

PEMFC 양극의 이상계 전달현상 전산모사 및 GDL 물성의 효과 분석

천 국¹⁾, 정 운호, 박 기태, 김 성현

Two-phase transport model of the cathode of PEM fuel cell and effects of GDL properties

Kook Chun, Unho Jung, Kitae Park, Sunghyun Kim

Key words : PEM fuel cell(연료전지), Cathode gas diffusion layer(양극 GDL), Two-phase flow(이상계 흐름), Simulation(전산모사), Water management(물관리)

Abstract : 본 연구에서는 양극의 two-phase simulation 모델을 확립하고 GDL 물성과 작동조건이 전지성능에 미치는 영향에 대해 시행하였다. 모델로는 Multi-phase mixture(M^2) 모델을 사용하였는데 이 모델은 각 상의 balance식을 하나의 mixture-phase식으로 통합하여 수학적 계산이 용이할 뿐만 아니라 실제 전지 성능에 매우 근사하여 신뢰성도 확보할 수 있었다. 최적의 GDL 구조와 작동조건을 규명하기 위해 기체투과도, 접촉각, 기공도, 기체 공급가스 차이에 따른 전지 성능 분석을 시행하였는데 그 결과 모든 파라미터들이 증가할수록 비례적으로 전지 성능이 증가하였다. 기체 공급가스>기공도>>접촉각>기체투과도 순으로 전지에 미치는 영향이 큰 것으로 나타났다.

Nomenclature

C : species mass fraction
 D : diffusion coefficient, m^2/s
 F : Faraday constant, 96493 C/mol
 j : diffusive mass flux, kg/m^2s
 K : absolute permeability, m^2
 M : molecular weight, kg/mol
 S : phase saturation
 u : velocity vector, m/s
 α : net water transport coefficient
 ϵ : porosity
 γ : multiphase correction factor
 η : overpotential, V
 λ : individual mobility
 μ : dynamic viscosity, Ns/m^2
 ν : kinematic viscosity, m^2/s
 σ : interfacial tension, N/m

g : gas phase
 k : phase k
 l : liquid phase
 r : relative
 v : vapor
 a : species

1. 서론

PEM 연료전지의 최적 작동 조건을 위해서는 물 및 열 관리가 필수적이다. PEMFC의 고분자 전해질막을 통한 양성자의 전달이 원활히 일어나기 위해서는 충분히 전해질 막이 수화되어야 한다. 만약 물이 충분히 존재하지 못한다면 전해질의 양성자 전달저항이 증가하여 전지 셀 성능은 급격히 하락한다. 반면 너무 다량의 물이 존재한다면 flooding 현상이 발생한다. flooding현상은 양극에서 나타나는데 이는 양극에서 반응에 의해 물

subscript

c : capillary
 eff : effective property

1) 고려대학교 화공생명공학과
 E-mail : ckheaven@hanmail.net
 Tel : (02)3290-3725 Fax : (02)3290-3725

이 생성되고 electro-osmotic drag에 의해 음극에서 양극으로 전해질을 통해 물이 전달되어 양극에 다량의 물이 존재하게 됨으로서 나타난다. 이러한 flooding에 의해 양극 기공 구조를 응축된 물이 막음으로서 반응 가스의 이동이 용이하지 못해 전지의 성능을 저하시킨다. 실제 전지 운전시에는 두 전극에 모두 적절한 가습하여 반응물을 공급함으로써 전지 성능을 향상시키고 있다. 따라서 최적의 물 관리 조건을 규명하고 찾아내기 위해서는 전지 양극의 이상계 전달현상 모델의 연구를 통해 GDL 물성이 이상계 전달에 미치는 영향을 정성, 정량적으로 분석하고 또한 작동 조건에 따른 전지의 성능 예측을 통해 가능할 것이다.

본 연구에서는 여러 전산모사 모델 중 multi-phase mixture model(M²)를 통하여 GDL내의 상이동의 수학적 모델을 확립하고 실제 측정된 GDL의 물성과 operation 조건에 따른 영향을 분석하고자 한다.

2. 이론적 배경

전극의 기공구조에서의 전달 현상을 명백히 규명하기 위해서는 실제와 가장 유사한 모델을 제시하여야 한다. 전산모사 초기에는 전극내 기상만 존재하는 one-phase 모델이 제시되었다. 하지만 실제 전지는 양극은 생성된 물의 양이 많아(특히, 높은 전류 밀도 하) GDL내에 응축되어 액상이 형성되는데 one-phase 모델은 전지 양극에서 반응에 의해 생성된 물이 모두 기화되었다고 가정하였기 때문에 실제 실험결과와 차이를 많이 보였다.¹⁾

기공구조 내에서 응축된 물의 구동력은 크게 반응 기체에 의한 대류와 액상과 기상의 압력차에 의한 모세관 현상 두 가지가 있다. two-phase 모델에서 가장 중요한 점은 응축된 물의 전달현상 구동력을 어떻게 반영하느냐에 있다. two-phase 초기 모델에서는 기체상 대류의 의한 물의 transport를 고려하지 않았다. Porosity Correction 모델은 액상 물은 단순히 기공내에 정체하여 존재한다고 가정하였다.²⁾ Moisture Diffusion 모델은 기체상의 대류에 의한 물 전달은 고려하지 않고 단순히 액상 물은 모세압력차에 의해서만 전달이 일어난다고 가정하였다.³⁾ 하지만 이 두 모델 모두 다소 무리한 가정에 의해 실제 전지 성능과는 차이를 보이고 있다. Multi-fluid 모델의 경우는 연구되고 있는 모델 중 가장 일반적인 모델을 제시하고 있다. 각상의 mass, momentum equation을 독립적으로 세움으로서 모든 상의 현상을 분석할 수 있다. 또한 액상 물의 전달 구동력으로 기체상에 의한 대류, 모세압차 두가지 모두를 적용함으로써 실제 모델에 가장 근접하다고 할 수 있다. 하지만 많은 식과 변수로 인하여 수학적 계산의 복잡성과 불안

정성으로 인해 완벽한 모델을 구현하는데 어려움이 많다.⁴⁾ Mixture 모델(M²)은 실용적인 측면에서 매우 유용한 모델로 알려져 있다. 각상의 balance 식을 하나의 통합된 mixture-phase로 통합하여 제시함으로써 변수가 적고 계산이 단순화되었다.⁵⁻⁷⁾

본 연구에서는 여러 전산모사 모델 중 multi-phase mixture model(M²)를 통하여 GDL내의 상이동의 수학적 모델을 확립하고 실제 측정된 GDL의 물성과 operation 조건에 따른 영향을 분석하고자 한다.

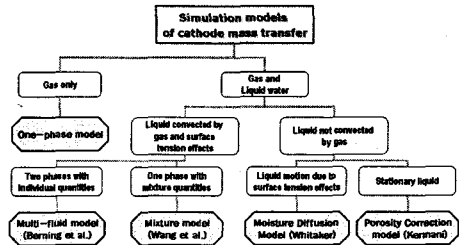


Fig. 1 PEMFC 전달 모델의 분류

3. 수학적 모델

양극 GDL의 모델 모식도는 Fig.2에 나타내었다. 가습된 air가 gas channel로 uin의 속도로 유입되고 L은 gas channel 길이이다. GDL내의 이상계 전달현상을 규명할 모델의 단순화를 위하여 아래와 같은 가정을 하였다.

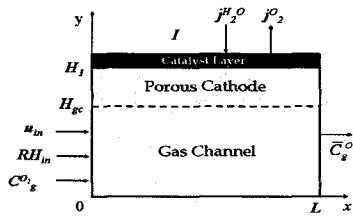


Fig.2 PEMFC 양극의 모델 모식도

1. 시스템은 정상 상태이며 등온이다.
2. GDL 구조는 매우 균일하며 촉매층은 매우 얇고 전기화학 반응이 일어나는 시스템의 경계를 이룬다.
3. 가스상은 이상 혼합 기체이며 액체상에 녹지 않는다. 즉 phase간의 이동은 오로지 H₂O만이 가능하다.

위의 가정을 통하여 이상계 혼합물의 species conservation식은 다음과 같이 주어진다.³⁾

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho C^a) + \nabla \cdot (\mathbf{v}_a \rho C^a) = \nabla \cdot (\epsilon \rho D \nabla C^a) + \nabla \cdot \left[\epsilon \sum_k [\rho_k S_k D_k^* (\nabla C_k^a - \nabla C^a)] \right] - \nabla \cdot \left[\sum_k C_k \mathbf{v}_k \right] \quad (1)$$

여기서 한가지 눈여겨볼 점은 식의 파라미터는 모두 기체상과 액체상의 property가 통합된 mixture 파라미터라는 것이고 자세한 식은 reference을 참조하길 바란다.⁷⁾

앞서 제시한 가정을 통하여 물과 산소에 대해 (1)식을 전개하면 다음과 같은 최종식을 얻을 수 있다.

water transport :

$$\left(\lambda_l + \lambda_g \frac{\rho^{H_2O}}{\rho_g} \right) \left[-\frac{I}{2F} (1+2\alpha) M^{H_2O} + \frac{I}{4F} M^{O_2} \right] + \left(1 - \frac{\rho^{H_2O}}{\rho_g} \right) \frac{K\lambda \lambda_g}{v} \sigma \cos(\theta) \left(\frac{\epsilon}{K} \right)^{1/2} \frac{dX(s)}{ds} \nabla s = -\frac{I}{2F} M^{H_2O} (1+2\alpha) \quad (2)$$

Oxygen transport :

$$\lambda_g C_g^{O_2} \left[-\frac{I}{2F} (1+2\alpha) M^{H_2O} + \frac{I}{4F} M^{O_2} \right] - \left[C_g^{O_2} \frac{K\lambda \lambda_g}{v} \sigma \cos(\theta) \left(\frac{\epsilon}{K} \right)^{1/2} \frac{dX(s)}{ds} \nabla s \right] - [\epsilon p_g (1-s) D_g^{O_2,eff} \nabla C_g^{O_2}] = \frac{I}{4F} M^{O_2} \quad (3)$$

경계 조건은 다음과 같다.

$$s=0, \quad \text{at } y=H_1 \quad (4)$$

$$C_g^{O_2} \Big|_{y=H_1} = C_{g,in}^{O_2} - \frac{M^{O_2} I}{4p_g^{eff} F} \left(\frac{1}{h_m} + \frac{L}{u_{in} H_1} \right) \quad (5)$$

Polarization 곡선식은 다음과 같다.

$$I = (1-s) I_{ref} \frac{C_{g,y=H_2}^{O_2}}{C_{g,ref}^{O_2}} \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right) \quad (6)$$

$$V = V_{ocv} - \eta - \eta_{ohm} \quad (7)$$

$$\eta_{ohm} = \frac{IH_m}{\sigma_m} \quad (8)$$

여기서 η_{ohm} 은 ohmic losses, H_m 은 membrane의 두께, σ_m 은 membrane의 이온 전도도이다.

식 (4)와 (5)의 경계조건을 이용하여 (2)식과 (3)식을 풀면 saturation과 기체상의 산소 농도구배를 얻을 수 있고 이를 통해 (6),(7),(8)식으로 전지의 성능 곡선을 구한다. Table.1은 전산모사 모델에 사용된 GDL 물성값과 operation 조건이다. 특히 GDL 물성값의 경우 실제 상용 GDL의 물성 측정 실험을 통해 얻어낸 수치이다. 이를 통해 모델결과가 더 실제 전지 성능에 근접하게 됨으로서 모델의 신뢰성을 확보하였다.

4. 결과 및 토의

Fig.3과 Fig.4는 각각 기체 투과도와 GDL 접촉각에 대한 전지 성능 곡선이다. 보는 바와 같이 기체투과도의 경우는 성능의 차이가 거의 나타나

Table.1 파라미터 및 물성치

Channel length (m)	0.05
Channel thickness (m)	0.001
GDL porosity	0.84
GDL permeability (m ²)	0.9274*10 ⁻¹²
GDL thickness (m)	4.1*10 ⁻⁴
Oxygen diffusion coefficient (m ² /s)	1.805*10 ⁻⁵
Oxygen mass fraction at the inlet	0.21
GDL tortuosity	0.5
Net water transport coefficient	0.5
Exchange current density, I _{ref}	100
Open circuit voltage (V)	1.1
Membrane thickness (m)	2.5*10 ⁻⁵
Ion conductivity of membrane	4
Contact angle (°)	130
Surface tension (N/m)	0.0625
Water density (kg/m ³)	974.85
Air density (kg/m ³)	1.28
Water kinematic viscosity (m ² /s)	3.65*10 ⁻⁷
Air kinematic viscosity (m ² /s)	1.0*10 ⁻⁶

지 않는다. 이는 기체투과도의 경우 응축 물의 전달 구동력으로 작용하는 모세압과 연관이 있다.¹⁾ 모세압차는 물의 이동과 매우 밀접한 관련이 있음은 분명하나 모델 결과에서 보듯이 기체투과도의 차이에 의해 큰 영향을 받지는 않는 것으로 나타났다. 반면 접촉각의 경우, 91°에서는 다른 각에 비해 상이한 결과를 나타내었다. 접촉각은 GDL의 소수성 정도를 나타내는 물성치로서 접촉각이 클

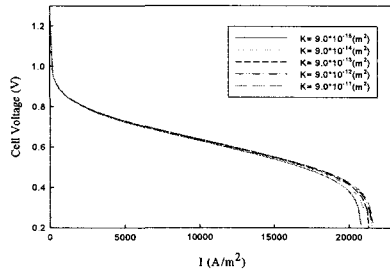


Fig.3 기체 투과도에 따른 전지 성능 곡선

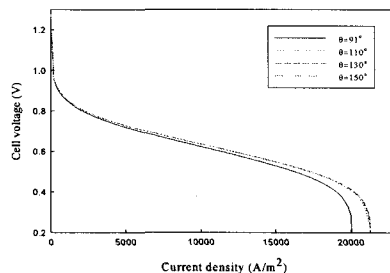


Fig.4 접촉각에 따른 전지 성능 곡선

수록 소수성이 크다. GDL의 소수성이 낮을 경우 기공구조 내에서 액상 물은 기공 벽과의 접촉면이 넓어져 viscous resistance가 커져 diffusion이 용이치 못하다. 물의 이동이 용이치 못할 경우 양극에서 발생된 물이 외부로 빠져 나가지 못함에 따라 flooding현상을 나타낼 것이고 따라서 91°의 접촉각에서 전지 성능이 낮게 나온 것은 당연한 결과이다. 하지만 접촉각이 증가하여 어느 정도의 소수성이 확보된 후에는 전지 성능에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

Fig.5와 6은 각각 GDL 기공도와 양극 inlet 가스속도 차이에 따른 전지 성능 곡선이다. 보는 바와 같이 기공도와 속도차이에 따라 전지 성능의 차이가 매우 크게 나타났다. 기공도의 경우 기공도가 증가할수록 전지 성능이 증가하였다. 이는 GDL의 기공도가 클수록 생성된 물은 외부로의 전달이 용이해진다. 또한 공급된 기체 반응물이 전극 촉매층으로 쉽게 diffusion되어 전극반응에 충분한 양을 공급할 수 있다. 따라서 기공도가 증가할수록 그에 비례하여 전지 성능이 증가하는 것은 당연한 결과이다. 또한 공급 가스 속도가 증가할수록 전지 성능이 증가하였다. 이 또한 공급 속도가 증가하게 되면 반응 기체가 대류에 의해 쉽게 촉매층으로 이동하여 전극 반응에 필요한 충분한 양을 공급해 주기 때문이고 다른 어떠한 파라미터보다도 전지 성능에 가장 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

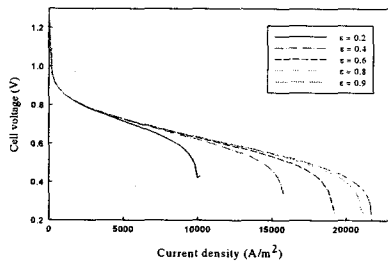


Fig.5 GDL 기공도에 따른 전지 성능 곡선

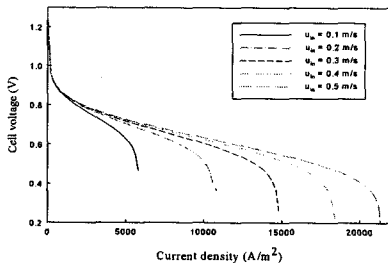


Fig.6 양극 가스 반응을 주입 속도에 따른 전지 성능 곡선

4. 결론

양극 이상계 전달 모델을 확립하고 GDL 물성 값과 operation 조건에 따른 전지 성능 영향에 대해 살펴보았다. 기체투과도, 접촉각, 기공도, 가스 공급 속도 모두 증가할수록 전지 성능이 높게 나왔고 가스공급속도>기공도>>접촉각>기체투과도 순으로 전지에 미치는 영향이 큰 것으로 나타났다. 하지만 기체투과도, 기공도의 경우 높은 물성 요구시 결국 GDL의 기계적 강도를 낮추는 결과를 초래하게 될 것이고 공급속도의 경우 실제 전지 운전시 높은 공급속도는 현실적인 문제와 직면하게 된다.

향후 GDL 물성이 전지 성능에 미치는 영향을 보다 복합적, 심층적으로 접근하여 최적의 GDL 물성치와 작동조건을 규명해내고자 한다.

References

- [1] B. Sunden & M. Faghri, 2005, "Transport Phenomena in Fuel Cells", pp.175-213, WIT
- [2] Kermi, M.J., Stockie, J.M. & Gerber, A.G., 2003, Condensation in the cathode of a PEM fuel cell, Proc. of the 11th Annual onference of the CFD Society of Canada
- [3] C.Y. Wang & P. Cheng, 1997, "Multiphase flow and heat transfer in porous media", Advances in Heat Transfer, 30, pp.30-196
- [4] T.Berning & N.Djilali, 2003, "A Three-dimensional, multi-phase, multicomponent model of the cathode and anode of a PEM fuel cell", J. Electrochem. Soc., 150, pp.A1589-A1598
- [5] U.Pasaogullari & C.Y.Wang, 2004, "Two-phase transport and the role of microporous layer in polymer electrolyte fuel cells", Electrochimica Acta, 49, pp.4359-4369
- [6] L.You & H.Liu, 2002, "A two-phase and transport model for the cathode of PEM fuel cells", 45, pp.2277-2287
- [7] M.H.Chang, F.Chen, H.S.Teng, 2006, "Effects of two-phase transport in the cathode gas diffusion layer on the performance of a PEMFC", J. of Power Sources, in published