

연료전지 스택에 대한 모델링 Modeling fuel cell stack

이광순, 김요셉, 이지숙
서강대학교 화학공학과

1. 서론

연료전지의 스택은 높은 전압을 얻을 수 있도록 여러 장의 단위전지를 직렬로 연결한 형태를 갖는다. 연료극(양극)에 개질된 H₂-rich 가스가 그리고 공기극(음극)으로는 공기중의 산소가 공급되어 단위전지 내부에서 전기화학 반응으로 전기를 발생하고 미반응 연료가스는 개질 장치의 연소용 연료로 순환되어 사용된다. 또한 연료전지의 스택은 연료전지의 비가역적 특성으로 인한 에너지 손실에 의해 발생하는 열이 상당히 커서 이를 적절히 제거하지 않으면 내부 온도 상승으로 인해 전지의 내구성이 크게 손상된다. 따라서 이를 방지하기 위한 냉각 시스템이 반드시 필요하다.[1]

본 연구에서는 인산형 연료전지 스택에 대한 모델링을 수행하고 이를 통하여 필요한 전력을 생산하기 위한 수소의 공급량을 계산하고, 스택을 적정 온도로 운전하기 위한 스택에서의 제열량을 계산하였다.

2. 연료전지 cell의 기전력

가) 이상 기전력과 효율

연료전지 cell의 기전력은 아래의 Nernst 식으로 표현된다.[2]

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{tot}^{1/2} P_{H_2O}} \right), E^0 = \frac{\Delta G_f^0}{2F} \quad (1)$$

위 식(1)로 주어진 cell의 기전력은 이상적인 상태(열역학적으로는 가역적 상태)에서 얻을 수 있는 이상 기전력이다. 이것은 이 기전력이 부하측으로 전류를 흘리지 않으며 측정될 때 나타나는 값을 의미하며, 전류가 흐르기 시작하면 여러 비가역적 현상이 나타나서 기전력이 낮아 진다는 것을 의미 하기도 한다. 이런 비가역적 현상을 이해하는 것은 cell의 수지식을 수립함에 있어서도 매우 중요한 구실을 한다.

나) cell 반응의 비가역성과 운전 전압

실제 측정되는 cell 전압은 식(1)로 주어지는 이상 기전력(1.2V)보다 낮은 값을 가지며, 전류가 0일 때의 open circuit voltage도 이상

기전력 보다 낮게 나타난다. 이와 같은 전압강하 현상의 원인으로는 activation overpotential, fuel crossover, 분압강하에 의한 전압강하, Ohmic Loss 등을 들 수 있다.

모든 비가역성을 고려하여 표현된 cell운전 기전력의 식은 다음과 같다. [2]

$$V(i) = E - (i + i_n)r - A \ln\left(\frac{i + i_n}{i_0}\right) + B \ln\left(1 - \frac{i + i_n}{i_l}\right) \quad (2)$$

위 식의 상수들의 전형적인 값을 세 종류의 연료전지에 대해 표1에 보였다.

표1. 수소 연료전지에 대한 식(2) 상수들의 전형적인 수치

Constant	Low Temp. Cell (e.g. PEMFC)	Mid Temp. Cell (e.g. PAFC)	Hi Temp. Cell (e.g. SOFC)
E(Volts)	1.2	1.0	1.0
$i_n(\text{mA}/\text{cm}^2)$	2	2	2
$r(\text{K}\Omega\text{cm}^2)$	30×10^{-6}	120×10^{-6}	300×10^{-6}
$i_0(\text{mA}/\text{cm}^2)$	0.067	2	300
A(Volts)	0.06	0.045	0.03
B(Volts)	0.05	0.06	0.08
$i_l(\text{mA}/\text{cm}^2)$	900	900	900

일반적으로 인산형 연료전지는 $150 \sim 400 \text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 운전되는데, cell의 전압이 0.5V이하로 내려가게 되면 cell이 손상되므로 운전시 주의하여야 한다.

그림 1은 앞서 이론적으로 수립한 cell 기전력과 50kW급 인산형 연료전지의 운전 data를 비교한 것이다[3]. 그림에서 볼 수 있듯이 모델링에 포함된 식(2)는 실제 스택의 cell 전압 거동을 잘 표현하고 있다.

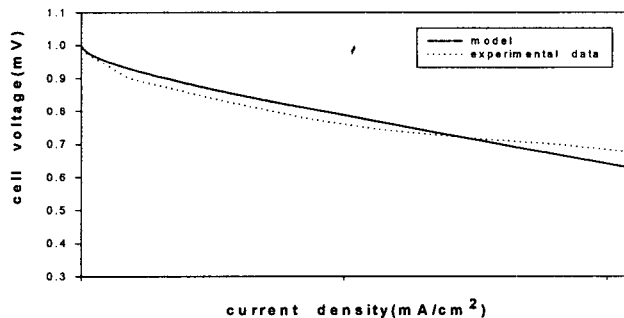


그림 1. 이론적인 model과 실제 운전 data의 비교

3. Stack Modeling

대상 스택은 n개의 단위 cell이 적층되어 있으며, cell의 유효 단면적은 $S \text{ cm}^2$ 라 한다. 그림 2는 열 및 물질 수지식 수립을 위한 스택의 모형과 주요 변수들을 보인 것이다.

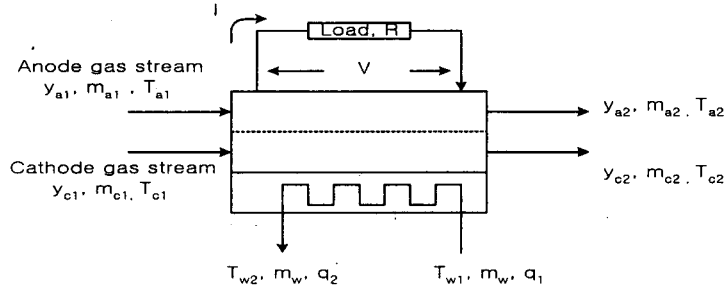


그림 2. 열 및 물질 수지식 수립을 위한 스택의 모형

이 그림의 변수들과 함께 수지식 수립을 위해 사용되는 변수들의 정의는 표 2와 같다.

표 2. 수지식에 사용된 변수들의 정의

Variable	Unit	Description	Variable	Unit	Description
Y		mole fraction	a		anode
M	mol/min	molar flow rate	c		cathode
λ	J/mol	heat of vaporization of water	s		stack
T	C	temperature	w		cooling water
Q		steam fraction	S	cm^2	effective area of a unit cell
C	cal/g·C	average specific heat	n		No. of unit cells in the stack
V	cm^3	gas volume	η		수소 이용률 $\leq \eta_{\max} = 0.85$

식 (2)의 운전 기전력은 cell반응과정 중 수소의 소모량 및 발열량 과도 밀접한 관계가 있다.

회로에 부하 $R(\Omega)$ 가 연결되어 있을 때 흐르는 전류는 식 (2)의 내부 전류와 일치 되어야 한다. 따라서 전류밀도 i 는 Ohm의 법칙을 이용

하여,

$$\frac{SR}{n}i = V(i) = E - (i + i_n)r - A \ln\left(\frac{i + i_n}{i_0}\right) + B \ln\left(1 - \frac{i + i_n}{i_1}\right) \quad (3)$$

을 만족하는 값으로 결정된다. 이때 단위 시간당 수소 소모량은 $m_{H_2,rxn} = nSi/2F$ (mol/sec)이 된다. 그림 2에서 수소의 공급량은 소모량보다 많아야 한다. 즉, 수소 이용률이 최대 이용률(η_{max})보다 작도록 공급되어야 한다. 스택에 공급되는 수소량이 증가하면 기전력이 상승하는데 그 효과는 매우 미미하다. 그러나 수소 공급량이 필요량 이하로 감소하게 되면 cell전압이 급격하게 떨어진다.

인산형 연료전지 스택의 운전온도는 180°C 정도이다. 이 온도를 적절히 유지하기 위해서 수냉식 냉각시스템을 사용하는데, 만일 스택의 온도가 180°C 이하로 떨어지게 되면 cell의 기전력이 감소하여 연료전지의 효율이 떨어지게 된다. 이를 방지하기 위해 line heater를 이용하여 냉각수를 끓는점 부근까지 상승시킨 후 스택에 공급해준다. 이는 냉각수의 잠열만을 이용하여 과도한 온도변화를 수반하지 않은 채 스택에 대한 제열을 수행하고자 함이다.

반응에 의해 스택 내부에서 발생하는 열은 식(4)로 표현된다.

$$Q = -m_{H_2,rxn} \Delta H_f - R(Si)^2 \quad (J/sec) \quad (4)$$

여기서, ΔH_f 는 $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ 의 생성열이다.

다음 조건이 주어졌다고 가정하고 수지식을 수립하도록 한다.

- 부하의 저항 R
- 양극과 음극 input flow의 조건: $y_{a1}, m_{a1}, T_{a1}, y_{c1}, m_{c1}, T_{c1}$
- 냉각수 input flow의 조건: T_{w1}, m_w, q_1
- 냉각수 output 압력: P_w

스택은 기본적으로 distributed parameter system 이지만 lumped parameter system으로 가정하고 수지식을 수립한다.

가) 물질 수지식

물질 수지는 H_2 와 O_2 에 관한 두 가지가 필요하다. 물질 수지의 dynamics는 열수지에 비해 무척 빠르므로 pseudo-steady state가정을 도입한다.

Rate of Input - Rate of Output - Rate of Generation = 0 이므로

$$H_2 : m_{a1}y_{a1}^{H_2} - m_{a2}y_{a2}^{H_2} - \frac{nSi}{2F} = 0, \eta = 1 - \frac{m_{a2}y_{a2}^{H_2}}{m_{a1}y_{a1}^{H_2}} \leq 0.85 \quad (5)$$

$$O_2 : m_{c1}y_{c1}^{O_2} - m_{c2}y_{c2}^{O_2} - \frac{nSi}{4F} = 0 \quad (6)$$

나) 열 수지

Lumped parameter system 가정에 의하여 $T_{a2}=T_{c2}=T_s$ 로 일정하다고 가정한다.

$$Mc_s \frac{dT_s}{dt} = (c_{a1}m_{a1}T_{a1} + c_{c1}m_{c1}T_{c1}) - (c_{a2}m_{a2} + c_{c2}m_{c2})T_s - UA(T_s - T_{w2}) - \frac{nSi}{2F} \Delta H_f^{H_2O} - R(Si)^2 \quad (7)$$

Cooling coil이 함유하고 있는 총 enthalpy는 $M_w c_w (T_{w2} - T_d) + M_w q_2 \lambda$ 이며, T_{w2} 는 운전압력에 의해 결정되는 상수이며 운전압력은 출구에 항상 증기가 함유되도록 주어질 것이므로 Rate of accumulation은 $M_w \lambda (dq_2/dt)$ 가 될 것이다. 결국 cooling coil의 열 수지식은

$$M_w \lambda \frac{dq_2}{dt} = M_w c_w (T_{w1} - T_{w2}) - q_2 m_w \lambda + UA(T_s - T_{w2}) \quad (8)$$

이 된다.

4. 결과

아래의 그림은 부하변동에 따른 수소의 공급량과 스택의 발열량 (50kW)을 나타낸 것이다.

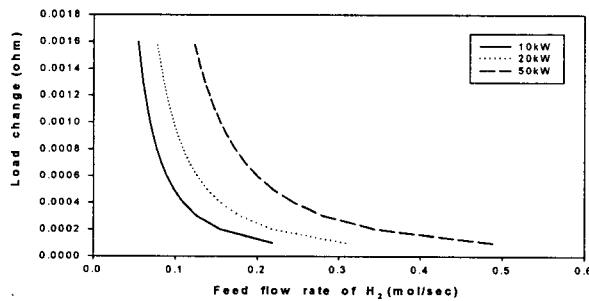


그림 3. 부하변동에 따른 수소 공급량(수소 이용률: 75%)

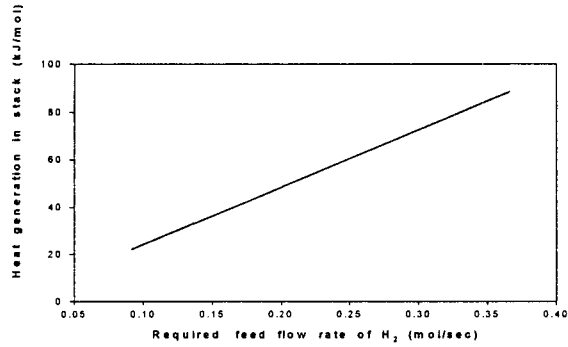


그림 4. 스택의 발열량 (50kW급)

5. 결론

앞에서 수립한 수지식을 통해서 필요 전력을 생산하기 위한 수소 요구량과 스택의 제열량을 계산하였다. 본 연구를 통해서 얻어진 결과를 토대로 하여 향후 엄밀한 stack modeling을 수행하고자 한다.

6.참고문헌

- [1] 최성우, “ 수냉식 인산형 연료전지 스택의 전산 모사 ”, 석사학위논문, 서울대학교(2001)
- [2] James Larminie, Andrew Dicks, “ Fuel Cell Systems Explained ”, John Wiley & Sons, Ltd (2000)
- [3] 박영수 외, “ 50kW PAFC 수냉식 스택 개발 ”, 연료전지 심포지움 논문집(2000)