

전기화학적 특성을 고려한 고분자 전해질 연료전지의
3차원 열 및 유체 유동 해석
**Three Dimensional Analysis of Heat and Fluid Flow
in a PEMFC with Electrochemical Characteristic**

정혜미*, 이원용, 박정선*, 김창수

한국에너지기술연구원 저온연료전지연구센터,

*한국항공대학교 항공우주 및 기계공학부

1. 서론

현재까지 대부분의 연료전지 개발과 성능 분석은 실험적인 방법을 이용하여 단위전지나 스택에 대한 전류-전압 특성을 측정 한 후 내부에서 일어나는 반응을 간접적으로 추측하는 방법을 사용하여 왔다. 그러나 실험적 방법으로는 연료전지의 구성요소가 갖고 있는 각각의 특성 및 구성요소가 전체 스택에 미치는 효과를 파악하기가 어렵다. 그래서 최근에는 연료전지의 성능예측 및 최적화 연구에 수치해석 기법이 많이 연구되고 있다. 많은 연구기관 및 기업에서 연료전지의 성능 향상 및 내부에서 일어나는 전기화학적 현상에 대한 이해를 목적으로 수치해석 방법 및 기법을 개발 중에 있다.[1] 그러나 수치적 접근 방법은 실제 연료전지에 영향을 미치는 다양한 성능 변수를 모두 고려한 정밀한 성능예측이 불가능하다는 단점을 갖고 있으므로, 일반적으로 실험방법과 병행하여 연구가 진행되고 있다. 현재 이와 같은 수치해석 결과는 특정 연료전지에 대하여 유동 특성 및 전기화학적 특성에 대한 정보를 제공해 주고 있으며, 그 결과는 연료전지의 구성요소 및 스택 설계, 최적화를 위한 자료로 활용되고 있다.[2]

현재 연료전지의 수치해석과 관련된 연구결과들을 살펴보면 전체 스택 혹은 단위전지를 해석한 것이 아니라, 한 개의 채널을 모델링하고 채널의 측면에 대칭조건을 부여한 단순한 모델에 대하여 해석하고 있다. 본 연구는 실제 연료전지의 성능을 예측하기 위해서는 전체 단위전지 혹은 스택에 대한 해석이 필요하다는 판단 하에 활성면적 100cm^2 를 갖는 단위전지 전체에 대한 수치해석을 수행하였다. 이와 같은 해석을 통하여 단위전지의 온도, 압력, 수소 및 공기의 이용률을 고려한 농도변화 등의 결과를 얻었다. 본 연구의 특징은 MEA의 전기화학적 특성을 해석함에 있어서 실험식을 사용하여, MEA의 복잡한 물리적 현상에 대한 해석절차를 단순화시키면서도 실제의 연료전지 성능에 부합하는 결과를 도출해 내고 있다는 데 있다. 본 연구의 해석결과는 고분자 전해질 연료전지의 채널 및 스택 설계 자료는 물론 가스 공급 및 냉각 설비의 설계를 위한 자료로 유용하게 활용할 수 있다.

2. 본문

2.1 수치해석 모델 및 해석조건

단위전지를 해석하기에 앞서서 현재 알려져 있는 다양한 채널형상 중 유량분배율이 균일한 최적의 채널형상을 선택하기 위한 연구를 수행하였다. 본 해석에서는 채널 설계에 있어서 수분 배출 문제로 인하여 공기 측이 채널형상의 영향을 더 많이 받는다는 점을 고려하여 공기 측의 유동 특성을 해석하는데 주안점을 뒀다. 대한 그림 1과 같은 최적의 채널형상 선택을 위해 사용한 해석모델을 보여주고 있다. 이와 같은 해석모델은 단위전지에 사용한 모델과 동일한 활성면적을 갖고 있으며, 본 해석은 화학반응을 고려하지 않은 단순 유동해석에 대한 연구결과만을 포함하고 있다.

위의 유동해석 결과를 이용하여 단위전지의 해석에는 유량이 균일하게 분배되는 다중사행의 채널형상을 선택하여 사용하였다. 그림 2는 단위전지의 3차원 수치해석 모델을 보여주고 있다. 단위전지 해석 모델은 수소, 공기, 냉각수를 공급하는 가스 공급부 영역과 가스 확산층 영역, 촉매층, 멤브레인으로 구성되어 있다. 단위전지 모델의 수소 및 공기 채널의 축 방향 길이는 10cm로 모두 동일하고, 채널 단면은 모두 직사각형의 형태를 갖는다. 수소, 공기 및 냉각수 채널의 깊이는 모두 1mm로 동일하며, 수소 및 냉각수 채널의 폭은 1mm, 공기 채널의 폭은 1.2mm의 값을 갖는다. 가스 채널에 공급되는 수소 및 공기의 상대습도는 100%로 보았다. 단위전지에 사용한 멤브레인은 Nafion 115의 특성을 갖고 있으며, 가스 확산층의 재료로는 0.6 mg Pt/cm²을 함유하고 있는 기공도 70%의 carbon paper를 사용하였다. 단위전지는 전압은 0.6V, 작동온도는 70℃로 가정하였으며, 수소는 70%, 공기는 40%의 이용률을 갖는다.

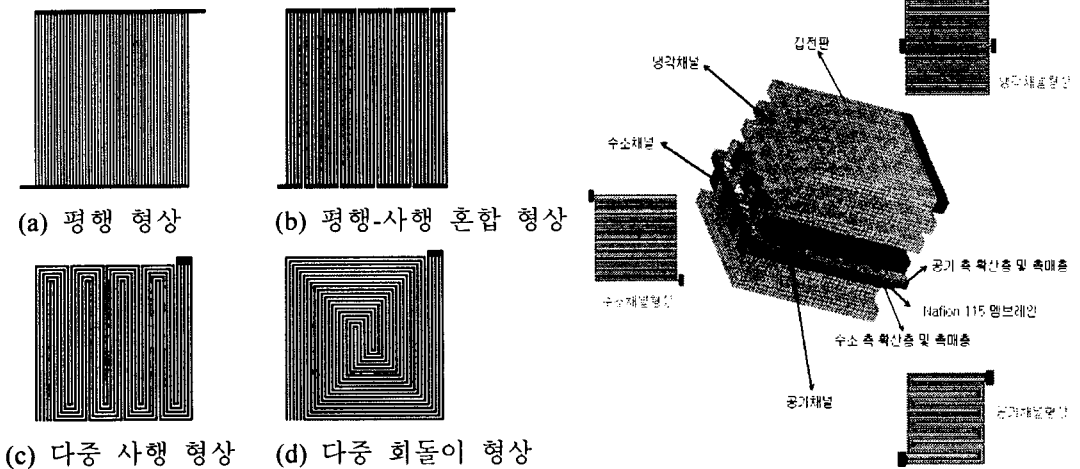


그림 1. 공기 측 유동특성 해석에 사용한 모델의 유동채널 형상

그림 2. 단위전지의 3차원 수치해석 격자 형상

2.2 지배방정식

단위전지 해석에는 질량 보존 방정식, 운동량 보존 방정식, 에너지 보존 방정식, 전기화학 방정식의 지배방정식을 사용하였다. 질량 보존 방정식은 다음의 식 (1)과 같다.

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = s_m \quad (1)$$

여기서 u_i 는 유체의 상대속도, s_m 은 질량용출(mass source) 항을 나타낸다. 대부분의 유동해석에서 질량용출 항은 무시되지만, 연료전지의 경우에는 수소와 산소가 화학반응에 의해서 소모되므로 질량용출 항을 고려해 주었다. 본 논문에서 s_m 은 sub-program으로 작성하여, main solver와 연계 해석이 이루어지도록 하였다.[3]

일반적으로 유체 유동에 대하여 열전달이 수반되는 경우 엔탈피 보존 방정식을 사용한다. 엔탈피 보존 방정식은 정적 엔탈피의 항으로 표현할 수 있는데, 대부분의 열전달 해석에서 정적 엔탈피는 열 및 화학적 요소들의 결합으로 표현할 수 있다. 본 논문에서 정적엔탈피는 단지 열적인 요소만을 고려하고 있다고 보았다.

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i h - F_{h,i}) = \rho \frac{P}{x_i} + t_{ij} \frac{u_i}{x_j} + s_h \quad (2)$$

$$h = \bar{c}_p T - c_p^0 T_0 + \sum m_m H_m = h_i + \sum m_m H_m \quad (3)$$

여기서 h 는 정적 엔탈피, m_m 은 각 화학종의 질량 분율, H_m 은 각 화학종의 생성열, s_h 는 에너지 용출 항(energy source)을 나타낸다. 에너지 용출 항 s_h 은 공기 측의 촉매층과 확산층 접촉면에서 화학반응이 발생하는 경우에 생성되는 에너지를 의미한다. 본 해석에서 화학반응이 진행되는 경우 단위전지 내부에서 발생하는 발열량은 식 (4)와 같이 전류와 전압의 관계식으로 표현된 수식을 이용하여 sub-program으로 작성하여 계산하였다.[4]

$$q_i = v_i n_i \left(\frac{1.21}{v_i} - 1 \right) \quad (4)$$

여기서 q_i 는 발열량, v_i 는 각 격자점에서의 전압, i 는 각 격자점에서의 전류를 나타낸다. 식 (4)를 이용하여 계산된 발열량을 이용해서 냉각에 필요한 냉각수의 유량을 결정하였다. 냉각수에 의해서 회수되는 열량이 n%인 경우, 냉각에 필요한 냉각수의 유량은 식 (5)와 같은 관계를 갖는다.

$$\dot{m}_{cooling} = \frac{nP_c}{c_p DT} \left(\frac{1.25}{V_c} - 1 \right) \quad [kg/s] \quad (5)$$

여기서 DT 는 냉각수 입·출구의 온도차이, P_c 는 단위전지의 동력, V_c 는 단위전지의 작동 전압을 의미한다.

단위전지의 요구동력에 맞는 전류를 생산하기 위해 필요한 수소와 공기의 질량유량은 식 (6)-(7)을 이용하여 계산하였다.

$$\dot{m}_{air} = 3.57 \times 10^{-7} \frac{1}{U_a} \frac{P_c}{V_c} \quad [kg/s] \quad (7)$$

$$\dot{m}_{hydrogen} = 1.05 \times 10^{-8} \frac{P_c}{V_c} \quad [kg/s] \quad (8)$$

여기서 U_a 는 공기 이용률, U_H 는 수소 이용률을 나타낸다.

본 논문에서는 기체 확산층 전역의 저항이 모두 같다고 가정하고, 가스 투과도(gas permeability)를 계산하였다. 가스 투과식은 확산층에 공급되는 가스 압력과 확산층 내부 저항력과의 평형관계를 이용하여 식 (9)과 같이 계산할 수 있다.

$$-K_i u_i = \frac{\nabla P}{\nabla x} \quad (9)$$

여기서 x 는 확산층에 수직인 방향(orthotropic direction), K_i 는 가스 투과도, u_i 는 x 방향에 대한 단위 면적 당 가스의 속도를 나타낸다. 본 해석에서 가스 투과도 K_i 는 유사선형함수(quasi-linear function)로 식 (10)과 같이 가정하였다.

$$K_i = a_i |v_i^r| + b_i \quad (10)$$

여기서 a_i 와 b_i 는 확산층에서의 가스 침투와 관련된 상수이다. 이 값들은 실제 실험을 통하여 측정해야 하나, 본 연구에서는 수치적 실험(numerical experimentation)을 통하여 그 값을 결정하였다.

MEA 영역에는 실험 결과를 이용하여 도출된 데이터로부터 얻어진 실험식을 직접 적용하였다. 특정한 PEMFC 스택 모델의 MEA 관련 실험식은 전류-전압 관계의 함수식으로 표현할 수 있다. 만약 본 해석에 사용한 PEMFC와 다른 종류, 혹은 작동조건이 다른 PEMFC에 이와 동일한 형태의 실험식을 적용하는 경우에는 실험식의 상수값을 그 시스템에 맞게 조정해 주어야 한다. MEA 영역에서 본 해석에 사용한 실험식은 식 (11)과 같은 함수관계를 갖고 있으므로, 수치적으로 MEA 부분에 대한 성능을 예측하는데 유용하게 사용할 수 있다.

$$V_c = F(I_c, T_c, H_{ca}, H_{cm}, P_{ca}, P_{cm}, P_{H_2}, U_{H_2}) \quad (11)$$

여기서 V_c 는 단위전지의 작동 전압, I_c 는 단위전지의 전류, P_{ca} 는 cathode 측의 압력, P_{cm} 은 anode 측의 압력, P_{H_2} 는 수소의 분압, P_{O_2} 는 산소의 분압을 나타낸다. 이 실험식은 sub-program으로 작성한 후 main solver와 연계하여 해석하였다.

3. 해석 결과

본 단위전지 모델은 정상상태의 가정에서 해석을 수행하였으며, 0.6V의 전압으로 작동되는 경우 대략 400mA/cm²의 전류가 생성되는 것으로 보았다. 이와 같은 작동조건을 이용하여 계산된 수소의 질량유량은 4.2×10⁻⁷ kg/s이고, 공기의 질량유량은 3.57×10⁻⁵ kg/s이다. 수소 및 공기의 질량유량 값을 이용하여 각각의 매니폴드 입구경계조건을 설정해 주었다. 공기의

경우에는 질소 79%와 산소 21%가 혼합되어 있는 가스로 가정하여 해석하였다. 또한 해석에 사용한 가스들은 모두 이상기체, 비압축성의 특징을 갖고 있으며, 채널 내부 혹은 매니폴드에서 반응물들은 균일하게 분포되어 있다고 보았다. 본 수치해석의 해석절차는 그림 3과 같다.[5] 이와 같은 수치해석 과정을 거쳐 최종 결과는 채널 및 MEA 부분에서의 압력, 온도, 전류밀도 분포를 나타내게 된다.

그림 4는 단위전지의 수소 및 공기 채널의 압력 분포의 한 예를 보여주고 있다. 수소는 한 개의 채널로 구성되어 있고 공기는 다섯 개의 채널로 구성되어 있는데, 양쪽 채널 모두 압력분포는 예측한대로 입구부터 출구까지 압력이 감소하고 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 채널의 깊이 방향으로의 속도 변화를 살펴보면, 채널과 확산층이 맞닿아 있는 접촉면 부분에서의 유체의 속도가 채널 바닥 부분의 속도보다 빠르다는 사실도 알 수 있었다. 이와 같은 유동 특성은 해석 전에 예측할 수 있는 것으로 다중 사행 형상의 채널을 사용하는 경우 전기화학적 특성 및 열적 특성을 고려하더라도 활성면적 전체에 걸쳐 균일한 유동 특성을 갖는다는 것을 해석결과를 통하여 직접 확인할 수 있다.

그림 5는 단위전지의 공기 측 MEA 상에서의 온도분포를 보여주고 있다. 일반적으로 고분자 전해질 연료전지의 스택 온도는 80℃로 제어되는 점을 고려해 볼 때, 식 (5)에 의해 매번 계산 과정에서 재계산한 냉각수의 질량 유량이 적절한 설계 범위에 해당된다는 것을 알 수 있다. 해석결과에서 볼 수 있듯이 본 단위전지는 대략 84℃의 온도로 제어되고 있음을 알 수 있다.

그림 6은 채널의 출구 방향으로 갈수록 전류 밀도가 감소하고 있는 것을 보여주고 있다. 전류밀도 해석결과에서 최고의 전류밀도를 갖는 지점은 공기 공급 채널의 입구 부분과 인접한 곳으로 산소분압과 전류밀도가 직접적인 상관관계를 갖는다는 사실을 보여 주고 있다.

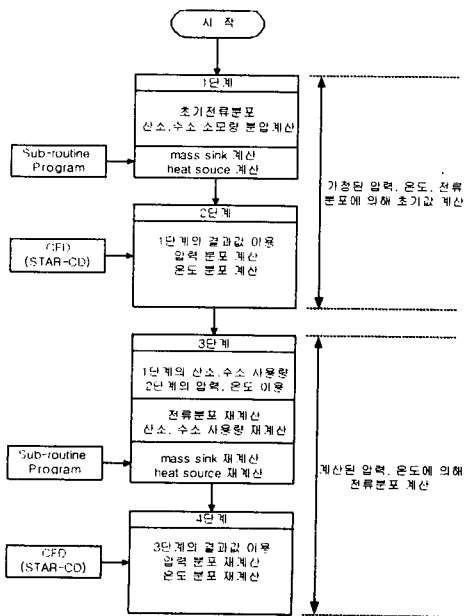


그림 3. 단위전지의 수치해석 알고리즘

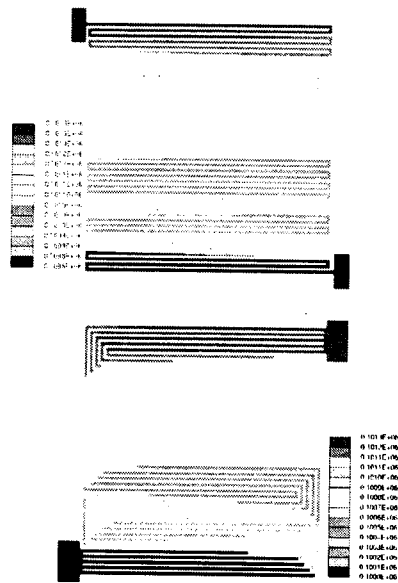


그림 4. 단위전지 반응기체의 압력분포

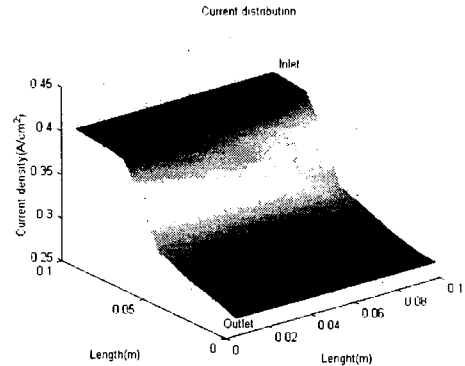
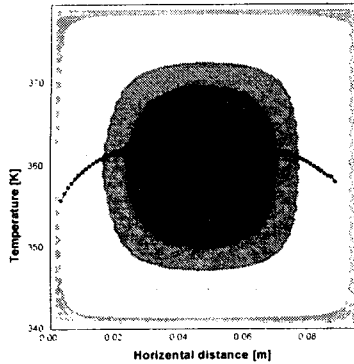


그림 5. 공기 측 MEA 접촉면에서의 온도분포 그림 6. 단위전지의 전류밀도 분포
 해석결과 그림 6과 같은 전류밀도 분포는 반응 가스의 분압 및 이용률의 영향에 의한 것으로 사료된다.

4. 결론

고분자 전해질 연료전지의 최적설계와 운전특성을 파악하기 위해 유동장과 전기특성을 해석하였다. 네 가지 대표적인 형태의 공기 채널 형상에 대한 유동해석을 수행하여 가장 균 일한 유량분포를 보이는 다중 사행 채널 형상을 선택하여 단위전지에 대한 온도 분포와 전 류 분포를 정밀 해석하였다. 해석 결과를 통하여 MEA에서의 전류 특성은 온도, 압력, 수소 및 산소의 분압(농도)의 분포에 따라서 분할된 MEA 영역마다 다른 값을 갖는다는 사실을 알 수 있었으며, 단위전지의 공정조건에 따라 달라지는 MEA 상에서의 전기 특성을 계산하 여 채널의 최적 형상 설계 및 스택 설계에 필요한 자료를 도출하였다. 본 연구의 수치해석 방법은 온도, 압력, 이용률 등의 공정조건과 채널 형상 등의 설계 조건에 따라 변화하는 연 료전지의 전류특성을 예측하는 도구로 사용할 수 있어 연료전지의 설계에 유용하게 이용될 수 있을 것이다.

참고문헌

1. Vladimir Kudriavtsev and Rupak Das, "Three-Dimensional Modeling of a Medium Size PEM Fuel Cell Stack: Thermal Effects and Electrical Performance", 4th Int. ASME/JSME/KSM Symposium, 2002.
2. 산업자원부, 5kW급 고체고분자 연료전지 시스템 개발에 관한 최종보고서, 2001.
3. Computational Dynamic Ltd., STAR-CD Methodology V.3.100, 1999.
4. James Larminie and Andrew Dicks, Fuel Cell Systems Explained, 2000.
5. Lee, J.H., Lark, T.R., and Appleby A.J., Modeling Electrochemical Performance in Large Scale Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stacks, J. Power Source, (70) pp.258-268, 1998.