

고분자 전해질 연료전지내의 양극 기체확산층 물성 변화가 전지성능에 미치는 영향에 관한 전산해석 연구

전정환 · 조동현 · 이지영 · 김성현[†]

고려대학교 화공생명공학과
136-701 서울시 성북구 안암로 145
(2011년 10월 14일 접수, 2011년 12월 7일 채택)

Numerical Study on the Effect of Gas Diffusion Layer (GDL) Properties in Cathode on the Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC)

Jeong Hwan Chun, Dong Hyun Jo, Ji Young Lee and Sung Hyun Kim[†]

Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University, 145 Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul 136-701, Korea
(Received 14 October 2011; accepted 7 December 2011)

요 약

본 연구에서는 고분자형 연료전지(PEMFC) 내의 기체확산층(GDL)에서의 물질 거동 전산해석을 통하여 GDL 물성이 전지성능에 미치는 영향을 알아보았다. GDL 내에서 기상의 산소와 액상의 물의 거동을 계산하기 위하여 multi-phase mixture(M^2) 모델을 사용하였다. GDL의 접촉각, 기공도, 기체투과도, 두께에 변화를 주며 계산을 실시하여 GDL 내에서의 물질 거동의 변화를 확인 하였고, GDL 물성이 전지성능에 미치는 영향을 파악하였다. 전산해석 결과, GDL의 접촉각과 기공도가 커지고, 두께가 얇아짐에 따라 물질전달 저항이 감소하여 GDL과 촉매층 사이의 계면에서의 물 포화도가 낮아지고 산소농도는 증가하여 전지성능이 향상되는 것을 확인하였다.

Abstract – In this study, the effect of properties of gas diffusion layer (GDL) on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) was investigated using the numerical simulation. The multi-phase mixture (M^2) model was used to calculate liquid water saturation and oxygen concentration in GDL. GDL properties, which were contact angle, porosity, gas permeability and thickness, were changed to investigate the effect of GDL properties on the performance of PEMFC. The results demonstrated that performance of PEMFC was increased with increasing contact angle and porosity of GDL, but decreased with increasing thickness of GDL. The liquid water saturation was decreased but oxygen concentration was increased at the GDL-catalyst layer interface, because the mass transfer resistance decreased as the porosity and contact angle increased. On the other hands, as the thickness of GDL increased, pathway for liquid water and oxygen gas became longer, and then mass transfer resistance increased. For this reason, performance of PEMFC decreased with increasing thickness of GDL.

Key words: Polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC), Gas diffusion layer (GDL), Multi-phase mixture (M^2) model

1. 서 론

고분자형 연료전지(PEMFC: polymer electrolyte membrane fuel cell)는 전력 생산 효율이 높고 소음이 적으며 환경오염 물질을 발생시키지 않는 장점으로 인해 가까운 미래에 수송용, 발전용 전원장치로 적용될 가능성이 클 것으로 예상되고 있다[1,2]. 막 전극 집합체(MEA)는 PEMFC의 성능에 막대한 영향을 미치는 구성요소로서 전해질막, 양극과 음극 촉매층 그리고 기체확산층(GDL: gas diffusion layer)으로 이루어져 있다. GDL은 PEMFC의 원료물질인 수소와 산

소, 그리고 전기화학반응을 통해 생성된 물이 배출되는 통로이며, 또한 전자의 이동통로이기도 하다. 따라서 GDL은 전기전도성이 우수하고 기공도가 큰 물질이 사용된다. PEMFC 내에서 GDL의 역할이 원료가스를 촉매층까지 전달하며 촉매층에서 발생하는 물을 밖으로 배출하는 것이므로 GDL 내에서의 물질전달은 전지성능에 막대한 영향을 미친다[3-7].

본 연구에서는 GDL 내에서의 물질거동 전산해석을 위하여 multi-phase mixture 모델[8]을 적용하여 GDL의 다양한 물성 변화가 물질 거동과 PEMFC의 성능에 미치는 영향을 알아보았다. 기존의 문헌에서 사용된 물성값과 실제 실험을 통해 얻은 물성값을 사용하여 전산해석을 실시하였고, GDL의 기공도, 접촉각, 두께, 기체투과도 등이 전지성능에 미치는 영향을 파악하였다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kimsh@korea.ac.kr

[‡]이 논문은 한국에너지기술연구원 조순행 박사님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

2. 전산해석

2-1. 전산해석 모델

PEMFC의 양극 GDL에서는 원료가스인 산소와 반응생성물인 물이 공존한다. 따라서 기상의 산소와 액상의 물을 동시에 고려한 two-phase 모델을 선택하였다. 그 중에서도 두 상을 하나로 통합하여 상간의 경험에 의존한 이동식을 사용하지 않으며, 물질 변화에 따른 분석이 용이한 multi-phase mixture(M²) 모델을 사용하여 전산해석을 수행하였다.

Fig. 1은 양극 GDL 내의 물질거동 전산해석을 위한 PEMFC의 양극 구성요소와 계산영역을 나타낸다. 또한 다음과 같은 가정을 통하여 복잡한 계산을 좀더 효율적으로 수행하였다. 첫째, GDL의 물성은 위치에 관계없이 동일한 값을 갖는다(isotropic, homogeneous). 둘째, 기상물질은 이상기체이며, 액상에 녹지 않는다. 셋째, 양극 GDL 계는 등온이며 정상상태를 유지한다. 넷째, 양극 촉매층은 매우 얇아서 표면에서만 반응이 일어난다.

2-2. 양극 GDL 내의 물질 거동

양극 GDL 내에서 2상 혼합물의 물질 보존식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\epsilon \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \underline{u}) = 0 \quad (1)$$

여기서 ϵ 은 기공도, ρ 는 2상 혼합물의 밀도, \underline{u} 는 2상 혼합물의 혼합 속도장에서의 속도이다. 운동량보존식은 Darcy의 법칙에 따라 식 (2)와 같다.

$$\underline{u}_k = -K \frac{k_{rk}}{\mu_{rk}} (\nabla p_k - \rho_k \underline{g}) \quad (2)$$

여기서 K 는 기체투과도, k_r 은 상대투과율, μ 는 점도, p 는 압력, \underline{g} 는 중력벡터를 나타내고, 아래첨자 k 는 상을 의미한다.

(1)번식으로부터 액상 물과 기상 산소 물질거동을 나타내는 2개의 지배방정식을 얻을 수 있다[9]. 물의 포화도 (liquid water saturation)을 계산하는 물의 보존식은 다음과 같다.

$$\left(\lambda_1 + \lambda_g \frac{\rho_v}{\rho_g} \right) \left[-\frac{1}{2F} (1 + 2\alpha) M^{H_2O} + \frac{1}{4F} M^{O_2} \right] + \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho_g} \right) \frac{K \lambda_l \lambda_g}{v} \sigma \cos(\theta_c) \left(\frac{\epsilon}{K} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{dJ(s)}{ds} \nabla s = -\frac{1}{2F} M^{H_2O} (1 + 2\alpha) \quad (3)$$

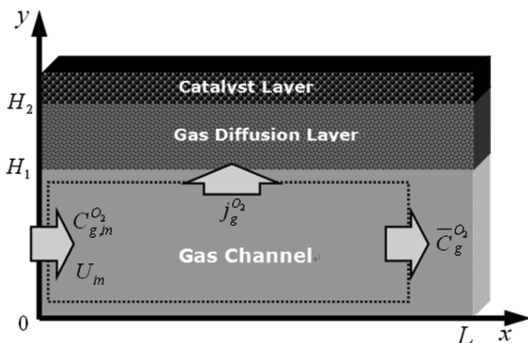


Fig. 1. Schematic diagram of the cathode GDL.

산소 농도를 계산하는 보존식은 다음과 같다.

$$\lambda_g C_g^{O_2} \left[-\frac{1}{2F} (1 + 2\alpha) M^{H_2O} + \frac{1}{4F} M^{O_2} \right] - \left[C_g^{O_2} \frac{K \lambda_l \lambda_g}{v} \sigma \cos(\theta_c) \left(\frac{\epsilon}{K} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{dJ(s)}{ds} \nabla s \right] - [\epsilon \rho_g (1-s) D_g^{eff} \nabla C_g^{O_2}] = \frac{1}{4F} M^{O_2} \quad (4)$$

위의 두 식에서 s 는 물 포화도, λ 는 이동도, I 는 전류밀도, F 는 Faraday 상수, α 는 알짜 물 전달 계수, v 는 운동학 점도, σ 는 물의 표면장력, θ_c 는 접촉각, 그리고 $J(s)$ 는 Leverett 함수이다. 그리고 (4)번식에서의 C 는 물질의 질량농도, 그리고 D^{eff} 는 유효 확산 계수이다. 위 첨자 H_2O 와 O_2 는 물과 산소를 의미하며 아래 첨자 g 와 v 는 각각 기상과 증기상을 의미한다.

(3)번과 (4)번 물질 보존식을 계산하기 위한 경계조건은 2개가 필요하다. 물의 포화도를 계산하기 위해서 가스유로에서의 물의 포화도는 0이라는 가정하여 다음과 같은 경계조건을 설정하였다.

$$s = 0 \quad \text{at} \quad y = H_1 \quad (5)$$

산소 농도를 계산하기 위해서는 산소의 질량 전속을 나타내는 식으로부터 다음과 같은 경계 조건을 얻었다.

$$C_g^{O_2} \Big|_{y=H_1} = C_{g,in}^{O_2} - \frac{M^{O_2} I}{4 \rho_g^{air} F} \left(\frac{1}{h_m} + \frac{1}{u_m H_1} \right) \quad (6)$$

여기서 h_m 은 대류 물질 전달 계수 이고 u_m 은 유로 입구에서의 공기의 유속이다.

2-3. Polarization curve

물과 산소의 물질 수지식으로부터 얻은 결과를 바탕으로 Tafel 방정식에 대입하여 전류밀도를 구할 수 있다. Tafel 방정식은 GDL과 촉매층의 경계에서 일어나는 전기화학적 반응을 나타내는 식으로 다음과 같다.

$$I = (1-s) I_{ref} \frac{C_g^{O_2} \Big|_{y=H_1}}{C_{g,in}^{O_2}} \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta\right) \quad (7)$$

I 는 전류밀도, I_{ref} 는 교환 전류밀도, α_c 는 양극 전달 계수, R 는 기체 상수, T 는 절대 온도, 그리고 η 는 분극을 나타낸다. 이때의 전지 전압은 다음과 같이 나타낸다.

$$V = V_{oc} - \eta - \eta_{ohm} \quad (8)$$

여기서 V_{oc} 는 개회로 전압이고, η_{ohm} 은 저항손실이다. 저항손실은 전해질 막을 통과하면서 생기기 때문에 다음과 같이 표현해 볼 수 있다.

$$\eta_{ohm} = \frac{I H_m}{\sigma_m} \quad (9)$$

H_m 은 전해질 막의 두께, σ_m 은 전해질 막의 이온 전도도이다. 이렇게 계산된 전류밀도와 전압을 바탕으로 PEMFC 전지성능을 나타내는 I-V 곡선을 얻을 수 있다.

식 (3)과 (4)는 각각 물포화도(s)와 산소농도($C_g^{O_2}$)에 대한 1차 미분 방정식으로서 fourth-order Runge-Kutta method를 사용하여 해를 구

Table 1. The properties of GDLs

Contact Angle (°)	Thickness (m)	Permeability (m ²)	Porosity	Pore size (m)
138.5	2.80×10^{-4}	0.3427×10^{-8}	0.84	1.3×10^{-8}

Table 2. Physical properties and parameters

Symbol	Property	Unit	Value
R	Gas constant	J / mol·K	8.314
F	Faraday constant	C / mol	96487
M_{H_2O}	Water molecular weight	kg / mol	0.18
M_{O_2}	Oxygen molecular weight	kg / mol	0.032
ρ_l	Liquid water density	kg / m ³	983.2
ρ_g	Gas oxygen density	kg / m ³	1.0382
μ_l	Liquid water viscosity	Pa·s	4.72×10^{-4}
μ_g	Gas oxygen viscosity	Pa·s	20.3×10^{-6}
$D_g^{O_2}$	Gas oxygen diffusivity	m ² / s	1.805×10^{-5}
T	Temperature	K	343
P	Pressure	Pa	1.013×10^5
$C_{g,in}^{O_2}$	Inlet oxygen mass fraction	-	0.21
u_m	Inlet velocity	m / s	1
V_{OC}	Open circuit voltage	V	1.1
L	Channel length	m	0.05
H_1	Gas channel thickness	m	0.001
I	Current density	A / m ²	12000
$I_{ref}/C_{g,in}^{O_2}$	Constant in Tafel equation	A / m ²	3125
H_m	Membrane thickness	m	2.5×10^{-5}
σ_m	Ion conductivity of membrane	-	4
α	Net water transport coefficient	-	0.5
α_c	Cathode transfer coefficient	-	1
σ	Surface tension	N / m	0.0625

하는 MATLAB 내부함수를 사용하여 계산하였다. 계산에 사용된 GDL의 물성값은 Table 1에 정리하였고, 기타 운전 조건 등의 인자는 Table 2에 정리하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 전산해석을 통해 GDL의 접촉각, 기공도, 그리고 두께가 전지성능에 미치는 영향에 대해 알아 보았다.

3-1. GDL 물성과 물질거동

Fig. 2에 GDL의 기공도와 접촉각의 변화가 물질거동에 미치는 영향을 나타내었다. Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 접촉각이 클수록 촉매층과 GDL 계면에서의 물 포화도가 작아지는 것을 확인할 수 있다. GDL과 촉매층 사이의 계면에서의 물 포화도가 높을 경우 원료가스가 촉매층에 도달하는 것을 물이 방해하여 전지성능의 감소를 초래할 수 있는데 이를 물 범람(water flooding) 현상이라 한다. 또한 낮은 접촉각(91°)에서는 기공도에 따른 물 포화도의 변화가 크게 나타나지만 접촉각이 커질수록 기체투과도에 의한 물 포화도의 변화가 줄어드는 것을 확인할 수 있다. Fig. 2(b)를 보면 GDL의 접촉각이 커질수록 GDL과 촉매층의 계면에서의 산소농도는 증가하는 것을 확인할 수 있다. 하지만 물 포화도와는 달리 산소농도의 변화는 GDL의 접촉각보다 기공도에 의한 영향이 큰 것을 확인할 수 있다. 이는 기공도의 변화가 유효 확산계수에 영향을 미쳐 산소의 전달에 직접

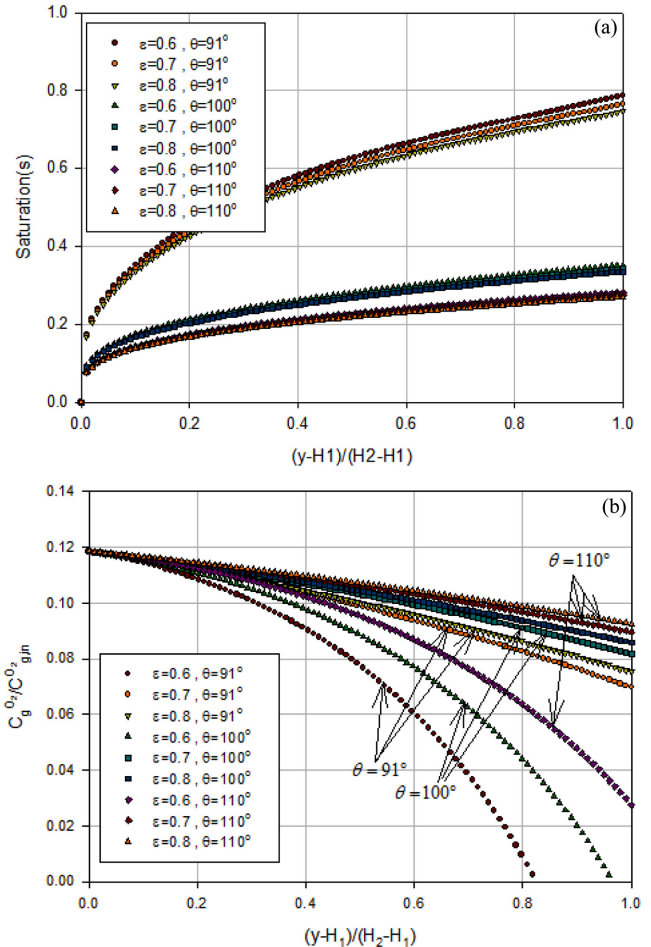


Fig. 2. Effect of porosity and contact angle of the GDL; (a) on the water saturation in GDL, (b) on the oxygen concentration in GDL.

적인 영향을 미치지 때문이다.

GDL의 두께 또한 GDL 내에서의 물질 거동에 큰 영향을 미친다. 이는 Fig. 3에 나타나 있다. Fig. 3(a)에 나타나 있듯이 GDL의 두께가 두꺼워 질수록 GDL과 촉매층 사이의 계면에서의 물 포화도가 커짐을 알 수 있다. 특히 낮은 접촉각(91°)에서 GDL의 두께가 400 μm 값을 가질 때 촉매층에서의 물 포화도가 매우 크게 나타났으며 이는 심각한 물 범람을 초래할 수 있다. 또한 GDL의 접촉각이 커짐에 따라 GDL 두께에 의한 영향이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 물 전달 구동력인 모세관효과가 커짐으로써 GDL 두께의 변화에 관계 없이 물 배출이 용이하기 때문이다. 산소 농도는 역시 두께와 접촉각의 변화에 따라 민감하게 변하는 것을 Fig. 3(b)를 통해 알 수 있다. GDL 두께가 증가함에 따라 산소가 이동해야 하는 거리가 증가하게 됨으로 산소의 확산이 어려워져 GDL과 촉매층 사이의 계면에서의 산소농도가 급격히 감소하게 된다.

3-2. GDL 물성과 전지성능

식 (7)과 (8)의 계산 결과를 바탕으로 GDL의 물성 변화가 전지성능에 미치는 영향을 확인하였다. Fig. 4에는 GDL의 기공도 변화가 전지성능에 미치는 영향을 나타내었다. GDL의 기공도를 0.2에서 0.8까지 변화시켜 주면서 전지성능을 살펴본 결과 기공도가 증가함에

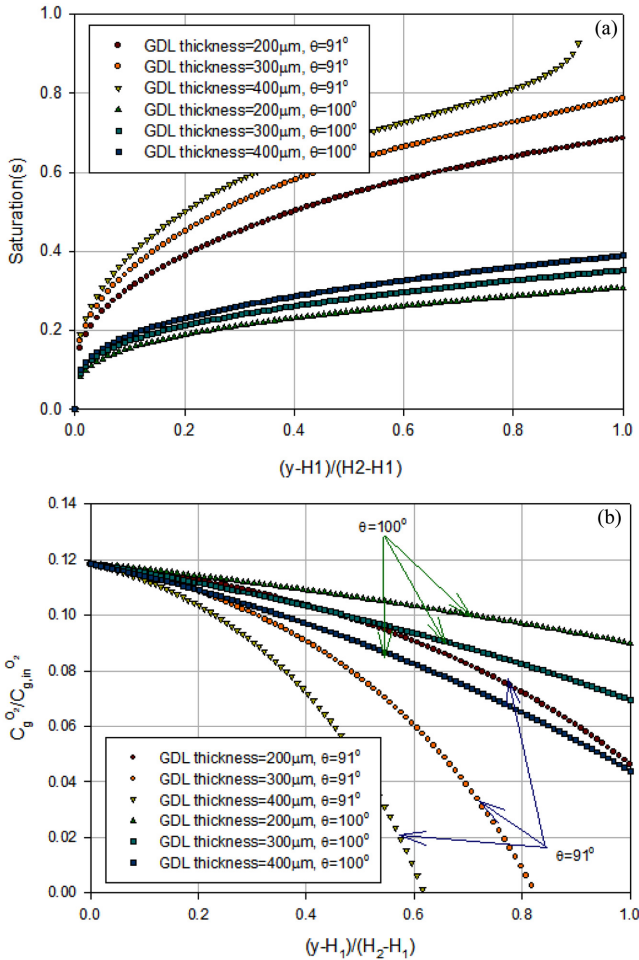


Fig. 3. Effect of thickness and contact angle of the GDL; (a) on the water saturation in GDL, (b) on the oxygen concentration in GDL.

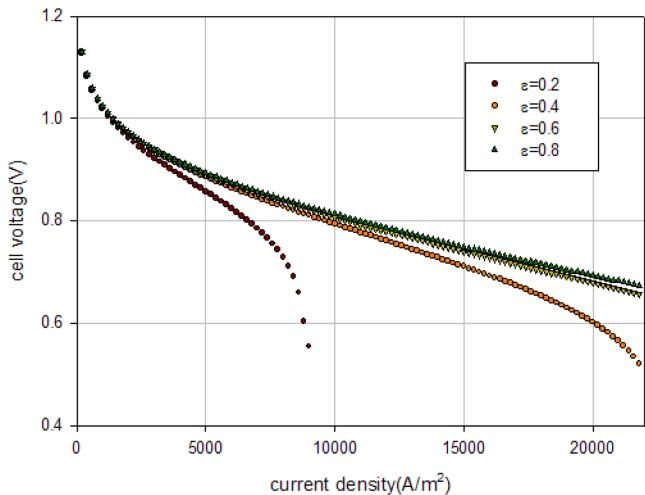


Fig. 4. Effect of porosity of the GDL on the performance of PEMFC.

따라 전지성능이 향상되는 것을 확인하였다. 이는 기공도가 증가함에 따라 산소의 유효 확산계수가 증가하고 이로 인해 물질전달 저항이 감소하면서 촉매층으로의 산소 전달이 용이해지기 때문이다.

GDL의 두께를 200 μm에서 400 μm까지 변화시켜 가면서 전지성

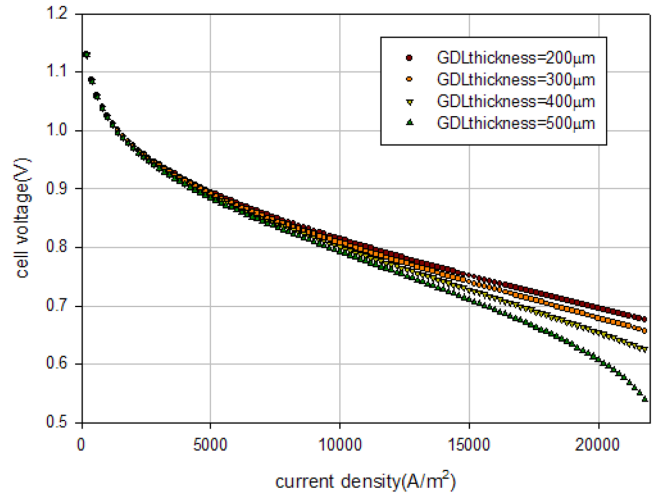


Fig. 5. Effect of thickness of the GDL on the performance of PEMFC.

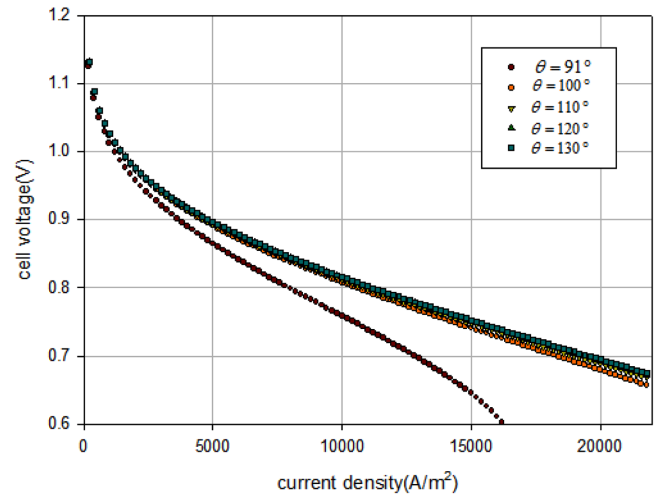


Fig. 6. Effect of contact angle of the GDL on the performance of PEMFC.

능을 계산한 결과가 Fig. 5에 나타나 있다. 전반적으로 GDL의 두께가 낮을수록 전지성능이 우수한 것을 확인할 수 있다. 또한 GDL 두께가 전지성능에 미치는 영향을 저전류 밀도 영역에서보다 고전류 밀도 영역에서 확실히 나타난다. 전류 밀도가 커질수록 전기화학 반응이 많이 일어나므로 원활한 원료 가스의 공급이 중요해 진다. 따라서 GDL의 두께가 증가함에 따라 물질 전달 저항이 커지게 되고 이로 인해 고전류 밀도 영역에서 GDL 두께가 클수록 전지성능의 감소 폭이 커지게 된다.

GDL의 접촉각이 전지성능에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타나 있다. 그래프에서 알 수 있듯이 접촉각이 증가할수록 전지성능이 향상되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 일정 수준(100°) 이상의 접촉각에서는 전지성능의 차이가 거의 발생하지 않았다. 또한 기체투과도가 전지성능에 미치는 영향 역시 다른 물성에 비해 크지 않았다. 기체투과도가 증가함에 따라 전지성능이 증가하는 경향을 나타내기는 하지만 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 그 값의 차이가 100배 이상일 때 눈에 띄만한 전지성능의 차이를 나타내었다. 이는 본 연구에서 사용된 수식에서 기체투과도는 오직 모세관 압력에만 영향을 미치며, 이 또한 수식 내에서 제공근의 형태로 사용되기 때문에 기체투과도가 전지성능에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 계산되었다.

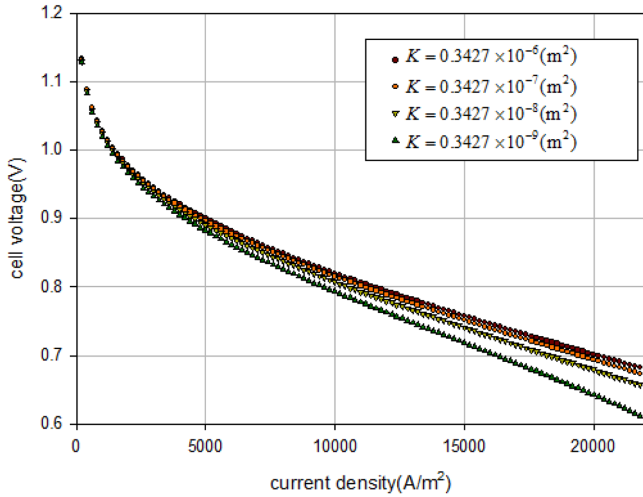


Fig. 7. Effect of gas permeability of the GDL on the performance of PEMFC.

4. 결 론

본 연구에서는 M² 모델을 사용하여 GDL 내에서의 물질거동을 전산 해석하였고, 이를 통해 GDL 물성이 전지성능에 미치는 영향을 확인하였다. 전산해석 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

- (1) GDL의 접촉각이 작을수록, 기공도가 작을수록, 두께가 두꺼울수록 GDL과 촉매층 사이의 계면에서의 물 포화도가 증가하여 물 범람이 쉽게 일어난다.
- (2) GDL의 기공도가 클수록, 두께가 얇을수록 물질전달 저항이 감소하여 GDL 내의 산소 농도가 높다.
- (3) GDL의 물성변화가 GDL과 촉매층 사이의 계면에서의 물 포화도와 산소농도에 영향을 미쳐 전지성능의 변화를 가져왔다.
- (4) 따라서 GDL과 촉매층 사이의 계면에서의 물 포화도를 낮추고 산소농도를 높일수록 전지성능이 향상된다. 따라서 GDL의 접촉각과 기공도가 크고, 두께가 얇을수록 우수한 전지성능을 나타낸다.

실제 기체확산층의 물성을 독립적으로 변화시켜가며 제조하는 것은 불가능하다. 예를 들어 접촉각을 변화시켜 주기 위해서 소수성 고분자 수지의 양을 조절할 경우 기체확산층의 기공도에 변화가 발생하게 된다. 따라서 기체확산층의 물성을 독립적으로 변화시켜 주며 전지성능을 예측한 전산모사 결과는 기체확산층 최적 구조 설계에 방향을 제시할 수 있는 자료로서의 가치를 갖는다.

사용기호

- a : cross section area[m²]
- C : species mass fraction
- dp : pore diameter[m]
- D : diffusivity[m² s⁻¹]
- F : Faraday constant[96493 C mol⁻¹]
- g : gravitational acceleration[cm s⁻²]
- h_m : convective mass transfer coefficient[cm s⁻¹]
- H₂ : height of GDL and channel[m]

- H₁ : gas channel height[m]
- H_m : membrane thickness[m]
- I : current density[A m⁻²]
- I_{ref} : exchange current density[A m⁻²]
- J(s) : Leverett function
- k_c : Kozeny-Carman constant[m²]
- k_r : relative permeability
- K : gas permeability[m⁻²]
- L : channel length[m]
- \bar{m} : interfacial mass transfer rate[kg m⁻²s⁻¹]
- M : molecular weight[kg mol⁻¹]
- p : pressure[pa]
- R : gas constant[8.314 J mol⁻¹ K⁻¹]
- s : liquid water saturation
- t : time[s]
- T : temperature[K]
- u** : velocity vector[m s⁻¹]
- u : the x-direction velocity component[m s⁻¹]
- V : cathode potential[V]
- V_{OC} : open circuit potential[V]

그리스 문자

- α : net water transport coefficient per proton
- α_C : cathode transfer coefficient
- ε : Porosity
- η : over potential[V]
- η_{ohm} : ohmic losses[V]
- λ : individual mobility
- μ : viscosity[pa·s]
- ν : kinetic viscosity[m² s⁻¹]
- θ_C : contact angle[o]
- ρ : density[kg m⁻³]
- σ : surface tension[N m⁻²]
- σ_m : ion conductivity of the membrane

위첨자

- eff : effective property
- H₂O : water
- O₂ : oxygen

이래첨자

- g : gas phase
- in : inlet
- k : phase k
- ref : reference value
- v : vapor

참고문헌

1. Starz, K. A., Auer, E., Lehmann, Th. and Zuber, R., "Characteristics of Platinum-based Electrocatalysts for Mobile PEMFC

- Applications;" *J. Power Sources*, **84**(2), 167-172(1999).
2. Hussain, M. M., Dincer, I. and Li, X., "A preliminary Life Cycle Assessment of PEM Fuel Cell Powered Automobiles;" *Appl. Therm. Eng.*, **27**(13), 2294-2299(2007).
 3. Shimpalee, S., Beuscher, U. and Van Zee, J. W., "Analysis of GDL Flooding Effects on PEMFC Performance;" *Electrochim Acta*, **52**(24), 6748-6754(2007).
 4. Zhu, X., Sui, P. C. and Djilali, N., "Dynamic Behaviour of Liquid Water Emerging from a GDL Pore into a PEMFC Gas Flow Channel;" *J. Power Sources*, **172**(1), 287-295(2007).
 5. Zhan, Z., Xiao, J., Zhang, Y., Pan, M. and Yuan, R., "Gas Diffusion Through Differently Structured Gas Diffusion Layers of PEM Fuel Cells;" *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**(17), 4443-4451 (2007).
 6. Lu, Z., Daino, M. M., Rath, C. and Kandlikar, S. G., "Water Management Studies in PEM Fuel Cells, Part III: Dynamic Breakthrough and Intermittent Drainage Characteristics from GDLs with and Without MPLs;" *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(9), 4222-4233 (2010).
 7. Chun, J. H., Park, K. T., Dong, H. J., Kim, S. G. and Kim, S. H., "Numerical Modeling and Experimental Study of the Influence of GDL Properties on Performance in a PEMFC;" *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**(2), 1837-1845(2011).
 8. Wang, C. Y. and Cheng, P., "A Multiphase Mixture Model for Multiphase, Multicomponent Transport in Capillary Porous Media-I. Model Development;" *Int. J. Heat Mass Transfer*, **39**(17), 3607-3618(1996).
 9. Chang, M.-H., Chen, F. and Teng, H.-S., "Effects of Two-phase Transport in the Cathode Gas Diffusion Layer on the Performance of a PEMFC;" *J. Power Sources*, **160**(1), 268-276(2006).