

연료전지의 박막모형을 이용한 분극 및 제어에 관한 연구

A Study of Polarization and Control Using the Thin Film Model for Fuel Cell

이인석 . 이승재 . 노용우 . 이태희
연세대학교 공과대학 화학공학과, *한국가스공사

요 약

박막모형을 사용하여 연료전지 성능에 영향을 주는 여러 인자들에 대해 전압과 전류의 관계를 조사하여 비교하였다. 또한 단위전지에 대해 제어루프를 구성함으로써 전극성능 모델식을 이용한 연료전지의 제어 가능성을 확인하였다. 확산계수가 증가할수록 그리고 전극 두께가 얇고 전극의 세공반경이 클수록 전극성능은 증가하였다. 단위전지의 제어를 위해서 양극과 음극의 반응기체 유속을 조절할 수 있는 압력에 대해 설정치 변화와 외란의 변화에 대한 제어모사를 행한 결과 각 전극의 압력이 설정점에 빠르게 수렴하여 연료전지의 효과적인 제어가 가능함을 검증하였다.

1. 서 론

연료전지는 전기화학반응에 의하여 연료가 갖고 있는 화학 에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 발전장치로서 발전효율이 기존 발전장치보다 높으며 무공해 및 무소음이므로 환경문제를 해결할 수 있는 차세대 에너지 발전 시스템이다[1]. 연료전지 기술은 스택으로 구성된 연료전지 본체의 제작기술과 주변기기(개질기, 전력변환기)와 본체를 종합하는 시스템기술로 대별할 수 있다. 연료전지 본체 제작기술은 단위전지의 요소기술 및 적층기술이 있다. 한편, 종합 시스템기술은 최대 효율의 발전 시스템 개발을 위한 플랜트 구성기술 및 전체 시스템에 대한 최적화기술이 있다[2]. 이 중 제어 시스템의 개발은 효율적 운전, 이상 진단의 용이성, 효율적 에너지 이용 및 조작의 자동화 등이 필수적이다. 그리하여 효율적인 종합 시스템 제어를 위해서는 우선 전지 본체에 대한 동적 거동의 해석과 제어가 선행되어야 한다.

본 연구에서는 다공성 기체확산 전극의

박막 모형을 사용하여 분극에 따라 여러 인자들에 대한 전지성능의 영향을 관찰하였다. 또한, 단위전지에 대한 물질 수지를 바탕으로 연료전지 본체에 대해 제어 루프를 구성하여 설정치의 변화 및 외란의 변화에 따른 영향을 살펴보았다.

2. 이론적 배경

2-1. 분극에 의한 전지 성능 영향

다공성 기체확산 전극의 반응 기구는 전극이 전해질에 완전히 젖어있는 친수성 모델과 전극이 전해질에 부분적으로 젖어있는 소수성 모델로 대별할 수 있다. 친수성 모델 중 Srinivasan과 Hurwitz가 제안한 박막 모델(thin film model)을 Fig. 1에 나타냈다[3]. 단순세공모델에서 발전된 박막모델은 전극의 촉매 site에 전해질이 얇은 막을 형성하고 반응가스는 세공 축의 수직방향으로 확산해 전해질 중의 이온과 반응하여 전자를 방출한다[4].

이 때 모든 전류는 Fig 1.의 $z = 0$ 에서 1까지의 전해질 막이 덮여있는 전극표면에서

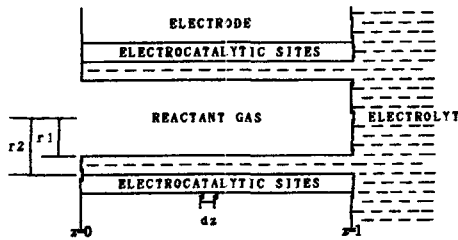


Fig 1. Schematic representation of thin film model of porous electrode[4].

만 생성된다고 가정하고, 막의 두께, Δr 은 아래와 같이 주어지며 일정하다고 가정한다.

$$\Delta r = r_2 - r_1$$

박막모델을 적용한 본 반응에서 흡착된 반응기체의 전하전달 반응은 전극에서 반응 활성화 과정이고 농도분극은 전해질과 전극 사이의 계면에서의 반응물 농도의 변화에 기인한다고 가정한다. 그리고 전극은 축대입자와 전해질이 균일하게 퍼져있는 다공성 실린더로 생각하였고 전류밀도는 전압의 변화에 따라 실린더의 축방향으로만 존재한다.

박막 모델에 대한 분극의 영향을 다음과 같이 수식으로 전개할 수 있다[3].

반응기체가 생성물로 전하를 전달하는 연속적인 반응에서 Fig.1의 dz 에서 전극반응물과 평균 전압 강하식으로부터 $r = r_1$ (at $c = c_0$)과 $\frac{dn}{dz} = 0$ (at $\eta = \eta_0$)인 경계조건으로 모든 분극이 존재할 경우 전체전류를 구하면 다음과 같이 표현된다.

$$I_t = 2\pi(r_2^2 - r_1^2) \frac{RT}{lF} \sqrt{para} \quad (1)$$

여기서

$$para = a[\exp(-y) - \exp(-y_0)]$$

$$+ b(y - y_0) + \frac{1-b^2}{b} \ln\left(\frac{1+b \exp y}{1+b \exp y_0}\right)$$

이 때 무차원 매개변수 x 와 y 는 다음과 같다.

$$\left(\frac{\eta F}{2RT}\right) = y, \quad \frac{z}{l} = x \quad (2)$$

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{a \sinh y}{1 + b \exp y} \quad (3)$$

$$\text{여기서 } a = \frac{2r_2 i_0 l^2 F}{\kappa RT (r_2^2 - r_1^2)} \quad (4)$$

$$b = \frac{r_2 i_0}{DnFc_0} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \quad (5)$$

$b \exp y \ll 1$ 인 농도 분극이 없는 경우 식(3)을 주어진 경계조건으로 적분하면 활성화 분극과 저항분극이 존재하는 경우 전체전류는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$I_t = 2\pi(r_2^2 - r_1^2) \frac{RT}{lF} \sqrt{2a(\cosh y - \cosh y_0)} \quad (6)$$

$b \exp y \gg 1$ 인 활성화 분극이 존재하지 않는 경우 식(3)을 주어진 경계조건으로 적분하면 농도분극과 저항분극이 존재하는 경우 전체전류는 식(7)과 같이 표현된다.

$$I_t = 2\pi(r_2^2 - r_1^2) \frac{RT}{lF} \sqrt{\frac{a}{b} \left[(y - y_0) + \frac{1}{2} (\exp(-2y) - \exp(-2y_0)) \right]} \quad (7)$$

2-2. 연료전지 제어를 위한 물질수지 및 모델링

연료전지 본체 제어를 위해 Fig. 2와 같은 단위전지를 구성하고 양극과 음극의 유속을 조절할 수 있는 압력에 대해 물질수지를 다음과 같이 세웠다[5].

$$\frac{dP_a}{dt} = \frac{RT_a}{V_a} [F_{c1} - F_{c2} - \frac{I}{2F}] \quad (8)$$

$$\frac{dP_c}{dt} = \frac{RT_c}{V_c} [F_{c3} - F_{c4} - \frac{I}{4F}] \quad (9)$$

Fig. 2와 같이 Block Diagram을 구성하여 양극과 음극에 대해 각각 Feed Back Closed Loop를 구성하는 식을 구하면 다음과 같다.

$$\overline{P}_a(s) = G_{sp} \overline{P}_a^*(s) + G_{load} \overline{I}(s)$$

$$= \frac{\tau_I s + 1}{\tau^2 s^2 + 2\zeta\tau s + 1} \overline{P_c^{sp}}(s) + \frac{\tau_I}{\tau^2 s^2 + 2\zeta\tau s + 1} \overline{I}(s) \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \overline{P_c}(s) &= G_{sp} \overline{P_c^{sp}}(s) + G_{load} \overline{I}(s) \\ &= \frac{\tau_I s + 1}{\tau^2 s^2 + 2\zeta\tau s + 1} \overline{P_c^{sp}}(s) + \frac{1}{2} \frac{\tau_I}{\tau^2 s^2 + 2\zeta\tau s + 1} \overline{I}(s) \end{aligned} \quad (11)$$

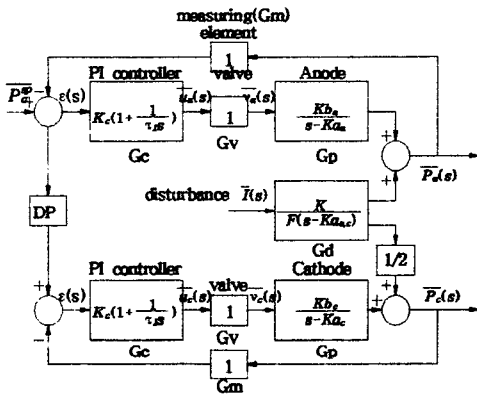


Fig 2. Block Diagram of Fuel Cell for Control

추치제어는 설정치 $\overline{P_a^{sp}}(s)$ 가 단위 계단 함수로 변화할 때 시간에 따른 두 극의 압력변화를 제어하고, 정치제어는 외란 $\overline{I}(s)$ 가 단위 계단 함수로 변화할 때 두 극의 압력변화를 제어했다.

3. 실험 방법

3-1. 분극에 의한 전지성능 영향

박막모델을 이용하여 과전압의 변화에 따라 단위면적당 기공도를 고려한 전류밀도의 변화를 관찰하였고 이때 프로그래밍은 DOS 환경에서 C Language로 구현하였다. 세가지 분극현상에 대해 모사하여 비교하였으며 모든 분극현상이 존재할 때 확산, 전극 두께 및 전극의 세공 환경에 대해 모사함으로써

전극의 성능변화를 관찰하였다. Table 1.에 본 모사에서 사용된 변수들을 나타내었다.

var. line	polarization	D_effect(D) [A/cm]	L_effect(l) [V/ohm cm ²]	r ₂ [cm]
A	all form	10 ⁻³ (10 ⁻¹)	10 ¹ (6.32x10 ⁻³)	10 ⁻³
B	act&ohm	10 ⁻⁶ (10 ⁻⁴)	10 ² (2.0x10 ⁻²)	10 ⁻⁵
C	con&ohm	10 ⁻⁹ (10 ⁻⁷)	-	10 ⁻⁷

Table 1. Parameters for numerical calculation of thin film model

3-2. 제어 모델

연료전지 제어를 위해 단위전지의 양극과 음극에 대해 물질수지를 유속과 압력 변화로 나타냈다.

양극의 압력 설정치를 단위계단 입력으로 변화를 주었을 때 음극의 압력은 두 극의 압력차이(Difference of Pressure, DP)에 의해 결정되도록 하여 추치제어를 실시하였고 전기적 부하의 변동으로 전류가 단위 계단 함수로 작용했을 때 외란에 따른 압력변화를 정치제어로 관찰하였다.

비례적분제어기를 사용하여 적분항으로 정상상태오차를 제거하도록 하였고 불연속 시간모델인 차분방정식을 사용하였다.

4. 실험결과 및 고찰

Fig. 3는 분극의 존재 형태에 따른 전류-전압 변화를 비교하였다. 이 때 각각의 성능은 식(1), (6) 및 (7)로 표현된다. 활성화 분극과 저항분극만이 있을 경우 전류밀도는 낮은 영역에서 중간 영역까지 감소함을 보이는데 이는 전극반응속도에 의한 활성화 분극과 전해질에 의한 저항 분극의 영향 때문이다. 그러나 농도분극과 저항분극만이 있을 경우는 활성화 분극에 의한 과전압이 영향을 미치지 않음으로 낮은 전류밀도에서도 높은 전압을 나타냈다.

다공성 기체 확산 전극에서 전극성능에 영향을 주는 인자들을 아래와 같은 복합인자로 구성했다[6].

$$D_{\text{defect}} = DnFc_0 (A/cm) \text{ ----- (12)}$$

$$i_{\text{defect}} = \frac{kRT}{i^2 F} (V/ohmcm^2) \text{ ----- (13)}$$

Fig. 4는 확산계수가 주요 원인이 되는 $D_{\text{defect}} (=DnFc_0)$ 의 변화에 따른 전류-전압곡선을 모사한 그림이다. D_{defect} 가 클수록 전극 성능이 향상되는데 이것은 확산계수가 커지면 반응기체가 전해질 내에서 전극으로 이동하는 속도가 더 빨라지기 때문이다. cell potential이 작을 때는 D_{defect} 의 영향이 작아져 확산이 아닌 전기화학 반응이 전체 전류 생성을 지배하는 단계가 된다고 볼 수 있다. 한편 cell potential이 증가할 때 D_{defect} 가 커지면 전극 성능이 향상되므로 확산의 영향이 커진다는 것을 알 수 있다.

전극 두께가 주원인이 되는 $i_{\text{defect}} (=kRT/i^2F)$ 의 변화에 따른 전류-전압변화를 Fig. 5에 나타내었다. i_{defect} 가 커질수록 전극 성능이 향상되는데 이는 전극의 두께가 얇아지면 농도과전압이 작아지고 전류밀도는 증가하게 됨을 나타낸다. cell overpotential이 작을 때는 i_{defect} 에 대한 변화가 거의 없으나 overpotential이 커질수록 영향이 나타나고 있다. 그 이유는 낮은 과전압에서는 발생하는 전류가 낮으므로 IR drop이 거의 영향을 미치지 못하기 때문으로 보여진다. 한편 i_{defect} 가 작을 때는 전류밀도도 작는데 이는 전극의 두께가 얇을수록 전극의 성능도 좋아지게 됨을 의미한다.

전극 세공반경의 변화에 따른 전류-전압변화를 Fig. 6에 나타내었다. 세공반경이 작을수록 전류가 감소함을 나타내는데 이때 전해질의 박막두께는 세공반경의 1/10로 일정한 관계에 있도록 하였다. 전극의 세공반경은 전극제조에 관한 인자로 지지체인 탄소 종이의 세공반경보다 더 작아야 하는데 그 이유는 전극의 세공반경이 탄소 종이보다 크면 wetting으로 탄소 종이가 지지체로서의 역할을 제대로 수행할 수 없기 때문이다. 또한 이 때 전극의 세공반경이 너무 작게 되면 전해질의 기체 이온이 확산되어 들

어오기가 어려워지며 반응생성물이 전극세공 주위에 층을 형성하여 농도분극이 일어나기 때문에 전류밀도가 떨어지게 된다.

Fig. 7는 양극의 압력에 대한 추치제어 결과를 나타낸 것이다. 압력의 설정치에 단위 계단 입력이 있을 때 시간에 따라 압력이 새로운 설정치로 수렴하는 것을 볼 수 있다. 음극의 압력변화는 두 극의 압력차이 (Difference of Pressure, DP)에 의해 결정되므로 양극의 압력변화가 DP에 영향을 주어 음극의 압력은 자동으로 제어되는 것을 확인하였다.

정치제어에 의한 압력변화를 Fig. 8에 나타내었다. 전류가 단위 계단 함수로 입력이 되었을 때 각 전극의 압력이 초기 설정치로 회복되는 것을 확인하였다. 여기서 사용된 제어기는 유속의 응답이 충분히 빠르므로 완만한 진동응답을 유발시키는 비례적분제어를 사용하여 정상상태오차를 제거하는 제어를 하였다. 또한 제어를 수행하기 전에 제어기 조정변수(tuning parameters)를 결정하기 위하여 안정도를 판별하였다.

5. 결 론

1. 박막모델을 이용하여 성능인자에 의한 전극 성능을 모사한 결과 반응기체의 확산계수의 증가에 따라 전지의 성능은 향상되었다.
2. 전극이 wetting되지 않는 범위 내에서 전극 두께가 감소할수록 전지의 성능은 좋아졌으며, 확산저항에 의한 농도분극이 일어나지 않는 범위 내에서 전극의 세공 반경이 감소할수록 성능도 감소하였다.
3. 단위전지 제어 시 설정치 변화에 따른 양극압력은 음극압력 변화에 의해 새로운 설정점으로 수렴하고 외란의 변화시에도 압력이 초기 설정점에 수렴하는 것을 확인하므로써 연료전지의 제어 가능성을 확인하였다.

<참 고 문 헌 >

1. 다까하시 다께히코, 조영일 옮김 :

“연료전지,” 전파과학사 (1986).

2. 홍성안, 오인환, 임희천 : “연료전지기술개발 현황 및 전망,” 화학공업과 기술, 11, 2 (1993).

3. Srinivasan, S. and Hurwitz, H. D. : “Theory of a thin film model of porous gas diffusion electrodes,” *Electrochim. Acta*, 12, 495 (1967).

4. Bockris, J.O'M. and Srinivasan, S. : “Fuel Cell : Their Electrochemistry,” McGraw-Hill, Inc. (1969).

5. Kumugita, E. and Nishitani, H. and Wan, Y.C. : “Dynamic Simulation of a Fuel Cell Power Plant,” *AICHE J.* 33, p288 (1993).

6. 노용우 : “인산형 연료전지의 다공성 기체확산 전극 제조변수가 전지성능에 미치는 영향,” 연세대학교 화학공학과 대학원 (1990).

7. Appleby, A. J. and Foulkes, F. R. : “Fuel Cell Handbook,” Van Nostrand Reinhold, New York (1989).

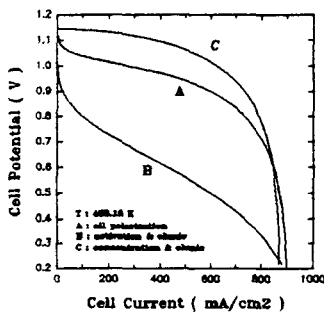


Fig. 3. Current density / Cell Potential relations, where all forms of polarization, activation & ohmic polarization and concentration & ohmic polarization

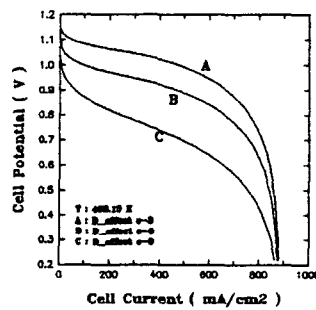


Fig. 4. Current density / Over Potential relations, for effect of variation of $D_{effect}(= DnFCo)$ where all forms of polarization

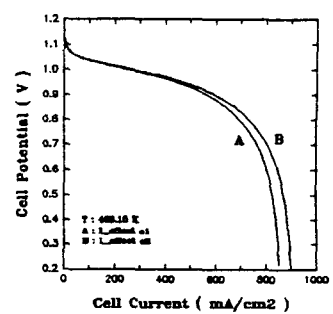


Fig. 5. Current density / Over Potential relations, for effect of variation of $l_{effect}(= kRT/l^2F)$ where all forms of polarization

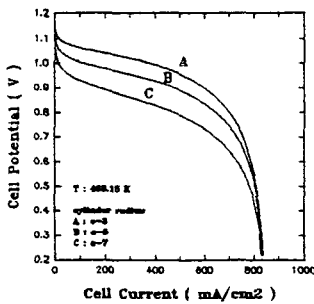


Fig. 6. Current density / Over Potential relations, for effect of variation of cylinder radius($=r_2$) where all forms of polarization

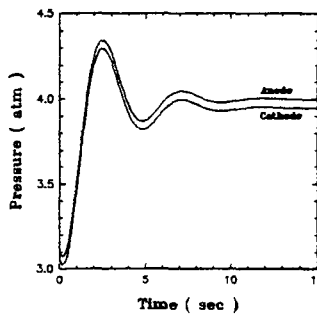


Fig. 7. Closed-loop responses of the fuel cell to a step change set point

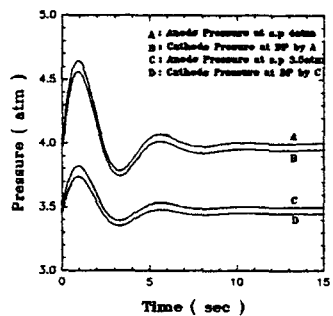


Fig. 8. Closed-loop responses of the fuel cell to a step disturbance in the electric current at setting pressure 3.5 & 4 atm