

수소가스발생 장치의 전해조의 분리판에 관한 전산모사 연구

조현학·이상호·장봉재*·송주영†

창원대학교 공과대학 화공시스템공학과

*EM Korea (주)

(2010년 2월 16일 접수 ; 2010년 3월 15일 채택)

A study on the bipolar plate of electrolytic cell of hydrogen gas generation system by numerical system

Hyeon-Hak Jo · Sang-Ho Lee · Bong-Jae Jang* · Ju-Yeong Song†

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea*

**EM Korea Ltd. Ungnam-dong, Changwon, Gyeongnam, Korea*

(Received February 16, 2010 ; Accepted March 15, 2010)

Abstract : This study is focused on the modeling of two phase fluid flow system in the electrode of hydrogen gas generator. The characteristics of hydrogen gas generation was studied in view of efficiency of hydrogen gas generation rate and a tendency of gas flow through the riv of electrode. Since the flow rate of generated gas is the most crucial in determining the efficiency of hydrogen gas generator, we adopted the commercial analytical program of COMSOL Multiphysics™ to calculate the theoretical flow rate of hydrogen gas from the outlet of gas generator.

Keywords : *Electrode, Hydrogen gas, Numerical method, COMSOL Multiphysics.*

1. 서론

본 연구는 미래의 중요한 에너지원으로 주목 받고 있는 수소의 생산방법으로 친환경적이고 무한의 에너지원인 태양광을 이용하여 전기를 생산한 후 그 전기로 물을 전기분해하여 수소를 얻는 방법에 관한 연구로, 이 물을 전기분해하여 수소를 얻는 장치인 수전해장치에 수소 생산에 중요한 부분인 전해조(electrolytic cell)의 전산모사에 관한 연구이다. 일반적인 물을

이용한 전기분해 장치에서 전기분해 장치의 모듈설계는 다양한 인자에 의해 영향을 받을 수 있는데, 일반적으로 구조에 의한 영향을 크게 받을 수 있다. 이러한 영향들에 의해 전기분해 효율의 감소 등의 비효율적인 요소가 발생된다. 이 전산모사는 전기분해 단위셀 내 MEA(membrane electrode assembly)로 물을 균일하게 분포시키고 생성되는 gas의 흐름을 원활하게 해주는 분리판의 유로 설계에 관한 것으로, 전해액(H₂O/KOH)이 분리판으로 흘러 들어왔을 때 이 전해액이 분리판의 원형판 안에서의 유량이 모든 부분에서 일정하게 유지되고, 그러한 조건을 찾아 발생하는 가스의 유속과 흐름을

†주저자 (E-mail : jusong@changwon.ac.kr)

알아보았다. 분리판에 유입되는 전해액의 유속은 1 ~ 3 m/h로 변화를 주었으며 분리판의 원형판에 위치한 격자(Riv.)들의 간격은 3 ~ 5 mm의 변화를 주면서 전산모사를 수행하였다. 이러한 조건들을 우선 one-phase flow로 전산모사 하여 최적의 유속과 간격을 찾은 다음 가스의 유속과 유동현상을 알아보았다. 분리판의 전산모사에 사용된 것은 다중물리현상 프로그램인 COMSOL Multiphysics이다. MEA에서 수소 생산 효율을 향상시키기 위한 분리판의 전산모사 결과 분리판에 공급되는 전해액의 유속의 차이에 따라서는 크게 다른 현상이 발견되지 않고, 분리판의 원형판의 크기에 비해 빠른 유속으로 중앙으로 몰리는 현상이 발견되었다. 또한 원형판에 위치한 격자(Riv.)들의 위치에 따라 유속의 현상이 달라졌는데 전산모사 결과 4 mm정도가 좋은 결과를 보였다. 이 결과를 토대로 다시 two-phase flow로 gas velocity와 유동현상을 알아본 결과 들어가는 전해액의 유속이 5 L/h로 했을때에 1,730 cm³/s의 가스발생량이 생겨야 하는데 outlet 부분의 특정 위치에 유속이 평균유량으로 계산한 결과 Riv.사이의 간격이 5 mm일때 973.4 cm³/s로 이론적인 값에 근접한 결과를 보였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 전해조 제작과 구성요소

Electrolytic cell은 복극식으로 압력은 8기압 이하, 작동온도는 60°C이하이며, 순환방식은 강제흐름이다. Electrolytic cell의 cathode와 anode의 재질은 Ti이며, MEA의 재질은 nafion으로 제작되어졌다. 반응면적은 200 cm² 이상으로 제작되어졌다[2]. 사용되어진 전해액은 H₂O/KOH를 사용하였다. 본 연구에 이용된 전해조는 PEM형 수전해이며 그 원리도는 Fig.1과 같고, 물이 양극으로 공급되면 양극에서는 물이 분해되어 산소와 전하이동체인 수소이온, 전자가 생성된다. 수소이온은 PEM내에서 sulfonic acid 그룹의 고정이온에서 인접한 다른 고정 이온그룹으로 이동하여 음극으로 이동한다. 음극으로 이동한 수소이온은 전기화학적으로 전자와 결합하여 수소분자(H₂)가 된다. PEM은 물리적 차단막으로 수소와 산소를 분리하는 기능을 가진다. 전해조는 전극 배치형식이

수평으로 나열한 복극식이며 그 모양은 Fig.2와 같다.

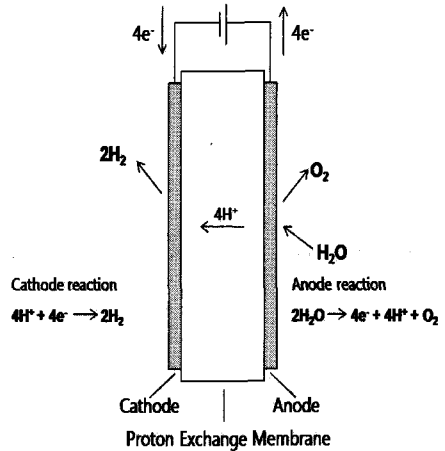


Fig. 1. Principles of proton exchange membrane(PEM).

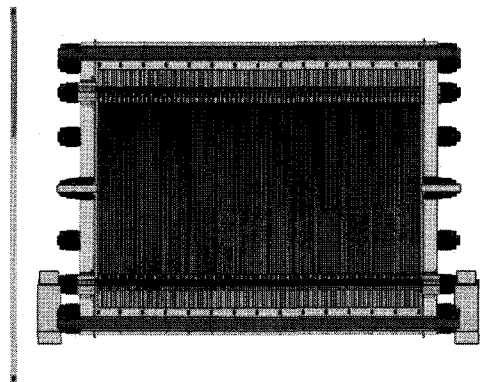


Fig. 2. Sections of the electrolytic cell.

2.1.1. 막전극접합체(MEA)

막 두께 50 ~ 200 μm를 가지는 고체 전해질의 양면에 전극 촉매를 부착한 것이 막전극 접합체이다. PEM형 수전해조는 촉매층과 급전체 사이에 연료전지와 달리 가스 확산층이 존재하지 않는다.

2.1.2 전극촉매

연료전지의 양극과 음극은 백금을 사용하지만 수전해조의 양극은 전기분해 시스템의 과전압 상승이 주된 요소이다. Nafion은 강산의 전해질이기에 때문에 비-귀금속인 Ni 또는 Co는 부

식이 일어나 사용할 수가 없어 내산성이 매우 좋은 백금족 금속을 이용했다. 산소 발생용 양극 촉매로는 RuO₂가 좋지만 불안정한 면이 있어 아직 실용화되지 않고 있지만 RuO₂와 IrO₂를 주 전기화학 촉매에 보조촉매로 Ta₂O₅, TiO₂, 또는 SnO₂을 첨가하여 구조적 안정화를 가지는 전극 구조를 사용하여 연구하기도 한다. 반면에 음극(수소발생부)은 Pt촉매가 사용되었다.

2.1.3 전해질막

전해질막으로는 Dupont사에서 개발한 불소계 이온교환막인 Per-fluorocarbon sulfonate cation exchange membrane이 사용되어졌다. 이들의 분자구조는 Fig. 3와 같으며 x와 y의 비율은 20:1 ~ 2:1정도이다. m은 0 또는 1, 2이며 n은 1 ~ 12의 정수값을 가진다. 막의 미세구조는 소수성의 골격과 친수성의 클러스터가 상 분리된 구조이며 이 클러스터 영역은 4 mm 정도의 크기를 가진다. 클러스터 영역으로 물이 유입되면 물 중의 수소이온이 이동을 하고, 막의 도전율은 함수율에 영향을 받으며 함수율이 최대가 된다.

2.1.4 급전체와 분리판

급전체(current distribution)는 전극층에 전류 통전과 전자 전도의 역할을 하며 동시에 MEA로 반응물(물)을 공급하고 MEA에서 발생한 수소와 산소 가스를 배출하는 기능을 가진다. 분리판은 단위 전기분해 셀에서 가스 기밀성을 유지하고 전기분해 셀내의 반응물과 생성의 유로를 형성하며 전기를 전도하는 도체의 역할을 한다.

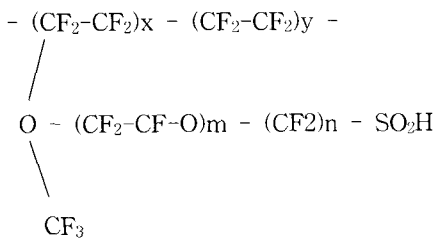


Fig. 3. Molecular structure of perfluorocarbon sulfonate cation exchange membrane.

2.2. 전해조 분리판의 모델링

본 연구에서는 이러한 부품들로 제작되어진 electrolytic cell의 수소 생산 효율을 높이기 위해 전기분해 셀 내에서 유량 흐름이 균일하게 분포되게 하기 위하여 최적화된 유로 설계를 하고 전기분해 셀에서의 수소 생산 효율을 높이는 데 목적을 두었다. 분리판을 모델링 하기 위해 제작된 electrolytic cell의 분리판을 CAD program (AutocCad[®] 2002)을 통해 도면화하고 (Fig. 4), 도면화된 2차원적인 모델을 전산모사 하기 위해 다중물리현상해석 program인 COMSOL Multiphysics[®] (ver. 3.5a)을 이용하였다[3]. COMSOL Multiphysics를 통한 수소생산 모듈의 전산모사 개념도는 Fig. 5과 같다. 분리판의 원형판에 위치한 격자들은 Riv.라고 명명하며, 단위 전기분해 셀내에 전해액이 공급 되었을 때 분리판의 모든 부분에서 유속과 농도를 일정하게 유지되도록 하기 위하여 유체의 속도, 분리판에 위치한 Riv. 사이의 간격을 변화시키며 우선적으로 one-phase로 전산모사를 수행한 후 최적의 유속과 Riv. 사이의 간격 조건을 찾은 다음 two-phase로 gas의 유속과 흐름을 알아보았다. one-phase로 분리판의 전산모사를 수행했을 때의 조건들은 table 1과 같으며 전산모사를 할 전해조의 system은 정상상태일 때를 고려했으므로 초기조건은 설정하지 않았다.

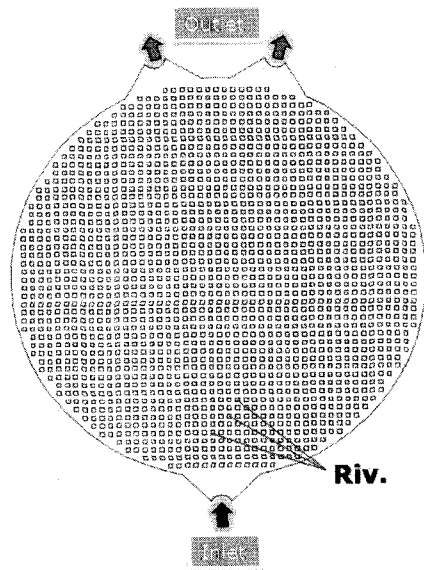


Fig. 4. Schematics of the bipolar plate (AutocCad[®] 2002).

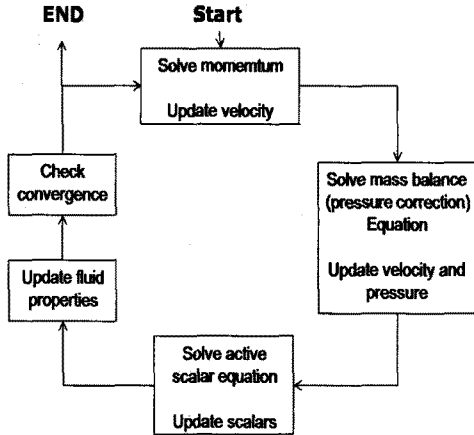


Fig. 5. Overview of the solution process.

Table 1. Simulation conditions of the bipolar plate by one phase flow

| | | |
|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Density(kg/m ³) | 1280(300 K) | 1260(325 K) |
| Viscosity(kg/m·s) | 1.2x 10 ⁻¹ (300 K) | 1.5 x 10 ⁻¹ (325 K) |
| Velocity | 1 ~ 3 m/h | |
| Riv. distance | 3 ~ 5 mm | |

3. 지배방정식

이 전산모사에 사용되어진 COMSOL Multiphysic에는 여러가지 모듈이 있는데 본 연구의 전산모사에서는 화학공학모듈을 사용하였으며, COMSOL Multiphysics의 기본적인 해석 과정은 해석할 모델에 적용될 지배식에 관련된 module을 선택하고, 해석할 모델의 구조체를 그린 다음 해석할 구조체의 물성/경계값들을 설정해주고, 격자를 형성한 다음, 마지막으로 해석을 하는 것이 일반적인 COMSOL Multiphysics의 해석 방법이다[3].

3.1 One-phase flow

우선적으로 전산모사를 한 one-phase의 분리판에서의 유동분포에 사용되어진 지배방정식은 Navier-Stokes 방정식이고 아래와 같다[1].

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u) = 0$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot [-pI + \tau] + F$$

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + (u \cdot \nabla)T \right) = -(\nabla \cdot q) +$$

$$\tau : S - \frac{T}{\rho} \frac{\partial p}{\partial t} \Big|_v \left(\frac{\partial p}{\partial t} + (u \cdot \nabla)p \right) + Q$$

(1)

ρ = density(kg/m³)

u = velocity vector(m/s)

p = pressure (Pa)

τ = viscous stress tensor (N/m³)

F = body force vector (N/m³)

C_p = specific heat capacity at constant pressure (J/(kg·K))

T = absolute temperature (K)

q = heat flux vector (W/m²)

Q = contains the heat sources (W/m³)

S = strain rate tensor

$$S = \frac{1}{2}(\nabla u + (\nabla u)^T)$$

(2)

3.2 Two-phase flow

One-phase flow로 전산모사를 수행하여 분리판의 최적의 Riv. 간격과 유속을 찾은 다음 two-phase flow를 전산모사 하였다. 여기서 two-phase는 액체와 기체이다. two-phase flow에 사용되어진 모듈은 화학공학모듈에서 the bubble flow model을 사용하였다. 사용되어진 지배방정식은 Euler - Euler 방정식이 사용되었다[1].

$$\begin{aligned} \Phi_1 \rho \frac{\partial u_1}{\partial t} + \Phi_1 \rho_1 u_1 \cdot \nabla u_1 \\ = -\nabla p + \nabla \cdot [\Phi_1(\eta_1 + \eta_T) \\ (\nabla u_1 + \nabla u_1^T - \frac{2}{3}(\nabla \cdot u_1)I) \\ + \Phi_1 \rho_1 g + F \end{aligned}$$

(3)

u = denote velocity (m/s)

p = pressure (Pa)

Φ = phase volume fraction (m³/m³)

ρ = density (kg/m³)

g = gravity vector (m/s²)

F = any additional volume fraction (N/m³)

η_1 = dynamic viscosity of the liquid (Pa·s)

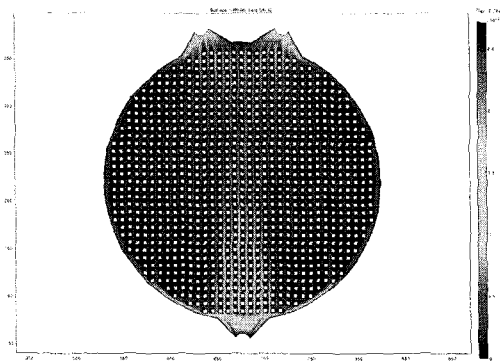
η_T = turbulent viscosity (Pa·s)

one-phase flow로 전산모사를 해서 최적화시킨 조건을 찾은 다음 two-phase로 전산모사하여 기체의 유속 분포를 알아보았다.

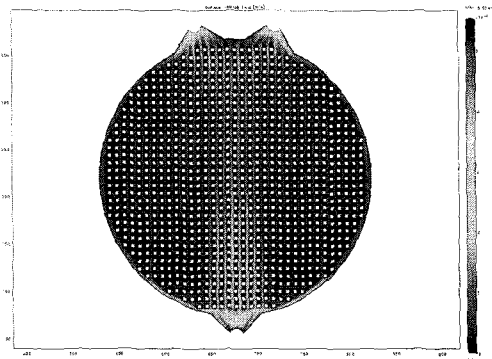
4. 결과 및 고찰

4.1 유입속도의 영향

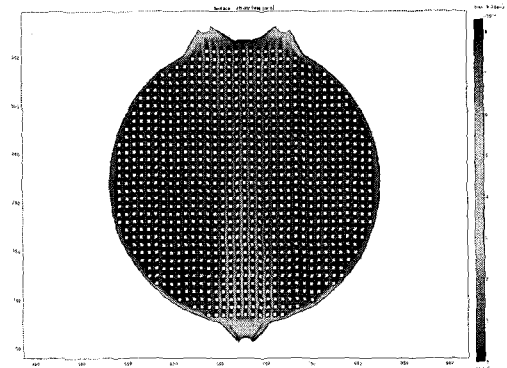
One-phase flow에서 유체의 유입속도의 변화를 주면서 유입되는 유체가 분리판에서 어떻게 퍼지는지 현상을 알아보았다(Fig.6 (a)~(c)). 분리판에 위치한 Riv.간의 간격은 4 mm로 하고, 유속의 변화는 1 ~ 3 m/h로 조건들을 주었다. 분리판에 들어가는 전해액의 경계조건들은 table 2와 같다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. Simulation of the bipolar plate by inflow rate in one phase flow(H₂O/KOH) (a) 3 m/h (b) 4 m/h (c) 5 m/h. Riv. distance 4 mm.

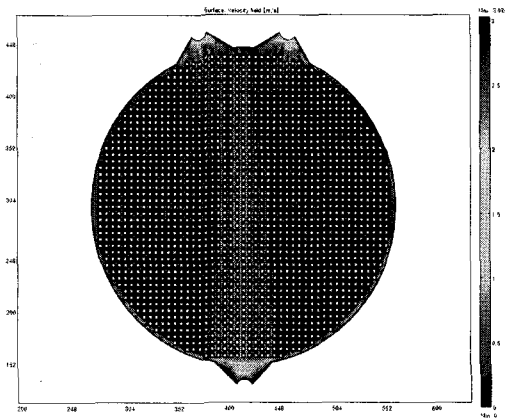
Table 2. Boundary condition of H₂O/KOH electrolyte

| Term | Quantity |
|-----------------|--------------------|
| Inlet boundary | v=1~3 m/h |
| Outlet boundary | Pressure/No stress |
| Wall boundary | No slip |

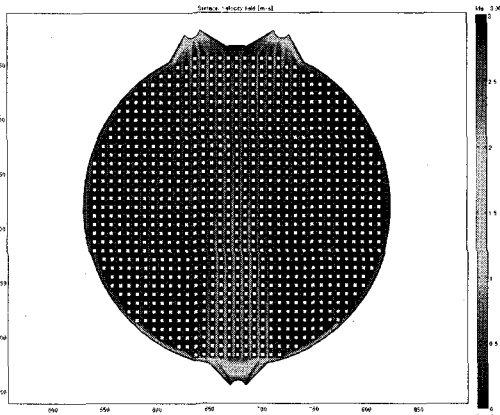
이 전산모사는 정상상태를 고려했고 분리판의 크기에 비해 유속이 빠른 상태로 전해조가 작동되므로 유속이 분리판의 원형판에서 상대적으로 중앙으로 몰리는 현상을 나타내었다[1]. 하지만 유입속도에 따라서는 크게 다른 영향을 볼 수가 없었다. 더 높은 유속으로 시뮬레이션을 해보았으나 결과는 비슷했으며 inlet 부분에 들어가는 전해액의 유속이 너무 빠르면 효율은 비슷하나 그에 소비되는 에너지가 클 것이므로 3 m/h 이상의 유속은 크게 의미가 없을 것으로 판단된다.

4.2 분리판에 위치한 Riv. 간격의 영향

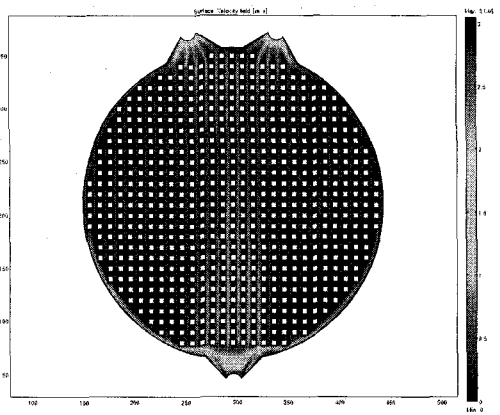
Fig.7(a)~(c)은 분리판에 유입되는 전해액의 유속을 3m/h로 일정하게 한 후 MEA의 원형판에 위치한 Riv. 간의 간격을 3 mm, 4 mm, 5 mm로 변화시키면서 유량의 변화를 나타낸 결



(a)



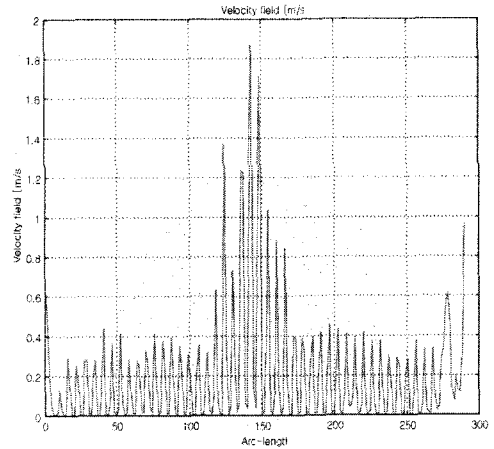
(b)



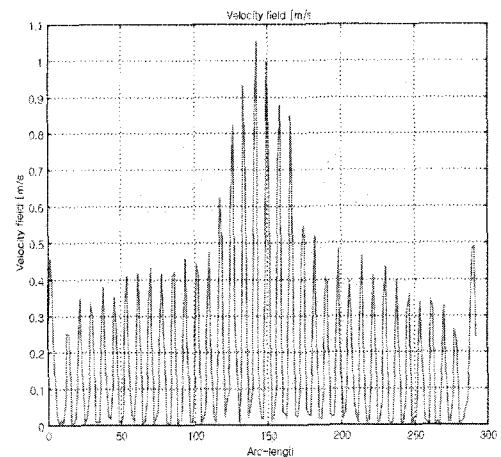
(c)

Fig. 7. Simulation of the bipolar plate by Riv. distance in one phase flow(H_2O/KOH) (a) 3 mm (b) 4 mm (c) 5 mm. Electrolyte inflow rate 3 m/h.

과이다. Riv.역시 분리판의 전극에 해당하기 때문에 간격이 1 mm만 달라져도 Riv.의 갯수가 달라져서 수소 생산 효율이 달라지며 그 결과로 보았을 때도 분리판의 원형판 안에서의 유량의 흐름이 다를 수 있다. Fig.8(a)~(c)는 Riv.간격을 조절해서 전산모사한 결과의 그림을 분리판 원형판의 중앙 가로 라인을 그래프로 나타남을 알 수 있다. Fig.8(a)~(c)는 Riv.간격을 조절해서 전산모사한 결과의 그림을 분리판 원형판의 중앙 가로 라인을 그래프로 나타내어 유량을 나타낸 것으로 원형판의 크기에 비해 상대적으로 빠른 유속으로 중앙에서 유속이 빠른 현상이 보이지만 4 mm에서 유속의 분포가 더 좋은 것으로 나타났다. 5 mm이상으로 했을 때는 유량의 효율은 좋아지나 Riv.의 갯수가 줄



(a)



(b)

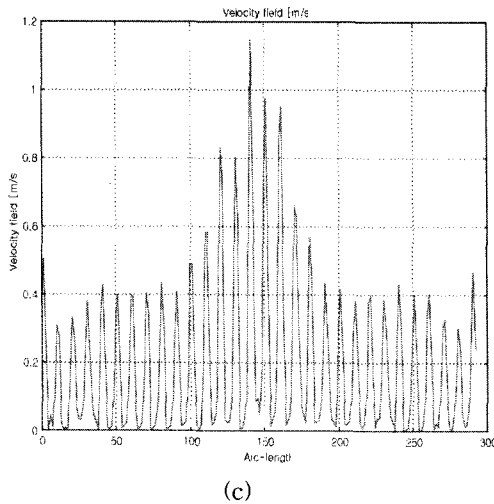


Fig. 8. Bipolar plate central part of the horizontal velocity changes by Riv. distance in one phase flow(H₂O/KOH) (a) 3 mm (b) 4 mm (c) 5 mm.

어들어 상대적으로 수소 생산 효율이 떨어질 것으로 예상된다.

4.3 Two-phase flow

One-phase로 전산모사를 한 결과를 토대로 two-phase 모듈을 추가하여 전산모사를 수행하였다. MEA에서는 전해액이 들어가 MEA에서 물이 전기분해되어 수소가 빠져나오는데 one-phase로는 생성되는 수소기체의 현상을 알아볼 수 없기 때문에 one-phase로 얻어진 최적화 결과를 토대로 분리판에 유입되는 전해액의 유속을 5 L/h로 일정하게 하고 Riv.간의 간격을 3 mm, 4 mm, 5 mm로 변화시키면서 gas velocity의 현상을 알아보았다[4, 5]. one-phase flow에서는 boundary condition에서 inlet에서 전해액이 들어가서 outlet로 나오는 조건들을 주었으나 two-phase flow에서는 inlet부분은 전해액이 들어가는 조건을 주고 outlet 부분에서는 액체는 나오지 않고 기체가 나오는 조건을 주는것이 one-phase flow와 다른 부분이며, 들어가는 조건들을 table 3에 나타내었다[6].

결과는 Fig.10(a)~(c)와 같다. 전산모사를 통해 나온 현상만 보았을때는 정확히 어떤 Riv. 간격에서 효율이 좋다고 판단내리기가 어려운

부분이 있지만, one-phase flow와 마찬가지로 5 mm에서 gas velocity가 더 좋은 현상을 대체로 보였다. 분리판에서의 two-phase flow의 전산모사 결과의 효율이 좋은 결과를 알아보기 위해서 gas가 나오는 outlet 부분을 확대하여 특정지점 100 군데의 유속을 확인하여 평균선속도를 구한 다음 outlet 부분의 단면적을 곱하여 평균유량을 구해서 3 mm, 4 mm, 5 mm의 효율을 비교하였다. outlet의 포인트 지점은 Fig.9와 같다. 계산한 결과 전해액의 유입속도가 5 L/h이며 outlet 부분 단면적은 19.625 cm²으로 단위 전기분해 셀내의 분리판으로 들어갈 때 이론적인 가스 발생량은 1730 cm³/s 가 나와야 하는데 분리판에 위치한 Riv.간의 간격이 3 mm에서의 평균선속도는 38.4 cm/s, 4 mm에서의 평균선속도는 41.6 cm/s, 5 mm에서의 평균선속도는 49.6 cm/s으로 각각의 평균선속도에 단면적을 곱하면 3 mm, 4 mm, 5 mm에서 753.6 cm³/s, 816.4 cm³/s, 973.4 cm³/s가 나왔다.

Table 3. Simulation properties of two-phase flow

| | |
|---------------------------------|---------------|
| Density(g/cm ³) | 1.26 |
| Viscosity(g/m·s) | 1.5 |
| Temperature(K) | 273 |
| Effective density gas(kg/L) | 0.000075 |
| molecular weight of gas(kg/mol) | 1.008e-3 |
| Boundary condition | |
| Inlet condition | liquid(5 L/h) |
| Outlet condition | gas |
| wall condition | no slip |

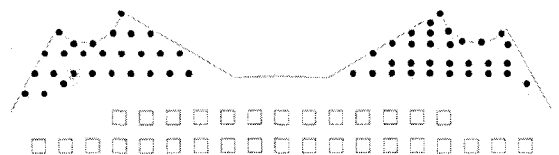
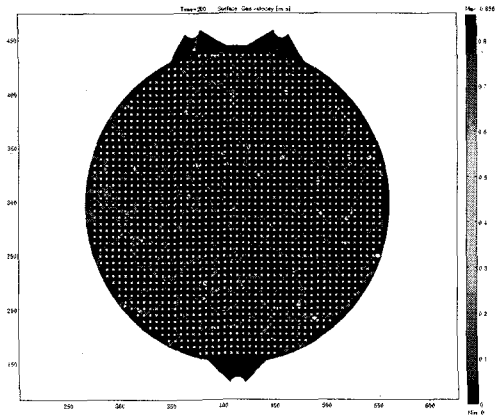
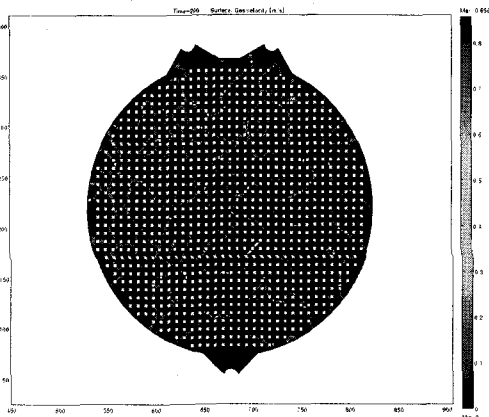


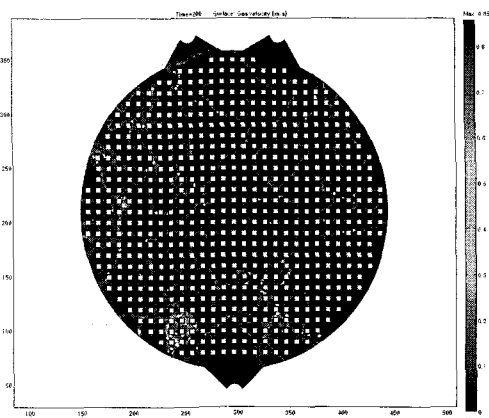
Fig. 9. Outlet of bipolar plate select of specific point(black points) by average flow.



(a)



(b)



(c)

Fig. 10. Simulation of the bipolar plate by Riv. distance in two phase flow (a) 3 mm (b) 4 mm (c) 5 mm. Electrolyte inflow rate 5 L/h.

이론적인 값에 비해서 수치가 낮지만 Riv.간의 간격이 5 mm에서 높은 값이 나왔으며 Riv. 간격이 더 넓어질수록 더 높은 값이 나올 것이라고 예상된다. 하지만 앞서 언급한 것처럼 간격이 넓어지면 Riv.가 줄어들게 되고 오히려 효율이 떨어질 것으로 예상되어 적절한 간격 조절이 필요할 것으로 본다[3]. 또한 inlet 부분으로 들어가는 유체의 유입속도의 변화에 따라서도 가스 발생량은 상당히 달라지므로 유입속도 또한 같이 고려해야 할 것으로 본다.

5. 결론

물을 전기분해하여 수소를 얻는 전기분해 장치의 한 부분인 단위 전기분해 셀 내의 분리판의 전산모사 결과 MEA로 유입되는 전해액의 유속을 일정하게 유지하기 위해서 분리판의 Riv.의 간격을 3 mm, 4 mm, 5 mm로 도면화하여 우선 one-phase flow로 전산모사를 수행한 결과 Riv.간의 간격이 4 mm에서 좋은 유속 현상을 보였다. 직사각형의 격자(Riv.)들이 분리판에 배치되어 있기에 유속이 중앙쪽으로 높게 나타나는 현상을 나타내었는데 이는 Riv.의 모양을 직사각형이 아닌 다른 모양으로 변형시켜서 전해액의 흐름을 원활하게 해 줄 필요성이 있을 것으로 보인다. 이를 토대로 기체의 유동 현상을 알아보기 위해서 two-phase로 전산모사를 수행한 결과 3 mm, 4 mm, 5 mm에서 다른 gas velocity를 나타내었지만 정확하게 어떤 것이 좋다고 판단내리기 어려운 부분이 있기에 gas가 나오는 outlet부분의 특정 지점에 평균선속도를 구해서 outlet에서의 기체의 평균유량을 구한 결과 5 mm에서 가장 높은 값을 보였다. 이는 one-phase의 결과와 마찬가지로 아무래도 Riv.간의 간격이 넓기에 유속이 더 고르게 분포되기 때문으로 보인다. 이 전산모사로 미래의 에너지원인 수소를 전기분해로 생산하는 데 적절한 유체조건들을 일부 찾을수 있었으며, 분리판의 효율을 높이기 위해서는 Riv.간의 간격도 중요하지만, 분리판의 유로설계에 있어서 이 Riv.의 격자 모양 또한 무시될 수 없기에 단위 전기분해 셀 내의 분리판의 Riv.의 모양을 곡선을 주는 식으로 좀 더 효율적인 유로설계를 한다면 좀 더 좋은 결과를 얻을 수 있을 것이다.

감사의 글

본 과제는 지식경제부의 출연금으로 수행한 지역전략기획기술개발사업의 연구결과입니다.

참고문헌

1. James O. Wilkes, "Fluid Mechanics for Chemical Engineers", 214, (2008).
2. S. S. Kang, "Expandable electrolyte cell", Korea patent, No. 0511155 (2005).
3. Ilkka. S, Laitinen, Juha. T and Tantt, "FEM Modeling of an Industrial Scale Electrolysis Cell", Excerpt from the Proceedings of the 2006 Nordic COMSOL Conference, (2006).
4. Grace. J.R, Modeling and simulation of two-phase fluidized bed reactors. In: De Lasa, H.I. (Ed.), Chemical Reactor Design and Technology. NATO ASI Series No. 110. Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht (1986).
5. Li. A, C. J. Lim, Boyd. T, and Grace. J.R, Simulation of autothermal reforming in a staged-separation membrane reactor for pure hydrogen production. *Can. J. Chem. Eng.* 86, 387 (2008).
6. Dehkordi, A.M., and Memari. M, Compartment model for steam reforming of methane in a membrane-assisted bubbling fluidized-bed reactor. *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 1275 (2009).