

PDE for Reaction Engineering

Fuel Cell as Reactor

수소이온 교환 막을 가진 직접 메탄올 연료전지(DMFC)는 기존의 전력원에 비해 많은 장점을 가지고 있다. 그러나 직접메탄올 연료전지는 메탄올 crossover, 음극의 과전압, limiting current density 등 해결해야할 문제들이 있다. 직접메탄올 연료전지의 물리화학적 현상은 여러 편미분방정식들로 표현 가능하다. 본 연구에서는 이러한 편미분방정식을 풀기위해 FEMLAB를 이용하였다. FEMLAB은 PDE를 기초로 문제를 정의하고 1, 2, 3D, 비선형, 그리고 시간의 함수 형태의 편미분방정식들로 정의된 시스템을 전산모사하기위해 디자인되었다. 시스템의 메탄올 농도 분포를 알아보기 위해 촉매층에서 전기화학적반응식으로 Tafel식을 적용하여 전산모사를 수행하였다. 전산모사를 통해 음극의 촉매층에서 메탄올 농도의 급격한 감소는 직접 메탄올 연료전지의 성능저하의 요인임을 확인하였다.

메탄올은 식물, 천연가스 등 자연으로부터 경제적이고 용이하게 합성할 수 있기 때문에 메탄올을 연료로하는 연료전지가 특히 관심의 대상이 되고 있다. 메탄올을 이용한 연료전지로는 메탄올을 개질기를 통해 수소로 개질시켜 간접적으로 사용하는 고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Fuel Cell 혹은 Proton Exchange Membrane Fuel Cell)와 메탄올을 직접 연료로 사용하는 직접 메탄올 연료전지(DMFC : Direct Methanol Fuel Cell)로 나눌 수 있다.

DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)

이 중에서 메탄올을 수소로 개질하기 위해 별도의 개질기를 필요로 하고 폭발의 위험성을 지닌 수소를 연료로 사용하는 PEMFC의 비해 DMFC는 안전하면서도 휴대성과 높은 에너지밀도를 갖기 때문에 노트북, 자동차 등 그 적용범위가 다양하여 많은 연구가 진행 중에 있다. DMFC는 다른 연료전지와 마찬가지로 크게 음극, 막, 양극으로 구분되며 음극에서 메탄올이 직접 공급되어 촉매층에서 전기 화학적 반응의 의해 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 연료전지이다(Figure 1).

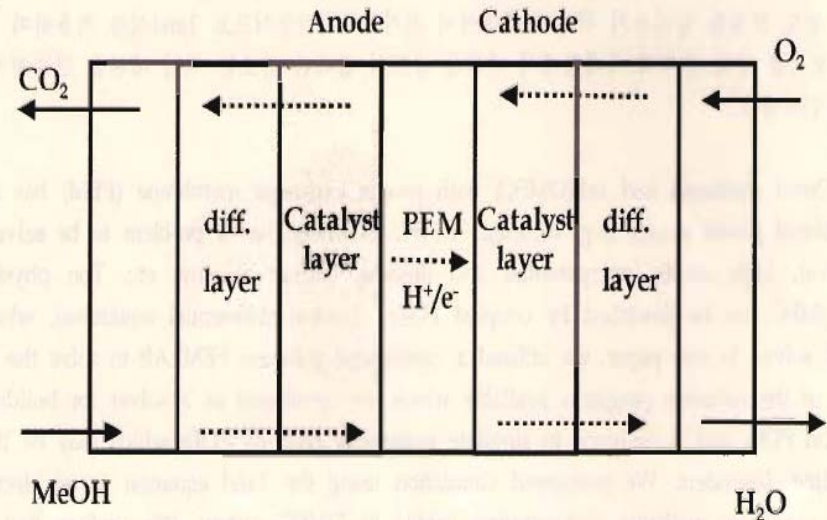
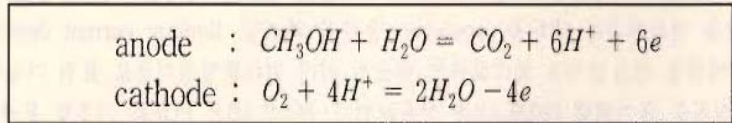


Figure 1. Scheme of DMFC (Direct Methanol Fuel Cell).

DMFC PDE assumptions

본 연구에서는 전산모사 소프트웨어 중 FEMLAB를 이용하고자한다. FEMLAB은 GUI(graphical user interface)방식을 채택하기 때문에 프로그램 작성에 따른 어려움보다는 해결하려는 문제의 방정식에 좀더 집중 할 수 있고 사용자의 요구대로 시스템의 변화와 조합이 용이하며 1, 2, 3 차원, 비정상상태의 문제 등에 다양하게 적용할 수는 장점을 가지고 있다. 이러한 FEMLAB를 이용하여 고분자전해질 연료전지(PEMFC)에 대한 연구는 진행되었으나[10] 아직 직접메탄올 연료전지에 대한 보고는 아직 없다. 이에 FEMLAB를 이용한 전산모사를 수행하여 직접메탄올 연료전지 시스템안에서의 메탄올 분포를 해석하였다. 여기서 촉매층에서의 전기화학반응식으로 Tafel[11]식을 적용하였다.

직접메탄올 연료전지를 분석, 모사, 표현하기 위해 아래와 같은 현상들을 고려해야한다[12]. 이러한 현상들은 PDE (Partial Differential Equation)로 표현 가능하다.

- 음극방에서의 물질대류전달
- 음극 촉매층에서 메탄올의 산화반응
- 양극 촉매층에서의 산소의 환원반응
- 음극과 양극 확산층에서 대류와 확산에 의한 물질 전달
- 확산, 전기삼투에 의한 PEM에서의 메탄올 crossover
- 양극 촉매층에서의 메탄올의 산화반응

실제 직접메탄올 연료전지에서는 여러 가지 현상들을 모두 반영하여 모델에 적용할 수 없으므로 다수의 단순화된 가정이 필요하다. 가정은 다음과 같다 [11,12].

- 직접메탄올 연료전지의 current collector의 부분에서의 거동이 전체의 거동을 대표한다.
- 동온의 운전조건을 가진다
- 산소는 과잉공급된다
- PEM을 통해 산소와 이산화탄소는 확산되지 않는다.
- 공급되는 메탄올혼합물에서 물은 과잉 성분이므로 농도는 일정하다고 가정한다.
- 확산층($300\mu\text{m}$)에 비하여 촉매층($10\mu\text{m}$)의 두께가 매우 얇으므로 촉매층에 대한 geometry를 따로 생각하지 않고 확산층과 막의 경계로 고려한다.
- 음극 확산층에서의 메탄올과 이산화탄소의 물질전달 계수는 같다.
 - 음극에서의 탄산가스와 혼합물은 메탄올 단일상으로 취급한다.

DMFC modelling

Figure 2은 본 연구에서 가정한 관심있는 부분의 geometry 이다. 음극 촉매층과 막의 경계와 그것과 직교하는 선을 각각 x축과 y축으로 하였다.

가정한 바와 같이 촉매층의 geometry를 따로 고려하지 않고 확산층과 막의 경계선으로 표시하였고 양 옆의 굵은 선은 current collector를 표시한 것이다. 그리고 좌측에서 연료인 메탄올이 우측에서 산소가 공급되고 편미분방정식(PDE)수립과 흐름은 향류를 형성한다.

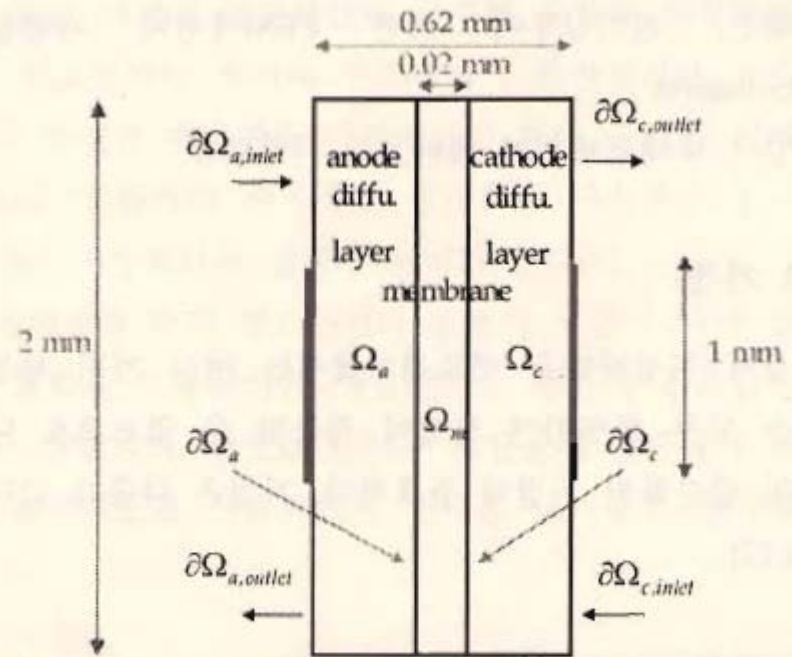


Figure 2. Modeling geometry of DMFC.

Notation for PDE

C	mass fraction, kg/kg
c^k	concentration of component k in anode compartment, mol/m^3
D^k	diffusion coefficient of component k in anode compartment, m^2/s
d_M	thickness of membrane, $200 \mu m$
F	Faraday's constant, $96485 C/mol$
H_a	location of cathode catalyst layer/membrane interface, cm
I_0	effective exchange current density, A/m^2
$I_{0,ref}^{Me}$	reference exchange current density of anode, $94.25 A/m^2$
$I_{0,ref}^{O_2}$	reference exchange current density of cathode, $0.04222 A/m^2$
I	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, $0.123 S/cm$
k_p	permeability, cm^2
n	normal vector
R	gas constant, $8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$
p	pressure, atm
T	temperature, K
U	electrode potential, V
U_{cell}	total cell voltage, V
U_{cell}^θ	standard cell voltage, $1.2 V$
u	velocity vector

Notation

Greek letters

α_a	anodic transfer coefficient at anode, 0.239
α_c	cathodic transfer coefficient at cathode, 0.875
ρ	density, kg/m^3
ρ_{ref}	reference density, 1.2 kg/m^3
η	overpotential, V
μ	viscosity, $\frac{kg}{m \cdot s}$

Subscripts

a	anode
c	cathode
ref	reference value
M	membrane(PEM)

Superscript

F	feed
k	component
me	methanol
O_2	oxygen
θ	at standard conditions

PDE for DMFC

물질이 확산층에 전달되어 촉매층에 전달되는 과정이 정상상태라 가정 하였으므로 Continuity equation를 적용하였다.

$$\nabla \cdot (c^k u) = 0 \text{ in } \Omega_{a,c} \quad (1)$$

여기서 확산층에서의 속도 벡터는 압력차에 의해 생기고 Darcy's law를 적용하였다.

$$u = - \frac{k_p}{\mu^k} \nabla p \quad (2)$$

경계조건으로 전기화학반응이 일어나는 촉매층을 고려하여

$$(c^{me} u) \cdot n = \frac{I}{6F} \text{ at } \partial\Omega_a \quad (3)$$

$$(c^{O_2} u) \cdot n = - \frac{I + I_p}{4F} \text{ at } \partial\Omega_c \quad (4)$$

라고 정의하였고, 음극과 양극의 입출구 부분을 제외한 물질의 이동이 없는 부분에서 메탄올과 산소플럭스의 경계조건은 아래와 같다.

$$(c^k u) \cdot n = 0 \text{ at } d\Omega_{a,c,other} \quad (5)$$

다음으로 물질전달 방정식을 생각하면 좌우측유로에서 공급된 메탄올과 산소는 확산층에서 대류와 확산에 의해 촉매층에 전달이 된다. 따라서 지배방정식은 아래와 같다.

$$\nabla \cdot (c^k u - D^k \nabla c^k) = \text{accumulation} \quad (6)$$

정상상태라 가정하였으므로 오른쪽 항은 영이 되고 각각의 메탄올, 산소에 대해 적용하면

$$\nabla \cdot (c^{me} u - D^{me} \nabla c^{me}) = 0 \quad \text{in } \Omega_a \quad (7)$$

$$\nabla \cdot (c^{O_2} u - D^{O_2} \nabla c^{O_2}) = 0 \quad \text{in } \Omega_c \quad (8)$$

이다.

경계조건으로 반응이 일어나는 촉매층에서는 아래와 같다.

$$\nabla \cdot (c^{me} u - D^{me} \nabla c^{me}) = \frac{I}{6F} \quad \text{in } \partial\Omega_a \quad (9)$$

$$\nabla \cdot (c^{O_2} u - D^{O_2} \nabla c^{O_2}) = -\frac{I + I_p}{4F} \quad \text{in } \partial\Omega_c \quad (10)$$

음극과 양극의 입출구 부분을 제외한 물질의 이동이 없는 부분에서 경계조건은

$$(c^k u - D^k \nabla c^k) = 0 \quad (11)$$

이다.

촉매층에서의 전기화학반응식으로 Tafel 식을 적용하였다.

$$I = I_{ref}^{me} \exp \left(\frac{\alpha_a F \eta_a}{RT} \right) \quad (12)$$

$$I_{ref}^{me} = I_{0, ref, 80}^{me} e^{-\frac{35570}{R} \left(\frac{1}{273+80} - \frac{1}{T} \right)} \quad (13)$$

$$I + I_p = I_{ref}^{O_2} \frac{\rho^{O_2} C |_{y=Ha}}{\rho_{ref}^{O_2} C^{O_2}} \exp \left(-\frac{\alpha_c F \eta_c}{RT} \right) \quad (14)$$

$$I_p = 6F \frac{C_F^{me}}{\frac{1}{k^{me}} + \frac{d_a}{D_a^{me}} + \frac{d_M}{D_M^{me}}} \quad (15)$$

$$U_{cell} = U_{cell}^\theta - \eta_a + \eta_c - \frac{d_M}{K_M} i_{cell} \quad (16)$$

Table 1. Parameters used in FEMLAB simulation

Parameter	Symbol	Value
Operating temperature	T	80 °C
Reference exchange current density of anode at 80°C [13]	$I_{0, ref, 80^\circ C}^{Me}$	94.25 A/cm^2
Reference exchange current density of cathode [14]	$I_{0, ref}^{O_2}$	0.0422 A/cm^2
Reference oxygen concentration of cathode kinetics	$C_{g, ref}^{O_2}$	0.23 kg/kg
Reference gas density	$\rho_{g, ref}$	1.2 kg/m^3
anodic transfer coefficient of anode [14]	α_a	0.239
cathodic transfer coefficient of cathode [3]	α_c	0.875
Thickness of membrane	d^M	200 μm
Ionic conductivity of membrane [14]	K^M	0.123 S/cm
Mass transfer coefficient at porous region [11]	k^{me}	$2.693 \times \frac{D_a^{me}}{d_a}$
thickness of diffusion layer at anode [11]	d_a	0.03 cm
thickness of membrane [11]	d_m	0.002 cm
Diffusion coefficient of methanol at anodic diffusion layer [15]	D_a^{me}	$10^{-5.4163 - \frac{999.778}{T}}$ m^2/s
Diffusion coefficient of methanol at membrane	D_m^{me}	4.9×10^{-7} cm^2
the pressure at the each inlet part	$p_{a, c, inlet}$	1.03 atm
the pressure at the each outlet part	$p_{a, c, outlet}$	1 atm

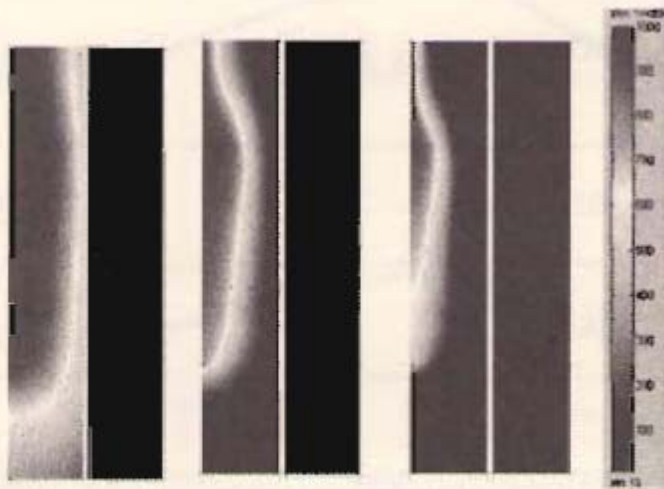


Figure 3. Contour plot of methanol concentration in DMFC for 0.1 A/cm^2 ; 0.3 A/cm^2 ; 0.5 A/cm^2 ($c_{\text{feed}} = 1 \text{ M}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).

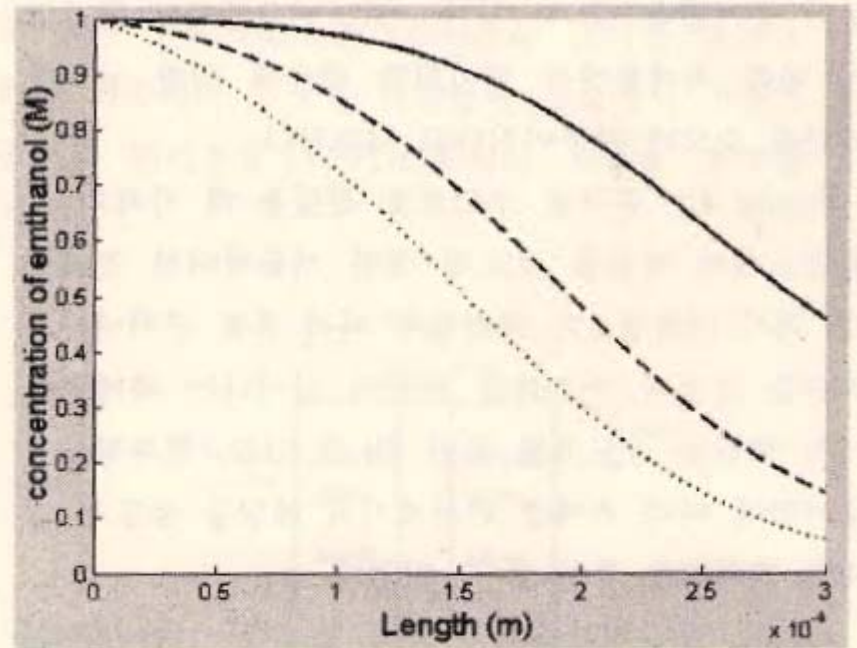


Figure 4. Concentration profiles of methanol at the cross-section of diffusion layer; solid line = 0.1 A/cm^2 , dashed line = 0.3 A/cm^2 , dotted line = 0.5 A/cm^2 ($c_{\text{feed}} = 1 \text{ M}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$).

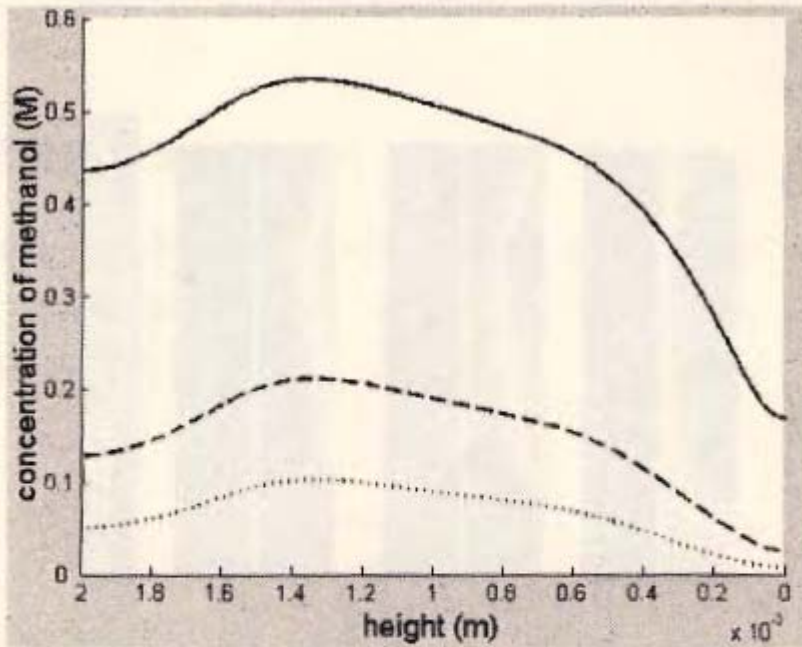


Figure 5. Predicted variation of methanol concentration along the interface anode/membrane; solid line = 0.1 A/cm², dashed line = 0.3 A/cm², dotted line = 0.5 A/cm² (c_{feed} = 1 M, T = 80 °C).

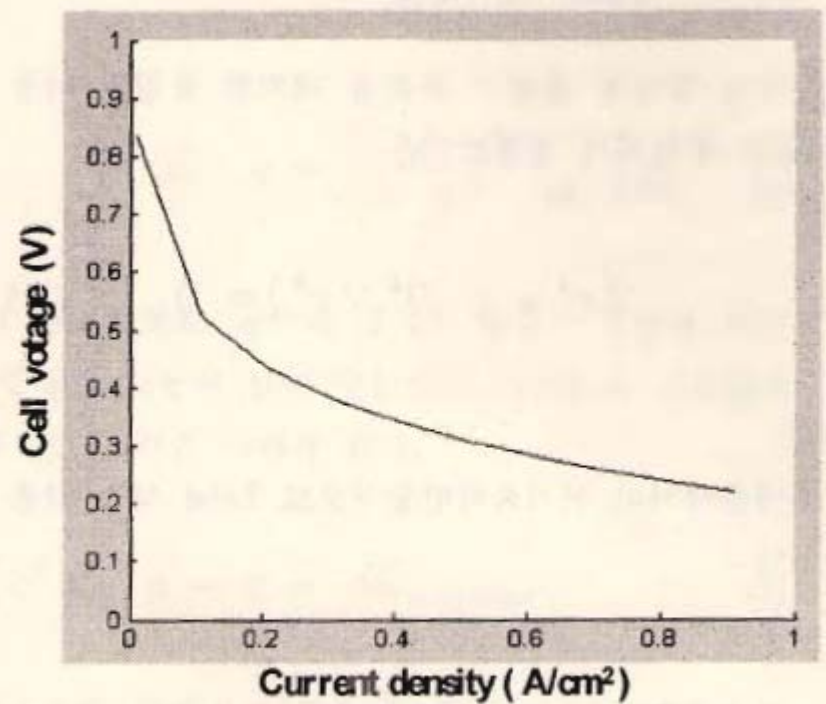


Figure 6. Current-voltage curve in DMFC (c_{feed} = 1 M, T = 80 °C).

References

- [10] COMSOL AB. FEMLAB Version 2.3 :
"Chemical Engineering Module", 2, 279
- [11] Wang, Z. H. and Wang, C. Y. : "Mathematical modeling of liquid-feed direct methanol fuel cells", in Proc. of Direct Methanol Fuel Cell Symposium, March, Washington DC(2001)
- [12] Sundmacher, K., Schults, T., Zhou, S., Scott, K., Ginkel, M. and Gilles, E. D. : "Dynamics of the direct methanol fuel cell (DMFC): experiments and model-based analysis", Chemical Engineering Science, 56, 333(2001)
- [13] Ren, X., Spinger, T. E. and Gottesfeld, S., Journal of Electrochemical Society, 147, 92(2000)
- [14] McGashan, M. L. and Williamson, A. G., Journal of Chemical and Engineering Data, 21, 196(1976)
- [15] Yaws, C. L. : "Handbook of Transport Property Data: viscosity, thermal conductivity, and diffusion coefficient of liquid and gases", Gulf Pub Co., Houston, Tex (1995)