

## 고분자 전해질 연료전지의 동작압력에 대한 가스 확산층의 위치 별 전류밀도 및 수분거동에 대한 수치해석

강 신 조\* · 김 영 배\*\*

\* 한국폴리텍 V대학 자동화시스템과, \*\* 전남대학교 기계공학부

### Numerical Modeling of Current Density and Water Behavior at a Designated Cross Section of the Gas Diffusion Layer in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Sin-jo Kang\* and Young-Bae Kim\*\*

\* Dept. of Automatic System, Korea Polytechnics V College

\*\* Dept. of Mechanical Engineering, Chonnam Nat'l Univ.

(Received July 8, 2011 ; Revised October 20, 2011 ; Accepted October 20, 2011)

**Key Words** : PEM Fuel Cell(고분자 전해질 연료전지), GDL(가스 확산층), Current Density(전류밀도), Operation Pressure(동작압력), Saturation(수분함량)

**초록**: 고분자 전해질 연료전지에서 물 관리는 연료 전지성능에 영향을 미치는 중요한 요인이다. 공급되는 수분의 양이 적을 경우 수소이온의 이동을 담당하는 전해질의 건조현상으로, 수분의 양이 과다할 경우 반응이 일어나는 촉매층과 전해질 삼상 계면에서의 홍수현상으로 성능을 감소시키거나 동작을 멈추게 하므로 이 부분에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 본 논문에서는 연료전지 수분에 영향을 주는 요소 중, 연료극과 공기극에 공급되는 상대습도를 100%로, 동작온도를 80°C로 설정한 후, 입구 측에 압력을 변화하면서, 다중물리응용 수치해석을 포함하고 유한요소를 통하여 비선형 편미분 방정식이 결부된 상용코드를 이용하여 전체적인 전기화학반응 및 성능에 대한 해석을 수행하고 공기극 측의 가스 확산층에 각 위치별 전류밀도 분포와 수분포화의 분포, 압력차에 의한 동작물질의 속도 등을 분석하여 보았다. 본 연구를 통하여 얻어진 결과는 연료전지의 성능은 압력의 세기에 따라 달라지며 압력이 높을수록 성능과 위치별 최대 전류밀도가 높게 나타났으며, 공기극의 가스 확산층에서의 수분함량은 높은 압력에서보다 낮은 압력에서 수분함량이 많은 것으로 나타났으며 특히 전극의 바로 아래 부분에서의 수분이 더 많이 응축되어 나타났으며 공기극 가스 확산층에서의 동작물질의 속도는 동작물질의 입구방향에서 출구측으로 진행할수록 그 변동 폭이 크게 나타났다.

**Abstract**: There are many factors to consider when attempting to improve the efficiency of fuel cell operation, such as the operation temperature, humidity, stoichiometry, operation pressure, geometric features, etc. In this paper, the effects of the operation pressure were investigated to find the current density and water saturation behavior on a cross section designated by the design geometry. A two-dimensional geometric model was established with a gas channel that can provide H<sub>2</sub> to the anode and O<sub>2</sub> and water vapor to the cathode gas diffusion layer (GDL). The results from this numerical modeling revealed that higher operation pressures would produce a higher current density than lower ones, and the water saturation behavior was different at operation pressures of 2 atm and 3 atm in the cathode GDL. In particular, the water saturation ratios are higher directly below the collector than in other areas. In addition, this paper presents the dependence of the velocity behavior in the cathode on pressure changes, and the velocity fluctuations through the GDL are higher in the output area than in inlet area. This conclusion will be utilized to design more efficient fuel cell modeling of real fuel cell operation.

- 기호설명 -

M : 물 질량 [Kg/mol]

T : 온도 [K]

V : 전압 [V]

S : 포화 수분율

L : 층 두께 [m]

F : 패러데이 상수 [C/mol]

D : 확산도 [m<sup>2</sup>/s]

R : 이상기체상수 [J/mol.K]

a : 연료극

c : 공기극 혹은 농도

† Corresponding Author, [sjkang@kopo.ac.kr](mailto:sjkang@kopo.ac.kr)

© 2012 The Korean Society of Mechanical Engineers

- $i$  : 전류밀도 [ $A/m^2$ ]
- $m$  : 전해질
- $p$  : 압력 [ $Pa$ ]
- $s$  : 전극
- $w$  : 질량분율
- $x$  : 물 분율 혹은 x 방향
- $y$  : y 방향
- $\epsilon$  : 투과도 [ $m^2$ ]
- $\lambda$  : 수분 활성화도
- $\rho$  : 밀도 [ $Kg/m^3$ ]
- $\theta$  : 수분 접촉각

### 1. 서 론

고분자 전해질 연료전지의 성능에 관련되는 요인은 여러 가지가 있다. 전기화학반응에 의하여 에너지를 생성하는 연료전지는 수소분자(또는 산소), 전극, 전해질에서 반응이 진행되므로 가스 확산층(GDL : Gas Diffusion Layer)과 전해질(Membrane)의 물성적 특성이 성능향상의 중요한 요인이 될 수 있다. 이 많은 요인 중에서 수소가 전자와 이온으로 분해된 후 전자의 흐름은 억제하고 이온만을 연료극(Anode) 측에서 공기극(Cathode)측으로 통과하도록 허용하는 고분자 전해질의 경우 수화정도가 연료전지의 운전효율에 중요한 역할을 하기 때문에 효율 좋은 연료전지의 구현을 위하여 절대적인 관리대상이 되고 있다. 이러한 이동은 전해질 내에 포함되어 있는 물 분자가 하고 있으며, 전해질의 수화에 대한 거동 특성은 수분이 부족할 경우 수소이온의 이동효율이 떨어지는 반면, 수분의 함량이 너무 많을 경우 홍수(Flooding)현상이 발생하여 수소와 산소가 반응 층에 도달할 수 없도록 벽을 형성하여 동시에 효율이 떨어지게 되는 양면성을 고려해야 한다는 점이다. 또한 전해질의 수화정도는 연료극과 공기극의 가스 확산층의 수화정도와 직접 연계되어 있으므로 연료극과 공기극의 상대습도조절 (Relative Humidity Control) 및 전기화학 반응에 의하여 생성된 수분의 가스 확산층에서의 거동은 지금까지 많은 연구가 수치 해석적 방법과 실험<sup>(1~13)</sup>에 의하여 진행되어 왔다. 본 논문의 저자 한명은 연료극과 공기극의 상대습도를 100%로하고 전기화학 반응물질의 당량비 변화에 대한 연구를 진행하였고 특히 연료극의 높은 당

량비는 역확산(Back diffusion)증가로 인한 공기극의 수분포화를 감소하는 결과를 얻었다.<sup>(1)</sup> He와 Wang은 다공성 전해질을 통과하는 가스 흐름에 영향을 고려하면서 가스 공급에 이용될 수 있는 2차원 모델을 개발하여 구성물질의 이송에 대한 특성을 살펴보았다.<sup>(5)</sup> Natarajan과 Nguyen은 연료극(Cathode)에서 액체와 기체상태의 물에 관한 거동특성을 2차원 모델화하였으며<sup>(6)</sup>이 모델에는 전통적인 방법의 가스 확산에 의한 공급방식이 연료극에 이용되었다. Wang 등은 가스 확산층을 친수성 재료로 가정하면서 공기극에서 생성되는 반응물(물)에 대한 기체와 액체 흐름을 모델링하였으며 동시에 고분자전해질 연료전지에서 홍수현상(Flooding) 현상을 해석하기 위한 수학적 해석을 진행하였으며 공기극 층의 물의 거동을 3차원으로 묘사하였다.<sup>(7,8)</sup> Fuller와 Newman은 물관리에 대한 문제를 해석하기 위하여 전해질 내에서 일정한 수분의 확산을 고정하고 비교적 긴 채널에 대한 2.5차원 해석을 진행하였다.<sup>(9)</sup> Nguyen과 White<sup>(10)</sup>는 다양한 습도 변화의 효율성을 알아보기 위하여 2차원 모델에서 전기삼투압(Electro-osmotic) 효과를 포함하는 고체에서부터 액체와, 증발 및 응축으로 기인한 잠열까지 열전달에 대한 안정화 모델을 개발하였다. Okada 등은 연료극에서 물의 이동을 연구하였고 물의 확산과 전기 삼투압에 기초한 선형적 수식을 이용하여 물의 응축에 관한 해석을 하였다. 그들은 연구 결과에서 물의 응축은 전해질의 두께와 습도 및 셀의 전류밀도에 영향을 받는 것으로 나타내었다.<sup>(11)</sup> Gurau 등은 2차원 모델에서 부분압력과 응축에 대하여 고려하면서 캐소드 셀 모델을 유도했으며 이를 통해 가스

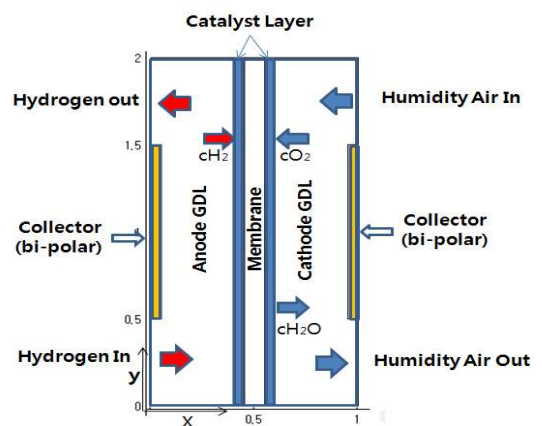


Fig. 1 Schematic and dimensions for modeling (unit:  $1 \times 10^{-3}m$ )

확산층의 액체상태의 물에 대한 철저한 분석 해법을 얻었다.<sup>(12,13)</sup> Zamel 등은 캐소드 내에서 기체, 액체상태 물 거동과 또한 Gas channel 과 전극판 폭에 대한 비율에 따른 수분의 이동과 연료전지 수행에 대하여 연구하였다.<sup>(14,15)</sup>

본 논문에서는 2차원 연료전지의 단위 셀을 Fig. 1과 같이 모델링하고 연료극과 공기극의 유로의 흐름을 역 흐름(Counter flow)으로 설계하였다. 또한 입구의 압력을 2.0 atm, 2.5 atm 그리고 3.0 atm으로 변화를 주면서 연료전지 공기극 내 가스 확산층 단면을 중심으로 전류밀도(Current density)와 동작물질의 속도 및 단면의 수분함량(Saturation)과 분포에 대한 거동을 상용 수치해석 프로그램인 Comsol Multiphysics 3.5를 사용하여 분석하였다.

## 2. 이론적 배경

고분자 전해질 연료전지는 고체의 전해질을 사이에 두고 양측이 기체가 통과할 수 있는 공극을 가진 가스 활성 및 확산층이 전극으로 구성되어 있으며 전해질과 전극을 지지해 주며 전자를 모아주는 집전체가 실제적인 전류회로를 담당하고 있다. 특히 수소의 분해로 생성된 전자와 수소 이온은 각각 다른 방향으로 이동하여 캐소드 반응영역에서 다시 결합함으로써 물을 생성하고 열을 발생시킨다. 따라서 전해질은 수소 이온의 이동을 담당하므로 공기극 측에서 확산되고 있는 산소가 전기화학적 반응이 아닌 방법의 수소가 결합할 수 없도록 분리막 역할을 하기 위하여 기체 투과도는 낮으나 수소이온 전도도는 높아야 한다. 연료전지의 반응을 위하여 애노드 측은 수소가 공급되고 캐소드 측은 산소를 포함한 공기, 공기 중에는 일정한 습도가 포함되며, 이렇게 공급된 혼합공기는 가스 확산층을 지나 반응영역까지 이동해야하므로 가스 확산층에서는 이에 대한 각 구성물질 간의 확산과 상호관계에 대하여 고려되어야 한다. 한편 압력의 변화에 따른 반응물질의 분자 몰 분율(Mole fraction)이 다르게 되므로 같은 상대 습도 100%를 유지하여도 각 구성물질의 질량분율(Mass fraction)은 각기 다르게 계산되어야 하며, 물을 포함하는 포화수증기압은 오직 온도만의 함수임을 고려되어야 한다.<sup>(16)</sup> 또한 전기화학 반응(산화와 환원)은 전해질 양측에 있는 백금 촉매층(Pt Catalyst layer)

에서 일어나게 되는 데 이층에서 전류 발생 및 에너지 변환에 대한 현상이 고려되어야 한다. 본 연구에서는 전기장모델, 기체 확산 및 압력분포, 고려된 습도를 함유한 공기 등의 물질유동과 화학반응으로 생성되는 물의상태를 알아보기 위해 다중 물리현상을 고려하였다.

### 2.1 수학적 모델

#### 2.2.1 모델을 위한 가정

본 모델의 수학적 해석을 위하여 다음과 같이 가정을 하였다.

- 1) 외부 절연시스템이다.
- 2) 연료와 공기는 이상기체의 혼합이다.
- 3) 채널에서의 흐름은 안정적이고 비압축성이다.
- 4) 압력의 변화는 연료극과 공기극 모두 동일한 압력을 사용한다.
- 5) 본 모델은 오직 2차원 해석만 고려되었다.
- 6) 채널의 출구는 압력구배에 대한 반응물질의 거동특성을 얻기 위하여 1atm으로 고정하였다.
- 7) 전극 및 촉매층은 탄소입자와 촉매로 구성된 구형 공극 입자의 다공성응집체 모델이다.

#### 2.2.2 2차원 질량 및 전기 유동모델

연료전지 내에서 물질의 이동은 연료극에서 공급된 일정 습도가 함유된 수소와 공기극의 산소를 포함한 습공기의 질량 유동 모델에 대한 해석이 필요할 것이다. 실제 동작은 동작 물질의 확산이 다양한 방향으로 진행되겠지만 본 수치해석 모델에서는 이런 현상들을 무시하고 연료전지 셀(Cell) 내의 종과 횡의 2개의 방향만을 고려하여 성능을 예측하였다. 연료극과 공기극의 가스 확산층 유로에서는 전기화학 반응이 일어나지 않게 되고 일반적인 질량유동과 확산이 물질이 상호작용을 하며 확산이 주로 일어나게 된다. 따라서 여기서 적용되는 지배 방정식은 Maxwell-Stefan 방정식을 사용하였다.

$$\nabla \cdot \left[ -\rho \omega_i \sum_{j=1}^N D_{ij} \frac{M}{M_j} (\nabla \omega_j + \omega_j \frac{\nabla M}{M}) \frac{\nabla p}{p} + \omega_j \rho u + D_i^T \frac{\nabla T}{T} \right] = 0 \quad (1)$$

여기서  $\omega_{i,j}$ 는 반응 물질의 질량분율을 의미하고,  $D_{i,j}$ 는 최초 확산계수와 온도 및 압력구배에 의해 얻을 수 있는 유효확산계수를 나타낸다.

$$D_{i,j} = D_{i,j}^0(T_0, P_0) \frac{p_0}{p} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1.5} \quad (2)$$

본 연구에서는  $H_2$ 와  $H_2O$ ,  $O_2$ 와  $H_2O$ ,  $O_2$ 와  $N_2$  및  $H_2O$ 와  $N_2$ 의 4종의 반응물질에 대하여 고려하였다. 전해질을 둘러싸고 있는 촉매층과 연료극 및 공기극의 전극은 구형 공극입자로 구성된 다공성 응집체이므로 가스 확산층에서는 다공성 유동모델의 적용을 위하여 일반화된 Darcy's law을 이용하여 압력과 유동물질의 속도항에 적용하였다. 또한 밀도는 이상기체 법칙을 따라 다공성 물체 내에 혼합된 물질의 몰 분율에 분자질량의 곱을 적용하였다.

$$\nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (3)$$

$$u = -\frac{\kappa}{\eta} \nabla p \quad (4)$$

$$\rho = \frac{p}{RT} \sum_i M_i x_i \quad (5)$$

여기서  $\kappa$ 는 다공성 물체 즉 가스 확산층 내의 투과율이며,  $\eta$ 는 동작용질의 동 점도계수,  $x_i$ 는 반응 물질의 몰 분율(mole fraction)을 나타낸다. 그리고 연료극 및 공기의 전극 및 전해질에서의 전하량 보존 방정식은 Comsol Multiphysics에서 제공하는 Conductive Media DC식을 이용하여 다음과 같이 적용하였다.

$$-\nabla \cdot (\sigma_{s/m}^{eff} \nabla \phi_{s/m}) = 0 \quad (6)$$

여기서  $\sigma_{s/m}^{eff}$ 는 전극(s)과 전해질(m)에서의 전기 전도도이며  $\phi_{s/m}$ 는 각 전극과 전해질에서의 전위(Potential V)를 나타낸다. 여기서 특히 전해질의 전기전도도는 전해질의 수화정도  $\lambda$ 와 수분함량  $a$ 에 의하여 결정된다.

$$a = \frac{x_{H_2O} p}{p_{sat}} \quad (7)$$

$$\lambda = 0.3 + 6a[1 - \tanh(a - 0.5)] + 3.9\sqrt{a} \times [1 + \tanh((a - 0.89)/0.23)] \quad (8)$$

또한 응집체에서는 이온 전도체 촉매로 둘러싸여 있으므로 활성층에서 전류밀도는 응집체에 대한 확산식과 Butler-Volmer 식을 조합하여 다음과 같이 표현하였다.

$$j_{a,e} = -6n_e F \left(\frac{D_a}{R^2}\right) (1 - \alpha_e \coth \alpha_e) \beta_e \quad (9)$$

여기서  $e$ 는 연료극과 공기극의 표현이며  $n_e$ 는 전하이동수로 연료극1, 공기극은 -2이며,  $D_a$ 는 다공성 가스층의 가스 확산도,  $R_a$ 는 반경이며, 식 (9)에서 이용된 각 항은 다시

$$\alpha_a = \sqrt{\frac{i_{0a} A R^2}{2F c_{H_2,ref} D_a}} \quad (10)$$

$$\alpha_c = \sqrt{\frac{i_{0c} A S^2}{4F c_{O_2,ref} D_a} \exp\left(-\frac{F}{2RT} \eta_c\right)} \quad (11)$$

$$\beta_c = [c_{H_2,a} - c_{H_2,ref} \exp\left(\frac{2F}{RT} \eta_a\right)] \quad (12)$$

$$\beta_c = c_{O_2,a} \quad (13)$$

$$\eta_a = \phi_s - \phi_m - E_{eq,a} \quad (14)$$

$$\eta_c = \phi_s - \phi_m - E_{eq,c} \quad (15)$$

$$c_{H_2,a} = \frac{p_H x_H}{K_H} \quad (16)$$

$$c_{O_2,a} = \frac{p_O x_O}{K_O} \quad (17)$$

과 같이 다시 표현되며 여기서 식 (14)와 (15)에서  $\eta_a, \eta_c$ 과  $E_{eq,a}, E_{eq,c}$ 는 각각 연료극과 공기극의 과전압과 평형전압이며,  $c_{H_2,a}$ 와  $c_{O_2,a}$ 는 각각 다공층의 수소와 산소의 몰 분율과 Henry의 법칙에 의해 얻어진 농도이며,  $A$ 는 촉매층의 비체적이다.

또한 응축수의 포화량의 계산을 위하여 질량 보존식을 적용하였다.

$$\nabla \cdot (\rho_1 [-D_c \nabla S + \frac{\mu_s \kappa_{rl}}{\mu_l \kappa_{rg}} u_g]) = S_{v \leftrightarrow l} \quad (18)$$

$$S_{v \leftrightarrow l} = [\chi \epsilon \frac{M_{H_2O}}{RT} (x_{H_2O} p_g - p_{sat})(1 - S) f(S) + E \epsilon \frac{M_{H_2O}}{RT} S (x_{H_2O} p_g - p_{sat})(1 - f(S))] \quad (19)$$

식 (18)에서 모세관 확산계수  $D_c$ 는 다시

$$D_c = -\frac{\kappa_l}{\mu_l} \frac{dP_c}{dS} \quad (20)$$

그리고

$$\kappa_l = \kappa \kappa_l \quad \kappa_g = \kappa \kappa_{rg} \quad (21)$$

$$\kappa_{rl} = S^3 \quad (22)$$

$$\kappa_{rg} = (1 - S)^3 \quad (23)$$

$$P_c = \sigma \cos \theta_c \left( \frac{\epsilon}{\kappa} \right)^{0.5} g(S) \quad (24)$$

여기서  $g(S)$ 는 접촉각  $\theta_c$ 에 의하여 얻을 수 있는 Leverette 함수로<sup>(14)</sup>

$$g(S) = \begin{cases} 1.417(1-S) - 21.12(1-S)^2 + 1.263^3 & (a) \\ 1.417S - 2.12S^2 + 1.263S^3 & (b) \end{cases} \quad (25)$$

$$g(S) = \begin{cases} \text{if } 0 \leq \theta_c < \pi/2 & (a) \\ \text{if } \pi/2 \leq \theta_c < \pi & (b) \end{cases}$$

또한  $f(S)$ 는 경우의 함수로 가스 확산층과 촉매층의 상대습도에 의존한다.

$$f(S) = 0 \quad \text{if } \frac{x_{H_2O} p_g}{p_{sat}} \leq 1 \quad (26)$$

$$f(S) = 1 \quad \text{if } \frac{x_{H_2O} p_g}{p_{sat}} > 1 \quad (27)$$

상기 식 (12)에서 이용된 공기 중의 습도계산은 온도만의 함수로 다음 식과 같이 계산된다.<sup>(16,17)</sup>

$$\log_{10} p_{sat} = -2.1794 + 0.02953(T - 273) - 9,1837 \times 10^{-5}(T - 273)^2 + 1.4454 \times 10^{-7}(T - 273)^3 \quad (28)$$

### 2.2.3 전극과 촉매층 및 전해질의 경계조건

모델에서 전극과 전해질 경계에서 전기화학 반응에 의하여 전하이동이 일어나게 되는 데 이에 대한 경계조건으로 다음과 같이 설정된다.

$$i_e = L_{act} (1 - \epsilon_{max}) j_a \cdot e \quad (29)$$

여기서  $L_{act}$ 는 화학 반응층의 두께(m)이며, 전극의 경계조건으로는 연료극과 공기극에서 각각

$$\phi_{sa} = 0, \phi_{sc} = V_{cell} \quad (30)$$

로 정의하여 전극판의 전위차를 전체 셀 전위로 나타내어 설정하였다. 또한 가스 확산층에서 기체 확산속도와 물질의 속도를 결정할 유체의 경계조건은 각각 연료극과 공기극에 다음과 같이 표현된다.

$$p_{inlet} = p_{a,c} \quad (31)$$

$$p_{outlet} = p_{atm} \quad (32)$$

또한 활성층에서 기체속도 조건은 전기화학 반응식과 관련된 총질량흐름으로 구할 수 있다.

$$u_a = \frac{i_a}{\rho F} \left( \frac{M_{H_2}}{2} + \lambda_{H_2O} M_{H_2O} \right) \quad (33a)$$

$$u_c = \frac{i_c}{\rho F} \left( \frac{M_{O_2}}{4} + (0.5 + \lambda_{H_2O}) M_{H_2O} \right) \quad (33b)$$

또한 가스 확산층에서 각 반응 물질의 경계면에서 질량이동은 다음과 같이 정의된다.

$$N_{H_2} = \frac{i_a}{2F} M_{H_2} \quad (34a)$$

$$N_{O_2} = \frac{i_c}{4F} M_{O_2} \quad (34b)$$

$$N_{H_2O} = \frac{i_c}{F} (0.5 + \lambda_{H_2O}) M_{H_2O} \quad (34c)$$

또한 제안된 셀의 상면과 하면은 비연속 경계면으로 간주하여 모든 물질, 에너지, 유동, 반응이 없는 절연경계로 설정하고, 가스 확산층과 전극판(Collector)의 리브 경계면에서의 질량유동과 압력 및 습도, 온도 등에 관한 이동은 없는 것으로 고려하였다.

### 2.3 기하학적 모델

본 연구에서는 수치해석에서 셀 내의 반응물질(물)의 관리와 전류밀도의 각 위치별 거동특성을 알아보기 위하여 2차원 단위 셀을 모델 하였고, 가스 채널 및 촉매층의 물성을 가스 확산층과 동질의 특성을 갖도록 하였으며, 입구측과 출구측의 반응물질 흐름을 연료극과 공기극에서 각각 반대방향으로 흐르도록 고려하였다.

## 3. 수치해석 결과

본 연구에서는 2차원 모델에서 연료극과 공기극 입구압력의 변화에 따른 각 입구에 공급되는 동작물질의 몰분율과 질량분율을 계산하였다. 셀의 동작온도를 80°C로 설정하였으며 이때 공급되는 상대습도는 압력의 변화에 대한 부분의 동작 특성만을 분석하기 위하여 100%로 설정하였다.

따라서 압력의 변화에 대한 연료극과 공기극에서 질량 분율은 각각의 압력의 변화에 비례하여 계산하였으며, 특히 공기극 입구부분에서는 공기의 혼합기를 공급하므로 공기 중에 포함된 포화 수증기(100%) 값을 제외한 나머지에서 산소와 질소의 구성 비율을 21%와 79%로 각각 계산하였으며 기타 혼합물질은 본 연구에서는 그 양이 매우 적기 때문에 계산하지 않았다. 이와 같은 기본 특성을 고려하면서 연료전지 가스 확산층 내부의 전류밀도, 유로압력 분포, 동작물질의 속도, 물의 농도 분포를 알아보기 위하여 본 연구에서는 다중물리응용 수치해석을 포함하고 유한요소를 통하여 비선형 편미분 방정식이 결부된 상용코드를 이용하여 단위 셀을 설계하고 연료극과 공기극의 동작물질에 대한 역 흐름으로 전체적인 전기화학 반응 및 성능에 대한 해석을 수행하였다.

3.1 전류밀도 분석

제안된 2차원 단위 셀내의 전기화학 반응이 일어나는 공기극의 각 위치별 전류밀도를 분석하여 효율적인 셀의 설계를 위하여 Fig. 2는 공기극

Table 1 Mass fraction of species of both GDL

species pressure	$w_{H_2O_a}$	$w_{H_2}$	$w_{O_2}$	$w_{H_2O_c}$	$w_{N_2}$
2.0atm	0.73	0.27	0.19	0.15	0.65
2.5atm	0.67	0.33	0.20	0.12	0.68
3.0atm	0.62	0.38	0.21	0.10	0.69

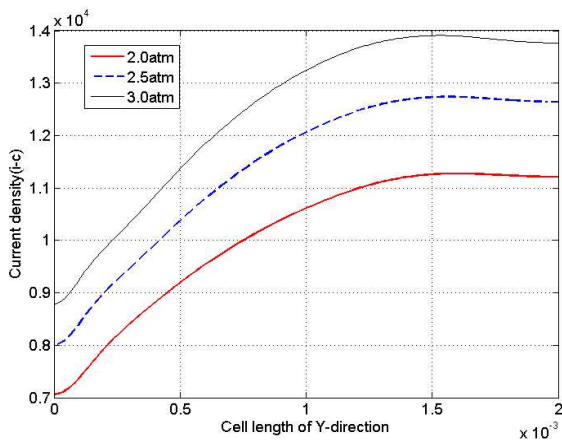


Fig. 2 Currents density of boundary between GDL and catalyst at cathode(Y-direction)

가스 확산층의 X좌표에서 각각 촉매층과 가스 확산층의 경계면을, Fig. 3은 전극판과 가스 확산층의 경계면에서 Y방향으로, Fig. 4는 Y좌표에서 셀의 중심점에서 X방향으로의 전류밀도 분포를 분석하였다. Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4에서는 전류밀도에 대한 동작압력은 상관관계를 분석할 수 있는데 단위 셀에서 작동압력이 높을수록 전류밀도가 비교되는 각 위치마다 높게 나타났음을 관찰하였다. 이는 동작온도 80℃, 상대습도 100%일 때 갖는 연료전지의 연료극과 공기극에 공급되는 동작물질 중 수분의 함량은 식 (28)과 같이 포화수증기 압으로 계산되며 오직 온도만의 상수이므로 결국 압력이 높을수록 상대적으로 수분의 함량이 압력이 높아질수록 더 작아진다. 이런 결과로 질량분율을 고려할 때 압력이 높으면 Table 1과 같이 동작물질 중 연료극에서 수소가, 공기극에서는 산소가 더 많이 공급되며, 즉 연료전지의 전기화학 반응물질이 많이 공급되며, 또한 반응이 진행되는 전해질과 촉매층의 경계의 입구측과 출구측은 높은 압력차에 의한 빠른 접근(Convection)이 반응을 촉진한 결과로 해석된다.<sup>(17,18)</sup>

전류밀도 분포를 고려하면 Fig. 2에서 살펴본 바와 같이 공기극의 입구측이 출구측보다 밀도가 높게 나타나는데 이는 수소의 질량이 산소보다 가벼워 연료극의 가스 확산층의 확산속도가 빠르게 되므로 공기극의 입구측에서의 전류밀도가 높게 분석된다. 한편 발생된 전류밀도는 전극판을 통하여 외부전류회로를 형성하게 되므로 Fig. 3에서와 같이 전극판 방향으로 전류밀도가 반응이 이루어지는 촉매층과 전해질, 가스 확산층의 경계면보다 높은 밀도를 보이고 있다.

Fig. 4의 경우는 전극판과 가스 확산층(GDL)의 경계면에서의 전류밀도로 전극판의 모서리 부분에 전류밀도 높게 나타났다. 이는 본 모델링은 기하학적으로 전극판을 가스 확산층에 삽입함으로 발생하는 전류의 표피효과(Skin effect)로 해석된다.

3.2 Saturation 분석

연료전지의 공기극 가스 확산층에서 수분함량은 반응 후 공기극 내의 수분의 분포는 본 해석으로 압력이 높아질수록 수분의 양이 낮아지는 것을 알 수 있다. 이는 여기에서는 연료극과 공기극 양측 모두

공급 되는 상대습도를 100%로 고정하고 분석하였기 때문에 수소이온을 담당하는 전해질(Membrane)이 건조해지거나 수분함량의 차이에 의한 연료극 측으로 역 확산(Back diffusion) 현상이 발생하지 않는 것을 알 수 있다. 또한 2 atm 이상의 높은 압력을 연료극과 공기극의 입구에서 공급되므로 전해질은 충분한 수화정도를 가지고 있으며 다만 반응 후 발생하는 생성물에 의해 오히려 공기극 측의 흡수현상이 우려되지만 본 분석에서는 이에 대한 부분은 고려하지 않았다. 특히 입구와 출구의 높은 압력차로 반응 후 생성된 물은 가스 확산층의 공극을 통하여 배출되는 것을 고려하였다. 따라서 Table 1에서 살펴볼 수 있듯이 연료극과 공기극에 공급되는 수분의 물분율과 질량분율이 압력이 높아질수록 상대적으로 낮아지게 되므로 이와 비례하여 공기극에 분포되는 수분의 양이 점점 낮아지게 된다.

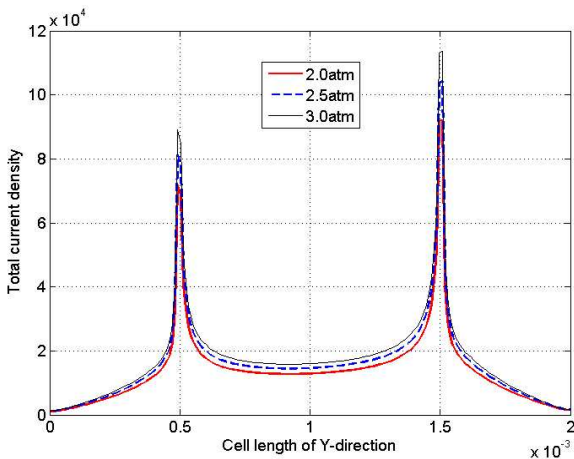


Fig. 4 Currents density of boundary between GDL and electrode collector at cathode

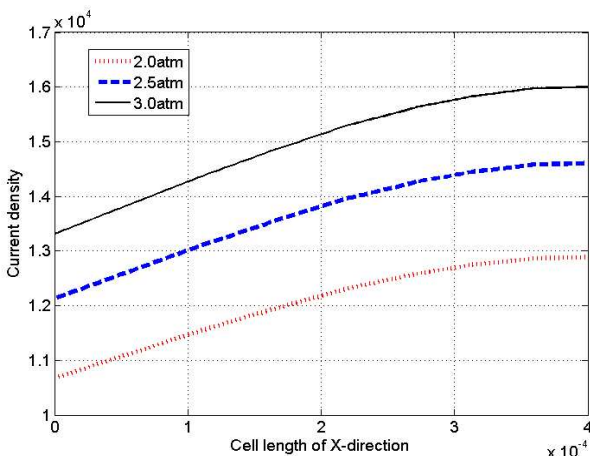


Fig. 3 Currents density of GDL center to X-direction at cathode

Figs. 5~8은 각각 수분의 함량을 각 위치별로 살펴본 것으로 압력에 따라 0.281의 분율에서 0.181까지 낮아지면서 이와 같은 이론을 잘 따르고 있음을 관찰할 수 있다.

전산해석 결과의 Fig. 5, Fig. 6에서 보면 알 수 있듯이 공기극에서 대부분의 물 분포는 반응이 진행되는 촉매층과 전해질, 가스 확산층의 경계면에 많이 분포하고 또한 Y방향으로 분석했을 때 전극판 리브 아래에 집중적으로 분포한다. 이는 반응에 의하여 생성되는 물이 상대적으로 온도가 낮은 전극판의 아래에 응축되어 나타는 현상으로 분석된다.<sup>(16)</sup>

Fig. 7은 가스 확산층(GDL)과 전극판의 경계면에서의 수분 분포를 분석한 결과이다. 가스 입구와 출구 쪽에서의 수분 분포는 상대적으로 무시할 정도로 변화가 적으나 Fig. 5와 함께 연계하여 보면 전극판 아래에서는 중앙으로 갈수록 압력에 따른 더 큰 편차를 나타내고 있다.

이는 포화수증기 압은 온도만의 함수이기에 압력이 높아짐에 따라 공기 중에 포함된 상대습도 100%의 수분함량에 대한 질량 분율이 다른 동작 물질에 비하여 상대적으로 낮아지기 때문이라고 해석된다. Fig. 8은 촉매층과 가스 확산층의 경계면에서 전극판의 방향(X-direction)의 수분분포로 화학 반응층에서 촉매층 경계면에 더 많은 수분이 관찰됨을 알 수 있다.

### 3.3 가스 확산층에서 동작물질 속도

다공성 물체내의 물질 이동에 대한 분석을 위

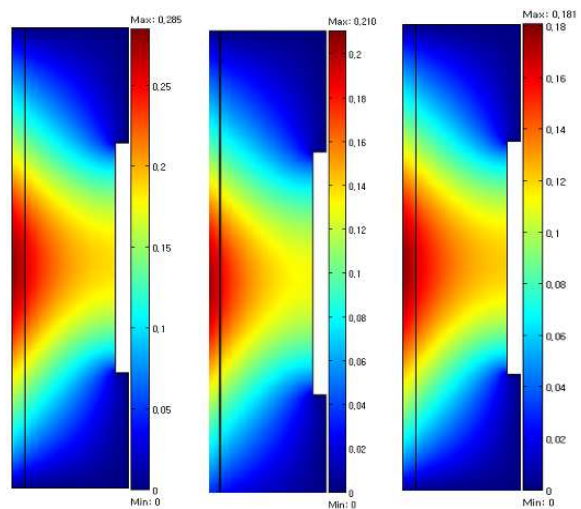


Fig. 5 Saturation of cathode on 2.0, 2.5, 3.0 atm respectively with 80°C and RH 100%

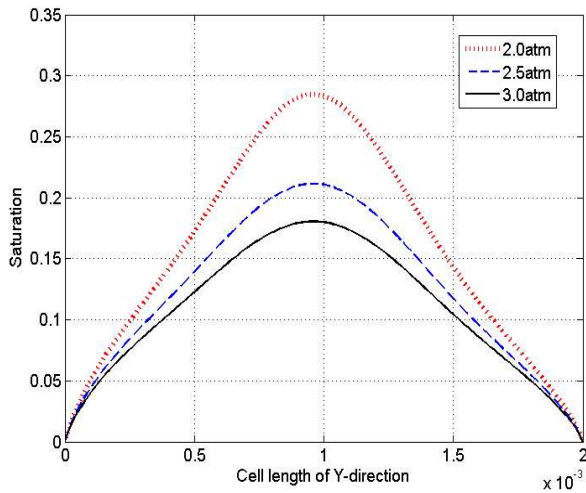


Fig. 6 Saturation of boundary between GDL and catalyst at cathode (Y-direction)

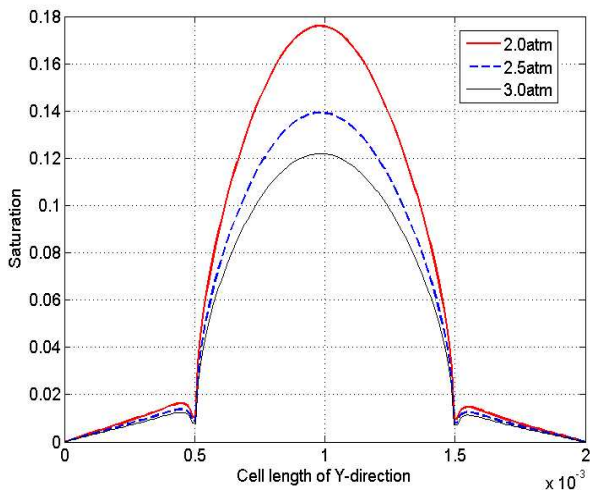


Fig. 7 Saturations of boundary between GDL and electrode collector at cathode

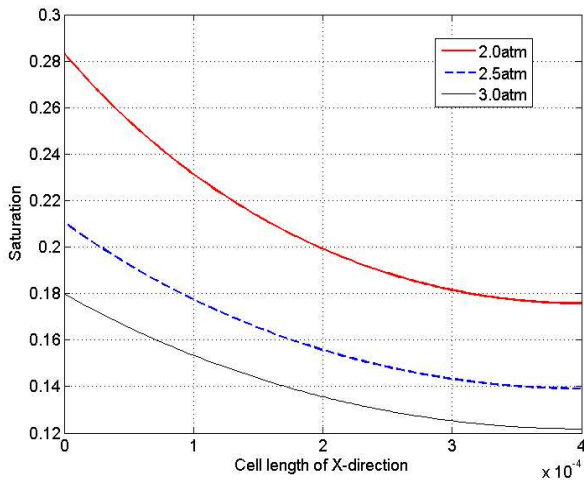


Fig. 8 Saturation of GDL center to X-direction at cathode

하여 Darcy의 법칙을 적용하였다. 동작물질이 가스 확산층에서 반응층까지 이동하는 수단은 오작 압력에 의한 확산으로 본 분석에서 동작물질의 확산은 연료극 내의 가스 확산층에서 동작물질의 종방향(Y-direction)과 횡방향(X-direction)을 각각 분석하였다. 종방향의 흐름에서는 입구측보다 오히려 출구측의 속도가 더 높게 나타났는데 이것은 출구측의 압력을 1 atm으로 고정하고 대류장으로 흐르는 배압력을 낮게 함으로서 압력 편차를 크게 한 결과이다.

Fig. 9와 Fig. 10에서 알 수 있는 것과 같이 한편 입구측은 가스 확산층에서 입구의 초기저항이 관찰되고 있으나 셀의 중심부에 이를 때까지 큰 속도 변화는 보이지 않다가 출구측으로 진행하면서 속도편차가 심해지며 점점 빨라지는 것이 관측되었다. 이는 전극판 아래에서는 통로가 좁기

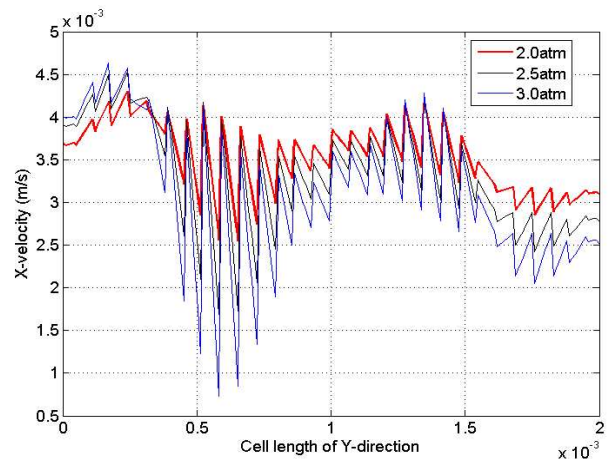


Fig. 9 X-velocity between GDL and catalyst at cathode(Y-direction)

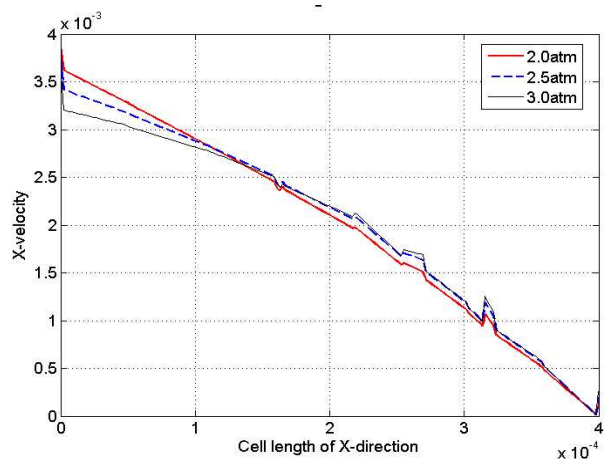


Fig. 10 X-velocity of GDL center to X-direction at cathode



때문에 생기는 저항으로 입구 초기에 비교적 속도편차가 없다가 대기압 상태의 출구측으로 진행할수록 흐름의 저항이 작아지기 때문이라고 해석된다. 또한 셀의 촉매층과 전해질 경계면에서 전극판과 가스 확산층까지의 경계면에 대한 속도는 전극판 방향으로 진행할수록 작아짐이 나타나는데 이는 전자에 설명된 통로의 저항에 원인으로 해석된다. 한편 횡방향은 Fig. 10과 같이 큰 편차가 없으나 종방향 속도처럼 촉매층과 가스 확산층의 경계면이 상대적으로 전극 경계면 보다 크게 나타났다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지의 반응 후 생성되는 물의 양에 대한 수학적 해석을 진행하였다. 고분자 전해질의 수화정도는 연료전지의 성능에 결정적인 영향을 주게 되므로 다양한 연구 방법이 진행되어 왔는데 본 연구에서는 연료극(Anode)과 공기극(Cathode)에 동작물질의 온도와 습도를 각각 80°C와 100%로 고정하고 압력에 변화를 주어 공기극 가스 확산층에 전류밀도와 수분포화(Saturation), 동작물질의 속도 등에 대하여 분석하였다. 온도의 변화가 없는 경우 포화 수증기 압은 항상 일정하므로 압력이 높아질수록 상대습도의 질량 분율이 낮아지므로 이에 따른 동작물질의 비율이 변하게 됨으로서 다음과 같은 거동 특성을 관찰하였다.

- (1) 고분자 전해질 입구 압력은 성능향상에 영향을 미치며 압력이 높을수록 성능은 향상된다.
- (2) 고분자 전해질의 반응 후 공기극에서 수분 생성량(분율)은 압력 2 atm에서 3 atm 까지 높아질 때 0.285에서 0.185까지 낮게 나타난다.
- (3) 동작 압력의 변화에 따른 고분자 전해질 효율은 압력이 높을수록 전류밀도가 높게 나왔으며 특히 수소와 산소의 무게가 다르므로 가벼운 수소의 확산이 빠르게 진행되어 산소 공급부, 공기극 입구측에서 전기 화학반응이 더 활발히 일어남을 관찰하였다.
- (4) 제안된 연료전지의 공기극 가스 활성층(GDL)내에서 동작물질의 종방향의 속도는 입구초기보다 출구 방향으로 진행될수록 속도편차가 커지며 특히 3 atm에서는  $4.0 \times 10^{-3} m/s$  까지 크게 나타났다.
- (5) 공기극 가스 활성층(GDL)내의 횡방향 속도는 셀의 위치에 따라 안정되나 촉매층과 가스 활성층의 경계면의 속도가 전극과의 경계면보다 상대적으로 크게 나타났다.

따라서 본 관찰결과를 토대로 연료전지를 설계할 때 동작압력에 따라 연료전지의 성능과 물 생성에 대한 거동 특성이 다르게 나타남을 관찰하였으므로 향후 고분자 전해질 연료전지의 성능향상을 위하여 실제 연료전지의 운전에서 연료극과 공기극 입구 측의 상대습도 및 동작압력 조절을 통한 성능향상 운전이 적용될 수 있을 것이라 생각한다.

#### 참고문헌

- (1) Kim, Y.B., 2011, "Study on the Effect of Humidity and Stoichiometry on the Water Saturation of PEM Fuel Cells," *J Energy Research*, DOI:10.1002/er.1845.
- (2) Quan, P. and Lai, M.C., 2007, "Numerical Study of Water Management in the Air Flow Channel of a PEM Fuel Cell Cathode," *J of power Sources*, Vol. 164, pp.222~237.
- (3) Nguyen, T. and Knobble, M., 2003, "A Liquid Water Management Strategy for PEM Fuel Cell Stacks" *J of power Sources*, Vol. 114, pp. 70-79.
- (4) Hussaini, I.S. and Wang, C.Y., 2009, "Visualization and Quantification of Cathode Channel Flooding in PEM Fuel Cells," *J of Power Sources*, Vol. 187, pp. 44-451.
- (5) He, W. and Yi, J. and Nguyen, T.V., 2000, "Two-Phase Flow Model of the Cathode of PEM Fuel Cells Using Indigitated Flow Fields," *AICHE* 46 A, pp. 2053~2064.
- (6) Natarijan, D. and Nguyen, T.V., 2001, "A Two-Dimensional, Two-Phase, Multi-Component, Transient Model for the Cathode of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell," *J Electrochemical Soc.* 148, A pp. 1324~1335.
- (7) Wang, Z.H., Wang, C.Y. and Chen, K.S., 2001, "Two Phase Flow and Transport in the Air Cathode of Proton Exchange Membrane Fuel Cell," *J of Power Sources*, Vol. 94 pp. 40~50.
- (8) Meng, H. and Wang, C.Y., 2005, "Model of Two-Phase Flow and Flooding Dynamics in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J Electrochemical Soc.* Vol. 152. A, pp. 1733~1741
- (9) Fuller, T.F. and Newmann, J., 1993, "Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells," *J Electrochemical Soc.*,

- Vol. 140A, pp. 1218~1225.
- (10) Nguyen, T.V. and White, R.E., 1993, "A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange Membrane Fuel Cells," *J Electrochemical Soc.* Vol. 140A, pp. 2178~2186.
- (11) Okada, T., Xie, G. and Tanabe, Y., 1996, "Theory of Water Management at the Anode Side of Polymer Electrolyte Fuel Cell Membranes," *J Electrochemical Chemistry*, Vol. 413, pp. 49-65.
- (12) Gurau, V., Liu, H. and Kakac, S., 1998, "Two - Dimensional Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *AIChE*, Vol. 44, pp. 2410~2422.
- (13) Garau, V., Fabir, F. and Liu, H., 2000, "An Analytical Solution of a Half-Cell Model for PEM Fuel Cells," *J Electrochemical Soc.* Vol. 147A, pp. 2468~2477.
- (14) Zamel, N. and Li, X., 2008, "A Parametric Study of Multi-Phase and Multi-Species Transport in the Cathode of PEM Fuel Cells," *International Journal of Energy Research*, Vol. 32, pp. 698~721.
- (15) Zamel, N. and Li, X., 2010, "Non-Isothermal Multi-Phase Modeling of PEM Fuel Cell Cathode," *International Journal of Energy Research*, Vol. 34, pp. 568~584.
- (16) Meng, H., 2007, "A Two-Phase Non- Isothermal Mixed-Domain PEM Fuel Cell Model and Its Application to Two-Dimensional Simulations," *Journal of Power Research*, Vol. 168, pp. 218~228.
- (17) Kim, S. and Hong, I., 2007, "Effect of Flow Field Design on the Performance of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell(PEMFC)," *J of Ind. Eng. Chem*, Vol. 13, No 5, pp. 864~869.
- (18) Ahn, D., Han, S., Kim, K. and Chi, Y., 2009, "Experimental Analysis for Variation of Pressure Difference on Flooding in PEM Fuel Cell at Cathode Channel Outlet," *Trans of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 20, No. 5, pp. 390~396.