

## 고분자 전해질 연료전지 기체 확산층내의 기, 액상 전달현상 모사 및 기체 확산층 물성에 따른 영향 분석

천 국, 박기태, 정운호, 이향미, 최동웅, 박선희, 김성현\*  
고려대학교 화공생명공학과  
(kimsh@korea.ac.kr\*)

### Analysis of two-phase transport in gas diffusion double layer of proton exchange membrane fuel cell

Kook Chun, Ki-Tae Park, Un-Ho Jung, Hyung-Mee Lee, Dong-Wong Choi,  
Sun-Hee Park, Sung-Hyun Kim\*  
Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University  
(kimsh@korea.ac.kr\*)

#### 서 론

고분자 전해질 연료전지를 높은 전류 밀도에서 운전 시 양극의 많은 양의 물이 생성되어 전지의 성능을 하락시키는 flooding 현상이 발생한다. 따라서 전지의 성능을 유지하기 위해서는 생성된 물을 적절히 외부로 제거해야 한다. 따라서 기체 확산층(이하 GDL)내에서 전산모사를 통해 물 전달현상을 규명하는 것은 의미가 있다. GDL 내에서의 물의 전달 구동력은 반응 기체에 의한 대류와 작은 미세 기공 내에서의 액상, 기상 압력차에 의한 모세압 구배, 두 가지이다. 이 중 모세압은 GDL의 물성과 매우 밀접한 관계가 있으므로 물성 변화에 따른 GDL 내의 물 전달현상과 셀 성능에 미치는 영향을 분석하고자 한다. 이를 위해서 본 연구에서는 여러 전산 모사 모델 중 Mixture-phase(M<sup>2</sup>) model을 사용하여 전달 현상의 수학적 모델을 확립하고 분석하였다.

#### 이론적 배경

전극의 기공구조에서의 전달 현상을 명백히 규명하기 위해서는 실제와 가장 유사한 모델을 제시하여야 한다. 전산모사 초기에는 전극 내 생성된 물은 모두 기상으로만 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.<sup>1)</sup>

Two-phase 모델 중 대표적인 것은 Multi-fluid 모델과 Mixture-phase 모델이 있다. Multi-fluid 모델은 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 두 가지 모두를 적용함으로써 실제 모델에 가장 근접하다고 할 수 있다. 하지만 많은 식과 변수로 인하여 수학적 계산의 어려움과 불안정성이 존재하고 또한 기공내에서 각 상으로의 interphase 전달이 명확히 규명되지 않아 완벽한 모델을 구현하는데 어려움이 많다.<sup>3)</sup> Mixture-phase 모델(M<sup>2</sup>)은 실용적인 측면에서 매우 유용한 모델로 알려져 있다. 각상의 balance 식을 하나의 통합된 mixture-phase로 통합하여 제시함으로써 변수가 적고 계산이 단순화되었고 각 상으로의 interphase 전달을 고려하지 않아도 된다.<sup>2,4,5)</sup>

GDL은 carbon 섬유물질로 제조되어 다소 큰 기공을 갖는 gas diffusion medium(이하 GDM)과 carbon 입자로 제조되어 미세 기공을 갖는 micro porous layer(이하 MPL) 두 층으로 구성되어 있다. 따라서 두 층은 똑같은 탄소 물질이더라도 구조적으로 큰 차이를 보이기 때

문에 물성도 상이하다.

본 연구에서는 여러 전산모사 모델 중 Mixture-phase model(M<sup>2</sup>)를 통하여 GDL내의 상이동의 수학적 모델을 확립하고 GDL을 단일층이라 가정하여 전반적인 GDL물성이 물 전달현상에 미치는 영향을 먼저 분석하고 그 이후 MPL을 적용하여 MPL층이 물전달 현상에서의 역할을 알아 보았다. GDL의 물성은 SGL사의 10BB를 측정하여 그 데이터를 통해 최대한 실제 조건과 유사하게 맞추었다.(Table. )

### 수학적 모델

양극 GDL의 모델 모식도는 Fig.1에 나타내었다. 가습된 air가 gas channel로 U<sub>in</sub>의 속도로 유입되고 L은 gas channel 길이이다. GDL내의 이상계 전달현상을 규명할 모델의 단순화를 위하여 아래와 같은 가정을 하였다

1. 시스템는 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 H<sub>2</sub>O만이 가능하다.

위의 가정을 통하여 이상계 혼합물의 species conservation식은 다음과 같이 주어진다.<sup>2)</sup>

$$-\frac{\partial}{\partial t}(\rho C^a) + \nabla \cdot (\gamma_{ad} \rho u C^a) = \nabla \cdot (\rho D \nabla C^a) + \nabla \cdot \left[ \sum_k [\rho_k s_k D_k^a (\nabla C_k^a - \nabla C^a)] \right] - \nabla \cdot \left[ \sum_k C_k^a j_k \right] \quad (1)$$

여기서 한가지 눈여겨볼 점은 식의 파라미터는 모두 기체상과 액체상의 property가 통합된 mixture 파라미터라는 것이고 자세한 식은 reference을 참조하길 바란다.<sup>5)</sup>

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

- water transport :

$$\left( \lambda_l + \lambda_g \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_g} \right) \left[ -\frac{I}{2F}(1+2\alpha)M^{H_2O} + \frac{I}{4F}M^{O_2} \right] + \left( 1 - \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_g} \right) \frac{K\lambda_g}{\nu} \alpha \cos(\theta) \left( \frac{1}{K} \right)^{1/2} \frac{dK(s)}{ds} \nabla s = -\frac{I}{2F}M^{H_2O}(1+2\alpha) \quad (2)$$

- Oxygen transport :

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

초기 조건과 GDM-MPL 계면에서의 조건은 다음과 같다.

- 초기조건

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

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

- GDM-MPL 경계 조건

$$\cos(\theta_c^{GDM}) \left( \frac{\varepsilon^{GDM}}{K^{GDM}} \right)^{1/2} J(s_{int}^{GDM}) = \cos(\theta_c^{MPL}) \left( \frac{\varepsilon^{MPL}}{K^{MPL}} \right)^{1/2} J(s_{int}^{MPL}) \quad (6)$$

GDM-MPL 경계 조건에서 계면에서의 모세압은 같으므로 (6)식을 세울 수 있고 이로 인해 GDM-MPL 계면에서 물 saturation은 불연속 지점을 갖는다.

Polarization 곡선식(Tafel Equation)은 다음과 같다.

$$I = (1-s)I_{ref} \frac{C_{O_2}^{y=H_2}}{C_{g,ref}^{O_2}} \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta\right) \quad (7)$$

(7)식을 보면 촉매층에서의 물 saturation과 산소 농도에 의해 영향을 받는다. 물 saturation은 낮을수록 산소농도는 높을수록 전지 성능이 올라간다. 본 연구에서는 특히 물 saturation에 관해 중점적으로 다루었다. 기공내에서의 모세압은 Leverett 함수(8)와 Udell 함수(9)로 나타내어진다.

$$P_c = \sigma \cos(\theta) \left(\frac{\gamma}{K}\right)^{1/2} J(s) \quad (8)$$

$$J(s) = 1.417s - 2.12s^2 + 1.263s^3 \quad (90^\circ < \theta < 180^\circ) \quad (9)$$

여기서 모세압은 GDL의 소수성(접촉각), 기공도, 기체투과도에 영향을 받는다. 따라서 GDL의 이 세 가지 물성에 따른 물 전달현상 분석을 집중적으로 진행하였다.

### 결과 및 토의

GDL one-layer에서의 모사 결과를 보면 기체투과도와 접촉각에 따른 물 saturation은 큰 차이를 보이지는 않지만 투과도가 증가할수록, 소수성이 증가할수록 물 saturation은 낮아짐을 알 수 있다.(Fig.2, Fig.3) 하지만 기공도에 따른 물 saturation은 큰 차이를 보이지는 않지만 성능에서는 매우 큰 차이를 보인다. 이는 아마도 물 배출은 특별히 기공도에 의해 커진 않지만 대신 기공도가 크면 반응 기체의 diffusion 정도가 매우 향상되어 전지의 성능을 향상시킨 것이다.(Fig.4, Fig.5)

GDL two-layer에서의 모사 결과를 보면 GDM-MPL 계면에서 물 saturation이 불연속하고 이 지점에서 MPL층의 saturation이 매우 낮아짐을 알 수 있다. MPL의 두께가 커질수록 촉매층에서의 물 saturation은 낮아지지만 Fig.7에서 GDL내 평균 saturation을 보면 40  $\mu$ m에서 가장 낮음을 알 수 있고 이는 비록 MPL두께가 커지면 촉매층에서의 saturation은 감소하더라도 전체 GDL에서의 saturation은 오히려 증가하기 때문이다. 이 외에도 MPL기공도, 접촉각 등에 대한 전산모사도 시행하였다.

### References

- [1] B. Sunden, M. Faghri,, WIT, Transport Phenomena in Fuel Cells,175 (2005)
- [2] C.Y. Wang, P. Cheng, Advances in Heat Transfer **30**, 30 (1996)
- [3] T.Berning, N.Djilali, J. Electrochem. Soc. **150**, A1589 (2003)
- [4] U.Pasaogullari, C.Y.Wang, Electrochimica Acta **49**, 4359 (2004)
- [5] M.H.Chang, F.Chen, H.S.Teng, J. of Power Sources **160**, 268 (2006)

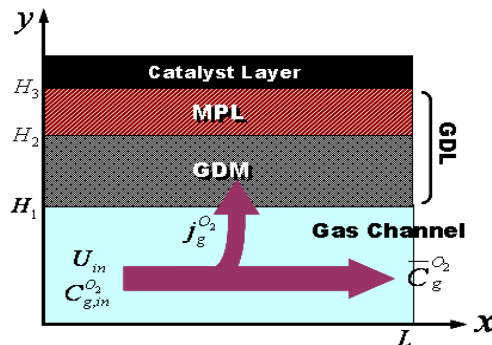


Fig.1 모델 모식도

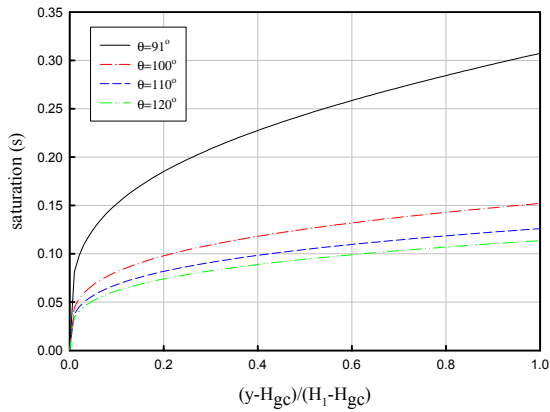


Fig.2 소수성에 따른 물 saturation

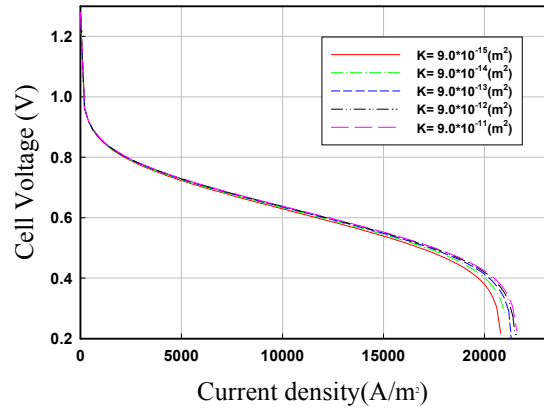


Fig.3 기체 투과도에 따른 전지 성능

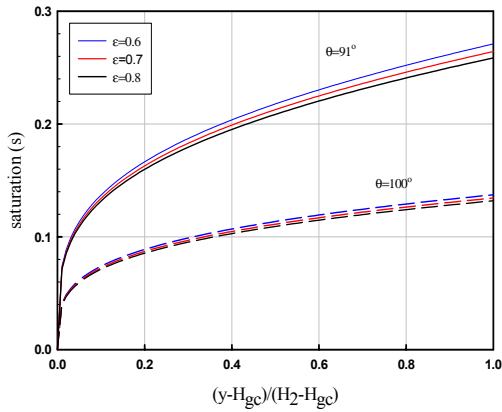


Fig.4 기공도와 접촉각에 따른 물 saturatin

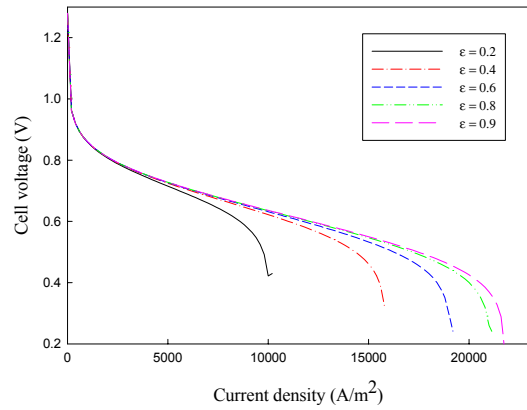


Fig.5 GDL 기공도에 따른 전지 성능

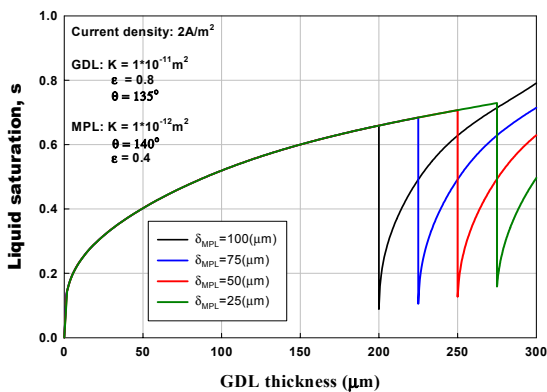


Fig.6 MPL 두께에 따른 물 saturation구배

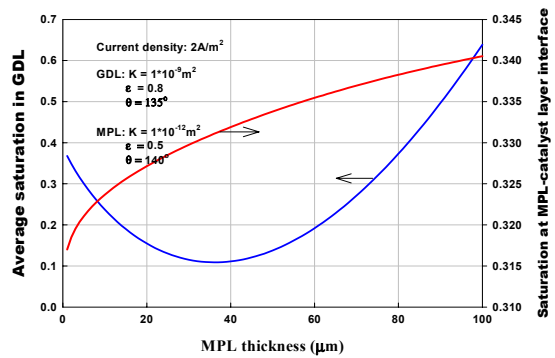


Fig.7 MPL 두께에 따른 평균 saturation