

운전 조건에 따른 PEM 연료전지 모델링 및 성능 분석

노영우[†], 김세훈, 정귀성, 손익제, 한국일, 안병기
현대자동차

Modeling and parametric studies of PEM fuel cell performance

Youngwoo Noh[†], SaeHoon Kim, KwiSeong Jeong, Ikjae Son, Kookil Han, Byung Ki Ahn
Hyundai Motor Company
104 Mabuk-dong, Giheung-gu, Young-si, Gyeonggi-do, 446-912, Korea

ABSTRACT

In the present study, a mathematical model has been formulated for the performance of polymer electrolyte fuel cells. Modify the concentration polarization equation using concentration coefficient that represents the characteristics of bipolar plate reactant distribution. The model predictions have been compared with experimental results and good agreement has been demonstrated for the cell polarization curves. The effects of operating parameters on the performance of fuel cells have been studied. Increases of operation pressure reduce the effect of temperature on the performance.

KEY WORDS : Fuel Cells(연료전지), polarization(분극), exchange current density(교환전류밀도), limiting current density(한계전류밀도), concentration coefficient (농도보정계수)

Nomenclature

P : Pressure, kPa
P_{sat} : Saturation Pressure, kPa
F : Faraday's Constant, 96,487C/molpressure
R_u : Universal Gas Constant, 8.314J/mol/K

T : Temperature, K
T_c : Temperature, °C
E : Ideal Cell Potential, V
R : Resistance, Ω
I : Current Density, A/cm²
D : Diffusivity
A_c : Catalyst Specific Area, cm²/mg
L_c : Catalyst Loading, mg/cm²
E_c : Activation Energy, 66kJ/mol
V : Potential ,V

[†]Corresponding author : ywnoh@hyundai-motor.com

K_m : Conductivity of nafion, S/m
 d : Concentration Coefficient
 n : Number of Electron per Molecule of Hydrogen, 2
 λ : Water content, mole H_2O /equivalent SO_3^{-1}
 ϕ : Relative Humidity
 α : Transfer Coefficient
 a : Water Activity
 t : Thickness, m
 δ : Diffusion Distance, m
 ε : Porosity

Subscripts

H_2 : Hydrogen
 O_2 : Oxygen
 H_2O : Water
 ref : Reference Condition(298.15K, 101.25kPa)
 m : Membrane

1. 서 론

연료전지의 전위는 활성화 분극, 저항분극, 농도 분극 등의 손실에 의해 하락한다. 이러한 분극은 온도, 압력, 습도 등의 운전 조건과 분리판 설계 및 체결 조건에 영향을 받는다.

연료전지 성능 모델링은 초기에는 실험결과를 기초로 저항손실, 농도손실, 활성화 손실에 대한 계수를 피팅하는 방법이었다.^{1,2)} 최근에는 3차원 모델 및 물의 영향에 대한 모델링에 중점적으로 연구되고 있다. 현재까지의 모델들은 GDL(Gas Diffusion Layer) 및 전극 촉매에서 2상유동의 현상 및 온도 변화의 영향 등 대면적 연료전지 스택의 성능을 예측하기에는 한계가 있다.

본 연구에서는 2종류의 대면적 분리판의 온도 및 압력의 변화에 따른 성능 실험결과를 이용하여 스택의 성능 모델링을 하였으며 성능 실험결과와 모델을 비교하였다. 분리판의 특성을 나타내는 농도 보정계수를 기존의 농도 분극식에 추가하여 분리판 성능을 정확히 예측하였다. 모델식을 이용하여 온도 및 압력의 운전 조건이 연료전지의 성능

Table 1. Basic Parameters in the Model

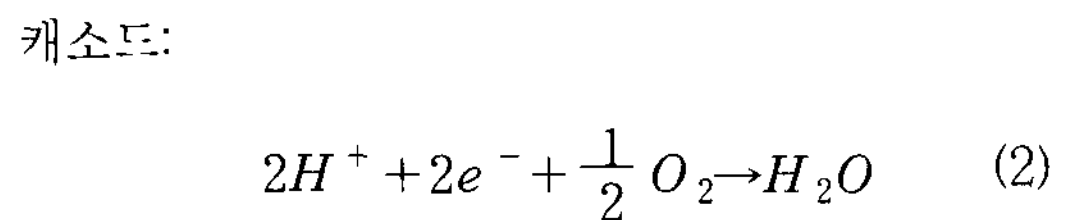
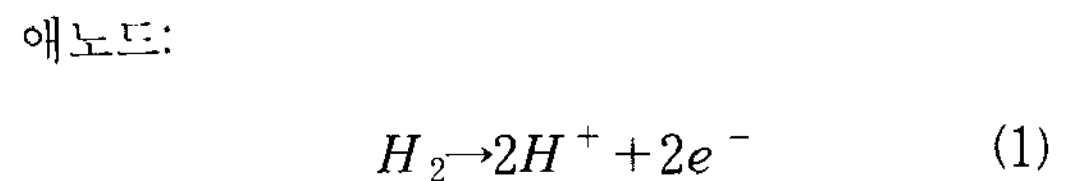
Reference exchange current density at 25°C, 101.25kPa(A/cm ² Pt)	2E-9
Catalyst Specific Area(cm ² /mg)	500
Transfer Coefficient	0.4
Activation energy for oxygen reduction (kJ/mol)	66
Thick of membrane(m)	1.8E-5

에 미치는 영향을 분석하였다. 본 연구의 모델링 상수는 표 1)에 정리하였다.

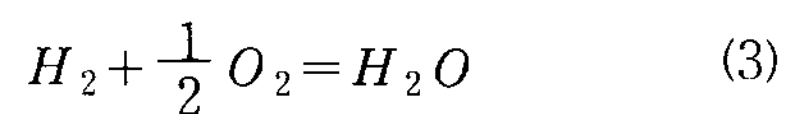
2. 연료전지 성능 모델

고분자 전해질형 연료전지의 작동원리는 애노드로 공급된 수소는 전극 촉매층에서 활성화되어 2개의 수소이온과 전자로 분리된다. 이온화된 수소는 고분자 전해질막을 통과하여 캐소드로 이동하고 전자는 외부회로를 통과하면서 전기를 발생하게 된다. 캐소드에서는 산소가 애노드에서 나온 수소이온 및 전자와 반응하여 순수한 물이 생성되며 공기극 쪽에서 외부로 방출된다.

연료전지의 반응은 애노드와 캐소드에서 동시에 발생하며 다음과 같다.



전체의 화학반응식으로 나타내면 다음과 같다.



2.1 연료전지의 이론전압

연료전지의 열역학적 이론전압은 Nernst식으로

부터 다음과 같이 정의된다.³⁾

$$E = E_0 + \frac{R_u T}{nF} \ln\left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}}\right) \quad (4)$$

표준상태(25°C, 101.3kPa)에서 연료전지의 이론 전위(E)는 1.229V이다. 수소 산소 반응에서 이론 전압은 Gibbs 자유에너지의 변화로 표현된다. 온도가 올라감에 따라 Gibbs 자유에너지가 하락하고 이론 전압도 내려간다.

2.2 반응가스의 분압

반응 가스의 농도는 온도, 압력, 성분에 따라 달라진다. 일반적으로 전해질막의 건조를 막기 위해 반응가스를 가습하여 연료전지에 공급한다. 반응가스의 가습 및 반응 생성수로 인해 연료전지 내의 반응 가스의 분압은 물의 증기압의 영향을 받는다. 공기와 수소를 반응가스로 사용하고 수분의 영향을 고려하는 경우 수소와 산소의 분압은 다음과 같다.

$$P_{H_2} = \frac{P - \phi P_{H_2O, sat}}{P}$$

$$P_{O_2} = \frac{0.21(P - \phi P_{H_2O, sat})}{P} \quad (5)$$

물의 포화 증기압은 온도의 함수로 20~100°C에서 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$P_{H_2O, sat} = (-2727.453668 + 384.7445 \cdot T_c - 9.7974 \cdot T_c^2 + 0.161316 T_c^3) / 1000 \quad (6)$$

포화증기압은 온도의 증가에 따라 증가하므로 상대습도가 일정한 경우 온도가 상승하면 수소와 산소의 분압은 하락한다.

2.3 연료전지의 손실

실제적인 전위는 비가역에 의한 손실에 의해 평형전위보다 떨어진다. 이 손실은 분극, 과전압, 과전위라고 불리우는데 활성화분극(V_{act}), 저항손실(V_{ohm}), 농도분극(V_{con}) 세 가지가 주요한 원인이다. 연료전지의 전압은 이러한 손실로 인해 감소하며 다음의 식과 같이 표현할 수 있다.^{4,5)}

$$V = E - V_{act} - V_{ohm} - V_{con} \quad (7)$$

2.3.1 활성화 손실

반응이 일어나기 위한 활성화 에너지를 낮추기 위해서 발생하는 과전위를 활성화 분극이라 한다. 활성화 분극은 Tafel 방정식의 일반적인 형태로 다음과 같이 표현된다.^{5,6,7)}

$$V_{act} = \frac{R_u T}{nF a} \cdot \ln\left(\frac{I + I_{in}}{I_0}\right) \quad (8)$$

여기서 I₀는 교환 전류 밀도이다. 한 전극에서 외부로 흐르는 전류가 0이고 반응이 평형상태에 있을 때 전류를 교환전류 밀도라고 한다.⁶⁾ 캐소드의 교환 전류밀도는 다음과 같이 쓸 수 있다.⁸⁾

$$I_0 = I_{0, ref} A_c L_c \left(\frac{0.21(P_c - \phi P_{H_2O, sat})}{P_c}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left[\frac{-E_c}{RT} \cdot \left(1 - \frac{T}{298.15}\right)\right] \quad (9)$$

수소와 산소를 사용하는 고분자전해질 연료전지의 경우 애노드의 이온교환 전류 밀도는 캐소드에 비해 매우 크다. 활성화 분극은 전극 표면의 전기화학적 반응율이 느린 전극에 지배적인 영향을 받으므로 애노드의 활성화 분극은 캐소드에 비해 매우 작다.⁷⁾ 본 연구의 모델식에서는 캐소드의

활성화 손실만을 고려하였다.

2.3.2 농도 손실

농도 분극은 전기화학 반응에 의해 전극에서 반응물질이 소모됨에 따라 평균 유체의 초기 농도를 유지하는 능력의 부족으로 인한 전위의 손실이다. 전극 다공층에서 가스의 느린 확산, 전해질과 전기화학 반응 장소 사이의 생성물과 반응물의 입출입이 전극의 반응 가스 농도에 영향을 미친다.⁵⁾ 농도 분극은 Tafel 방정식으로부터 다음과 같이 표현된다.⁵⁾

$$V_{con} = -\frac{R_u T}{nF} \ln\left(1 - \frac{I + I_{in}}{I_L}\right) \quad (10)$$

여기서 I_L 은 한계 전류 밀도이다. 한계전류 밀도는 전극 근처의 반응물의 농도가 0에 접근하여 과전위가 증가하더라도 전류의 세기가 증가하지 않는 상태의 전류이다.⁶⁾ 캐소드의 한계 전류 밀도는 Fick의 확산의 법칙으로부터 다음과 같이 표현 할 수 있다.⁴⁾

$$I_L = nFD \cdot \frac{1}{R_u T \delta} \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{P}\right) \cdot \varepsilon^{1.5} \quad (11)$$

확산 계수는 온도와 압력에 따라 변화 하며 다음과 같이 표현된다.⁹⁾

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{2/3} \left(\frac{P_0}{P}\right) \quad (12)$$

공기를 산화제로 사용하고 수분의 영향을 고려하면 캐소드의 한계전류 밀도는 다음과 같다.

$$I_L = nFD_1 D_0 \cdot \frac{T^{0.5}}{T_0^{1.5}} \left[\frac{0.21(P - \phi P_{sat})}{P} \right] \quad (13)$$

여기서 D_1 은 기공도 및 가스 확산층의 두께 등

을 대표하는 상수로 나타낸 것이다.

수소와 물의 확산 계수는 산소와 수소, 산소와 물의 확산계수보다 5배 이상 크다. 수소만을 연료로 사용하는 경우에 비해 공기를 연료로 사용하는 경우 수소의 분압은 공기의 분압에 비해 약 5배정도 이다. 그러므로 애노드의 한계 전류 밀도는 캐소드에 비해 매우 적으므로 농도분극은 캐소드만을 고려하여 모델링하였다.

연료전지의 전극면적이 넓은 경우 물 및 면압에 따른 가스 확산층의 기공도 변화, 반응에 소모되는 산소, 발생열 및 냉각에 의한 온도의 변화로 인해 반응 면적 전체의 온도와 산소의 분압은 불균일하다. 이러한 불균일로 농도분극은 반응의 위치에 따라 변화하며 분리판 유로 및 반응면적의 넓이에 영향을 받는다. 농도 불균일 영향인 농도분극의 증가는 농도 보정 계수(d)를 (10)식에 곱하여 다음식으로 표현하였다.

$$V_{con} = -d \cdot \frac{R_u T}{nF} \ln\left(1 - \frac{I + I_{in}}{I_L}\right) \quad (14)$$

식(10)에 사용되는 계수는 일정히 하고 유로 형상 및 전극면적이 다른 2종류의 분리판에서 전류 밀도에 따른 실험값과 예측값의 평균 차이가 최소가 되는 값을 농도 보정 계수로 하였다.

농도 보정 계수는 분리판 유로 및 반응에 따라 변화한다. 농도 보정 계수가 낮다는 것은 분리판의 확산이 균일함을 의미한다.

2.3.3 저항 손실

저항 손실은 전해질에서 이온의 이동 저항과 전극, 가스 확산층 및 분리판에서 전자의 이동 저항으로 일어난다. 전해질과 연료전지 전극은 모두 옴의 법칙을 따르므로 다음과 같이 저항 손실의 방정식을 표현할 수 있다.

$$V_{ohm} = I \cdot R_{ohm} = I(R_m + R_a) \quad (15)$$

R_m 은 전해질막의 저항이고, R_a 는 전해질막 외 저항이다.

고분자 전해질의 이온전도도는 전해질막의 수분의 함유량 및 온도에 따라 변한다. 고분자 막의 SO_3^- 이온에 대한 물 분자 몰수(λ)는 식(16-a) 상 대습도(a)로 나타낼 수 있고, 고분자막 전기 전도도는 식(16-b)와 같이 온도와 수분의 함유량으로 나타낼 수 있다.³⁾

$$\lambda = 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36.0a^3 \quad (16-a)$$

$$K_m = (0.5139\lambda - 0.326)$$

$$\cdot \exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (16-b)$$

전해질막의 저항은 전기전도도의 역수에 전해질막의 두께(t_m)를 곱하여 다음과 나타낼 수 있다.

$$R_m = \frac{1000 \cdot t_m}{K_m} \quad (17)$$

저항 손실은 전류에 따라 직접적으로 변화하며 셀의 저항이 일정하기 때문에 전체적인 전류 영역에서 증가한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 연료전지 성능 모델과 실험 비교

모델식은 반응면적 전체의 온도, 전류밀도, 전해질막의 물분포, 유로의 반응가스 농도, 상대습도는 모두 동일하고, 내부전류 및 전해질막이외의 저항은 운전조건에 관계없이 일정하다고 가정하였다. 2종 스택의 성능 실험결과를 사용하여 모델링하였다. 분리판의 소재, MEA, GDL은 동일하며 분리판의 유로 형상 및 활성 면적에만 차이가 있다.

B 스택의 활성 면적은 A 스택에 비해 30% 활

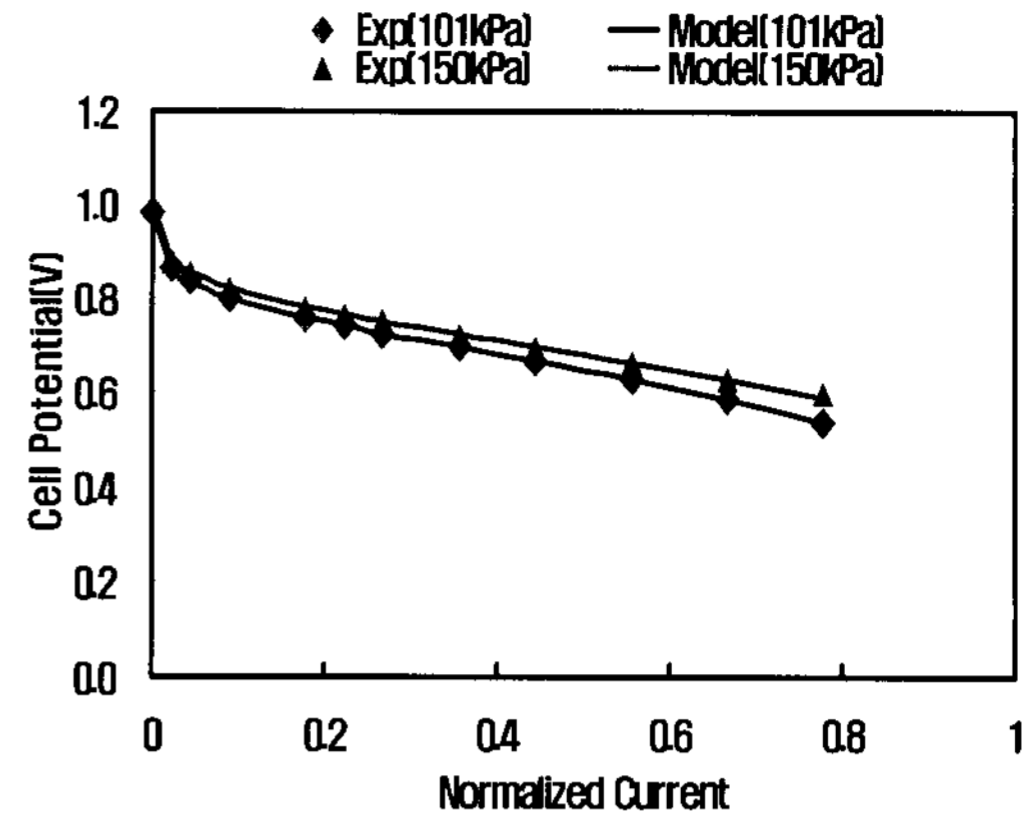


Fig. 1 Comparison between modeling and experimental result(A stack, Temp.=70°C)

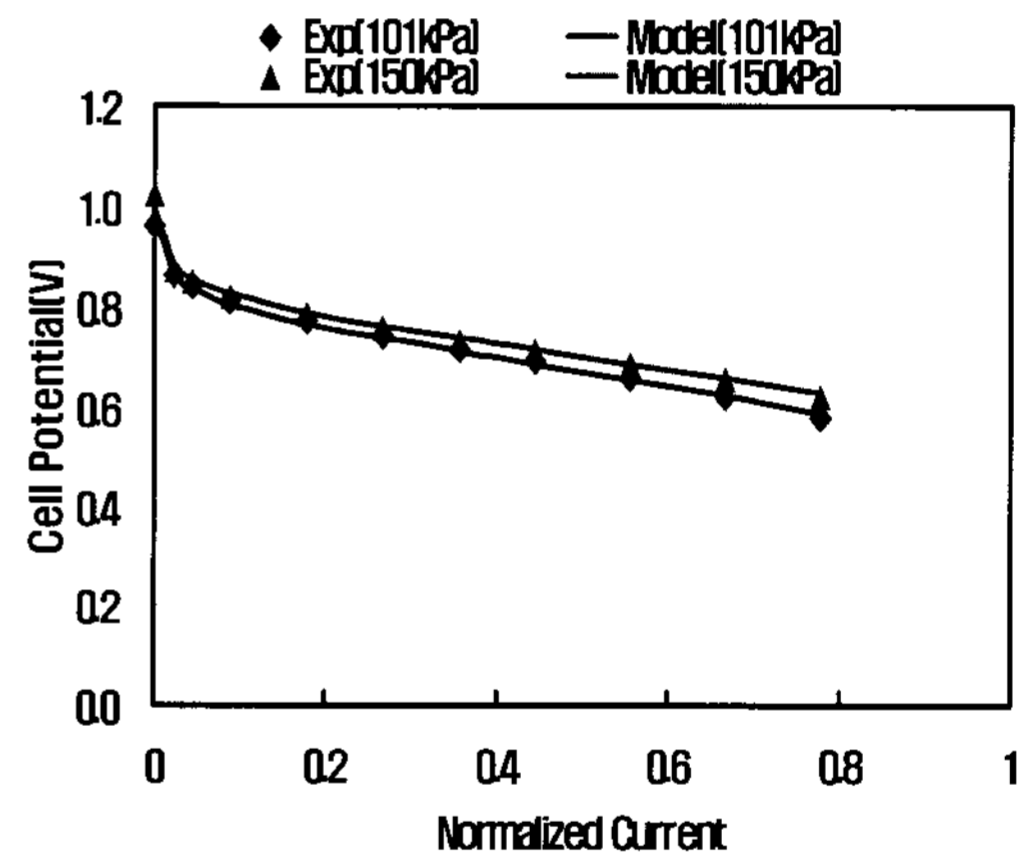


Fig. 2 Comparison between modeling and experimental result(B stack, Temp.=70°C)

성 면적이 넓고 채널과 랜드의 비율은 동일하다. 스택의 성능 평가는 수분 인젝션 방식으로 습도를 제어하는 상용 평가 장치를 사용하였다. 냉각수 입구온도를 기준으로 상대습도를 정의하였다. 실험의 반응가스 입구의 상대습도는 100%이다.

모델링의 상수는 농도 보정 계수 이외에 모두 같은 값을 사용하였다. 농도 보정 계수만을 변경하여 두 스택의 연료전지 특성식을 모델링하였다.

Fig. 1과 2는 두 연료전지 스택의 모델식과 실험 결과를 비교한 것이다. 평균오차는 0.5%, 최대 오차는 3%로 모델식은 성능 실험 결과를 매우 정

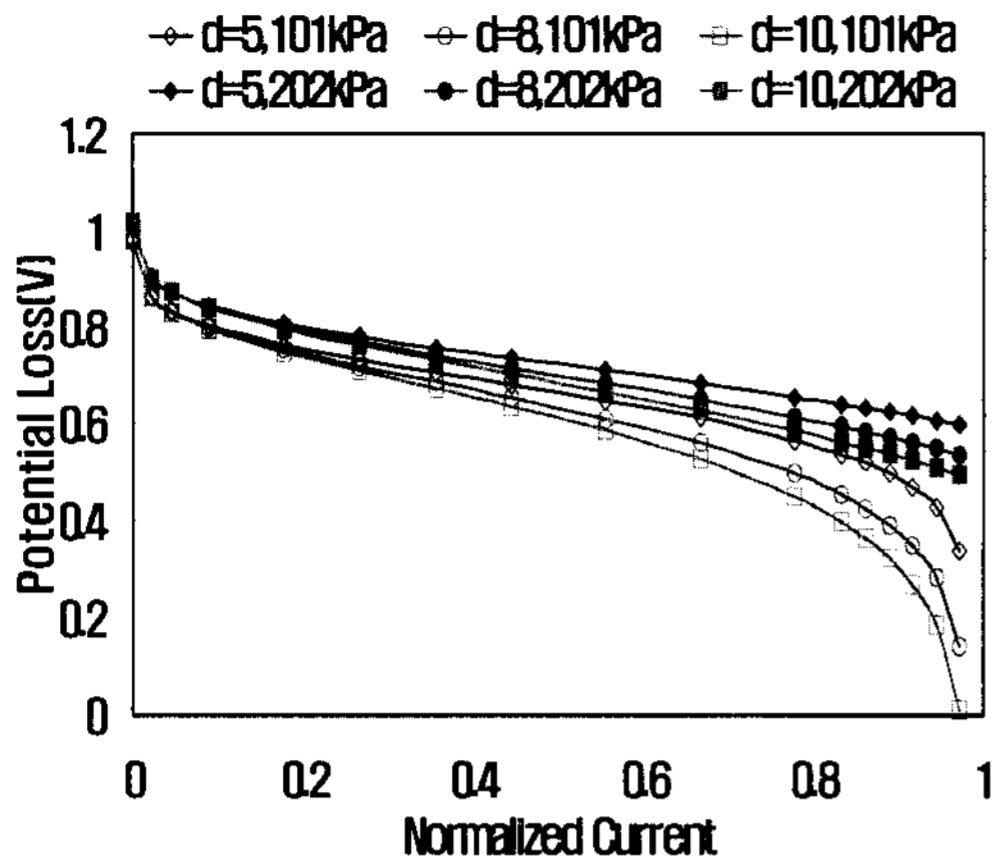


Fig. 3 Effect of diffusion coefficient on fuel cell potential(temp.=75°C).

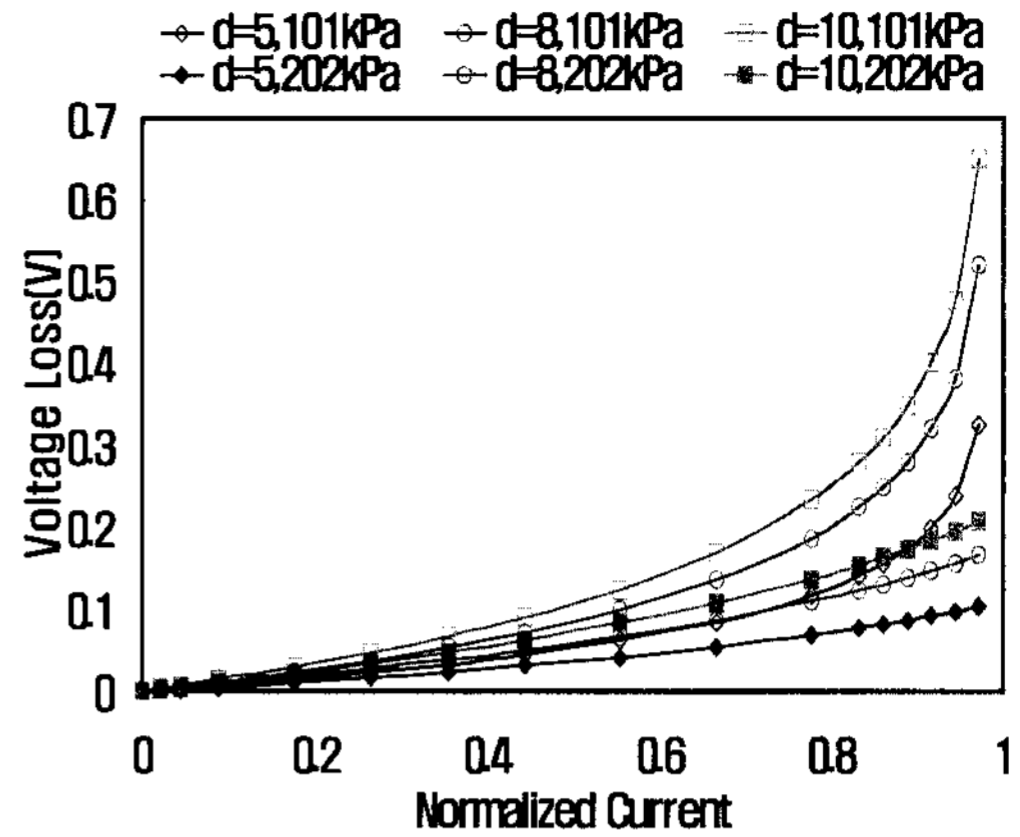


Fig. 4 Effect of diffusion coefficient on fuel concentration loss (temp.=75°C).

확히 예측하였다.

3.2 분리판 설계의 영향

상대습도가 100%일 때 전해질막의 전기전도도는 유로형상 및 GDL의 가스 농도의 영향을 받지 않고 전 반응면적에서 동일하다. 즉 전해질막의 이온전도도는 분리판의 영향을 받지 않는다. 동일한 MEA를 사용하고 MEA의 면압이 동일한 경우 전해질막 이외의 저항도 동일하다.

활성화 분극에 의한 손실은 저 전류 영역에서 지배적이다. 활성화 손실은 전류가 증가함에 따라 약간 증가한다. 두 종류의 분리판에서 활성화 손실에 사용된 상수는 모두 동일하다. 이는 촉매층의 반응 면적에는 변화가 없음을 의미한다. 활성화 손실은 분리판의 영향을 받지 않았다. 분리판의 변경에도 촉매를 덮는 물정도가 두 분리판에서 같다는 것으로 이는 전극 촉매층 물이 효율적으로 배출되는 것을 의미한다. 두 종류의 분리판에서 활성화 손실, 저항 손실은 모두 동일하였다.

Fig. 3과 Fig. 4는 농도 보정계수가 5, 8, 10 일 때의 성능과 농도 손실을 나타낸 것이다. 전류밀도가 높고, 압력이 낮으면 농도 보정 계수의 영향은 높고, 압력이 높을수록 농도 보정계수의 영향은 감소한다. 즉 가압 운전일수록 분리판 설계에 의한

성능의 차이가 감소한다.

가스 이동에 의한 농도 손실은 전 전류 영역에서 나타나지만 반응 영역으로 충분한 양의 반응물을 공급할 수 없기 때문에 높은 전류 밀도에서 지배적이다. 농도 보정계수는 분리판의 면적, 유로의 형상의 특성을 나타낸다. 보정계수가 낮으면 분리판의 설계가 효율적으로 되어서 물배출 원활하고 반응 가스가 균일하게 공급됨을 의미한다.

농도 보정계수가 1인 경우는 분리판내의 모든 반응 가스의 농도가 균일하여 모든 면적에서 같은 전류에서 동일한 전압 손실이 발생함을 의미하며,

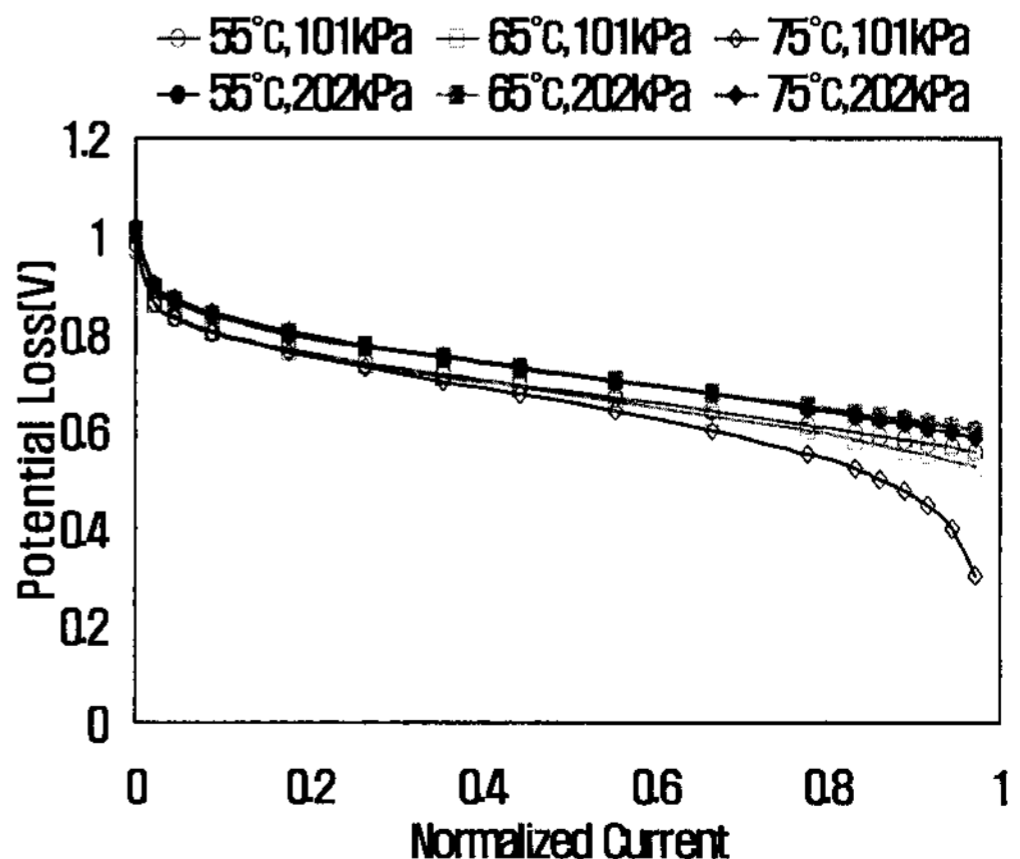


Fig. 5 Effect of Temperature and pressure on fuel cell potential.

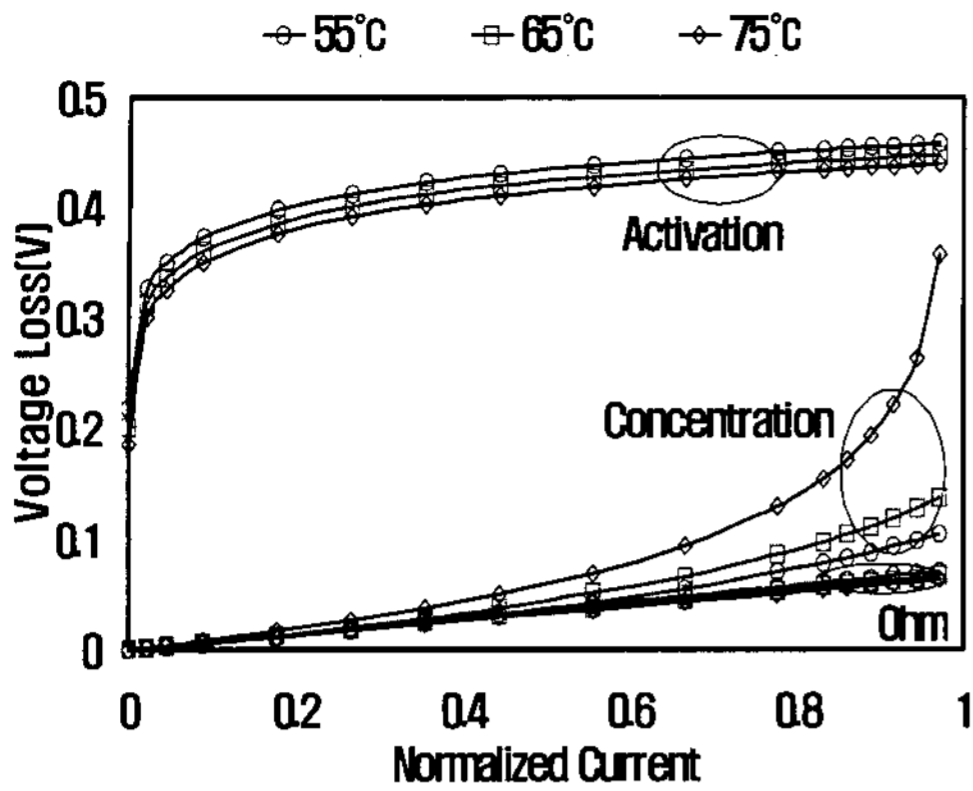


Fig. 6 Potential losses due to polarization (pressure=101kPa)

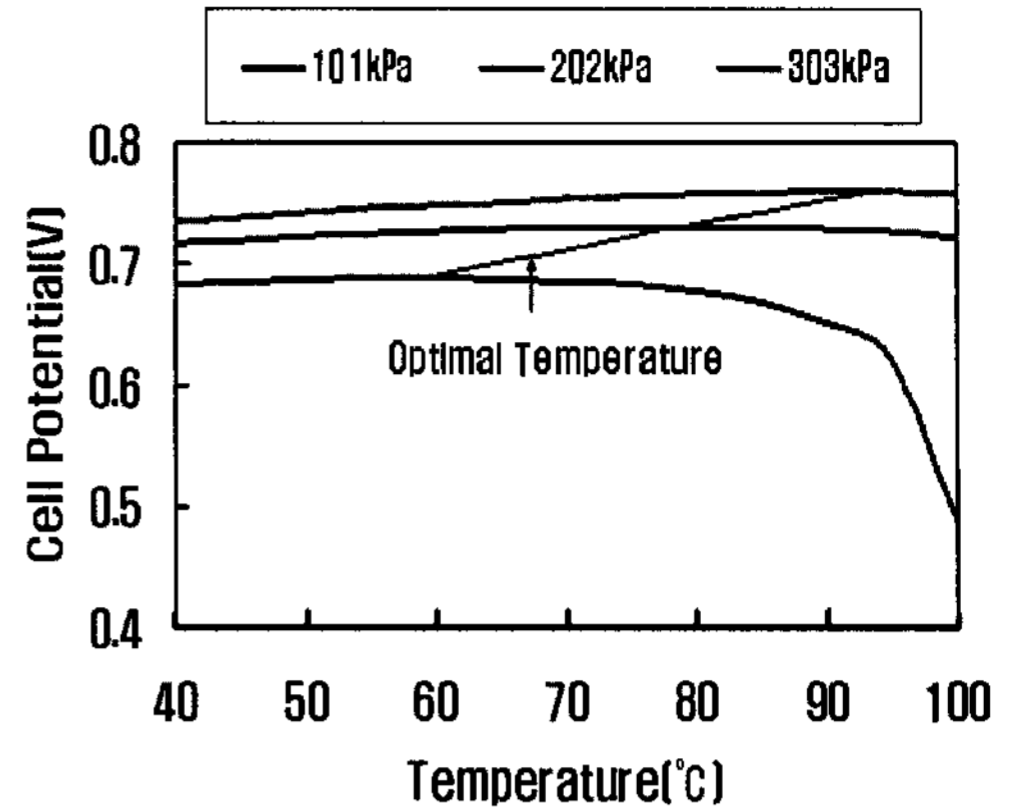


Fig. 8 Effect of pressure on fuel cell performance and optimal operational Temperature.

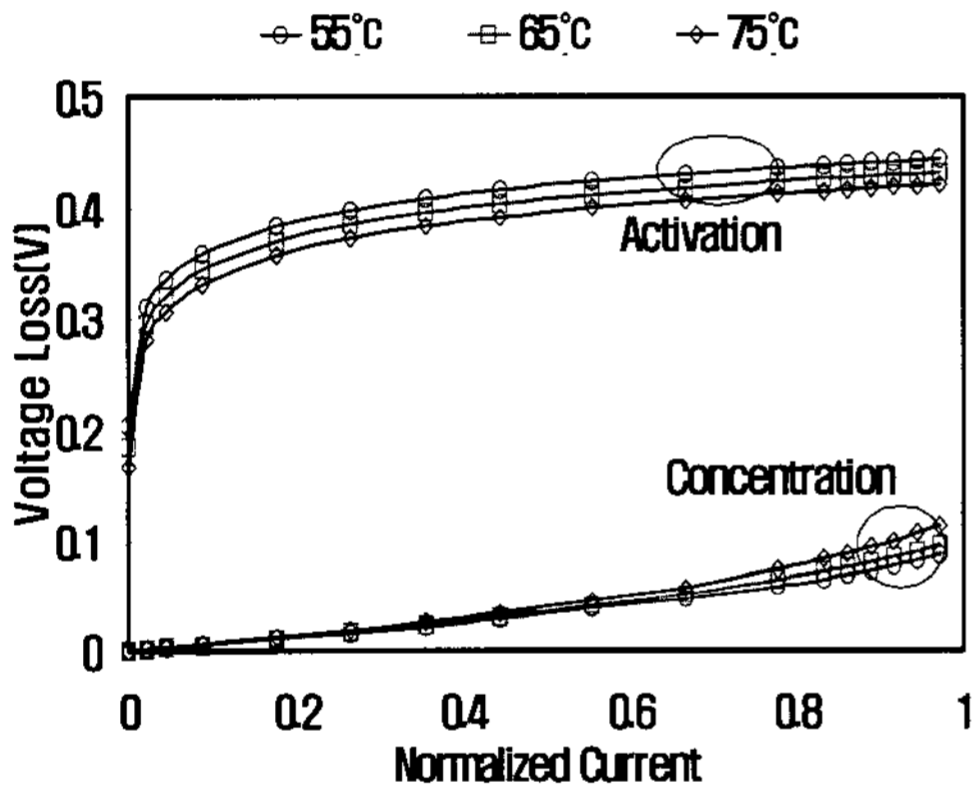


Fig. 7 Potential losses due to polarization (pressure=202kPa)

동일한 MEA, 분리판 소재를 사용하는 경우 얻을 수 있는 최대 성능을 의미한다.

3.3 운전조건의 영향

Fig. 5는 온도, 압력의 변화에 따른 전류-전압 곡선을 나타낸 것이다. 운전압력이 101kPa일 때 온도가 증가 하면 성능은 하락하며 75°C의 경우 고 전류에서 급격히 전압이 감소한다. 운전압력이 202kPa일 때는 101kPa에 비해 성능은 상승하며 온도 55~75°C에서 성능은 동일하였다.

Fig. 6은 101kPa일 때 온도 변화에 따른 활성화, 저항, 농도 손실을 나타낸 것이다. 저항 손실은 온도의 증가에 따라 감소한다. 활성화 손실은 저 전

류 영역에서 크며 온도의 증가에 따라 감소한다. 이는 온도의 증가에 따라 반응 가스의 분압이 감소하기 때문이다. 고 전류 영역에서 온도가 증가하면 농도 손실은 반응가스의 분압 감소에 의한 반응 가스 확산 속도의 감소로 인해 급격하게 증가 한다.

Fig. 7은 운전압력이 202kPa일 때의 활성화, 농도 손실을 나타낸 것이다. 운전압력이 202kPa일 때 101kPa에 비해 연료전지의 성능은 증가하며 온도 상승에 따른 영향도는 감소한다. 압력이 증가하면 활성화 손실은 101kPa에 비해 조금 감소하지만 물의 증기압이 증가되어도 반응가스의 분압의 변화가 작기에 온도의 상승에 따른 농도 손실은 크게 차이가 나지 않기 때문이다.

Fig. 8은 압력에 따른 최적의 성능 온도를 나타내 것이다. 압력이 상승 할수록 온도에 따른 가스 분압의 변화가 감소하며 활성화 손실과 전해질막의 저항 감소로 인해 최적의 성능을 나타내는 온도는 상승하며 온도 변화에 따른 성능의 차이는 감소한다.

4. 결론

연료전지 분리판의 유로 및 활성면적의 변화에 따른 성능은 농도 보정 계수만을 변경하여 모델링 하였다. 농도 보정 계수는 분리판의 효율적인 설계

의 비교 상수로 분리판의 변경에 따른 연료전지 성능을 잘 표현하였다. 분리판 설계의 영향은 농도 손실에 지배적인 영향을 미친다.

작동온도의 상승은 전해질막의 전기전도도 상승 및 촉매의 반응 속도증가로 인해 성능을 증가시킨다. 반면, 물의 증기압 상승에 따른 반응가스의 농도 감소로 인해 연료전지의 성능을 감소시킨다. 운전압력을 상승 시키면 반응물의 분압, 물질 전달의 증가로 인해 성능은 향상 되고 온도에 따른 성능 영향은 감소한다.

Cells, Electrochemical society Meeting, Orlando, 2003

9) D.R. Lawson, J. Electrochem. Soc. 139, 1992, pp. 62-67

참 고 문 헌

- 1) Chu, R. Jiang, Comparative studies of polymer electrolyte membrane fuel cell stack and single cell, Journal of Power Sources, 80, 1999, pp. 226-234
- 2) D. Chu, R. Jiang, C. Walker, Analysis of PEM fuel cell stacks using an empirical current-voltage equation, Journal of Applied Electrochemistry 30, 2000, pp. 365-370
- 3) T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer electrolyte fuel cell model. Journal of Electrochemical Society 138 (8), 1991, pp. 2334-2342
- 4) J. D. Canady, T. A. Wheat, A. K. Kuriakose, A. Ahmad, A POLARIZATION MODEL FOR PROTONIC SOLID ELECTROLYTE FUEL CELLS, Int. Journal of Hydrogen Energy, Vol. 12, No.3 , 1987, pp. 151-157
- 5) Fuel Cell Handbook Fifth Edition.
- 6) W. K. Paik, S.M.Park, Electrochemistry : Science and Technology of Electrode Processes, 2001
- 7) F. Barbir, PEM Fuel Cells Theory and Practice, 2005
- 8) Gaster, H. A., W.Gu, R.Makharia,m.F Matthias, Catalyst Utilization and Mass Transfer Limitation in the Polymer Electrolyte Fuel