

직접메탄올 연료전지의 Multiscale 모델링 및 전산모사

김민수·이영희·김정환·김홍성·임태훈*·문일[†]

연세대학교 화공생명공학과, *한국과학기술연구원

(2009년 12월 10일 접수, 2009년 12월 31일 수정, 2010년 1월 26일 채택)

Multiscale Modeling and Simulation of Direct Methanol Fuel Cell

Minsu Kim, Younghee Lee, Junghwan Kim, Hongsung Kim, Taehoon Lim*, and Il Moon[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Center for Fuel Cell Research, KIST (Korea Institute of Science and Technology), Seoul 136-791, Korea

(Received December 10, 2009, Revised December 31, 2009, Accepted January 26, 2010)

요약: 본 연구는 차세대 에너지원으로 주목 받고 있는 직접메탄올연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)에 대해 multiscale 기법을 사용하여 DMFC의 MEA부분에 대한 상세 모델링 및 전산모사를 통한 이론적 고찰을 시도하였다. 본 연구에서 이용한 multiscale 모델링 방법은 공정시스템 공학의 kinetic 중심의 모델링 방법과 전산유체역학(Computational Fluid Dynamics, CFD)의 유동중심의 모델링 방법을 유기적으로 결합하여 모사 중간에 필요한 데이터 교환을 함으로써 정확한 모델링 및 전산모사 결과를 얻었다. CFD 모델링으로 유체 이동현상을 3차원으로 해석하였고, 동시에 복잡한 비선형 대수방정식으로 표현되는 반응속도, 전기화학반응을 DAE (Differential & Algebraic Equation) solver로 계산하였다. 모델은 메탄올의 산화반응과 산소의 환원반응을 중심으로 MEA (Membrane Electrode Assembly)부분에서 물리화학적, 전기적 현상 현상을 규명하고, 반응 메커니즘을 구성하였다. MEA 모델은 3차원 공간에서 변위를 가지는 3차원 모델로 구성하였으며, 정상상태 및 등온공정의 조건하에 수립되었다. 이를 통해 channel을 포함한 MEA 부분에서 발생하는 물리적, 화학적, 전기적 현상을 정확히 예측 할 수 있다. 본 연구를 통해 수행된 결과는 DMFC의 실험계획 및 운전조건을 도출함에 있어 매우 유용한 역할을 할 수 있을 것으로 사료되며, 추가적인 연구를 통해 DMFC의 상용화에 크게 이바지 할 수 있을 것으로 사료된다.

Abstract: This study focuses on the modeling of DMFC to predict the characteristics and to improve its performance. This modeling requires deep understanding of the design and operating parameters that influence on the cell potential. Furthermore, the knowledge with reference to electrochemistry, transport phenomena and fluid dynamics should be employed for the duration of mathematical description of the given process. Considering the fact that MEA is the nucleus of DMFC, special attention was made to the development of mathematical model of MEA. Multiscale modeling is comprised of process modeling as well as a computational fluid dynamics (CFD) modeling. The CFD packages and process simulation tools are used in simulating the steady-state process. The process simulation tool calculates the electrochemical kinetics as well as the change of fractions, and at the same time, CFD calculates various balance equations. The integrated simulation with multi-scale modeling explains experimental observations of transparent DMFC.

Keywords: direct methanol fuel cell, multiscale modeling, CFD, process simulation

1. 서론

DMFC에 대한 연구는 크게 실험적인 방법과 이를 이론적으로 뒷받침 해 줄 수 있는 모델링 및 전산모사의 두 부분으로 나뉘어져 수행되고 있다. 본 절에서는 DMFC의

공정 모델링 및 전산모사의 연구현황과 문제점에 대하여 논의 하였다. K. Scott *et al.*[1]의 연구에서는 정상상태, 등온상태, 1차원 공간에서 일어나는 물리적, 전기화학 현상을 바탕으로 모델을 적용하였다. 전해질로 작용하는 고분자 막은 완전히 젖어있는 상태로 존재한다고 가정하였으며, 양전하 때문에 발생하는 항력(drag force)을 고려하였다. Cathode의 diffusion layer에서 생성되는

[†]주저자(e-mail: ilmoon@yonsei.ac.kr)

물에 대해서는 고려하였으나 실제로 발생하는 물의 범람 (flooding)을 예측하는 것이 불가능 하였고, anode 영역에서만 모델을 세웠다. K. Sundmacher *et al.*[2]의 연구에서는 등온상태, 1차원모델, 비정상상태에 대해 수학적 모델을 수립하고 모사를 시도하였다. 이 모델에서는 시간에 따른 반응물질의 이동현상과 관계되는 영향들 (membrane conductivity) 등을 고려하였으나, 물의 이동은 양전하 때문에 물 분자의 항력에만 기인한 것으로 가정하였다. Z. H. Wang *et al.*[6]의 연구에서는 정상상태, 2차원 상태에서의 cathode에서 발생하는 물질전달 현상을 밝혀내기 위해서 노력을 하였으며, 다양한 혼합 물질에 의해 혼합물질에 의해 얻어진 실험결과를 분석하였고, two-phase를 고려하여 모델링 하였다. 그러나 이 모델은 cathode의 diffusion layer에서 물이 형성되는 과정을 설명하기 어려웠으며, 따라서 높은 전류밀도에서 전달현상을 예측하기 어려웠다. K. T. Jeng, C. W. Chen[4]의 연구에서는 anode 영역을 diffusion, catalyst, membrane으로 나누고 각 영역에서 발생하는 물리적, 화학적 현상을 모델링 하였고, 메탄올 농도에 따른 크로스오버 현상을 구현하였다. 또한 catalyst layer의 두께에 따른 overpotential의 변화를 알아보았으며, 메탄올 크로스오버에 따른 전류밀도를 계산하였다. A. A. Kulikovskiy[7,8]의 연구에서는 운전 성능 curve를 통해 DMFC의 운전조건 및 모델의 영향을 예측하여 파라미터를 예측하였다. 지금까지의 연구동향을 살펴보면 1차원모델, 등온상태, 정상상태로 가정하여, 수학적 모델을 수립하였으며, 공정 모사를 수행하였다. 공정에 대한 결과를 실험 결과와 비교하여 좋은 결과를 얻을 수 있었지만, cathode catalyst layer에서 반응에 의해 생성되는 물의 흐름과 양에 대해서 정확한 결과를 예측하지 못하고 있으며, anode 영역에서 발생하는 이산화탄소의 영향에 관한 연구가 미흡한 것으로 나타났다. Z. H. Wang와 C. Y. Wang [5,6]의 연구에서는 이전에 세웠던 모델과 달리 concentrated solution theory를 사용하여 MEA를 각 영역에 대해서 정상상태, 2차원 모델을 수립하였다. 물질의 상태를 two-phase를 고려하여 모델을 수립하였으며, 메탄올 농도와 온도에 따른 성능차이를 비교, 분석하였다. 또한 실험적 연구결과를 기초로 하여 모델링을 시도하였으며, 실험결과와 비교하여 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 DMFC연구들은 전 모델보다 2차원, 3차원 모델에 대하여 공정모사를 수행하였다. 대부분 정상상태, 등온상태의 조건을 기준으로 모사를 하였으며, 구체적인 모

델로 세분화 하여 연구를 진행하고 있다. 특히, 물에 대한 영향과 이산화탄소, 메탄올 크로스오버 등에 대해서 고려를 하였으나, 아직까지 정확한 결과를 얻지 못하고 있다. 또한 상변화와 생성되는 물에 대한 흐름과 이에 따라 수반되는 현상에 대하여 쉽게 규명을 할 수 없기 때문에 많은 연구와 노력이 필요하다.

2. 이론적 배경

2.1. Dynamic Simulator

본 연구에서는 공정시스템공학의 상용소프트웨어 중 하나인 gPROMS를 사용하여 연구를 수행하였다. gPROMS는 기존 공정모사기가 가지고 있는 모델링과 제어 능력, 공정 설비 내에서 일어나는 반응을 3차원적(반응층 내의 혼합과 기화학적 구조)으로 분석할 수 있는 능력을 가지고 있다. 시간 축뿐만 아니라, 공간상의 다차원인 모델링 (distributed model)을 지원하는 최초의 공정 모델링 도구이다. 또한 공간차원의 한계가 없이 사용될 수 있어 엔지니어가 공정 모델을 작성할 때, 처음에는 이상적인 혼합이 이루어지는 간단한 모델로 개발을 시작해서 더욱 복잡한 다차원 모델로 손쉽게 바꾸어 나갈 수 있다. gPROMS의 다른 능력은 정상상태와 동적 상태 시뮬레이션과 파라미터 추정을 모두 할 수 있다. 이러한 장점 때문에 이미 많은 관형반응기, 흡착, 증류, 크로마토그래피 등에 사용되는 충전탑, 막분리 등의 공정에 성공적으로 사용되고 있다. 또한 gPROMS는 고체상을 다룰 수 있기 때문에 결정화기에서의 입자 분포, 또는 고분자 반응에서의 분자량 분포 등의 공정을 다룰 수 있다. 일반적인 물성치 데이터베이스를 사용할 수 있고, 외부의 그래픽 사용자 인터페이스나, 모델 라이브러리 등을 사용할 수 있다. 또한 CAPE-Open 규약에 맞추어 오픈 솔루션을 제공하고 있기 때문에 4단계에 걸쳐서 컴포넌트 통합을 이루고 있다. 또한 HYSYS, ASPEN, CFD와 같은 공정 모사 소프트웨어와 SCADA와 같은 제어 소프트웨어와도 호환이 가능하다. 그래서 gPROMS의 상호운용(interoperability)은 사용자들에게 가장 좋은 컴포넌트들과 자신이 가지고 있는 기술을 모아서 손쉽게 통합 공정모사 환경을 만들 수 있게 한다[9,10].

2.2. 전산유체역학(CFD)

1950년대부터 컴퓨터의 획기적인 발전에 힘입어 이 공학의 분야에서 컴퓨터를 이용한 학문의 발전이 계속적

으로 눈부시게 이루어져 왔다. 특히 전산해석기법을 유체 역학에 응용하는 전산 유체역학(computational fluid dynamics, CFD)은 컴퓨터를 이용하여 각종 유체의 유동 및 에너지 전달 현상 등을 연구하는 방법론으로서, 유동을 지배하는 편미분 방정식을 근사적인 대수 방정식으로 바꾸고 이의 해를 수치적으로 풀어 유동을 해석하는 학문이다. 이미 약 150년 전부터 유명한 Navier-Stokes Equation 이 널리 알려져 오고 있으나, Navier-Stokes Equation을 직접 풀어 유동을 해석할 수 있는 경우는 단순한 물체 주위에 유동에 한하고 경계조건이 역시 매우 간단할 경우에만 가능하다. 대부분의 실제 공학 문제에서는 Navier-Stokes Equation을 직접 해석적으로 풀어 유동 현상을 이해한다는 것은 거의 불가능하다. 그러므로 예전에는 여러 가지 가정을 도입하여 비선형 Navier-Stokes Equation을 선형화하고 대상 물체 및 경계조건 등을 단순화 시켜 유동해석을 하였으나, 실제 대부분은 실험에 의존해 오고 있다. 그러나 열 및 유체의 흐름의 대부분은 난류현상과 함께 수반된다. 이런 현상을 수학적으로 적절하게 모델링하기 힘들고, 주어진 모델링을 이용하여 많은 계산시간이 필요한 분야이다. 비선형 연립 편미분 방정식으로 표현되기 때문에 해석결과에 따라 비교적 심한 오차가 존재하게 된다. 컴퓨터의 성능과 모델링 기법의 발달로 인하여 전산유체역학기법은 자동차나 항공기에 대한 공기 유동 해석, 전기전자장비 내에서의 열 유동해석, 연소 현상을 동반하는 유동해석 등 조선, 토목, 해양, 기상, 환경, 화공, 핵공학 등의 공학전반에 걸쳐 폭넓게 적용되고 있다. 본 연구에서는 유동해석을 위하여 FLUENT를 사용하여 연구를 수행하였다. FLUENT는 CFX, STAR-CD, PHOENICS와 더불어 현재 전 세계적으로 가장 많이 사용되고 있는 전산유체역학 상용소프트웨어 중에 하나이다. 다양한 모형에 응용이 가능하여 화학반응이 있는 혼합 반응기 특성해석, 항공기의 기하학적 특성에 따른 흐름 특성 해석, 자동차의 엔진이나 보일러 같은 연소 해석 등 다양하게 활용되고 있다. 그러나 FLUENT는 현재 전기화학 반응에 대한 소스의 지원이 없기 때문에 공정시스템 공학의 상용 소프트웨어인 gPROMS와 상호 작용하여 단위전지에서 발생하는 물리, 화학적 현상에 대하여 전산모사를 수행하였다[9,10].

2.3. Dynamic Simulator와 전산유체역학

앞 절에서 살펴본 바와 같이 공정시스템 공학의 기법을 통하여 복잡하고 넓은 범위(다성분계공정, 다상공정, 반응

Table 1. Comparison Chart between FLUENT & gPROMS

Content	FLUENT gPROMS		
Detailed treatment of fluid mechanics & mixing	O	X	
Solving equations in irregular geometries	O	X	
Handling very large number of equations	O	O	
Multi-component phase equilibrium	X	O	
Multi-component inter-phase mass transfer	X	O	
Modeling complex reaction schemes	O	O	
Capability to model any complex phenomena	X	O	
Multiple units with recycles	X	O	
Analysis of flowsheets involving	Multiple units	X	O
	Control strategies	X	O
	Complex operating procedures	X	O

공정 등)의 연속 및 불연속공정과 정상상태 및 비정상 상태에 대한 특성을 정확히 예측할 수 있다. 그러나 각각의 단위공정 안에서의 성질에 대한 공간적 변화나 장치의 geometry 등에 대한 정확한 기술과 예측의 문제점이 지적되고 있다. 반면 전산유체역학의 경우 유체 및 열 이동현상에 대해서는 매우 정확한 결과를 얻을 수 있으나 사용물질의 상변화, 화학반응, 결정화, 전기화학 과 같은 반응속도론 등을 효과적으로 처리할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 본 연구에서 사용되고 있는 공정 시스템공학 소프트웨어인 gPROMS와 전산유체역학 소프트웨어인 FLUENT인 장단점을 비교하면 Table 1과 같다. 두 소프트웨어의 단점을 보완하고 장점을 살려 정확한 결과를 얻기 위해서는 소프트웨어를 유기적으로 함께 사용하는 것이 필요하다[9-11].

2.4. Multiscale 모델링 기법

공정 모델링을 통하여 수립된 수학적 모델에 운전 및 설계조건을 반영하여 공정 모사를 수행한다. 현재까지 대부분의 공정 모사의 경우 반응속도론, 물질과 에너지 수지 등을 주로 고려하여 문제를 해결하였으며, 유체의 운동에 따른 운동량 수지, 혼합에 따른 영향 등을 고려하지 않았다. 그러나 이러한 접근방법으로는 정확한 결과를 얻기가 어려우며, 차후 단위전지를 스택 할 경우 현상을 정확히 예측하는 것이 불가능하게 된다. 본 연구에서는 공정모사를 위해 많이 사용되고 있는 gPROMS와 전산유체역학에서 가장 많이 사용하고 있는 FLUENT를 이용하여 단위전지와 MEA에 대한 기본 구조와 물리적 현상에 대해서 전산모사를 수행하였다[11]. gPROMS는

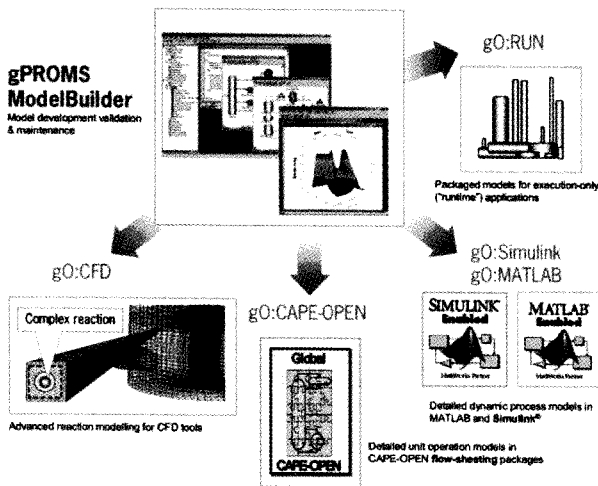


Fig. 1. General process modelling system.

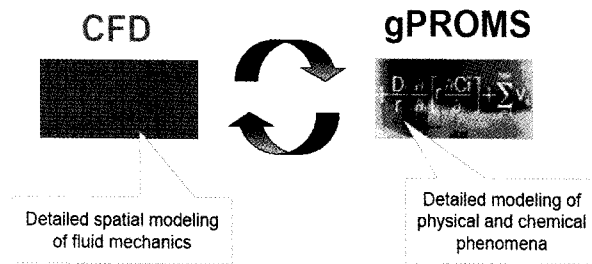


Fig. 2. Couple CFD and gPROMS model.

반응속도론, 질량과 에너지 수지에 의한 변화를 계산하는 역할을 하며, 계산된 중간 결과는 FLUENT에 연결하여 동시에 공정모사를 수행한다. 이러한, 두 가지의 소프트웨어를 적용하기 위한 모델의 기본 개념을 Fig. 2에 나타내었다.

유체역학에 관련되어 있는 부분은 FLUENT에서 수행을 하며, 그 밖의 전기화학반응에 대해서는 gPROMS에 의해 모사 된다. Fig. 3에 보면 경계를 중심으로 인접하고 있는 격자와 격자가 서로 데이터를 주고 받는 형태의 membrane 모델을 적용하였다. 이러한 방법을 이용하여 MEA에 대한 전산모사를 수행하였다.

2.5. Mathematical Model

MEA는 DMFC에서 뿐 아니라 다른 종류의 연료전지에서 핵심이 되는 부분이므로 본 연구에서는 MEA에 대한 공정 모델링 및 모사를 중점적으로 수행하였다. 유로에 따라 공급되는 연료 및 공기는 MEA 부분에서 전기화학 반응이 일어나기 때문에, 이온의 흐름과 반응에 의해 생성되는 물질의 영향이 매우 크며, cell potential

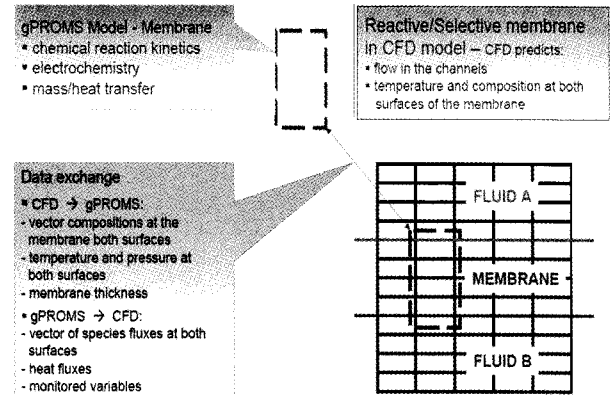


Fig. 3. gPROMS objective for reactive CFD.

및 전류밀도 분포를 얻을 수 있다. MEA의 성능을 향상시키기 위해서 반응속도론, 저항과 물질의 이동현상, 유체역학 등을 고려하고, MEA의 크기 및 구조를 바탕으로 stacking을 통해 DMFC를 만들 수 있다. 이러한 중요성을 고려할 때, MEA에 대한 정확한 현상을 규명하고 실험에서 얻은 결과를 통하여 상세 모델링 및 공정 모사를 수행하는 것은 매우 중요한 일이다. MEA의 내부적인 현상에 대한 상세한 수학적 모델을 세우고 대상 시스템에 따른 매개변수와 물성치를 통하여 공정 모사를 수행함으로써 더 정확한 결과를 예측할 수 있다. 또한 유체의 흐름과 혼합 효과를 고려하여 MEA에 대한 현상을 정확하게 규명하고자 하였으며, 이를 통해 얻은 결과는 보다 우수한 성능과 효율을 갖는 연료전지 개발을 위한 자료로 사용할 수 있을 것이다. MEA에서 일어나고 있는 여러 현상들은 Table 2에 정리하였다[5].

본 장에서는 MEA에서 일어나는 물리적, 화학적 현상과 전기화학에 대하여 자세히 논하였으며, 이를 바탕으로 하여 수학적 모델을 구성하였다. 수학적 모델을 완성하기 위하여 아래와 같은 가정이 사용되었다.

- 1) 반응물질은 정상상태이다.
- 2) 혼합기체는 비압축성인 이상 유체이다.
- 3) 연료전지 안에서의 흐름은 어느 곳에서든지 층류이다.
- 4) 다공성 매체 안에서 반응기체의 유효확산계수(Effective Diffusion Coefficient)는 일정하다.
- 5) 등온 상태이다(온도변화를 고려하지 않는다).
- 6) MEA 영역에서는 등방성(Isotropic)이며, 균일 촉매 반응계이다.
- 7) 전기화학반응은 Butler-Volmer 반응속도론에 의해 지배를 받는다.

Table 2. Physical & Chemical Phenomenon on MEA

MEA Component		Phenomena
Anode	Diffusion layer	<input type="checkbox"/> Fuel supply and distribution (methanol/fuel) <input type="checkbox"/> Electron conduction (solid phase potential) <input type="checkbox"/> Heat transport from reaction zone
	Catalyst layer	<input type="checkbox"/> Catalyst of anode reaction ($CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$) <input type="checkbox"/> Proton conduction into membrane (electrolyte phase potential) <input type="checkbox"/> Electron conduction into substrate (solid phase potential) <input type="checkbox"/> Methanol transport <input type="checkbox"/> Heat transport <input type="checkbox"/> Carbon dioxide generation
Proton exchange membrane		<input type="checkbox"/> Proton conduction (electrolyte phase potential) <input type="checkbox"/> Water transport - H_2O electro-osmotic drag - Diffusion (concentration gradient) - Convection (pressure gradient) <input type="checkbox"/> Methanol transport - CH_3OH crossover (parasitic current density)
Cathode	Catalyst layer	<input type="checkbox"/> Catalyst of cathode reaction ($O_2 + 4H^+ \rightarrow 2H_2O - 4e^-$) <input type="checkbox"/> Oxygen transport to reaction sites <input type="checkbox"/> Proton conduction from membrane to reaction sites (electrolyte phase potential) <input type="checkbox"/> Electron conduction from substrate to reaction zone (solid phase potential) <input type="checkbox"/> Water generation from reactive zone into substrate <input type="checkbox"/> Heat generation/removal
	Diffusion layer	<input type="checkbox"/> Oxidant supply and distribution (oxygen/air) <input type="checkbox"/> Electron conduction toward reaction zone <input type="checkbox"/> Water transport (liquid & vapor)

8) Membrane은 어떠한 기체, 액체도 통과시키지 않는다.

9) MEA의 cathode 부분에서 생성되는 물의 전달 현상에 대해서는 생성되는 물의 물분율을 통하여 나타내었다.

10) 높은 전류 밀도의 현상에 대해서는 고려를 하지 않았다.

2.6. Diffusion Layer

Diffusion layer에서는 전기화학반응이 일어나지 않고 유체의 확산 및 전달 현상만이 존재한다. Anode와 cathode의 두 가지 경우에 같은 현상이 일어나므로 같은 식을 사용하고 있지만, 매개변수와 운전조건(유체의 종류, 유체의 농도, 압력 등)이 다르게 적용이 된다[6,12-14].

1) Continuity equation

$$\nabla \cdot (\epsilon \rho u) = 0$$

2) Momentum conservation

$$\nabla \cdot (\epsilon \rho u u) = \nabla \cdot (\epsilon \mu \nabla u) - \epsilon \nabla p + \rho g + S_s$$

3) Species conservation

$$\nabla \cdot (\rho u C^k) = \nabla \cdot (\rho D_{eff}^k \nabla C^k) + S_k$$

여기서 k = CH₃OH, H₂O, O₂, CO₂.

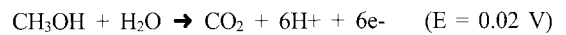
4) Charge conservation

$$\sigma_e^{eff} \nabla \phi_e + S_\phi = 0$$

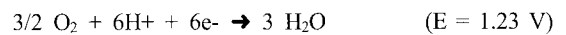
2.7. Catalyst Layer

Anode와 cathode의 catalyst layer에서는 아래와 같은 전기화학반응이 일어난다.

Anode Reaction



Cathode Reaction



Anode의 catalyst layer에서 메탄올이 반응하여 수소이온과 전자로 나누어지면서, 수소이온은 고분자 막으로 이동을 하여 막전위를 발생시킨다. 그러나, 전자는 수소

이온과 반대방향으로 이동하여 집전체에서 모여져 탄소상의 전위가 발생하게 된다. 이와 마찬가지로 cathode의 catalyst layer에서는 막을 통해 이동한 수소이온과 산소가 외부회로를 통해 전달된 전자가 함께 반응하여 물을 생성하며 이때 막전위 및 탄소상 전위가 발생한다 [6,12-14].

1) Continuity equation

$$\nabla \cdot (\epsilon \rho u) = 0$$

2) Momentum conservation

$$\nabla \cdot (\epsilon \rho u u) = \nabla \cdot (\epsilon \mu \nabla u) - \epsilon \nabla p + \rho g + S_u$$

3) Species conservation

$$\nabla \cdot (\rho u C^k) = \nabla \cdot (\rho D_{eff}^k \nabla C^k) + S_k$$

여기서 $k = \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{CO}_2$.

4) Charge conservation

$$\sigma_e^{eff} \nabla \phi_e + S_\phi = 0$$

2.8. Membrane

Membrane은 a node에서 생성된 수소이온만을 선택적으로 통과시키며, 전자의 이동을 차단해야 하는 선택적 이온전도체의 성격을 가져야 한다. Membrane의 전도성과 선택성이 낮은 경우 열고자 하는 전지 성능에 커다란 영향을 줄 수 있다. 수소이온이 membrane을 효과적으로 통과하기 위해 membrane은 일정량의 물을 함유하고 있어야 하며, 이는 반응기체의 가습과 물의 이동을 통하여 이루어진다. 막이 건조하면 수소이온 전도도가 감소하여 전극의 성능이 저하되는 반면, 과량의 물이 cathode로 공급되면 반응에 의해 생성된 물과 함께 범람이 일어나 전지의 성능을 감소시킨다. 따라서 DMFC에서 membrane의 수분 함량의 제어는 중요한 의미를 가지며, 이에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[6,12-14].

물의 이동은 anode와 cathode에 대한 전위차에 의해서 cathode에서 anode로 이동하는 수소이온의 electro-osmotic drag 현상과 메탄올 수용액의 크로스오버 현상으로 발생된다. Electro-osmotic drag, 메탄올 크로스오버현상과 cathode에서의 물의 생성은 과량의 물이 생기게 되므로 농도 구배가 존재하게 된다.

1) Continuity equation

$$\nabla \cdot (\epsilon \rho u) = 0$$

Table 3. Source Term

Source term	S_k	S_ϕ
Diffusion layer	0	0
Catalyst layer	$\frac{M_{\text{CH}_3\text{OH}} j}{6F}$ for CH_3OH	j
	$\frac{M_{\text{CO}_2} j}{6F}$ for CO_2	
	$\frac{M_{\text{O}_2} j}{4F}$ for O_2	
	$\frac{M_{\text{H}_2\text{O}} j}{2F}$ for H_2O	
Membrane	0	0

2) Momentum conservation

$$\nabla \cdot (\epsilon \rho u u) = \nabla \cdot (\epsilon \mu \nabla u) - \epsilon \nabla p + \rho g + S_u$$

3) Species conservation

$$\nabla \cdot (\rho u C^k) = \nabla \cdot (\rho D_{eff}^k \nabla C^k) + S_k$$

여기서 $k = \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{CO}_2$.

4) Charge conservation

$$\sigma_e^{eff} \nabla \phi_e + S_\phi = 0$$

2.9. Source Term

유체의 유동에 가장 일반적으로 사용되는 식은 Navier-Stokes Equation이나 연료전지의 경우 anode와 cathode에서 일어나는 전기화학반응에서의 물리적 현상을 고려해야 한다. 본 연구에서는 diffusion layer에서는 일반화된 Darcy Equation을 사용하였으며, catalyst layer나 membrane에서는 Schlögl's Equation의 일반화된 형태를 사용하여 수학적 모델을 수립하였다. Table 3은 전기화학반응에 의해 변화되는 물질의 source term에 대하여 나타내었다[6,12-14].

2.10. Boundary Condition

전산 모사에 필요한 경계조건 및 MEA 내부에서 발생되는 potential 분포는 Fig. 4에 나타내었다[9,16].

3. 결과 및 고찰

3.1. 설계 및 운전조건

MEA의 운전변수 값(속도, 농도, 전압, 전류밀도 등) 3차원 공간에서 위치에 따라 변화되며, 이에 대한 모델링

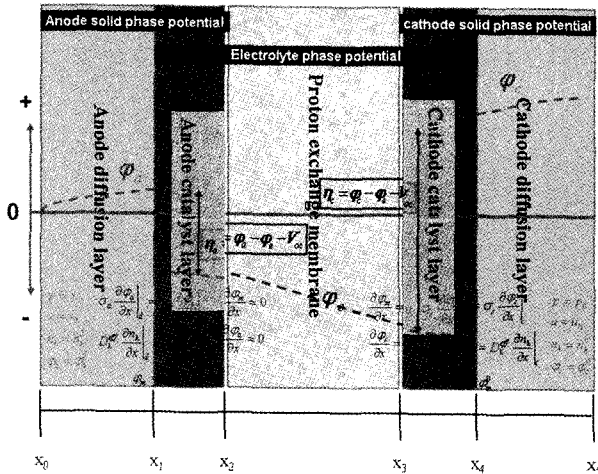


Fig. 4. Boundary conditions and potential distributions.

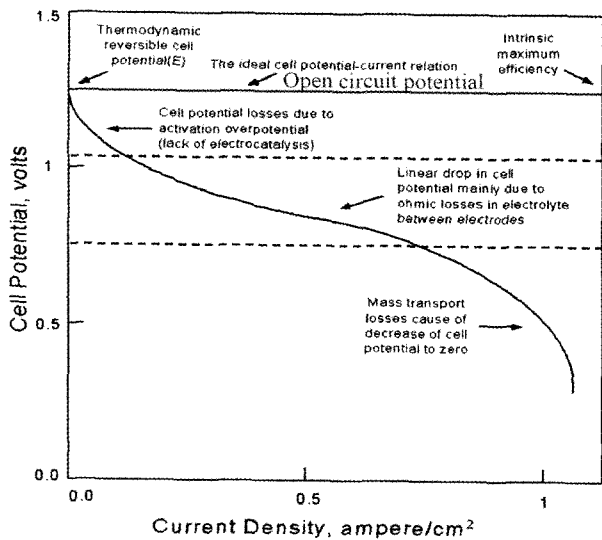


Fig. 5. Polarization curve.

과 전산모사를 수행하기 위해 Fig. 5와 같이 FLUENT 상에서 mapping 하였다. Fuel channel은 anode를 air channel은 cathode를, solid는 membrane을 각각 나타내고 있다. Fuel channel과 air channel은 전기화학반응이 존재하지 않으므로 FLUENT를 통해 유체의 유동현상에 대한 모사를 수행하며, 전기화학반응이 일어나는 solid 부분에 대한 거동은 gPROMS를 통하여 계산하게 된다. Solid의 양 경계(boundaries)에서 계산 결과는 주어진 protocol에 의해 교환되게 된다. 전산모사에 사용된 단위전지의 설계 및 운전 조건은 Table 4에 나타내었으며, 단위전지의 물성치 및 여러 매개변수의 값들은 Table 5에 기술하였다.

Table 4. Operation Conditions of 1.4 cm² DMFC

Parameter	Value
Cell length	0.07 m
Anode height	0.002 m
Cathode height	0.002 m
PEM thickness	0.000185 m
Operating temperature	353 K, 333 K
Cathode channel pressure	1 atm
Anode channel pressure	1 atm
Inlet velocity of cathode channel	0.2 m/s
Inlet velocity of anode channel	0.0006 m/s
Inlet methanol concentration	0.032 (1 M) kg/kg
Inlet oxygen concentration	0.21 kg/kg

Table 5. Values of Parameters

Symbol	Parameter	Value
α_a	Anodic transfer coefficient	0.239
α_c	Cathodic transfer coefficient	0.875
K	Permeability of anode/cathode diffusion layer	1.0×10^{-11} [m ²]
ϵ	Porosity	0.5
$a_{0,ref}^{MeOH}$	Exchange current density in anode side	2.4×10^{-2} [A/cm ³]
$a_{0,ref}^{O_2}$	Exchange current density in cathode side	3.0×10^{-5} [A/cm ³]
$\sigma_{a,c}$	Solid phase conductivity	60 [ohm ⁻¹ · cm ⁻¹]
σ_m	Membrane phase conductivity (353 K)	0.068 [ohm ⁻¹ · cm ⁻¹]
	Membrane phase conductivity (333 K)	0.041 [ohm ⁻¹ · cm ⁻¹]
F	Faraday constant	96485 [C]
R	Universal gas constant	8.314 [J/mol · K]

3.2. 메탄올 농도와 Electrolyte Phase Potential

Anode에서 원료의 도입유속이 0.0006 m/s, cathode에서 공기의 도입유속 0.2 m/s, cell potential은 0.7 V 일 때, anode 영역에서의 운전온도에 따른 산화반응 및 electrolyte phase potential의 변화를 계산하였다. Fig. 6과 Fig. 7은 운전온도(353 K, 333 K)에 따른 anode 영역의 catalyst layer에서 메탄올 분자의 변화와 electrolyte phase potential의 변화를 나타낸 것이다.

전기화학반응은 촉매가 존재하는 catalyst layer에서만 발생하며, anode catalyst layer에서는 수소의 산화반응이,

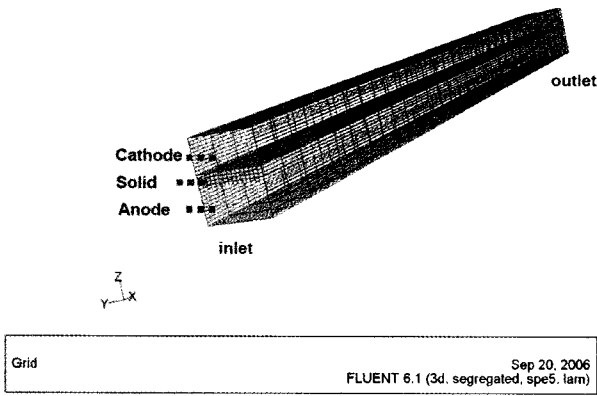


Fig. 6. Schematic of the computation domains.

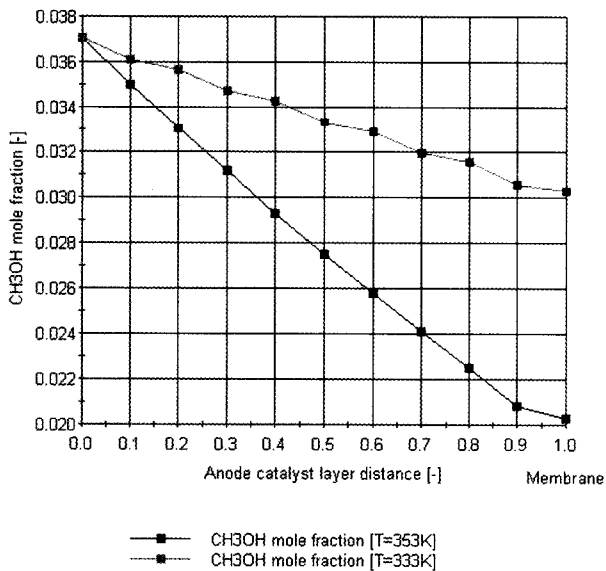


Fig. 7. Methanol mole fraction in the anode catalyst layer.

cathode catalyst layer에서는 산소의 환원반응이 일어난다. Fig. 6은 높은 운전온도(353 K)에서 메탄올의 몰분율이 낮은 운전온도(333 K)에서 보다 더 급격히 떨어지는 것을 보여 주며, 이는 높은 운전온도에서 전기화학반응이 더 활발하게 일어난다는 것을 의미한다. 이와 같은 현상은 Fig. 7의 electrolyte phase potential의 변화를 통하여 설명될 수 있다. Electrolyte phase potential은 온도에 비례하며 높은 electrolyte phase potential 값은 전기화학반응의 반응성을 증가시킨다. 즉, 반응온도 변화에 따라 전기화학반응속도가 다르게 나타나게 되며, 높은 반응온도(353 K)에서 반응성의 증가로 인하여 수소의 몰분율이 낮은 반응온도(333 K)에 비해 더 빨리 감소하게 된다. 또한 Electrolyte phase potential은 단위 전지의 온도와 반응물의 몰분율에 영향을 받을 뿐만 아니라, 유체의

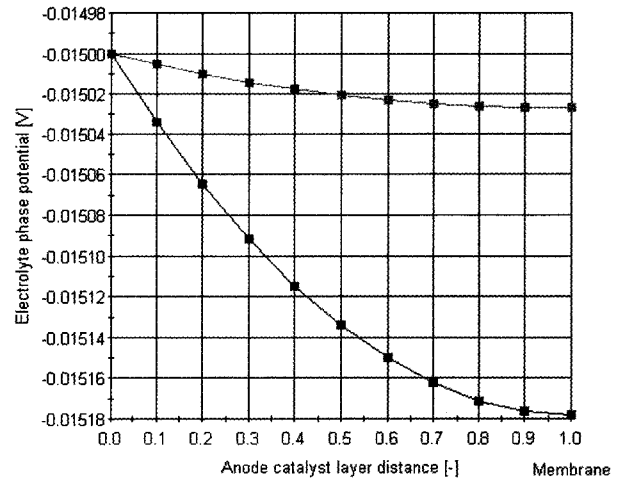


Fig. 8. Anode electrolyte phase potential.

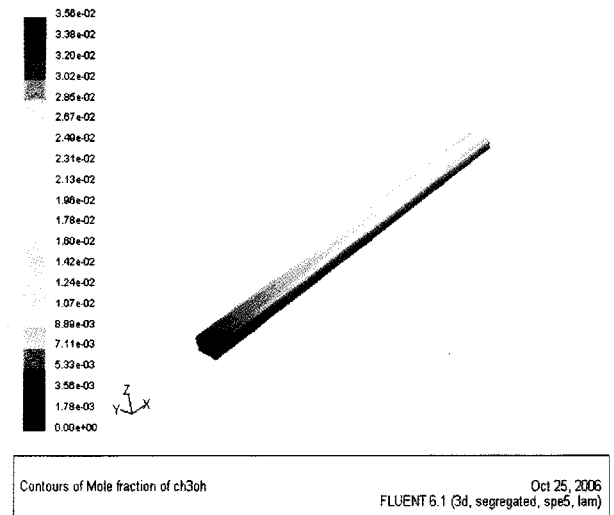


Fig. 9. Methanol mole fraction in the anode.

흐름과 혼합 효과에 큰 영향을 받는다. 따라서 각각의 반응온도에 따라 메탄올의 몰분율이 다르게 나타난다. Fig. 8은 anode에서 메탄올 몰분율의 변화를 나타낸다.

3.3. 산소 농도와 Electrolyte Phase Potential

Anode에서 원료의 도입유속이 0.0006 m/s, cathode에서 공기의 도입유속 0.2 m/s, cell potential은 0.7 V 일 때, anode 영역에서의 운전온도 변화에 따른 산화반응 및 electrolyte phase potential의 변화를 계산하였다. Fig. 9와 Fig. 10은 운전 온도(353 K, 333 K)에 따른 cathode 영역의 catalyst layer에서 산소 몰분율의 변화와

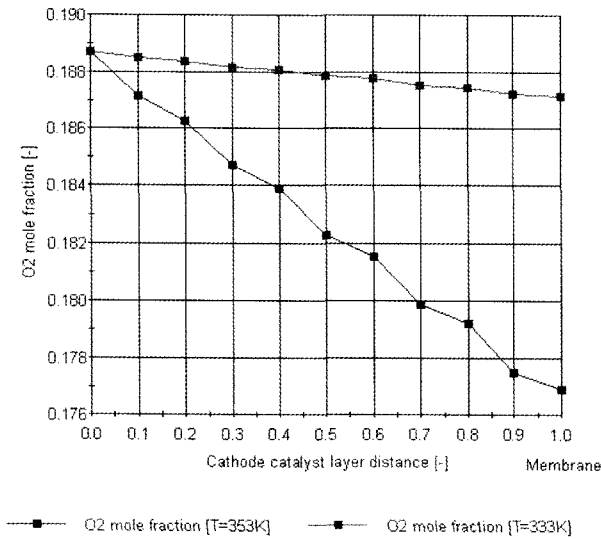


Fig. 10. Oxygen mole fraction in the cathode catalyst layer.

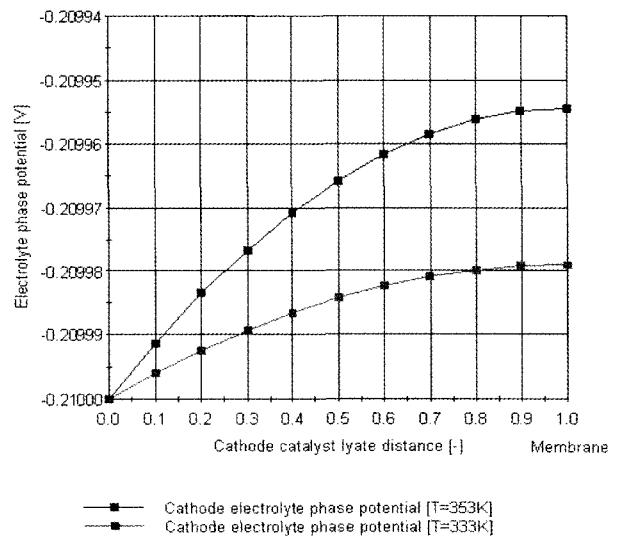


Fig. 11. Cathode electrolyte phase potential.

electrolyte phase potential의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 9는 높은 운전온도(353 K)에서 산소의 몰분율이 낮은 운전온도(333 K)에서 보다 더 급격히 떨어지는 것을 보여 주며, 높은 운전온도에서 전기화학반응이 더 활발하게 일어난다는 것을 의미한다. Anode의 경우와 마찬가지로 cathode electrolyte phase potential은 온도와 비례하며, 전기화학반응의 반응성을 증가 시킨다. 이는 Anode에서 생성된 수소이온이 cathode 영역으로 이동 현상이 일어나 electrolyte phase potential이 발생하게 된다. 따라서 반응에 의해 발생하는 cell potential과 current density의 대부분은 cathode에서 electrolyte phase potential의 영향에 따라 큰 차이를 보이며, 이와 함께 높은 온도에서 이온 전도도와 교환전류밀도는 낮은 온도에서 보다 높은 값을 갖기 때문에, 높은 온도에서 electrolyte phase potential의 변화가 크다는 것을 알 수 있다.

Fig. 11은 cathode에서 산소 몰분율의 변화를 나타내고 있다.

3.4. Polarization Curve

본 연구에서는 multiscale의 방법론을 이용하여 얻은 결과를 통하여 Fig. 12와 같은 polarization curve를 얻을 수 있었다. 전산모사를 통하여 얻은 polarization curve와 실험값[13,17] potential curve는 같은 결과를 나타내고 있다. 낮은 전류 밀도에서는 산소의 환원반응의 activation overpotential 때문에 빠르게 potential이 감소하는 것을 볼 수 있으며, 높은 전류밀도에서는 membrane에서의 ohmic overpotential의 영향으로 potential 차이가

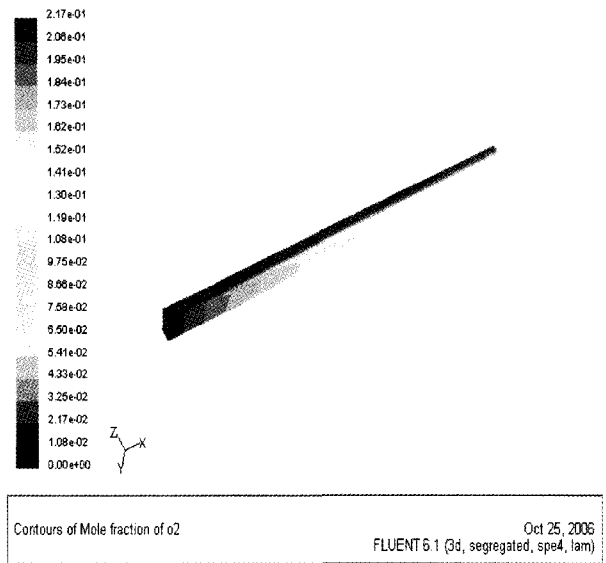


Fig. 12. Oxygen mole fraction in the cathode

발생하며 전류밀도가 증가할수록 거의 선형적으로 potential이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 부분은 과전압 영역으로 전극, 전극과 전해질 막사이의 계면, 전해질 내부, 집전체 등에서 전자와 이온의 이동에 대한 저항에 대한 현상을 정확하게 구현 하지 못하고, 단위전지에서 하나의 유로에 대한 모사 결과로 예측했기 때문에 오차가 발생 한 것으로 생각 된다.

4. 결 론

본 연구는 차세대 에너지원으로 주목 받고 있는 연료

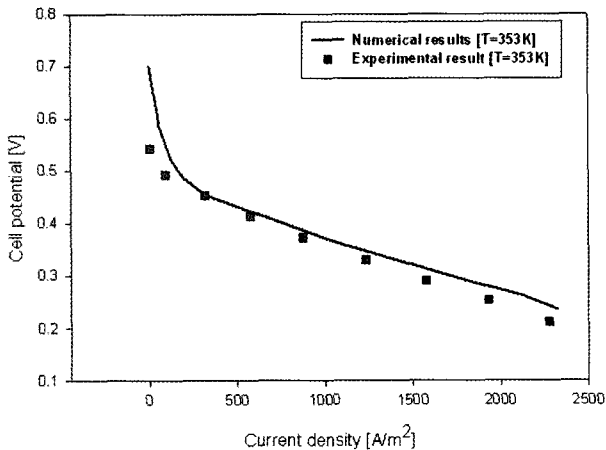


Fig. 13. Comparison of numerically predicted polarization curves with experimental data for 5 cm² DMFC. Experimental data reported by Lu and Wang[18]. (Solid Line) Simulation results.

전지에 대해 모델링 및 전산모사를 통한 이론적 고찰을 시도하였으며, 이를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

먼저 Mutiscale 기법을 사용하여 DMFC의 MEA부분에 대한 상세 모델링 및 전산모사를 수행하였다. Multiscale 기법은 공정시스템 공학의 반응속도론 중심의 모델링 방법과 전산유체역학의 유동중심의 모델링 방법을 유기적으로 결합하여 모델링 및 모사를 수행하는 방법론으로 DMFC 및 이와 유사한 공정에 잘 적용될 수 있다. MEA 모델은 3차원 공간에서 변위를 가지는 3차원 모델로 구성 하였으며, 정상상태 및 등온공정의 조건하에 수립되었다. 이를 통하여 channel을 포함한 MEA 부분에서 발생하는 물리적, 화학적, 전기적 현상을 정확히 예측 할 수 있다. 이에 따라 DMFC의 운전온도에 따라 반응의 정도가 차이가 나는 것을 알 수 있으며, 높은 온도에서 반응성이 커지며, 반응에 의해 발생하는 cell potential과 current density는 cathode의 반응에 크게 좌우된다는 사실을 보였다.

감 사

본 연구는 한국과학기술연구원(KIST)과 BK (Brain Korea) 21의 재정지원을 통해 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

1. P. Argyropoulos, K. Scott, and W. M. Taama, "Mo-

delling pressure distribution and anode/cathode streams vapour-liquid equilibrium composition in liquid feed direct methanol fuel cells", *Chem. Eng. J.*, **78**, 29 (2000).

2. K. Sundmacher and K. Scott. "Direct methanol polymer electrolyte fuel cell: Analysis of charge and mass transfer in the vapour-liquid-solid system", *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 2927 (1999).
3. P. Argyropoulos, K. Scott, A. K. Shukla, and C. Jackson, "A semi-empirical model of the direct methanol fuel cell performance Part I. Model development and verification", *J. Power Sources*, **123**, 190 (2003).
4. K. T. Jeng and C. W. Chen, "Modeling and simulation of a direct methanol fuel cell anode", *J. Power Sources*, **112**, 367 (2002).
5. Z. H. Wang and C. Y. Wang, "Mathematical modelling of liquid-feed direct methanol fuel cells", *J. Electrochem. Soc.*, **150(4)**, A508 (2003).
6. Z. H. Wang, C. Y. Wang, and K. S. Chen, "Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells", *J. Power Sources*, **94**, 40 (2001).
7. A. A. Kulikovskiy, "Analytical model of the anode side of DMFC: the effect of non-Tafel kinetics on cell performance", *Electrochem. Commun.*, **5**, 530 (2003).
8. A. A. Kulikovskiy, "A method for analysis of DMFC performance curves", *Electrochem. Commun.*, **5**, 1030 (2003).
9. <http://www.pseenterprise.com/>, November 19 (2006).
10. <http://www.fluent.com/>, November 23 (2006).
11. Y. J. Choi, S. T. Chung, M. Oh, and H. S. Kim, "Investigation of Crystallization in a Jet Y-Mixer by a Hybrid Computational Fluid Dynamics and Process Simulation Approach", *Cryst. Growth. Des.*, **5(3)**, 959 (2005).
12. J. Larminie and A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", *John Wiley & Sons Ltd.*, 2nd edition (2003).
13. V. A. Danilov, J. K. Lim, and I. Moon, "Three-dimensional two-phase CFD model for DMFC design of a direct methanol fuel cell", *J. Power Sources*,

- 162, 992 (2006).
14. K. Z. Yao *et al.*, "A Review of Mathematical Models for Hydrogen and Direct Methanol Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", *Fuel Cells*, **1-2**, (2004).
 15. H. Galip, Guvelioglu and H. G. Stenger, "Computational fluid dynamic modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells", *J. Power Sources*, **147**, 95 (2005).
 16. H. Dohle, R. Jung, N. Kimiaie, J. Mergel, and M. Muller, "Interaction between the diffusion layer and the flow field of polymer electrolyte fuel cells-experiments and simulation studies", *J. Power Sources*, **124**, 371 (2003).
 17. G. Q. Lu and C. Y. Wang, "Electrochemical and flow characterization of a direct methanol fuel cell", *J. Power Sources*, **134**, 33 (2004).
 18. Y. M. Lee and H. B. Park, "Development of Membrane Materials for Direct Methanol Fuel Cell", *Membrane Journal*, **10(3)**, 103 (2000).
 19. N. W. Kim, "Study of Surface Properties on Fouling Resistance of Reverse Osmosis Membranes", *Membrane Journal*, **12(1)**, 28 (2002).
 20. J. H. Koh, J. A. Seo, S. H. Ahn, X. Zeng, and J. H. Kim, "Preparation of Proton Conducting Anhydrous Membranes Using Poly(vinyl chloride) Comb-like Copolymer", *Membrane Journal*, **19(2)**, 89 (2009).