

연료전지 전극(Cathode)의 성능해석 및 설계에 관한 연구

김흥건*, 강성수⁺, 곽이구⁺⁺, 송하영⁺⁺⁺, 강영우⁺⁺⁺

(논문접수일 2006. 11. 13, 심사완료일 2006. 12. 12)

A Study on the Performance Analysis and Design of Cathode in Fuel Cells

H. G. Kim*, S. S. Kang⁺, L. K. Kwac⁺⁺, H. Y. Song⁺⁺⁺, Y. W. Kang⁺⁺⁺

Abstract

The cathode design is one of the most important parts in order to enhance the performance of fuel cells. A 3-D model of the porous oxygen reducing cathode with perforated current collectors is analysed for the enhanced design in fuel cells. Simulation is performed using equations of electric potential balance, momentum balance, and mass balance. The gas concentrations are quite large and are significantly affected by the reactions that take place. The weight fraction of oxygen, velocity field for the gas phase, and local overvoltage are illustrated in the porous reactive cathode layer. The current density is also analysed and the result shows the distribution and variation are stated in a wide range. It is found that the rate of reaction and the current production is higher beneath the orifice, and decreases as the distance to the gas inlet increases. The significance of the results is discussed in the viewpoint of the mass transportation phenomena, which is inferred that the mass transport of reactants dictates the efficiency of the electrode in this design and at these conditions.

Key Words : Fuel Cell(연료전지), Porous(다공성의), Current Collector(전류집전자), Anode(양극) Cathode(음극), Velocity Field(속도장)

1. 서론

고분자 전해질형 연료전지는 짧은 시동시간에 고출력을 낼 수 있고 전류 밀도가 높으며, 일반 가솔린이나 디젤 기관

과 비교하여, NOx배출량은 0.2%, SOx 배출량은 0.01% 밖에 안 되는 환경 친화적인 고효율 발전시스템이다^(1,2).

특히 고분자 전해질형 연료전지는 연료(수소) 및 산소가 가지고 있는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 곧바로 전기에너지로 변환시켜 주는 첨단 발전 방식으로 현재 널리 쓰

* 전주대학교 기계자동차공학과
+ 전주대학교 기계자동차공학과
++ 교신저자, 전주대학교 기계자동차공학과 (kwac29@jj.ac.kr)
주소: 560-759 전북 전주시 완산구 효자동 3가 1200번지
+++ 전주대학교 대학원 기계공학과

이고 있는 디젤 기관 발전, 증기가스 발전 등과는 달리 연소 과정이나 기계적 일이 필요 없는 직접적인 에너지 변환방식이다. 즉 연료전지는 연료가 가지고 있는 자유에너지를 직접 이용하기 때문에 에너지 손실이 적어 총 발전 효율이 40-60% 정도로 매우 높다^(3,4). 그리고 터빈과 같은 로터가 없기 때문에 소음이 매우 적다. 따라서 이러한 여러 가지 이유로 인해 화석 연료의 대체에너지로 우리나라를 비롯해 여러 선진국에서 각종 연료전지의 개발이 활발히 진행되고 있다^(5,6).

이러한 고분자 전해질형 연료전지는 에너지 효율이 높으면서 고분자막을 전해질로 사용하기 때문에 부식이나 크랙 발생의 염려가 없고 전해질이 누출될 염려도 없으며 제작이 간편하여 차량용 이외에도 현지 설치형 발전용 및 군사용 전원으로써도 응용이 되고 있다. 또한 소형 및 초소형 개질기의 개발로 직접 메탄을 연료전지의 분야에 까지 응용분야가 확대될 것으로 예측 된다. 그러나 직접메탄을 연료전지는 연료의 취급이 용이하다는 장점이 있으나 메탄올 크로스오버 등의 문제로 인한 효율의 감소, 일산화탄소의 백금촉매에 대한 피독성 문제로 인한 촉매 사용량의 증가 등으로 단위전력 발생량 당 가격이 높은 편이어서 현재로서는 소형 전력공급원 이외에는 적합하지 못하다.

한편 시장진입이 목전에 온 것으로 생각되고 있는 고분자 전해질형 연료전지는 아직 각 구성부품의 단가가 현실적으로 높은 상태다. 이의 주요 부품은 이온전도성 전해질막, 백금촉매 및 담체와 바인더, 가스확산 및 전기전도층, 밀봉용 개스킷, 유로판, 기타 전류 집전기 및 스택 조립을 위한 부속품으로 구성되어 있다. 또한 시스템화를 위하여 수소와 산소의 공급 및 조절을 위한 부분, 습도 조절 부분, 냉각 및 온도 조절 부분 등이 있고, 그 외에도 발전된 전기에너지의 제어 장치와, 수소를 연료로 사용하지 않았을 때의 필요한 수소 발생장치 등을 주요 부분으로 볼 수 있다. 고분자 전해질형 연료전지의 전기화학적 반응의 핵심부품으로 볼 수 있는 막-전극 접합체(MEA)와 유로판(Flow Field Plate)은 가격구성 비율이 높은 이온전도성 전해질막과 백금촉매 등이 사용되는데 또한 이 부분은 전력 생산효율과 직결된 부분이기 때문에 연료전지의 성능향상과 가격경쟁력을 높이는데 매우 중요한 부분으로 간주되고 있으며 막-전극 접합체의 전극부분은 특히 그 중요성을 더해가고 있다⁽⁷⁻¹⁰⁾. 일반적으로 제작되는 고분자 전해질형 연료전지는 전해질(Electrolyte)과 두개의 전극(Electrode)이 샌드위치처럼 포개어져 있는 형태로 산소와 수소가 각각의 전극으로 흘러갈 때, 생성물로서 전기와 열 그리고 물이 만들어진다^(11,12). 이와 같은 연료전지의 핵심부품인 전극에 관한 연구개발이 최근 활발히 진행되고

있는 실정이다^(13,14).

이 논문에서는 위에 기술한 바와 같이 연료전지의 성능에 큰 영향을 미치는 음극(Cathode)에서의 질량전달 및 전기화학반응을 3차원 유한요소해석을 통해 분석함으로써 효율적인 연료전지 설계에 기초자료로 활용하도록 제시하고자 한다.

2. 유한요소해석 모델

다공성 재료로 구성된 연료전지의 전극, 즉 Anode 및 Cathode는 Serpentine Gas Distributor(뱀꼬리형 혹은 S형 가스 유동채널)와 접촉하고 있으며, 입·출구 채널 및 전류집전자(Current Collector)와 접해 있다. 연료인 수소는 Anode로 공급이 되며, 동시에 산소(공기)는 Cathode로 각각 가습되어 공급된다. 이 때 Anode에서 수소는 촉매층과 반응하여 수소이온(H^+)과 전자(e^-)로 분해되고 수소이온은 다공성인 고분자전해질 막을 통하여 Cathode로 이동한다. 한편 Cathode로 공급된 산소는 수소이온과 결합하여 물이 생성되고 전자는 폐회로를 구성함으로써 전기를 발생시킨다. 이와 같은 메커니즘에 의해 Cathode에서는 항상 물이 생성되므로 Cathode의 해석 및 설계는 특히 중요하다고 볼 수 있다. 이의 해석 모델은 다음의 Fig. 1에 도시되어 있다. 여기서 기존의 배터리와는 달리 연료전지의 최대이론효율은 화학적 에너지가 바로 전기에너지로 변환될 때 카르노 사이클에 제한되지 않기 때문에 50% 이상의 효율을 얻을 수 있다. 하지만 연료전지의 출력은 단위면적당 발생하는 전위차에 의해 제한되며, 출력 또한 일정치 않아 DC-DC Converter와 같은 적절한 변환장치가 필요하다. 여기서 연료전지의 성능시뮬레이션을 위하여 시뮬레이션 모델과 요구되는 변수를 설정한 후 전류

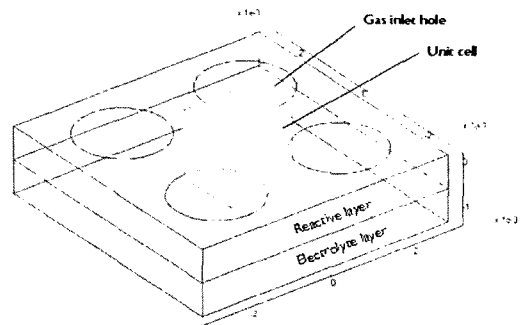


Fig. 1 3-D model of a cathode in Fuel Cell

평형식, 모멘텀 평형식, 질량 평형식의 3가지 평형식을 지배 방정식으로 설정하여 연료전지 내부의 거동 해석을 수행하였다. 전위차 분포는 세 개의 하부영역으로 다음의 식 (1)~(3)과 같은 지배방정식을 기초로 하여 모델링을 하였다.

$$\nabla \cdot (-\kappa^{s,eff} \nabla \Phi_s) = 0 \quad \text{at } \Omega_a \quad (1)$$

$$\nabla \cdot (-\kappa^{m,eff} \nabla \Phi_m) = 0 \quad \text{at } \Omega_m \quad (2)$$

$$\nabla \cdot (-\kappa^{c,eff} \nabla \Phi_c) = 0 \quad \text{at } \Omega_c \quad (3)$$

여기서 Ω 는 각 영역을 의미하며 하첨자 a 는 Anode, m 은 Membrane, c 는 Cathode, s 는 전극을 의미하며 κ^{eff} 는 유효 전도도(S/m), 전극의 전위차는 Φ_i 로 정의하였다. 전해질 막 내에서 기체의 상태는 연속체로 간주하고 모멘텀 보존식은 Darcy's Law를 사용하여 표현하였다⁽¹⁵⁾. Fig. 1에서와 같은 모델은 대칭이므로 간략화 하기 위해서 Fig. 2와 같이 단순화 하여 모델링을 실시하였다. 전류집전자의 원의 구멍은 모델링 영역에서 가스가 들어가는 곳이고, 위의 직사각형의 영역은 전극의 반작용 영역이다.

또 공급 가스 혼합(전자촉매와 전해질로 덮혀있는 전자적 전도물질)을 포함하는 구멍구조를 보이고 있다. 더 낮은 영역은 이온의 상호 연결된 연료전지의 2개 전극 즉, 자유 전해질에 대응된다. Fig. 2에서 볼 수 있는 상부의 잔여분이 전류집전자에 대항하여 흘러나오는 동안 가스입구 주입을 위해 열려있는 양극의 표면을 의미한다. 상부의 모델링 영역은 다공성 음극이고, 하부 영역은 자유 전해질 영역이다. 여기서 음극 이온의 전류 평형식은 식 (4)와 같다.

$$-\nabla \cdot (-k_i^{eff} \nabla \Phi_i) = -S_a i_{\alpha} \quad (4)$$

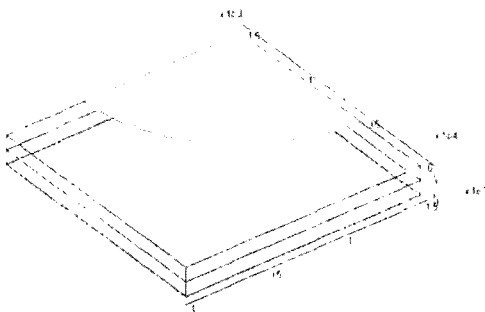


Fig. 2 The modeled fuel cell cathode

여기서, k_i^{eff} 는 전해질의 전도도를 나타내고, Φ_i 은 전해질 전위[V], S_a 는 표면적, i_{α} 는 전류밀도[A m⁻²]를 나타낸다. 또 양극과 음극 사이의 자유 전해질의 이온화된 전류 평형식은 식 (5)와 같고, k_j 은 자유 전해질 전도도를 나타낸다.

$$-\nabla \cdot (-k_j \nabla \Phi_j) = 0 \quad (5)$$

전하의 평형은 전극 영역에서서만 정의되고 아래 방정식에 의해 주어진다.

$$-\nabla \cdot (-k_s^{eff} \nabla \Phi_s) = S_a i_{\alpha} \quad (6)$$

여기서 k_s^{eff} 는 고체상태의 전해질 전도도를 나타내고, Φ_s 는 고체상태의 전위를 나타낸다. 질량 평형식은 가스 상태의 산소와 물에 대한 맥스웰 스테판(Maxwell-Stefan) 방정식에 의해 해석될 수 있다. 이와 같은 상태식들은 전극 영역에서서만 정의되어지며 다음의 식 (7)은 대류식에서와 같은 각 플럭스(Flux)의 합계와 관련된 계산식이 된다. 또 이 식은 질소의 질량 평형을 포함한 총 플럭스의 평형식이 된다.

$$n_i = \left\{ -\rho \omega_i \sum_{j=1}^3 \frac{MD_{ij}}{M_j} \left(\nabla \omega_j + \frac{\bar{\omega}_j}{M} \nabla M \right) + \omega_i \rho u \right\} \quad (7)$$

여기서 n_i 는 i -성분의 질량 플럭스를 나타내며, ρ 는 혼합물의 밀도[kg m⁻³], ω_i 는 i -성분의 질량분율, M 과 M_j 는 혼합물 및 j -성분의 몰 질량[kg mol⁻¹]을 각각 나타내며, u 는 속도벡터[m s⁻¹]이다. 또 산소에 관한 질량 평형은 식 (8)과 같이 된다.

$$-\nabla \cdot n_1 = -\frac{i_{\alpha} S_a M_1}{4F} \quad (8)$$

또 증기 상태에서는 다음의 식 (9)와 같이 된다.

$$-\nabla \cdot n_2 = 0 \quad (9)$$

한편 속도벡터는 다음의 식 (10)과 같은 Darcy법칙에 의한 연속체 법칙을 따르도록 모사할 수 있다.

$$u = -\frac{k_p}{\mu} \nabla p \quad (10)$$

한편 유한요소해석 모델의 요소형상을 표현하기 위하여 요소의 성장률은 1.85, 요소의 곡률계수는 0.9로 하여 메시

를 생성하였다. 그 결과 1,679개의 요소가 생성되었으며 Fig. 3에 생성된 요소 모델이 나타나 있다.

3. 해석 결과 및 고찰

위에서 기술한 바와 같이 이 논문에서는 연료전지의 전극 중 음극(Cathode)부분의 성능 시뮬레이션을 해석하기 위하여, 적합한 변수들을 설정하고 모델을 설정하여 효율적인 작동에 필요한 변수들을 확보하고 최적의 작동조건을 확보하기 위해 해석을 수행하였다. 이러한 전산모사 결과의 벤치마킹을 위한 실험과의 성능비교데이터는 Fig. 4와 같으며 과대 전류영역을 제외하면 오차가 매우 적음을 알 수 있다⁽¹⁶⁾.

일반적인 고분자 연료전지의 전류밀도 분포 및 속도전 분포는 다음의 Fig. 5 및 6과 같으며 모두 양극과 음극에서 거의 동일하게 분포됨을 알 수 있다.

또 연료전지의 작동온도를 Cathode는 70°C, Cell 온도는 80°C로 고정하였으며, 연료인 산소(공기)는 각각 30sccm을

공급하였다. Fig. 7은 190mV의 총전위 하강시 산소농도 분포를 보여준다. 이와 같은 작은 전류밀도 영역에서의 농도변화량은 음극의 두께방향으로 매우 적음을 알 수 있다. 반면에 전극의 평면 방향으로는 매우 큰 변화가 있음을 보이고 있다. 또 Fig. 8에서는 다공성 음극에 있는 가스의 속도를 보여준다. 여기서 입구 오리피스 주위로 최대 속도가 발생됨을 보여주고 있다.

이를 분석하면 입구 구역에서 대류적인 플럭스가 질량 이동에 지배적인 역할을 함을 알 수 있으며 이는 실제로 전류 집전자 하부의 반응층에 의한 것으로 분석된다.

한편 국부적인 전류밀도에 의해 표현되는 전기화학적 반응률은 국부적 과전압 및 산소 농도와 직결된다. Fig. 9는 음극 전체에 걸쳐 분포된 국부적 과전압을 나타내고 있다. 이것은 다공성 물질의 높은 전기전도도에 기인한다. 또 Fig. 10에서는 음극 전체에 걸친 전류밀도 분포를 보여주고 있다. 국부적 과전압 분포가 균일하더라도 산소의 농도는 불균일하므로 반응률도 역시 불균일하게 된다는 것으로 분석된다.

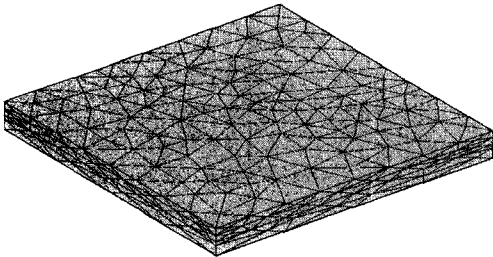


Fig. 3 Finite element model created by mesh generation

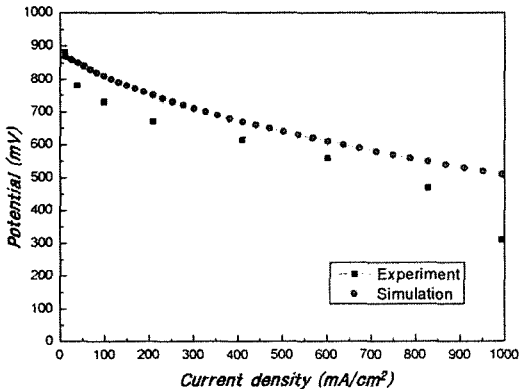


Fig. 4 Comparison of the simulation result and experimental data

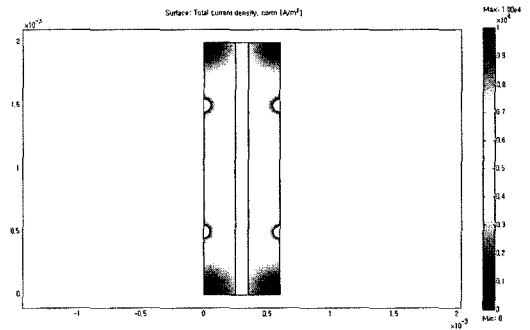


Fig. 5 Current density distribution in the anode and cathode(A/m²)

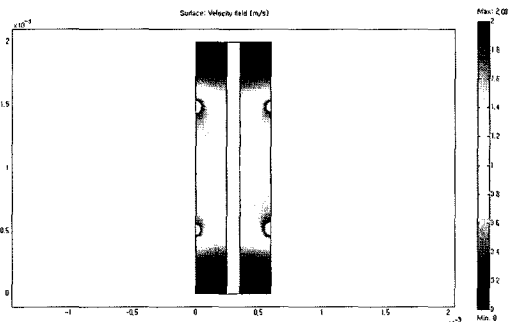


Fig. 6 Velocity field distribution in the anode and cathode(m/s)

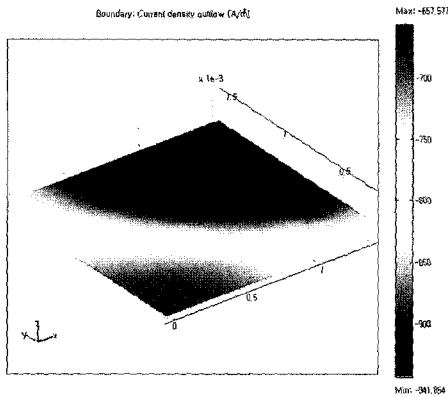


Fig. 10 Current density distribution at the lower and free electrolyte boundary

4. 결론

이 논문에서는 연료전지에서의 경험적 실험을 바탕으로 하여 성능 시뮬레이션을 실시하기 위한 지배방정식과 경계 조건을 수립하였다. 3차원 유동해석을 포함한 유한요소해석 연료전지모델을 생성하여 성능에 중요한 영향을 미치는 음극에서의 전류밀도 및 가스 속도전 해석 등을 검토하였다. 결과적으로 반응물의 질량이동이 전극의 성능에 지배적임을 알게 되었으며 연료전지 전극 설계시, 대류 및 확산 현상을 고려하여 음극을 구성하면 효율이 높고, 경제성을 가진 MEA의 제작이 가능하고, 전체 연료전지 시스템의 성능을 향상 시키는데 기여할 것으로 사료된다.

참고 문헌

(1) Kim, H. G., Kang, Y. W. and Kim, Y. S., 2004, "Fundamental Study on Performance Analysis and Design of Fuel Cell Vehicle," *Proceedings of the KSMTE Spring Conference 2004*, pp. 178-183.
 (2) Scholta, J., Rohland, B. and Trapp, V., 1999, "Investigation on Novel Low-cost Graphite Composite Bipolar Plate," *Journal of Power Sources*, 84, pp. 231-234.
 (3) Patil, G. and Pandit, M., 1996, "Alternative Fuels in Future Vehicles," *Automotive Engineering*, pp. 39-43.
 (4) Barbir, F., 1998, "Technical Challenges in PEM Fuel Cell Development," *Proceedings of the 12th World Hydrogen Energy Conference Buenos Aires*,

Argentina, 21-25. Vol. 2. pp. 1717-1726.
 (5) Oh, I. H., 2002, "PEMFC Technique of Vehicle Power," *HYUNDAI Fuel Cell Workshop*, pp. 97-114.
 (6) Kim, H. G., Nah, S. C., Kim, S. C., Kang, Y. W., Yang, G. E., Lee, H. K. and Choi, M. C., 2004, "A Study on the Dynamic Analysis in the Shaft of Turbo-Blower for Fuel Cell," *KSMTE*, Vol. 13, pp. 81-87.
 (7) Kim, H. G., Kang, Y. W. and Yu, G. H., 2003, "A Study on the Vehicle Dynamics Design of Mini-BAJA Driven by Battery," *Journal of the Institute for Engineering and Technology*, Vol. 9, No. 1, pp. 41-48.
 (8) Kim, H. G., Kang Y. W. and Yu G. H., 2003, "A Study on the Motor Control System Driven by Battery," *Proceedings of the KSMTE Fall Conference 2003*, pp. 195-200.
 (9) Bernardi, D. M. and Verbrugge, M. W., 1991, "Mathematical Model of a Gas Diffusion Electrode Bonded to a Polymer Electrolyte," *AIChE Journal*, 37, pp. 1151-1163.
 (10) Fuller, T. F. and Newman, J., 1993, "Water and Thermal Management in Solid Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*140., 1218.
 (11) Laurencelle, F., Chahine, R., Hamelin, J., Agbossou, K., Fournier, M., Bose, T. K. and Laperriere, A., 2001, "Characterization of a Ballard MK5-E Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack," *Fuel Cells*, No. 1, pp. 66-71.
 (12) Jiang, R. and Chu, D., 2001, "Stack Design and Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, Vol. 93, No. pp. 1-2.
 (13) Blomen, L. and Mugerwa, M. N., 1993, *Fuel Cell Systems*, Plenum Press.
 (14) Kim, H. G., Kim, Y. S. and Kang, Y. W., 2005, "Electric Voltage and Current Characteristics of Fuel Cell for Machine Tool Power Supply," *KSMTE*, Vol. 14, pp. 1-7.
 (15) Comsol Inc., 2003, *Comsol Multiphysics*, Burlington, MA, USA.
 (16) Kim, H. G., Kim, Y. S. and Zheng, S., 2007, "Simulation of Unit Cell Performance in the Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell," *International Journal of Automotive Technology*, in Press.