

< 논문 or 기술논문 택일 >

# 고분자 전해질 연료전지에서 전기화학반응 열생성에 의한 열전달특성

조선아\* · 이필형\* · 한상석\* · 황상순†

## Heat transport characteristics by heat generation of electrochemical reactions in proton exchange membrane fuel cell

Son-Ah Cho<sup>\*</sup>, Pil-Hyong Lee<sup>\*</sup>, Sang-Seok Han<sup>\*</sup> and Sang-Soon Hwang<sup>†</sup>

Key Words : PEMFC (고분자 전해질 연료전지), Heat Transfer (열전달), CFD modeling (수치해석)

### Abstract

In proton exchange membrane fuel cell, the heat is generated at the catalyst layer as result of exothermic electrochemical reaction. This heat increases temperature of gas diffusion layer and membrane whose conductivity is very sensitive to humidity, function of temperature. So it is very important to analysis heat transfer through fuel cell to maintain temperature at specified range. In this paper numerical simulation was done including reversible, irreversible, ionic resistance, water formation loss to source term of energy equation. Results show that irreversible and water formation loss contributes mainly to energy source term and as current density increases, all of energy source terms become increased and Nusselt number is increased as results of more heat generation. Particularly irreversible loss is found to be predominant among the all energy source and water formation at cathode channel influences the temperature distribution of fuel cell greatly.

### 기호설명

$A_{cv}$  : Specific surface area of the control volume (cv)( $m^{-1}$ )

$D_{ij}^{eff}$  : Effective diffusion coefficient ( $m^2 s^{-1}$ )

$F$  : Faraday constant ( $C mol^{-1}$ )

$h$  : Convective heat transfer coefficient ( $W m^{-2} K^{-1}$ )

$I$  : Local current density ( $A m^{-2}$ )

$M_{m,dry}$  : Equivalent weight of a dry membrane ( $kg mol^{-1}$ )

$P$  : Pressure ( $Pa$ )

$u$  : Velocity ( $m s^{-1}$ )

$\mu$  : Dynamic viscosity ( $kg s m^{-2}$ )

$\alpha$  : Net water flux per proton flux

$\varepsilon$  : Porosity

$n_d$  : Electro-osmotic drag coefficient

$\sigma_m$  : Membrane conductivity ( $ohm^{-1} m^{-1}$ )

$\rho_{m,dry}$  : Density of a dry membrane ( $kg m^{-3}$ )

$\rho$  : Density of the mixture ( $kg m^{-3}$ )

† Corresponding Author,

Dept. of Mechanical engineering, University of Incheon, Incheon 402-749 Korea.

E-mail : hwang@incheon.ac.kr

TEL : (032) 770-8417 FAX : (032) 770-8410

\*Dept. of Mechanical engineering, University of Incheon, Incheon 402-749 Korea.

### 1. 서론

**Table 1.** Cell design parameters and cell operating conditions

Description	Value
Cell/electrode length (cm)	10
Gas channel height (cm)	0.12
Gas channel width (cm)	0.08
Anode GDL thickness (cm)	0.0375
Porosity of anode GDL	0.7
Membrane thickness (cm)	0.01
catalyst layer thickness (cm)	0.0025
Porosity of cathode GDL	0.7
Cathode GDL thickness (cm)	0.0375
Cell temperature (K)	353
Pressure at the anode gas channel inlet (atm)	1
Relative humidity of inlet fuel stream (%)	100
Anode stoichiometry	2
Pressure at the cathode gas channel inlet (atm)	1
Cathode stoichiometry	3
Cell voltage(V)	0.6
Inlet nitrogen-oxygen mole fraction ratio	0.79/0.21

전기화학반응에 의해 화학에너지를 전기에너지로 직접 전환하는 연료전지의 전반적인 반응은 발열반응으로 반응이 진행되면서 온도가 상승하는 결과를 가져온다. 낮은 온도에서 작동이 가능하여 가정용이나 차량용의 에너지원으로 사용이 가능한 고분자 전해질 연료전지는 채널에 유입되는 가스의 가습도가 좋을수록 화학종이 전해질을 통과하여 이동하는 것이 쉬워지고 화학반응이 활발해져 연료전지의 성능이 향상된다. 그러나 전기화학 반응시 생성되는 열에 의해 온도가 상승하며 유입되는 가스의 가습도가 내부에서 점차 감소하게 된다. 연료전지를 계속 가동시키면 가습도가 점차적으로 감소하게 되는 결과가 나타나 화학종의 이동이 저하되고 반응도 활발하게 일어나지 않아 연료전지의 성능이 저하된다. 이러한 이유로 전기화학반응 후 생성되는 물의 관리와 함께 열관리가 중요한 요인으로 자리잡고 있으며 이를 해결하기 위해 연료전지의 열전달 특성과 관련하여 많은 연구가 이루어지고 있다. Nguyen and White(1)와 Fuller and Newman(2)은 2차원 모델링을 적용하여 S.Simpalee and S.Dutta(3)는 삼차원으로 모델링하여 heat transfer 를 고려하여 수치해석한 후 열이 PEM 에 어떠한 영향을 주는지 온도분포 등을 살펴보아 알아 보았다. J.J.Hwang(4)은 local thermal non-equilibrium 을 energy equation 을 적용하고, H.Ju et al.(5)은 PEMFC 에서 irreversible reaction heat 까지 고려한 energy equation 을 적용하여 Zhou and Liu(6)은 the entropic reaction heat 을 고려하지 않은 에너지 방정식을 적용시켜 열전달을 고려한 연료전지내의 온도의 변화가 어떻게 나타나는

지 연구하였다. Berning(7)는 PEM fuel cell 을 three-dimension 으로 모델링하여 heat generation, species consumption 등을 CFD 로 수치계산하여 분석하였다. 이 모델은 irreversible and entropic heat terms 가 포함된 에너지 방정식을 적용하여 계산하였다. Xianguo Li(8)는 thermodynamic 개념과 reversible, irreversible reaction 에 의해 발생하는 heat 에 대해 자세하게 설명하였다. B.Alazmi, K.Vafai(9)은 porous media 와 fluid layer 에서 경계조건에 따른 velocity, temperature, Nusselt number 가 어떻게 되는지 연구하였다. J.Yuan et al.(10,11)는 aspect ratio, gas diffusion layer thickness 에 따른 heat transfer 로 인해 온도변화가 어떻게 나타나는지 누셀수, fRe 는 어떠한 경향을 보이는지에 대해 연구하였다. 그러나 지금까지 연구내용들은 에너지방정식의 생성항에 이온의 이동으로 발생하는 손실, reversible, irreversible condition 조건에서 나타나는 손실, 물의 생성으로 인한 손실을 모두 포함하고 있지 않아 정확한 열전달 특성을 나타냈다고 보기 어렵다. 본 연구에서는 에너지방정식의 생성항에 irreversible, reversible loss 와 ionic resistance 에 의한 loss, 화학반응에 의해 물이 생성되면서 나타나는 loss 를 모두 포함한 3차원 모델링을 적용하여 CFD 로 해석하고자 한다. Irreversible loss 는 I-V curve 의 세 종류의 분극에 의해 발생하며 reversible heat 는 열역학적으로 reversible 상태에서 감소하는 엔트로피 변화를 나타낸 것이고 ionic resistance 에 의한 손실은 멤브레인에서 이온의 이동에 의해 발생하는 것이며 마지막으로 water formation 에 의해 나타나는 열에

너지를 나타내었으며 각 생성항이 열생성에 어느 정도의 영향을 주는지, 어느 term에 가장 크게 영향을 받는 지 알아보려고 한다. 3차원 모델링에서 완전가습을 가정했을 때 전압에 따라 온도분포, 열생성이 어떤 경향을 보이는지 알아보고, 이러한 온도변화가 나타날 때 누셀수는 어떻게 나타나는지 알아보려고 한다. 이러한 결과를 토대로 본 연구에서는 CFD를 통해 좀 더 정확한 열전달특성을 해석하여 전반적인 연료전지연구에 적용하고자 한다

## 2. 해석방법

PEM fuel cell model은 비압축성, 층류유동이며 anode 유동채널, anode 확산층, anode 반응층, MEA, cathode 반응층, cathode 확산층, cathode 유동채널로 구성되어 Figure 1에 격자형상을 나타냈다. 격자의 수는 대략 60000개이며, iterations 수는 대략 10000이며, Xeon(TM) CPU 2.8GHz PC로 계산했으며 Input data는 Table 1에 나타내었다.

### 2.1 지배방정식

유체유동의 질량 보존방정식, 운동량 보존방정식, 화학종 보존방정식으로 다음과 같다:

질량보존방정식은 다음과 같이 표현된다.

$$\nabla \cdot (\epsilon \rho \mathbf{u}) = S_m \quad (1)$$

운동량 보존방정식은 Darcy's law에 기초하여 나타내어진다.

$$\nabla (\epsilon \rho \bar{u} \bar{u}) = -\epsilon \nabla p + \nabla (\epsilon \mu \nabla \bar{u}) + S_u \quad (2)$$

화학종 보존방정식은 다음과 같다.

$$\nabla (\bar{a} \bar{u} C_k) = \nabla (D_k^{eff} \nabla C_k) + S_k \quad (3)$$

### 2.2 열생성의 전기화학적 계산

온도와 관련이 깊은 에너지 보존 방정식은 다음과 같이 표현된다.

$$\nabla (\bar{a} \bar{h}) = \nabla \cdot (k \nabla T) + S_h \quad (4)$$

여기에서  $h$ 는 열전달계수를 나타내고  $k$ 는 열전도도를 나타낸다. 에너지 방정식의 생성항  $S_h$ 는

연료전지 내의 생성되는 전체 열을 나타낸 것으로 irreversible, reversible heat, ionic resistance heat, water formation에 의해 생성되는 열에 의한 손실을 각각 다음과 같이 표현한다.

$$(E_r(T, P) - V_{cell}) I(x, y, z) A_{cv} : \text{Irreversible 손실} \quad (5)$$

$$-T \frac{\partial E_r}{\partial T} I(x, y, z) A_{cv} : \text{Reversible 손실} \quad (6)$$

$$\frac{I^2(x, y, z)}{k^{eff}} A_{cv} : \text{Ionic resistance heat} \quad (7)$$

$$\Delta h_{H_2O} \frac{1+2\alpha}{2F} I(x, y, z) M_{H_2O} A_{cv} : \text{Heat energy by water formation} \quad (8)$$

Irreversible loss는 irreversible 상태에서 발생하며, overvoltage로도 불려진다. 이 손실은 activation, ohmic, concentration 분극으로 인해 생성된다. Reversible loss는 reversible condition에서 발생하는 손실로 주변으로 이동한 열과 같은 양이다. 또한, 감소하는 엔트로피 변화를 나타내므로  $-T \frac{\Delta S(T, P)}{nF}$ 로도 표현이

된다. Anode의 이온이 cathode로 이동하여 화학반응이 발생할 때 이 이온은 멤브레인을 통과하여 이동한다. 이 때 멤브레인에서 이온이 통과할 때에 resistance로 인한 열이 발생하는데 이것이 ionic resistance heat이다. 또한, 방정식(8)은 화학반응시 결과물로 생성되는 물로 인해 발생하는 열에너지를 나타낸 것이다.

$E_r$ 은 reversible cell potential이며 다음과 같이 표현된다.

$$E_r(T, P) = -\frac{\Delta G(T, P)}{nF} = E_r(T_{ref}, P) + \left( \frac{\Delta S(T_{ref}, P)}{nF} \right) (T - T_{ref}) \quad (9)$$

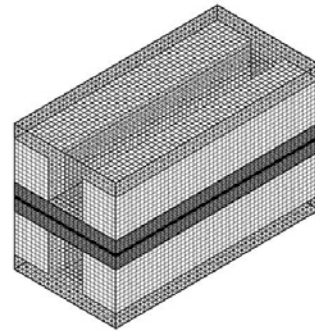


Figure 1. Mesh configuration of the numerical PMFC model with a single flow channel.

여기에서,  $\Delta G$  는  $H_2/O_2$  반응의 free energy change 를 나타낸다.

### 2.3 부가방정식

누셀수는 다음과 같이 표현된다.

$$Nu = \frac{qD_h}{k(T_w - T_{bulk})} \quad (10)$$

멤브레인에서 생성되는 열이 채널로 모두 전달된다고 고려하여  $q$  는 생성되는 전체열을 나타낸다.  $D_h$  는 채널의 수력직경을 나타내며  $k$  는 열전도도이다.  $T_{bulk}$  는 횡단면의 stream-wise 유동의 온도를 나타내며

$$T_{bulk} = \frac{\int T|U|dA}{\int |U|dA} \quad (11)$$

로 표현된다.

물의 이동과 관련된 방정식은

$$J_{H_2O} = 2 * n_d * \frac{I(x, y, z)}{2F} \quad \text{: Electro-osmotic drag flux (12)}$$

$$J_{H_2O, back diffusion} = - \frac{\rho_{m, dry}}{M_{m, dry}} * D_w * \frac{d\lambda}{dz} \quad \text{: Back diffusion flux (13)}$$

로 표현된다.

## 3. 결과

수소와 산소에 의한 전기화학반응으로 에너지를 생성하는 연료전지의 전반적인 반응이 발열반응이므로 Figure 2 에서 온도가 상승하는 결과를 볼 수 있다. 0.6V 일 때, 채널에서부터 멤브레인까지 온도변화를 Figure 3 에 나타내보면 x 좌표의 0 을 기준으로 좌측은 cathode 측, 우측은 anode 측을 나타내고 있다. Figure 3 을 살펴보면 cathode 측에서의 온도차이가 anode 측에 비해 크게 나타나는 것을 찾을 수 있다. 이러한 현상은 물이 생성되는 반응이 anode 측의 반응층에서 일어나 반응시 열이 많이 생성되기 때문이다. 또한 채널보다는 멤브레

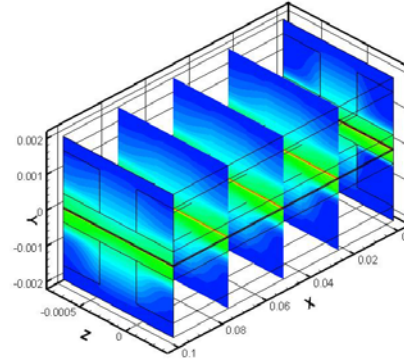


Figure 2. Temperature distribution at 0.6V

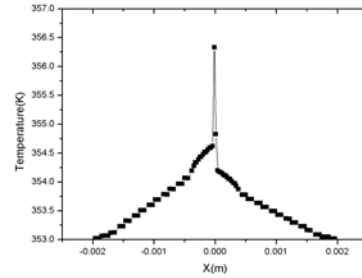


Figure 3. Temperature profiles along the through-plane direction for 0.6V

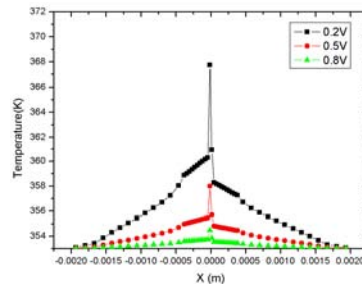
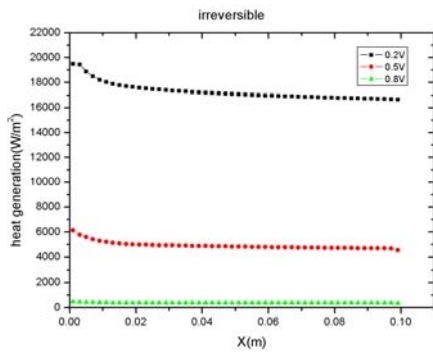
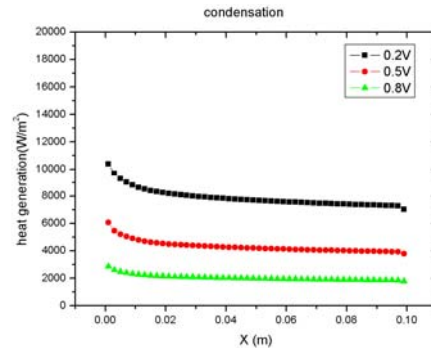


Figure 4. Temperature distribution at cross-flow planes nearby outlet at 0.2, 0.5, 0.8V

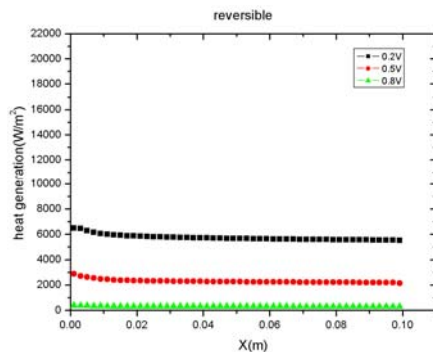
인으로 가까이 갈수록 온도가 높게 상승하는 것을 볼 수 있다. 전압이 낮아지면서 반응이 활발해지며 전류밀도가 증가하므로 열 생성이 크게 증가하여 온도에 영향을 주게 될 것이다. 이러한 온도변화를 알아보기 위해 전압을 변화시켰을 때 온도분포를 Figure 4 에 그래프로 비교하여 나타내면 전압이 낮을수록 온도 상승이 급격하게 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한



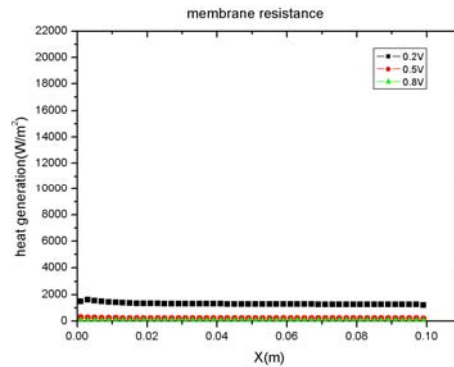
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 5. (a) irreversible loss (b) water formation loss (c)reversible loss (d) resistance loss comparison at 0.2, 0.5, 0.8V

현상은 전압이 낮을수록 반응이 잘 일어나 화학종의 이동이 높은 전압인 경우보다 활발하게 진행되고 있는 것을 보여주고 있다. 반응시 생성되는 열을 표현한 에너지 방정식의 생성항의 각 항 즉, irreversible, reversible 에 의한 손실, ionic resistance 에 의한 손실, water formation 에 의한 손실이 전압이 변하면서 어떤 변화를 보이고 있는지 각 항이 어떤 값을 갖고 있는지 Figure 5 에 그래프로 비교하여 보았다. 0.5V 에서는 water formation 에 의한 손실과 irreversible 에 의한 손실이 비슷하게 나타나고 있으나 0.2V 인 경우에는 irreversible loss 가 상당히 큰 값을 가지는 것을 볼 수 있다. 이러한 차이는 irreversible loss 가 다른 항과 비교하여 전압의 변화에 민감하게 반응하는 것을 알 수 있다. Figure 6 은 누셀수를 나타낸 것으로 전압이 감소함에 따라 증가하는 현상을 보여주고 있다. 이러한 현상은 전기화학반응이 활발하게 진행이 될수록 생성되는 열이 크다는 것을 나타내고 있다. 또한 채널의 길이방향으로 감소하는 경향이 나타나고

있는데 이는 입구 가까이의 반응이 잘 일어나 생성되는 열이 많음을 나타내고 있다.

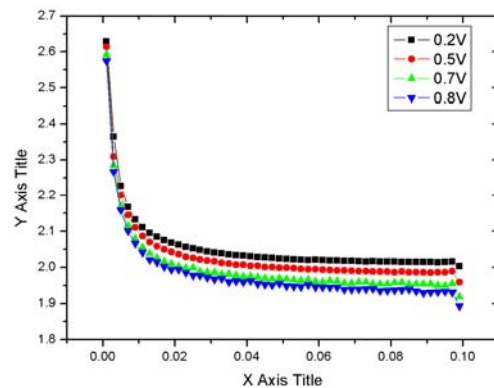


Figure 6. Nusselt number comparison at 0.2, 0.5, 0.7, 0.8V

#### 4. 결론

1. cathode 에서의 온도분포가 anode 와 비교하여 크게 나타나는 것은 cathode 의 반응층에서 물이 생성되는 반응이 일어나 온도분포에 크게 영향을 주고 있다.
2. 전압을 변화시켰을 때에 가장 민감한 변화를 보이는 irreversible 에 의한 손실에 의해 전압에 따른 온도변화가 크게 영향을 받고 있다
3. 누셀수는 생성된 열과 온도차이의 비로써 정의가 가능하며, 연료가 유입되는 채널입구에서 반응이 잘 일어나므로 생성되는 열은 채널의 길이방향으로 감소하는 방향으로 나타나고 누셀수도 역시 감소하는 경향을 보여주고 있다.
4. 각 전압에서 누셀수를 살펴보면 전압이 낮아질수록 반응량이 증가하여 전류밀도가 증가하므로 채널에 더 큰 열에너지가 유입되어 누셀수도 전압이 낮아질수록 증가하게 된다.

phenomena in a PEM fuel cell,” *J.Power Sources* Vol. 106 pp.284-294

(8) Xianguo Li, 2006B, “Principles of Fuel Cells,” Taylor & Francis, New York

(9) Alazmi, K.Vafai, 2001, “Analysis of fluid flow and heat transfer interfacial conditions between a porous medium and a fluid layer,” *International Journal of Heat and Mass Transfer* Vol.44 pp.1735-1749

(10) Jinliang Yuan, Masoud Rokni, 2001, “Bengt Sundén, Simulation of fully developed laminar heat and mass transfer in fuel ducts with different cross-sections,” *International Journal of Heat and Mass Transfer* Vol. 44 pp. 4047-4058

(11) Jinliang Yuan, Masoud Rokni, Bengt Sundén, 2003, “Three-dimensional computational analysis of gas and heat transport phenomena in ducts relevant for anode-supported solid oxide fuel cells,” *Int. J. Heat and Mass Transfer* Vol.46 pp.809-821

## 참고문헌

- (1) T.V.Nguyen, R.E.White, 1993, “A water and heat management model PEMFCs,” *J.Electrochem. Soc.* Vol.140 pp.2178-2186
- (2) T.F.Fuller, J.Newman, 1993, “Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells,” *J.Electrochem.Soc.* Vol.140 pp.1218-1225
- (3) S.Shimpalee and S.Dutta, 2000, “Numerical prediction of temperature distribution in PEM fuel cells,” *Numerical Heat Transfer, Part A*, Vol.38 pp.111-128
- (4) J.J.Hwang, P.Y.Chen, 2006, Heat/mass transfer in porous electrodes of fuel cells, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol.49 pp.2315-2327
- (5) Hyunchul Ju, hua Meng, Chao-Yang Wang, 2025, “A single-phase, non-isothermal model for PEM fuel cells,” *International journal of Heat and Mass Transfer* , Vol.48 pp.1303-1315
- (6) T.Zhou, H.Liu, 2001, “A general three-dimensional model for proton exchange membrane fuel cell,” *Int. J. Trans. Phenom.* Vol.3 pp.177-198
- (7) T.Berning, D.M.Lu, N.Djilali, 2002, “Three-dimensional computational analysis of transport