

가정용 고분자 연료전지의 종합체에 대한 특성해석

조영래^o, 김남화, 한경희, 윤신용, 백수현, 김일남*

동국대학교, 동서울대학교*

The characteristic analysis for polymer of household macromolecule fuel cell

Y.R.Cho^o, N.H.Kim, K.H.Han, S.Y.Yun, S.H.Baek, I.N.Kim
Univ. of Dongguk, Univ. of Dongseoul

Abstract - The focus of this paper is to develop a mathematical model for investigating the dynamic performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell. The model in this work is based on physical laws having clear significance in replicating the fuel cell system and can easily be used to set up different operational strategies. Simulation results display the transient behavior of the voltage within each single cell, and also within a number of such single cells combined into a fuel cell stack system. A linear as well as a nonlinear analysis of the polymer electrolyte membrane fuel cell system(PEMFC) has been discussed in order to present a complete and comprehensive view of this kind of modeling. Also, a comparison of the two kinds of analysis has been performed.

Finally, the various characteristics of the fuel cell system are plotted in order to help us understand its dynamic behavior. Results indicate that there is a considerable amount of error in the modeling process if we use a linear model of the fuel cell. Thus, the nonlinearities present in the fuel cell system should be taken into account in order to obtain a better understanding of the dynamic behavior of the fuel cell system.

1. 서 론

최근 이산화탄소등과 같은 산화물 방출에 대한 염려가 증가하고 있다. 재생기술을 보다 흥미롭게 만드는 다른 공기매체의 질에 관해서도 고려가 있어왔다. 연료전지기술은 분산전원장치산업의 성장에 대한 요구사항에 적합한 것으로 그 필요성이 기대되어져 왔다. 증가하는 에너지수요에 부응하기 위해서 그리고 또한 세계적인 환경을 보호하기 위해서 점진적인 노력 후에, 즉시 이용할 수 있는 연료를 이용하여 에너지시스템의 발전, 고효율 그리고 최소의 환경영향이 절박하게 요구된다. 연료전지시스템은 화학적인 에너지에서 바로 청정연료(예-수소)에서 전기에너지로 변환하는 화학적인 전력발전장치이기 때문에 많은 수요가 생길 것으로 기대된다. 그럼에도 완성된 연료전지기술은 고에너지변환능력, 모듈설계 그리고 매우 낮은 환경침유율, 등, 기존의 전력발전장치를 능가하는 장점을 갖는 것으로 알려져 왔다.

연료전지시스템은 거의 모든 다른 에너지변환시스템보다 높은 연료비에 낮은 난방비를 기반을 두고 40~60%의 전기적인 효율범위를 갖는다.

본 논문에서는 수학적인 모델을 기반으로 PEMFC의 동작성능을 시뮬레이션하기 위한 방법을 보여준다. PEMFC를 선택한 이유는 쉽고 안전한 동작 모드, 낮은 온도변화, 촉매의 적은 사용량 그리고 전력분산시스템에

서 응용 등에서 넓은 범위를 확보하기 때문이다. 다양한 시도들이 연료전지시스템 모델을 만들게 하였다.

본 연구에서는 인버터부하에 의한 중요한 영향을 고려하였으며, 연료전지시스템의 보다 확실하고 명백한 동작 특성을 제공한다. 시뮬레이션을 통하여 연료전지의 각 영역에서의 전류밀도와 반응된 반응기체 및 수분량 분포를 보였다.

2. 본 론

2.1 PEMFC의 구조와 동작원리

PEMFC의 물리적인 구조의 유사성과 동작원리를 이해 할 필요가 있다. PEMFC는 가스공급챔버를 분리한 인공적인 얇은 막과 접촉하고 있는 촉매의 얇은 층을 갖는 두 개의 전극으로 구성되었다. 메탄올(CH_3OH), 석유생산품 혹은 천연가스로부터 나온 것을 연료로써 동작하는 수소가스(H_2)는 애노드로부터 정밀한 채널을 통하여 공급된다. 마찬가지로 산소(O_2)는 캐소드로부터 연료전지에 넣어준다. 그림 1은 PEMFC의 개략도를 보여준다.

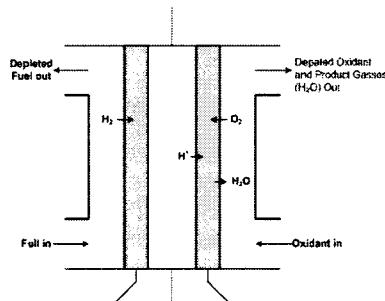


그림 1 PEMFC의 개략도

H_2 와 O_2 는 강한 화학적 친화력을 갖으며 두 개의 가스를 분리한 얇은 막은 H_2 산화 H^+ 이온과 전자(e-)를 통하여 오직 수소이온(H^+)만을 공급한다. H^+ 이온은 췌단경로, 즉 멤브레인을 통하여 이동하는 반면, e-는 유효전류를 만드는 외부회로를 통하여 이동한다. H^+ 이온은 물을 만들기 위해서 산소와 결합하고 이러한 경우에 부산물로써 열에너지를 만들어낸다. PEMFC는 전자절연물로써 폴리머 멤브레인을 사용하는데 이는 전기적으로는 절연체이나 수소이온에 대해서는 뛰어난 도체로써 작용 한다.

2.2 모델링 접근법

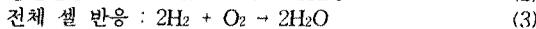
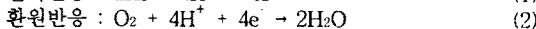
발전된 수학적인 모델은 PEMFC에 적용된 것과 같은 전기화학적인 방정식과 적절한 에너지, 질량에 기반을

둔다. 연료전지시스템을 모델링하기 위해서는 두 가지 방법이 있다.

처음 방법은 1차원적인 연료전지모델을 설계를 하는 것이다. 여기서 연료주입은 인버터의 영향을 무시한 연료전지를 통해서만 가변 할 수 있다. 모델링의 두 번째 방법은 3차원적인 접근이다. 다양한 연료주입량과 공기 공급, 인버터부하전류의 다양한 값을 기반으로 행해진다. 전체 모델링과정은 두 가지 분야로 분리된다.

2.2.1 단일셀 모델링

PEMFC의 양극에서 발생하는 화학적인 반응을 다음과 같이 나타내었다.



단일 셀의 모델링을 위해서 필요한 다양한 방정식은 아래에 나타내었다.

2.2.2 네른스트 모델

연료전지의 화학적인 반응안쪽의 결과는 양면의 단일 전극 포텐셜이고, E_r 는 다음처럼 네른스트방정식에 의해 주어진다.

$$E_r = E_r^0 - \left[\left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}\text{O}}{p_{\text{H}_2} \times \sqrt{p_{\text{O}_2}}} \right) \right] \quad (4)$$

여기서 E_r^0 는 표준전극 포텐셜이고, R은 일정한 가스(8.3144 J/mol K)를 의미하며, T는 칼빈 눈금의 온도, n은 분자나 혹은 반응이온 당 전자의 수, F는 일정한 폐리데이 상수(96,500 C/mol)를 의미하고, $p_{\text{H}_2}\text{O}$ 는 물의 부분압력, p_{H_2} 는 수소의 부분압력, 그리고 p_{O_2} 는 산소의 부분압력이다.

2.2.3 셀 전압의 화학적인 편극의 영향

PEMFC의 전극에서 발생하는 단일 화학적인 반응 때문이며, 식 (5)에 나타내었다.

이 방정식은 테이블 방정식으로써 일반적으로 알려져 있다.

$$\Delta E_{\text{Chem}} = a + b \log(I) \quad (5)$$

여기서

$$a = \left[\frac{RT}{\alpha n F} \right] \in (i_o) \quad (5a)$$

$$b = 2.303 \left[\frac{RT}{\alpha n F} \right] \quad (5b)$$

여기서 i 는 활동계수이고, i_o 는 교환전류밀도, 그리고 I는 공급된 전류밀도이다.

2.2.4. 셀 전압에서 집중편극의 영향

계속적인 화학적 반응 때문에 전극에 집중변화도가 변화한다. 이러한 변화의 영향은 다음과 같은 집중편극의 형태로 표현한다.

$$\Delta E_{\text{Conc}} = \left[\frac{RT}{nF} \right] \ln \left(\frac{I_L - I}{I_L} \right) \quad (6)$$

여기서 I_L 는 제한된 전류밀도이고 I는 공급된 전류밀도이다.

2.2.5. 셀 전압에서 저항편극의 영향

전기화학적인 반응의 결과처럼 특정한 도체에서 확실한 양의 변화, 포텐셜에서 추가적인 손실을 초래하는 것은 식 (7)에 나타내었다.

$$\Delta E_{\text{Rest}} = \frac{nFD}{A(1-t_i)} \ln \left(\frac{I_L - I}{I_L} \right) \quad (7)$$

여기서 I는 반응하는 이온의 등가컨터턴스($\text{g}/(\text{ohm-equiv})$)를 나타내고, t_i 는 단일 셀에서 발생하는 편극(ΔE_T)의 이동수를 다음과 같이 주어졌다.

$$\Delta E_T = \Delta E_{\text{Chem}} + \Delta E_{\text{Conc}} + \Delta E_{\text{Rest}} \quad (8)$$

2.2.6. 시뮬레이션해석 및 결과

표 1 전기화학 반응속도

Description	Anode	Cathode
Reference cell potential, Φ_r [V]	0	Φ_{ref}
Equilibrium potential, Φ_e [V]	$\Phi_{\text{ref}} + e$	$\Phi_{\text{ref}} - 0.0025 \cdot \sigma - 0.1126$
Exchange current density x reaction surface area, $\sigma \cdot A \text{ (A cm}^{-2}\text{)}$	1.0×10^{-6}	$3 \times 10^{-5} \exp[0.014189(\sigma - 33)]$
Transfer coefficient, α	$\alpha_a, \alpha_c = 2$	$\alpha_a, \alpha_c = 1$
Faraday constant, F [C]		96487

표 2 확산 및 전달특성

Properties	Value
Diac conductivity in membrane, σ_m ($\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$) (Sperber et al., 1993)	$(0.51343, 0.129) \exp[1.229 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293} \right)]$
H_2O diffusion coefficient in membrane, D_m [cm^2/s] (Yeo and Elmerling, 1997)	$D_m = \begin{cases} 1.1 \times 10^{-6} \cdot \sigma \cdot (2.00 \times 10^{-11})^{0.75} & \text{for } 0 < \sigma < 0.3 \\ 4.17 \times 10^{-6} \cdot (1.04 \times 10^{-11})^{0.75} & \text{otherwise} \end{cases}$
H_2 diffusivity in gas, σ_g , [cm^2/s] (Bard et al., 1990)	$3.1 \times 10^{-6} \left(\frac{\sigma_g}{0.533} \right)^{0.75} \left(\frac{1}{T} \right)$
O_2 diffusivity in gas, σ_g , [cm^2/s] (Bard et al., 1990)	$3.2 \times 10^{-6} \left(\frac{\sigma_g}{0.533} \right)^{0.75} \left(\frac{1}{T} \right)$
H_2 diffusivity in membrane, D_m [cm^2/s] (Berardi and Verbrugge, 1997)	2.59×10^{-10}
O_2 diffusivity in membrane, D_m [cm^2/s] (Berardi and Verbrugge, 1997)	1.22×10^{-10}
H_2O diffusivity in gas, σ_g , [cm^2/s] (Bard et al., 1990)	$7.35 \times 10^{-6} \left(\frac{\sigma_g}{0.533} \right)^{0.75} \left(\frac{1}{T} \right)$

표 3 설계변수

Design variable	Symbol	Value
Cell electrode length	L	7.132 cm
Anode gas channel width	$w_{\text{an}} \text{ [cm}^2\text{]}$	0.0767 cm
Anode gas diffusion blocking layer width	$w_{\text{an}} \text{ [cm}^2\text{]}$	0.0314 cm
Porous air electrode thickness	a_p	0.4
Anode catalyst layer thickness	a_{an}	0.00327 cm
Cathode catalyst thickness	a_{ca}	0.0178 cm
Membrane thickness, O_2 diffusion	δ_m	0.28
Membrane thickness of alternative glove box side	δ_m	0.47
Membrane fraction of membrane in the catalyst layer	ρ_m	0.4
Cathode catalyst layer width	w_{ca}	0.00317
Porous air electrode thickness	a_p	0.4
Cathode gas diffusion blocking layer width	w_{ca}	0.0374 cm
Cathode gas channel width	w_{ca}	0.0767 cm

표 4 동작조건

Description	Symbol	Value
Cell temperature	T_{cell}	60°C
Pressure at the gas channel inlet of the anode side	p_a	3.0 atm
Relative humidity of inlet fuel stream	$R.H.$	100%
Saturation ratio in the anode gas channel	η_a	2.6
Pressure at the gas channel inlet of the cathode side	p_c	5.0 atm
Relative humidity of inlet air stream	$R.H.c$	100%
Saturation ratio in the cathode gas channel	η_c	3.0

표 1~표 4는 본 논문에서 제시된 PEMFC 연료전지 모델의 시뮬레이션의 전기화학 반응속도, 확산 및 전달 특성, 설계변수 및 동작조건 등을 나타낸다.

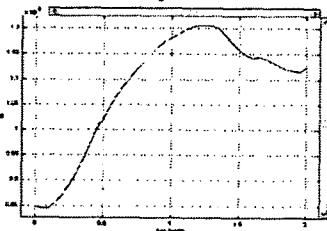


그림 2 애노드활성영역에서의 전류밀도

캐소드 내의 산소 감쇄 반응비율은 전류 밀도 분포를 결정한다는 것을 의미한다. 전류밀도의 최대치는 공기주입치와 근사하게 일어졌다.

그림 3은 0.7V에서 동작하는 cell에서의 전류장 및 전류밀도를 나타낸 것이다. 좌측이 애노드이고, 우측이 캐소드이다.

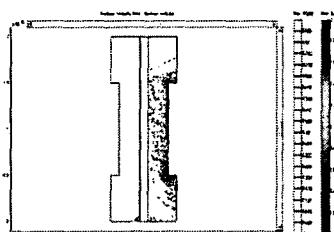


그림 3 연료전지의 전류밀도 및 전류장

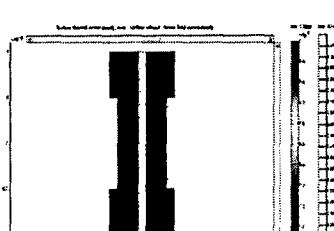


그림 4 애노드활성영역에서의 전류밀도

그림 5는 캐소드와 애노드 기체에서 형성된 산소와 수소를 나타낸다. 놀랍게도, 애노드 기체가 주입부에서 유출부까지 흐르면 수소가 증가한다. 이는 수분의 주입을 야기하며 그 양은 수소의 소비량보다 높은 수치를 갖는다. 캐소드 기체에 있어서, 산소량의 변화는 미소하다. 이러한 작용은 캐소드 주입물에서 화학량이 초과되기 때문이다.

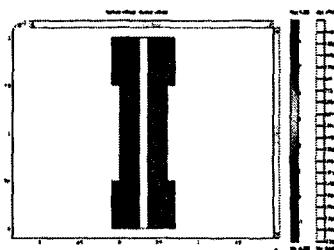


그림 5 애노드와 캐소드의 반응내 질량분포

그림 6은 애노드와 캐소드 기체에서의 수분 질량을 나타낸 뿐만 아니라 애노드의 수분 확산량도 나타내고 있다. 애노드에서 멤브레인으로 수분이 확산과 대류작용을 통해 전달되는 것이 확인되었다. 이 감소하는 수분은 애노드 측의 멤브레인에 대한 상단 코너에 최소한으로 분포한다. 이것이 연료 전지의 동작성능을 제한하는 요소로 작용한다. 이는 기체가 건조하게 되면 멤브레인이 건조되어 결국 확산과 대류 작용이 불가능 해지기 때문이다.

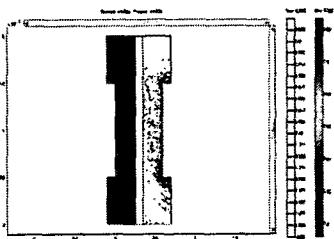


그림 6 애노드와 캐소드에서의 수분량분포

4. 결 론

본 논문에서는 주어진 파라미터 값을 기본으로 하여 연료전지의 각 부분에서 발생하는 전류 및 반응물 질량 등에 대한 시뮬레이션을 수행하였다.

시뮬레이션을 통하여 애노드에서 멤브레인으로 확산되는 수분의 이동을 확인하였으며, 이러한 수분의 부족은 결국 연료전지 자체의 동작을 저해시키는 요인으로 작용하는 것 또한 확인하였다. 애노드에 주입되는 기체는 수소의 양을 증가시키나 산소의 변화량은 미미하게 나타났다. 향후, 좀 더 다양한 변수들을 고려하여 전지 자체의 특성을 알아봄과 동시에 시스템을 구성하기 위하여 주변에 설치되어야 할 회로구성에 대해서도 보다 많은 연구가 뒷받침되어야 할 것으로 기대된다.

[참 고 문 헌]

- [1] W. He, J.S.Yi and T.B.Nguyen, "Two Phase Flow Model of the Cathode of PEM Fuel Cells Using Interdigitated Flow Fields", AIChe Journal, 46, pp.2053-2063,2000.
- [2] C.Marr and X.Li, "Composition and Performance Modelling of Catalyst Layer in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell", Power Sources, 77, pp.17-27, 1999
- [3] D.M Bernardi and M.W.Verbrugge, " Mathematical Model of a Gas Diffusion Electrode Bonded to a Polymer Electrolyte", AIChE Journal, 37, pp.1151-1163, 1991.
- [4] R.B.Bird, W.E. Stewart and E.N. Lightfoot, Transport Phenomena, John Wiley & Sons, 1960.