

고분자전해질형 연료전지의 유로 채널 모사를 통한 단일 액적의 불안정성 관찰

김 보 경¹⁾ · 김 한 상²⁾ · 민 경 덕^{*2)}

서울대학교 기계항공공학부 대학원¹⁾ · 서울대학교 기계항공공학부²⁾

Investigation on the Liquid Water Droplet Instability in a Simulated Flow Channel of PEMFC

Bokyung Kim¹⁾ · Han-Sang Kim²⁾ · Kyungdoug Min^{*2)}

^{1,2)}Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received 7 June 2007 / Accepted 19 July 2007)

Abstract : To investigate the characteristics of water droplet on the gas diffusion layer from both top-view and side-view of the flow channel, a rig test apparatus was designed and fabricated with prism attached plate. This experimental device is used to simulate the growth of single liquid water droplet and its transport process with various air flow velocity and channel height. The contact angle hysteresis and height of water droplet are measured and analyzed. It is found that droplet tends towards to be instable by decreasing channel height, increasing flow velocity or making GDL more hydrophobic. Also, the simplified force balance model matches with experimental data only in a restricted range of operating conditions and shows discrepancy as the air flow velocity and channel height increases.

Key words : Gas diffusion layer(가스확산층), PEM fuel cell(고분자전해질형 연료전지), Contact angle hysteresis(접촉각 히스테리시스), liquid water droplet(액적)

Nomenclature

- B : half height of the flow channel (mm)
- Bo : bond number
- D : droplet height (mm)
- H : dimensionless droplet height
- L : flow channel length, (mm)
- Re : Reynolds number
- U : average air velocity (mm s⁻¹)
- y : sin (($\theta_A - \theta_R$)/2)
- θ_A, θ_R : advancing/receding contact angle (degree)
- Δ : $\theta_A - \theta_R$ (degree)

1. 서 론

고분자전해질형 연료전지는 높은 전력 밀도의 특성을 지니고, 시동과 시스템 정지 성능이 뛰어나다. 또한 작동온도가 100°C 이하로 낮은 장점을 지닌다. 이러한 고분자전해질형 연료전지의 특성은 자동차에서 엔진을 대신 할 차세대 동력원으로써 주목 받기에 충분한 가치를 지니지만, 아직 상용화를 위하여 해결 되어야 할 과제들이 존재한다. 촉매와 전해질막의 가격 경쟁력, 그리고 내구성 향상을 위한 연구 외에도 효과적인 물 관리 문제가 해결되어야 하는 실정이다.¹⁾

고분자전해질형 연료전지의 전해질 막으로 흔히 사용되는 Nafion[®]은 물의 함량에 비례하여 수소가

*Corresponding author, E-mail: kdmin@snu.ac.kr

온 전도도가 증가하기 때문에, 가습상태를 유지해주는 것이 필요하지만, 액체 상태의 물이 과도할 경우 '플러딩(flooding)' 문제를 야기한다.⁷⁾

현재까지 고분자 전해질형 연료전지에서 발생하는 액체 상태의 물에 관한 연구는 다양한 방법으로 진행되어 왔다. 2006년 S.Lister 외는 GDL 내부에서 물의 이동 특성을 이해하고자, 형광 현미경을 사용하여 육안으로 관찰할 수 없는 GDL 내부에서 진행되는 물의 통과 현상을 관찰하였다.²⁾ 그리고, 2005년 실제 작동하는 연료전지의 내부를 중성자 이미징 기법을 이용하여 관찰함으로써 다양한 연료전지 작동 조건에서 연료전지 채널에서 물의 분포와 그 이동 특성을 알 수 있었다.³⁾ 이러한 연구들을 통하여 물의 거동에 대해 이해 할 수 있었으며 특히 채널에서 물은 유로채널을 통해 주기적으로 휩쓸려 나가는데, 이 때 각각의 물방울들이 불안정해지는 임계의 크기로 성장한 후에야 이동하는 현상을 확인할 수 있었다. 특히, Ex-situ 가시화를 통하여 물은 채널 내부에서 랜드(land)와의 접촉이 없는 경우에는 액적이 분리되어 빠르게 이동하게 되지만, 성장 과정 중 채널에 붙게 되는 경우 막을 형성하며 슬러그 유동의 형태를 띠는 것을 알 수 있었는데,⁴⁾ 이러한 연구 결과들을 비추어 볼 때, 채널 내에서의 물을 효과적으로 제거하기 위해서는 가스확산층에서 물의 거동에 대한 이해가 필요하며, 특히 물방울이 랜드 벽면과의 접촉이 이루어지기 전의 성장과, GDL 표면에서 분리되는 현상에 관한 기초적인 이해가 필요한 실정이다.

고분자 전해질형 연료전지 채널 내에서 단일 액적에 관한 모델링과 실험을 통한 연구는 최근 다양한 방법으로 진행되고 있다. Ken S. Chen은 2005년 논문에서 공기 유속, 채널 길이, GDL 특성에 따른 연료전지의 설계 변수에 따라 액적이 불안정해지는 경향에 대한 분석을 이론과 실험 등을 토대로 발표하였다.⁵⁾ E. C. Kumber 또한 단일 액적의 거시적 힘의 관계식 수립과 실험을 공기 유속과 GDL 특성에 대하여 분석하였다.⁶⁾ 그러나, 그 연구 범위는 액적의 성장 과정을 다루는 데에 국한되어, 액적이 표면으로부터 분리되고 채널을 따라 빠르게 제거되는 현상이 포함되지 않았을 뿐만 아니라, 채널 설계 변수 중의 하나인 채널의 높이가 고려되지 않았다.

본 연구에서는 고분자 전해질형 연료전지의 액적 발생 과정을 모사한 실험 장치를 설계하여, 다양한 채널 높이와 가스확산층 특성에 따른 물방울 성장과정의 접촉각을 측정하고, 액적의 발생과 성장 및 제거 특성을 관찰하였다. 또한 기존의 모델을 이용하여, 단일 액적의 불안정성 도표를 작성하고, 이론적 예측 값과 실제 실험 결과의 차이에 대해 분석하였다.

2. 이론

Fig. 1은 가스확산층을 통과하여 공기 유로 채널에서 성장하는 물방울의 검사체적을 그림으로 나타낸 것이다. 액적은 거시적으로 바닥 표면과의 표면장력과 공기에 의한 항력이 평형을 이루는 순간에 불안정하게 되며, 결과적으로 액적의 불안정성의 관계식은 힘의 평형을 이루게 되어 식 (1)과 같은 비선형식으로 정리 될 수 있다. 이 과정에서 전진각 θ_A 는 정접촉각 θ_R 로 근사화하여 전개하였다. 이와 같은 식의 전개는 Ken S. Chen의 연구 결과를 발췌한 것이다.⁵⁾

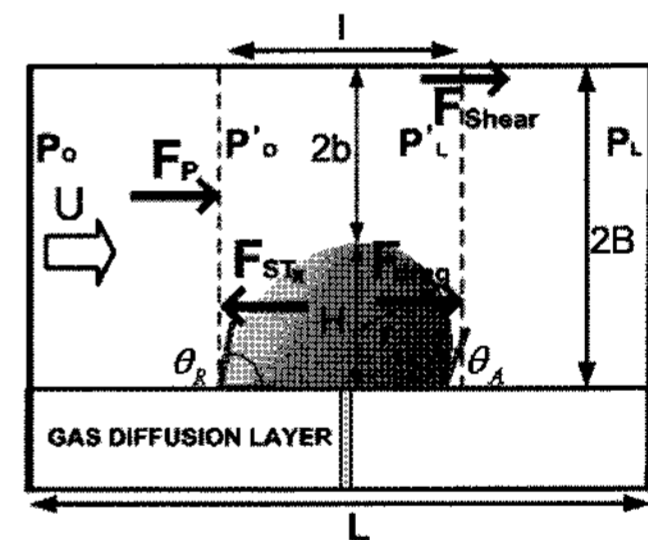


Fig. 1 Control volume enclosing the liquid water droplet

$$y\sqrt{1-y^2} - (\cot\theta_s)y^2 - \frac{12\mu U}{\pi\gamma\sin^2\theta_s} * \frac{H(1+H)}{(1-\cos\theta_s)(1-H)^3 + (4B/L)H[1-(1-H)^3]} = 0 \quad (1)$$

3. 실험 장치 및 방법

3.1 실험 장치

Fig. 2는 연료전지의 액적 발생과정을 모사한 실험장치의 개략도이다. 물이 생성되는 과정을 같게

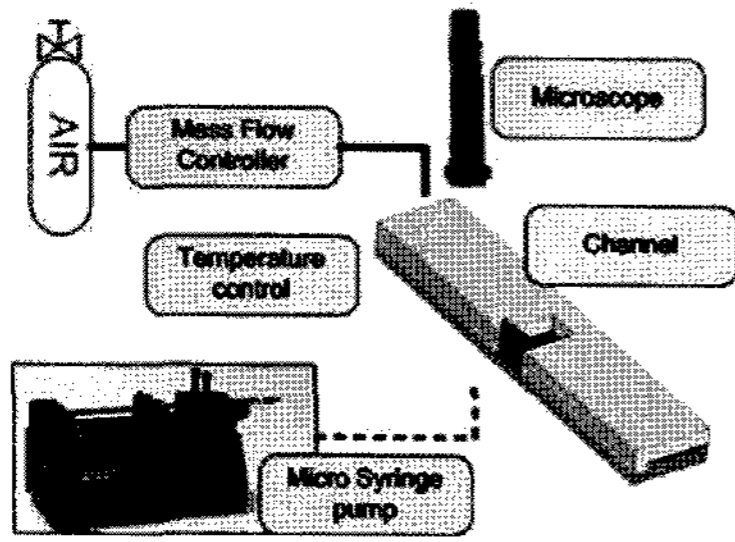


Fig. 2 Schematic representation of experimental setup

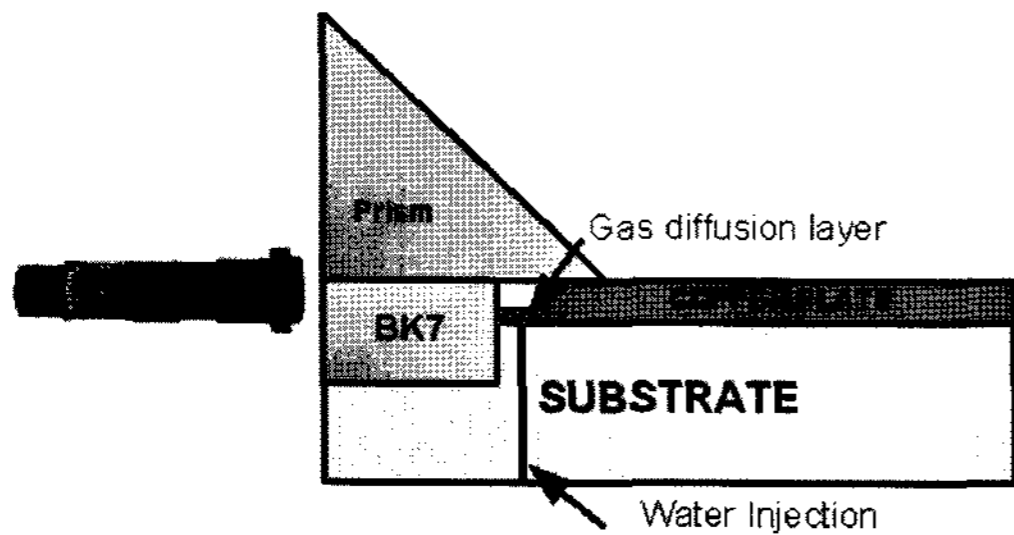


Fig. 3 Cross section of air flow channel design

하기 위하여, 마이크로 주사기 펌프(Harvard Apparatus 'Pump 11')를 사용하여, 일정한 유속의 물을 하단의 지름 0.4 mm 천공을 통하여 공급하였다. 가스는 건조, 정화된 공기를 사용하였으며, MFC(mass flow controller)를 사용하여 유량 제어가 가능하도록 하였다. 또한, 공기 주입부와 채널 부의 온도 제어가 가능하도록 컨트롤러를 장착하였다. 액적의 거동을 관찰하기 위하여, SUGITOH 줌 렌즈(TS-93001)와 할로젠 램프 조명을 사용하였다. 공기의 가습으로 인해 액적에 미치는 물의 영향을 최소화하기 위하여, 상대습도 2~3%의 건조공기를 사용하였다.

Fig. 3은 실험을 위한 유로 채널의 단면 모양을 나타낸 것이다. 채널의 길이는 20 cm이고, 채널의 가운데 부분에 모세관 튜브를 통해 물을 주입시켰다. 그리고, 측면에는 UV 접착제를 이용하여 결합시킨 BK7과 프리즘을 장착하여 액적의 측면과 상단 이미지를 동시에 측정할 수 있도록 하였다. 채널의 높이는 구리판을 사용하여 다양하게 조절이 가능하도록 하였다. GDL은 방수처리를 다르게 한 두 가지의 카본 페이퍼(E-TEK)를 사용하였다.

3.2 실험 방법

연료전지의 작동 조건 중, Table 1과 같이 채널 높

Table 1 Test conditions

Air	Dew point (°C)	-60
	Air flow rate (LPM)	0.4 ~ 4.0
Temperature (°C)		25
Channel height (mm)		1
		1.5
		2
Gas diffusion layer wet proofing wt. %		10
		20

이를 실험을 위한 독립 변수로 설정하여 가시화 실험을 수행하였으며, 동일한 조건을 유지하기 위하여 매 실험에 건조 공기로 유로 채널을 퍼지시켰다.

4. 실험 결과

4.1 정점측각 측정

Fig. 4는 가스 확산층의 액적 크기에 따른 정점측각 측정값을 나타낸 것이다. 점측각은 액적의 크기가 증가함에 따라 증가하였다. 그리고, 표면 방수 처리 정도가 큰 Wet proofing wt. 20% 가스 확산층의 점측각이 wt. 10%에 비해 큰 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 표면 방수처리가 다른 두 가스 확산층에서 높이 1 mm의 동일한 액적 크기의 정점측각을 측정한 이미지이다. 평균적으로 카본 페이퍼 wet proofing wt. 10%의 정점측각은 110°, wet proofing wt. 20%의 경우 130°이다. 식 (2)의 Bond number는 유체에 작용하는 중력에 의한 힘과 표면장력의 비율을 나타내는 무차원 수로 그 값이 2.5 이상일 경우, 중력의 영향이 표면장력에 비해 중요하게 된다.

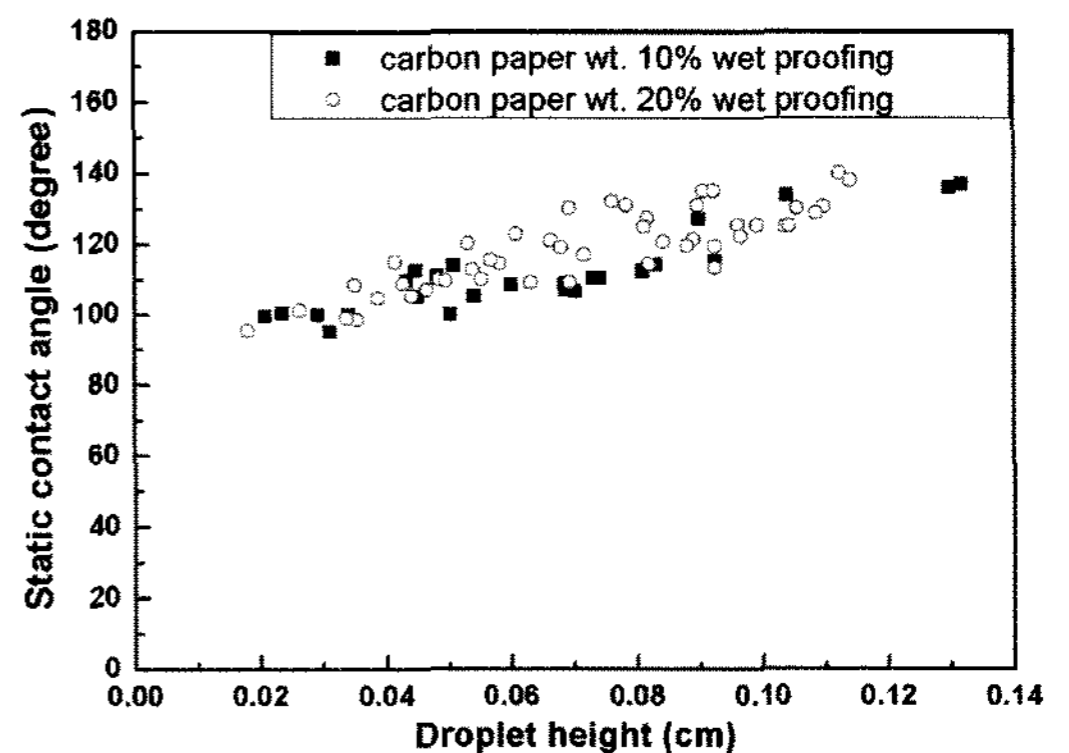


Fig. 4 Comparison of static contact angles and droplet height with two types of gas diffusion layer

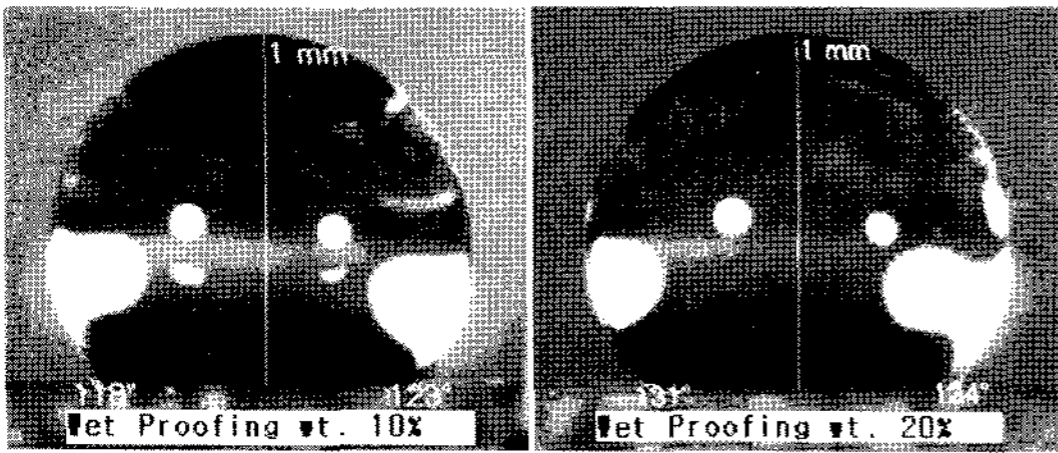


Fig. 5 Image of water droplet static contact angle

본 실험의 액적 크기 범위인 높이 0 mm ~ 1.4 mm의 경우 Bond number는 최대 1 이하의 값을 갖게 되므로 중력의 영향을 무시할 수 있다. 본 실험뿐만 아니라 실제 연료전지 채널에서 생성되는 액적의 경우에도 중력에 의한 효과보다는 가스확산층이나 채널 벽면과 이루는 표면장력의 영향이 지배적임을 유추할 수 있다.

$$Bo = \frac{\rho g D^2}{\sigma} \quad (2)$$

4.2 액적의 성장과 불안정성

접촉각 히스테리시스는 유체의 전단력에 의해 변형되는 액적에 대하여 점착 에너지(adhesion energy)를 결정하는 중요한 요소이다. Fig. 6의 도표는 액적이 불안정해지는 순간을 나타내는 것이다.⁵⁾ 거시적인 힘의 평형 방정식의 모델은 이 결과를 유추하기 위하여 사용되었으며, 공기 유속과 채널의 높이에 따른 실험과 모델 예측의 결과 비교가 수행되었다. Fig. 7은 채널 높이 2 mm, 공기의 유속 4.2 m/s 조건에서 액적 크기에 따른 접촉각의 변화를 나타내는 이미지이다. 액적의 크기가 성장함에 따라 접촉각 히스테리시스, Δ 가 증가하는 것을 살펴볼 수 있다.

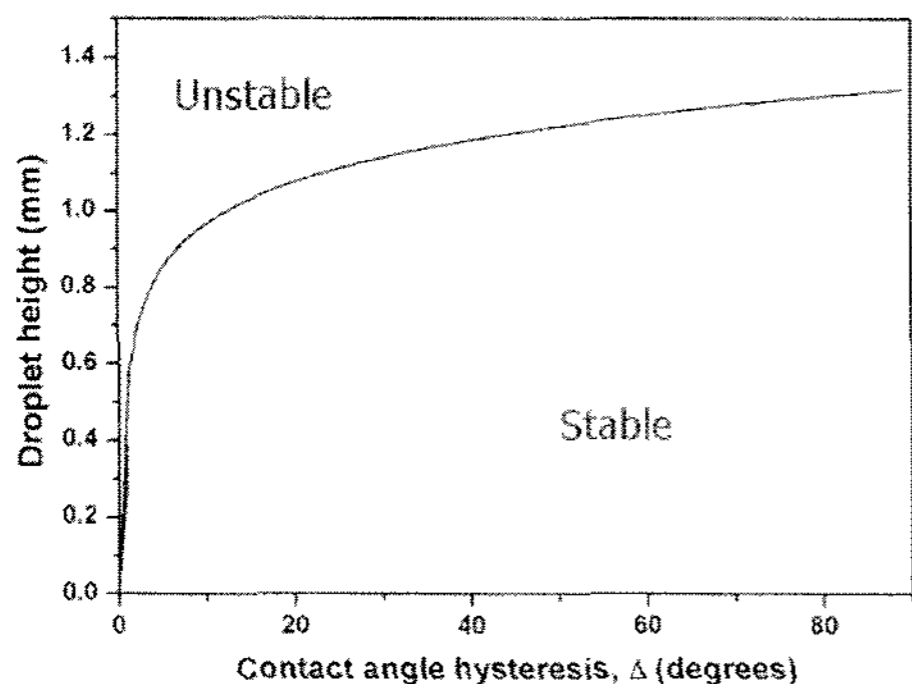


Fig. 6 Liquid water droplet instability diagram

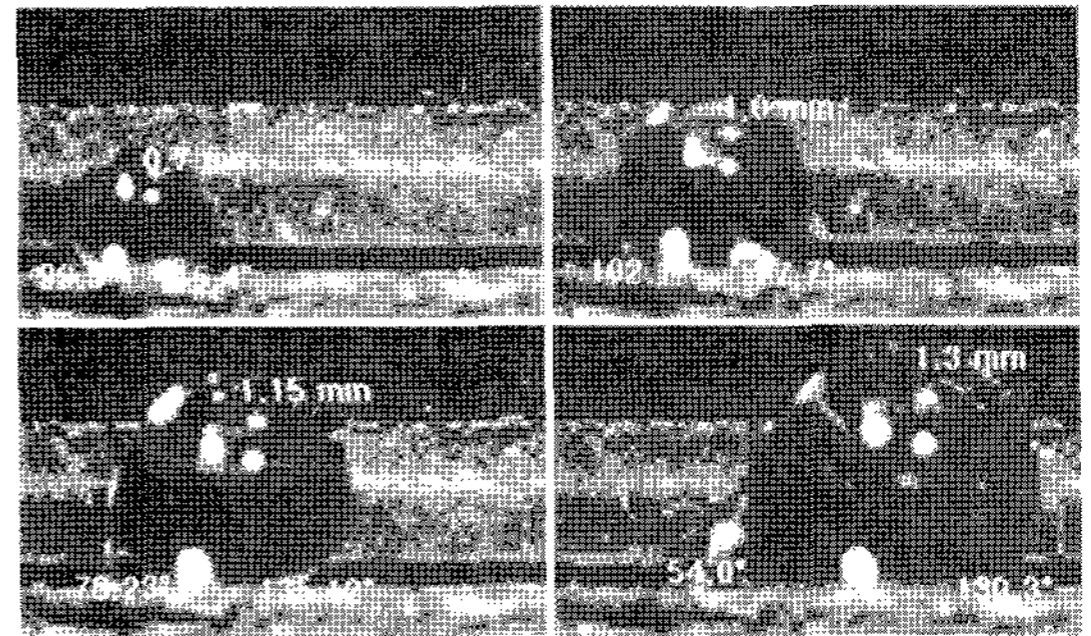


Fig. 7 Images of growing liquid water droplet with time (2B = 2 mm, U = 4.17 m/s, carbon paper wt. 20%)

4.3 공기 유속의 영향

Fig. 8은 카본 페이퍼 Wet proofing wt. 20%, 채널 높이 1 mm에서 무차원화 액적의 크기와 접촉각 히스테리시스를 나타낸 것이다. 액적이 성장함에 따라 공기 유속에 의한 항력을 받는 면적이 증가하게 되고, 유로 방향에 따라 그에 따른 변형도 크게 되어 접촉각 히스테리시스는 증가하게 된다. 식에 사용된 공기와 물의 물성치는 25°C 조건 값인 $\mu = 0.000184 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\sigma = 72 \text{ dyn cm}^{-1}$ 이다. 실험 결과, 액적의 불안정성은 공기 유속이 클수록 안정한 영역이 감소하며 적절한 당량비의 조절을 통해 채널 내 액적을 보다 효과적으로 제거할 수 있음을 확인할 수 있다. 그러나, 5 m/s 유속에 비해 공기 유속이 큰 10 m/s, 15 m/s 조건에서는 접촉각 히스테리시스가 약 0°에서 60° 범위로 불일치하며 유속이 클수록 그 차이가 크게 나타난다. 이는 유속이 큰 경우에 동일한 접촉각

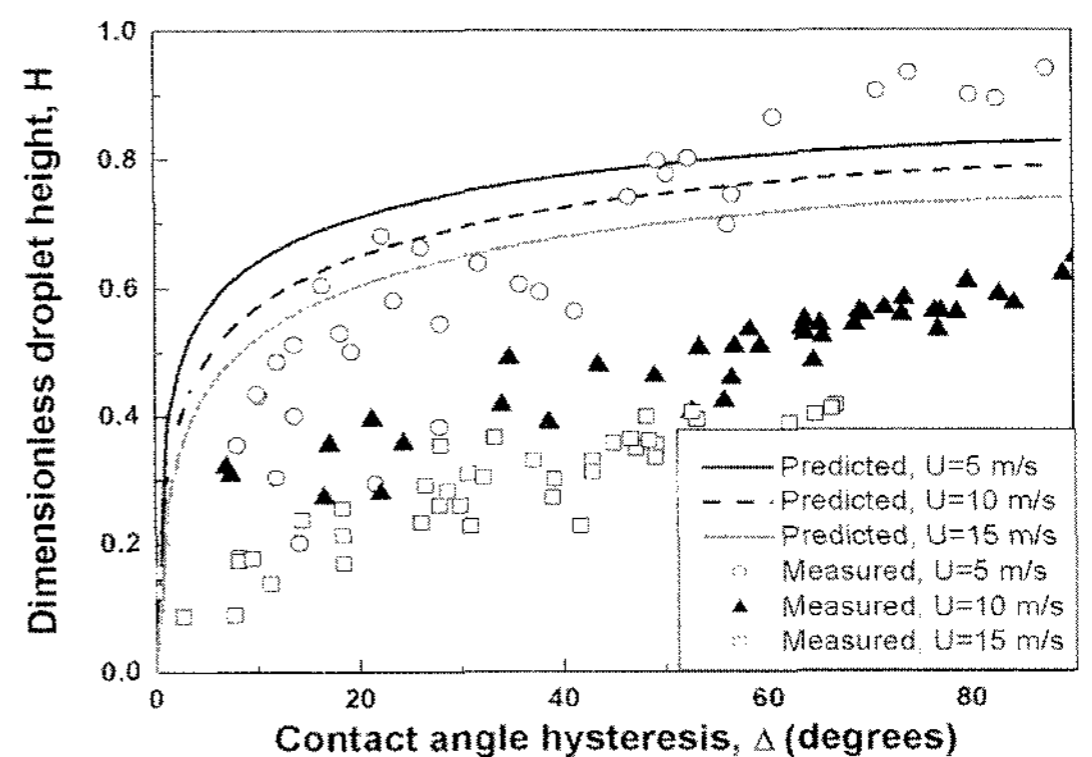


Fig. 8 Comparison of computed droplet instability with experimental observation - effect of air flow velocity. (carbon paper wt 20 %, 2B = 1 mm)

히스테리시스 조건에서 액적의 크기는 비교적 작기 때문에, 상대적으로 액적에 대한 벽면의 효과가 더 크게 되는데, 액적에 작용하는 항력을 실제보다 작게 가정하였기 때문으로 생각되며, 식 유도 과정에서 액적과 채널 상단 벽면의 길이를 검사체적 전체에 걸쳐 액적의 높이가 최대인 상태에서의 $2b$ 로 가정한 것에 기인하는 것으로 판단된다.

4.4 채널 높이의 영향

Fig. 9는 채널 높이에 따른 액적의 불안정성 그래프의 실험 결과를 모델과 비교한 결과이다. 액적의 높이는 효과적인 비교를 위해 무차원화 된 액적 크기가 아닌 실제 크기로 표시하였다. 채널의 높이가 커질수록 실험과 계산 결과 절대적인 액적의 안정 영역은 증가하게 되어 채널 높이를 줄이는 것이 액적 제거에 효과가 있음을 확인할 수 있다. 하지만 채널의 높이가 증가할수록 계산식은 실험 결과와 크게 차이가 발생한다. 이는 식의 유도 과정에서 채널 측면의 전단력은 효과를 고려하지 않았기 때문이라고 판단된다. 채널의 높이가 클수록 그 불일치 정도가 증가하는 것을 통해서도 이를 유추할 수 있다.

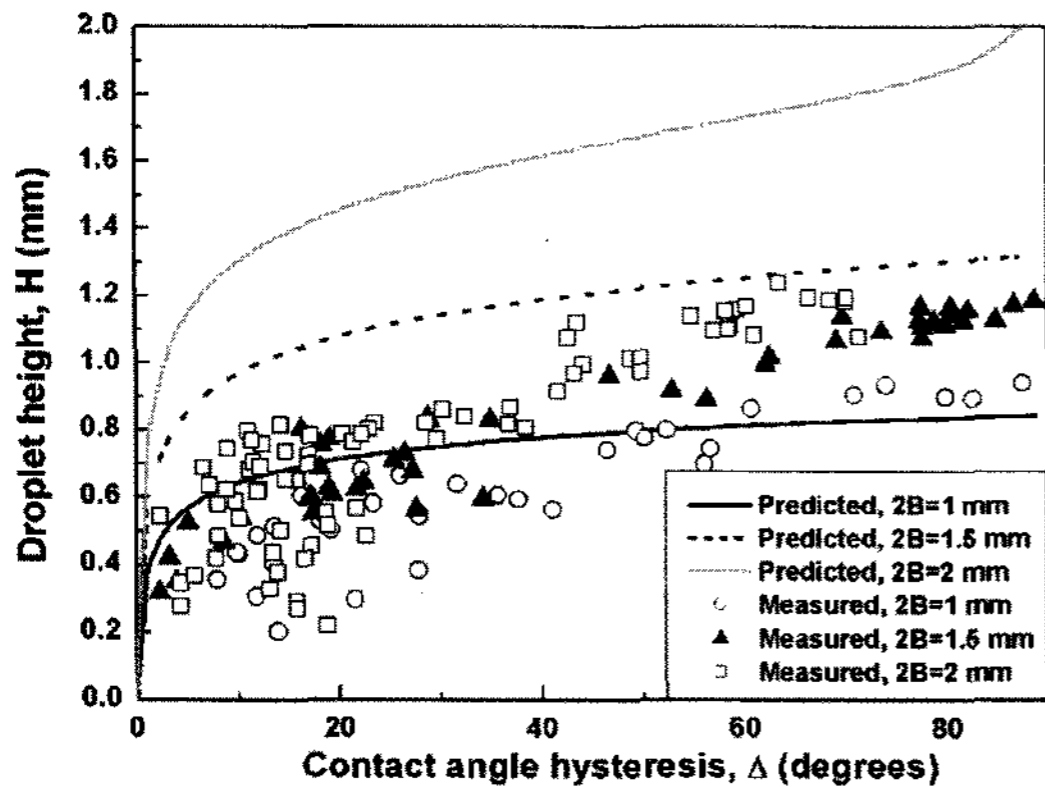


Fig. 9 Comparison of computed droplet instability with experimental observation - effect of channel height (carbon paper wt 20 %, $U = 5 \text{ m/s}$)

4.5 액적 거동의 특성

매 실험 마다, 물은 가스확산층의 특정한 한 지점에서 발생하는 현상을 관찰할 수 있었다. 혹은 Fig. 10에서와 같이, 성장하던 물방울이 성장을 멈추거나 혹은 다시 작아지면서, 주변의 다른 위치에서 액

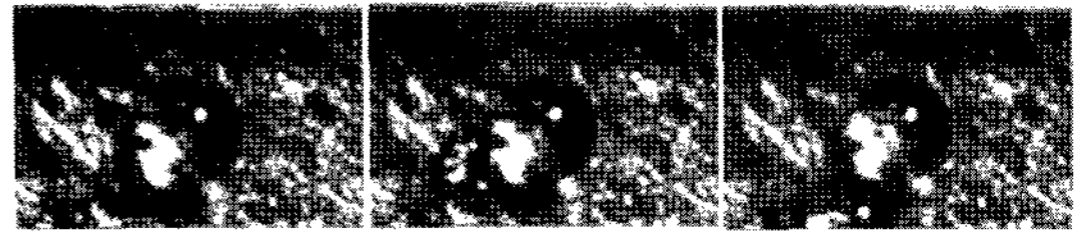


Fig. 10 Top-view of droplet emerging from the other point ($2B = 1 \text{ mm}$, carbon paper wt. 20%, $U = 4.2 \text{ m/s}$)

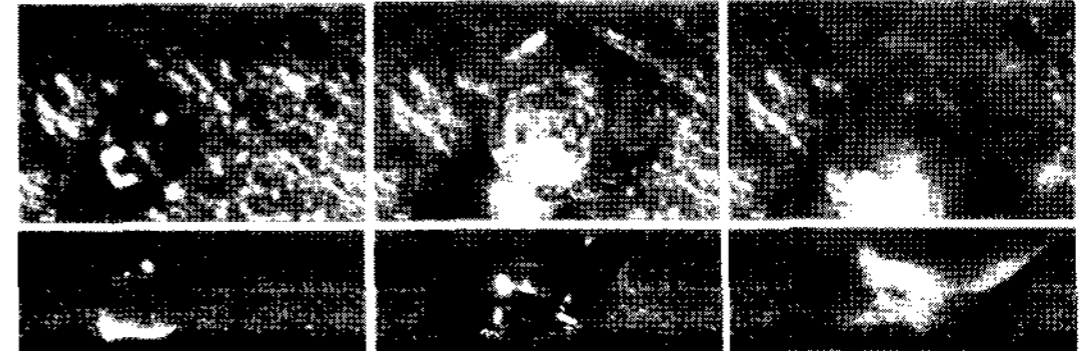


Fig. 11 Top-view and side-view of droplet removal by channel wall ($2B = 1 \text{ mm}$, carbon paper wt. 20%, $U = 2.5 \text{ m/s}$)

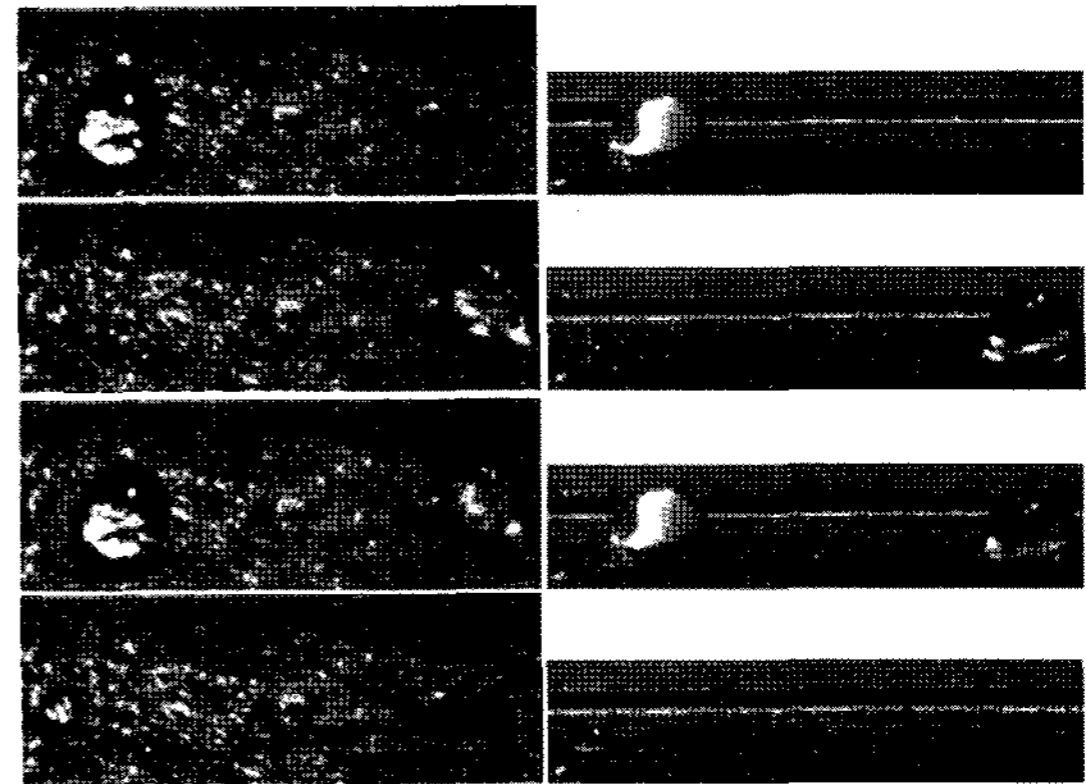


Fig. 12 Top-view and side-view of water droplet removal by feeding from the other droplet. ($2B = 1 \text{ mm}$, carbon paper wt. 20%, $U = 5.8 \text{ m/s}$)

적이 새롭게 생성되는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상을 통해 가스확산층 내에서 물이 선택적인 경로로 이동하고, 물의 이동 경로들은 연결성과 상호 의존적인 특성을 지님을 알 수 있다.

Fig. 11은 채널 높이 1 mm, 공기 유속 2.5 m/s 조건에서 액적의 제거 과정의 이미지이다. 채널 높이가 낮은 경우, 성장 중에 친수성을 띤 채널 상단에 붙어, 물이 이동하게 됨을 알 수 있다.

Fig. 12는 분리된 액적이 이동 중에 멈추고, 유로 채널 전단에서 새롭게 성장되어 이동하는 액적의 공급에 의해서 제거되는 모습이다. 채널에서 분리되었던 액적이 채널 벽면에 의해 정지된 경우, 추가적인 물의 공급이 없이는 제거되지 못함을 알 수 있

다. 이런 경우, 채널 표면의 소수성 처리는 물의 제거 특성을 향상시킬 수 있을 것이다.

5. 결 론

고분자전해질형 연료전지의 물 발생 과정을 모사한 실험장치를 설계하여 고분자전해질형 연료전지의 작동 변수에 따른 단일 액적의 거동에 관해 분석하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 공기의 유속이 증가할수록, 그리고 채널 높이가 작을수록 단일 액적의 불안정성은 증가한다. 하지만 채널 크기의 감소는 채널 내 배압의 증가로 인한 효율 손실로 이어질 수 있으므로 그 최적점을 찾는 노력이 요구되며 연료전지 채널 내에 응축된 물의 효과적인 제거를 위해 다양한 작동 조건에서 적절한 당량비를 찾는 연구가 병행되어야 할 것이다.
- 2) 2 mm 이하의 채널 내부의 액적 거동은 중력에 비하여 채널 벽면이나 가스확산층과 이루는 표면장력에 의한 효과가 지배적이다. 따라서, 이러한 표면장력의 효과를 감소시킬 수 있는 채널 및 가스확산층 표면의 소수성 처리가 적극 고려되어야 할 것이다.
- 3) 연료전지 채널의 단일 액적의 불안정성에 관한 기존의 거시적 힘의 평형 방정식 모델에서 벽에 적용되는 전단력 항 추가의 필요성을 실험을 통해 제시하였다.
- 4) 가스확산층 내에서 물은 선택적인 유로를 형성하기 때문에, 채널에서 액적은 특정 위치에서 발생한다.

후 기

본 연구는 서울대학교 정밀기계설계공동연구소의 도움을 받아 진행되었으며 이에 감사를 표합니다.

References

- 1) R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella and F. B. Prinz, FUEL CELL Fundamentals, Wiley, New York, 2005.
- 2) S. Litster, D. Sinton and N. Djilali, "Ex Situ Visualization of Liquid Water Transport in PEM Fuel Cell Gas Diffusion Layers," J. Power Sources, Vol.154, pp.95-105, 2006.
- 3) N. Pekula, K. Heller, P. A. Chuang, A. Turhan, M. M. Mench, J. S. Brenizer and K. Ünlü, "Study of Water Distribution and Transport in a Polymer Electrolyte Fuel Cell Using Neutron Imaging," Nucler Instruments & Methods in Physics Research, Vol.542, pp.134-141, 2005.
- 4) K. Tuber, D. Pocza and C. Hebling, "Visualization of Water Buildup in the Cathode of a Transparent PEM Fuel Cell," J. Power Sources, Vol.124, pp.403-414, 2003.
- 5) K. S. Chen, M. A. Hickner and D. R. Noble, "Simplified Models for Predicting the Onset of Liquid Water Droplet Instability at the Gas Diffusion Layer/Gas Flow Channel Interface," Int. J. Energy Reserch, Vol.29, pp.1113-1132, 2005.
- 6) E. C. Kumbur, K. V. Sharp and M. M. Mench, "Liquid Droplet Behavior and Instability in a Polymer Electrolyte Fuel Cell Flow Channel," J. Power Sources, Vol.161, pp.333-345, 2006.
- 7) U. Pasaogullari and C.-Y. Wang, "Two-Phase Modelling and Flooding Prediction of Polymer Electrolyte Fuel Cells," J. Electrochem. Soc., Vol.152. pp.A380-A390, 2005.