

# 직접 메탄올 연료전지의 1차원 모델에 관한 연구 A Study of 1-Dimensional Model for Direct Methanol Fuel Cells

\*박준호<sup>1</sup>, #차석원<sup>1</sup>, 하승범<sup>2</sup>

\*J. Park<sup>1</sup>, #S. W. Cha(swcha@snu.ac.kr)<sup>1</sup>, S. Ha<sup>2</sup>

<sup>1</sup>서울대학교 기계항공공학부, <sup>2</sup>난양기술대학교 기계항공공학과

Key words : direct methanol fuel cell(DMFC), modeling, air-breathing

## 1. 서론

직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)는 저장 및 수송이 용이하고, 에너지 밀도가 높은 메탄올을 연료로 사용함으로써, 친환경 전력원으로서 주목받고 있다. 또한 고분자 전해질 막 연료전지(PEMFC)와는 달리 탄화수소 계열의 연료를 사용할 때 연료로부터 고순도의 수소를 얻기 위해 개질기를 사용할 필요가 없어 전체 시스템의 소형화가 가능하기 때문에 휴대용 전력원으로 적용이 가능하다.

공기 호흡형(air-breathing) DMFC의 경우, 공기극(cathode) 측에 산소를 공급하기 위해 기생 전력을 소모하는 팬 또는 펌프를 사용하지 않고, 자연 대류에 의해 산소를 공급하는 방식이기 때문에 보다 단순하고, 작은 구조를 가지는 시스템을 구성할 수 있다.

이러한 DMFC에 대해 많은 연구들이 이루어지고 있는데, 실험적인 연구들과 더불어 연료전지 내에서 발생하는 전기화학적 현상과 물질 및 열 전달을 모사하고자 모델링에 관한 연구들이 활발히 진행되어 왔다. Sundmacher 등은 집중용량(lumped) 모델을 이용하여 DMFC에 대한 과도(transient) 모델을 제시하여 연료전지의 성능을 최대화하는 메탄올 공급 제어에 대한 연구를 수행하였다. 또한 Ko 등은 이상(two-phase) 유동을 반영한 1차원 DMFC 모델을 제시하였고, Liu 와 Wang 은 액상 공급형(liquid feed) DMFC에 대한 3차원 CFD 연구를 수행하였다.

DMFC 모델에 관한 많은 연구들이 PEMFC 모델을 기반으로 이루어지고 있다. Wang 과 Cheng 은 다공성 매질 내의 다상 유동 현상을

해석하기 위한  $M^2$ (multiphase mixture) 모델을 제시하였고, Pasaogullari 와 Wang 은 PEMFC의 기체 확산층(gas diffusion layer, GDL)에서의 물질 전달에 대한 연구를 수행하였다. O'Hayre 등은 공기 호흡형 PEMFC의 공기극에서의 자연 대류에 의한 물질 전달 현상에 대한 연구를 통해 공기 호흡형 연료전지의 성능을 제한하는 요인에 대해 논의하였다.

본 연구에서는 공기 호흡형 DMFC에 대한 1차원 모델링 연구를 통해 외기의 온도 및 메탄올의 공급 농도 등 운전 조건에 따른 물질 전달 특성과 이러한 요소들이 연료전지의 성능에 미치는 영향을 살펴보고자 한다.

## 2. 이론

본 연구에서는 다음과 같은 몇 가지 가정을 바탕으로 모델링을 수행하였다:

- 정상 상태.
- Flooding 효과는 고려하지 않음.
- 기체 상태 물질의 경우 이상기체로 가정.
- 전해질막은 완전히 수화됨(fully hydrated membrane).
- 촉매층의 두께는 무시됨.
- 전해질을 투과한 메탄올은 공기극 촉매층에서 완전히 소모됨.
- 기체 확산층 내의 물질 전달은 확산에 의해서만 이루어진다고 가정.

위의 가정들을 바탕으로 하여 전기화학 반응과 물질 및 열 전달에 대한 지배방정식들을 요약하면 다음과 같다:

- 전기화학 반응 및 전하량 보존

$$r_1 = k_1 \exp\left(\frac{\alpha_1 F}{RT} \eta_a\right) \left\{ \theta_{Pt}^3 c_{CH_3OH}^{CL} - \frac{1}{K_1} \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_a\right) \theta_{Pt_3-COH} \right\}$$

$$r_2 = k_2 \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta_a\right) \left\{ \theta_{Ru} - \frac{1}{K_2} \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_a\right) \theta_{Ru-OH} \right\}$$

$$r_3 = k_3 \left\{ \theta_{Pt_3-COH} \theta_{Ru-OH}^2 - \frac{1}{K_3} \theta_{Pt-COOH} \theta_{Pt}^2 \theta_{Ru}^2 \right\}$$

$$r_4 = k_4 \left\{ \theta_{Pt-COOH} \theta_{Ru-OH} - \frac{1}{K_4} c_{CO_2}^{CL} \theta_{Pt} \theta_{Ru} \right\}$$

$$r_5 = k_5 \exp\left(\frac{\alpha_5 F}{RT} \eta_c\right) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_c\right) \left(\frac{P_{O_2}}{p\theta}\right)^{3/2} \right\}$$

$$i_{cell} = 6Fr_1 = -6F(r_5 + n_{CH_3OH})$$

$$V = E_{OCV} - \eta_a + \eta_c - \frac{\delta_{mem}}{\kappa_{mem}} i_{cell}$$

- 기체 확산층에서의 물질 및 열 전달

$$j = -n_i F D_i^{eff} \frac{dc_i}{dx} = h_i \Delta c_i$$

$$\dot{q} = -k \frac{dT}{dx} = h_T \Delta T$$

$$h_T = \frac{Nu_L k}{L}, h_i = \frac{Sh_i D_{i,air}}{L_a}$$

$$Nu_L = 0.54(Gr_L Pr)^{1/4}, Sh_L = 0.54(Gr_L Sc)^{1/4}$$

- 전기화학 반응에 따른 열 발생

$$\dot{q} = j \left[ (E_{OCV} - V) - \left( \frac{T \Delta S_{RXN, H_2O(g)}}{2F} \right) + \left( \frac{x_{H_2O(l)} \Delta H_{cond}}{2F} \right) \right]$$

- 메탄올 크로스오버

$$n_{CH_3OH} = -D_{CH_3OH}^{mem} \frac{dc_{CH_3OH}^{mem}}{dx} + c_{CH_3OH}^{mem} v$$

### 3. 결과

앞 절에서 논의한 지배방정식들을 바탕으로 상용 해석 프로그램인 COMSOL Multiphysics 를 이용하여 수치적인 방법으로 근사해를 구하여 메탄올의 농도 및 외부 온도에 따른 연료전지의 전류밀도-전압 곡선을 각각 그림 1 과 그림 2 에 나타내었다.

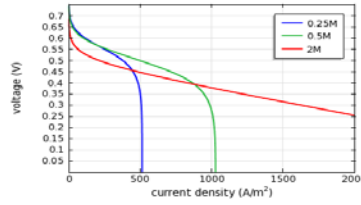


Fig. 1 Polarization curves with different methanol concentrations

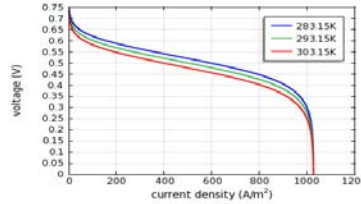


Fig. 2 Polarization curves with different ambient temperatures

### 4. 결론

본 연구에서는 공기 호흡형 DMFC 에 대한 1 차원 모델을 통해 운전 조건에 따라 연료전지 내의 물질 및 열 전달과 관련된 거동을 모사하고, 연료전지의 성능에 미치는 영향을 살펴 보았다. 이상 유동 등을 고려한 개선된 모델을 현재 연구 중이며, 이를 통해 공기 호흡형 DMFC 의 거동을 보다 잘 이해할 수 있을 것으로 기대한다.

### 참고문헌

1. K. Sundmacher, T. Schultz, S. Zhou, K. Scott, M. Ginkel, E. D. Gilles, Chemical Engineering Science, **56**, 333-341, 2001.
2. J. Ko, P. Chippar, H. Ju, Energy, **35**, 2149-2159, 2010.
3. W. Liu, C. Y. Wang, J. Electrochem. Soc., **154**, B352-B361, 2007.
4. C. Y. Wang, P. Cheng, Adv. Heat Transfer, **30**, 93-196, 1997.
5. U. Pasaogullari, C. Y. Wang, J. Electrochem. Soc., **151**, A399-A406, 2004.
6. R. O'Hayre, T. Fabian, S. Litster, F. B. Prinz, J. G. Santiago, J. Power Sources, **167**, 118-129, 2007.