

유체 전산모사를 통한 직접 메탄올 연료전지의 시뮬레이션

김영진 · 이태희 · 오인환* · 홍성안* · 김혁년** · 하홍용*†

연세대학교 화학공학과

*한국과학기술연구원 연료전지 연구센터

**배터리 R & D 센터 LG화학

(2002년 10월 7일 접수: 2003년 1월 22일 채택)

Simulation of Direct Methanol Fuel Cells Employing Computational Fluid Dynamics(CFD)

Young Jin Kim, Tae Hee Lee, In Hwan Oh*, Seong An Hong*, Huk Nyun Kim**, and Heung Yong Ha*†

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Fuel Cell Research Center, KIST, P.O.Box 131, Sungbuk, Seoul, 136-650, Korea

**Battery R&D center, LG chemical co., Korea

(Received October 7, 2002 : Accepted January 22, 2003)

초 록

상용 유체 전산모사 코드인 FLUENT ver.6.0을 이용하여 직접 메탄올 연료전지의 전기화학적 해석 및 유로 내에서의 유체의 유동특성을 분석하였다. 본 전산모사를 통해 유로 내의 유속, 압력, 온도, 농도 및 전류밀도 분포에 대한 다양한 정보를 얻을 수 있었으며, 유로 디자인에 따른 반응물 및 생성물의 유동에 대한 정보로부터 최적의 유로 형태를 결정할 수 있었다. 이와 같은 전산모사 방법을 사용하면 직접 메탄올 연료전지의 전극과 분리판 유로의 구조를 최적화하는데 매우 유리하다.

Abstract: A numerical analysis of electrochemical reaction and dynamics of the fluid flow in the channels of a DMFC separator was carried out by using a commercial Computational Fluid Dynamics(CFD) code Fluent(ver.6.0). From the simulation work, many valuable informations were obtained in terms of distributions of velocity, pressure, temperature, concentration and current density over the flow field. And it was possible to optimize the flow field structure by using the simulation results. The simulation work using the CFD code was found very helpful in analysing the phenomena occurring in the fuel cell and optimizing the structures of electrodes and flow field.

Key words : DMFCs, CFD, FLUENT, Flow field, Electrochemical reaction

1. 서 론

직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)는 새로운 에너지원으로 환경 친화적이고 에너지 효율이 높기 때문에 가정용 전원 또는 휴대용 전원으로 많은 연구가 진행 중에 있다^{1,2)}. 직접 메탄올 연료전지의 시스템은 Fig. 1과 같다. 전해질 막을 중심으로 산화전극과 환원전극이 위치하고 반응물의 공급과 생성된 전자의 집전 역할을 하는 분리판으로 구성되어 있다. 이러한 직접 메탄올 연료전지의 개발에 있어서 각각의 구성요소에 대한 최적화된 설계는 매우 중요하다. 그러나 실제 실험을 통해 직접 메탄올 연료전지의 최적화된 구조를 결정하고 설계하기 위해서는 많은 노력이 소요된다. 특히 분리판 유로(flow field)를 다양한 형태로 설계하고 최적화하는 작업은 많은

비용과 시간이 필요하게 된다. 따라서 연료전지의 연구에 있어서 수치해석 기법을 활용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다^{3,4)}.

수치해석 기법을 이용한 연료전지의 시뮬레이션에 대한 연구는 현재 다양한 상용 전산유체역학(Computational Fluid Dynamics, CFD) 코드를 이용하여 활발히 진행 중에 있는데, 전산유체역학은 열과 유동 사이의 가역적 또는 비가역적으로 모습이 서로 바뀌는 유체들의 힘-에너지-운동관계를 컴퓨터를 이용하여 수치적으로 계산하는 것이다. 이러한 컴퓨터를 이용한 유체전산모사는 실제 실험을 통해 해석하기 힘든 연료전지에 대한 해석과 최적화된 시스템의 설계에 많은 도움을 줄 수 있다. 이전의 전산유체역학을 이용한 연료전지에 대한 해석은 단순한 형태의 2차원적 도메인(2-dimensional domain)에 대한 해석^{5,6)} 또는 복잡한 수학적 계산⁷⁾을 통해 이루어졌지만, 컴퓨터의 발달과 유동 해석기의 개발 그리고 유체전산모사를 위한 상용 코

†E-mail: hyha@kist.re.kr

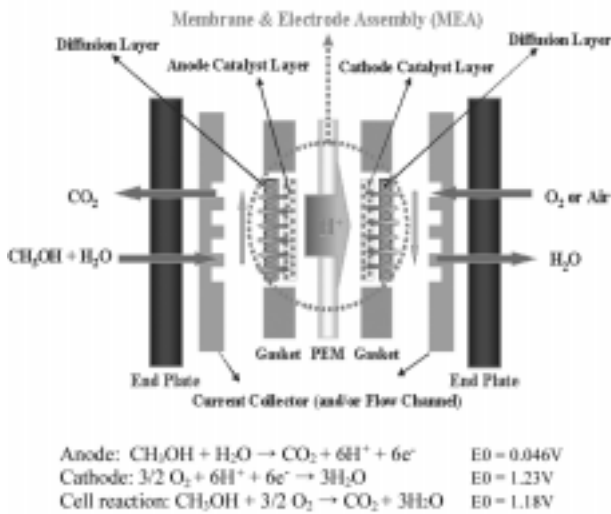


Fig. 1. Schematic diagram and electrochemical reaction of the DMFC.

드의 개발 등으로 3차원적 시뮬레이션에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 그러나 연료전지의 복잡한 전기화학적 반응과 두 상들의 혼합에 대한 복잡성으로 인해 실제 연료전지 시스템의 설계에 유체전산모사를 적용하기엔 여전히 많은 어려움이 있다. 따라서 실제 연료전지의 실험 결과와 잘 부합되면서도 전산모사 과정이 단순화된 모델 개발이 필요하다.

본 연구에서는 유동해석 기법 중 유한체적법(finite volume method, FVM)을 기본으로 하고 있는 상용 유체전산모사 코드인 FLUENT(ver. 6.0)를 이용하였다. FLUENT를 이용한 직접 메탄올 연료전지에 대한 연구는 분리판 골의 최적화를 위한 설계부분에 많이 응용되고 있다⁸⁾. 그러나 유체전산모사 코드를 이용하여 직접 메탄올 연료전지 내 전해질 막-전극 접합체의 전기화학적 반응을 해석하기엔 어려움이 있다. 따라서 FLUENT를 이용한 정확한 직접 메탄올 연료전지의 전기화학 반응을 해석하기 위해서는 UDFs(user-defined functions)또는 UDSs(user-defined scalars)를 사용하여야 한다^{9,10)}.

본 연구에서는 직접 메탄올 연료전지의 전기화학적 해석과 양극 분리판 유로의 형태에 따른 유체 유동을 해석하였다. 직접 메탄올 연료전지의 전기화학적 해석을 위해 직접 메탄올 연료전지의 실제 시스템과 동일하게 도메인을 구성하고 전극을 통해 확산되는 메탄올의 농도와 산소의 농도를 계산하여 직접 메탄올 연료전지의 성능곡선을 산출하였다. 또한 양극(cathode) 분리판 유로의 형태에 따른 유체의 유동을 해석하기 위하여 양극 전극과 분리판 유로만으로 이루어진 도메인을 구성하였고, 양극 반응에 따른 산소 및 물의 농도분포를 계산하였다.

2. 수치해석 및 모델전개

2.1. 지배 방정식

컴퓨터를 이용한 유체전산모사는 기본적으로 질량, 운동량, 에너지에 관한 보존법칙을 기본으로 한다. 그러나 운동량은 3차원 벡터이므로 실제로 5개의 방정식으로 이루어지며, 이들 방정식은 다변수 연립 비선형 편미분식들로 이루어지게 된다.

본 연구에서 사용된 FLUENT는 기본적으로 Navier-Stokes식을 기초로 하고, 유동 해석기법 중 유한체적법을 기본으로 한

다. 유한체적법은 사각형 혹은 삼각형 격자의 연합으로 구성된 다각형 계산 격자 내에서 격자의 경계를 통해 출입하는 유동 flux와 이로 인해 격자내부에서 변화하는 유동변수들 간의 보조방정식으로 이루어지며, 이것들의 전 유동영역에 대해 유동을 지배하는 미분방정식을 근사적으로 체적 적분하는 것이다. 따라서 본 연구의 3차원 도메인에 대한 유체 전산모사를 위해서는 도메인 형성 후 격자(mesh) 형성과정을 통해 격자를 만들고, 각각의 경계에 대한 경계조건과 초기 조건들을 입력 후 계산과정을 통해 해의 수렴을 얻게 될 때 비로소 해석이 가능해진다.

본 연구에 사용된 물질 보존 및 운동량 보존식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial}{\partial x}(v_x) + \frac{\partial}{\partial y}(v_y) + \frac{\partial}{\partial z}(v_z) = 0 \quad (1)$$

$$\rho \left(v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right)$$

$$\rho \left(v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right)$$

$$\rho \left(v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) \quad (2)$$

$$\nabla p = -\frac{\mu}{\alpha} \nabla^2 \mathbf{u} \quad (3)$$

위의 운동량 보존식에서 직접 메탄올 연료전지의 전극과 고분자 전해질 막 내에서의 반응물 확산에 대한 해석을 위하여 Darcy's law(3)가 적용되었다. 직접 메탄올 연료전지 내 반응물의 온도 변화에 대한 해석과 반응물 및 생성물의 분포를 해석하기 위한 에너지보존과 물질이동식은 다음과 같다.

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial T}{\partial z} \right) = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon \rho C^K) + \nabla \cdot (\rho u C^K) \\ = \nabla \cdot (\rho_l D_{l, eff} \nabla C_l^K + \rho_g D_{g, eff} \nabla C_g^K) \\ - \nabla \cdot [(C_l^K - C_g^K) j_i] + \dot{m}^k \end{aligned} \quad (5)$$

위의 식들을 통해 음극과 양극 분리판 유로에서의 메탄올 농도와 산소의 농도가 계산되었다. 또한 음극과 양극 촉매층 내의 메탄올 농도와 산소의 농도가 계산되었다. 본 모델의 직접 메탄올 연료전지의 성능곡선을 구하기 위한 전기화학식은 다음과 같다. Ren *et al*¹²⁾에 따르면 메탄올 농도가 0.1 M 이상에서 메탄올의 산화반응은 1차 반응으로 본 연구에서의 메탄올 산화에 의한 Tafel식은 다음과 같다.

$$I = I_{O, ref}^{MeOH} \exp \left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_A \right) \quad (6)$$

또한, 양극 촉매층의 산소 환원반응에 대한 Tafel식은 다음과 같다.

$$I + I_P = \frac{I_{0,ref} (1-s) \rho_g C_g^{O_2}}{\rho_{g,ref} C_{g,ref}^{O_2}} \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_c\right) \quad (7)$$

I_P 는 양극에서 메탄을 크로스오버에 의해 발생하는 메탄을 산화에 대한 전류밀도를 의미한다. 그러나 본 연구의 모델에서는 메탄을 크로스오버가 없다고 가정하였기 때문에 I_P 는 0으로 하였다. 위의 식에서 과전압(η)은 농도 과전압과 활성화 과전압 및 저항 과전압의 합을 의미한다. 과전압은 다음의 Butler-Volmer 식으로 표현될 수 있는데

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha F\eta}{RT}\right) \right] \quad (8)$$

위의 식에서 매우 작은 과전압에 대해서 활성화 과전압의 영향이 커지게 되고 따라서 위의 식은 다음과 같이 된다.

$$\eta_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (9)$$

그러나 매우 큰 과전압에 대해서는 다음과 같은 식

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha nF} \ln i \quad (10)$$

으로 표현되어 전지의 전위와 전극과의 관계를 보여준다. 위 식들을 실제 전극의 전류와 전압과의 관계에 적용하여 전극의 각 특성 값을 알 수 있다¹²⁾. 직접 메탄을 연료전지의 낮은 전류밀도 영역에서의 과전압은 전하전달저항이 지배적이고, 높은 전류밀도 영역에서의 과전압은 물질전달저항이 지배적이 된다. 위의 식들을 통해 음극과 양극의 과전압 값들이 구해지면 직접 메탄을 연료전지의 전압은 다음의 식으로 구할 수 있다.

$$V_{cell} = U_0^{O_2} - U_0^{MeOH} - \eta_A + \eta_C - I \frac{H_{mS}}{\kappa} - IR_{contact} \quad (11)$$

위의 식에서 $U_0^{O_2}$ 와 U_0^{MeOH} 는 산소 환원과 메탄을 산화에 대한 열역학적 평형 전위로 개회로 전압과는 다른 값을 갖는다. 왜냐하면 개회로 전압은 양극의 산소 환원반응에 있어서 메탄을 크로스오버에 의한 혼성 전위를 포함하기 때문이다. 또한, 위의 식에서 이온전도도 κ 는 직접 메탄을 연료전지의 전해질이 완전히 수화되어 일정한 수소이온 전도도를 갖는다고 가정하였다. Table 1은 위의 전기화학식들에 대한 본 모델의 물리화학적 물성 값들이다¹³⁻¹⁵⁾.

2.2. 전기화학적 해석을 위한 3차원 도메인

본 연구에서는 상용 유체 전산모사 코드인 FLUENT(ver. 6.0)를 이용하여 직접 메탄을 연료전지 단위전지에 대한 전기화

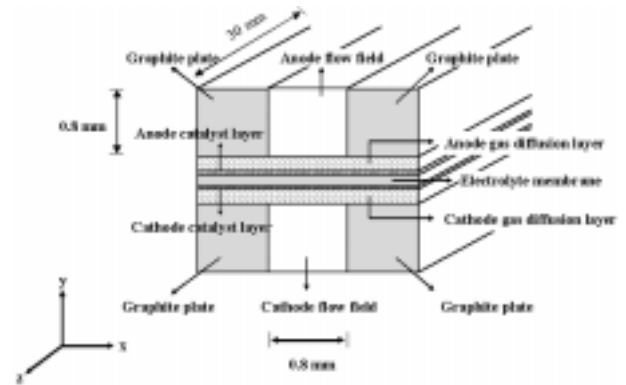


Fig. 2. 3-dimensional domain in the present model.

학적 해석을 하였다. 직접 메탄을 연료전지의 전기화학적 해석을 위해 구성된 3차원 도메인은 Fig. 2와 같다. 고분자 전해질 (polymer electrolyte membrane, PEM)을 중심으로 양쪽에 전기화학 반응을 위한 촉매층(catalyst layer)과 반응물의 확산을 위한 기체 확산층(gas diffusion layer)이 위치해 있고, 반응물의 공급과 생성된 전자의 집전 역할을 하는 분리판이 위치한다. 음극 분리판 유로를 통해 공급되는 일정 농도의 메탄올은 기체 확산층을 통해 촉매층까지 확산된다. 촉매층으로 확산된 메탄올은 메탄을 산화반응에 의해 수소이온과 전자 및 이산화탄소를 생성하며, 수소이온은 전해질 막을 통해 양극으로 이동하고 전자는 분리판을 통해 집전된다. 양극 분리판 유로를 통해 공급되는 산소는 기체 확산층을 통해 촉매층까지 확산된다. 촉매층으로 확산된 산소는 음극에서 넘어온 수소이온과 외부회로를 통해 이동한 전자와의 환원반응을 통해 물을 생성시킨다.

본 연구에서는 음극 및 양극에 메탄올 및 산소를 공급하고 각각의 기체 확산층을 통해 촉매층으로 확산된 메탄올과 산소의 농도에 대한 계산을 수행하였다. 이때 각각의 전극에 대해 source term을 이용하여 일정하게 촉매층에서 메탄올과 산소가 소비되고 이산화탄소 및 물이 생성된다고 가정하였다. 또한 전해질 막에 대해선 메탄올과 물의 투과도에 근거한 source term을 적용하여 일정한 속도로 메탄올과 물이 투과한다고 가정하였다.

FLUENT를 이용한 직접 메탄을 연료전지의 전산모사를 위해서는 각각의 구성요소(전해질막, 전극 및 분리판)의 물성에 대한 정보가 필요하다. 직접 메탄을 연료전지에서 고분자 전해질은 용매에 대해 수화되고 부피 및 물성치가 변하는 특징을 가지고 있다. 본 연구에서는 이러한 전해질의 변하는 물성값을 고정하여 사용하였다. 본 연구에 사용된 전해질막, 촉매층, 기체 확산층(탄소종이, carbon paper) 및 분리판 골의 크기는 Table 2와 같다¹⁶⁾. 그 외 직접 메탄을 연료전지 시스템의 전극 및 분리판의 물성은 Table 3과 같다¹⁷⁾.

본 연구의 유체 전산모사를 통한 직접 메탄을 연료전지의 전

Table 1. Physicochemical properties used in this model¹³⁻¹⁵⁾.

Anodic transfer coefficient(α_a)	0.239
Cathodic transfer coefficient(α_c)	0.875
Reference exchange current density in the anode($I_{0,ref}^{MeOH}$)	94.25A/cm ²
Reference exchange current density in the cathode($I_{0,ref}^{O_2}$)	0.0422A/cm ²
Thermodynamic potential of MeOH oxidation(U_0^{MeOH})	1.24V
Thermodynamic potential of oxygen reduction($U_0^{O_2}$)	0.03V
Proton conductivity(κ)	0.123S/cm

Table 2. Dimension of the DMFC components.

direction	(mm)	inlet/outlet channels	electrode		electrolyte
			gas diffusion layer	catalyst layer	
x	length	0.8	0.66	0.15	0.51
y	height	0.8	0.22	0.05	0.17
z	width	30	30	30	30

Table 3. Material properties.

	carbon paper (gas diffusion layer)	graphite plate
Thickness(mm)	0.219	-
Density(kg/cm ³)	450	1950
Thermal conductivity(W/mK)	1.674	1.162e+2
Porosity	0.78	-

기화학적 해석을 위하여 정상상태를 가정하였다. 또한 등온상태 및 전해질의 수소이온 전도도는 일정하고 접촉저항과 메탄올 크로스오버를 통한 혼성전위는 없다고 가정하였다.

2.3. 환원극 분리판 설계를 위한 3차원 도메인

직접 메탄올 연료전지의 양극에서는 산소가 공급되고 음극에서 이동한 수소이온과 전자의 환원반응에 의해 물이 생성된다. 이렇게 생성된 물은 전해질 막을 수화시키고 수소이온 전도도를 증가시킨다. 그러나 양극에서 생성된 물이 원활하게 제거되지 못할 경우 홍수현상(flooding)에 의해 공급물인 산소는 전극으로 원활하게 확산되기 힘들다. 따라서 양극에서 생성된 물의 원활한 제거는 직접 메탄올 연료전지의 성능에 있어서 매우 중요하다. 이러한 양극의 공급물인 산소의 원활한 공급과 생성된 물의 원활한 제거를 위해선 양극 분리판 유로의 설계가 무엇보다 중요하다. 본 연구에서는 양극 분리판 유로의 세 가지 형태에 대해 동일한 조건에서 산소와 물의 유동 분포를 해석하였다. Fig. 3은 양극 분리판 유로의 형태에 따른 유체의 유동해석을 위한 3차원 도메인으로서, (a)의 경우는 입구와 출구가 하나의 유로(serpentine flow type)로 이루어진 형태이고, (b)의 경우는 분리판 중앙에서 평행하게 반응물이 공급되는 형태이며, 마지막으로 (c)의 경우는 분리판 (b)와 유로의 형태가 동일하나 입구와 출구가 흐름방향의 수직으로 양쪽 중앙에서 공급되는 형태이다. 각각의 분리판 유로 (a),(b),(c)는 반응물의 확산 역할을 하는 기체 확산층과 접촉되어 있다¹⁸⁾.

본 연구에서는 양극 분리판 유로를 통해 일정한 유속의 산소가 공급되고 분리판 유로와 접촉되어 있는 기체 확산층은 source term을 이용하여 일정한 속도로 물이 생성된다고 가정하였다. 이때 생성되는 물은 25 cm²의 전극 면적을 갖는 실제 직접 메탄올 연료전지 단위전지에서 4 A의 전류를 걸어 주었을 때 생성되는 물의 양이다. 또한 정상상태 및 등온상태를 가정하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 Fig. 2의 도메인을 갖는 직접 메탄올 연료전지의 전기화학적 해석과 Fig. 3의 (a),(b),(c)의 세 가지 다른 형태를 갖는 양극 분리판 유로에 대한 유체의 유동해석을 수행하였다. 직접 메탄올 연료전지의 전기화학적 해석을 위한 운전 조건 및 가정은 Table 4와 같다. 음극에 공급되는 메탄올 농도는 1 M이고 양극에는 순수한 산소가 공급된다. 음극 및 양극에 공급되는 반응물은 서로 반대방향(counter current flow)으로 흐르게 된다.

3.1. 직접 메탄올 연료전지의 전기화학적 해석

직접 메탄올 연료전지의 전기화학적 해석을 위하여 음극 측 매층 내의 메탄올 농도 분포에 대한 결과가 이용되었다. 음극 분리판의 입구에서 유입되는 메탄올 농도는 1 M이다. 그러나 음극분리판 유로를 지나면서 전극을 통해 메탄올은 확산되고, 이

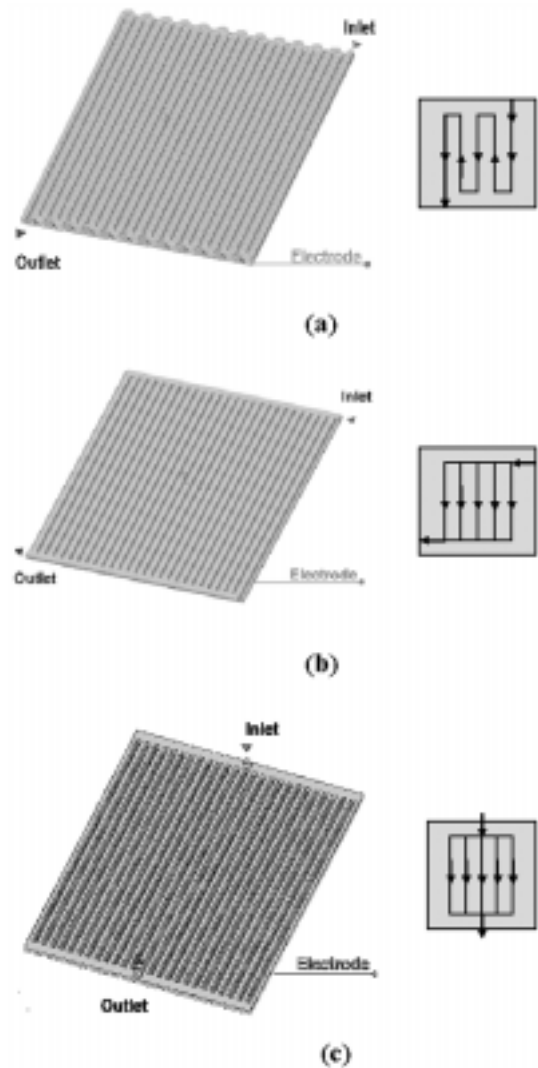


Fig. 3. 3-dimensional domains for three flow types; (a)serpentine flow field, (b)parallel flow field(I), (c)parallel flow field(II).

Table 4. Operating conditions used in this model.

Parameters	Values
Cell Temp.(°C)	80
Anode pressure(atm)	1
Cathode pressure(atm)	1
Anode inlet velocity(m/s)	0.1
Cathode inlet velocity(m/s)	0.1
Methanol concentration(M)	1
Oxygen concentration(%)	100
Contact resistance(m ²)	0

로 인해 전극 측매층에서의 메탄올의 농도는 초기에 분리판 유로에서 유입된 메탄올 농도보다 낮은 농도를 갖게 된다. 따라서 메탄올의 산화반응이 일어나는 측매층에서는 실제 공급되는 메탄올 농도보다 낮은 농도에서 메탄올 산화가 일어난다. 본 모델의 전산 모사를 통해 계산된 전해질막-전극 접합체와 분리판 유

로의 메탄올 농도분포는 Fig. 4와 같다. 분리판 유로와 전극 및 전해질의 메탄올 농도가 각각 다르게 나타나고 있다. 또한 전해질막-전극 접합체와 분리판 유로에서의 산소 농도분포는 Fig. 5와 같다.

Fig. 6은 애노드 촉매층의 단면(x-direction)에 대한 메탄올 농도분포를 보여주고 있다. 메탄올 농도가 높은 부분은 음극 분리판 유로와 만나는 부분으로 직접적으로 메탄올을 공급 받는 부분이고, 양쪽에 메탄올 농도가 낮은 부분은 분리판 유로가 아닌 그래파이트와 직접 접촉되어 있는 부분이다. 따라서 본 결과로부터 음극 분리판 골과 접해있는 촉매층의 메탄올 농도는 높고 그래파이트 판과 접해있는 촉매층의 메탄올 농도는 낮게 나타나게 된다. 또한 Fig. 7은 음극 분리판의 흐름방향에 따른 촉매층에서의 메탄올 농도 분포이다. 메탄올이 공급되는 입구부분에서 출구부분으로 갈수록 메탄올 농도가 낮아짐을 볼 수 있다.

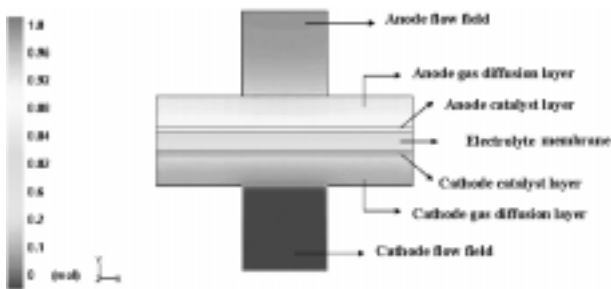


Fig. 4. Contour of methanol concentration in the MEA and flow channel.

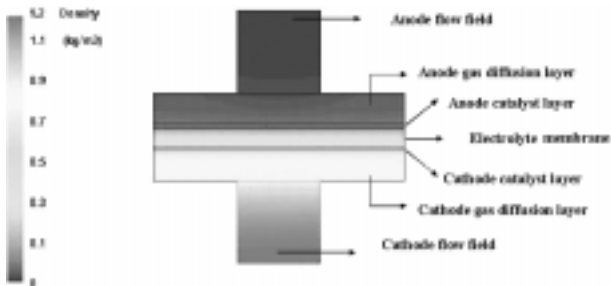


Fig. 5. Contour of oxygen concentration in the MEA and flow channel.

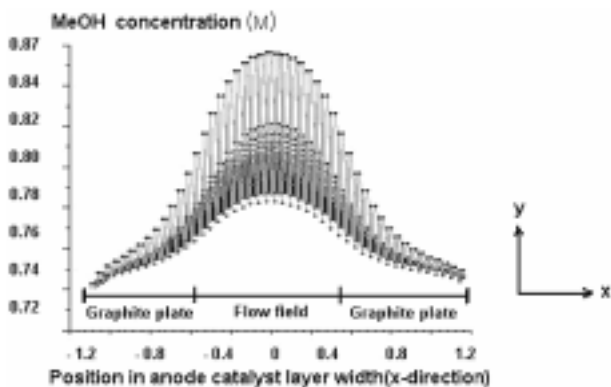


Fig. 6. Methanol concentration distribution in the anode flow channel.

이는 공급된 메탄올이 전극으로 확산되고 메탄올 산화반응이 일어나기 때문에 출구로 갈수록 메탄올 농도가 낮아지기 때문이다. Fig. 8은 음극 분리판 유로의 흐름 방향에 따른 확산층과 촉매층 및 전해질에서의 메탄올 농도 분포이다. 전해질막-전극 접합체의 메탄올 농도가 흐름방향에 따라 감소하고 있다. 또한 확산층과 촉매층 및 전해질의 메탄올 농도에 차이가 있음을 알 수 있다. 이는 음극 분리판 유로를 통해 유입된 메탄올이 확산층을 통해 확산되고 다시 촉매층과 전해질로 확산되기 때문인데, 기공도를 보면 촉매층과 전해질은 확산층에 비해 기공도가 매우 낮다. 따라서 초기 공급된 메탄올의 농도에 비해 확산층과 촉매층 및 전해질로 갈수록 메탄올 농도는 낮게 된다. 본 모델의 결과에서 실제 메탄올의 산화 반응이 일어나는 촉매층 내의 메탄올 농도가 음극 분리판 유로 내의 벌크(bulk) 메탄올 농도보다 약 10~15% 낮게 나타나고 있음을 알 수 있다.

음극 촉매층 내의 평균 메탄올 농도를 통해 본 모델의 성능 곡선을 계산하면 Fig. 9와 같다. 촉매층 내의 평균 메탄올 농도를 통해 과전압이 구해지고 이를 통해 전압 및 전류를 구할 수 있게 된다. 또한 일정 전압 0.4 V에서 평균 전류밀도가 1 A/cm^2 일 때 전체 분리판에서 얻을 수 있는 전류밀도 분포는 Fig. 10과 같다. 입구에서의 전류밀도는 1 A/cm^2 보다 높으나 출구로 갈수록 전류밀도가 1 A/cm^2 보다 낮은 것을 볼 수 있다. 이는 출구로 갈수록 음극 촉매층 내에서의 메탄올 농도가 감소하게 되어 농도 과전압이 증가하기 때문이다.

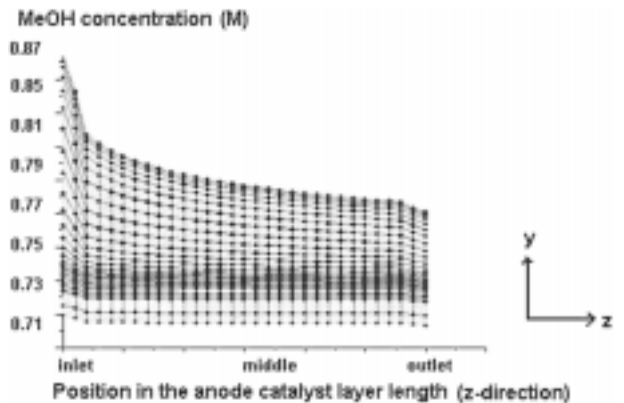


Fig. 7. Methanol concentration distribution along axial direction in the anode catalyst layer.

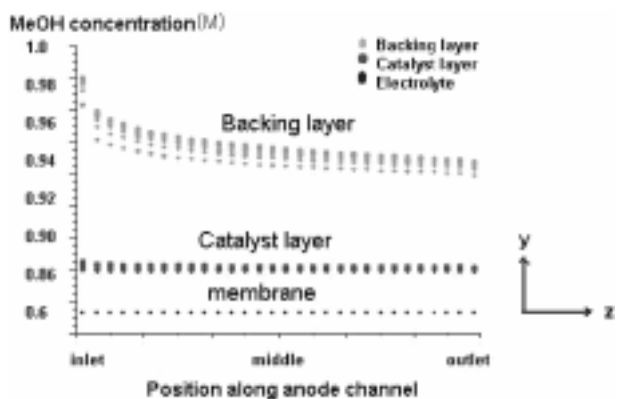


Fig. 8. Methanol concentration distribution along the flow direction in the anode catalyst layer.

Fig. 9의 본 모델을 통해 계산된 성능곡선은 실제 시스템의 성능곡선보다 높은 값을 보이고 있다. 이는 본 모델이 메탄올 크로스오버 및 접촉 저항에 대한 영향이 없다고 가정하였고, 전해질의 수소이온 전도도 및 그 외 저항에 대한 영향을 배제했기 때문이다. 따라서 실제 시스템과 좀 더 유사한 조건 및 매개변수를 사용하게 되면 보다 정확한 수치해석이 가능하리라 생각된다.

3.2. 양극 분리판 골의 형태에 따른 유체 유동 해석

직접 메탄올 연료전지의 양극에서는 음극에서 생성된 수소가 온과 양극으로 공급되는 반응물인 산소와의 환원반응에 의해 물이 생성된다. 이렇게 생성된 물은 전해질을 수화시켜 수소 이온 전도도를 증가시키는 역할을 담당하지만 원활하게 제거되지 못할 경우 전극은 홍수현상이 나타나게 되어 반응물인 산소의 공급이 어렵게 된다¹⁹⁾. 이로 인해 전극의 성능은 감소하게 된다. 따라서 생성된 물을 효과적으로 제거하기 위해서는 최적화된 분리판 유로 설계가 필요하다.

세 가지 다른 형태를 갖는 양극 분리판 유로 내에서의 생성된 물의 유동해석을 위한 전산모사를 실시하였다. 이때의 조건은 전극 면적이 25 cm^2 인 전극과 분리판이 접촉되어 있고 분리판 입구에서 유입되는 산소의 유속은 0.1 m/s 이다. 여기에서 양

극 분리판 유로와 접촉된 전극에서는 $3.74 \times 10^{-7} \text{ kg/s}$ 의 물이 생성된다고 가정하였다.

본 연구에서는 세 가지 형태의 양극 분리판 유로에 대해 일정한 속도로 전극에서 물이 생성될 때 생성된 물이 분리판 유로 내에서 어떠한 유동분포를 보이는가를 해석하였다. Fig. 11은 본 연구에서 사용된 세 가지 형태의 분리판 유로 내에서 생성된 물의 유동분포를 보여주고 있다. 첫째로, 유로가 하나의 골로 이루어진 (a)의 경우 분리판 유로 내에서 물의 농도가 출구로 갈수록 높아짐을 볼 수 있다. 이는 출구 쪽으로 갈수록 전극 전체적으로 생성된 물이 축적되기 때문이다. 둘째로, 평행한 골들로 이루어진 (b)의 경우 분리판의 중앙부분에서 물의 농도

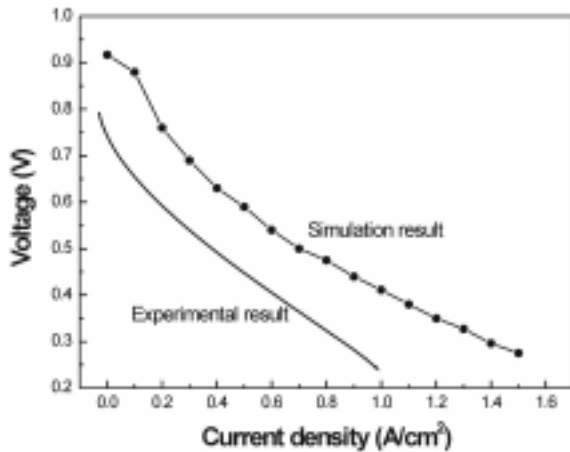


Fig. 9. Polarization curve in the present model.

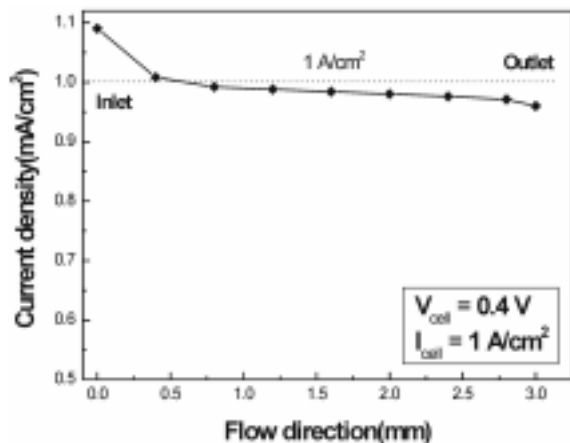
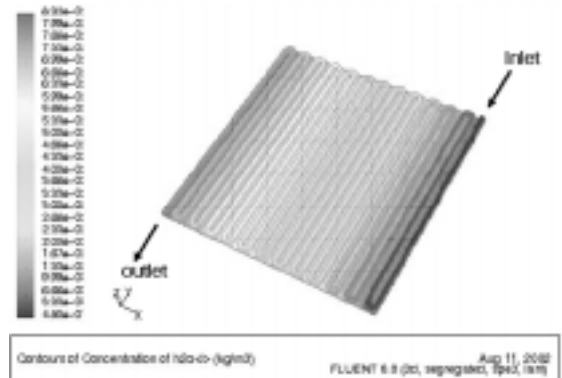
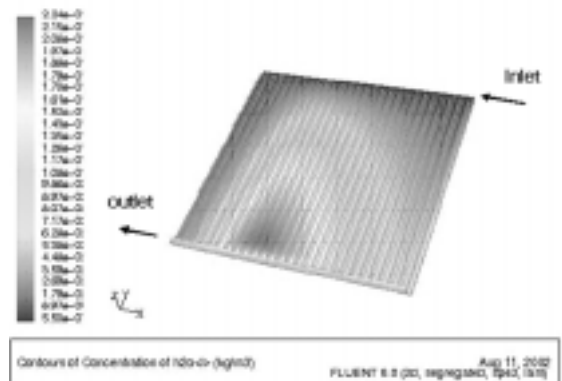


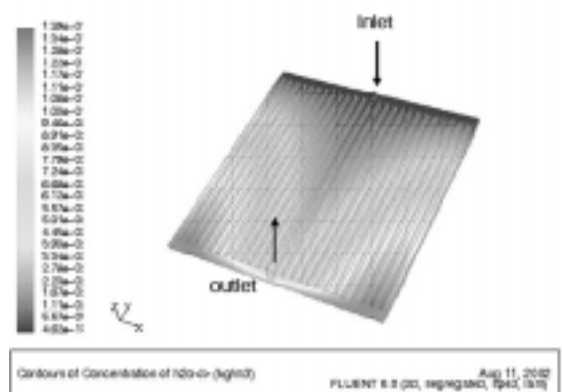
Fig. 10. Local current density distribution along the flow direction.



(a)



(b)



(c)

Fig. 11. Contour of water on the various types of cathode flow field.

가 높은 것을 볼 수 있다. 이는 분리판 입구에서 공급되는 산소가 분리판 중앙부분에 원활하게 공급되지 못하기 때문이다. 이로 인해 분리판 중앙부분에 생성된 물의 농도가 높아지게 되고 중앙부분의 전극 성능은 감소하게 될 것이다. 셋째로, 분리판의 형태는 (b)와 동일하나 입구 및 출구의 위치가 중앙에서 수직방향으로 위치한 (c)의 경우 분리판의 출구부분 가장자리의 물의 농도가 높은 것을 볼 수 있다. 이는 분리판 출구 가장자리에 산소가 원활하게 공급되지 못하기 때문이고 이로 인해 분리판의 출구 가장자리에서의 전극 성능은 감소하게 될 것이다. 위의 세 가지 형태의 양극 분리판에 대한 물의 농도 분포에 대한 그래프는 Fig. 12와 같다. 따라서 본 연구를 통해 세 가지 형태의 양극 분리판 유로 내의 물의 유동분포를 해석해 보면

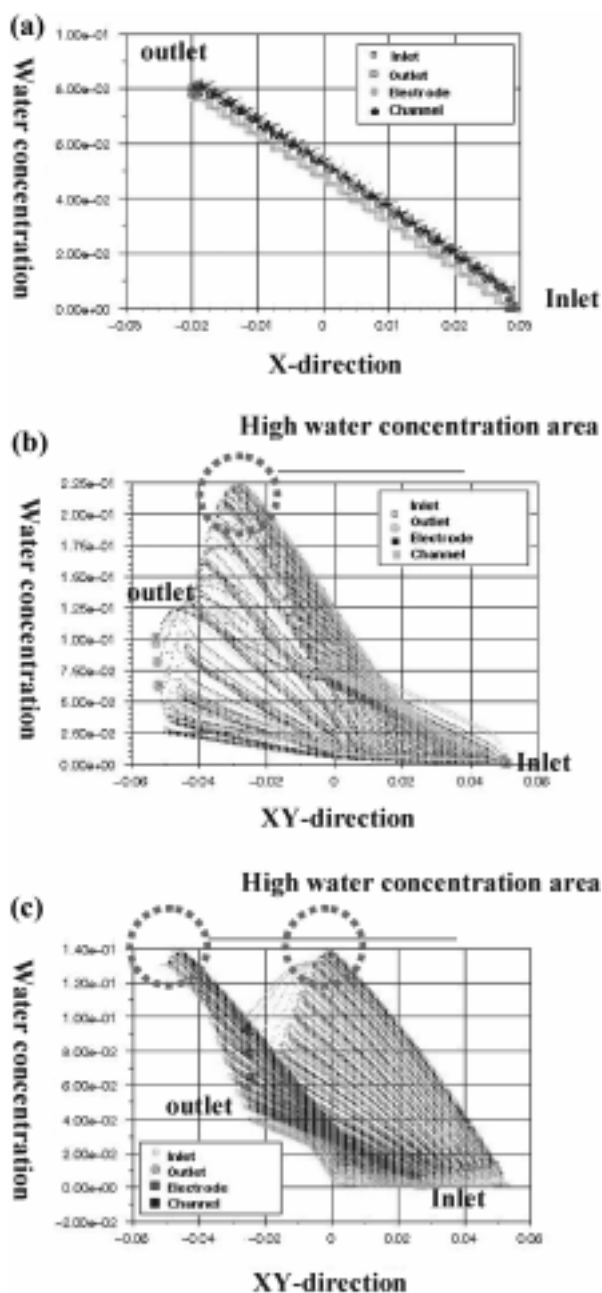


Fig. 12. Distribution of water on the various types of cathode flow field.

입구와 출구가 하나의 골로 이루어진 (a)의 경우가 생성된 물의 제거가 원활하게 이루어지므로 가장 유리함을 알 수 있다. 이와 같은 CFD를 이용하면 여러 가지 형태의 분리판 유로에 대한 유체의 유동 해석을 통해 최적의 양극 분리판 유로의 형태를 결정할 수 있다. 또한 생성물로 이산화탄소가 발생하는 음극 분리판 유로에 대해서도 유체 전산모사를 통해 최적의 형태를 결정할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서 유체 전산모사 상용코드인 FLUENT(ver.6.0)를 이용하여 직접 메탄올 연료전지의 전기화학적 해석 및 양극 분리판 유로의 형태에 따른 유체의 유동 해석을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째로, 직접 메탄올 연료전지의 전기화학적 해석을 위한 모델을 통해 음극 촉매층에서의 메탄올 농도분포와 양극 촉매층에서의 산소 농도 분포를 계산하였다. 이렇게 계산된 각각의 촉매층에서의 반응물의 농도분포와 전기화학적식들을 이용하여 본 연료전지의 성능을 예측할 수 있었다. 또한 계산결과 전기화학적 반응이 일어나는 촉매층에서의 반응물은 벌크상에서의 반응물 농도에 비해 약 10~15% 낮다는 것을 알 수 있었다. 둘째로, 직접 메탄올 연료전지 양극 분리판 유로의 형태에 따른 유체의 전산모사에서 유로의 형태에 따라 생성된 물의 유동 분포를 볼 수 있었고, 이를 통해 최적의 분리판 유로의 형태를 결정할 수 있었다. 세 가지 서로 다른 형태의 양극 분리판 유로에서 하나의 골로 이루어진 유로의 형태가 생성된 물을 가장 잘 제거하는 것으로 나타났다. 그 외 평행형태의 골을 갖는 분리판의 경우 물이 정체되는 공간이 발견되었다.

유체 전산모사 상용 코드인 FLUENT를 이용하여 직접적으로 연료전지의 전기화학적 해석을 하기에는 어려움이 많다. 따라서 본 논문에서는 연료전지의 유체 전산모사를 통해 구해진 물리화학적 정보들을 이용하여 간접적으로 연료전지의 전기화학적 현상들을 예측할 수 있었다. 그 외 FLUENT를 이용하여 연료전지의 전기화학적 해석을 직접적으로 이루기 위해서 UDFs (User Defined Functions)를 이용하여 전기화학적 식들을 추가하여 연료전지를 해석하는 방법이 있지만 복잡한 연료전지의 전기화학적반응을 해석하기에는 여전히 부족하다. 그러나 실제 연료전지와 근접한 시뮬레이션을 위해서 사용된 가정들을 줄이고 다양한 연료전지의 정보와 전기화학적 식들을 추가한다면 실제 연료전지에 근접한 모델을 만들 수 있을 것이다.

List of Symbols

C	mass fraction, kg/kg
D	diffusivity, cm ² /s
F	Faraday constant, 96,487C/mol
H _m S	membrane separator thickness, mm
I	current density, A/cm ²
I ₀	effective current density, A/cm ²
I _p	parasitic current density at cathode resulting from methanol crossover, A/cm ²
j	species mass flux, kg/cm ² s
m	source term in species conservation equation, kg/cm ³ s
R	gas constant, J/(molK)
R _{contact}	ohmic constant resistance, Ω/cm ²

t	time, s
T	temperature, K
u	velocity, m/s
V _{cell}	cell voltage, V
x	coordinate, mm
y	coordinate, mm
z	coordinate, mm

Greek Symbols

α_a	anodic transfer coefficient at anode
α_c	cathodic transfer coefficient at cathode
ε	porosity
h	overpotential, V
k	ionic conductivity of membrane, $\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}$
r	density, kg/cm^3

Superscripts

K	species
MeOH	methanol
O ₂	oxygen

Subscripts

A	anode
C	cathode
g	gas phase
l	liquid phase
mS	membrane separator

참고문헌

1. S. J. Lee and S. Mukerjee, *Electrochimica Acta*, **43**, 3696 (1998).
2. S. Srinivasan and E. A. Ticianelli, *J. Power Sources*, **22**, 359 (1998).
3. Z. H. Wang, C. Y. Wang, and K. S. Chen, *J. Power Sources*, **4094**, 1(2000).
4. S. Dutta, S. Shimpalee., and J. W. Van Zee, *J. Applied Electrochemistry*, **30**, 135 (2000).
5. Sukkee Um, C. Y. Wang, and K. S. Chen, *J. Electrochemical Society*, **147**, 4485 (2000).
6. V. Gurau, H. Liu, and S. Kakac. *AIChE Journal*, **44**, 11 (1998).
7. G. Murgia, L. Pisani, M. Valentini, and B. D'Aguzzano, *J. Electrochemical Society*, **149**, 31(2002)
8. P. Argyropoulos, K. Scott, and W. M. Taama, *J. Applied Electrochemistry*, **30**, 889 (2000).
9. H. K. Versteeg and W. Malalasekera, *An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method*, Longman, Harlow (1995).
10. E. Hontanon, M. J. Escudero, C. Bautista, P. L. Garcia-Ybarra, and L. Daza, *J. Power Sources*, **86**, 363 (2000).
11. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1998).
12. X. Ren, T. E. Springer, and S. Gottesfeld, *J. of Electrochemical Society*, **147**, 92 (2000).
13. S. Gottesfeld and M. S. Wilson, in *Energy Storage Systems for Electronics Devices*, T. Osaka and M. Datta, Editors, p. 487, Gordon and Breach Science Publishers, Singapore (2000).
14. S. Gottesfeld and T. A. Zawodzinski, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, **6**, 195 (1997).
15. A. A. Kornyshev and A. A. Kulikovsky, *Electrochimica Acta*, **46**, 4389 (2001).
16. F. D. Incropera and D. P. DeWitt, *Fundamentals of Heat and Mass Trasfer*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1985).
17. J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, Inc., New York (2000).
18. X. Ren, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld, *J. Electrochemical Society*, **143**, L12 (1996).
19. H. Uchida, Y. Mizuno, and M. Watanabe, *J. Electrochemical Society*, **149**, 682 (2002).