

출력 저주파 리플전류에 따른 노화된 연료전지의 특성분석 및 모델링

김종훈*, 장민호**, 최준식***, 탁용석***, 조보형*
 서울대학교*, 현대중공업**, 인하대학교***

The Characteristic Analysis and Modeling of Aged PEMFC by Output Low Ripple Current

J. H. Kim*, M. H. Jang**, J. S. Choi***, Y. S. Tak*** and B. H. Cho*
 Seoul National University*, Hyundai Heavy Industries**, Inha University***

ABSTRACT

연료전지에 출력 저주파 리플전류가 유입될 때, 연료전지 내부에 화학적 특성변화인 Flooding, Drying 및 CO-poisoning이 발생하며 이는 연료전지 노화에 따른 특성변화를 야기한다. 이는 연료전지 노화에 따른 특성분석 및 노화되지 않은 기존 연료전지 시스템 모델의 수정이 불가피함을 나타낸다. 따라서, 본 논문은 연료전지에 연결되는 부하의 출력 저주파 리플전류에 따른 연료전지의 노화에 따른 특성분석 및 차후 진행될 연료전지의 모델링 방향을 간단히 제시하였다. 연료전지의 등가회로 모델 기반 시 저주파 리플전류에 따른 전압-전류 곡선 및 전기화학적 실험결과로 얻어진 노화된 모델 파라미터 값을 연료전지 시스템에 적용하여 노화된 연료전지의 특성분석을 실시하였다. 또한, 노화 전후의 연료전지 등가회로 모델 차이를 간단히 언급하고 차후 진행될 모델링 방향을 제시하였다.

1. 서론

환경오염 관련 내연기관을 대체할 신재생 에너지인 연료전지는 수소와 산소가 반응하여 전기를 발생할 수 있는 장치로서 저렴한 연료비에 따른 장점을 바탕으로 일반 가정용 또는 산업용 발전기로 계통과 연계해 사용된다. 이러한 경우 시스템의 특성, 즉 인버터를 바로 연결하는 구조 및 컨버터를 거친 후 인버터에 연결하는 구조에 따라 연료전지에 흐르는 전류의 주파수 특성이 달라진다. 인버터를 연료전지에 바로 연결할 경우 상용전원의 특성에 따라 100~120Hz의 저주파 리플전류가 연료전지에 흐르며 연료전지와 인버터 사이에 컨버터가 추가된 시스템의 경우 컨버터의 설계기준에 따라 수kHz에서 수십 kHz까지 다양한 고주파의 리플전류가 연료전지에 흐르게 된다. 실제 측정결과 다양한 주파수에서 출력 리플전류를 인가하였을 경우 저주파 리플전류가 연료전지로 유입되었을 때 연료전지의 성능이 저하됨을 전압-전류 곡선을 통해 확인할 수 있었다[1]. 이러한 성능저하는 연료전지 내부의 화학적 특성변화인 Flooding, Drying 및 CO-poisoning와 큰 연관이 있다[2]. 즉, 연료전지 공기(Cathode)극의 반응에 의한 수분 생성 시 적절한 수분상태가 유지되지 못함에 따라 발생하는 Flooding(과도), Drying(부족) 현상과 탄화수소 개질작업 시 발생하는 일산화탄소(CO)가 수소에 혼합되며 반응 시 수소보다 우선적으로 촉매에 흡착되어 전기화학 반응을 저해하는 CO-poisoning으로 인해 연료전지의 노화가 불가피하다. 따라서, 연료전지의 노화에 따른 특성분석 및 노화되지 않은 기존 연료전지 시스템 모델의

수정이 필요하다. 이번 논문에서는 출력 저주파(100Hz) 저주파 리플전류로 유입 시 노화에 따른 연료전지의 특성분석 및 모델링 방향을 간단히 제시하였다. 등가회로 모델 기반 시 전압-전류 곡선 및 전기화학적 실험결과(EIS)로 얻어진 파라미터 값을 연료전지 시스템에 적용하여 노화된 연료전지의 특성분석을 실시하였다. 노화 전후의 연료전지 등가회로 모델 차이 및 차후 진행될 모델링 방향도 제시하였다.

2. 연료전지 등가회로 모델

2.1 전압-전류곡선(Polarization curve) 분석

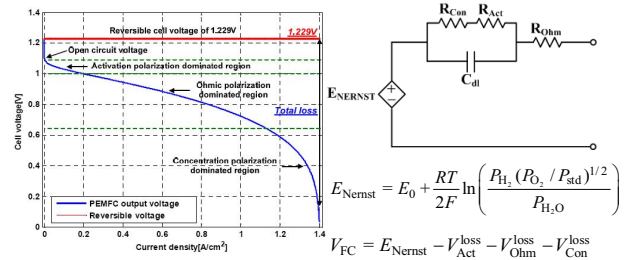


그림 1 연료전지(PEMFC) 전압-전류 곡선 및 모델 전압-전류곡선 분석은 연료전지의 전체 성능을 정량적으로 보여주는데 사용된다. 실제적인 연료전지의 출력전압은 이상적인 개방회로 전압(E_{Nernst})에서 내부손실(활성화 전압손실(R_{Act}), 저항 전압손실(R_{Ohm}), 농도분극 전압손실(R_{Con}))을 고려한 V_{FC} 로 나타낸다[1]. 이를 위의 등가회로 모델에 나타내었다.

2.2 임피던스 곡선(Impedance curve) 분석

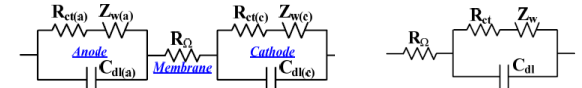
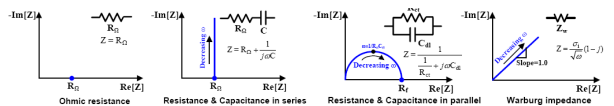


그림 2 연료전지(PEMFC) 임피던스 곡선 및 모델 임피던스 곡선을 이용한 분석방법은 연료전지의 내부손실을 정밀하게 구분하기 위해서 사용되는 방법이다. 연료전지 내부에서 일어나는 반응은 임피던스 곡선을 통하여 분석이 가능하다. 저항손실(R_0) 및, 연료극/공기극의 활성화손실(R_{act}), 물질전달 손실(Z_w)로 이루어져 있다. 이 때, 연료극의 반응속도 및 손실이 공기극에 비해 각각 빠르고 작으므로 생략할 수 있다. 이를 위의 임피던스 모델에 나타내었다[1].

3. 저주파 리플 특성분석 및 모델링

3.1 저주파 리플 특성분석

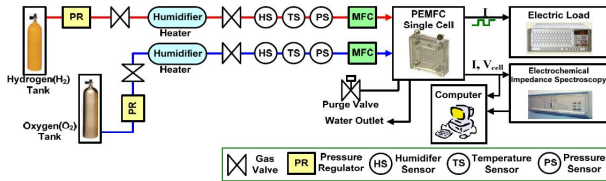


그림 3 리플 특성실험 세트

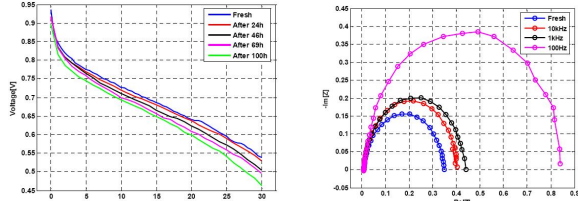


그림 4 저주파 리플 특성실험 결과 (전압-전류, 임피던스)

그림 3의 리플 특성실험세트를 이용하여 분석한 결과 저주파 출력리플 고려 시 전압-전류 곡선 및 임피던스 커브를 통하여 연료전지가 노화되었음을 확인할 수 있다. 임피던스 실험 주파수 범위(극저주파 Z_w 제외) 출력 리플전류 주파수 조건에 따른 연료전지 모델 파라미터 값을 표 1에 나타내었다.

표 1 동작주파수에 따른 연료전지 모델 파라미터 값

	Fresh	10kHz	1kHz	100Hz
$R_{cl}[\Omega]$	0.00745	0.00756	0.00770	0.00790
$R_{ct}[\Omega]$	0.34214	0.34772	0.35448	0.36225
$R_1+R_2[\Omega]$	0.04212	0.05003	0.07992	0.46999
$C_{dl}[\text{mF}]$	1.08032	1.06298	1.04271	1.02034
$C_1+C_2[\text{mF}]$	8.77540	7.38796	4.62487	0.36225

3.2 노화된 연료전지 등가회로 모델

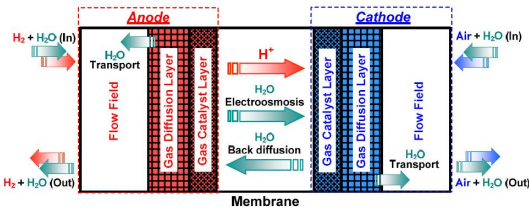


그림 5 연료전지 내부의 물의 흐름도

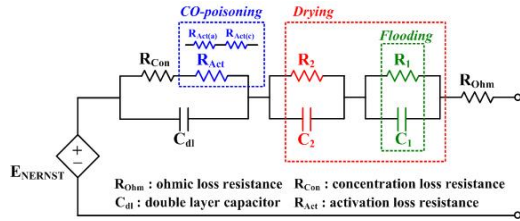


그림 6 노화를 고려한 연료전지 등가회로 모델

앞의 결과를 바탕으로, 저주파 출력리플 전류가 연료전지 노화를 야기하며, 이는 연료전지 내부의 수분상태(Flooding, Drying; 그림 5) 및 탄화수소 관련 CO-poisoning과 연관이 있다. 그림 1의 등가회로 모델을 기반으로 노화된 연료전지 등가회로 모델을 묘사할 때, 연료극에서 발생하는 CO-poisoning은 내부 수분상태에 따른 노화에 비해 영향이 작고 기존 활성화손실로 묘사가 가능하다. 공기극에서 발생하는 Flooding 및 Drying은 그림 1의 등가회로 모델에서 RC의 조합으로 표현이 가능하다. 같은 주파수 조건에서 Flooding(R_1, C_1)과 Drying(R_2, C_2) 비교 시, Drying에 따른 손실크기가 크고, Drying이 가해질 때 Flooding에 관련된 RC의 크기도 증가하므로[2]. 결국 Drying에 의한 손실은 두 RC의 조합이다. 이를 토대로, 노화를

고려한 연료전지 등가회로 모델을 그림 6에 나타내었다. 연료전지 시스템 특성파악을 위해 기존 동적모델[3]을 수정한 그림 7의 동적모델이 고려된다. 이 때, 임피던스 등가회로에 대한 임피던스는 식 (1)과 같다.

$$\frac{v_{FC}(s)}{i_{FC}(s)} = R_s + \frac{R_{cl}}{1+sR_{cl}C_{dl}} + \frac{R_1}{1+sR_1C_1} + \frac{R_2}{1+sR_2C_2} \quad (1)$$

그림 8의 실험세트를 이용하여 노화된 연료전지 시스템 특성을 파악하였고 이의 시뮬레이션 및 실험결과를 그림 9에 나타내었다. 표 1의 Fresh 상태의 모델파라미터 값을 주파수 조건에 따라 동적 모델에 적용하고 총 저항의 크기($R_{cl}+R_1+R_2$)를 배수하였을 때, 저항의 크기가 커질수록 연료전지 시스템의 효율이 저하됨을 알 수 있다. 그림 7의 노화된 동적모델을 기반으로 연료전지 시스템 실험결과와 시뮬레이션과 비슷하다.

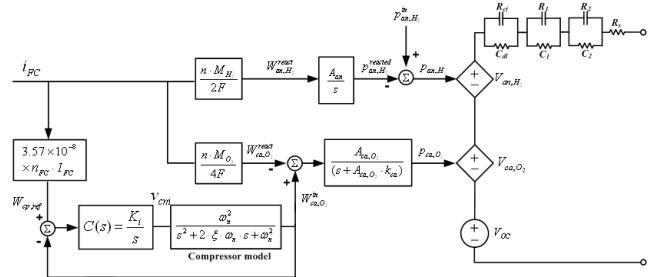


그림 7 노화를 고려한 연료전지 동적모델

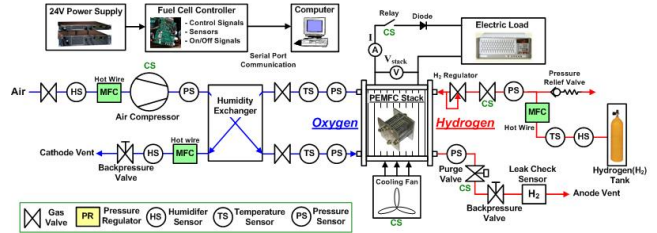


그림 8 연료전지 동적모델 실험세트

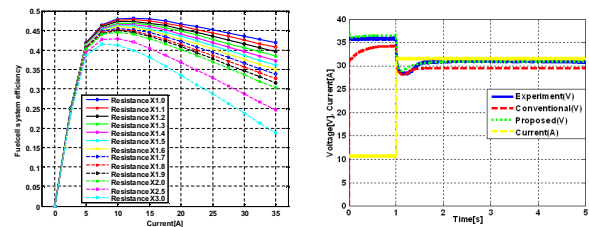


그림 9 노화된 연료전지 동적실험결과

4. 결론

본 논문은 연료전지에 연결되는 부하의 출력 저주파 리플전류에 따른 연료전지의 노화에 따른 특성분석 및 차후 진행될 연료전지의 모델링 방향을 간단히 제시하였다.

이 논문은 교육과학기술부/한국과학재단(R11-2002-102-00000-0)의 ERC 프로그램 연구비 지원에 의하여 연구되었음

참고 문헌

- [1] 김종훈, 장민호, 최준석, 김도영, 탁용석, 조보형, "출력 리플전류 주파수에 따른 연료전지 수명연구", 전력전자학회, 2010.
- [2] Jean-Marc Le Canut et. al., "Detection of membrane drying, fuel cell flooding, and anode catalyst poisoning on PEMFC stacks by electrochemical impedance spectroscopy," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 153, No. 5, pp. A857-A864, 2006.
- [3] Jaemoon Lee, B.H. Cho, "A Dynamic Model of a PEM Fuel Cell System", in proceeding of IEEE Conf. Appl. Power Electron. Conf. Expa, Feb. 2009.