

## 고분자 전해질형 연료전지의 막 내에서 수분이동에 대한 모델링

최경환 · 이승재 · 설용건<sup>†</sup> · 이태희

연세대학교 화학공학과  
(1995년 5월 9일 접수, 1995년 9월 19일 채택)

### Modeling for Water Transport in the Membrane of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

Kyoung Hwan Choi, Seung Jae Lee, Yong Gun Shul<sup>†</sup> and Tae Hee Lee

Department of Chemical Engineering, Yonsei University  
(Received 9 May 1995; accepted 19 September 1995)

#### 요 약

고분자 전해질형 연료전지에서 수분 및 반응기체가 막과 전극 내에서 정상상태로 흐를 때 1차원 확산모델식으로부터 막 내의 수분분포와 막 저항값을 계산하였다. 막 내의 수분함량은 anode에서 cathode로 갈수록 증가하였으며, 전류밀도가 증가할수록 anode와 cathode사이의 수분의 농도구배차는 크게 나타났다. 또한 전해질막의 두께가 얇을수록 그리고 전지의 작동온도가 높을수록 수분의 함량이 증가하였고 막 저항값은 감소하였다. 모델식으로부터 얻은 성능곡선은 막 저항 분극 영역에서 실험에 의한 성능곡선과 근사하게 일치하였다.

**Abstract**—When water and reactant gases keep steady-state flow in the membrane and electrode of polymer electrolyte membrane fuel cell, water distribution and membrane resistance in the membrane were calculated from one dimensional diffusion model equations. Water content in the membrane increased from anode to cathode and the difference of the water concentration gradient between anode and cathode increased at higher current density. The thinner membrane and the higher operating temperature, the water concentration increased and the membrane resistance decreased. The performance plot calculated by mathematical modeling approximately agreed with the performance plot measured by experiments in the range of membrane resistance overpotential.

**Key words:** PEMFC(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), Water Content, Water Transport, Membrane Resistance

#### 1. 서 론

고분자 전해질형 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 이온전도성 고분자막을 전해질로 사용하는 연료 전지이다. 이러한 고분자 전해질형 연료전지는 전지안에서의 부식 문제를 해결하면서 다른 연료전지와 비교하여 수명이 길고 높은 에너지 효율 및 전류밀도를 나타내며 저온에서의 작동이 가능하고 전지의 제조가 간단하다는 장점이 있다[1-5].

고체 고분자막을 전해질로 사용하는 고분자 전해질형 연료전지에서 높은 전류밀도를 얻기 위하여 고분자막의 성능은 매우 중요한 인자이다. 막은 건조되면 이온전도 작용을 효율적으로 하지 못하기 때문에 전해질막은 충분한 수분을 함유하고 있어야 한다. 전지가 작동하는 동안 수분은 막을 통해 이동하는 수소이온을 따라 anode에서 cathode로 이동하게 되며, 이러한 현상은 막의 anode쪽은 건조시키고 막의 cathode 표면에는 수막(water film)을 형성시키게 된다. 또한 cathode에서는 cathode 표면에서 일어나는 전기화학적

산소환원반응에 의하여 더 많은 수분을 함유하게 된다. 따라서 anode에는 막이 건조되는 것을 방지하기 위하여 수분을 공급해야 하고, cathode에는 산소반응기체의 흐름을 막는 수막이 형성되지 못하도록 수분을 제거해야 한다. 수분의 생성과 증발속도 사이의 불균형은 전극 내에서의 flooding과 막의 탈수화를 일으키므로 급격한 성능의 저하를 나타낸다. 그러므로 고분자 전해질형 연료전지에서 수분의 균형을 유지하기 위한 반응 기체에 적절한 가습은 고성능 달성을 위한 가장 중요한 조작 변수이다[6, 7].

고분자 전해질막 내에서의 수분 분포는 여러 연구그룹들에 의해 다양한 수준에서 모델화되어왔다. Verbrugge와 Hill[8]은 묽은 용액이론을 근거로 전달 특성에 대한 광범위한 모델링을 했으며, Fales [9] 등은 수분투과도와 전기삼투에 근거한 등온수분도를 발표하였다. 이 모델은 상대적으로 단순하지만 막의 수화조건에 대한 광범위한 결론을 얻을 수 있었다. 또한 Fuller와 Newman[10]은 연료전지 막 내에서의 수분 전달을 설명하기 위하여 농축용액이론과 전달 특성에 대한 문헌 자료를 응용하였으며, Bernardi[11]는 막이

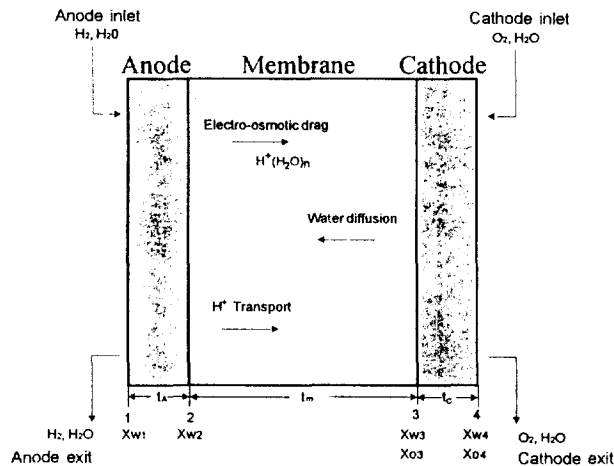


Fig. 1. Schematic diagram of PEM fuel cell.

균일하게 수화되었다고 가정하고 기체 확산전극을 통한 전달을 고려하였다.

본 연구는 고분자 전해질형 연료전지에서 수분과 반응기체가 막과 전극 내에서 정상상태로 흐를 때 1차원 확산모델식으로부터 전류 밀도에 따른 막 내의 수분함유량을 이론적으로 계산하여 막 내의 수분분포를 확인하였고, 막과 전극 내에서의 수분과 반응기체의 농도구배와 막 저항값을 얻었다. 또한 전지의 작동온도와 사용된 전해질막의 두께에 따른 수분의 농도구배를 계산하였고, 실험에 의한 전류-전압곡선과 모델식에 의한 전류-전압곡선 사이의 근사 정도를 알아보았다.

## 2. 수분 이동에 대한 모델링

Fig. 1은 막과 전극 내에서의 수분이동과 반응기체사이의 흐름 모델식을 얻기 위한 개략도이다. 연료전지는 기체 확산 전극인 anode와 cathode 그리고 전해질막으로 구성되어 있다. 가습 기체는 막/전극 계면을 통과하고, 이 계면을 지나는 물은 막을 수화(hydration)시키게 된다. 공급되는 수분이외에 부가적으로 생기는 수분은 cathode쪽의 산소환원반응에 의한 생성물이다. 막 내에서의 수분의 이동은 다음의 두 가지로 설명할 수 있다. 하나는 anode에서 cathode로 이동하는 수소이온에 의한 전기삼투이고 다른 하나는 농도 구배차에 의한 수분의 역확산이다. 전기삼투와 산소환원반응에 의한 수분 생성은 cathode쪽에 과량의 수분이 생기도록 하므로 막 내에는 농도 구배가 존재하게 된다[12-16].

### 2-1. 기본가정

- (1) 수분과 반응기체는 1차원, 정상상태 흐름
- (2) Anode와 cathode 흐름 유로 내의 유체조성은 일정
- (3) Anode와 cathode의 반응기체 흐름은 가습기 온도에서 수증기와 포화상태
- (4) Anode와 cathode의 반응기체 혼합물은 이상기체처럼 행동
- (5) 압력차에 의한 농도 구배는 무시

### 2-2. 모델식

#### 2-2-1. 도입 흐름 유로에서의 연속방정식

전지의 일정한 전류를  $J$ 라고 할 때 anode로 들어오는 수소의 몰유속,  $I$ 는  $J/2F$ 가 된다. Fig. 1에서 수소와 수분은 왼쪽에서 오른

쪽으로 즉, 계면 번호가 증가하는 방향으로 흐를 때 '+'이고 산소는 반대 방향으로 흐를 때 '-'인 것으로 생각한다.  $\alpha$ 가 몰 유속  $I$ 에 대한 계면 1 또는 2에서의 수분 유속의 비라고 하면 계면 1과 2를 지나는 anode와 cathode의 수분유량(또는 flux)은 각각 다음과 같은 관계를 갖는다[12].

$$I = \frac{J}{2F} = N_{H_2,1} = 2N_{O_2,4} = \frac{N_{w,1}}{\alpha} = \frac{N_{w,2}}{(1+\alpha)} \quad (1)$$

Anode와 cathode 도입 기체는 가습기의 온도에서 수증기와 포화 상태이므로,

$$x_{w,A,inlet} = \frac{P_{A,sat}}{P_A}; \quad x_{w,C,inlet} = \frac{P_{C,sat}}{P_C} \quad (2)$$

수분에 대한 물질수지로부터 anode 도입유량과 배출유량의 차가 계면 1에서의 수분의 양이다.

$$N_{w,A,inlet} - N_{w,A,exit} = N_{w,A} \quad (3)$$

여기서 양론계수  $v_H$ 는  $N_{H_2,inlet}/N_{H_2,1}$ 이다.

Cathode에서의 유량을  $I$ 에 대해 나타내면,

$$N_{w,C,inlet} = \frac{x_{w,C,inlet} v_O I}{2(1-x_{w,C,inlet})}; \quad N_{O,inlet} = \frac{v_O I}{2} \quad (4)$$

$$N_{w,C,exit} = N_{w,C,inlet} + (1+\alpha)I; \quad N_{O,exit} = \frac{(v_O-1)I}{2} \quad (5)$$

$$N_{total,C} = \left[ \frac{v_O}{2(1-x_{w,C,inlet})} + \alpha + \frac{1}{2} \right] I \quad (6)$$

계면 4에서의 수분과  $O_2$ 의 몰분율  $x_{w,4}$ ,  $x_{O,4}$ 은 계면 4에서의 전체 유량에 대한 수분 또는 산소유량의 비이다.

$$x_{w,4} = \frac{N_{w,C,exit}}{N_{total,C}} = \frac{x_{w,C,inlet} v_O + 2(1+\alpha)(1-x_{w,C,inlet})}{v_O + (2\alpha+1)(1-x_{w,C,inlet})} \quad (7)$$

$$x_{O,4} = \frac{N_{O,exit}}{N_{total,C}} = \frac{(v_O-1)(1-x_{w,C,inlet})}{v_O + (2\alpha+1)(1-x_{w,C,inlet})}$$

이와 동일한 방법으로 계면 1에서의 수분의 몰분율은 식 (3)으로부터 얻을 수 있다.

$$x_{w,1} = \frac{v_H x_{w,A,inlet} - \alpha(1-x_{w,A,inlet})}{x_{w,A,inlet} - \alpha(1-x_{w,A,inlet}) + v_H - 1} \quad (8)$$

이러한 연속조건을 통해  $x_{w,1}$ ,  $x_{w,4}$ 과  $x_{O,4}$ 을 플러스,  $I$ 에 대한 계면 1을 지나는 수분 플럭스의 비,  $\alpha$ 와 입력변수로 나타낼 수 있다.

#### 2-2-2. 전극 내에서의 기체확산

반응기체의 확산방향을  $z$ 라고 할 때, 확산에 대한 Stefan-Maxwell식을 이용해 각 성분의 구배를 몰분율로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dx_i}{dz} = RT \sum_j \frac{x_i N_j - x_j N_i}{PD_{ij}} \quad (9)$$

식 (9)로부터 anode를 지나는  $x_{w,A}$ 와 cathode를 지나는  $x_{w,C}$ ,  $x_{O,C}$ 에 대한 미분 방정식을 얻을 수 있다.

$$\frac{dx_{w,A}}{dz} = \frac{RTI}{P_A D_{wH}} [x_{w,A}(1+\alpha) - \alpha] \quad (10)$$

$$\frac{dx_o}{dz} = \frac{RTI}{P_c} \left[ \frac{x_o(1+\alpha) + 0.5x_{wC}}{D_{wO}} \right] \quad (11)$$

$$\frac{dx_{wC}}{dz} = \frac{RTI}{P_c} \left[ \frac{0.5x_{wC} - x_o(1+\alpha)}{D_{wO}} \right] \quad (12)$$

확산계수  $D_{wH}$ ,  $D_{wO}$ 는 Fuller, Schettler, Gidding's relation으로부터 얻을 수 있다[17]. 식 (10)은 anode전극의 두께  $t_a$ 에 대해 적분할 수 있으며 이 때의 초기조건은 계면 1에서  $z=0$ 일 때  $x_{wA}=x_{w1}$ 인데 이것은 식 (8)로부터 얻을 수 있다. 따라서 계면 2에서의  $x_{w2}$ 를 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$x_{w2} = \left( x_{w1} - \frac{\alpha}{1+\alpha} \right) \exp\left( \frac{RTIt_a}{P_a D_{wH}} \right) + \frac{\alpha}{1+\alpha} \quad (13)$$

식 (11), (12)는 계면 3에서의  $x_{O3}$ 와  $x_{w3}$ 를 얻기 위하여 계면 4에서 식 (7)의 초기조건으로부터 동시에 적분될 수 있다. 이 연립 미분 방정식에 대한 적분은 수치해석방법을 사용하여 구할 수 있다.

### 2-2-3. 막 내의 수분 이동

수분의 포화압력,  $P_{sat}$ 는 다음의 실험식으로부터 얻을 수 있다[18].

$$\log_{10} P_{sat} = -2.1794 + 0.02953T - 9.1837 \cdot 10^{-5} T^2 + 1.4454 \cdot 10^{-7} T^3 \quad (14)$$

일반적으로 수분함량,  $\lambda$ 는 전자수에 대한 물분자 수의 비( $H_2O/SO_3^-$ )로 정의되는데, Zawodzinski 등이 다양한 농도의 염화리튬 수용액 위에서 평형상태에 있는 막의 무게를 측정함으로써 Nafion 117에 대하여  $\lambda$ 값을 수분의 활동도의 함수로 나타내었다. 모델에서 사용된  $\lambda$ 와 수증기 활동도,  $a$ 사이의 실험적 관계식은 다음과 같다[12].

$$\lambda_{(30)} = 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36.0a^3, \quad 0 < a \leq 1 \quad (15)$$

그러나 온도에 따른  $\lambda$ 값이 없기 때문에 30°C에서 수증기와 평형 상태에 있는 막의  $\lambda$ 값을 기준으로 다른 온도에 응용하였다. 즉 막이 액상의 물에 완전히 잠겨서 있고, 100°C 온도에서 완전히 포화되었을 때  $\lambda$ 의 최대값을 22( $=\lambda_{max}$ )라 가정하고, 물의 물분율에 따라  $\lambda$ 의 값을 선형적으로 증가시켰으며 과포화수증기의 물분율을  $x_{w,sat}$ 에서  $3x_{w,sat}$ 까지 증가시켰다[12]. 따라서  $\lambda$ 값의 범위는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$1 \leq \frac{x_w P}{P_{sat}} \leq 3, \quad \lambda = 20 + \left( \frac{x_w P}{P_{sat}} - 1 \right) \quad (16)$$

또한 물에 완전히 수화된 막 내의 전위차에 의하여 이동하는 수소이온당 물분자의 수는 일반적으로  $2.5 \pm 0.2$ 로 사용하며 LaConti 등의 연구결과에 근거해 water drag coefficient는 수분 함량에 선형적으로 비례한다고 가정한다[19]. 따라서 수소이온당 물분자의 수로 나타내는 water drag coefficient,  $n_{drag}$ 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$n_{drag} = \frac{2.5\lambda}{22}, \quad N_{w,drag} = n_{drag} \cdot (2I) \quad (17)$$

내부 확산계수는  $D_\lambda$  vs.  $\lambda$ 의 식으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$D_\lambda = 10^{-6} \exp\left[ 2416 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{(273+T_{cell})} \right) \right] \times (2.563 - 0.33\lambda + 0.0264\lambda^2 - 0.000671\lambda^3) \quad (18)$$

막을 통과하는 총 물플럭스(net water flux)는,

$$N_w = \alpha I = n_{drag} \cdot (2I) \cdot \frac{\lambda}{22} - \frac{\rho_{dry}}{M_m} D_\lambda \frac{d\lambda}{dz} \quad (19)$$

식 (19)를 정리하면,

$$\frac{d\lambda}{dz} = \left[ 2n_{drag} \cdot \frac{\lambda}{22} - \alpha \right] \frac{IM_m}{\rho_{dry} D_\lambda(\lambda)} \quad (20)$$

식 (20)을 계면 2에서 계면 3까지 적분하면  $\lambda_3$ 과  $x'_{w3}$ 를 얻을 수 있으며, 여기서  $\lambda_2$ 는 식 (13)의  $x_{w2}$ 에서 결정된다. 식 (20)을 적분해 구한  $x'_{w3}$ 와 식 (7)-(12)를 사용하여 구한  $x_{w3}$ 는 서로 구별되는데 적절한  $\alpha$ 값을 사용하면 두 값이 같아지게 된다. 이것은 반복계산법에 의하여 구할 수 있는데 반복계산은 식 (1)-(20)을 포함한다.

### 2-2-4. 막 저항과 전압강하

완전히 수화된 막에 대하여 30°C에서 측정한 전도도(conductivity)는  $\lambda$ 의 함수로 나타낼 수 있다.

$$\sigma_{30} = 0.005139\lambda - 0.00326 \quad \text{for } \lambda > 1 \quad (21)$$

$$\sigma(T_{cell}) = \exp\left[ 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{273+T_{cell}} \right) \right] \sigma_{30} \quad (22)$$

막 저항은 식 (20), (22)를 이용하여 막두께  $t_m$ 에 대한 적분으로 구할 수 있다.

$$R_m = \int_0^{t_m} \frac{dz}{\sigma(\lambda)} \quad (23)$$

### 2-2-5. Cathode 과전압

완전한 분극곡선을 얻기 위해 J vs.  $\eta$ 에 대한 Tafel 표현식을 사용한다.

$$J = i_0 P_c \frac{x_{O3}}{1-x_{H_2O}} \exp\left[ \frac{0.5F}{RT} \eta \right] \quad (24)$$

여기서  $\eta = V_{oc} - V_{cell} - J \cdot R_m$ 이다. 교환전류밀도,  $i_0$ 는 개회로전압,  $V_{oc}$ 에서 1 atm의 순수한 산소에 대해 얻을 수 있다. 식 (24)를 가지고 current density에 대한  $V_{cell}$ 을 결정할 수 있다.

## 3. 실험방법 및 모델링

### 3-1. 실험방법

본 실험에서는 두께가 127  $\mu m$ 인 Nafion 115와 Globe Tech사의 상용전극(Vulcan XC-72 carbon black에 20 wt% 0.4 mg Pt/cm<sup>2</sup> 담지)을 사용하였다. 이 때 전해질막은 유기불순물과 금속불순물을 제거하기 위하여 과산화수소수 및 황산에서 각각 1시간씩 전처리 하였으며, 전극은 이온전도성을 증가시키기 위하여 5 wt% Nafion solution(Aldrich Co.)을 0.6 mg/cm<sup>2</sup> 함침시켰다. 전처리된 막과 전극은 145°C, 1 metric ton에서 hot pressing하여 막-전극 어셈블리를 제조하여 단위전지 성능실험을 하였다[20]. 실험에서 얻은 연료전지의 성능곡선은 모델링의 조건과 동일하게 하기 위하여 anode 및 cathode 압력은 3 atm, 전지온도는 50-70°C, 유량은 수소와 산소를 각각 양론계수로 4, 6으로 고정하였다. 이 때 막의 탈수를 억제하기 위하여 수소와 산소가스의 온도는 전지온도보다 각각 10과 5°C 높게 유지하였다.

### 3-2. 모델링

본 연구에서는 C 언어를 사용하여 Work-Station(DEC station

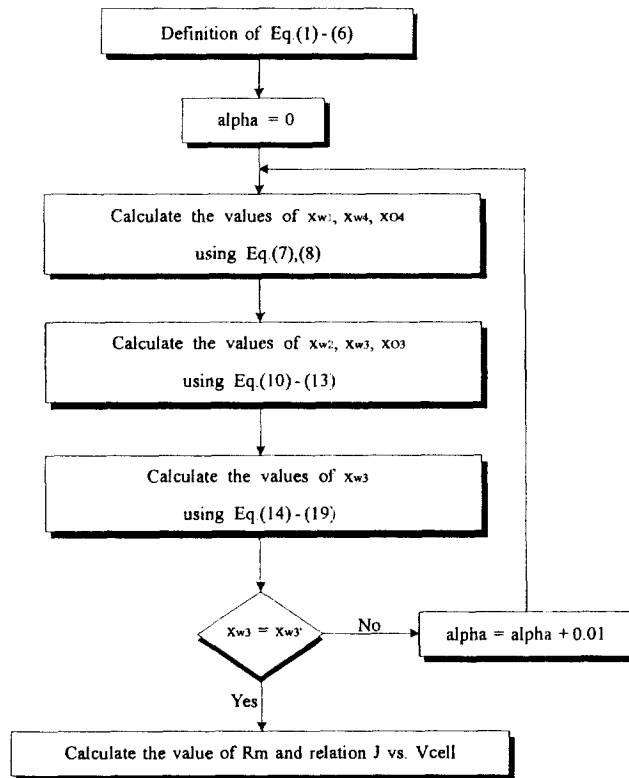


Fig. 2. Flow chart for calculation.

5000/25, Digital)에서 계산을 수행하였다. 막과 전극 내에서의 반응기체와 수분에 대한 확산모델식이 연립 미분방정식 형태로 나타나므로 이의 해를 구하기 위하여 수치해석법을 사용하였다. 이때 사용된 알고리즘은 연립 미분방정식의 해법으로 널리 사용되는 Runge-Kutta(4th order) method를 사용하였다.

Fig. 2는 모델링을 위한 프로그램의 흐름도를 나타낸 것이다. 막 내에서의 수분 확산식에 의하여 구한  $x'_{w3}$ 와 전극 내에서의 수분 확산식에 의하여 구한  $x_{w3}$ 의 값이 일치하도록 하는  $\alpha$ 의 값을 구하기 위하여 반복계산법을 사용하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 모델링 변수와 계산결과

모델식에 사용된 변수와  $J=0.5 \text{ A/cm}^2$ 에서 식 (1)-(23)을 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. Anode와 cathode의 압력은 3 atm이고, 막의 두께는  $127 \mu\text{m}$ 이며, 전지의 온도가  $70^\circ\text{C}$ 일 때, 막 저항 값은  $0.453 \Omega\text{cm}^2$ 이고  $\alpha$ 는 0.38이었다.

막 내에서의 수분의 물분율은 계면 2와 3에서의 물분율값,  $x_{w2}$ ,  $x_{w3}$ 로부터 anode에서 cathode로 증가함을 알 수 있으며, 각 전극 양끝의 수분의 물분율이 약간의 차이가 나는 것으로 보아 전극 내에 응축된 물이 anode에서는  $9.0 \times 10^{-6}$ 몰, cathode에서는  $1.58 \times 10^{-4}$ 몰이 존재하는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 위의 모델링 계산 결과를 가지고 막과 전극 내에서의 수분의 농도구배를 나타낸 것이다. 각 물분율의 아래첨자는 Fig. 1의 각 계면번호를 가리킨다. 전극에 도입된 수분함량은 전극을 통과 하면서 조금 감소하였고 막 내에서는 anode와 cathode사이에 수분의 농도구배차가 크게 나타났다. 이로부터 고분자 전해질형 연료전지에서는 연료전지가 작동되고 있을 때 전해질 막 내에 수분의

Table 1. The base-case input parameters and some computed variables for a cell with membrane of  $127 \mu\text{m}$  thickness

Input parameters	Computed variables
$J=0.5 \text{ A/cm}^2$	$R_m=0.453$
$P_A=3 \text{ atm}$	$\alpha=0.38$
$P_C=3 \text{ atm}$	$x_{w1}=0.106432$
$t_A=0.0365 \text{ cm}$	$x_{w2}=0.106423$
$t_C=0.0365 \text{ cm}$	$x_{w3}=0.224397$
$t_{mem}=0.0127 \text{ cm}$	$x_{w4}=0.224821$
$T_{ref}=70^\circ\text{C}$	$x_{wA,mbf}=0.15564$
$T_{satA}=80^\circ\text{C}$	$x_{wC,mbf}=0.15564$
$T_{satC}=75^\circ\text{C}$	
$i_0=0.065 \text{ A/cm}^2$	
$v_H=4$	
$v_O=6$	

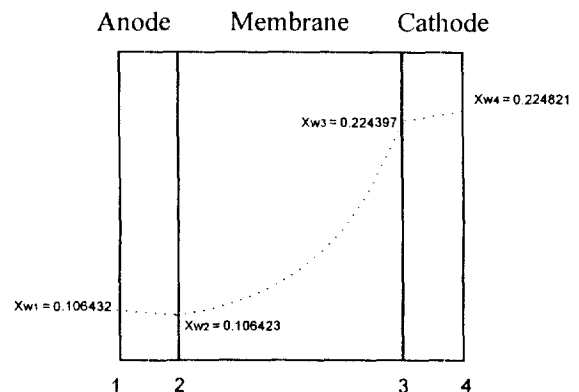


Fig. 3. Schematic diagram of water concentration gradient in membrane.

농도구배가 존재하는 것을 예측할 수 있다.

### 4-2. 막 내의 수분이동

식 (20)은 막 내의 위치에 따른 수분함량을 나타내는 미분식으로서 이를 막 두께,  $z(=t_m)$ 에 대하여 적분을 해주면 막 내에서의 수분의 농도구배를 구할 수 있다. 이 때 막의 두께는 현재 상용 전해질막으로 사용되고 있는 Nafion 112, 115, 117과 비교하기 위하여 각각 50, 127,  $175 \mu\text{m}$ 를 사용하였다.

Fig. 4는 두께가  $127 \mu\text{m}$ 인 전해질막에 대하여 두께의 함수로서 계산된 막 내에서의 수분의 농도구배를 전류밀도를 변화시켜가며 계산한 결과이다. 이 때, 총 수분 플럭스는 수분함량이 증가하는 방향으로 즉, anode에서 cathode로 흐른다.

Cathode에서의 수분함량,  $\lambda$ 값은 전류밀도가 0.1에서  $0.9 \text{ A/cm}^2$ 까지 증가함에 따라 18-20.9까지 증가하며 전류밀도가 클수록 cathode와 anode사이의 수분의 농도차가 큰 것으로 나타났다. 이는 전류밀도가 증가함에 따라 수소이온이 anode에서 cathode로 이동할 때 전기삼투에 의하여 이동되는 물분자의 수가 증가함과 동시에 cathode 표면에서 산소환원반응에 의하여 생성된 수분의 양이 증가하여 anode와 cathode 사이의 수분의 농도차가 커지는 것으로 사료된다. 따라서 anode에는 막이 건조되는 것을 방지하기 위하여 수분의 원활한 공급이 필요하며, cathode에는 수분을 효과적으로 제거하여 수분에 의한 flooding이 생기는 것을 방지해야 한다.

Fig. 5는 Nafion 115와 Globe Tech사의 상용전극(Vulcan XC-72 carbon black에 20 wt% 0.4 mg Pt/cm<sup>2</sup> 담지)을 사용한 단위전지의

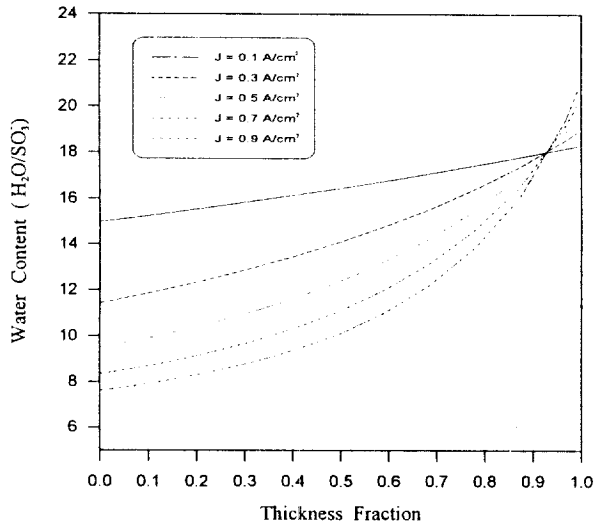


Fig. 4. Computed water profiles in membrane for five current densities (The cathode is on the right, and the net water flux moves from left to right).

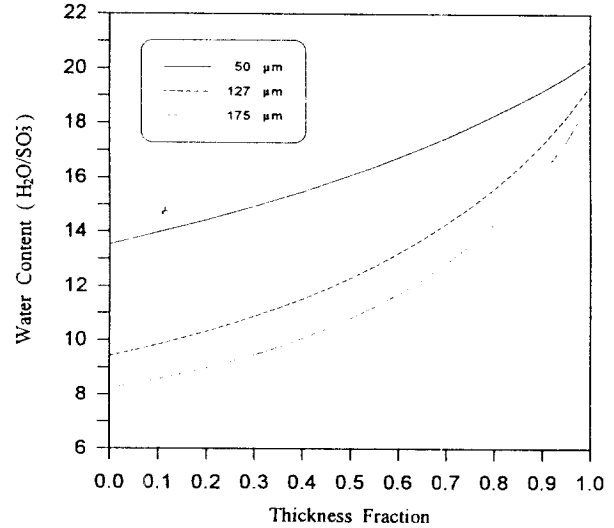


Fig. 6. Computed water profiles in membrane of different thickness ( $J=0.5 \text{ A/cm}^2$ , the cathode is on the right).

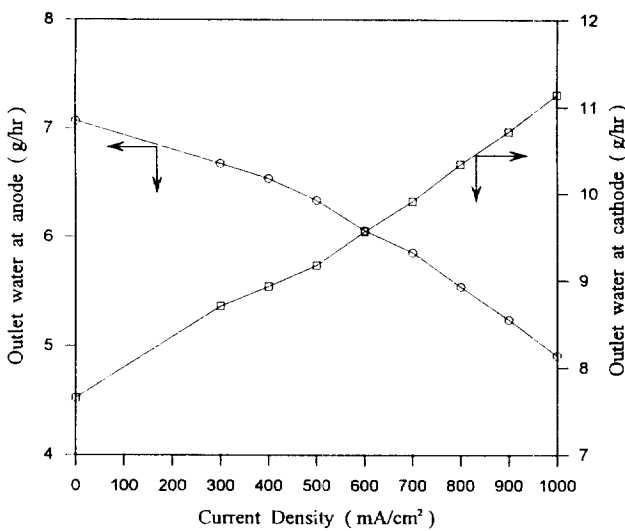


Fig. 5. Outlet water rate at anode and cathode on current density.

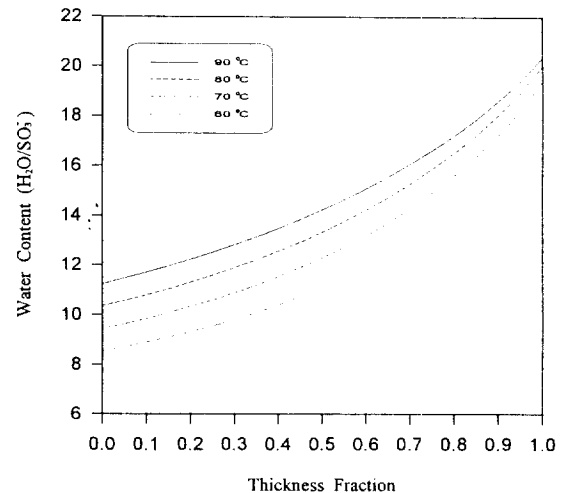


Fig. 7. Computed of water content in membrane for four different operating temperatures ( $J=0.5 \text{ A/cm}^2$ , the cathode is on the right).

전류밀도 변화( $0.1 \text{ A/cm}^2$ )에 따른 anode와 cathode에서 배출되는 수분의 양을 측정한 실험결과이다. 전류밀도가 증가함에 따라 anode에서 배출되는 수분의 양은 감소하였고 cathode에서는 증가하는 것을 알 수 있는데, 이 결과는 Fig. 4와 같이 전류밀도가 증가함에 따라 anode의 수분함량은 감소하고 cathode의 수분함량은 증가하는 것으로 나타난 모델링 결과와 잘 일치하고 있다.

#### 4-3. 막 두께에 따른 막 내의 수분함량

Fig. 6은 일정한 전류밀도( $J=0.5 \text{ A/cm}^2$ )에서 고분자 전해질막의 두께에 따른 막 내의 수분의 농도구배를 나타낸 것이다. 이는 식 (20)을 막 두께,  $z(=t_m)$ 에 대하여 적분한 것으로, 이 때 각 전해질막의 두께는 50, 127, 175  $\mu\text{m}$ 이었다. 그림의 왼쪽이 anode이고 오른쪽이 cathode인데 막 두께가 증가함에 따른 각 막의 수분함량,  $\lambda$ 값을 비교해보면 cathode에서는 20.3, 19.4, 18.8이고 anode에서의  $\lambda$ 값은 각각 13.5, 9.4, 8.2이다. 따라서 전해질막의 두께가 얇을수록

막 내의 수분농도는 증가하였으며, cathode와 anode 사이의 수분의 농도차는 감소하였다.

#### 4-4. 작동 온도에 따른 막 내의 수분함량

Fig. 7은 일정한 전류밀도( $J=0.5 \text{ A/cm}^2$ )에서 전지의 작동 온도를 60-90°C까지 변화시켜가며 계산한 막 내의 수분의 농도분포를 나타낸 것이다. 이 때 수소기체의 가습기 온도는 전지의 온도보다 10°C 높게, 산소기체의 가습기 온도는 5°C 높게 유지하였다. 이는 가습기의 온도가 전지의 온도보다 낮을 경우 전지의 온도에 의해 전해질막이 탈수화되어 이온전도성이 떨어지므로 전지의 온도보다 조금 높게 유지하였고, 또한 산소기체의 가습온도가 너무 높으면 수분의 과잉 공급으로 cathode에서 flooding현상이 일어나므로 수소기체의 가습온도보다 5°C 낮게 유지하였다. 전지의 작동온도가 60-90°C로 높아짐에 따라 cathode와 anode의 수분함량,  $\lambda$ 값을 비교해보면 cathode에서는 18.3, 19.4, 20.0, 20.4이었고 anode에서는 8.5, 9.4, 10.3,

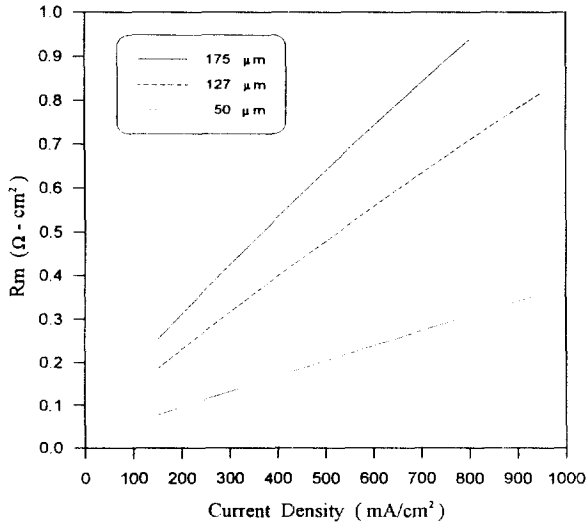


Fig. 8. Computed membrane resistance vs. current density plots for different thick membranes.

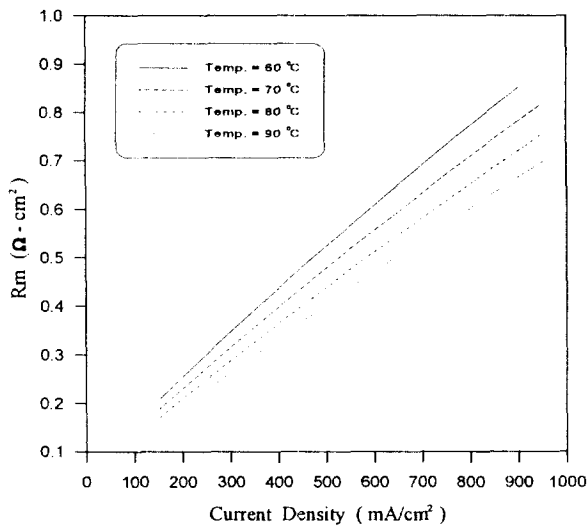


Fig. 9. Computed membrane resistance vs. current density plots for different operating temperatures.

11.2이었다. 따라서 전지의 작동온도가 높을수록 막 내에 함유된 수분의 농도는 증가한 것을 알 수 있는데 이는 온도가 높아짐에 따라 반응의 활성이 증가하고 가습기에서 공급되는 수분의 양이 증가하므로 막 내의 수분의 농도가 증가한 것으로 사료된다.

#### 4-5. 막 두께에 따른 막 저항값

Fig. 8은 전해질막의 두께를 50, 127, 175  $\mu\text{m}$ 로 바꾸어 가며 계산한 막 저항값을 전류밀도에 대하여 나타낸 것이다. 이 때 전지의 온도는 70°C이고, 0.1-0.9  $\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도 범위에서 계산하였다. 막 저항값은 식 (23)에서 구할 수 있는데, 이는  $\lambda$ 의 함수로 표시된 전도도의 역수를 막의 두께에 대하여 적분을 함으로써 얻을 수 있다.

막 두께가 증가함에 따라 막 저항값은 700 mV에서 0.27, 0.63, 0.84  $\Omega\text{cm}^2$ 으로 증가하였는데 이는 Fig. 6에 따르면 막의 두께가 증가할수록  $\lambda$ 의 평균값이 감소하고 식 (21), (22)에서  $\lambda$ 의 함수로 나타나는 이온 전도도값이 작아지므로 전도도의 역수를 적분한 막

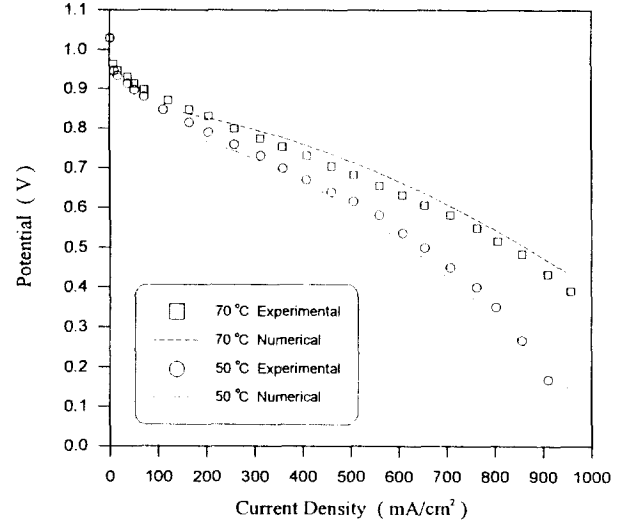


Fig. 10. Potential vs. current density plots of experimental and numerical data for different operating temperatures.

저항값은 증가하게 된다. 또한 전류밀도가 증가함에 따라 막 저항값이 증가하는 것은 Fig. 4의 결과로부터 예측할 수 있다. 즉 전류밀도가 증가함에 따라  $\lambda$ 의 평균값이 감소하므로  $\lambda$ 의 함수로 표시된 이온전도도의 역수값은 커지는 것을 알 수 있다. 따라서 고분자 전해질형 연료전지에서는 두께가 얇고 이온전도도가 우수한 전해질막을 사용하는 것이 성능향상에 중요 변수가 된다.

#### 4-6. 작동 온도에 따른 막 저항값

Fig. 9는 전지의 작동 온도를 60-90°C까지 변화시켜가며 계산한 막 저항값을 나타낸 것이다. 이 때 사용된 막의 두께는 127  $\mu\text{m}$ 이며, 0.1-0.9  $\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도 범위에서 계산하였다. 전지의 작동온도가 증가함에 따라 막 저항값은 700 mV에서 각각 0.69, 0.63, 0.58, 0.54로 감소하는 것을 알 수 있다. 이 결과는 Fig. 7에 따르면 전지의 작동온도가 높을수록  $\lambda$ 의 평균값이 커지므로 막 저항값은 전지의 작동온도가 높을수록 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 전류밀도가 증가함에 따라 막 저항값은 증가하였다.

#### 4-7. 실험값과 계산값의 비교

Fig. 10은 모델식에 의하여 구한 성능곡선과 실험을 통하여 얻은 단위전지의 실제성능곡선을 비교하여 나타낸 그림이다. 이 때 모델식에 의한 성능곡선은 식 (24)를  $J$ 와  $V_{\text{cell}}$ 의 관계식으로 나타내어 얻은 곡선이다. 모델식은 막 저항에 대한 전압강하만을 고려하였고 막의 두께와 반응기체의 포화온도가 중요한 변수인데, 전지의 작동온도에 대한 성능곡선을 비교해보면 700 mV에서 실험에 의해 얻은 전류밀도값과 모델식으로부터 얻은 전류밀도값은 50°C의 경우 4.2%, 70°C의 경우 13.8%의 오차를 나타내었다. 따라서 막 저항 분극 영역에서 실험에 의한 성능곡선과 모델링에 의해 계산된 성능곡선이 근사하게 일치하는 것을 알 수 있다.

## 5. 결 론

고분자 전해질형 연료전지에서 수분 및 반응기체가 막과 전극 내에서 정상상태로 흐를 때 1차원 확산모델식을 사용한 모델링으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 1차원 확산 모델식으로부터 얻은 성능곡선은 막 저항 분극 영역에서 실험에 의한 성능곡선과 근사하게 일치하였다.
- (2) 막 내에서 수분농도는 anode에서 cathode로 갈수록 증가하며, 전류밀도의 증가에 따라 수분의 농도차는 커졌다.
- (3) 전해질막의 두께가 얇을수록, 전지의 작동온도가 높을수록 막 내의 수분농도는 증가하였으며 막 저항값은 감소하였다.

## 감 사

본 연구는 1993년도 한국 학술진흥재단의 연구비 지원(대학부설 연구소 연구비 지원)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 사용기호

- a : water vapor activity  
 D : diffusion coefficient [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]  
 F : Faraday constant [96484 C/mol]  
 I : water molar flux produced at cathode  $J/2F$  [ $\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$ ]  
 J : current density [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ]  
 $M_m$  : equivalent weight of membrane  
 $n_{drag}$  : electro-osmotic drag coefficient  
 N : molar flux [ $\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$ ]  
 P : pressure [atm]  
 R : molar gas constant  
 $R_m$  : membrane resistance [ $\Omega\text{cm}^2$ ]  
 $t_m$  : membrane thickness [cm]  
 T : temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ]  
 V : cell voltage [V]  
 x : mole fraction  
 z : distance variable [cm]

## 그리스 문자

- $\alpha$  : ratio of net  $\text{H}_2\text{O}$  flux in membrane to  $\text{H}_2\text{O}$  flux product at cathode  
 $\eta$  : overpotential [V]  
 $\lambda$  : water content or net local ratio  $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-$  in the membrane  
 $\nu$  : stoichiometric coefficient  
 $\rho$  : density [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]  
 $\sigma$  : conductivity [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]

## 하첨자

- 1 : anode plenum to anode interface  
 2 : anode electrode to membrane interface  
 3 : membrane to cathode interface  
 4 : cathode to cathode plenum interface  
 A : anode region, or component A  
 B : component B

- C : cathode region  
 H : hydrogen,  $\text{H}_2$   
 $i_0$  : exchange current density [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]  
 N : nitrogen,  $\text{N}_2$   
 O : oxygen,  $\text{O}_2$   
 mem: membrane  
 sat : saturation  
 w : water

## 참고문헌

1. Bockris, J. O'M. and Srinivasan, S.: "Fuel Cells: Their Electrode Chemistry", McGraw-Hill Inc., N.Y.(1969).
2. 다카하시 다케이코, 趙英一 옮김: "燃料電池", 電波科學社(1986).
3. Lemons, R. A.: *J. of Power Sources*, **29**, 251(1990).
4. McDougall, A.: "Fuel Cell", John Wiley & Sons, N.Y.(1976).
5. Srinivasan, S., Enayetullah, M. A., Somasunram, S., Swan, D. H., Manko, D., Koch, H. and Appleby, A. J.: *Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.*, pp. 1623-1629(1989).
6. Carl, A. R.: US Patent 4,826,742(1989).
7. Bernardi, D. M.: *Proc. Electrochem. Soc.*, **89**(14), 51(1989).
8. Verbrugge, M. and Hill, R.: *J. of Phys. Chem.*, **92**, 6778(1988).
9. Fales, J. L., Vanderbrgh, N. E.: *The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series*, PV 86-13, p. 179, N.J.(1986).
10. Fuller, T. and Newman, J.: *The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series*, PV 89-14, p. 25, N.J.(1984).
11. Bernardi, D.: *J. of Electrochem. Soc.*, **138**(8), 51(1991).
12. Springer, T. E., Zawodzinski, T. A. and Gottesfeld, S.: *J. of Electrochem. Soc.*, **138**(8), 2334(1991).
13. Nguyen, T., James, C. H. and Nicholas, E. V.: *Proc. Electrochem. Soc.*, **89**(14), 39(1989).
14. Peter, C. R. and Nicholas, E. V.: *J. of Membrane Science*, **32**, 313(1987).
15. Zawodzinski, T. A., Jr., Springer, T. E., Davey, J., Jestel, G., Lopez, C., Valerio, J. and Gottesfeld, S.: *J. of Electrochem. Soc.*, **140**, 1981(1993).
16. Zawodzinski, T. A., Jr., Derouin, C., Radzinski, S., Sherman, R. J., Smith, V. T., Springer, T. E. and Gottesfeld, S.: *J. of Electrochem. Soc.*, **140**, 1041(1993).
17. Perry, R. H. and Green, D.: "Perry's Chemical Engineer's Handbook", McGraw-Hill Inc., N.Y.(1984).
18. "Handbook of Chemistry and Physics", 62nd ed., CRC Press, Boca Raton(1981).
19. Derouin, C. and Pafford, J.: *The Electrochemical Society Extended Abstract*, p. 903, C.A.(1989).
20. 최경환: "고분자 전해질형 연료전지에서 Hot Pressing 조건의 영향과 수분 이동에 대한 모델링", 공학석사학위논문, 연세대학교(1994).