액티브형 직접메탄올연료전지 시스템의 메탄올 농도 변동이 성능에 미치는 영향성에 대한 수치적 연구

곽건희¹ · 고요한¹ · 이수원^{2,3} · 이진우⁴ · 백동현⁵ · 정두환⁵ · 주현철^{1†}

¹인하대학교 기계공학과, ²인하대학교 에너지공학과, ³LIGnex1, ⁴LIGnex1, ⁵한국에너지기술연구원 수소연료전지 연구단

A Numerical Investigation of Effects of Methanol Concentration Fluctuation in Active-type Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Systems

GEONHUI GWAK¹, JOHAN KO¹, SUWON LEE^{2,3}, JINWOO LEE⁴, DONGHYUN PECK⁵,
DOOHWAN JUNG⁵, HYUNCHUL JU^{1†}

¹School of Mechanical Engineering, Inha, University, 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon, 402-751, Korea

²School of Energy Resources Engineering, Inha, University, 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon, 402-751, Korea

³LIGnex1 Co., Ltd., LIG Hapjeong Building 24F, Yanghwa-ro 19, Mapo-gu, Seoul, 121-885, Korea

⁴LIGnex1 Co., Ltd., Gongdan-dong, Gumi-si, Gyeongsangbuk-do, 730-703, Korea

⁵Fuel Cell Research Center Korea Institute Energy Research

Abstract >> In this study, we develop a one-dimensional (1-D), two-phase, transient-thermal DMFC model to investigate the effect of methanol concentration fluctuation that usually occurs in active-type direct methanol fuel cell (DMFC) systems. 1-D transient simulations are conducted and time-dependent behaviors of DMFCs are analyzed under various DMFC operating conditions such as anode/cathode stoichiometry, cell temperature, and cathode inlet humidification. The simulation results indicate that the effect of methanol concentration fluctuation on DMFC performance can be mitigated by proper control of anode/cathode stoichiometry, providing a guideline to optimize operating conditions of active DMFC systems.

Key words : Methanol feed concentration(메탄올공급농도), Direct methanol fuel cell(직접메탄올연료전지), Active DMFC systems(액티브 직접메탄올연료전지 시스템), One-dimensional simulations(1차원 시뮬레이션)

Nomenclature

A_{react} : active reaction area, m^2

A_s : cell surface area, m^2

C : molar concentration, mol/m^3

C_p : mixed cell heat capacity, $\text{kJ}/\text{kg K}$

D : diffusivity, m^2/s

EW : molar concentration, mol/m^3

F : faraday's constant, $96487 \text{ C}/\text{mol}$

h_{conv} : heat-transfer coefficient, $\text{W}/\text{m}^2 \text{ K}$

h_{fg} : latent heat of water vaporization, kJ/kg

I : current density, mA/cm^2

$I_{\text{crossover}}$: crossover current density, mA/cm^2

[†]Corresponding author : hcju@inha.ac.kr

[접수일 : 2013.10.07 수정일 : 2013.10.28 게재확정일 : 2013.12.31]

Copyright © 2013 KHNES

$i_{0,a}^{ref}$: reference exchange current density, mA/cm²

K : absolute permeability of porous media, m²

K_m : membrane hydraulic permeability, m²

K_{rac} : reaction rate, 1/s

K_H : henry's constant

K_r : relative permeability

M : molar mass, kg/mol

N : molar flux, mol/(m²s)

n_d : electro-osmotic drag coefficient

P : pressure, Pa

R : universal gas constant, 8.314 J/(mol K)

R_{cont} : contact resistance, m Ω cm²

s : liquid water saturation

T : operating temperature, K

U^0 : standard equilibrium potential, V

V_{cell} : cell voltage, V

V : cell volume, m³

Greek symbols

ε : porosity

τ : tortuosity in the porous region

λ : water content

μ : viscosity, kg/ms

α : net water transfer coefficient

σ : surface tension, N/m

θ : contact angel, °

ρ : density, kg/m³

γ : reaction symmetry

δ : thickness, m

η : electrode overpotential

ξ : stoichiometric ratio

Superscripts

diff : diffusion

eff : effective

eod : electro-osmotic drag

g : gas phase

l : liquid phase

pl : hydraulic permeability

0 : standard conditions: 298.15K and 1atm

Subscripts

a : anode

amb : ambient

c : cathode

cata : catalyst

CO₂ : carbon dioxide

Diff : diffusion

in : inlet

k : species phase

mem : membrane

M : methanol

O₂ : oxygen

react : electrochemical reaction

ref : reference

s : cell surface

T : total

W : water

1. 서 론

직접메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC) 시스템은 높은 에너지 밀도를 갖는 액체 상태의 메탄올을 연료로 사용하기 때문에 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte fuel cell, PEFC) 시스템에 비해 연료의 공급, 저장, 운반, 교체가 용이하므로 다양한 산업분야에 적용이 가능하여 차세대 전원 시스템으로 가장 주목받고 있다. DMFC 시스템에서 메탄올 농도는 성능을 예측하는 중요한 역할을

한다.¹⁾ 특히, 높은 메탄을 농도, 전기삼투전인, 확산에 의해 전해질막을 거쳐 연료극에서 공기극으로 이동하는 메탄올의 현상은 DMFC 시스템에 심각한 효율저하를 발생시킨다. 따라서 일정한 메탄을 농도의 공급은 DMFC 시스템의 성능 및 효율을 일정하게 유지하여 안정된 운전을 가능하게 한다.

Jung 등²⁾은 전해질 막의 두께, 작동온도, 메탄올 농도와 같은 작동조건이 메탄올 투과와 전력밀도에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다. 그들은 메탄올 투과율을 감소시키기 위해서는 두꺼운 전해질 막과 낮은 작동온도, 그리고 저농도의 메탄올공급 조건이 요구되며, 높은 성능을 얻기 위해서는 높은 온도와 낮은 메탄올 농도가 필수적임을 보고하였다. 또한, 높은 메탄올 농도는 메탄올의 물질전달 손실을 완화할 수 있는 효과가 있지만, 메탄올 투과율이 증가한다고 보고하였다. Ko 등³⁾은 1차원 다상 정상 DMFC 모델을 이용하여 메탄올 투과에 대한 여러 작동변수들의 영향을 예측하였다. 그들은 특정온도범위 내에서 작동온도의 증가는 산화반응을 촉진시켜 성능을 향상시키는 반면에 메탄올 투과율이 증가하기 때문에 최적의 작동온도가 요구된다고 보고하였다. 또한, 확산층의 다공도가 감소하고, 두께가 증가할수록 메탄올 투과율이 감소하므로 이들을 반영한 막전극접합체 개발을 통하여 메탄올 투과율을 조절할 수 있음을 제시하였다.

Zhao 등⁴⁾은 메탄올 농도를 측정하는 방법을 전기화학적 측정방법과 물리적 측정방법으로 구분하여 설명하였다. 그들이 제시한 전기화학적 측정방법은 구조가 단순하고 전류와 전압으로 측정이 되기 때문에, 소형 연료전지에 많이 이용되지만, 측정 범위가 좁고, 측정하는데 오랜 시간이 소요되는 단점이 있는 반면에 물리적 측정방법은 안정적이며 정확하고 폭넓은 측정 범위를 갖지만, 측정이 복잡하고 소형 연료전지에 적용하기 어렵다고 보고하였다.

DMFC 시스템은 부가적인 외부장치인 펌프, 블로어, 열교환기 등의 유·무에 따라서 active DMFC 시

스템과 passive DMFC 시스템으로 구분된다. Passive DMFC 시스템은 물로 희석된 저농도의 메탄올을 사용하기 때문에 외부장치의 의존도를 최소화할 수 있는 장점이 있지만 연료탱크의 부피와 무게가 커져 시스템 에너지밀도가 증가하는 단점이 있다. 반면, active DMFC 시스템은 부가적인 외부장치로 인해 가격이 높고 구조가 복잡하지만, 순수 메탄올을 사용하므로 에너지 밀도 측면에서 높은 성능을 얻을 수 있다. 하지만 active DMFC 시스템은 메탄올 농도 센서의 부정확한 측정으로 인해 일정한 메탄올 농도를 공급하기 어렵기 때문에 메탄올 농도변화에 따라 메탄올 투과율이 변하여 DMFC 시스템의 성능에 영향을 미친다.

따라서, 본 연구에서는 메탄올 농도변화의 영향을 예측할 수 있는 1차원 다상 비정상 DMFC 모델을 개발하고 이를 이용하여 메탄올 농도변동에 따른 DMFC 스택의 성능을 일정하게 유지하기 위한 최적의 작동조건을 제시하고자 한다. 본 연구를 통해 도출된 결과는 active DMFC 시스템의 메탄올 농도 변동 시 그 영향성을 최소화하고, DMFC 스택의 안정적인 작동 및 높은 성능과 내구성을 달성하는데 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

2. 수치 모델

2.1 모델 설명 및 가정

본 연구에서 개발한 메탄올 농도변화의 영향을 예측할 수 있는 1차원 다상 비정상 DMFC 모델은 Chippar 등⁵⁾에 의해 개발된 1차원 다상 DMFC 모델을 기반으로 하고 있으며, 모델개발에 적용된 가정들은 다음과 같다.

- (1) 기체상태로 존재할 때는 이상기체 법칙을 따름.
- (2) 연료극 메탄올로 인해 전해질막은 완전히 수화되었다고 가정하였기 때문에 물함량이나, 이온

Fig. 1 Computational domain of 1-D DMFC models

Table 1 Two-phase steady-state fuel cell model

Description	Value
Methanol diffusivity in liquid, D_M^l [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]	$10^{-5.4163-999.778/T}$
Methanol diffusivity in the membrane, D_M^e [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]	$\left[-6.954 \times 10^{-2} + 4.5986 \times 10^{-4} T + 9.4979 \times 10^{-7} T^2 \right] \times 10^{-4}$
Methanol diffusivity in the membrane, $D_{M,\text{mem}}$ [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]	$-7.53025 \times 10^{-9} + 2.675 \times 10^{-11} T$
Oxygen diffusivity in gas, $D_{O_2}^g$ [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]	$1.775 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{273} \right)^{1.823}$
Water diffusivity in the membrane, $D_{W,\text{mem}}$ [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]	0.5×10^{-10}
Water viscosity, μ_1 [$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$]	$\left[0.458509 - 5.34047 \times 10^{-3} T + 2.31231 \times 10^{-5} T^2 - 4.49161 \times 10^{-8} T^3 + 3.27681 \times 10^{-11} T^4 \right]$
Electro-osmotic drag coefficient, $n_{d,W}$	$1.6767 + 0.0155(T-273) + 8.9074 \times (T-273)^2$
Anode BL permeability, K_{aBL} [m^2]	6.875×10^{-13}
Cathode BL permeability, K_{cBL} [m^2]	6.875×10^{-13}
Membrane permeability, K_{mem} [m^2]	2.0×10^{-19}
Universal gas constant, R [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]	8.314
Faraday constant, F [C mol^{-1}]	96485
Proton conductivity of the membrane, κ_{mem} [S m^{-1}]	$(0.5139\lambda - 0.326) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{T} \right) \right]$
Cell contact resistance, R_{const} [Ωm^2]	0.6×10^{-4}
Cathodic transfer coefficient, γ_a	0.875
Anodic transfer coefficient, γ_c	0.239
Latent heat of water, h_{fg} [kJ kg^{-1}]	2442
Effective convection coefficient, h_{eff} [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$]	Free convection : 2 Forced convection : 25
Room temperature, T_∞ [$^\circ\text{C}$]	25
Area of external, A_s [m^2]	0.169
Volume of cell, Vol_{cell} [m^3]	0.00444
Heat capacity, $c_{p,\text{cell}}$ [$\text{J K}^{-1} \text{m}^{-3}$]	2.214×10^6

전도도는 일정한 값을 사용함.

- (3) 채널의 각 화학종들의 농도는 입구농도와 유량 및 출력전류에 따라 계산되며, 계산된 평균값이 확산층의 경계조건으로 적용됨.

- (4) 촉매층은 확산층과 전해질막에 비해 매우 얇기 때문에 두께가 없는 무한히 얇은 면으로 가정하였음.

- (5) 전해질막을 투과한 메탄올은 공기극 촉매층에서

완전히 반응을 일으키는 것으로 가정함. 따라서 공기극에서의 메탄을 농도는 0으로 고정됨.

Fig. 1에 1차원 시뮬레이션 계산영역을 나타내었으며, 셀의 두께 방향을 따라 연료극 확산층, 연료극 촉매층, 전해질막, 공기극 촉매층, 공기극 확산층으로 구성되었다. Table 1에 1차원 시뮬레이션에서 이용한 물리화학적 물성치와 전달계수를 정리하였다.

2.2 1D DMFC 모델식

2.2.1 전기화학 반응식

DMFC에서 나타나는 반쪽반응식과 전체 반응식을 식 (1)에 나타내었다.

식 (1a)는 연료극 촉매층에서 주로 발생하는 메탄을 산화반응(methanol oxidation reaction, MOR)을 나타내고 식 (1b)는 공기극 촉매층에서 주로 발생하는 산소 환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)을 나타낸다.

2.2.2 화학종 균형식

질량보존법칙에 따라, 화학종 플럭스의 관계는 초기 메탄올, 물, 산소, 이산화탄소에 대해 각각의 평형을 고려하여 유도되었다. 연료극 확산층, 전해질막, 공기극 확산층에서 두께방향에 따른 이상, 다 성분 플럭스는 식 (2)~(7)에 모사되었다.

$$N_M^l + N_M^g = N_{Ma}^{cons} + N_{Mem} \quad (2)$$

$$N_{Mmem} = N_{Mc}^{cons} \quad (3)$$

$$N_{Wa}^l = N_{Wa}^{cons} + N_{Wmem} \quad (4)$$

$$N_{Wmem} + N_{Wc}^{prod} = N_{Wc}^l \quad (5)$$

$$N_{CO_2}^g = -N_{CO_2,a}^{prod} \quad (6)$$

$$N_{O_2}^g = -N_{O_2,c}^{cons} \quad (7)$$

위 식에서 화학종 플럭스의 부호는 연료극에서 공기극으로의 이동을 양수로 나타내었다. 패러데이법칙으로부터, 식 (1)의 MOR과 ORR의 전기화학반응에 의한 화학종의 생성률과 소비률을 식 (8)~(11)에 나타내었다.

연료극 촉매층에서 :

$$N_{Ma}^{cons} = N_{Wa}^{cons} = N_{CO_2,a}^{prod} = \frac{I}{6F} \quad (8)$$

기극 촉매층에서 :

$$N_{O_2,c}^{cons} = \frac{I + I_{xover}}{4F} \quad (9)$$

$$N_{Wc}^{prod} = \frac{I}{2F} + \frac{I_{xover}}{3F} \quad (10)$$

$$N_{Mc}^{cons} = \frac{I_{xover}}{6F} \quad (11)$$

위 식에서 I 와 I_{xover} 는 작동전류밀도와 투과된 메탄을 전류밀도를 각각 의미한다.

2.2.3 메탄올 전달식

연료극 확산층에서 이상 메탄올 전달은 Maxell-Stefan 다성분 확산식을 이용하여 식 (2)에서 나타낸 메탄올 플럭스의 관계로부터 유도되었다.

$$\nabla x_\alpha = - \sum_{\beta=1}^N \frac{1}{cD_{\alpha\beta}} (x_\beta N_\alpha - x_\alpha N_\beta) \quad (12)$$

식 (12)에서 $D_{a\beta}$ 는 이원 확산을 나타낸다. Maxwell-Stefan 식은 낮은 밀도에서 기상에 대한 다성분 확산을 나타내지만, $D_{a\beta}$ 을 수정함으로써 고밀도 가스 혹은 액상에서도 유효하다. 그러므로 위의 식은 메탄올과 물을 포함한 연료극 확산층에서 이원액상전달에 적용이 가능하다.

$$\nabla x_M^l = \frac{x_M^l N_{W,a}^l - x_W^l N_{M,a}^l}{c_t^l D_M^{l,eff}} \quad (13)$$

식 (13)에서 $D_M^{l,eff}$ 는 연료극 확산층의 공극률과 사행도의 영향을 설명하는 Bruggeman 관계와 빈 기공을 차지하고 있는 액체의 부피 분율을 나타내는 액체포화도에 의해 액상 메탄올의 유효확산계수를 나타내었다.

$$D_M^{l,eff} = D_M^l (\epsilon s)^n \quad (14)$$

식 (13)에서 x_M^l 는 메탄올의 몰분율, x_W^l 은 물의 몰분율을 나타낸다.

$$x_M^l = \frac{c_M^l}{c_t^l} \quad (15a)$$

$$x_W^l = \frac{c_W^l}{c_t^l} = 1 - x_M^l \quad (15b)$$

식 (15a)와 (15b)에서 c_t^l 은 연료극 확산층에서 액상의 전체 몰농도를 나타내고 각 몰농도의 합으로 정의된다.

$$c_t^l = c_M^l + c_W^l \quad (16)$$

식 (15a), (15b), (16)을 이용하여, 식 (13)의 연료극 확산층에서 나타나는 메탄올 플럭스를 다시 나타

낼 수 있다.

$$N_{M,a}^l = \frac{c_M^l N_{W,a}^l - c_t^l D_M^{l,eff} \nabla c_M^l}{c_t^l - c_M^l} \quad (17)$$

본 모델에서 연료극 확산층에서 기상의 전달은 메탄올 gas와 이산화탄소로 구성된 이원확산으로 가정하였다. 식 (12)의 Maxwell-Stefan식을 이용하여 메탄올 가스의 몰분율을 나타낼 수 있다.

$$\nabla x_M^g = \frac{x_M^g N_{CO_2,a}^g - x_{CO_2}^g N_{M,a}^g}{c_t^g D_M^{g,eff}} \quad (18)$$

$D_M^{g,eff}$ 는 공극과 액체포화도, Bruggeman 계수의 함수로 표현된 연료극 확산층에서 나타나는 메탄올 가스의 유효확산계수이다.

$$D_M^{g,eff} = D_M^g [\epsilon(1-s)]^n \quad (19)$$

하지만, 전체 가스 상의 몰농도, c_t^g 는 이상기체법칙에 의해 정의된다.

$$c_t^g = \frac{p_a}{RT} \quad (20)$$

이때, 식 (18)에서 연료극 확산층을 따른 메탄올 기상 플럭스, $N_{M,a}^g$ 은 아래와 같이 다시 나타낼 수 있다.

$$N_{M,a}^g = \frac{c_M^g N_{CO_2,a}^g - c_t^g D_M^{g,eff} \nabla c_M^g}{c_t^g - c_M^g} \quad (21)$$

메탄올과 메탄올 기상은 열역학적으로 평형하다고 가정하고 헨리의 법칙을 식 (21)에 적용하면 메탄

을 기상 플럭스, N_M^g 는 c_M^g 대신 c_M^l 의 식으로 나타낼 수 있다.

$$N_{Ma}^g = \frac{c_M^l N_{CO_2,a}^g - c_t^g D_M^{g,eff} \nabla c_M^l}{k_H c_t^g - c_M^l} \quad (22)$$

k_H 는 메탄을 액상의 농도와 기상의 농도의 비로 정의되고 온도의 함수로 표현된 헨리의 상수를 나타낸다.

$$k_H = \frac{c_M^l}{c_W^l} = k_H^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{sol}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) RT \quad (23)$$

식 (23)에서 k_H^0 는 $T_0=298.15K$ 상태에서 헨리의 상수를 나타내고 ΔH_{sol} 은 메탄올용액의 엔탈피를 나타낸다.

식 (2), (8), (17), (22)을 이용하여, 연료극 확산층과 전해질막에서 메탄을 평형식의 최종형태를 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} & \frac{c_M^l \left(\frac{I}{6F} + N_{W,mem} \right) - c_t^l D_M^l \nabla c_M^l}{c_t^l - c_M^l} \\ & + \frac{c_M^l \left(-\frac{I}{6F} \right) - c_t^g D_M^g \nabla c_M^l}{k_H c_t^g - c_M^l} = \frac{I}{6F} + N_{M,mem} \end{aligned} \quad (24)$$

식 (24)에서 전해질막에서 메탄을 플럭스, $N_{M,mem}$ 은 양성자 플럭스에 의한 전기삼투현인과 메탄을 농도차로 인한 확산에 의해 유도된다.

$$\begin{aligned} N_{M,mem} &= N_{M,mem}^{cod} + N_{M,mem}^{diff} \\ &= n_{d,M} \frac{I}{F} + D_{M,mem} \frac{c_{M,cata}^l}{\delta_{mem}} \end{aligned} \quad (25)$$

메탄을 전기삼투계수, $n_{d,M}$ 은 Liu와 Wang⁶⁾에 의해 정의된 물의 전기삼투계수, $n_{d,W}$ 와 연료극 촉매층에서 메탄올과 물 농도의 함수로 표현되었다.

$$n_{d,M} = n_{d,W} \frac{c_M^l}{c_W^l} \bigg|_{cata} \quad (26)$$

2.2.4 액체-포화 식

액체-포화 식은 액상의 질량보존식으로부터 유도된다. 연료극에서 액상의 질량보존식은 다음과 같다.

$$\rho^l u^l = -M_{MF} N_{Ma}^l - M_{W^2} N_{W,a}^l \quad (27)$$

하지만, Darcy의 법칙은 연료극 확산층과 같은 다공성 미디어에서 액체의 흐름을 묘사하는데 이용된다.

$$u^l = -\frac{K}{\mu^l} k_r^l \nabla p^l \quad (28)$$

K 는 다공성 미디어에서의 투과율을 나타내고, k_r^l 은 액상의 상대 투과율을 나타낸다. 기상과 액상의 압력차로 정의된 모세관압력은 다공성미디어 내 이상 유동에서 중요한 역할을 한다. 모세관 압력, P_c 는 다공성 미디어의 표면장력, σ , 공극률, ϵ , 접촉각, θ 의 함수로 정의된다.

$$P_c = P^g - P^l = \sigma \cos \theta \left(\frac{\epsilon}{K} \right)^{1/2} \mathcal{J}(s) \quad (29)$$

Leverett 함수, $\mathcal{J}(s)$ 는 다공성층의 친수성과 소수성을 나타내는 무차원 모세관압력이다.

$$\mathcal{J}(s) = \begin{cases} 1.417(1-s) - 2.120(1-s)^2 + 1.263(1-s)^3 & \text{if } \theta_c < 90^\circ \\ 1.417s - 2.120s^2 + 1.263s^3 & \text{if } \theta_c > 90^\circ \end{cases} \quad (30)$$

식 (28)에서 액상의 Darcy의 식은 기상의 압력강하가 액상의 압력강하보다 상대적으로 매우 작다고 가정하면 모세관 압력, P_c 의 함수로 나타낼 수 있다.

$$u^l = -\frac{K}{\mu^l} k_r^l \nabla P_c = \frac{K}{\mu^l} k_r^l \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \frac{dJ}{ds} \nabla s \quad (31)$$

식 (17)과 (31)을 식 (27)에 대입하면, 연료극에서 액상 전달식의 최종형태를 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} & \rho^l \frac{K_a}{\mu^l} k_r^l \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \frac{dJ}{ds} \nabla s \\ &= -M_M \left(\frac{c_M^l N_{W,a}^l - c_t^l D_M^{l,eff} \nabla c_M^l}{c_t^l - c_M^l} \right) \\ & \quad - M_{W2} N_{W,a}^l \end{aligned} \quad (32)$$

$N_{W,a}^l$ 은 연료극 확산층에서 물 플럭스를 나타낸다. 식 (4)를 따라 $N_{W,a}^l$ 은 연료극에서 MOR에 의한 물의 소비율과 전해질막에서의 물 플럭스, $N_{W,mem}$ 의 합과 같다. $N_{W,a}^{cons}$ 는 $I/6F$ 로 간단히 표현되는 반면에, 전해질막에서 물 플럭스, $N_{W,mem}$ 은 양성자에 의한 전기삼투현인과 물 농도구배에 의한 확산, 압력구배에 의해 유도된다.

$$\begin{aligned} N_{W,mem} &= N_{W,mem}^{cod} + N_{W,mem}^{diff} - N_{W,mem}^{pl} \\ &= n_{d,W} \frac{I}{F} + D_{W,mem} \frac{\rho_{mem}}{EW} \frac{\lambda_a - \lambda_c}{\delta_{mem}} \\ & \quad - \frac{\rho^l K_{mem}}{M_{W\mu^l}} k_r^l \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \frac{d\mathcal{J}(s)}{ds} \nabla s \end{aligned} \quad (33)$$

$n_{d,W}$ 는 물의 전기삼투현인계수이고 Table 1에 나타내었다. 비슷한 방법으로 공기극에서 액상의 전달

식을 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} & \rho^g \frac{K_c}{\mu^g} k_r^g \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \frac{d\mathcal{J}(s)}{ds} \nabla s \\ &= M_W \left(\frac{3I + 2I_{over}}{6F} + N_{W,mem} \right) \end{aligned} \quad (34)$$

2.2.5 산소 전달식

본 모델에서 공기극 확산층에서의 산소확산플럭스는 Fick의 확산식을 이용하여 나타내었다.

$$N_{O_2}^g = D_{O_2}^{g,eff} \nabla c_{O_2}^g = \frac{I + I_{over}}{4F} \quad (35)$$

$D_{O_2}^{g,eff}$ 는 공기극 확산층에서 산소의 유효확산계수이고 공극률, 액체포화도, Bruggeman 계수, n 의 식으로 표현된다.

$$D_M^{g,eff} = D_M^g [\epsilon(1-s)]^n \quad (36)$$

2.2.6 전기화학 반응속도

주어진 전류밀도에서 셀 전압은 가역전압, 연료극과 공기극 과전압, 전해질막 옴 저항, 접촉저항에 의해 결정된다.

$$V_{cell} = U^0 - \eta_a + \eta_c - IR_{cont} - I \frac{\delta_{mem}}{\kappa_{mem}} \quad (37)$$

식 (37)에서 가역전압, U_0 은 Nerst 식으로 결정되며 연료극과 공기극 기준전압의 차로 표현된다.

$$\text{For the anode : } U_a^0 = \frac{-\Delta \bar{g}_s^0}{6F} = -0.016 \text{ V vs. SHE} \quad (38)$$

$$\text{For the cathode : } U_c^0 = \frac{-\Delta g_c^0}{6F} = 1.229 \text{ V}_{vs.SHE} \quad (39)$$

식 (37)의 왼쪽에서 두 번째, 세 번째 항은 연료극 반응속도손실, η_a , 공기극 반응속도손실, η_c 을 나타낸다. 이것들은 Butler-Volmer 식으로부터 전기화학 반응속도식의 표현으로 계산된다.

$$\text{For the anode MOR : } I = \frac{i_{0,a}^{ref} \exp\left(\frac{\gamma_a}{RT} F \eta_a\right)}{c_{M|aCL} + K_{reac} \exp\left(\frac{\gamma_a}{RT} F \eta_a\right)} \quad (40)$$

$$\text{For the cathode ORR : } \begin{aligned} & I + I_{xover} \\ &= i_{0,c}^{ref} (1 - s_c) \left(\frac{c_{O_2|cCL}}{c_{O_2}^{ref}} \right) \exp\left(\frac{\gamma_c}{RT} F \eta_c\right) \end{aligned} \quad (41)$$

식 (40)은 Meyers와 Newman⁷⁾이 Gasteiger 등에 의해 제안된 MOR의 4단계 메커니즘을 이용하여 나타내었다. 식 (40)에서 $c_{M|aCL}$ 과 K_{reac} 은 연료극 촉매층에서의 메탄올 농도와 반응계수를 각각 나타낸다. 반면에 식 (41)은 일차 Tafel 반응속도식으로 표현되었으며, Bernardi와 Verbrugge, Gottesfeld와 Zawodzinski의 실험식을 포함한다. 게다가, $i_{0,a}^{ref}$ 와 $i_{0,c}^{ref}$ 는 Wang과 Wang이 제시한 연료극 MOR과 공기극 ORR의 교환전류밀도를 각각 의미한다.

$$\text{For the anode MOR : } \begin{aligned} & i_{0,a}^{ref}(T) \\ &= 94.25 \exp\left(\frac{35570}{R} \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{T}\right)\right) \end{aligned} \quad (42)$$

$$\text{For the cathode ORR : } \begin{aligned} & i_{0,c}^{ref}(T) \\ &= 0.0422 \exp\left(\frac{73200}{R} \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{T}\right)\right) \end{aligned} \quad (43)$$

마지막으로 식 (37)의 접촉저항과 전해질막저항에 의한 옴 손실을 각각 나타낸다. 전해질막 저항을 고려하기 위해 전해질막 두께, δ_{mem} 과 양성자 전도도, κ_{mem} 을 나타낸다.

2.2.7 열 전달식

본 모델에서 열 전달식은 열의 생성, Q_{gen} 과 손실, Q_{loss} 의 균형식을 이용하여 나타내었다.

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = Q_{gen} - Q_{loss} \quad (44)$$

DMFC의 열 생성은 가역과정에서 생성된 열과 비가역과정에서 생성된 열의 합으로 나타내었다.

$$Q_{gen} = Q_{rev} + Q_{irrev} \quad (45)$$

식 (45)에서 가역과정에서 생성된 열, Q_{rev} 은 식 (1c)에 나타난 메탄올의 전체 반응식의 엔트로피 변화와 관계되어있다.

$$Q_{rev} = (-T\Delta S) \frac{I}{6F} A_{react} \quad (46)$$

반면에, 비가역과정에서 생성된 열, Q_{irrev} 은 DMFC의 작동 중에 발생하는 반응속도, 옴, 농도 손실의 영향으로 감소한 손실전압에 관계되어있다.

$$Q_{irrev} = (U^0 - V_{cell}) I A_{react} \quad (47)$$

DMFC의 열의 손실은 공기극에서의 물의 증발과 외부환경과의 열 전달을 고려하여 나타내었다.

$$Q_{loss} = h_{conv}(T - T_{amb}) \frac{A_s}{V} + h_{fg} \left(M_w \alpha \frac{I}{F} \right) \frac{A_{react}}{V} \quad (48)$$

식 (48)의 오른쪽에서 첫 번째 항은 셀의 외부에서 발생하는 공기와의 대류에 의한 열의 손실의 의미하며, h_{conv} , T_{amb} , A_s 는 외부열전달계수, 외부온도, 외부 환경에 노출된 셀의 면적을 각각 의미한다. 반면에

식 (48)의 오른쪽에서 두 번째 항은 공기극에서 물의 증발에 의한 열 제거율을 의미하며, α 에 의해 물의 증발량을 정의 할 수 있다.

$$\alpha = \frac{n_{d,w} \frac{I}{F} - \left(\frac{\rho_{mem}}{EW} D_{W,mem} \nabla \lambda + \frac{K_m}{j} \nabla P \right)}{\frac{I}{F}} \quad (49)$$

2.2.8 효율 계산식

DMFC의 총 효율은 열역학적 효율, 전압효율, 연료이용효율의 곱으로 표현하였으며, 식 (50)에 나타내었다.

$$\text{Total energy efficiency } \eta = \eta_{th} \times \eta_{volt} \times \eta_{fuel} \quad (50a)$$

$$\text{Thermodynamic efficiency } \eta_{th} = \frac{\Delta g^0}{\Delta h^0} \quad (50b)$$

$$\text{Voltaic efficiency } \eta_{volt} = \frac{V_{cell}}{\Delta U^0} \quad (50c)$$

$$\text{Fuel efficiency } \eta_{fuel} = \frac{I}{I + I_{xover}} \quad (50d)$$

식 (44b)는 최대 이용 가능한 전기에너지와 총 화학에너지의 비를 나타내며 Gibbs 자유에너지, Δg^0 , 반응엔탈피, Δh^0 을 나타낸다.

2.3 경계조건

두 개의 확산층과 채널사이에서의 경계조건인 화학종의 농도는 연료극/공기극 채널 입구에서 메탄올과 산소의 농도를 기반으로 계산된다.

$$\text{Methanol concentration for the anode : } c_{M,aBC}^I = c_{M,in}^I \left(1 - \frac{1}{2\xi_a} \right) \quad (51)$$

$$\text{Oxygen concentration for the cathode : } c_{O_2,cBC}^g = c_{O_2,in}^g \left(1 - \frac{1}{2\xi_c} \right) \quad (52)$$

위의 식에서 ξ_a 와 ξ_c 는 연료극과 공기극의 양론계수를 각각 의미한다.

반면에, 식 (32)와 (34)의 액체 전달식에서 연료극과 공기극 확산층 표면에서의 액체포화도 값은 0.8과 0.1로 각각 가정하였다.

$$\text{For the anode : } s|_{aBC} = 0.8 \quad (53)$$

$$\text{For the cathode : } s|_{cBC} = 0.1 \quad (54)$$

이 가정은 연료극 채널은 액상이 지배적이고 공기극 채널은 기상이 지배적인 DMFC의 특징을 기반으로 하였다.

2.4 수치적 절차

본 연구에서 개발된 메탄올 농도 변화의 예측이 가능한 1차원 다상 비정상 DMFC 모델은 FORTRAN 코드를 사용하여 구현하였다. 계산 영역의 초기화 후, 메탄올 전달식이 먼저 계산이 되고, 전류밀도를 이용하여 전압과 메탄올 투과율이 계산이 된 후, 물 포화와 산소 전달식이 연속적으로 계산된다. 모든 전달식이 계산된 다음에 관련 매개변수들의 값이 새로이 정해지며 반복계산은 연료극 촉매층에서 메탄올 농도의 잔차 값이 10^{-5} 이하일 때 까지 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 이용한 초기조건과 작동조건 및 형상의 치수는 각각 Table 3, 4에 나타내었고, 고려된 시뮬레이션 case들은 Table 5에 자세히 나타내었다. Case 1은 연료극 양론계수의 영향, Case 2는 작동온도의 영향, Case 3은 공기극 양론계수의 영향, Case 4는 공기극 가습조건의 영향을 알아보기 위해 구분하였으며, 메탄올 센서의 정확도 한계성에 의한 시간에 따른 메탄올 농도변화는 실험적 측정 데이터를 기반으로 Fig. 2와 같이 가정되었다.

Table 3 Initial conditions

Description	Value
Anode/cathode BL thickness, $\delta_{aGDL}/\delta_{cGDL}$ [m]	$190 \times 10^{-6}/253 \times 10^{-6}$
Membrane thickness, δ_{mem} [m]	127×10^{-6}
Anode/cathode CL thickness, $\delta_{aCL}/\delta_{cCL}$ [m]	$100 \times 10^{-6}/50 \times 10^{-6}$
Operating current density [$A\ m^{-2}$]	2000
Cell voltage [V]	0.4 (32V/80cell)
Reaction area [cm^2]	150

Table 4 Cell dimensions and operating conditions

Description	Value
Anode/Cathode channel/rib width [m]	$1 \times 10^{-3}/1 \times 10^{-3}$
Thickness of the anode/cathode GDLs [m]	0.3×10^{-3}
Thickness of the anode/cathode CLs [m]	0.01×10^{-3}
Thickness of the membrane [m]	0.03×10^{-3}
Anode inlet pressure	Atmospheric
Cathode inlet pressure	Atmospheric
Porosity GDLs	0.6
Porosity CLs	0.5
Dry membrane density [$kg\ m^{-3}$]	1980
Equivalent weight of the electrolyte in the membrane [$kg\ mol^{-1}$]	1.1

Table 5 Simulation cases

	Temperature [°C]	Anode stoichiometry	Cathode stoichiometry	Cathode relative humidity [%]
Group 1	60	1.5	3.5	0
		2		
		2.5		
		3		
		3.5		
Group 2	50	2.5	3.5	0
	60			
	70			
	80			
Group 3	60	2.5	1.5	0
			2	
			2.5	
			3

Fig. 2 Methanol concentration variation

3.1 연료극 양론계수의 영향성

Fig. 3(a), (b), (c), (d), (e), (f)는 메탄올 농도가 주기적으로 14분 동안 0.6M에서 0.7M로 증가하고 1분 동안 0.7M에서 0.6M로 감소할 때, 연료극 양론계수 값이 셀의 온도, 전압, 메탄올투과 전류밀도, 연료극/공기극 반응손실 전압, 효율에 미치는 영향을 나타낸다. Fig. 3(a)를 보면, 연료극 양론계수의 값이 1.5, 2.0 일 때, 셀 온도가 시간에 따라 감소하지만, 연료극 양론계수의 값이 2.5, 3.0, 3.5 일 때, 셀 온도가 일정하게 유지되는 것을 볼 수 있다. 이러한 경향은 연료극 양론계수가 클 때 메탄올 투과양이 증가하고 이에 따른 발열효과가 크기 때문으로 판단된다. Fig. 3(b)에서는 셀 전압이 초기에 양론계수가 1.5, 2.0인 경우가 2.5, 3.0, 3.5인 경우보다 높게 나타나지만, 시간이 지날수록 온도감소의 영향으로 인해 셀 전압이 낮아지는 경향을 볼 수 있다. 이는 Fig. 3(d)에 나타난 것처럼 연료극 반응손실 전압이 셀 온도 감소에 따라 증가하기 때문이다. 반면 Fig. 3(e)에 나타난 공기극 반응손실 전압은 온도의 증감보다는 메탄올 몰 농도와 그에 따른 메탄올 투과양에 의해 영향을 받는 것으로 예측되었다. 따라서 연료극 양론계수가 증가할 때 공기극 반응손실도 커짐을 알 수 있다. 두 상반된 효과가 전체 셀 효율에 미치는 영향성은 Fig.

Fig. 3 Effects of anode stoichiometry (a) temperature (b) voltage (c) crossover current density (d) anode overpotential (e) cathode overpotential (f) efficiency

Fig. 4 Effects of cathode stoichiometry (a) temperature (b) voltage (c) crossover current density (d) anode overpotential (e) cathode overpotential (f) efficiency

3(f)에서 잘 나타나 있다. 메탄올 투과와 그에 따른 공기극 전압손실, 그리고 연료효율(η_{fuel}) 영향성이 연료극 전압손실 영향성보다 셀 효율에 더 지배적이라는 사실이 다섯 가지 경우의 셀 효율 곡선들의 비교/

분석을 통해 잘 나타나 있다. 마지막으로 0.6~0.7M 범위의 메탄올 농도변동은 셀 온도 측면에서는 큰 영향성이 없으나 셀 전압과 메탄올투과 전류밀도 측면에서는 연료극 양론계수의 값이 3.0일 때, 대략

Fig. 5 Effects of operating temperature (a) temperature (b) voltage (c) crossover current density (d) anode overpotential (e) cathode overpotential (f) efficiency

Fig. 6 Effects of cathode relative humidity (a) temperature (b) voltage (c) crossover current density (d) anode overpotential (e) cathode overpotential (f) efficiency

337.61~339.39mV 및 73.91~93.29mA/cm² 정도의 변동폭을 각각 유발함을 알 수 있다.

3.2 공기극 양론계수의 영향성

Fig. 4(a), (b), (c), (d), (e), (f)는 Fig. 2에서 나타난 메탄올 농도 변동 환경에서 공기극 양론계수 값이

셀의 온도, 전압, 메탄올투과 전류밀도, 연료극/공기극 반응손실 전압, 효율에 미치는 영향을 각각 나타낸다. Fig. 4(a)를 보면, 공기극 양론계수의 증가에 따른 셀 온도 차이는 매우 적은 것을 알 수 있다. 이것은 DMFC 작동 시 발생하는 발열은 주로 메탄올 투과되는 양에 따라 결정된다는 사실을 반영한다. Fig. 4(c)에 나타난 것처럼, 3.2절에서 고려된 해석 case들의 연료극 양론계수의 값은 3.5로 일정하기 때문에 메탄올 투과량 또한 일정하다. 그 결과 해석 case들의 온도 및 연료극 반응손실(Fig. 4(d))곡선들의 편차가 매우 적게 예측되었다. 반면 Fig. 4(e)에 나타난 공기극 반응손실은 공기극 양론계수가 적을수록 셀 내부 산소농도가 낮기 때문에 크게 예측되었다. 그러므로 셀 전압(Fig. 4(b)) 및 효율(Fig. 4(f))은 공기극 양론계수에 의해 지배적으로 결정되며 양론계수 값이 클 때 우수하게 나타남을 알 수 있다.

3.3 작동온도의 영향성

Fig. 5(a), (b), (c), (d), (e), (f)는 메탄올 농도 변동 시 작동온도가 셀의 온도, 전압, 메탄올투과 전류밀도, 연료극/공기극 반응손실 전압, 효율을 각각 나타낸다. Fig. 5(a)를 보면, 시간에 따른 메탄올 농도가 변할 때, DMFC 스택의 작동온도 변동에 미치는 영향성은 메탄올 농도가 낮고 변화 폭도 낮기 때문에 거의 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 셀 전압, 연료극/공기극 반응손실 전압도 온도변화와 비슷한 경향을 보이며 변동 폭이 미비함을 알 수 있다. 단, 연료극 및 공기극의 반응손실전압의 크기는 온도가 낮을수록 크기 때문에 셀 온도가 가장 낮은 50°C 경우가 80°C 경우보다 대략 100.92mV 이상 낮은 성능이 예측되었다. 반면, 메탄올투과 전류밀도는 작동온도가 높을수록 메탄올 투과율이 증가하기 때문에 변동 폭이 두드러지게 나타나는 것을 Fig. 5(c)를 통해 알 수 있다. 작동온도 증가에 따른 활성손실과 메탄올투과

양과의 상관관계에 의해 전체 셀 효율은 70°C인 경우가 가장 높게 예측되었으며 60°C, 80°C, 50°C 순으로 감소하는 경향을 보인다(Fig. 6(f) 참조).

3.4 공기극 연료의 가습조건의 영향성

Fig. 6(a), (b), (c), (d), (e), (f)는 메탄올 변동조건에서 공기극 연료의 가습조건이 변할 때 예측된 셀의 온도, 전압, 메탄올투과 전류밀도, 연료극/공기극 반응손실 전압, 효율을 각각 나타낸다. Fig. 6(a)에서는 공기극 연료의 가습조건이 100%인 경우에 셀 온도가 공기극 연료의 가습조건이 0%, 50%인 경우에 비해 다소 높게 나타나지만, 그 차이는 매우 적다는 것을 알 수 있다. 공기극 가습조건이 메탄올 투과와 연료극 반응손실에 대한 영향성 또한 매우 미비하지만 공기극 활성손실에는 영향을 주어 무가습(0%) 시 완전가습(100%) 경우보다 대략 7.26mV 정도 적은 반응손실이 예측되었다 (Fig. 6(e) 참조). 이는 무가습 조건 시 산소의 분압이 커져 산소환원반응을 위한 산소농도가 더 높기 때문인 것으로 판단된다. 결과적으로 셀 전압 (Fig. 6(b)) 및 효율 (Fig. 6(f)) 또한 무가습(0%)이 가습경우보다 높게 예측되었으며, 이는 DMFC 작동 시 연료극의 메탄올에 의한 전해질막 수화는 충분하기 때문에 공기극의 가습은 불필요하며 오히려 산소분압 감소 및 플러딩(flooding)에 의한 성능하락을 초래할 수 있다는 것을 암시한다.

4. 결 론

메탄올 농도변화의 영향을 예측할 수 있는 1차원 다상 비정상 DMFC 모델을 이용하여 시간에 따라 메탄올 농도가 변할 때, DMFC 성능을 일정하게 유지하기 위한 연료극/공기극 양론계수 및 작동온도, 공기극 연료의 가습조건의 영향을 알아보았다. 본 연구를 통하여 얻은 결론을 정리하면 아래와 같다.

- 1) 메탄올 농도가 0.6M에서 0.7M로 증가할수록 메탄올 투과의 영향으로 인해 DMFC 성능 및 효율이 대체적으로 감소하는 경향이 나타나며, 메탄올 양론계수와 작동온도가 메탄올 투과에 상대적으로 큰 영향을 주는 반면에, 공기극 양론계수와 공기극 연료의 가습조건은 상대적으로 영향성이 적은 것을 알 수 있다.
- 2) 주어진 조건에서 작동온도가 70°C 일 때 가장 큰 효율이 예측되며, 80°C의 경우에는 메탄올 투과율이 증가하고, 60°C, 50°C일 때는 메탄올 산화반응과 산소환원반응의 반응속도 손실의 증가로 효율이 감소한다.
- 3) DMFC의 성능 및 효율은 공기극 연료의 양론계수 값이 크고 공기극 연료의 가습조건이 적을 때 가장 좋게 예측되었다.

따라서, 시간에 따른 메탄올 농도변동의 영향성을 최소화하고 셀 성능을 일정하게 유지하기 위해서는 메탄올 농도가 0.6M에서 0.7M로 증가할 때는 연료극 양론계수 값을 감소시키거나 공기극 양론계수 값을 증가시켜야하고, 반대로 메탄올 농도가 0.7M에서 0.6M로 감소할 때는 연료극 양론계수 값을 증가시키거나 공기극 양론계수 값을 감소시켜야 한다. 또한 주어진 작동조건에서 최대 성능 및 효율을 달성하기 위해서는 스택 온도를 70°C 정도로 유지시켜주는 열관리 기법이 필요하다는 사실이 본 연구결과를 통해 입증되었다.

후 기

본 연구는 ‘산업통상자원부’, ‘한국산업기술진흥원’, ‘대경지역사업평가원’의 ‘광역경제권 선도산업 육성 사업’으로 수행된 연구결과입니다.

References

1. T. Schultz, S. Zhou, K. Sundmacher, “Current Status Of and Recent Developments in The Direct Methanol Fuel Cell”, Chemical Engineering Technology, Vol. 24, No. 12, 2001, p. 1223.
2. G. B. Jung, A. Su, C. H. Tu, F. B. Weng, “Effect of Operating Parameters on The DMFC Performance”, American Society of Mechanical Engineers, Vol. 2, 2005, p. 81.
3. J. Ko, P. Chippar, H. C. Ju, “A One-dimensional, Two Phase Model for Direct Methanol Fuel Cells - Part I: Model Development and Parametric Study”, Energy, Vol. 35, 2010, p. 2149.
4. H. B. Zhao, J. Shen, J. J. Zhang, H. J. Wang, D. P. Wilkinson, C. E. Gu, “Liquid Methanol Concentration Sensors for Direct Methanol Fuel Cells”, Journal of Power Sources, Vol. 159, 2006, p. 626.
5. P. Chippar, J. Ko, H. C. Ju, “A Global Transient, One-dimensional, Two Phase Model for Direct Methanol Fuel Cells (DMFC) - Part II: Analysis of The Time-dependent Thermal Behavior of DMFCs”, Energy Vol. 35, 2010, p. 2301.
6. W. Liu, C. Y. Wang, “Three-dimensional Simulations of Liquid Feed Direct Methanol Fuel Cells”, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 154, 2007, p. B352.
7. J. P. Meyer, J. Newman, “Simulation of The Direct Methanol Fuel Cell: II. Modeling and Data Analysis of Transport and Kinetic Phenomena”, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 149, 2002, p. A718.