

연료극 왕복유동이 직접 메탄올 연료전지에 미치는 영향에 대한 해석적 연구

황 용신¹⁾, 이 대영²⁾, 김 서영³⁾, 최 훈⁴⁾, 차 석원⁵⁾

Analytical Study on the Oscillating Flow Effect in a Anode Channel of Direct Methanol Fuel Cells

Yong-Sheen Hwang, Dae-Young Lee, Seo-Young Kim, Hoon Choi, Suk-Won Cha

Key words : Oscillating Flow(왕복 유동), Fuel Cell(연료전지), DMFC(직접 메탄올 연료전지), Concentration (농도)

Abstract : This study considers the feasibility of the concentration control of the methanol solution by oscillating flow in the anode channel of passive type Direct Methanol Fuel Cells(DMFC). DMFC stack performance is largely influenced by the fuel concentration. If the fuel concentration is either lower than 0.5M or more than 2M, its performance deteriorates seriously because of the fuel starvation or the fuel crossover. In this respect the optimization of the fuel concentration is crucially important to maximize the DMFC stack performance. In this work, the effects of oscillating actuation in the fuel supply are studied to control the fuel concentration. Two important nondimensional parameters are introduced, each of which represents either the oscillating frequency or the oscillating amplitude. It is shown how these factors affect the stack performance and the efficiency of the DMFC stack.

Nomenclature

P : pressure, pa
 ρ : density, kg/m³
 P : Pressure, pa
 L_s : lenth of the maximum displacement, m
 D : mass diffusivity, m²/s
 v : velocity, m/s
 C : concentration, mol%
 ω : frequency 1/sec

subscrip

i : inlet

1. 서론

현재 휴대용 전자기기의 급속한 발전으로 높은 효율과 에너지 밀도를 갖는 에너지원의 필요성이 대두되고 있다. 이러한 상황에서 에너지 밀도가 높은 연료인 메탄올을 직접 사용하는 직접 메탄올 연료전지(DMFC) 시스템은 소형화가

가능하며 높은 에너지 밀도를 갖고 있어서 휴대용 전자 기기의 발전용으로 많은 관심을 끌고 있으며, 상용화를 위하여 직접 메탄올 연료전지의 전기 화학적 특성 및 물리적 인자에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다.

DMFC 시스템은 강제로 연료와 공기를 주입시켜주는 Active 타입의 시스템과 외부의 전원 없이 농도 차에 의해서만 연료를 주입시켜주는 Passive 타입의 두 가지 형태로 나뉜다. Active 타입의 연료전지 시스템은 효율이 좋고 시스템의 안정성이 우수하지만 혼합 탱크, 펌프, 응축기등 많은 BOP(balance of plant)시스템이 필요하게 된다. 따라서 시스템의 체적이

1), 4) 서울대학교, 기계공학과

E-mail : yshwang@snu.ac.kr

Tel : (02)880-8050 Fax : (02)880-1910

2), 3) 한국과학기술연구원, 에너지메카닉스연구센터

E-mail : ldy@kist.re.kr, seoykim@kist.re.kr

Tel : (02)958-5690 Fax : (02)958-5689

5) 서울대학교, 기계공학과

E-mail : swcha@snu.ac.kr

Tel : (02)880-1700 Fax : (02)880-1910

커지고 휴대하기에 불편한 점 등의 문제점이 발생하게 된다. 반면에 Passive 타입의 연료전지는 각종 BOP가 존재하지 않기 때문에 체적이 감소하여 휴대하기가 용이하나 연료의 공급이 원활하지 않아 낮은 성능을 나타내게 된다.

이러한 문제를 해결하기 위해 연료전지 시스템에 가진자를 부착하여 스택으로 공급되는 연료의 농도를 조절하는 연료공급기에 대해 연구하였다. 주기적 반복성을 갖는 왕복유동에서의 유동형태 및 물질전달의 형태는 일방향 정상 유동의 경우와는 많은 차이가 있다. 왕복 유동에서의 물질전달 특성에 대한 연구는 Chatwin, Jaeger, Watson 등에^{[1]-[3]} 의하여 잘 알려져 있으며, 본 연구에서는 이들의 연구 결과를 정리 이용하여 연료전지 내 농도의 조절 및 왕복유동을 지배하는 두 무차원수에 대해 고찰한다.

2. 모델링 및 지배방정식

2.1 모델링

본 연구의 대상인 가진자를 가진 연료 공급기의 개념적 구조를 Fig. 1에 나타내었다. 연료 공급기는 연료 저장 부, 연료 공급 채널, 가진부로 구성되어진다. 구동 초기에는 연료 저장부에 메탄올이 채워져 있으며, 스택과 연료 공급 채널에는 물이 채워져 있다. 연료의 공급은 가진자만을 이용하여 공급하므로 y 방향으로의 연료채널 내 평균 유속은 존재하지 않는다. 연료의 공급은 연료 저장 부의 왕복 유동에 의하여 연료 공급 채널내의 메탄올 농도를 높여주며 스택 구동 시 필요한 메탄올을 공급하게 된다.

본 연구에서 해석한 모델은 Fig.1에서 반경이 a , 길이가 L 인 연료 공급기내의 연료 공급 채널(A-A')과 같으며, 직관 안에서 유체가 주기적으로 왕복 유동한다. 채널내의 유동 분포와 농도 분포는 질량 보존법칙과 운동량 보존법칙, 농도 보존법칙을 이용하여 해를 구하였으며, 각각의 지배방정식은 다음과 같다.

Mass Conservation

$$\frac{\delta v_x}{\delta x} = 0 \quad (1)$$

Momentum conservation

$$\rho \frac{\delta v_x}{\delta t} = -\frac{dP}{dx} + \mu \frac{\delta^2 v_y}{\delta y^2} \quad (2)$$

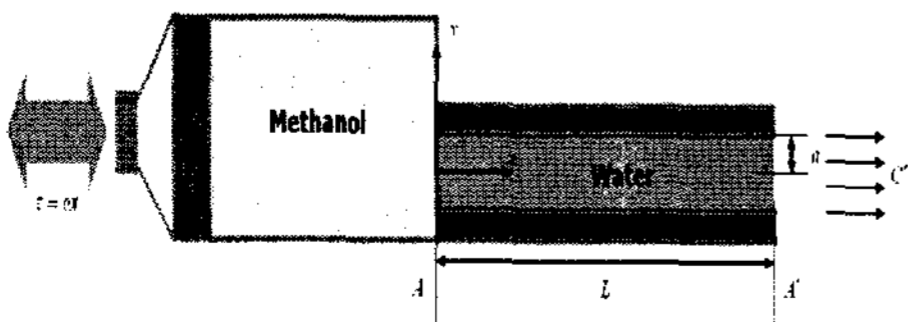


Fig. 1 Schematic diagram of the reservoir using oscillating actuator

Species conservation

$$\frac{\delta C}{\delta t} + v_x \frac{\delta C}{\delta x} = D \frac{\delta^2 C}{\delta y^2} \quad (3)$$

여기서 ρ , v , C , D 는 각각 밀도, 속도, 농도, 확산계수를 의미한다. 또한, 각각의 경계조건은 다음과 같다.

$$v_x|_{y=a} = 0, \frac{\delta v_x}{\delta y}|_{y=0} = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\delta C}{\delta y}|_{y=0} = \frac{\delta C}{\delta y}|_{y=a} = 0 \quad (5)$$

여기서 a 는 연료 공급채널(A-A')의 반경을 나타낸다. 본 연구에서는 주기정상상태(cyclic steady)에서의 속도 및 농도 분포에 목적을 두고 있으므로 초기조건은 필요하지 않다.

2.2 지배방정식의 간략화

본 연구에서는 직관 내 주기적 왕복유동을 하는 과정에서 각 인자들의 물리적 연관성을 파악하기 위하여 몇몇 가정을 통해 지배방정식을 간략화한 후, 해석 해를 구하였다. 여기서 구한 해석 해를 이용하면 인자들 사이의 상호관계에 대해 조금 더 본질적인 통찰이 가능할 것이다. 이론 해를 얻기 위해 사용된 가정들은 다음과 같다.

- 1) 스택 내에서는 소비에 필요한 전력을 발생시키기 위하여 전력 발생에 필요한 일정한 양의 메탄올 소모가 발생한다.
- 2) 스택 내의 전기 화학반응은 고려되지 않았다.
- 3) 유체는 비압축성이며, 완전히 발달된 층류유동이다.
- 4) 유체의 속도와 농도가 시간에 대하여 정현파의 형태로 변동한다.
- 5) 유동 분포 와 농도 분포는 주기정상상태이다.

각 변수들은 다음과 같이 무차원화 한다.

$$X = \frac{2x}{L_s}, \eta = \frac{y}{a}, \tau = \omega t \quad (6)$$

$$u = \frac{v_x}{u_o}, u_o = \frac{L_s \omega}{2}, \theta = \frac{C - C_{in}}{C_{in}} \quad (7)$$

$$\phi = \frac{2a}{\mu u_o L_s} P, \gamma = \frac{\delta \theta}{\delta X} \quad (8)$$

여기서 u_o 는 유체 입자의 단면평균 최대속력, L_s 는 유체가 x 방향으로 움직이는 단면평균 거리, ω 는 왕복유동 각속도이며, γ 는 유체의 길이방향 농도기울기이다. 위에서 정리한 무차원 변수 $u, \frac{d\phi}{dX}, \theta$ 는 시간에 대하여 주기적으로 반

복 되는 형태이므로 다음과 같이 정현파 형태로 가정한다.

$$u(\eta, \tau) = \text{Real}[f(\eta)e^{i\tau}] \quad (9)$$

$$\theta(X, \eta, \tau) = \text{Real}[\gamma X + g(\eta)e^{i\tau}] \quad (10)$$

$$\frac{d\phi}{dX} = \text{Real}[\Phi e^{i\tau}] \quad (11)$$

위에서 f 와 Φ 그리고 g 는 각각 복소함수와 복소수로서 크기와 위상각을 가진다. 식 (2), (3)에 식 (6)~(11)까지의 관계를 도입하면 식 (2), (3)은 다음과 같은 상미분 방정식이 된다.

$$f''(\eta) - i\alpha^2 f(\eta) = \Phi \quad (12)$$

$$g''(\eta) - i\beta^2 g(\eta) = \beta^2 f(\eta) \quad (13)$$

여기서 α , β 는 각각

$$\alpha = a\sqrt{\frac{\omega}{\nu}} \quad (14)$$

$$\beta = a\sqrt{\frac{\omega}{D}} \quad (15)$$

로 정의된다. 여기서 α 는 Womersly 수로 알려져 있으며, 왕복유동 주파수에 관계된 무차원수로서, Stokes 경계층 두께에 대한 관 반경의 비를 나타낸다. β 는 Stokes의 확산 경계층 두께에 대한 관 반경의 비를 의미한다.

2.3 해석해

식 (12), (13)은 2차 상미분 방정식이며, 해는

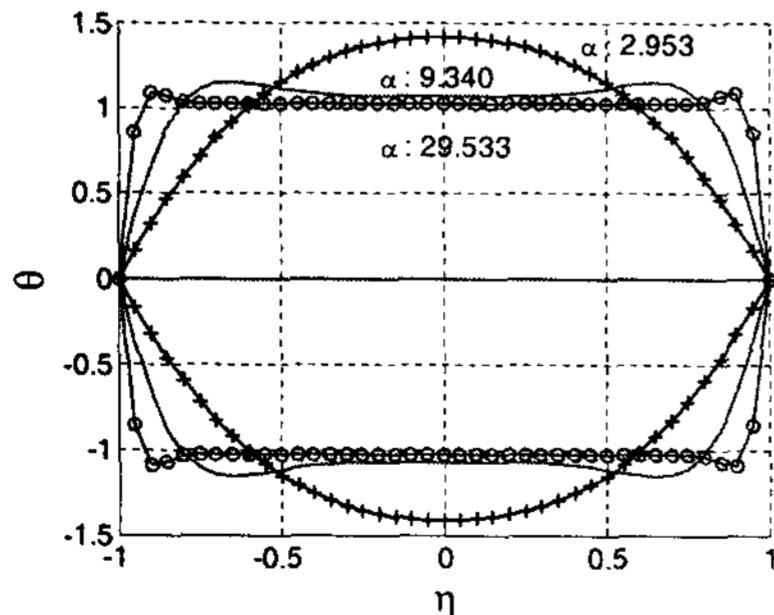


Fig. 1 Variation of the moisture flow rate at different temperature

$$f(\eta) = \frac{\left[\frac{\cosh(\sqrt{i}\alpha\eta) - 1}{\cosh(\sqrt{i}\alpha)} - 1 \right]}{\left[\frac{\tanh(\sqrt{i}\alpha)}{\sqrt{i}\alpha} - 1 \right]} \quad (16)$$

$$g(\eta) = \frac{A}{i} \left[-\frac{\alpha \tanh(\sqrt{i}\alpha) \cosh(\sqrt{i}\beta\eta)}{\beta(\alpha^2 - \beta^2) \sinh(\sqrt{i}\beta)} + \frac{1}{(\alpha^2 - \beta^2)} \frac{\cosh(\sqrt{i}\alpha\eta)}{\cosh(\sqrt{i}\alpha)} + \frac{1}{\beta^2} \right] \quad (17)$$

식 (16), (17)의 해는 α 와 β 의 무차원 변수 조합으로 나타낼 수 있다. 본 연구에서 실제 관내 왕복유동의 모델을 간략화 함으로서 왕복유동을 지배하는 두 무차원 변수를 구하였고 또한 해 자체가 무차원 변수에 의하여 지배됨을 알 수 있었다.

3. 결과

3.1 속도 분포

식 (16)을 이용하여 유체의 속도분포 변화를 구할 수 있다. 식 (16)에서 알 수 있듯이 완전 발달된 층류유동에서는 속도분포 및 압력 손실 등 모든 유동특성이 α 에 의하여 결정되어진다. Fig. 1에 α 가 2.953, 9.340, 29.533의 경우에 대한 속도분포를 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 α 가 2.953일 경우에 속도분포는 포물선의 형태를 가지고 최고 속도만 변화하는 형태임을 알 수 있으며, α 가 커지게 되면서 관의 중심부 속도 분포는 평평해 지고 속도의 기울기가 벽 근처에서 급격해짐을 알 수 있다.

완전 발달된 층류유동에서는 α 가 작을 때 관 벽의 마찰에 의한 압력손실에 의하여 속도분포가 포물선의 형태를 유지하며, α 가 클 때는 관성의 영향에 의해 중앙부의 속도 분포가 평평해 지게 된다.

3.2 농도 분포

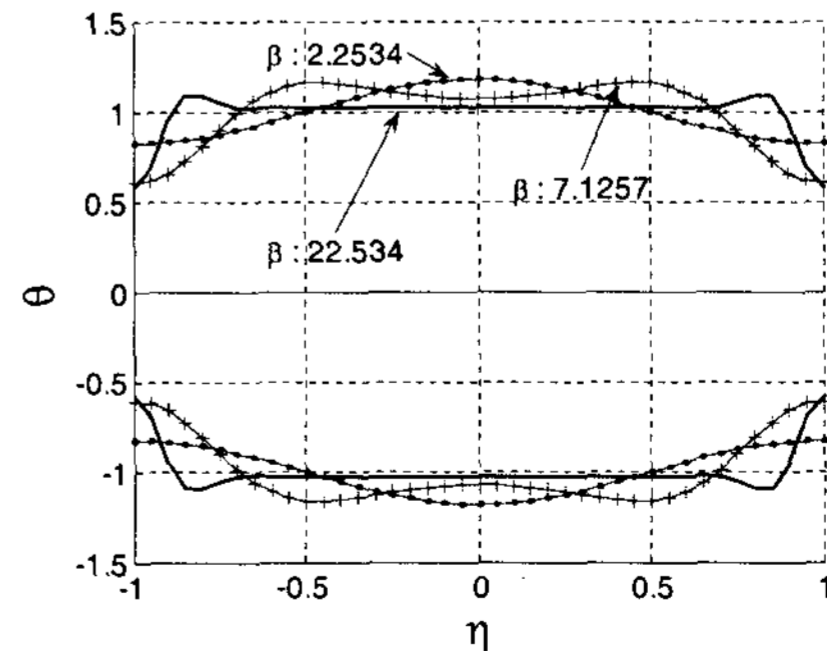


Fig. 2 Variation of the moisture flow rate at different temperature

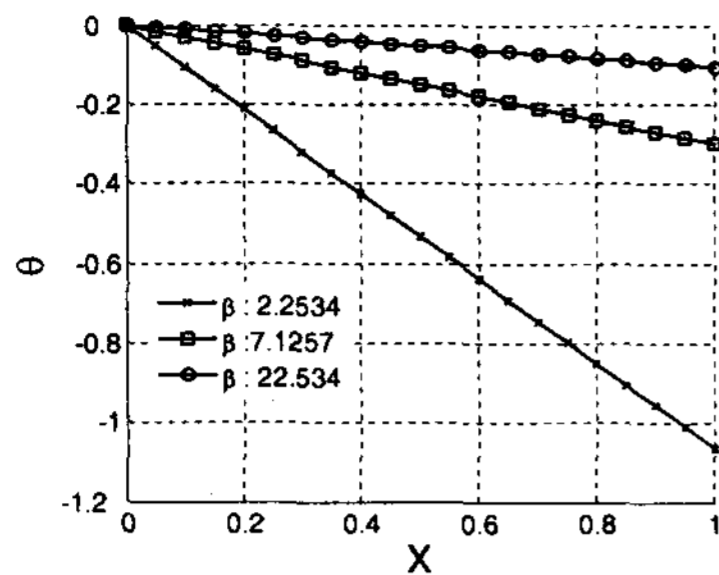


Fig. 3 Variation of the moisture flow rate at different temperature

식 (17)을 이용하여 유체의 농도분포 변화를 구할 수 있으며, 식 (17)에서 알 수 있듯이 완전 발달된 층류유동에서의 농도분포는 무차원 수인 β 에 의해 결정되어진다. Fig. 2에 β 가 2.2534, 7.1257, 22.534의 경우에 대한 농도 분포를 나타내었다. Fig. 2의 결과는 Fig. 1의 속도분포의 결과와 유사하며, 벽면에서의 기울기는 Impermeable condition으로서 기울기가 0이 된다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 β 가 2.2534인 경우에는 벽면 기울기가 0이며, 관 중심부의 농도 분포는 포물선의 형태를 나타낸다. 또한 농도 분포의 경우 속도분포와 마찬가지로 β 가 커질수록 중심부의 농도 분포는 평평해 지며, 벽면의 기울기는 급격히 증가한다.

완전 발달된 층류유동에서 β 가 작을 때는 관 벽의 물질전달의 확산이 β 가 큰 경우보다 높으며, 관 중앙의 형태는 포물선의 형태를 갖는다. 이것은 왕복주파수가 작아서 관내 단면의 모든 영역에서 유동 및 물질전달이 분자확산에 의하여 지배되기 때문이며, 왕복주파수가 커져서 유동경계층 및 확산 경계층의 두께가 작아지게 되면 관성의 영향에 의해 중앙부 농도 분포가 평평해 지게 된다.

3.3 길이방향으로의 물질확산

왕복유동이 있을 때 관 길이방향으로의 물질전달이 크게 향상된다는 것이 알려져 있으며, 이러한 영향은 반경방향으로의 속도분포 영향이 지배적이다. 이러한 물질전달의 확산 특성은 무차원 수인 β 에 의해 결정되어 지며, 따라서 β 를 이용하여 연료공급 부 내의 연료공급 채널 출구부분에 농도를 조절 할 수 있다. Fig. 3에 β 가 2.2534, 7.1257, 22.534의 경우에 대한 길이방향의 농도분포를 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 β 가 커질수록 연료공급 채널의 출구부에 농도가 올라가는 것을 볼 수 있다. β 를 이용하여 스택 입구 부 농도를 조절하기 위하여 β 의 변화에 따른 연료공급 채널 출구의 농도를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 β 가 3이하에서는 연료공급 채널 출구 농도의 급격한 변화가 일어나며, β 가 3 이상에서는 변화

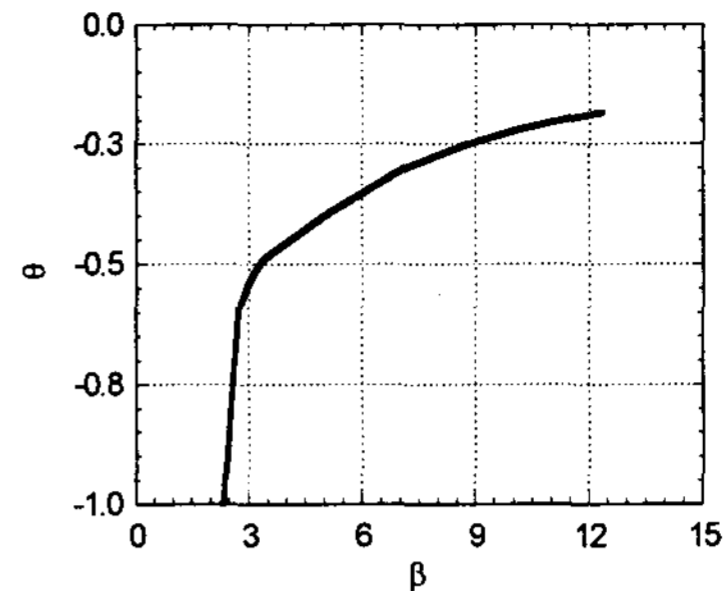


Fig. 4 Variation of the moisture flow rate at different temperature

의 기울기가 감소하게 된다. 스택 운전 시 필요한 농도 범위는 약 0.5-2.5mol%로서 θ 가 -0.98-0.9인 범위에 있다. 따라서 스택의 농도 제어를 위해서는 β 가 3 이하인 부분에서 왕복유동을 제어해야 한다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 스택 내 농도 범위 약 0.5-2.5mol%에 맞는 β 의 범위는 2.33-2.43이 된다.

4. 결론

직접 메탄을 연료전지의 운전 시 스택내의 메탄을 농도는 항상 일정 농도 범위를 유지해야 한다. 메탄을의 농도가 너무 낮으면 농도 분극을 겪고, 메탄을의 농도가 너무 높으면 양극의 농도차가 높아짐으로서 메탄을이 반응하지 않고 확산에 의하여 다른 극으로 이동하여 반응을 하게 된다. 이러한 현상은 직접 메탄을 연료전지에서 성능 저하 및 내구성 저하를 유발하여 스택 운전 시 낮은 운전 성능을 갖게 하는 주원인이 된다. 본 연구에서는 왕복유동의 원리를 이용하여 길이방향으로의 물질확산을 향상시킴으로서 가진자만을 이용하여 스택의 농도를 제어할 수 있음을 보여주었다. 왕복유동 시 스택내의 농도는 β 에 의존을 하게 되며, β 가 2.34에서 2.43부근에서 최적의 메탄을 농도를 유지할 수 있음을 알 수 있었다.

References

- [1] Chatwin, P. C., 1975, "On the Longitudinal Dispersion of Passive Contaminant in Oscillatory Flows in Tubes", J.Fluid Mech., Vol.71, Part 3, pp.513-527.
- [2] Jaeger, M. J. and Kurzweg, U. H., 1983, "Determination of the Longitudinal Dispersion Coefficient in Flows Subjected to High-Frequency Oscillations", Phys. Fluids, Vol.26, pp.1380-1382.
- [3] Watson, E. J., 1983, "Diffusion in Oscillatory Pipe Flow", J.Fluid Mech., Vol. 133, pp.233-244.