

고분자 전해질막 연료전지의 다층 미세기공층내의 물 거동 전산모사

진정환, 박기태, 조동현, 김성현*
고려대학교 화공생명공학과
(kimsh@korea.ac.kr)

**Analysis of water transport in multilayer micro porous layer (MPL) of
proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)**

Jeong Hwan Chun, Ki Tae Park, Jo Dong Hyun, Sung Hyun Kim*
Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
(kimsh@korea.ac.kr)

서론

고분자 전해질막 연료전지의 높은 성능을 유지하기 위해서는 물관리가 매우 중요하다. 특히 높은 전류밀도로 운전할 경우, 양극에서는 flooding 현상이 나타난다. 따라서 전지의 성능 하락을 막기 위해선 water removal rate이 높은 기체확산층이 요구된다. 기체확산층 기공 내에서 water transport의 구동력은 기체상에 의한 대류와 미세 기공 내에서의 모세압이 있다. 이 중 모세압은 기체확산층의 물성(두께, 기공도, 기체투과도, 접촉각 등)과 매우 밀접한 관련이 있으므로 기체확산층 물성에 따른 물 거동을 전산모사를 통해 이해하고 규명하는 것은 매우 의미있다.

이번 연구에서는 기체확산층 내의 미세기공층을 다층구조로 설계하여, 각기 다른 성질을 갖는 미세기공층이 다층구조로 설계되었을 때 기체확산층 내의 물 거동을 계산하였다.

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.¹⁾

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.³⁾ Mixture-phase 모델(M²)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.^{2,4,5)}

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 때문에 물성도 상이하다.

수학적 모델

양극 기체확산층의 모델 모식도는 Fig.1에 나타내었다. 가습된 공기가 gas channel로 U_{in} 의 속도로 유입되고 L 은 gas channel 길이이다.

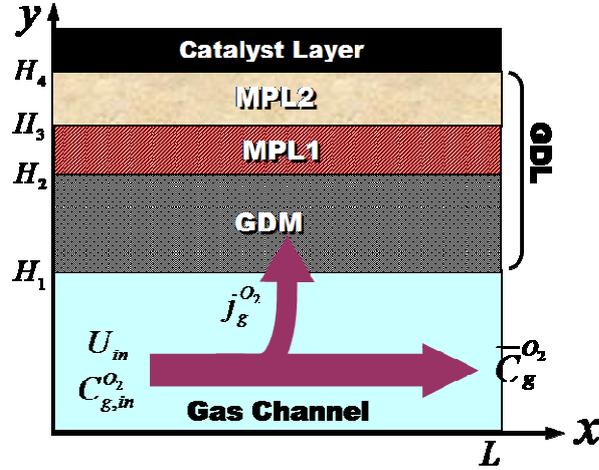


Fig.1 모델 모식도

기체확산층내의 이상계 전달현상을 규명할 모델의 단순화를 위하여 아래와 같은 가정을 하였다

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

위의 가정을 통하여 이상계 혼합물의 species conservation식은 다음과 같이 주어진다.²⁾

$$\epsilon \frac{\partial}{\partial t} (\rho C^i) + \nabla \cdot (\gamma_{i,0} u C^i) = \nabla \cdot (\epsilon_0 D \nabla C^i) + \nabla \cdot [\epsilon \sum_j [\alpha_{js} D_j^e (\nabla C_j^e - \nabla C^i)]] - \nabla \cdot [\sum_j C_j^e i_j] \quad (1)$$

여기서 한가지 눈여겨볼 점은 식의 파라미터는 모두 기체상과 액체상의 property가 통합된 mixture 파라미터라는 것이고 자세한 식은 reference을 참조하길 바란다.³⁾

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

• water transport :

$$\left(\lambda_t + \lambda_o \frac{C_{H_2O}^o}{\rho_o} \right) \left[-\frac{I}{2F} (1+2\alpha) M^{H_2O} + \frac{I}{4F} M^{O_2} \right] + \left(1 - \frac{\rho_{H_2O}^o}{\rho_o} \right) \frac{K \lambda_t \lambda_o}{\nu} \sigma \cos(\theta) \left(\frac{\epsilon}{K} \right)^{1/2} \frac{d\mathcal{J}(s)}{ds} \nabla s = -\frac{I}{2F} M^{H_2O} (1+2\alpha) \quad (2)$$

• Oxygen transport :

$$\lambda_o C_o^{O_2} \left[-\frac{I}{2F} (1+2\alpha) M^{H_2O} + \frac{I}{4F} M^{O_2} \right] - \left[C_o^{O_2} \frac{K \lambda_t \lambda_o}{\nu} \sigma \cos(\theta) \left(\frac{\epsilon}{K} \right)^{1/2} \frac{d\mathcal{J}(s)}{ds} \nabla s \right] - [\epsilon \rho_o (1-s) D_o^{O_2,eff} \nabla C_o^{O_2}] = \frac{I}{4F} M^{O_2} \quad (3)$$

초기 조건, GDM-MPL1 그리고 MPL1-MPL2 계면에서의 조건은 다음과 같다.

• 초기조건

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

$$C_o^{O_2}|_{x=L} = C_{o,ia}^{O_2} - \frac{M^{O_2} I}{4 \rho_o^{air} F} \left(\frac{1}{h_m} + \frac{L}{u_{i,q} H_1} \right) \quad (5)$$

• GDM-MPL1 경계 조건

$$\cos(\theta_c^{GDM}) \left(\frac{\varepsilon^{GDM}}{K^{GDM}} \right)^{1/2} J(s_{int}^{GDM}) = \cos(\theta_c^{MPL1}) \left(\frac{\varepsilon^{MPL1}}{K^{MPL1}} \right)^{1/2} J(s_{int}^{MPL1}) \quad (6)$$

• MPL1-MPL2 경계 조건

$$\cos(\theta_c^{MPL1}) \left(\frac{\varepsilon^{MPL1}}{K^{MPL1}} \right)^{1/2} J(s_{int}^{MPL1}) = \cos(\theta_c^{MPL2}) \left(\frac{\varepsilon^{MPL2}}{K^{MPL2}} \right)^{1/2} J(s_{int}^{MPL2}) \quad (7)$$

GDM-MPL1, MPL1-MPL2 경계 조건에서 계면에서의 모세압은 같으므로 (6), (7) 식을 세울 수 있고 이로 인해 GDM-MPL 계면에서 water saturation은 불연속 지점을 갖는다. 기공 내에서의 모세압은 Leverett 함수(8)와 Udell 함수(9)로 나타내어진다.

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

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

결과 및 토론

Fig.2 는 미세기공층이 소수성 단일 층으로 된 경우와 친수성 단일층으로 이루어 졌을 경우의 물 거동을 보이고 있다. 그래프에서 보이는 것과 같이 미세기공층이 소수성일 경우 GDM 내의 water saturation 보다 MPL 내에서의 water saturation 이 낮게 나타나지만, 미세기공층이 친수성일 경우 MPL 내의 water saturation이 GDM 보다 높게 나타난다. 이는 만일 MPL을 친수성 단일층으로 이루어진 경우 미세기공층 내에 물이 축적되어 촉매층과 미세기공층 사이의 계면에서 flooding이 쉽게 이루어 질 수 있는 조건이 형성되게 되어 전지성능이 현저하게 낮아질 것이 예상된다.

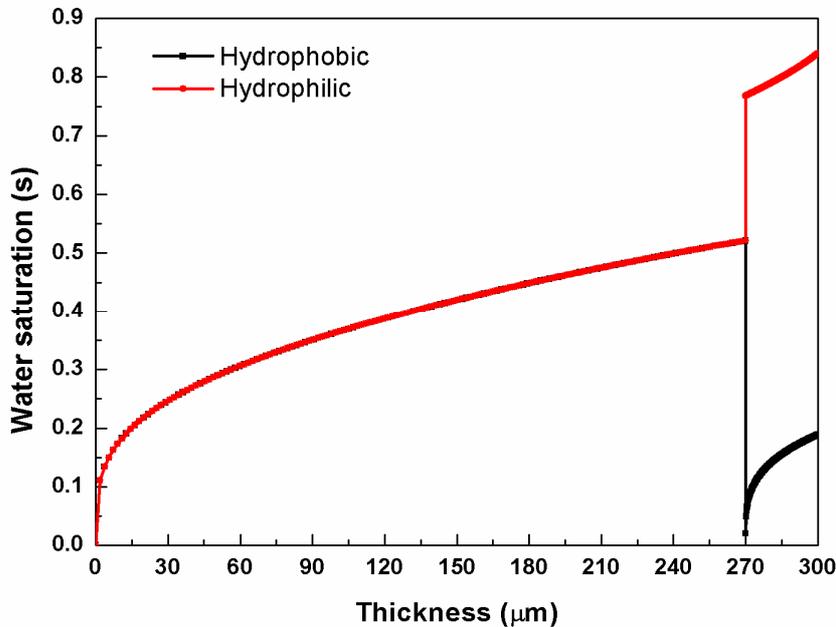


Fig.2 단일층 미세기공층 내의 water saturation

Fig.3은 다층구조 미세기공층 내의 water saturation을 보여준다. 친수성과 소수성의 double layer로 이뤄진 미세기공의 경우 촉매층과 미세기공층 사이 계면에서의 water saturation과 미세기공층 내의 평균 water saturation에 주목해야 한다. 촉매층과 미세기공층

사이의 water saturation의 경우 GDM-소수성MPL-친수성MPL 순서로 설계한 경우 더 높게 나타나지만 미세기공층 내의 평균 water saturation은 GDM-친수성MPL-소수성MPL 순서로 설계한 경우가 높게 나타났다.

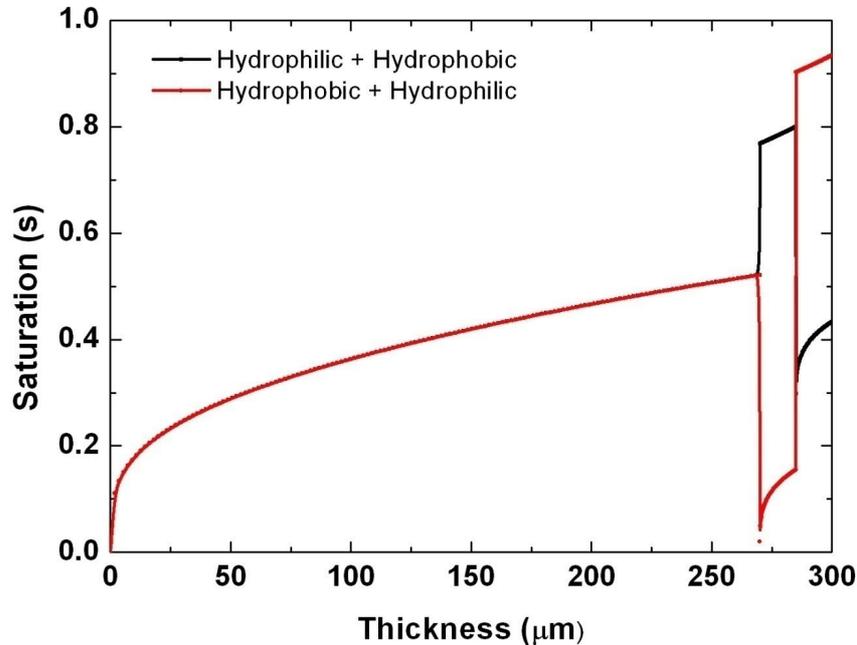


Fig.3 다층 미세기공층 내의 water saturation

친수성 미세기공층이 촉매층과 접촉해 있을 경우 촉매층에 발생한 물이 미세기공층과의 계면에 축적되면서 전지성능의 저하를 가져올 것으로 예상된다. 소수성 미세기공층이 촉매층과 접촉하고 친수성 미세기공층을 GDM과의 사이에 위치시킬 경우 water saturation의 불연속 점이 2곳에서 발생하고, 친수성 미세기공층이 원료 기체의 convection이 일어나는 GDM과 접촉해 있음으로써 친수성 미세기공층에 축적된 물이 좀더 수월하게 배출 될 것으로 예상된다.

참고문헌

- [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)