CLEAN TECHNOLOGY, SUMMER. 2004. 6(2) pp. 53-59

직접메탄올 연료전지 모델수립과 해석해

박태현, 김인호

우)305-764 대전광역시 유성구 궁동220 충남대학교 화학공학과

(접수일자 : 2004. 4. 5 / 채택일자 : 2004. 5. 7)

Analytical Solution of Direct Methanol Fuel Cell Model

*Tae-Hyun Park and In-Ho Kim**

School of Chemical Engineering, Chungnam National University

Daejon, Korea 305-764

요 약

환경 친화적 대체 에너지로 연료전지가 많이 연구되고 있다. 그 중 높은 에너지밀도와 휴대성 때문에 직접 메탄올 연료전지(DMFC)에 대해 많은 관심을 가지고 연구중에 있다. 그러나 성능을 저하시키는 메탄올 crossover, 음극의 과전압 등과 같은 풀어야 할 문제들이 있다. 본 연구에서는 이러한 문제를 이해하기 위해 전기화학 반응식인 Tafel 식과 한계전류밀도식을 적용하여 전류-전압 곡선식을 해석적으로 구하였다. 운전변수를 변화시켜 해석적 해를 계산하여 DMFC의 거동을 분석하였다.

ABSTRACT : Direct methanol fuel cells (DMFC) are presently paid attention due to their higher energy density and portability. In order to slove problems such as high anodic overpotential and methanol crossover in DMFC, an analytical analysis for electrochemical model using Tafel equation and limiting current density was performed. Change of operational parameters such as temperature, transfer coefficients and membrane thickness results in helpful informations on voltage-current curves.

1. 서 론

사회가 점점 발전하면서 에너지의 수요는 점점 증가하고 이로 인한 화석에너지의 사용량도 꾸준히 증가하여 환경오염이 가속화되고 있다. 이를 막기 위한 대체에너지에 대한 연구가 활발히 시도되고 있으며 친환경성과 편의성 때문에 연료전지에 대한 연구가 최근에 많이 진행되고 있다.[1]. 연료전지는 두 개의 전극과 전해질을 가지고 있는 화학전지의 원리와 구조가 유사하나 한정된 에너지를 가지고 있는 화학전지에 비해 연료전지는 연료와 산화제를 공급하는 동안 계속하여 전기를 발생하는 점에서 차이가 있다[2].

연료전지의 종류는 전해질에 따라 구분이 되나 전

† corresponding author : ihkim@chu.ac.kr

기 화학적 작동원리는 전해질의 종류에 관계없이 모두 동일하다. 연료로 쓰이는 화합물이 음극에서 전기화학적으로 산화되면서 전자를 내어놓고, 양극에서는 전자를 받아서 환원되는 자발적 과정을 통하여 화학에너지를 전기에너지로 전환한다.

연료전지 중에서 천연가스 등 자연으로 부터 쉽고 값싸게 생성이 가능한 메탄올을 이용한 연료전지가 있다. 메탄올을 개질기를 통해 수소로 개질시켜 간접적으로 사용하는 고분자 전해질 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PMFC)와 메탄올을 직접 연료로 사용하는 직접 메탄올 연료전지(DMFC : Direct Methanol Fuel Cell)로 메탄올 연료전지를 나눌 수 있다. DMFC는 폭발의 위험성을 지닌 수소를 연료로 사용하는 PEMFC의 비해 안전하면서도 휴대성과 높은 에너지밀도를 갖기 때문에 노트북, 자동차 등 그 적용범위가 다양하여 많은 연구가 진행중에 있다. DMFC는 다른 연료전지와 마찬가지로 크게 음극, 막, 양극으로 구분되어진다(Fig. 1). 음극에서 연료인 메탄올이 직접 공급되어 촉매층에서 전기화학적 반응에 의해 탄산가스와 전자를 생성한다.

한편 아직 해결해야할 문제들이 DMFC에 남아있다. 예를 들면 음극방에 공급되는 메탄올이 농도차와 전기삼투에 의해 PEM(Proton Exchange Membrane)을 통해 DMFC성능을 저하시키는 메탄올 crossover, 전류를 흐르게 하기 위해 가해야 할 전위와 평형전위 사이의 차인 과전압이 음극에서 높은점, 그리고 음극 촉매층에서의 한계전류밀도 등의 문제들을 가지고 있다[3].

본 연구에서는 복잡한 수치해석을 피하기 위한 방법의 하나로 수학적인 반복계산에 의해 얻은 해석적인 해를 통하여 DMFC의 이해를 돕고자 한다. 이러한 유형의 해석적인 해를 통한 연료전지의 이해는 참고문헌[3-5]에 의해 소개된 바 있다. 해석적인 해는 여러 가지 제한성을 가지고 있으나 DMFC의 거동을 좀 더 잘 이해할 수 있을 뿐만 아니라 각 변수들이 미치는 DMFC의 성능 변화를 직접적으로 이해할 수 있고 전류밀도와 전압사이의 관계도 얻을 수 있다. 이를 위해 일반적인 DMFC의 stack에 등온조건과 정상상태 등 가정을 적용하고 Tafel 식[6]을 적용하여 해석적인 해를 구하였다.

$$\text{anode} \quad : \quad CH_3OH + H_2O = CO_2 + 6H^+ + 6e$$

$$\text{cathode} \quad : \quad 2/3\ O_2 + 6H^+ = 3H_2O$$

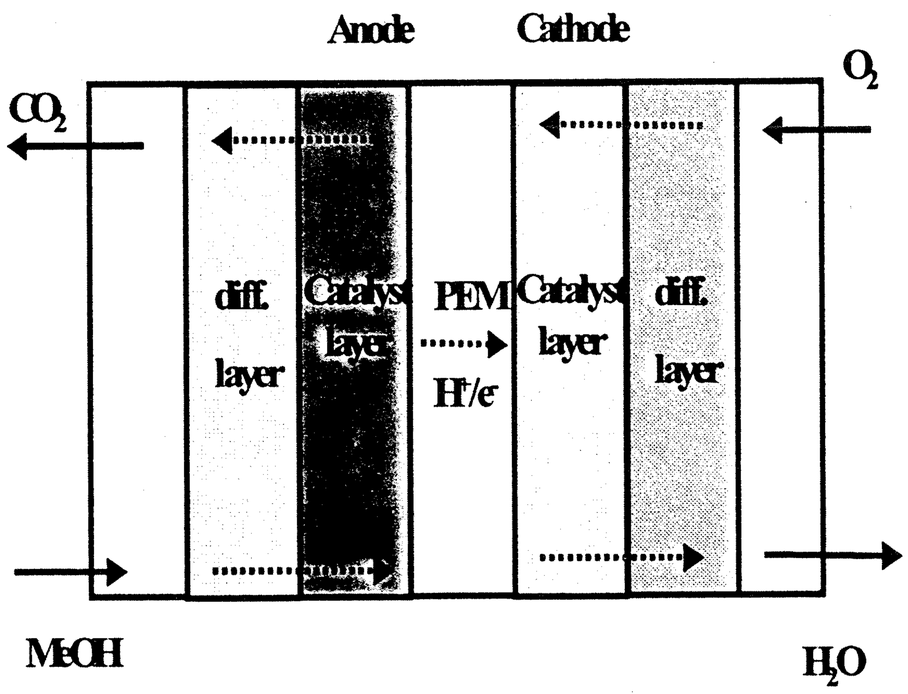


Fig.1. Reaction and Scheme of DMFC(Directly Methanol Fuel Cell).

2. 모델식

2.1. 물리-화학적 현상

직접메탄올 연료전지의 아래와 같은 현상들을 분석, 모사하기 위해 다음과 같은 현상들을 고려해야한다[7].

- 음극방에서의 물질대류전달
- 음극 촉매층에서 메탄올의 산화반응
- 양극 촉매층에서의 산소의 환원반응
- 음극과 양극 확산층에서의 물질전달
- 확산, 전기삼투에 의한 PEM에서의 메탄올 crossover
- 양극 촉매층에서의 메탄올의 산화반응

2.3. 모델가정

실제 연료전지에서는 여러 가지 변수들을 모두 반영하여 모델에 적용할 수 없으므로 다수의 단순화된 가정이 필요하다. 가정은 다음과 같다[6,7].

- 음극방은 연속탱크반응기라 가정한다.

· 등온의 운전조건을 가진다
· 산소는 과잉공급된다
· PEM을 통해 산소와 이산화탄소는 확산되지 않는다.
· 혼합물에서 물은 과잉 성분이므로 농도는 일정하다고 가정한다.
· PEM(200㎛)와 확산층(100㎛)의 비교해 촉매층(10㎛)의 두께가 매우 얇으므로 촉매층에서의 물질전달 저항은 무시할 수 있다.
· 음극 확산층에서의 메탄올과 이산화탄소의 물질전달 계수는 같다.
· 음극에서의 혼합물은 순수한 액상 혼합물로 취급한다.
· 메탄올 crossover가 없는 이상적인 연료전지이다.
· 양극의 촉매층과 막의 경계면에서의 산소농도는 공급되는 산소와 같다고 가정한다.

이상의 가정을 고려한 모델 방정식은 다수의 대수 방정식으로 아래와 같이 표현된다[6].

$$\frac{V^F}{V_a}\left(c^F_{Me}-c_{Me}\right)-\frac{k^{LS}A^S}{V_a}\left(c_{Me}-c^{CL}_{Me}\right)=0 \tag{1}$$

$$\frac{V^F}{V_a}\left(c^F_{CO_2}-c_{CO_2}\right)-\frac{k^{LS}A^S}{V_a}\left(c_{CO_2}-c^{CL}_{CO_2}\right)=0 \tag{2}$$

$$\frac{k^{LS}A^S}{V^{CL}_a}\left(c_{Me}-c^{CL}_{Me}\right)-\frac{A^S}{V^{CL}_a}n^M_{Me}-\frac{A^S}{V^{CL}_a}r_1=0 \tag{3}$$

$$\frac{k^{LS}A^S}{V^{CL}_a}\left(c_{CO_2}-c^{CL}_{CO_2}\right)+\frac{A^S}{V^{CL}_a}r_1=0 \tag{4}$$

$$\frac{1}{Q_a}\left(i_{cell}-6Fr_1\right)=0 \tag{5}$$

$$\frac{1}{Q_c}\left(-i_{cell}-6Fr_1\left(r_2+n^M_{Me}\right)\right)=0 \tag{6}$$

여기서 r_1, r_2은 음극과 양극 촉매층에서의 전기화학반응속도이며 k^{LS}는 물질전달계수이다. 또, A^S는 방의 단면적을 뜻하며 위첨자 F는 feed를 뜻한다. 기타 기호의 설명은 Notation에서 표시되어 있다.

2.4. 물질전달계수의 계산

물질전달계수 k^{LS}는 실 실험치인 limiting current density으로부터 계산되어진다. limiting current에서 음극의 확산층과 촉매층의 경계에서 메탄올 농도가 영이므로 주어진 식(1),(3),(5)들을 조합하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$k^{LS}=\frac{V^F\,i_{\lim}}{6FV^Fc^F_{Me}-A^s\,i_{\lim}} \tag{7}$$

$$k^{LS}=k^{LS}\left(V^F,c^F_{Me},A^S\right) \tag{8}$$

즉, 물질전달계수는 공급유량, 공급되는 메탄올의 농도, 방의 단면적의 함수이나 공급유량과 방의 단면적은 실험조건이므로 공급되는 메탄올의 농도의 함수가 된다. 즉, 공급되는 메탄올의 농도의 증가는 물질전달계수의 증가를 유발한다.

3. Tafel 식의 적용 및 해석해의 계산

음극 촉매층에서의 전기화학적 반응식은 메탄올 농도에 무관한 0차 Tafel 식를 적용하였고, 양극 촉매층에서의 전기화학적 반응식은 촉매층과 막의 경계의 산소농도의 함수인 1차 Tafel 식[9]를 아래와 같이 적용하였다.

$$i_{cell}=I^{Me}_{0,ref}\exp\left(\frac{\alpha_aF}{RT}\eta_a\right) \tag{9}$$

$$I^{Me}_{0,ref}=I^{Me}_{0,ref,80℃}\;e^{\frac{35570}{R}\left(\frac{1}{273+80}-\frac{1}{T}\right)} \tag{10}$$

$$i_{cell}+i_p=I^{O_2}_{0,ref}\frac{\rho_gC^{O^2}_g}{\rho_{g,ref}C^{O^2}_{g,ref}}\exp\left(-\frac{\alpha_cF}{RT}\eta_c\right) \tag{11}$$

$$U_{cell}=U^{\theta}_{cell}-\eta_a+\eta_c-\frac{d^M}{K^M}i_{cell} \tag{12}$$

전류밀도가 결정되면 Tafel 식에 의해 음극의 과전압이 계산이 되며 2.3의 가정에 따라 메탄올 crossover에 의해 생긴 식(11)의 parasite current density(i_p)를 무시할 수 있어 양쪽 극의 전류밀도는 같다고 할 수 있다. 따라서 식(9)와 (11)에 의해 과전압 η_a, η_c을 구할 수 있다. 이렇게 전류밀도에 따른

전압값을 식(12)의 계산에 의해 얻을 수 있으며 이를 도시할 수 있다. 계산을 위한 각 변수의 값은 Table. 2에 정리하였다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 계산된 DMFC의 전류밀도에 따른 전체 전압강하(V-I 곡선)를 도시화한 것이다. 낮은 전류밀도에서 전압강하가 급격함을 알 수 있다. 그 원인을 알기 위해 두 전극의 과전압을 구하였다. 그 결과 Fig. 2(b)에서 보듯이 음극의 경우보다 양극의 경우 초기 전압강하가 큰것을 알 수 있다. 이는 양극 촉매층에서 산소의 환원반응이 비이상적으로 일어나 생긴 것이며 이는 Fig. 2(a)에서의 초기 전압강하의 주된 원인이 되는 것으로 사료된다. 또 양극의 경우 초기 전압강하 후 전압 감소가 적으나 음극의 경우 지속적인 전압 강하를 보였다. Fig. 2(a)에서 중간 전류밀도 값에 해당하는 전압강하는 식(12)의 네 번째 항인 옴(Ω)저항과 앞에서 언급한 음극에서의 지속적인 전압강하의 영향으로 사료된다.

Fig.3는 α_a와 T를 변화시켰을 때 V-I 곡선을 계산한 결과이다. T를 70 ℃에서 100 ℃으로 30% 증가시켰을 경우와 α_a를 약 50% 증가시켰을 경우 비슷한 DMFC의 성능 증가를 볼 수 있었다. 촉매재질(α_a)를 바꾸는 것보다 고온의 운전 조건으로 바꾸는 것이 용이하므로, 고온에서 DMFC를 운전하는 것이 성능 향상에 유리할 것으로 생각된다.

Fig. 4는 α_c와 T를 변화시켰을 때 영향을 계산한 결과이다. α_c를 약 10% 증가 시켰을 경우, T를 10% 증가시켰을 경우보다 전체 성능 증가가 큼을 알 수 있다. 산소 환원 반응에서 온도보다 촉매층에서 전하 이동이 중요함을 의미하고 Fig. 3에서 온도 변화에 따른 성능 변화와 비교하여 산소 반응은 온도에 민감하지 않음을 알 수 있다.

Flg. 5는 PEM의 두께와 전도도 변화의 영향을 도시한 것이다. V-I 곡선은 PEM의 두께의 변화에 민감함을 알 수 있다. 이는 PEM의 두께가 두꺼워짐에 따라 음극 촉매층에서 발생한 수소이온과 전자의 전달을 방해하고 전기저항이 커져서 전압강하를 크게 한다.

그러므로 Fig. 6의 V-I 곡선에서 처음의 급격한 기울기 변화(a)는 메탄올과 산소의 산화환원반응의 과전압의 영향임을 알 수 있고, 중간부분의 기울기(b)

Table 1. Calculated mass transfer coefficient from experiment data

$c_{Me}^{F}(mol/m^3)$	$i_{\lim}(A/m^2)$	$k^{LS}(10^{-5}m/s)$
125	20	0.31
250	48	0.38
500	115	0.47

Table 2. Parameters and operating conditions in DMFC

Parameter	Symbol	Value
Reference exchange current density of anode at 80℃ [10]	$I_{0,ref,80℃}^{Me}$	94.25 A/cm^2
Reference exchange current density of cathode [9]	$I_{0,ref}^{O_2}$	0.0422 A/cm^2
Reference oxygen concentration of cathode kinetics	$C_{g,ref}^{O^2}$	0.23 kg/kg
Reference gas dentisy	$\rho_{g,ref}$	1.2 kg/m^3
anodic transfer coefficient of anode [9]	α_a	0.239
cathodic transfer coefficient of cathode [8]	α_c	0.875
Thickness of membrane	d^M	200 ㎛
Ionic conductivity of membrane [9]	K^M	0.123 S/cm

는 식(12)에서 옴(Ω)저항의 결과이다. 마지막 부분의 기울기(c)는 음극 촉매층에서 메탄올의 산화반응으로 인한 메탄올의 소비에 비해 메탄올의 확산에 의한 공급이 따라가지 못해 생긴 것으로 limiting current density 영역이다.

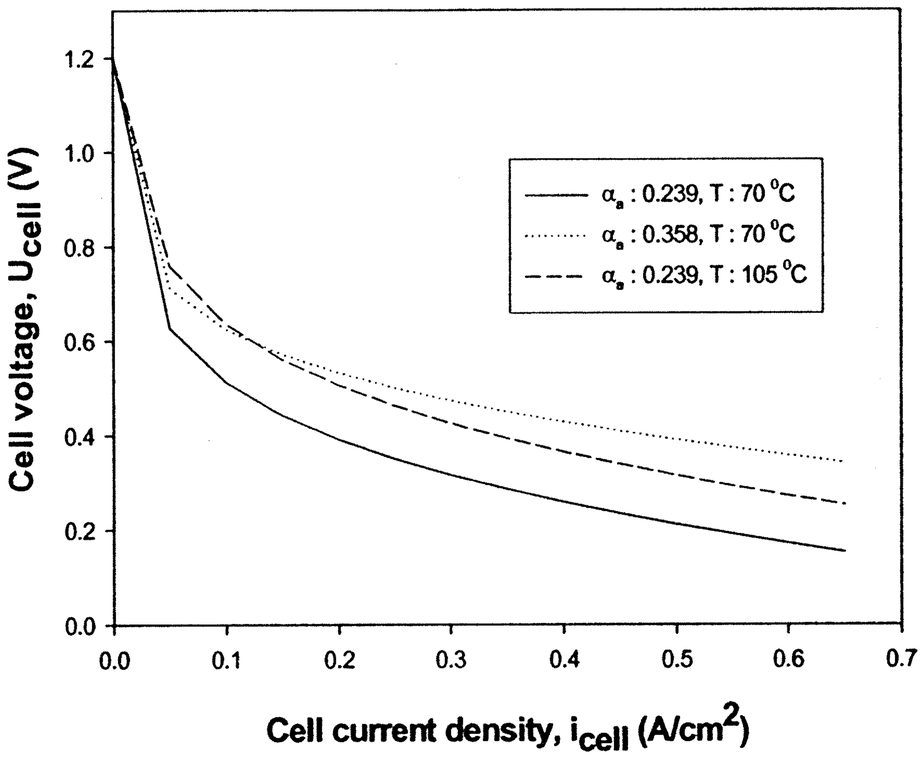
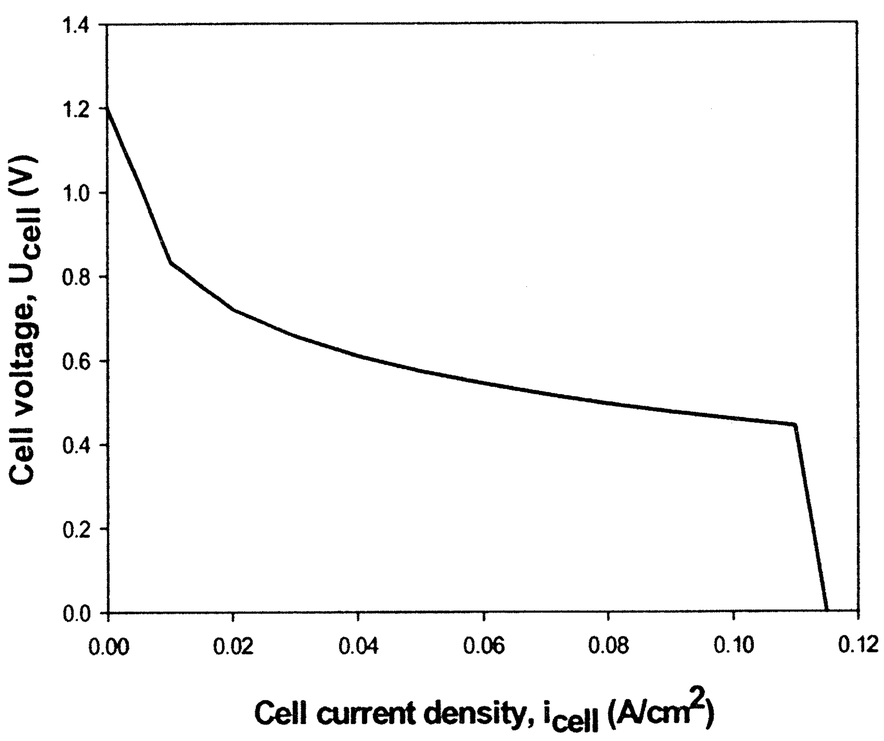
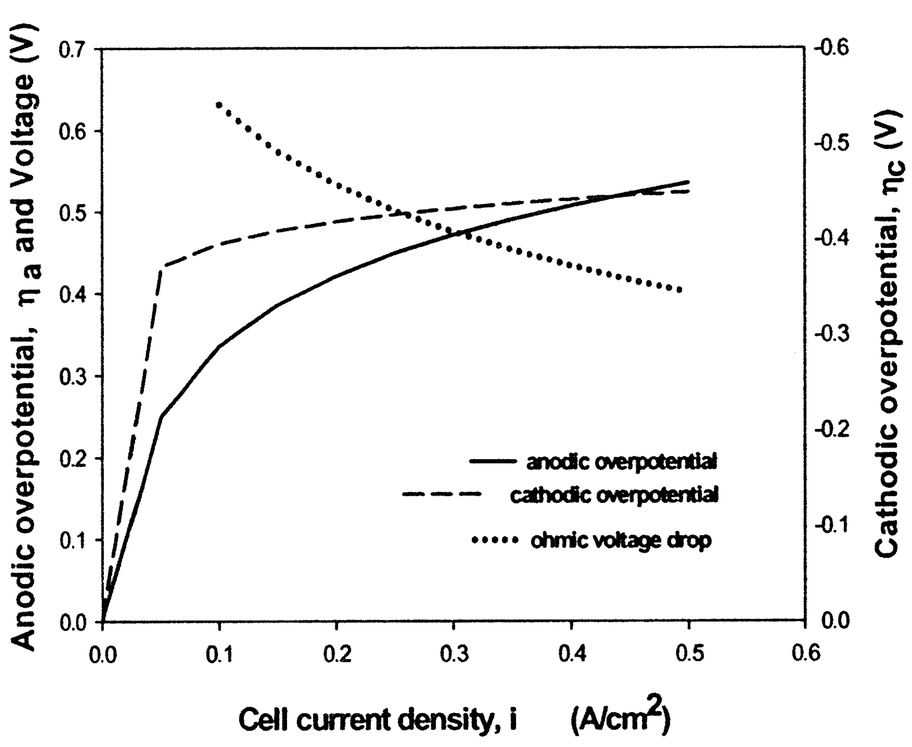


Fig.3. Effect of variation of α_a and T on voltage-current curve.



(a)



(b)

Fig.2. (a) Calculated current-voltage curve of DMFC ; (b) Three kinds of potential drop contributed by anodic, cathodic overpotential and ohmic voltage drop.

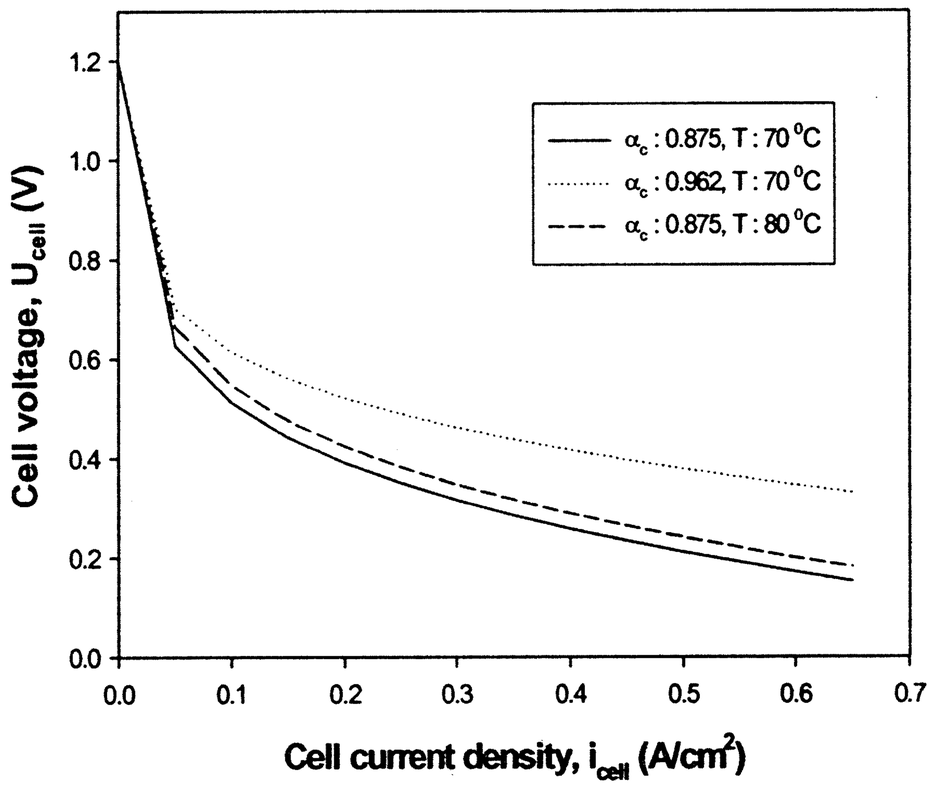


Fig.4. Effect of variation of α_c and T on voltage-current curve.

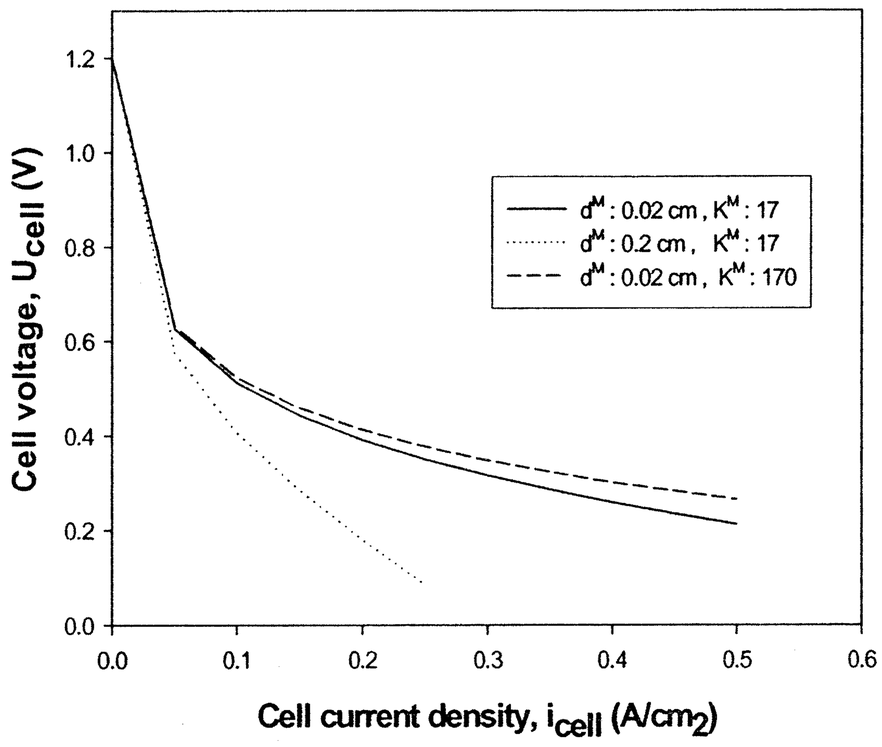


Fig.5. Effect of variation of d^M and K^M on voltage-current curve.

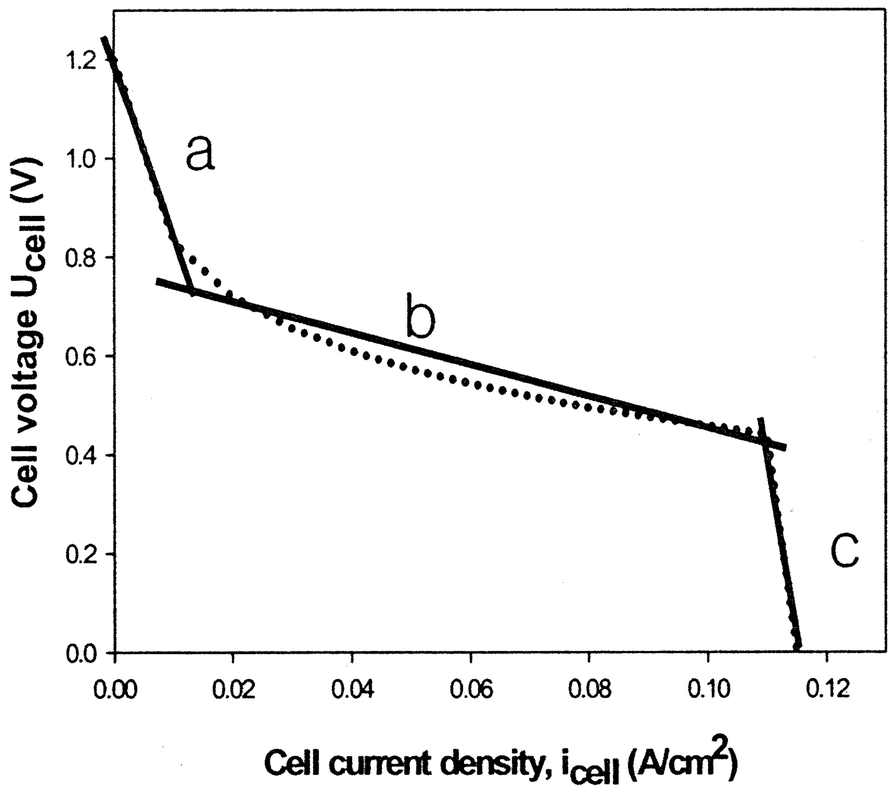


Fig.6. Parameter estimation from slope of voltage-current curve (slope a : kinetic parameter, slope b : ohmic parameter, slope c : mass transfer coefficient).

5. 결론

직접메탄올연료전지(DMFC)의 촉매층에서 전기화학반응식인 Tafel 식을 적용하여 모델링을 하고 해석해를 구하여 얻은 결과는 다음과 같다.

- V-I 곡선에 영향을 미치는 변수로 온도가 중요하다.
- Tafel 식에서 계산되는 과전압은 낮은 전류밀도에서 DMFC 성능 저하의 주요원인이다.
- 중간 전류밀도에서 DMFC의 성능 변화는 PEM의 두께와 전도도의 함수이다.
- Limiting current density는 공급된 메탄올 농도로서 표현할 수 있다.

사사

본 연구는 대체에너지 개발사업과 인하대 초정밀 생물분리연구센타의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Notation

A^s	cross-sectional area, m^2
c_i	concentration of component i in compartment, mol/m^3
c_i^{CL}	concentration of component i in catalyst layer, mol/m^3
c_i^F	feed concentration of component i, mol/m^3
d^M	thickness of membrane, 200 μm
F	Faraday's constant, 96485 C/mol
$I_{0,ref}^{Me}$	reference exchange current density of anode, A/m^2
$I_{0,ref}^{O_2}$	reference exchange current density of cathode, A/m^2
i_{cell}	current density, A/m^2
$i_{\lim}$	limiting current density, A/m^2

i_p parasite current density at cathode resulting from methanol crossover, A/m^2

K^M ionic conductivity of membrane, S/cm

k^{LS} mass transfer coefficient, m/s

n_{Me}^M mass flux density of methanol in membrane, $mol/m^2/s$

R gas constant, 8.314 $J/mol/K$

r_i rate of reaction at electrode, $mol/m^2/s$

Q double layer capacity, F/m^2

T temperature, K

U electrode potential, V

U_{cell} total cell voltage, V

U_{cell}^{θ} standard cell voltage

V^F anode feed flow rate, $ml/\min$

V anode compartment volume, m^3

Greek letters

α_a anodic transfer coefficient at anode

α_c cathodic transfer coefficient at cathode

ρ_g density, kg/m^3

$\rho_{g,ref}$ reference gas density, 1.2 kg/m^3

η overpotential, V

Subsrcipts

a anode

c cathode

ref reference value

Me methanol

CO_2 carbon dioxide

Superscript

CL catalyst layer

F feed

LS from bulk liquid to surface

M membrane(PEM)

O_2 oxygen

θ at standard coonditions

5. 참고문헌

[1] Blomen, L. J. M. J. and Mugerwa, M. N. : Feul Cell Systems, Plenum Press, 19(1993).

[2] Appleby, A. J. and Foulkes, F. R. : Feul Cell Handbook, Van Norstrand Reinhol, 3(1989).

[3] Park, T. H. and Kim, I. H. : Simulation and governing equations for direct methanol fuel cell(DMFC) using FEMLAB, Clean technology, 9, 10(2004)

[4] Marchielse, L. A. H. : Simple model for the estimation of isothermal fuel cell performance, Proc. Modeling of Batteries and Fuel cells, 1991 Fall Meeting, Phoenix, AZ, USA, Proc. Vol. 91-10, The Electrochemcial Society, Pennington, NJ, USA, 166(1991).

[5] Hemmes, K., Computer algebra applied in electrochemistry and fuel cell modeling, Proc. Modeling of Batteries and Fuel cells, 1991 Fall Meeting, Phoenix, AZ, USA, Proc. Vol. 91-10, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, 281(1991).

[6] Wang, Z. H. and Wang, C. Y. : Mathematical modeling of liquid-feed direct methanol fuel cells, in Proc. of Direct Methanol Feul Cell Symposium, March, Washington DC(2001).

[7] Sundmacher, K., Schults, T., Zhou, S., Scott, K., Ginkel, M., Gilles, E. D. : Dynamics of the direct methanol fuel cell(DMFC): experiments and model-based analysis, Chemical Engineering Science, 56, 333(2001).

[8] Jeng, K. T. and Chen, C. W. : Modeling and simulation of a direct methanol fuel cell anode, Jouranl of Power Source, 121, 367 (2002).

[9] McGashan, M. L. and Williamson, A. G. : Journal of Chemical and Engineering Data, 21, 196(1976).

[10] Ren, X., Spinger, T. E. and Gottesfeld, S. : Journal of Electrochemical Society, 147, 92 (2000).