

직접 메탄올 연료전지 유로 설계를 위한 3차원 모델 개발

김홍성 · Valeri A. Danilov · 임종구* · 문 일[†]

연세대학교 화학공학과
120-749 서울시 서대문구 신촌동 134
*GS 칼텍스 주식회사
305-380 대전시 유성구 문지동 104-4
(2006년 11월 15일 접수, 2007년 1월 9일 채택)

Development of 3D DMFC Model for Flow Field Design

Hongseong Kim, Valeri A. Danilov, Jongkoo Lim* and Il Moon[†]

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134, Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

*GS Caltex Corporation, 104-4, Munji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea

(Received 15 November 2006; accepted 9 January 2007)

요 약

본 연구에서는 직접 메탄올 연료전지의 전기 화학 반응에 의해 발생하는 이산화탄소와 물의 조절을 위해 기체 발생과 흐름 현상을 관찰할 수 있는 3차원 모델을 개발하였다. 산화극 쪽에 발생한 기체의 조절은 직접 메탄올 연료전지를 설계하는데 중요한 문제이며, 연료 전지의 성능에 커다란 영향을 준다. 유로는 기체의 조절과 아주 밀접한 관계가 있으나 다양한 유로를 설계하고 실험하여 최적의 디자인을 찾는 것은 어렵고 바이폴라 플레이트의 높은 가격 때문에 많은 비용이 필요하다. 이 문제를 해결하기 위해 전산 유체역학 모델링 기법을 도입하였다. 전산 유체역학을 기반으로 하여 개발된 two-fluid 모델을 이용하여 유체의 흐름 패턴을 시각화 하여 분석함으로써 실험의 횟수를 줄일 수 있었고, 대표적인 4가지 연료전지 유로인 serpentine, zigzag, parallel, semi-serpentine 형태에 개발된 모델을 적용하여 속도, 압력, 메탄올 몰분율, 기체 몰분율 등을 계산하였다. 계산 결과를 이용하여 각 형태의 특성과 장단점을 파악하였고, 이를 바탕으로 가스를 효율적으로 제거할 수 있는 최적 유로를 설계 하였다.

Abstract – The objective of this study is to develop a 3D DMFC model for modeling gas evolution and flow patterns to design optimal flow field for gas management. The gas management on the anode side is an important issue in DMFC design and it greatly influences the performance of the fuel cell. The flow field is tightly related to gas management and distribution. Since experiment for the optimal design of various flow fields is difficult and expensive due to high bipolar plate cost, computational fluid dynamics (CFD) is implemented to solve the problem. A two-fluid model was developed for CFD based flow field design. The CFD analysis is used to visualize and to analyze the flow pattern and to reduce the number of experiments. Case studies of typical flow field designs such as serpentine, zigzag, parallel and semi-serpentine type illustrate applications of the model. This study presents simulation results of velocity, pressure, methanol mole fraction and gas content distribution. The suggested model is verified to be useful for the optimal flow field design.

Key words: Direct Methanol Fuel Cell, Flow Field, 3D Model, CFD

1. 서 론

21세기는 과학기술의 새로운 패러다임을 요구하고 있다. 에너지 분야도 이제까지 대량의 화석연료를 사용하는 산업 기술에서 환경 부담이 적은 친환경 에너지 공정으로의 전환이 요구되고 있으며, 이에 따른 신 에너지 기술의 사회적 요구가 높아지고 있다. 또한 사회 및 산업 조직이 지역 중심으로부터 세계화되고 정보화됨에 따라 이

동형 고 에너지밀도의 에너지원 확보 기술이 21세기의 필수 기반 기술로 인식되고 있다. 이러한 인식을 바탕으로 선진국들이 최근에 많은 관심과 지원을 아끼지 않는 분야의 하나가 연료전지 분야이다. 1980년대 후반 이후 공장, 운송 수단 그리고 일반 가정에 이르기까지 다양한 배출원으로부터 나오는 이산화탄소 등에 의한 온실 효과 등의 심각한 환경 문제와 석유 자원의 고갈은 궁극적인 친환경적 운송 수단으로서의 연료 전지 시스템 개발을 더욱 절실히 요구하게 되었다. 연료 전지 기술은 미국, 일본 등을 비롯한 선진국에서 발전용, 전기자동차의 동력원으로 이미 실용화 단계에 접어든 기술이다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ilmoon@yonsei.ac.kr

이에 비해 현재 우리나라의 연료전지 기술 수준은 아직 기초 단계에 머물러 있으며, 연료전지 발전 시스템의 기술 개발을 위한 노력이 필요한 실정이다.

현재 연료전지를 소형화하여 노트북 컴퓨터나 PDA 및 휴대용 전원으로 사용하기 위한 연구가 이루어지고 있으며, 그 중에서 작동 온도 및 압력이 상온 및 상압 하에서 이루어지는 직접 메탄올 연료전지가 가장 적합한 것으로 연구되고 있다. 직접 메탄올 연료전지의 성능은 전극, 전해질, 집전체 등 전지 각 요소를 구성하는 소재들의 특성과 전지의 온도, 반응물의 유량, 압력 등의 운전 조건, 그리고 발생하는 열과 생성물의 처리 방법 등 여러 가지 요인에 의해 복합적인 영향을 받게 된다. 그럼에도 연료전지를 운전하면서 얻는 실험적 결과는 전류, 전압 그리고 임피던스(AC impedance)나 순환 전압 전류법(voltametry)과 같은 전기화학적 측정법에 불과하다. 또한 과거 연료전지에 대한 연구는 연료전지의 성능 향상을 위해 연료전지의 구성 요소 연구에만 주력하였으나, 연료전지 기술이 발전하면서 각각의 구성 요소들에 대한 최적의 운전 조건을 수립하고 연료전지 내에서 발생하는 물리, 화학적 현상들의 해석의 필요성이 제기되었다. 그러나 실제 실험을 통해 연료전지의 최적화된 운전 조건을 설정하기 위해서는 많은 시간과 비용이 들 뿐만 아니라 연료전지 내의 물질 이동 및 전기화학적 현상을 이해하기에는 많은 제약이 따른다. 직접 메탄올 연료전지는 메탄올을 연료로 사용하기 때문에 전지의 산화극쪽 바이폴라 플레이트의 유로 내에 이산화탄소 기체가 발생하여 연료의 원활한 흐름을 방해하게 된다. 연료의 흐름이 원활하지 못하면 전지의 성능이 저하되므로 바이폴라 플레이트의 유로 설계가 연료전지 성능 향상에 매우 중요한 역할을 한다고 할 수 있다. 따라서 상용화된 소프트웨어를 이용하여 다양한 형태의 유로를 전산 모사하여 많은 비용과 시간을 절약 하고, 연료전지의 각 구성 요소의 특성과 전지의 온도, 연료의 유량, 압력 등의 운전 조건, 그리고 발생하는 열과 물, 이산화탄소 등을 고려하여 전산 모사함으로써 최적의 유로를 설계 하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 직접 메탄올 연료전지의 원리

산화극(anode)의 유로로 메탄올 수용액이 공급되면 산화극의 백금 촉매 작용에 의해 수소이온, 전자 및 탄산가스가 되는 산화반응이 일어난다. 발생한 수소이온은 고체 고분자 전해질막(solid polymer electrolyte membrane)으로 전자는 외부 회로로 빠져나가게 된다. 환원극(cathode)에서는 역시 백금 촉매 작용으로 공기 속의 산소가 이온화되어 전해질막을 통해 온 수소이온과 외부 회로에서 일을 하고 돌아온 전자와 반응하여 물이 생성된다. 수소이온을 만드는 산화극과 수소이온을 소멸하는 환원극 사이의 전해질막에는 수소이온 농도 구배가 생겨 수소이온의 확산이 일어나게 된다. 이것이 직접 메탄올 연료전지의 기본 작동 원리로서 외부 회로에 계속적으로 전류를 흐르게 한다. Fig. 1은 직접 메탄올 연료전지의 작동 원리를 나타내고 있다[1, 2].

직접 메탄올 연료전지에서의 전지 반응은 다음과 같이 정리할 수 있다.

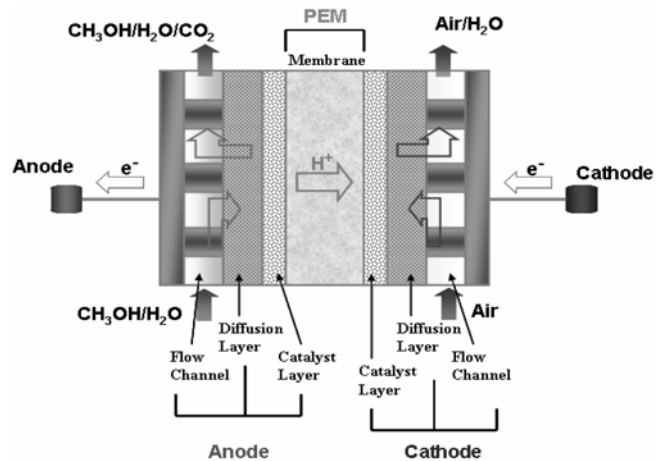
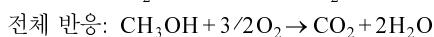
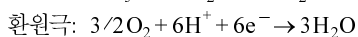
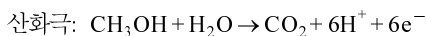


Fig. 1. Reaction Schematic and principle of the direct methanol fuel cell.

Table 1. Geometry of the flow fields

Parameter	Value [m]
Plate Width	0.05
Plate Height	0.05
Channel Width	1.0×10^{-3}
Channel Depth	1.0×10^{-3}
Rib Width	1.0×10^{-3}

2-2. 유로 설계

직접 메탄올 연료전지의 성능은 유로와 backing layer와의 접촉면에 의해서 큰 영향을 받는다. 따라서 유로의 모양에 따라 전극의 각 부분에서 연료와 환원제의 농도가 많은 차이를 보이며, 유로의 모양에 따라 유로의 각 지점 압력이 다르게 되고, 이로 인해 반응물이 backing layer로 분산되는 형태도 다르게 되어 전극 내에서의 반응속도 차이를 알 수 있다. 또한 메탄올을 연료로 사용하기 때문에 전지의 산화극쪽 바이폴라 플레이트의 유로 내에 이산화탄소 기체가 발생하여 연료의 원활한 흐름을 방해하게 된다. 연료의 흐름이 원활하지 못하면 전지의 성능이 저하되고, 압력강하에 의한 펌프의 전력 손실이 발생하게 된다. 따라서 이산화탄소의 발생으로 인한 문제를 해결할 수 있는 바이폴라 플레이트의 유로 설계가 연료전지 성능 향상에 매우 중요하다. Table 1은 본 연구에서 사용한 유로의 설계 조건을 나타내고 있다.

3. 모델 개발

3-1. 지배방정식

본 연구에서 사용된 CFD 모델링은 기본적으로 Navier-Stokes 식을 기초로 하고, 유한체적법을 기본으로 하는 상용 소프트웨어를 이용하였다. 유한체적법은 사각형 혹은 삼각형 격자의 결합으로 구성된 다각형 계산 격자 내에서 격자의 경계를 통해 출입하는 유동 flux와 이로 인해 격자 내부에서 변화하는 유동변수들 간의 보조방정식들로 이루어지며, 전체 유동영역에 대해 유동을 지배하는 미분방정식을 근사적으로 체적 적분하는 것이다. 따라서 3차원 도메인에 대한 유체전산모사를 위해서는 도메인 형성 후 격자(mesh) 형성 과정

Table 2. Governing equations for anode channel

Governing equations	Mathematical expression
Continuity equation ^a	$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0$ (1)
Momentum equation ^a	$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{T} + \rho \mathbf{g}$ (2)
Stress tensor ^a	$\mathbf{T}_{ij} = \mu_{eff} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_n}{\partial x_n} \right)$ (3)
Continuity equation for gas phase ^a	$\nabla \cdot (\varepsilon_G \rho_G \mathbf{u}_G) = \Gamma_G$ (4)
Species conservation ^b	$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{C}^k) = \nabla \cdot ((1 - \varepsilon_G) \rho_L \mathbf{D}_{L,eff}^k \nabla C_L^k + \varepsilon_G \rho_G \mathbf{D}_{G,eff}^k \nabla C_G^k)$ (5)

^aTaken from Sokolichin and Eigenberger [1997]

^bTaken from Wang and Wang [2003]

을 통해 격자를 만들고, 각각의 경계에 대한 경계 조건과 초기 조건을 결정하여 계산하게 된다. 그러나 이 상용 소프트웨어만으로는 DMFC내의 전해질막-전극 집합체의 복잡한 전기화학적 반응을 해석하기에 어려움이 있어, UDF(user defined functions)를 이용하여 기본 지배방정식의 source term을 이용한 새로운 subroutine을 추가하여 계산을 수행하였다. Table 2는 tow-fluid 모델에서 사용한 지배방정식을 정리한 것이며, 본 연구의 가정은 다음과 같다[2].

- 1) 반응물과 생성물은 2상(tow phase)이다.
- 2) 균일 촉매 반응이며(homogeneous), 비압축성(incompressible)이다.
- 3) 등온 과정(isothermal)이며, 정상 상태(steady state)이다.
- 4) 메탄올 크로스오버(methanol crossover)는 무시한다.

지배방정식의 two-fluid 모델에 사용된 변수와 물성은 다음 식에 의해 계산된다.

$$\text{Density} \quad \rho = \varepsilon \rho_G + (1 - \varepsilon) \rho_L \quad (6)$$

$$\text{Concentration} \quad \rho \mathbf{C} = C_G \varepsilon \rho_G + C_L (1 - \varepsilon) \rho_L \quad (7)$$

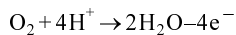
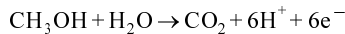
$$\text{Velocity} \quad \rho \mathbf{u} = u_G \rho_G + u_L \rho_L \quad (8)$$

$$\text{Diffusion} \quad \mathbf{D}_{eff} = D_G \varepsilon + D_L (1 - \varepsilon) \quad (9)$$

$$\text{Viscosity} \quad \mu_{eff} = \mu_G \varepsilon + \mu_L (1 - \varepsilon) \quad (10)$$

3-2. 경계 조건

경계 조건은 모든 모델링 영역에서 요구되며, 산화극 유로 입구에서 경계값은 유량의 화학양론 계수와 질량 분율에 의해 설명된다. 메탄올 산화반응은 촉매층에서 전기화학 반응을 포함하고, 다성분의 물질 전달은 확산층에서 일어나며, 전기화학 반응은 산화극과 환원극에서 일어나게 된다.



확산층에서는 전기화학 반응이 일어나지 않고 유체의 확산 및 전달 현상만이 존재한다. 확산층과 촉매층 사이의 경계 조건은 다음 식으로 표현된다.

$$N_{DL}^{MeOH} = -M^{MeOH} \frac{1}{6F} \quad (11)$$

이 경계에서 이산화탄소의 발생량은

$$N_{DL}^{CO_2} = M^{CO_2} \frac{1}{6F} \quad (12)$$

이다. 또한 물 발생량은

$$N_{DL}^{H_2O} = -M^{H_2O} (1 + 6\alpha) \frac{1}{F} \quad (13)$$

식으로 표현 된다.

3-3. Source term

유체의 유동에 가장 일반적으로 사용되는 식은 Navier-Stokes Equation이나 연료전지의 경우 환원극과 산화극에서 일어나는 전기화학 반응에서의 물리적 현상을 고려해야 한다. 경계층에서 전기화학 반응에 의해 변화되는 물질의 source term에 대하여 나타내었다[2].

$$\Gamma_G = \frac{N_{L,G} C_{G,s} + \rho_G \beta_G \Delta C_G}{h} \quad (14)$$

여기서,

$N_{L,G}$ - 액상에서 기상으로 물질 전달 되는 총 질량

β_G - 물질 전달 계수

ΔC_G - 물질 전달 구동력

산화극 촉매층에서 전기화학 반응에 의해 이산화탄소가 발생한다. 다성분 기상은 보통 액상과 평형으로 가정된다. 상평형은 연료전지의 환원극에서 완전한 혼합으로 가정하였으며, 각 성분의 농도, 증발 분율은 아래 식 (15)으로 표현된다[3].

$$\sum_{i=1}^3 \frac{(K_i - 1) C_i \frac{M_{mix}}{M_i}}{(K_i - 1) \gamma + 1} = 0 \quad (15)$$

여기서,

K_i - 기-액상 사이의 성분 분포, $K_i = \frac{y_i}{x_i}$

γ - 증발 분율, $\gamma = V/(V+L)$

증발 분율은 총 유량 분에 가스의 증발 유량이다. 산화극 유로에서 가스의 흐름은 대부분 전기화학 반응으로부터 생성된 이산화탄소이다. 또한 메탄올과 물의 기상은 액상과 평형을 이루고 있어, 메탄올과 물의 기상을 포함하고 있다. (4) 식에서 기상의 물질 전달 source term은

$$\Gamma_G = M_G \frac{\delta G}{\delta V} \quad (16)$$

이며, 여기서, δV 는 산화극 유로의 부피, 증발 분율은 아래와 같이 정의하였다.

$$\gamma = \frac{\delta G}{L + (N_{anode}^{CO_2} / M^{CO_2}) \delta S} \quad (17)$$

여기서,

δG - 액상에서 기상으로의 유량
 L - 유로의 δV 에서 액상의 유량
 δS - 표면적, $\delta S = \delta V / h$

평형 플래쉬 기화식을 사용하여 source Γ_G 을 제안하였다.

$$\Gamma_G = M_G \gamma \left(\psi + \frac{N_{anode}^{CO_2}}{M^{CO_2} h} \right) \quad (18)$$

여기서,

M_G - 기상 물분율
 ψ - 계수, $\psi = L / \delta V$

위 식 (18)은 다성분의 액상과 기상 사이에서 물질 전달 나타낸다. 계수를 계산하기 위해 산화극에서 기상의 총 물질 수지를 세웠다.

$$(G_{in} - G_{out}) = \bar{\Gamma}_G V_{anode} \quad (19)$$

여기서,

G_{in} - 입구에서 기상 유량, $G_{in} = 0$
 G_{out} - 출구에서 기상 유량
 V_{anode} - 산화극 유로의 부피

출구에서 기상의 유량은

$$G_{out} = u_{G, out} \rho_G \varepsilon_G^{out} S_{out} \quad (20)$$

이다. 여기서,

S_{out} - 출구 흐름의 면적
 $u_{G, out} - S_{out}$ 에서의 기상의 속도
 $\varepsilon_{out} - S_{out}$ 에서의 기-액상 흐름에서 기상의 양

산화극의 출구 부분에서 기상의 양은 다음 식 (21)으로 계산된다.

$$\varepsilon_G^{out} = \frac{\gamma^{out} \rho_{mol, L}}{\gamma^{out} \rho_{mol, L} + (1 - \gamma^{out}) \rho_{mol, G}} \quad (21)$$

가스 평균 보조식은

$$\Gamma_G = M_G \bar{\gamma} \left(\psi + \frac{\bar{N}_{anode}^{CO_2}}{M^{CO_2} h} \right) \quad (22)$$

이다. 여기서,

$\bar{\gamma}$ - 평균 증발 계수
 $\gamma^{in}, \gamma^{out}$ - 산화극 유로의 입구와 출구에서 증발 계수, $\gamma^{in} \approx 0$
 산화극 유로의 출구에서 증발 계수 γ^{out} 이다.

위 식 (22)에서 가스함량 계수는

$$\psi = \frac{G_{in} - G_{out}}{V_{anode} M_G \bar{\gamma}} - \frac{\bar{N}_{anode}^{CO_2}}{M^{CO_2} h} \quad (23)$$

이다[4-6].

화학공학 제45권 제1호 2007년 2월

3-4. 전기화학 반응식

전류분포는 전기화학 반응, ohmic 손실, 촉매층에서의 확산에 의한 물질 전달에 의해 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\nabla(K \nabla \phi_s) = j_s \quad (24)$$

$$\nabla(\sigma \varepsilon^b \nabla \phi_i + F c_i \nu) = j - \frac{F c_f s_j}{\rho n F} \quad (25)$$

$$\nabla i = a i_{0, ref} \left(\frac{C_i}{C_{ref, i}} \right)^\gamma$$

$$\left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{R F} (\phi_s - \phi_i)\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F}{R F} (\phi_s - \phi_i)\right) \right] \quad (26)$$

$$\nabla(D_i \varepsilon^b \nabla C_i - C_i \nu) = -\frac{s_j}{n F} \quad (27)$$

여기서, ϕ 는 포텐셜, j 와 j_s 는 촉매층에서 단위 부피당 음전하와 양전하의 양, a 는 접촉면적의 보정 인자, $i_{0, ref}$ 는 $C_{ref, i}$ 와 관련된 교환전류 밀도, α_c 와 α_a 는 환원극과 산화극의 물질 전달 계수, σ 와 K 는 막과 고체 촉매층에서 유효 전도도, D_i 는 유효 확산 계수이다. 접촉면에서 가스 확산층과 촉매층 사이의 접촉면에서 산소의 농도는 Henry's의 법칙에 영향을 받는다. 또한 산화극의 교환전류 밀도는

$$a i_0^{MeOH} = a i_{0, ref}^{MeOH} \left(\frac{C_L^{MeOH}}{C_{L, threshold}^{MeOH}} \right)^{\gamma_a} \quad (28)$$

위 식 (28)으로 표현되며, 여기서,

$a i_{0, ref}^{MeOH} - C_L^{MeOH}$ 와 관련된 참고 전류 밀도

$C_{L, s}^{MeOH}$ - 경계층에서 메탄올 농도

$$I = i_0^{MeOH} \exp\left(\frac{\alpha_a F}{R F} \eta_A\right) \quad (29)$$

환원극에서 교환전류 밀도는

$$a i_0^{O_2} = a i_{0, ref}^{O_2} \left(\frac{C_{G, s}^{O_2}}{C_{G, ref}^{O_2}} \right)^{\gamma_c} \quad (30)$$

위 식 (30)으로 표현되며, 여기서,

$a i_{0, ref}^{O_2} - C_{G, ref}^{O_2}$ 와 관련된 참고 전류 밀도

$C_{G, s}^{O_2}$ - 경계층에서 산소 농도

$$I = i_{0, ref}^{O_2} \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{R F} \eta_C\right) \quad (31)$$

단위전지의 voltage는 다음 식 (32)으로 정의된다[Danilov et al., 2005].

$$V_{cell} = U_0^{O_2} - U_0^{MeOH} + -|n_A| - |n_D| - \frac{I_{avg}}{\sigma / H} \quad (32)$$

4. 결과 및 고찰

4-1. 속도 분포

연료전지에서 유로의 접촉면은 연료와 산소가 확산층을 통하여 촉매층으로 이동하여 반응할 수 있게 하는 중요한 부분이다. 연료

Table 3. Operating conditions

Parameter	Value
Operating temperature	80 °C
Operating pressure	1 atm
Inlet velocity of anode channel	0.083 m/s
Inlet methanol concentration at anode	1 M
Inlet cross sectional area	$1 \times 10^{-6} \text{ m}^2$
PEM thickness	$1.85 \times 10^{-4} \text{ m}$

Table 4. Physicochemical properties

Parameter	Value
Proton conductivity of membrane	0.123 S/cm
Thermodynamic potential of oxygen reduction	1.24 V
Thermodynamic potential of methanol reduction	0.03 V
Cathodic transfer coefficient of cathode	0.875
Anodic transfer coefficient of anode	0.239
Reference exchange current density of anode	94.25 A/m ²
Reference exchange current density of cathode	0.04222 A/m ²
Faraday constant	96,487 C
Universal constant	8.314 J/mol·K

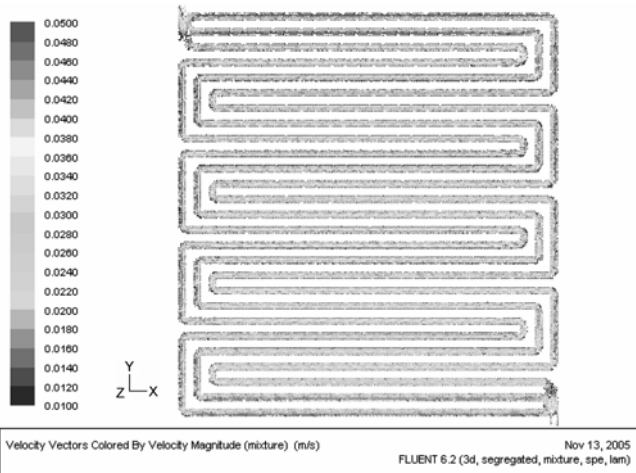


Fig. 2. Velocity distribution in anode channels for DMFC with serpentine.

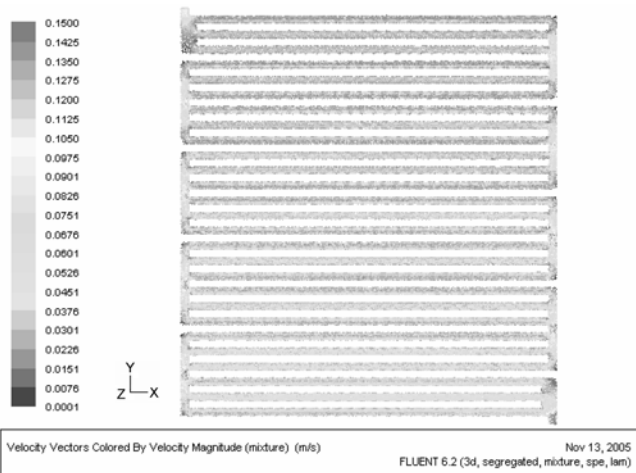


Fig. 3. Velocity distribution in anode channels for DMFC with zigzag flow field.

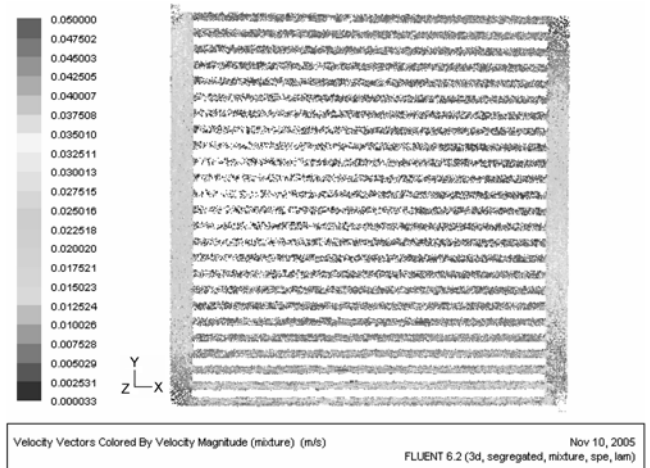


Fig. 4. Velocity distribution in anode channels for DMFC with parallel flow field.

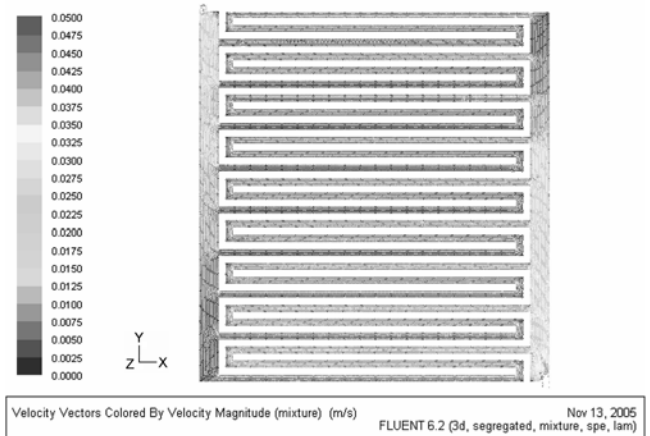


Fig. 5. Velocity distribution in anode channels for DMFC with semi-serpentine flow field.

와 산소가 유로의 모든 부분에서 균일한 속도로 흘러갈 때에 전지의 성능이 향상 된다.

따라서 각 유로 형태에 따른 속도 분포를 확인하여 좀 더 균일한 속도 분포를 나타내는 유로를 선택해야 한다.

Table 3, Table 4는 연료전지의 운전 조건과 물성 데이터를 나타내고 있다. Fig. 2, Fig. 3은 반응물의 속도가 빠르고, 유로 사이의 속도 분포도 균일하다. Fig. 4, Fig. 5는 유로 사이의 속도 분포는 균일 하지만, 반응물의 속도가 느리기 때문에 zigzag와 serpentine이 parallel과 semi-serpentine보다는 속도 분포 부분에서는 더 좋은 유로 설계라 할 수 있다.

4-2. 압력 분포

DMFC 시스템에서 유로를 따라 증가하는 이산화탄소의 영향으로 유로 중간에 압력 강하가 발생하여 반응성을 저하시키므로 압력 분포는 연료전지의 성능에 커다란 영향을 미치는 요인이다. 또한 압력 강하를 고려하여 펌프의 용량을 결정하게 됨으로써 DMFC 시스템 설계에 있어서도 중요하게 작용한다.

연료전지의 운전 압력을 증가시켜 반응 가스를 가압하여 운전하면 성능이 향상 된다. 이는 실험 결과에 따르면 반응 가스의 압력이

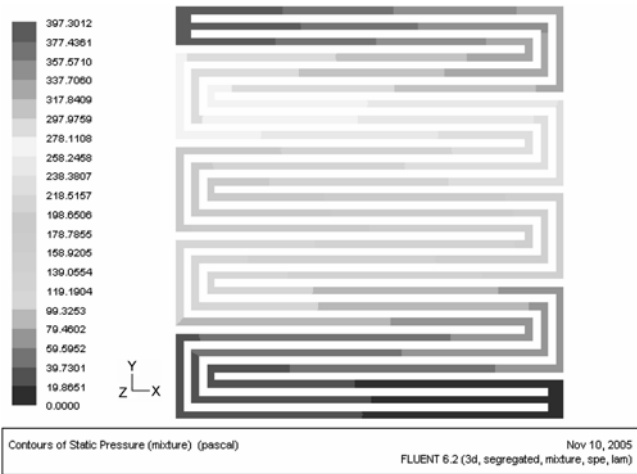


Fig. 6. Pressure distribution in anode channels for DMFC with serpentine flow field.

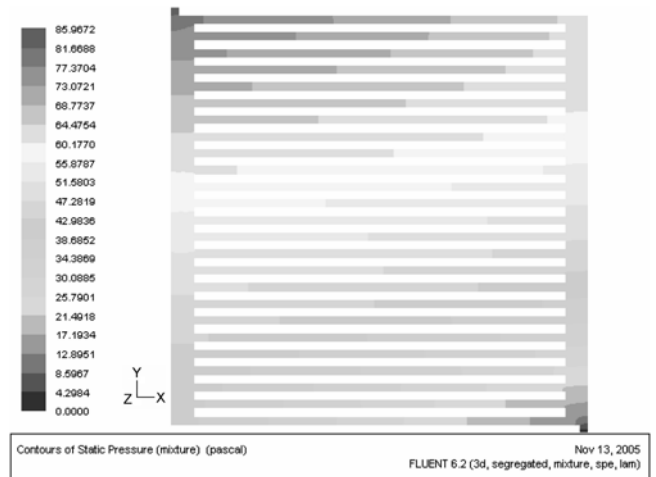


Fig. 8. Pressure distribution in anode channels for DMFC with parallel flow field.

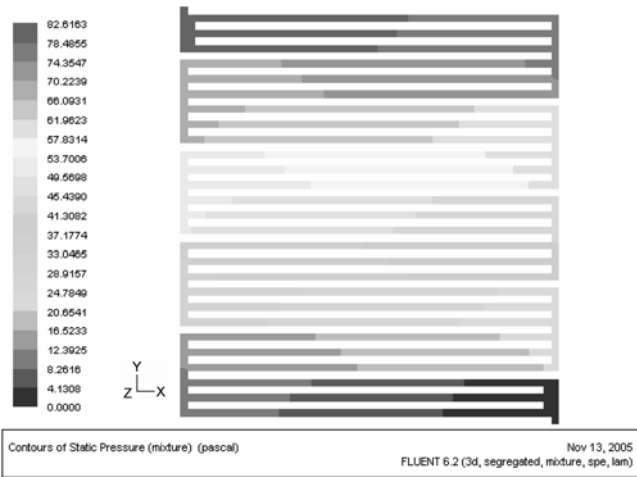


Fig. 7. Pressure distribution in anode channels for DMFC with zigzag flow field.

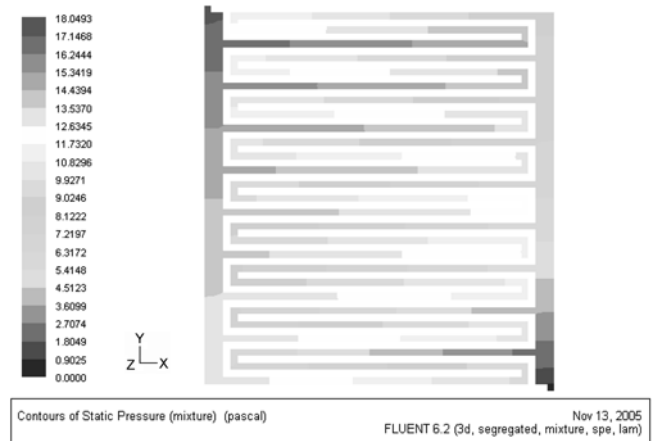


Fig. 9. Pressure distribution in anode channels for DMFC with semi-serpentine flow field.

증가하면 산소 환원 반응의 교환 전류 밀도가 증가하게 되며, 이것은 OCV(open circuit voltage)의 증가를 가져오게 된다. 그러나 가압 운전 을 위해서는 그에 따른 추가 비용과 에너지가 필요하게 되며 결국 효율의 감소로 이어지게 된다. 따라서 거시적인 관점에서 연료 전지의 전체 시스템의 성능 향상을 위해서는 유로내의 압력 강하를 최소화 하는 것이 무엇보다도 중요하다. 또한 연료전지 또는 스택 의 제작 시 환원극의 가스 흐름에 대한 압력 강하를 낮추기 위하여 적절한 유로 설계가 필요하다.

위 결과에서 볼 수 있듯이 Fig. 8, Fig. 9의 압력 강하가 Fig. 6, Fig. 7의 ΔP 보다 작다. 즉 압력 강하 측면에서는 parallel과 semi-serpentine이 zigzag와 serpentine보다 효과적임을 알 수 있다.

4-3. 메탄올 농도 분포

DMFC의 유로 접촉면에서 메탄올의 농도 분포를 보여주며, 확산층을 통해 반응물이 물질 전달 하여 촉매층에서 전기화학 반응 이 일어난다. 유로내에서 메탄올의 높은 농도 유지는 확산층에서 물질 전달을 쉽게 해주고, 촉매층의 반응성 증가로 연료전지의 성

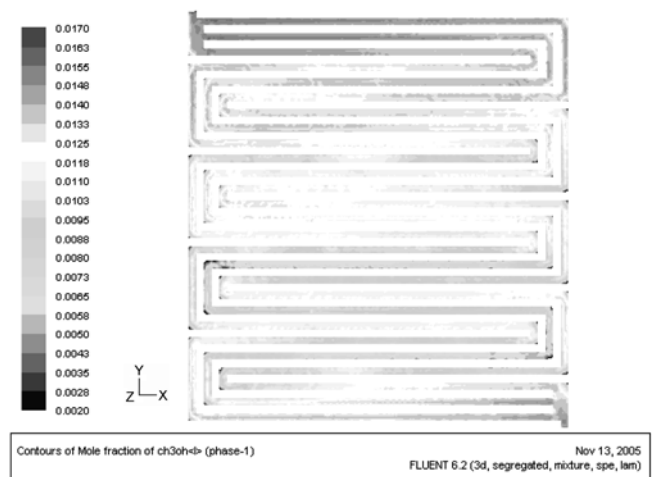


Fig. 10. Methanol mole fraction distribution in anode channels for DMFC with serpentine flow field.

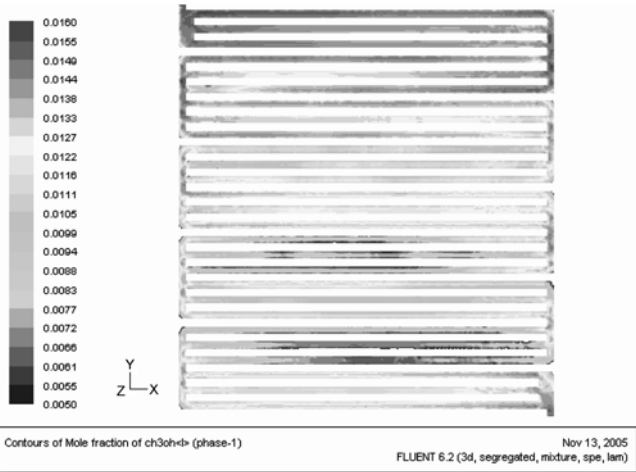


Fig. 11. Methanol mole fraction distribution in anode channels for DMFC with zigzag flow field.

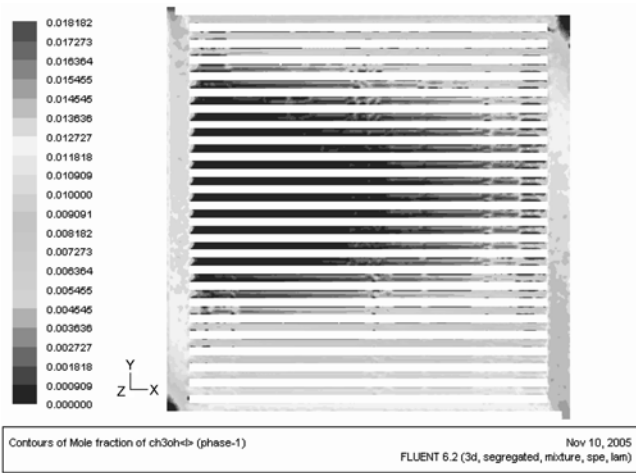


Fig. 12. Methanol mole fraction distribution in anode channels for DMFC with parallel flow field.

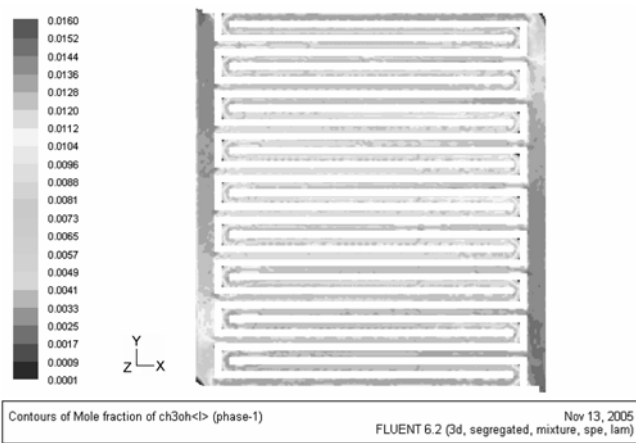


Fig. 13. Methanol mole fraction distribution in anode channels for DMFC with semi-serpentine flow field.

능을 향상 시킨다.

Serpentine과 zigzag는 메탄올 농도 분포 형태가 유사함을 보이며, 메탄올 농도가 유로를 따라 순차적으로 감소 됨을 Fig. 10, Fig. 11에서 알 수 있다.

Fig. 12는 유로를 따라 감소하다가 중간 부분에서 메탄올 농도가 현저하게 감소 됨을 알 수 있다. 이는 메탄올이 전기화학 반응으로 소비됨에 따라 이산화탄소의 발생으로 인한 흐름의 방해로 설명할 수 있으며, Fig 17의 실험 결과를 통해서도 설명 된다. Semi-serpentine은 유로를 따라 순차적으로 메탄올 농도가 감소하며, 비교적 균일한 메탄올 농도를 나타낸다. 따라서 serpentine과 parallel의 혼합 형태인 Fig. 13의semi-serpentine 형태가 가장 좋은 유로 설계라 할 수 있다.

4-4. 가스 농도 분포

DMFC의 유로에서 반응물 흐름의 병목 영역과 나쁜 흐름은 이산화탄소의 발생으로 인한 것으로 분석된다. 높은 가스 함유량은 연료의 흐름을 방해하고, 압력 강하를 발생 시킴으로써 연료전지 전체의 성능을 저하 시키게 된다. 따라서 연료전지의 유로내에 발생

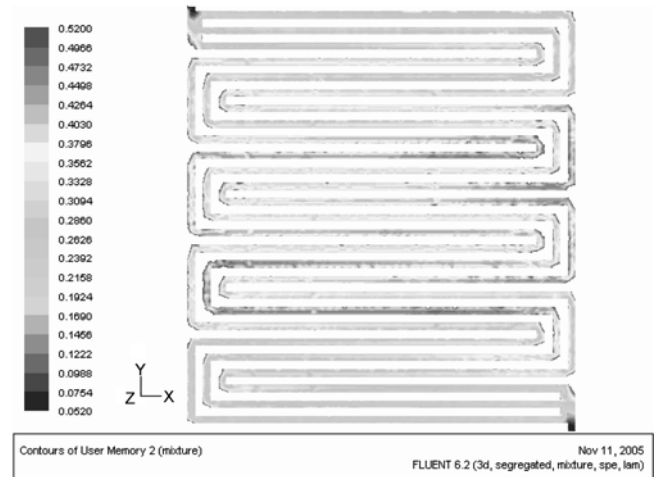


Fig. 14. Gas content distribution in anode channels for DMFC with serpentine flow field.

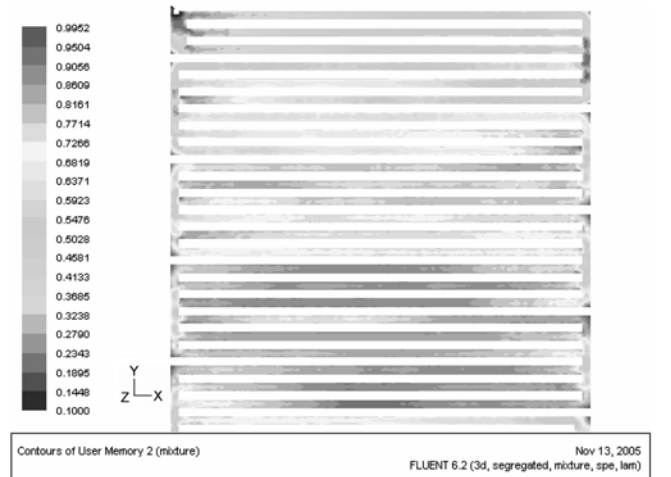


Fig. 15. Gas content distribution in anode channels for DMFC with zigzag flow field.

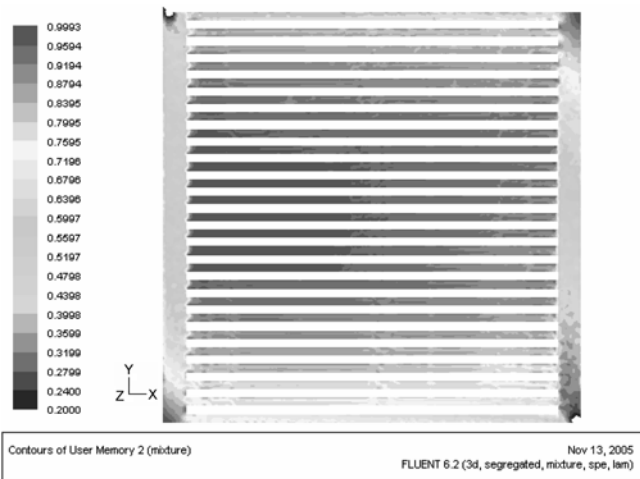


Fig. 16. Gas content distribution in anode channels for DMFC with parallel flow field.

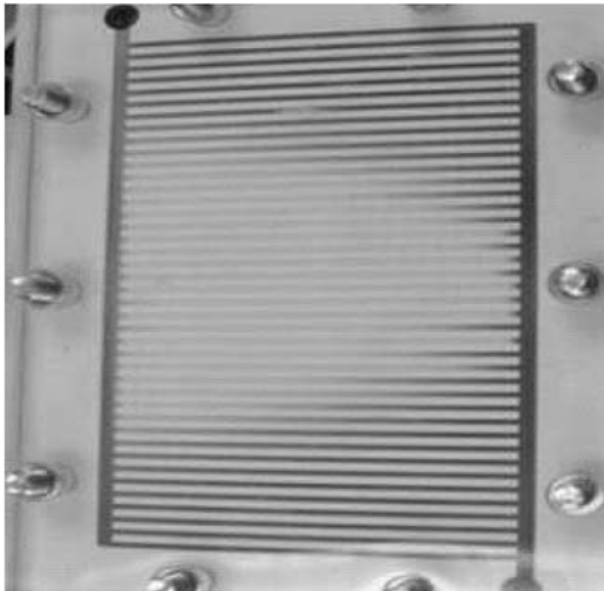


Fig. 17. Liquid distribution in experiment with parallel flow field.

되는 이산화탄소의 영향을 최소화할 수 있는 유로 설계가 필요하다.

Fig. 18의 semi-serpentine과 Fig. 15의 zigzag는 가스의 함유량의 형태가 유사함을 보여주지만 값은 매우 다르다. 또한 Serpentine의 유로 형태에서 평균 가스 함유량은 0.4304이나, 다른 유로 형태는 0.7이다. Serpentine의 높은 압력 강하는 이산화탄소의 영향과 가스 함유량의 감소로 Fig. 14에서 보여준다. Zigzag는 Serpentine와 유사한 유로 형태로서 가스의 농도 분포를 Fig. 15에서 알 수 있으며,

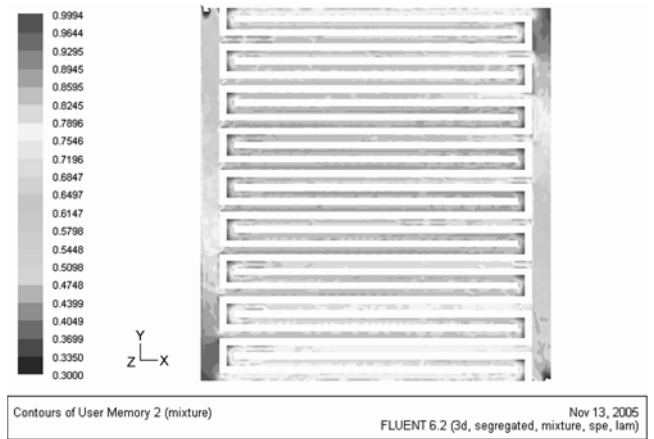


Fig. 18. Gas content distribution in anode channels for DMFC with semi-serpentine flow field.

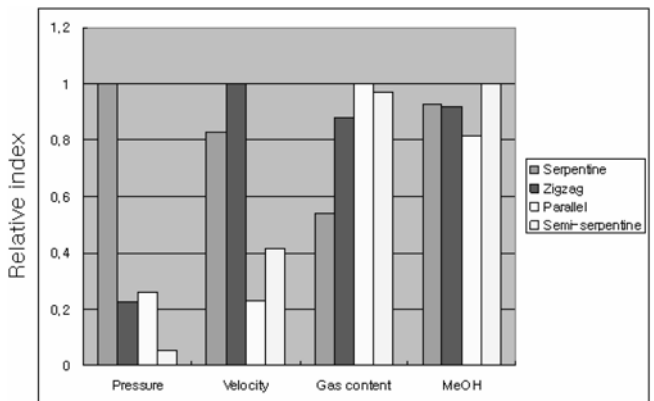


Fig. 19. Comparison of the different flow fields.

연료의 흐름 방해와 가스의 함유량이 순차적으로 증가함을 설명할 수 있다. Fig. 16의 parallel 유로 형태는 25번째 유로에서 출구와 입구의 연결이 되지 않는 것을 볼 수 있는데, 이는 이산화탄소의 발생으로 유로를 막고 있는 것으로 해석할 수 있다. Semi-serpentine은 비교적 균일한 가스 분포를 보이며, parallel보다 낮은 가스 함유량을 갖는다. Table 5는 각각의 유로 형태에 따른 전산모사 결과를 정량적으로 나타내었으며, Fig. 19에서는 유로 형태에 따른 압력, 속도, 가스 함유량, 메탄올 농도를 비교하였다.

5. 결 론

본 연구는 serpentine, zigzag, parallel, semi-serpentine의 4가지 형태의 유로 디자인을 전산 모사하고, CFD 모델링 바탕으로 two-fluid

Table 5. Characteristics of the different flow fields

Flow fields	Serpentine	Zigzag	Parallel	Semi-serpentine
Average pressure (Pa)	197.2543	44.72826	51.3640	10.5686
Average velocity (m/s)	0.0303	0.0365	0.0083	0.0151
Average gas content (-)	0.4304	0.7027	0.7978	0.7749
Average MeOH mole fraction (mol/mol)	0.0116	0.0115	0.0102	0.0125
Total volume (m ³)	1.384×10 ⁻⁶	1.400×10 ⁻⁶	1.384×10 ⁻⁶	1.477×10 ⁻⁶

모델을 개발하여 이산화탄소의 영향을 고려한 최적 유로를 설계하고 평가 하였다.

또한 개선된 two-fluid 모델을 적용하여 각각의 유로 형태에서 가스 함유량을 계산하여 연료전지에 미치는 영향을 예측하였으며, 압력, 속도, 메탄올 농도 분포 등을 계산하여 유로 형태에 따른 특성을 평가하였다.

본 연구에 적용한 semi-serpentine 유로 형태는 가장 널리 사용되고 있으며, 이산화탄소의 영향을 최소화할 수 있는 유로 형태로서 압력 강하가 가장 작으며, 균일한 가스의 분포를 보인다. 또한 메탄올 농도 분포가 균일하였으며, 속도가 균일한 분포를 보이고 있음을 알 수 있다.

Two-fluid 모델의 전산모사 결과 이산화탄소의 영향으로 발생하는 반응물 흐름의 병목영역이 실험 결과와 일치 하였으며, 반응물의 농도 및 생성물의 농도 분포를 예측하여 새로운 형태의 유로를 설계 하는데 많은 도움이 될 것으로 기대된다.

사용기호

C	: mass fraction [kg kg ⁻¹]
D _{eff}	: effective diffusion coefficient [m ² s ⁻¹]
F	: Faraday constant [C mol ⁻¹]
G	: gas flow rate [kg s ⁻¹]
g	: acceleration [m s ⁻²]
k	: permeability of porous material [m ²]
K	: distribution of the components [-]
L	: molar flow rate [mol s ⁻¹]
H	: membrane thickness [m]
I	: current [A m ⁻²]
h	: channel height [m]
M	: molecular weight [kg mol ⁻¹]
N	: mass flux [kg m ⁻² s ⁻¹]
P	: pressure [Pa]
R	: gas constant [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
S	: area [m ²]
T	: temperature [K]
u	: velocity vector [m s ⁻¹]
U ₀ ^{O₂}	: thermodynamic potential of oxygen reduction [V]
U ₀ ^{MeOH}	: thermodynamic potential of methanol oxidation [V]
V _{anode}	: volume of anode channels [m ³]
V _{cell}	: cell voltage [V]
x	: molar fraction in liquid phase [mol mol ⁻¹]; coordinate [m]
y	: molar fraction in gas phase [mol mol ⁻¹]; coordinate [m]
z	: coordinate [m]

그리스 문자

α	: transfer coefficient
ε _G	: gas content [m ³ m ⁻³]
γ	: local fractional vaporization; kinetic factor [-]
γ _c	: advection correction factor [-]
ρ	: density [kg m ⁻³]
Γ _G	: source of mass in gas phase [kg m ⁻³ s ⁻¹]

σ	: ionic conductivity of membrane [m Ω ⁻¹]
ψ	: coefficient [mol m ³]
μ	: viscosity [Pa s]
η	: overpotential [V]
λ	: feeding ratio of air and methanol [-]

위첨자

k	: component (MeOH, CO ₂ , H ₂ O, O ₂)
---	---

아래첨자

i	: component
in	: inlet
out	: outlet
L	: liquid
G	: gas
A	: anode
C	: cathode
eff	: effective
mix	: mixture
DL	: diffusion layer
ref	: reference
t	: total
s	: interface; solid

참고문헌

- Sokolichin, A., Eigenberger, G., Lapin A. and Lübbert, A. "Dynamic Numerical Simulation of Gas-liquid Two-phase Flows," *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 611-626(1997).
- Wang, Z. H. and Wang, C. Y. "Mathematical Modeling of Liquid-feed Direct Methanol Fuel Cells," *J. Elec. Soc.*, **150**(4), A508-A519(2003).
- Sundmacher, K. and Scott, K., "Direct Methanol Polymer Electrolyte Fuel Cell: Analysis of Charge and Mass Transfer in the Vapor-liquid-solid System," *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 2927-2936(1999).
- Danilov, V. A., Lim, J., Moon, I. and Choi, K. H. *A CFD-based Two-fluid Model for a DMFC*, AIChE Annual Meeting, October 30 – November 4, Cincinnati, Ohio(2005).
- Danilov, V. A., Lim, J. and Moon, I., "Three-Dimensional Two-Phase CFD Model for DMFC Design," *J. Power Sources*, **162**(2), 992-1002(2006).
- Danilov, V. A. and Moon, I., "Gas Management in Flow Field Design Using 3D DMFC Model under High Stoichiometric Feed," *Kor. J. Chem. Eng.*, **23**(5), 753-760(2006).
- Arico, A. S., Creti, P., Baglio, V., Modica E. and Antonucci, V., "Influence of Flow Field Design on the Performance of a Direct Methanol Fuel Cell," *J. Power Sources*, **91**, 202(2000).
- Argyropoulos, P., Scott, K. and Taama, W. M., "Carbon Dioxide Evolution Patterns in Direct Methanol Fuel Cells," *Elec. Acta.*, **44**, 3575(1999).
- Argyropoulos P., Scott, K. and Taama, W. M., "Modeling Pressure Distribution and Anode/Cathode Streams Vapor-liquid Equilibrium Composition in Liquid Feed Direct Methanol Fuel Cells," *Chem. Eng. J.*, **78**, 29-41(2000).

10. Bewer, T., Beckmann, T., Dohle, H., Mergel, J. and Stolten, D. "Novel Method for Investigation of Two-phase Flow in Liquid Feed Direct Methanol Fuel Cells Using an Aqueous H₂O₂ Solution," *J. Power Sources*, **125**, 1(2004).
11. Baxter, S. F., Battaglia, V. S. and White, R. E., "Methanol Fuel Cell Model: Anode," *J. Elec. Soc.*, **146**, 437 (1999).
12. Geiger, A., Lehmann, E., Vontobel, P. and Scherer, G. G., *Direct Methanol Fuel Cell – in situ Investigation of Carbon Dioxide Patterns in Anode Flow Fields by Neutron Radiography*, Scientific Report 2000, Volume V, p.86-87, ed. by: C. Daum and J. Leuenberger, Switzerland, <http://www1.psi.ch/>.
13. Kulikovskiy, A. A. "Model of the Flow with Bubbles in the Anode Channel and Performance of a Direct Methanol Fuel Cell," *Elec. Com.*, **7**, 237(2005).
14. Lim, J., Danilov, V. A., Cho, Y., Choi, K., Chang, H. and Moon, I., *Flow Field Design for Gas Management in a Direct Methanol Fuel Cell with a Bipolar Plate*, in: Proceeding of PSE ASIA(2005).
15. Danilov, V.A. and Il Moon, *A nonisothermal two-phase model for a DMFC*, 17th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2006, Praha, Czech Republic, Aug., 27-31 (2006).
16. Ilyong Jeong and Il Moon, *The Evaluation of the Feeding Effect on Liquid-Feed Dmfc Using Rigorous Dynamic Simulation*, 2006 AIChE Annual meeting, San Francisco, California, USA, Nov., 12-17(2006).
17. Sundmacher, K., Schultz, T., Zhou, S., Scott, K., Ginkel, M. and Gilles, E. D., "Dynamics of the Direct Methanol Fuel Cell (DMFC): Experiments and Model-based Analysis", *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 333(2001).
18. Triplett, K. A., Ghiaasiaan, S. M., Abdel-Khalik, S. I., LeMouel, A. and McCord, B. N., "Gas-liquid Two-phase Flow in Microchannels Part II: Void Fraction and Pressure Drop," *Int. J. Mult. Flow.*, **25**, 395(1999).
19. Yang, H. and Zhao, T. S., "Effect of Anode Flow Field Design on the Performance of Liquid Feed Direct Methanol Fuel Cells," *Elec. Acta.*, **50**, 3243-3252(2005).
20. Yang, H., Zhao, T. S. and Ye, Q., "Pressure Drop Behavior in the Anode Flow Field of Liquid Feed Direct Methanol Fuel Cells," *J. Power Sources*, **142**, 117-124(2005).
21. Yang, H., Zhao, T. S. and Cheng, P., "Gas-Liquid Two-phase Flow Patterns in a Miniature Square Channel with a Gas Permeable Sidewall," *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **47**, 5725(2004).
21. Wang, Z. H., Wang, C. Y. and Chen, K. S., "Two-phase Flow and Transport in the Air Cathode of Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Power Sources*, **94**, 40-50(2001).