0.5 [l/min]인 경우에는 상대습도가 낮은 값을 보이다가 0.7~3 [l/min]의 범위에서는 일정한 값을 유지하고 그 이상의 범위에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 기체의 유량이 0.5 [l/min]인 경우에 상대습도가 낮은 것에 대한 이해는 다소 어려웠으나 stack 제작 시에는 대용량의 기체유량이 필요하므로 적은 기체유량에 대한 해석은 차후 수행할 계획이다.

기체의 유량 변화에 대해서 연료전지에 공급되는 물의 양으로 환산하였을때 유량이 증가할수록 공급되는 전체 물의 양은 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 식 (1)에서 보여주는 바와 같이 공급되는 기체 유량의 증가가 상대습도와 온도에 의하여 계산된 증기압의 감소를 보완한 것으로서 실제로 가습되는 물의 절대량은 증가하는 것으로 나타난다. 내부가습의 경우에 기체가 일정 유량까지는 상대습도가 일정하게 유지되다가, 일정 유량 이상이 되면 감소하는 경향과 이를 물의 양으로 환산한 경우에는 기체 유량의 증가에 대한 공급되는 물의 양의 증가폭이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 현상은 공급되는 기체가 내부가습기를 통과하는 체류 시간의 영향에 기인한 것으로 추정되어진다. 고분자 전해질형 연료전지의 운전에 있어서 물의 양도 중요하지만 상대습도도 중요한 요소이다. 연료전

지로부터 생성되는 물의 양과 외부로부터 공급되는 물의 양이 부족할 경우 전해질 막의 전도성이 저하되어 성능이 낮아질 수 있고, 반대로 물의 양이 과잉으로 존재할 경우에는 확산층에 수막이 형성되어 기체공급이 급격히 줄어들어 성능이 낮아질 수 있다. 조건별로 최적의 가습조건을 도출하여 운전할 경우 연료전지를 고효율로 유지할 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

공급되는 기체가 가습기를 통과하여 연료전지로 유입되는 경우와 건조한 공기가 연료전지로 유입되는 경우를 단위 전지 성능 실험을 통하여 비교하였다. 연료전지에서 우수한 성능을 확보하기 위해서는 전해질 막에 충분한 수분을 공급해야 한다는 사실을 확인할 수 있었다. 고분자 전해질형 연료전지에서 사용되는 가습기를 통과하는 기체의 상대습도와 온도가 실시간으로 측정되어 컴퓨터에 자료를 축적하는 시스템을 자체 구성하였다. 10~20분이 경과한 후에 상대습도 값이 안정화되는 것을 관찰할 수 있었으며, 이와 같은 장비를 사용하여 여러 가지 가습의 영향에 대한 연료전지의 성능을 해석할 수 있었다. 가습기와 습도 측정 장치의 온도 차이가 발생하여도 이에 대한 자료가 있으면 가습 영향을 해석하는 데는 어려움이 없었다.

기체의 유량이 증가할수록 가습되는 양은 증가하나, 일정 유량 이상이 되면 그 증가폭이 감소하는 것은 가습기를 통과하는 기체 체류시간의 영향에 기인한 것으로 추정되어진다. 이 경우에 가습되는 물의 양도 중요하지만 상대습도도 중요한 요소이므로 조건별로 최적의 가습조건을 도출하여 운전하여야만 연료전지를 고효율로 유지할 수 있을 것이다.

#### 참고문헌

1. B. Baradie, C. Poinson, J. Y. Sanchez, Y. Piffard, G. Vitter, N. Bestaoui, D. Foscallo, A. Denoyelle, D. Delabouglier and M. Vaujany, "Thermostable ionomeric filled membrane for H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cell", *J. Power Sources*, **74**, 8 (1998).
2. T. A. Zawodzinski, M. Neeman and L. O. Stillernd "Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membrane", *J. Phys. Chem.*, 95 (1991).
3. M. C. Wintersgill and J. J. Fontanella, "Complex impedance measurements on nafion", *Electrochim. Acta*, **43**, 1533 (1998).
4. K. H. Choi, D. J. Park, Y. W. Rho, Y. T. Kho and T. H. Lee, "A study of internal humidification of an integrated PEMFC stack", *J. Power Sources*, **74**, 146 (1998).
5. P. L. Reid and S. C. Duncan, "Gas humidification process", *U. S. Patent* 4,759,882, (1988).
6. D. L. Wood, III, J. S. Yi and T. V. Nguyen, "Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cells", *Electrochim. Acta*, **43**, 3795 (1998).
7. C. Y. Chow and B. W. Wozniczka, "Electrochemical fuel cell stack with humidification section located upstream from the electrochemically active section", *U. S. Patent* 5,382,478 (1995).
8. W. L. McCabe, J. C. Smith, and P. Harriott, "Unit operations of chemical engineering", 5th ed., McGraw-Hill, Inc., New York, pp. 738-745 (1993).

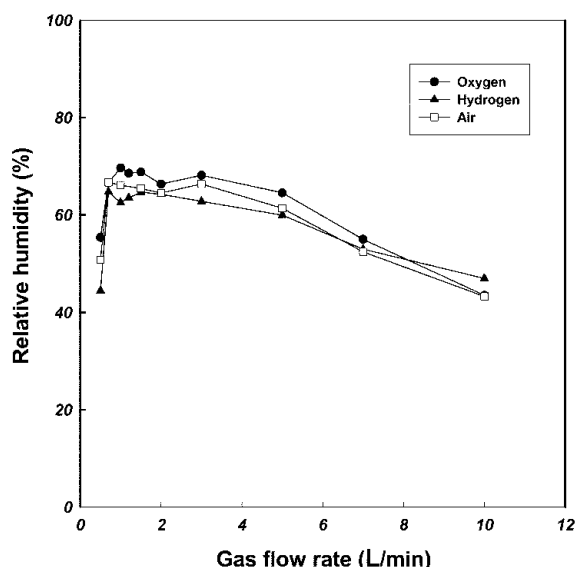


Fig. 9. Relative humidity profiles along gas flow rate (internal humidification).