

CFD를 이용한 고분자 전해질 연료전지의 성능해석에 관한 연구

김윤장, 이태희, 조은애*, 하흥용*, 오인환*
연세대학교, 한국과학기술연구원*

A Study of the Performance Analysis of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells using CFD

Kim Yoon Jang, Lee Tae Hee, Ha Heung Yong*, Oh In Hwan*, Cho Eun Ae*
Yonsei University, Korea Institute of Science and Technology*

1. 서론

고분자 전해질형 연료전지의 성능은 전극, 전해질, 집전체(current collector) 등 연료전지의 각 부분을 구성하는 소재들의 특성과 전지의 온도, 반응기체의 유량, 압력 등의 운전조건, 그리고 발생하는 열과 물의 처리방법 등 여러 가지 복합적인 요인이 서로 유기적으로 연관되어 결정된다[1]. 그럼에도 불구하고 연료전지를 운전하면서 얻는 실험적 결과는 전류, 전압 그리고 임피던스(AC impedance)나 순환전압 전류법(cyclic voltametry, CV)와 같은 전기화학적 측정법에 불과하다. 또한 과거 연료전지에 대한 연구는 연료전지의 성능향상을 위해 연료전지의 구성요소들, 즉 촉매, 전해질막, 확산층 등의 성능향상에 주력하였으나 이후 연료전지 기술이 발전하면서 각각의 구성요소들에 대한 최적의 운전조건을 수립하고 연료전지 내에서 발생하는 물리, 화학적 현상들에 대한 해석의 필요성이 제기되어 많은 모델들이 개발되었다[2~6]. 그러나 다양한 유로에 따른 성능변화를 해석하기에는 충분하지 않기 때문에 본 연구에서는 첫째, 유동해석 기법 중 유한체적법(finite volume method, FVM)을 기본으로 하고 있는 범용 CFD solver인 FLUENT(ver. 6.0)을 이용하여 고분자 전해질 연료전지의 각각의 구성요소, 즉 산화극과 환원극의 유로, 가스확산층 그리고 전극-전해질막 접합체를 모두 포함하고 다성분 반응가스 해석이 가능한 3차원 모델을 개발하였다. 이 모델에서는 고분자 전해질 내에서 반응가스의 질량, 운동량, 에너지의 계산을 통해 속도, 압력, 농도구배를 예측하였고 전기화학 반응을 해석할 수 있는 수식을 추가하여 실제반응에서의 세 가지 과전압 즉, 활성화 과전압(activation polarization 또는 charge transfer polarization), 저항 과전압(ohmic polarization), 물질전달 과전압(mass transfer polarization 또는 concentration polarization)을 계산하였고 전극-전해질막에서의 위치별 전류밀도를 예측하였다. 둘째, 반응가스의 flow-type별 운전온도에 따른 고분자 전해질 연료전지의 성능변화를 살펴보고 실험결과와 시뮬레이션 결과를 비교하여 CFD 모델을 검증하였다.

2. 모델링(Modeling)

2-1. 모델링 영역

모델의 도메인(domain)과 가스의 흐름방향에 따른 유로의 형상은 각각 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1에서 모델의 도메인은 총 7개로 각각 산화극의 유로, 기체확산층, 촉매층, 전해질막 그리고 환원극의 유로, 기체확산층, 촉매층으로 구분된다. 가스흐름에 따른 성능변화는 Fig. 2의 유로를 이용하여 계산하였다. 유로의 단면은 정사각형인 5개의 유로가 zig-zag 형으로 흐르며 각 유로의 끝과 시작지점에서 결합과 분리를 반복하는 형태이다. 가스의 흐름은 산화극만 흐름을 향류, 병류, 교차형으로 설정하여 계산하였으며 모델링 결과의 검증을 위해 실험결과와 비교하였다.

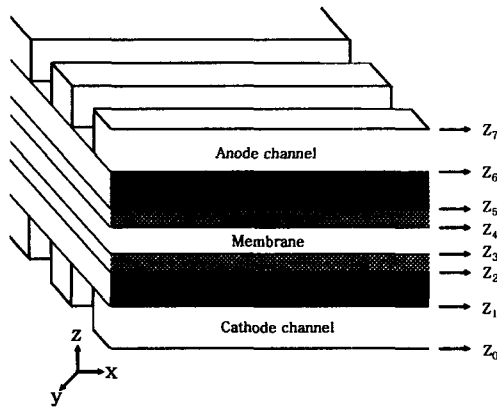


Fig. 1. Cross-section of computational domain in this model.

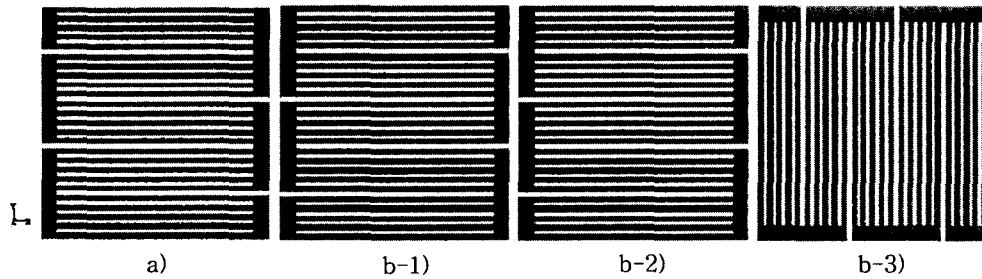


Fig. 2. The flow field of cathode a) and different flow types of anode ; b-1) counter-flow, b-2) co-flow, b-3) cross-flow type, respectively.

2-2. 기본가정

계산에 적용된 가정은 다음과 같다.

- 산화극과 환원극으로 주입되는 반응가스는 정상상태(steady-state conditions)이며 중력의 영향은 무시하였다.
- 유체의 흐름은 층류(laminar), 비압축성 이상기체(incompressible ideal gases)이다.
- 기체확산층, 촉매층 그리고 전해질막은 등방성(isotropic)으로 균일(homogeneous)하며 반응가스의 전해질막 투과(cross over)는 전혀 없다.
- 반응물과 생성물은 단일상(single phase)이다.
- 전해질막은 100% 물로 완전히 가습되었다.
- 전해질막 내의 수분의 활동도(activity)는 전해질막과 접한 control volume에 적용된 source term으로부터 계산되었다.
- 그래파이트판(graphite)의 운전온도는 일정하다.

2-3. 지배방정식

물질수지는 식 1)을 이용하여 계산하였다.

$$\nabla \cdot (\rho v) = S_m \quad 1)$$

S_m 은 전기화학적 반응으로 인하여 발생하는 반응물과 생성물의 질량변화를 나타내는 source term 으로서 산화극의 촉매층($Z_4 \leq Z \leq Z_6$)과 환원극의 촉매층($Z_2 \leq Z \leq Z_3$)에서만 적용

되며 이외의 경계층에서는 그 값이 0이 된다. 각각의 촉매층에서의 S_m 은 다음과 같다.

$$\cdot \text{산화극} \quad S_m = S_{H_2} + S_{aw}, \quad Z_4 \leq Z \leq Z_5 \quad (2)$$

$$\cdot \text{환원극} \quad S_m = S_{O_2} + S_{cw}, \quad Z_2 \leq Z \leq Z_3 \quad (3)$$

산화극의 source term은 촉매층에서 산화되는 수소와 전해질막을 통해 환원극으로 이동하는 수분의 합이며 환원극의 경우 촉매층에서 환원되는 산소와 생성되는 수분의 합으로 표현된다.

운동량 방정식은 다음과 같다.

$$\nabla \cdot (\rho v v) = -\nabla P + \nabla \cdot (\mu \nabla v) + S_p \quad (4)$$

식 4)의 source term은 다공성 구조인 기체확산층과 촉매층에서만 적용되며 이외의 경계층에서는 그 값이 0이 된다. 각각의 경계층에서의 S_p 는 다음과 같다.

$$S_p = -\frac{\mu}{\beta} v, \quad Z_1 \leq Z \leq Z_3, \quad Z_4 \leq Z \leq Z_6 \quad (5)$$

물질전달 방정식은 다음과 같다.

$$\nabla \cdot (v C_k) = \nabla \cdot (D_{ij} \nabla C_k) + S_k \quad (6)$$

식 6)의 D_{ij} 는 2성분 확산계수(binary diffusion coefficient)이며 식 7)에 나타내었다[7].

S_k 는 산화극, 환원극의 촉매층에서 반응에 의해 감소, 발생하는 수소, 산소 그리고 수분의 질량 flux이며 각각 다음의 식 8-1) ~ 8-4)에 나타내었다.

$$\frac{PDij(x, y)}{(p_{ci} p_{cj})^{1/3} (T_{ci} T_{cj})^{5/12} \left(\frac{1}{M_i} \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}} = 3.640 \times 10^{-4} \left(\frac{T}{\sqrt{T_{ci} T_{cj}}} \right)^{2.334} \quad (7)$$

$$S_{H_2} = -\frac{I(x, y)}{2F} M_{H_2} A_{cv}, \quad Z_4 \leq Z \leq Z_5 \quad (8-1)$$

$$S_{aw} = -\frac{\alpha_a(x, y)}{F} I(x, y) M_{H_2O} A_{cv}, \quad Z_4 \leq Z \leq Z_5 \quad (8-2)$$

$$S_{O_2} = -\frac{I(x, y)}{4F} M_{O_2} A_{cv}, \quad Z_1 \leq Z \leq Z_2 \quad (8-3)$$

$$S_{cw} = \frac{1 + 2\alpha_a(x, y)}{2F} I(x, y) M_{H_2O} A_{cv}, \quad Z_1 \leq Z \leq Z_2 \quad (8-4)$$

식 8-1)~8-4)에서 $I(x, y)$ 는 위치별 전류밀도(local current density), M_{H_2} , M_{O_2} 그리고 M_{H_2O} 는 수소, 산소 그리고 수분의 분자량(molecular weight), A_{cv} 는 계산영역 부피의 단위길이(m⁻¹)이다.

전지의 전위는 다음 식 9)~11)의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\Delta E_e = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (9)$$

$$V_{cell} = \Delta E_e - \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{I(x, y)}{i_0} - I(x, y) R_i + \frac{RT}{n F} \ln \left(1 - \frac{I(x, y)}{i_l} \right) \quad (10)$$

$$R_i = \int_0^{l_m} \frac{1}{\sigma_m} + R_\infty \quad (11)$$

$$\sigma_m(T) = 100 \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_s} \right) \right] (0.005139 \lambda_k - 0.00326) \quad (12)$$

식 9)에서 α 는 전자기동계수(electron transfer coefficient), n 은 전자의 몰수, i_0 는 교환

전류밀도(exchange current density, A/m^2), i_L 은 한계전류(limiting current)이다. 식 11)의 R_c 은 전지의 전체 저항(total cell resistance)으로 식 12)에서 계산된 이온전도도의 역수를 적분한 값과 접촉저항(R_{co})을 더한 값이다.

3. 실험(결과 및 고찰)

연료전지 내에서 산화-환원반응이 진행된다면 다음과 같은 과정을 거치게 된다. 입구를 통해 전지내로 주입된 반응가스는 각각의 채널을 따라 흐르며 확산층을 통해 촉매층으로 이동하게 된다. 산화극 촉매층에서는 수소의 산화반응에 의해 수소이온이 발생하며 환원극 촉매층에서는 전해질막을 통해 이동한 수소이온과 산소의 환원반응에 의해 물이 생성된다. 이때 생성된 물은 미반응 산소와 함께 출구를 통해 외부로 배출되며 미반응 수소 또한 출구를 통해 외부로 배출된다. 이처럼 반응이 진행되며 연료전지내에서 전극내 위치에 따라 시시각각 변하는 반응물과 생성물의 농도분포를 이해하기 위해서 본 모델을 이용하여 산화극, 환원극 촉매층의 수소, 산소 그리고 수분의 농도와 전류밀도분포를 시뮬레이션 하였다.

Fig. 3의 a), b), c)는 각각 산화극 촉매층에서 수소의 농도분포이다. 수소의 농도는 입구로부터 출구방향으로 zigzag형 유로를 따라 감소함을 알 수 있으며 이것은 수소의 산화반응이 유로를 따라 입구로부터 출구방향으로 진행됨을 의미한다.

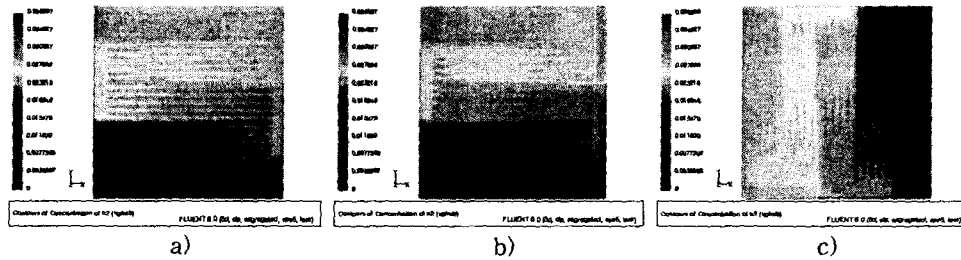


Fig. 3. Concentration distribution of hydrogen for counter-flow a), co-flow b), cross-flow c) type at the anode catalytic layer : 25 A.

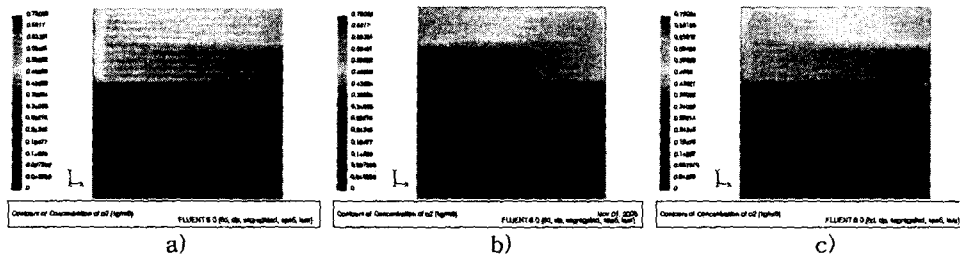


Fig. 4. Concentration distribution of oxygen for counter-flow a), co-flow b), cross-flow c) type at the cathode catalytic layer at 25 A.

Fig. 4의 a), b), c)는 각각의 가스 흐름에 따라 환원극 촉매층에서 산소의 농도분포이다. 세 가지 가스흐름 모두 산소의 농도는 입구로부터 출구방향으로 zigzag형 유로를 따라 감소하였다. Fig. 3, fig. 4의 수소, 산소농도 모두 전자의 집전역활을 하는 rib위치에서의 농도보다 유로내 농도가 더 높은 것을 알 수 있다. 이러한 rib은 전극과 일정한 체결압으로 직접 맞닿아 있기 때문에 반응가스의 확산을 방해하게 된다. 따라서 rib이 접하고 있는 위치는 주

위의 유로보다 상대적으로 낮은 농도를 나타내게 된다. 이와 같이 반응가스의 확산은 전극과 rib이 접촉하는 면적만큼 방해받지만 단지 확산의 증가를 위해 rib의 면적을 무리하게 감소하면 전자 집전의 어려움으로 연료전지의 성능은 감소하게 된다. 따라서 반응가스의 확산을 원활히 하면서도 전자의 집전성 또한 높이기 위한 유로-rib의 면적비를 최적화 할 필요가 있다.

Fig. 5의 a), b), c)는 각각 향류형, 병류형, 교차형의 가스흐름에 따라 본 CFD모델을 이용하여 계산한 환원극 촉매층에서의 전류밀도분포이며 전지 전체전류는 25A로 설정하였다. 향류형 흐름의 전류밀도분포를 살펴보면 촉매층 내에서 최대 전류밀도는 1076 mA/cm^2 , 최소 전류밀도는 978.4 mA/cm^2 으로 계산되었다. 병류형 흐름의 전류밀도분포에서는 최대 전류밀도가 1087 mA/cm^2 , 최소 전류밀도는 934.4 mA/cm^2 였으며, 교차형의 경우 최대 전류밀도가 1065 mA/cm^2 , 최소 전류밀도는 942.9 mA/cm^2 으로 계산되었다. 최대-최소 전류밀도의 차이는 향류형, 병류형, 교차형 각각 97.6, 152.6, 122.1 mA/cm^2 이며, 병류형 흐름의 경우 전류밀도가 유로를 따라 급격하게 감소함을 알 수 있다.

향류형 흐름은 전극을 전체적으로 보았을 때 유로를 따라 입구방향으로 갈수록 전류밀도가 감소하는 경향을 보였으나 수소의 농도가 높은 곳에서의 전류밀도는 유로 내에서 산소농도가 더 높은 곳에서의 전류밀도보다 높았다. 반면 병류형 흐름의 전류밀도는 수소와 산소의 농도와 비례하여 출구로 갈수록 감소하였다. 교차형의 경우 전류밀도는 격자무늬 모양으로 분포되어 있으며 이러한 전류밀도분포가 수소가스의 출구방향으로 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 즉, 향류형 흐름의 전류밀도분포는 수소의 농도보다 산소의 농도에 더 큰 영향을 받으며 교차형 흐름의 전류밀도분포는 산소의 농도보다 수소의 농도에 더 큰 영향을 받는 것을 알 수 있다. 따라서 산소농도뿐만 아니라 수소의 농도 또한 가스의 흐름방향에 따라 전류밀도 분포에 큰 영향을 주는 것으로 판단된다.

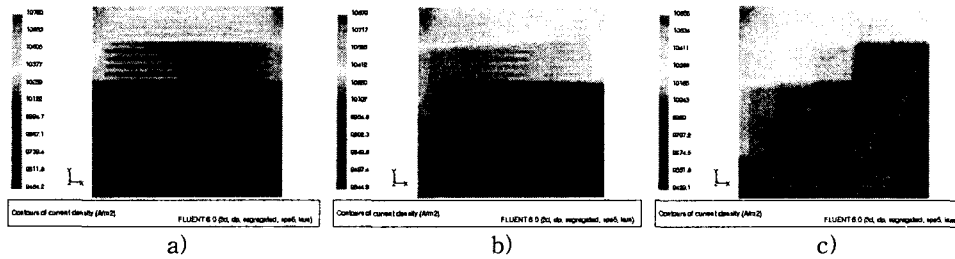


Fig. 5. Current density distribution for counter-flow a), co-flow b), cross-flow c) type at the cathode catalytic layer at 25 A.

Fig. 6은 운전온도 60°C 에서 반응가스흐름의 변화에 따라 측정된 전지성능과 본 연구에서 개발된 CFD모델을 이용하여 계산된 시뮬레이션 결과를 비교한 분극곡선이다. 계산결과와 실험결과는 세 가지 가스흐름 모두 낮은 전류 영역에서 잘 일치하였으나 높은 전류 영역으로 갈수록 계산결과가 실험결과보다 약간 큰 값을 나타내었다. 이는 촉매층과 확산층 내에 액상으로 존재하는 물의 부피를 무시하였기 때문에 기공감소로 인한 농도과전압을 충분히 반영할 수 없다. 따라서 실험결과와 계산결과 사이에 약간의 오차를 나타내었다. 그러나 높은 전류영역은 전류밀도가 오히려 감소하여 효율이 낮고 운전상의 어려움 때문에 실제 연료전지의 상용화에서는 농도과전압 영역대신 그보다 낮은 전류영역인 저항과전압 영역에서 연료전지를 이용한다. 따라서 높은 전류에서 약간의 오차를 보이지만 낮은 전류에서 실험결과와 잘 일치하는 본 모델의 결과는 실제 연료전지의 운전성능 예측 및 전지내 물리-화학적 현상에 대한 연구를 위해 유용하게 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

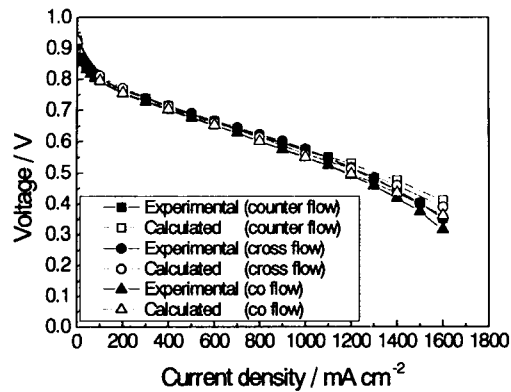


Fig. 6. Comparison of experimental and calculated cell polarization according to different flow types at 60 °C.

4. 결론

상용유체전산모사 코드인 FLUENT를 이용하여 고분자 연료전지내 반응을 해석할 수 있는 3차원 모델을 개발하였으며 개발된 모델을 이용하여 가스흐름에 따른 성능변화를 시뮬레이션 하였다. 본 모델을 이용하여 계산된 전류밀도는 촉매층에 존재하는 수소와 산소의 농도분포의 영향으로 촉매층 내의 위치에 따라 차이를 나타내며 농도구배가 균일한 향류형 흐름의 경우 전류밀도분포 역시 균일하였다. 반응 가스는 향류로 흘러주었을 때 가장 좋은 전지성능이 예측되었으며 실험결과에서도 동일한 경향을 나타내었다. 개발된 모델은 실험결과와 잘 일치하였으며 연료전지 내의 물리-화학적 현상을 보다 깊이 이해하는데 도움이 될 것으로 기대된다.

5. 참고문헌

1. Ward, C. A and Garcia, J. A. *J. Power Sources*, 66, 83 (1997)
2. D. M. Bernardi, M. W. Verbrugge, *J. Electrochem. Soc.* 139, 2477 (1992)
3. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 138, 2334 (1991)
4. T. F. Fuller, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 140, 1218 (1993)
5. V. Gurau, H. Liu, and S. Kakac, *AIChE J.* 44, 2410 (1998)
6. S. Um, C.-Y. Wang, K. S. Chen, *J. Electrochem. Soc.* 147, 4485 (2000)
7. R. Bird, W. Stewart, E. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley, New York, (1980)