

수동급기 직접 메탄올 연료전지의 동적 모델

하 승범¹⁾, 장 익황²⁾, 차 석원³⁾

Dynamic Model of a Passive Air-Breathing Direct Methanol Fuel Cell

Seungbum Ha, Ikwhang Chang, Suk Won Cha

Key words : Direct Methanol Fuel Cell(직접 메탄올 연료전지) Passive(수동), Air-Breathing(수동급기), Dynamic Model(동적 모델)

Abstract : The transient behavior of a passive air breathing direct methanol fuel cell (DMFC) operated on vapor-feeding mode is studied in this paper. It generally takes 30 minutes after starting for the cell response to come to its steady-state and the response is sometimes unstable. A mathematical dynamic one-dimensional model for simulating transient response of the DMFC is presented. In this model a DMFC is decomposed into its subsystems using lumped model and divided into five layers, namely the anodic diffusion layer, the anodic catalyst layer, the proton exchange membrane (PEM), the cathodic catalyst layer and the cathodic diffusion layer. All layers are considered to have finite thickness, and within every one of them a set of differential-algebraic governing equations are given to represent multi-components mass balance, such as methanol, water, oxygen and carbon dioxide, charge balance, the electrochemical reaction and mass transport phenomena. A one-dimensional, isothermal and mass transport model is developed that captures the coupling between water generation and transport, oxygen consumption and natural convection. The single cell is supplied by pure methanol vapor from a methanol reservoir at the anode, and the oxygen is supplied via natural air-breathing at the cathode. The water is not supplied from external source because the cell uses the water created at the cathode using water back diffusion through nafion membrane. As a result of simulation strong effects of water transport were found out. The model analysis provides several conclusions. The performance drop after peak point is caused by insufficiency of water at the anode. The excess water at the cathode makes performance recovery impossible. The undesired crossover of the reactant methanol through the PEM causes overpotential at the cathode and limits the feeding methanol concentration.

1. 서론

Passive air-breathing 직접 메탄올 연료전지는 Anode(연료극)에 메탄올을 공급하고 Cathode(공기극)에 산소를 공급하기 위해 자연 대류를 이용한다. 이러한 형태의 DMFC(직접 메탄올 연료전지)는 일반적으로 Active type DMFC에 비해 출력 밀도가 낮다. 그러나 자연대류에 의한 연료와 공기 공급은 시스템의 구조를 단순화하여 제작비용, 구동 소음, Active type DMFC에서의 기생 전력 등을 줄일 수 있다. 따라서 Passive air-breathing DMFC는 휴대용 전자기기^{1,2)}에 적용하는데 장점이 있는 구조이다.

그러나 위와 같은 장점에도 불구하고 낮은 출

력 밀도³⁻⁵⁾와 불안정한 성능으로 인해 실제 휴대용 전자기기에 적용하는데 어려움을 겪고 있다. Passive type DMFC에 관련된 연구는 크게 실험⁶⁻⁹⁾과 모델링¹⁰⁻¹³⁾으로 나눌 수 있고, 연료극으로 공급되는 메탄올의 농도에 따른 성능⁶⁾, 시스템의 구조에 따른 성능에 대한 연구가 주로 진행

1) 서울대학교 기계공학과

E-mail : withyou2@snu.ac.kr

Tel : (02)880-8050 Fax : (02)880-1696

2) 서울대학교 협동과정 자동차공학과

E-mail : ikwhang.Chang@gmail.com

Tel : (02)880-8050 Fax : (02)880-1696

3) 서울대학교 기계공학과

E-mail : swcha@snu.ac.kr

Tel : (02)880-1700 Fax : (02)880-1696

되어 왔다.

본 연구에 이용된 passive DMFC jig는 Anode 쪽에 reservoir에서 메탄올이 vapor 상태로 공급되고, Cathode쪽에서 자연 대류를 통해 공기가 공급된다. Fig.1은 연료공급부와 MEA를 포함한 Jig를 나타낸다. 이 시스템에서는 순수한 메탄올이 액상으로 reservoir로 공급되고 기화되어 Anode에 공급된다. Anode에서 반응에 필요한 물은 Cathode에서 생성된 물이 diffusion을 통해 Anode로 넘어와서 이용되고, 액체상태의 순수한 메탄올은 Syringe pump를 이용해 일정한 속도로 공급된다.

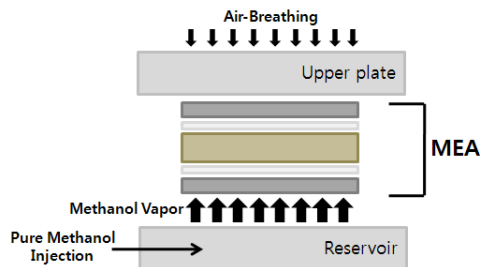


Fig.1 Schematic of Passive DMFC Supplied by methanol vapor from a reservoir to the MEA.

본 연구에서 고려한 MEA 모델은 Anode diffusion layer, Anode catalyst layer, PEM, Cathode catalyst layer, Cathode diffusion layer의 5개의 층으로 이루어져 있다. 이 MEA 모델을 이용하여 passive DMFC에 대한 간단한 1-D lumped 모델을 완성하고, mass transfer를 고려한 단전지의 성능을 분석한다. 또한 과도상태의 성능 분석을 통해 출력 손실의 원인을 고찰한다.

2. DMFC의 동적 모델링

2.1 모델 concept와 가정

이 논문에서 고려한 passive air-breathing DMFC 모델은 1-D transient lumped 모델이다. 이 모델을 통해 mass balance를 고려하여 각 layer에서의 물, 메탄올, 이산화탄소 등의 component의 농도를 수치 해석적으로 계산한다. 또한 charge balance와 메탄올 crossover를 고려하여 Anode와 Cathode에서의 overpotential을 도출하고, 최종적으로 DMFC 단전지의 성능을 분석한다. 이 모델에서는 실험에서의 조건을 고려하여 0.3V의 constant voltage 조건하에 출력 전류 밀도를 계산하고 이를 이용해 과도상태의 출력 선도를 도출한다.

이 모델에 도입된 주요 가정은 다음과 같다.

- One-dimensional 이동

- 과도 상태 조건
- Single phase 유동
- 액체 상태의 물의 응축은 고려하지 않음
- Current collector에서의 저항 손실은 무시
- 등온 상태에서 작동
- 공기(산소)는 충분히 공급된다고 가정
- 각 layer에서의 물질 이동은 diffusion에 의해 이루어짐
- Anode/Cathode의 Fuel, Air 공급은 diffusion layer로 직접 공급

2.2 모델 domain 및 지배 방정식

Fig.2는 MEA의 구성과 mass transport를 나타낸다. Diffusion layer의 두께는 $100\mu\text{m}$, Catalyst later의 두께는 $10\mu\text{m}$, PEM의 두께는 $200\mu\text{m}$ 이다. Anode 쪽으로 메탄올이 vapor 형태로 공급되고 반응물인 물과 이산화탄소가 일부 자연 대류를 통해 빠져나간다. PEM 내에서 물은 electro-osmotic drag에 의해 Anode에서 Cathode 쪽으로 이동하고 back-diffusion에 의해 Cathode에서 생성된 물이 Anode 쪽으로 이동한다. 또한 메탄올 crossover에 의해 Anode 쪽으로 공급된 메탄올이 PEM을 통해 Cathode 쪽으로 넘어가 산화된다. Cathode 쪽으로 공기(산소)는 충분히 공급된다고 가정하고, 미량의 물이 자연 대류를 통해 빠져 나간다.

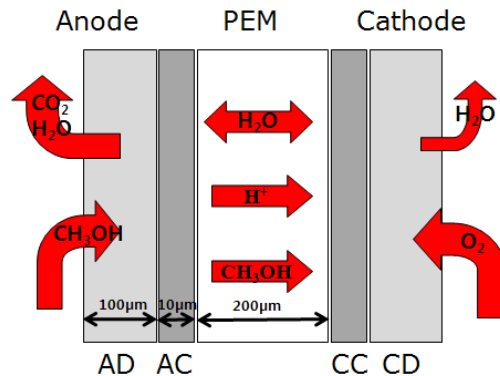
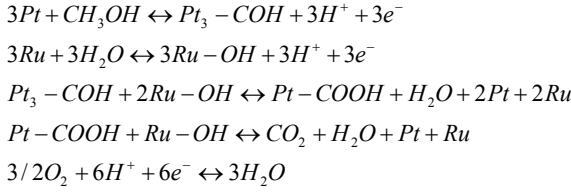


Fig.2 Reaction scheme and principle of the DMFCs.

지배방정식은 크게 Anode/Cathode catalyst layer에서의 반응 속도식과 각 layer에서의 mass balance와 charge balance 식으로 나타낼 수 있다. Catalyst layer에서의 반응 속도식은 Anode에서의 메탄올의 산화와 Cathode에서의 산소의 환원 반응 속도를 표현하며, mass balance는 Fick's law를 이용해 나타내고 charge balance를 이용하여 Anode/Cathode에서의 overpotential을 나타낼 수 있다. 모델을 구성하는 지배 방정식은 다음과 같다.



$$\begin{aligned}
r_1 &= k_1 \exp\left(\frac{\alpha_1 F}{RT} \eta_a\right) \left\{ \Theta_{Pt}^3 X_{CH_3OH}^{AC} - \frac{1}{K_1} \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_a\right) \Theta_{Pt_3-COH} \right\} \\
r_2 &= k_2 \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta_a\right) \left\{ \Theta_{Ru} X_{H_2O}^{AC} - \frac{1}{K_2} \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_a\right) \Theta_{Ru-OH} \right\} \\
r_3 &= k_3 \left\{ \Theta_{Pt_3-COH} \Theta_{Ru-OH}^2 - \frac{1}{K_3} \Theta_{Pt-COOH} \Theta_{Pt}^2 \Theta_{Ru-OH}^2 X_{H_2O}^{AC} \right\} \\
r_4 &= k_4 \left\{ \Theta_{Pt-COOH} \Theta_{Ru-OH} - \frac{1}{K_4} \Theta_{Pt-COOH} C_{CO_2}^{CL} \Theta_{Pt} \Theta_{Ru} X_{H_2O}^{AC} \right\} \\
r_5 &= k_c \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_c\right) \left\{ X_{H_2O}^{CC} - \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_c\right) \left(\frac{p_{O_2}}{p^s}\right)^{3/2} \right\}
\end{aligned}$$

Table.1 Reaction mechanism for anodic methanol oxidation (r1)-(r4) and cathodic oxygen reduction (r5) with corresponding rate expressions

$$\begin{aligned}
(1) \frac{dC_{CH_3OH}}{dt} &= \frac{1}{\tau} (C_{CH_3OH}^F - C_{CH_3OH}) - \frac{k^{LS} A^S}{V_a} (C_{CH_3OH} - C_{CH_3OH}^{CL}) \\
(2) \frac{dC_{CO_2}}{dt} &= \frac{1}{\tau} (C_{CO_2}^F - C_{CO_2}) - \frac{k^{LS} A^S}{V_a} (C_{CO_2} - C_{CO_2}^{CL}) \\
(3) \frac{dC_{CH_3OH}^{CL}}{dt} &= \frac{k^{LS} A^S}{V_a^{CL}} (C_{CH_3OH} - C_{CH_3OH}^{CL}) - \frac{A^S}{V_a^{CL}} n_{CH_3OH}^M - \frac{A^S}{V_a^{CL}} r_1 \\
(4) \frac{dC_{CO_2}^{CL}}{dt} &= \frac{k^{LS} A^S}{V_a^{CL}} (C_{CO_2} - C_{CO_2}^{CL}) + \frac{A^S}{V_a^{CL}} r_1 \\
(5) \frac{d\eta_a}{dt} &= \frac{1}{C_a} (i_{cell} - 6Fr_1) \\
(6) \frac{d\eta_c}{dt} &= \frac{1}{C_c} = (-i_{cell} - 6F(r_5 + n_{CH_3OH}^M))
\end{aligned}$$

Table.2 Mass balances (1)-(4) and charge balances (5)-(6) of DMFC model

Table.1은 촉매 반응에 따른 반응 속도식을 나타낸다. 반응 속도식에서 물, 이산화탄소, 메탄올의 몰분율이 반영되고 각 물질의 농도는 Table.2에서 언급된 mass balance에 따라 구할 수 있다.

Table.3은 메탄올 crossover flux와 electro-osmotic drag와 back-diffusion에 의한 PEM의 물의 농도 관계식이다. 이 미분방정식을 이용해 Anode와 Cathode에서의 과도 상태의 물의 농도를 고려할 수 있다.

$$N_{CH_3OH}^M = -\frac{D_{CH_3OH}^M}{d^M} C_{CH_3OH}^{CL} \frac{Pe \exp(Pe)}{\exp(Pe) - 1}$$

$$Pe \equiv \frac{vd^M}{D_{CH_3OH}^M}$$

$$v(icell, \frac{dp}{dz}) = \frac{k_\phi}{\mu} \frac{icell / F + C_{H^+}^M \frac{k_p}{\mu} \frac{dp}{dz}}{\frac{D_{H^+}^M}{RT} + C_{H^+}^M \frac{k_\phi}{\mu}} - \frac{k_p}{\mu} \frac{dp}{dz}$$

$$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} = 2n_{drag} \frac{1}{2F} \frac{1}{22} \frac{d(j\lambda)}{dx} - \frac{\rho_{dry}}{M_m} D_\lambda(\lambda) \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2}$$

Table.3 Methanol crossover and water transport

최종적으로 Table.4에 표현된 constant voltage 조건하의 출력 전류 밀도에 따라 단전지의 성능을 평가할 수 있다. 출력 전류 밀도는 열역학적 이론 출력에서 Anode/Cathode overpotential을 고려하여 도출된다.

$$i_{cell} = -\frac{k^M}{d^M} (U - U^0 + \eta_A - \eta_B)$$

Table.4 Output current density of Unit cell

3. 결과

0.3V constant voltage 조건에 따른 출력 전류 밀도로 단전지의 성능을 평가하고 Anode/Cathode overpotential, Anode, Cathode에서의 물의 농도를 분석한다.

3.1 과도 상태의 출력 전류밀도

과동 상태의 단전지의 성능은 초기 구동에서 성능이 올라가기 시작하여 peak를 지나 성능이 떨어져 일정 시간 후에 steady-state에 도달하게 된다.

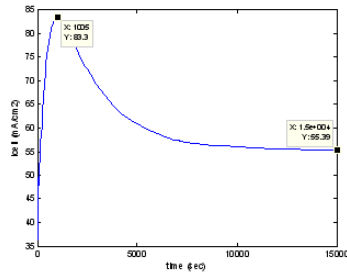


Fig.3 Current density of unit cell

Fig.3은 단전지의 과도상태 성능에서 overshoot이 존재함을 보여준다. peak에서의 출력 전류 밀도는 88.3mA/cm² 이고, steady-state에서의 출력 전류밀도 55.4mA/cm²이다.

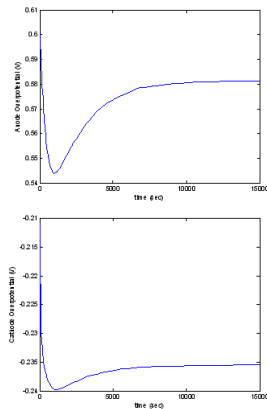


Fig.4 Anode/ Cathode overpotential

3.2 Anode/Cathode 물 농도

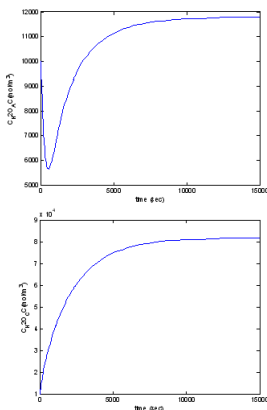


Fig.5 Anode/ Cathode water concentration

Fig.4에서 보면, Anode의 overpotential이 반응이 진행됨에 따라 낮아졌다가 다시 올라가서 출력 전류밀도의 그래프와 대칭되는 것을 확인할 수 있다. 또한 Fig.5의 Anode에서의 물의 농도를 보면 출력 전류밀도가 peak를 이룰 때, 물의 농도가 낮아져 물의 부족현상이 생기는 것을 확인할 수 있다. 따라서 단전지의 과도상태의 출력이 overshoot 현상을 보이는 것은 반응이 활발하게 진행됨에 따라 Anode에서 물 부족 현상이 발생하기 때문이라는 것을 확인할 수 있다.

4. 결론

수동 급기 직접 메탄올 연료전지의 과도상태 성능은 불안정성을 보인다. 특히 출력이 peak를 지나 떨어지는 overshoot 현상은 반응이 진행되면서 물의 이동을 분석하여 원인을 찾을 수 있다. 즉, 반응이 활발하여 출력이 높게 나타날 때 Anode에서의 물 부족 현상이 발생하여 성능이 급격하게 떨어지는 현상이 발생한다.

References

- [1] C.K. Dyer, J.Power Sources 106(2002) 31-34
- [2] M.Broussely, G.Archdale, J.Power Sources 129(2004) 68-72.
- [3] A. Heinzel, V.M. Barragan, 1999, "A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells," J. Power Sources, Vol. 84, pp. 70-74. 1999.
- [4] J. Cruickshank, K. Scott, 1998, "Lithium transport through graphite electrodes that contain two stage phases ," J. Power Sources Vol. 70, pp. 40. 1998.
- [5] X. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey, S. Gottesfeld, 2000, "Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory, " J. Power Sources Vol. 86, pp. 111. 2000.
- [6] T. Hottinen, M. Mikkola, P. Lund, J. Power Sources 129 (2004) 68–72.
- [7] C. Ziegler, A. Schmitz, M. Tranitz, E. Fontes, J.O. Schumacher, J. Electrochem. Soc. 151 (12) (2004) A2028–A2041.
- [8] T. Hottinen, I. Himanen, P. Lund, J. Power Sources 138 (1–2) (2004)205–210.
- [9] A. Schmitz, M. Tranitz, S.Wagner, et al., J. Power Sources 118 (1–2) (2003) 162–171.
- [10] W. Ying, Y.J. Sohn, W.Y. Lee, J. Ke, C.S. Kim, J. Power Sources 145 (2) (2005) 563–571.
- [11] W. Ying, Y.J. Sohn, W.Y. Lee, J. Ke, C.S. Kim, J. Power Sources 145 (2) (2005) 572–581.
- [12] P.-W. Li, T. Zhang, Q.-M.Wang, L. Schaefer, M.K. Chyu, J. Power Sources 114 (2003) 63–69.
- [13] T. Mennola, M. Noponen, M. Aronniemi, et al., J. Appl. Electrochem. 33 (11) (2003) 979–987.