

실험계획법을 이용한 고온 고분자 전해질 막 연료전지의 운전조건 최적화 연구

김진태^{1,2} · 김민진^{1,2†} · 손영준^{1,2}

¹한국에너지기술연구원 수소연료전지연구단, ²과학기술연합대학원대학교 신에너지기술

Study on Optimization of Operating Conditions for High Temperature PEM Fuel Cells Using Design of Experiments

JINTAE KIM^{1,2}, MINJIN KIM^{1,2†}, YOUNGJUN SOHN^{1,2}

¹Hydrogen and Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro,
Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Korea

²Department of Advanced Energy Technology, University of Science and Technology, 176 Gajeong-ro,
Yuseong-gu, Daejeon, 305-350, Korea

Abstract >> High temperature proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) using phosphoric acid (PA) doped polybenzimidazole (PBI) membranes have been concentrated as one of solutions to the limits with traditional low temperature PEMFCs. However, the amount of reported experimental data is not enough to catch the operational characteristics correlated with cell performance and durability. In this study, design of experiments (DOE) based operational optimization method for high temperature PEMFCs has been proposed. Response surface method (RSM) is very useful to effectively analyze target system's characteristics and to optimize operating conditions for a short time. Thus RSM using central composite design (CCD) as one of methodologies for design of experiments (DOE) was adopted. For this work, the statistic models which predict the performance and degradation rate with respect to the operating conditions have been developed. The developed performance and degradation models exhibit a good agreement with experimental data. Compared to the existing arbitrary operation, the expected cell lifetime and average cell performance during whole operation could be improved by optimizing operating conditions. Furthermore, the proposed optimization method could find different new optimal solutions for operating conditions if the target lifetime of the fuel cell system is changed. It is expected that the proposed method is very useful to find optimal operating conditions and enhance performance and durability for many other types of fuel cell systems.

Key words : High Temperature PEM Fuel cell(고온 고분자전해질 막 연료전지), DOE(실험계획법), RSM(반응표면법), Optimization(최적화)

Nomenclature

k : 종속변수 개수

[†]Corresponding author : minjin@kier.re.kr

[접수일 : 2012.12.28 수정일 : 2013.2.26 게재확정일 : 2013.2.28]

Copyright © 2013 KHNES

n : 관측치 수

n_0 : 중심점 수

Q : 오차항의 제곱합

X : 독립변수 행렬

X_{ji} : 독립변수

X^T : X 의 전치행렬

x_1 : 산소 과급률 회귀계수

- x_2 : 수소 과급률 회귀계수
- x_3 : 운전 온도 회귀계수
- Y_i : 종속변수
- y : 종속변수 벡터
- β : 회귀계수 벡터
- β_j : 회귀계수
- $\hat{\beta}$: 회귀계수 추정 벡터
- $\hat{\beta}_j$: 회귀계수 추정
- ϵ : 오차항 벡터
- ϵ_i : 오차항

1. 서 론

PEMFC는 높은 에너지 변환효율과 부하 추종성, 낮은 오염 물질 배출로 에너지 부족에 대한 친환경적인 에너지 기술이다¹⁻²⁾. 하지만 기존의 PEMFC를 이용한 가정용 연료전지 시스템(RPG, Residential Power Generator)은 CO 피독에 취약하고³⁻⁴⁾ 물 관리가 어려워 보조설비(BOP, Balance Of Plant)가 과도하게 필요하게 된다. 이로 인해 시스템이 크고 초기 비용이 높다. 뿐만 아니라 시스템으로부터 공급되는 온수의 온도가 낮아 열원의 활용도가 낮다. 기존 시스템의 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로 인산을 담지한 폴리벤지미다졸(PBI : polybenzimidazole) 막을 사용하는 고온 PEMFC가 주목받고 있다⁵⁾. 이 기술은 수소 이온의 전도 매개체로서 물이 아닌 인산을 사용하며 120에서 190°C 사이의 운전 온도 영역을 가진다. 따라서 외부 가습이 필요 없으며 공기극 전극층에서 증기상으로 물이 발생하기 때문에 복잡한 물 관리 문제를 해결할 수 있다. 높은 작동 온도는 CO 등의 오염물질에 대한 촉매층의 피독 저항성을 극적으로 증가시키기 때문에 연료 개질 공정을 간소화할 수 있다. 또한 스택의 온도가 외부 환경과 큰 온도차를 가져 효과적인 냉각이 가능하고 고온의 열원 회수가 가능해 열 활용도가 높다는 장점을 가지며 성능과 내구성이 운전 조건에 큰 영향을 받는다는 특징을 가진다. 그럼에도 불구하고 기존 PEMFC에 비해 비교적 고온 PEMFC에 대한 연구 기간이 짧

아 운전조건에 따른 성능과 내구성에 대한 연구사례가 매우 적다.

Qi, Buelte⁶⁾는 개회로전압(OCV, Open Circuit Voltage)이 촉매 활동도 손실과 물질 이동 저항을 증가시켜 성능 감소를 야기한다는 보고를 하였다. Moçotéguy et al⁷⁾과 Schmidt et al⁸⁾은 시동 정지 사이클에 의해 내구성에 악영향을 미칠 수 있다는 연구를 발표했으며, Modestov et al⁹⁾과 Liu et al¹⁰⁾은 고온 셀의 내구성 연구를 수행하여 장기운전이 막과 촉매의 성능감소를 야기한다는 것을 확인했다. 위 논문들은 고온 PEMFC의 성능 감소 원인을 규명하는데 중점을 두었으며 내구성에 대한 운전 조건들의 영향은 고려되지 않았다. Andreasen et al¹¹⁾은 전류, 온도, 연료극 가스 조성에 따른 성능에 대한 연구를 발표하였으며, Chen et al¹²⁾은 온도와 습도에 대한 옴 저항과 성능에 대한 연구를 수행하였다. 또, Zhang et al¹³⁾은 온도와 산소 유량에 따른 성능에 대한 연구를 수행하였으며, Jespersen et al¹⁴⁾은 임피던스 분석을 통해 전류밀도, 온도, 반응물 유량에 따른 성능을, Das et al¹⁵⁾은 온도와 CO 농도에 따른 성능에 대해 연구하였다. 위의 논문들을 통해 운전조건들이 성능에 미치는 영향은 알 수 있었으나 내구성에 미치는 영향은 알 수 없다.

고온 PEMFC에서 높은 성능과 내구성을 위한 최적 운전 조건은 각각 다르다. 운전 온도가 높을수록 성능은 높지만 고온 운전은 내구성에 악영향을 미친다는 연구결과¹⁶⁾가 이를 뒷받침한다. 따라서 고온 PEMFC를 장기운전하기 위해서는 성능과 내구성을 모두 고려하여야 한다.

Moçotéguy et al⁷⁾은 반응물의 조성 및 유량에 따른 스택의 성능과 성능 감소에 대한 영향을 연구하였다. 또한 sousa et al¹⁷⁾은 성능과 내구성을 고려한 모델을 개발하였다. 그리고 그들은 운전조건이 성능과 내구성에 큰 영향을 미친다는 것을 보여주었다. 하지만 최적의 운전 조건을 제시하지는 못했다.

따라서 성능과 내구성을 극대화하기 위해 운전조건 최적화에 대한 연구가 필요하다는 것을 알 수 있

다. 하지만 성능과 내구성을 고려한 모델을 개발하기 위해 필요한 연구의 시간적 경제적 제약이 매우 크다. 반응표면법을 도입하면 적은 실험을 수행하면서 통계적인 데이터 분석을 통해 체계적인 분석이 가능하다. 본 논문의 목적은 실험계획법을 도입하여 인산이 담지된 PBI 기반의 고온 PEMFC의 성능과 내구성을 고려한 운전조건에 따른 모델을 개발하고 개발된 모델을 이용하여 최적 운전 조건을 도출하는데 그 목적이 있다.

2. 배경이론

2.1 실험계획법

실험계획법(DOE : Design of Experiments)은 수리 통계학에 기반하며 불필요한 실험을 줄이고 통계적 분석을 통해 최대의 정보를 얻기 위해 실험을 계획하는 것을 말한다. DOE는 어떤 요인이 반응에 유의한지 정량적으로 판단하고, 유의하지 않은 인자의 영향도와 측정오차를 판단하며, 유의한 인자의 반응에 대한 최적 값을 도출하는 것을 목적으로 한다.

2.2 반응표면법

반응표면법(RSM : Response Surface Method)은 성

능에 영향을 미치는 중요 변수에 대한 비선형 회귀식으로 정류점을 추정하여 최소의 실험으로 최적화 하는 실험계획법을 말한다. RSM의 반응표면 추정식이 2차 회귀모형으로 적절하다고 판단될 때는 3^k 요인배치법, 3수준계의 일부실험법, 중심합성계획, 회전계획, 회전중심합성계획, Box-Behnken계획법이 사용된다.

2.3 중심합성계획

회귀계수를 추정, 곡면 추정하기 위해 2^k 요인실험에 중심점, 축점을 추가시킨 실험계획을 중심합성계획(CCD : Central Composite Design)이라고 말한다. 중심점의 수를 n_0 로 나타내면 중심합성계획의 실험횟수는 모두 $n = 2^k + 2k + n_0$ 가 된다.

3. 실험

3.1 실험장치

본 실험을 위해 Basf사의 Celtec-P 1000 막전극접합체(MEA : Membrane Electrode Assembly)를 사용하였다. 이 MEA는 23.9cm^2 의 활성면적을 가지며, 인산이 담지된 PBI 막과 탄소 섬유 가스 확산 전극(GDE : Gas Diffusion Electrode)을 사용한다. Fig. 1

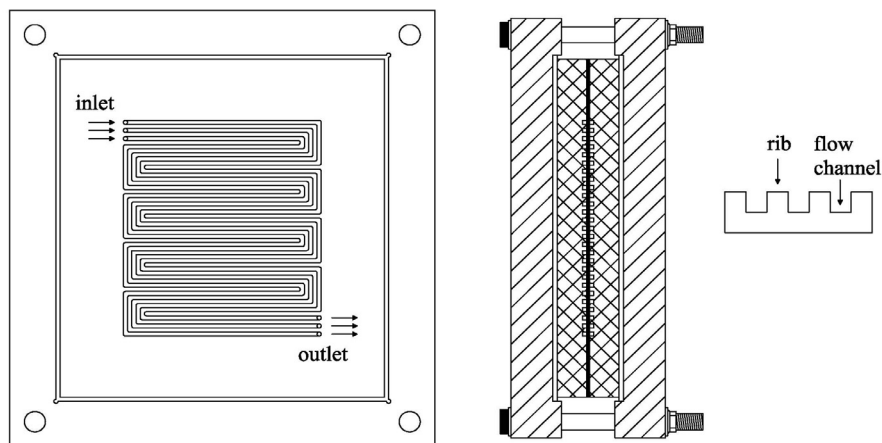


Fig. 1 Cross sectional diagrams of the single cell for testing

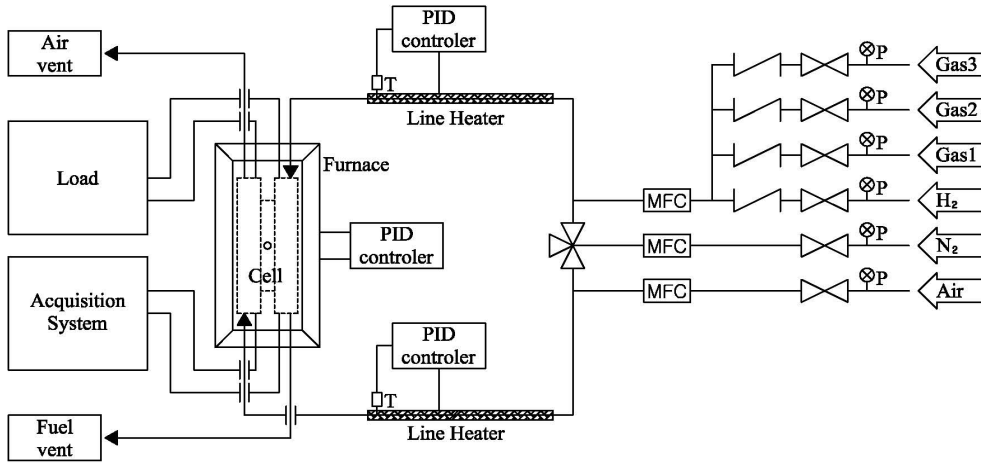


Fig. 2 Schematic diagram of test station

은 실험에 사용된 분리판의 유로 형상과 체결된 셀의 단면도를 보여준다. 본 실험에 사용된 분리판(BP : Bipolar Plate)은 카본 성형 분리판이며, 연료극과 공기극 양쪽 모두 동일한 기하학적 구조로 3채널 병렬 사형, 립 폭 1mm, 유로 폭 1mm, 유로 깊이 1mm, 유로길이 440mm를 가진다. 셀의 체결 두께를 일정하게 하기 위하여 Basf사의 고온 내열성 폴리머 하드 타입 가스켓을 사용하였다. 체결된 단위 셀의 금을 하여 집전판 역할을 하도록 하였으며 셀 상단에 셀과 부하, 감지선을 연결하기 위한 구멍이 있다. 볼트를 통한 종판 간의 합선을 방지하기 위해 절연 가스켓과 테플론을 사용하였다. 체결 볼트 수는 4개였으며 균일한 체결압을 위해 토크렌치를 이용하였다. 분리판과 종판 간의 접촉저항 및 누수를 감소시키기 위하여 그라파이트 시트를 사용하였다.

Fig. 2는 실험장치의 도식을 보여준다. 셀은 퍼니스 내부에서 PID 컨트롤러에 의해 외부에서 조절되며, 셀의 사이즈가 충분히 작아 온도 구배가 크지 않으므로 셀과 종판의 온도가 같다고 가정하여 셀 온도 값으로 종판 중심부의 온도를 측정하였다.

셀의 공기극과 연료극에 공급되는 반응물은 선 가열기를 이용하여 셀 온도까지 승온시킨다. load 및 데이터 수집 장치로 Bio Logic사의 HCP-803을 사용하였다. 통계 분석 및 회귀식 개발을 위해 상용 소프

트웨어 Minitab 16을 사용하였다.

전 실험 동안 연료극에는 H₂ 80%, CO₂ 17%, CH₄ 2%, CO 1%의 농도를 가지는 혼합가스를 사용하였으며, 공기극에는 산화물로써 건공기를 사용하였다.

3.2 활성화

본 논문의 모든 실험에서 처음 운전하는 셀은 정상적인 성능을 뽑아내기 위해 활성화과정을 거쳤다. 약 1시간 동안 셀을 상온에서 160°C까지 가열하며, 셀 온도 80°C부터 160°C 까지 질소로 퍼지하였다. 셀 온도가 160°C가 되면 공급 관에서 라인히터에 의해 셀 운전 온도까지 가열된 과급률(λ : stoichiometric ratio) 1.6의 건 수소와, 과급률 2.5의 건공기를 연료극과 공기극에 각각 공급하며 100시간 동안 0.2A cm²의 전류밀도를 일정하게 인가한다.

3.3 실험계획

내구성 테스트 실험은 실험 대상에 열악한 환경과 조건을 부여하여 단기간 내에 수행하는 가혹조건 테스트와 특정한 실험 조건 하에서 장기간동안 수행하는 장기 테스트로 나눌 수 있다. 가혹조건 테스트는 상대적으로 짧은 시간을 통해 결과를 관찰할 수 있지만 본 논문에서 관심을 가지는 최적화된 운전조건

을 도출하기 위해 필요한 특정 운전조건 하에서의 성능 및 내구성 결과는 알 수 없다. 하지만 장기 테스트를 통해 최적화된 특정 운전 조건을 도출하기 위해서는 시간과 경제적인 관점에서 많은 제약이 있다. 이를 극복하기 위해 실험계획법을 도입하여 실험을 수행할 수 있다. 예를 들어 인자 수준이 3인 5개의 인자를 실험하기 위해 총 243번의 실험이 필요하지만, CCD를 통한 RSM을 도입하는 경우 52번의 적은 실험만으로 각 인자들의 영향도와 인자들 간의 상관 관계를 분석할 수 있다. 본 논문에서는 시간적 제약을 극복하고 특성치와 인자들 간의 통계적 분석을 수행하기 위해 RSM을 도입하였다. 본 실험을 위한 실험계획은 다음과 같다.

본 실험의 목적은 성능과 내구성을 고려하여 인산이 담지된 PBI 막을 이용한 고온 PEMFC의 운전 조건을 최적화 하는 것이므로, 특성치는 셀 성능(전압)과 내구성(단위 시간당 전압 감소율)로 결정했다. 인자의 수준을 좁게 결정하여 반응표면의 정류점을 벗어난 영역으로 설정하면 회귀 방정식을 통해 최적해를 구할 수 없으며, 인자 수준을 너무 넓게 결정하면 신뢰성 있는 정류점을 구할 수 없기 때문에 신뢰성 있는 회귀 방정식을 구하기 힘들다. 따라서 인자의 수준은 신중히 결정해야 한다. 특성치에 영향을 주는 인자와 인자 수준은 셀 온도(150-170°C), 연료 과급률(1.2-2.0), 공기 과급률(2.0-3.0)로 결정했다. 여기서 인자 수준은 PEMFC 운전 시 일반적으로 많이 적용되는 범위 내에서 설정하였다. 실험 배치법은 축점이 설계 변수의 수준을 초과하지 않도록 하기 위해 축점 거리를 나타내는 α 가 1인 면 중심 설계면 중심 설계(CCF : Central Composite Face centered designs)를 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

각 운전조건에 따른 성능 및 내구성 실험 순서와 결과를 Table 1에 나타냈다. CCF에 따르는 총 20회의 실험은 요인실험점, 8회 중심점, 6회, 축점, 6회를 포함하며 각 실험 조건은 셀 온도(150, 160, 170°C), 연료 과급률(1.2, 1.6, 2.0), 공기 과급률(2.0, 2.5, 3.0)

Table 1 Results of experiments

Run Order	Fuel λ	Air λ	T (°C)	Voltage(V)	voltage drop (μVh^{-1})
1	1.6	2.5	160	0.6304	31.510
2	1.6	2.0	160	0.6243	44.950
3	1.6	2.5	160	0.6310	38.000
4	2.0	3.0	150	0.6108	2.690
5	2.0	2.0	150	0.6029	16.783
6	1.6	2.5	150	0.5974	4.604
7	1.2	2.0	150	0.5122	33.753
8	1.2	3.0	150	0.5182	22.253
9	1.6	2.5	160	0.6325	31.590
10	1.6	3.0	160	0.6370	27.706
11	1.2	2.5	160	0.6000	53.129
12	1.6	2.5	160	0.6339	41.066
13	1.6	2.5	170	0.6512	45.961
14	2.0	2.0	170	0.6486	103.802
15	1.2	3.0	170	0.6365	88.200
16	2.0	3.0	170	0.6566	50.201
17	1.2	2.0	170	0.6284	107.598
18	1.6	2.5	160	0.6337	31.510
19	2.0	2.5	160	0.6379	17.765
20	1.6	2.5	160	0.6337	41.066

이다. 실험 범위 내에서 전류밀도 0.2 Acm^{-2} 일 때 성능과 내구성은 각각 0.5122-0.6566V, 2.69-103.802 μVh^{-1} 범위 내로 나타났다.

4.1 성능 모델

Fig. 3은 각 운전 조건에 따른 성능을 보여준다. 공

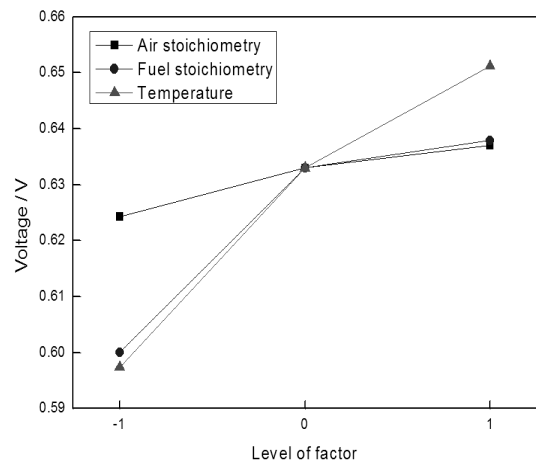


Fig. 3 Voltages at different levels of factor

Table 2 Regression analysis on the voltages

Factors	uncoded	coded
Constant	-4.35011	0.63356
H ₂ λ	1.10127	0.02616
O ₂ λ	0.08672	0.00426
T	0.04534	0.03798
H ₂ λ * H ₂ λ	-0.10108	-0.01617
O ₂ λ * O ₂ λ	-0.01771	-0.00443
T * T	-0.00011	-0.01079
H ₂ λ * O ₂ λ	0.00105	0.00021
H ₂ λ * T	-0.00447	-0.01788
O ₂ λ * T	0.00005	0.00027

기 과급률, 연료 과급률 온도의 변화에 따라 성능이 각각 13.6mV, 37.9mV, 53.8mV 증가했다. 실험 조건 내에서 3개의 운전 조건 중 성능에 대한 온도의 의존도가 가장 크며 공기에 의한 성능 변화는 상대적으로 작은 것을 알 수 있다. 연료에 의한 성능 변화는 인자 수준이 -1에서 0으로 변화할 때 600.0mV에서 633.0mV로 33mV로 크게 증가한 반면에, 0에서 1로 변화할 때 633.0mV에서 637.9mV로 4.9mV밖에 증가하지 않았다. 모든 운전 조건에서 인자수준이 -1에서 0으로 변화할 때가 0에서 1로 변화할 때보다 더 큰 변화를 나타내는 것을 확인 할 수 있다. 따라서 성능에 대한 각 인자들의 영향은 비선형적으로 나타나

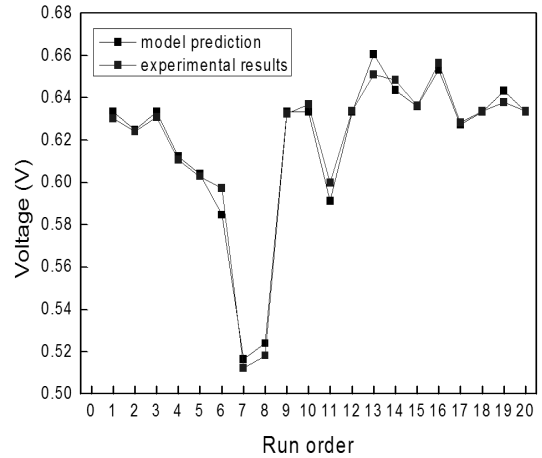


Fig. 5 Comparison between voltage experimental data and model results

는 것을 확인 할 수 있다.

회귀분석결과 회귀모델이 얼마나 실험 데이터를 잘 설명하고 반영하는지 나타내는 수치인 R-square 가 98.29 %로 성능 모델은 매우 유의했다.

Table 2와 Fig. 4에 성능에 대한 회귀분석 결과를 나타냈다. Table 2의 uncoded 계수는 각 계수의 절대값을 나타내며 회귀방정식의 각 계수를 나타낸다. coded 계수는 각 계수의 영향도 분석을 위한 값이다. Fig. 4에서 온도와 연료 과급률에 의한 영향이 매우 큰 반면 공기 과급률에 의한 영향은 적게 나타난다. 하지만 모든 운전 변수가 성능에 긍정적 영향을 미쳤다. Fig. 5는 성능의 회귀방정식인 식 (1)에 의해 추정된 모델 결과와 실험 데이터를 비교한 것이다. 모델 예측 값이 실험값을 잘 추정한다. 온도와 연료 과급률이 낮은 7, 8번 모델에서 성능이 매우 낮으며 온도가 150°C(4-8번 실험)일 때 다른 인자들에 대한 영향이 매우 큰 반면 170°C(13-17번 실험)일 때는 상대적으로 작게 나타났다.

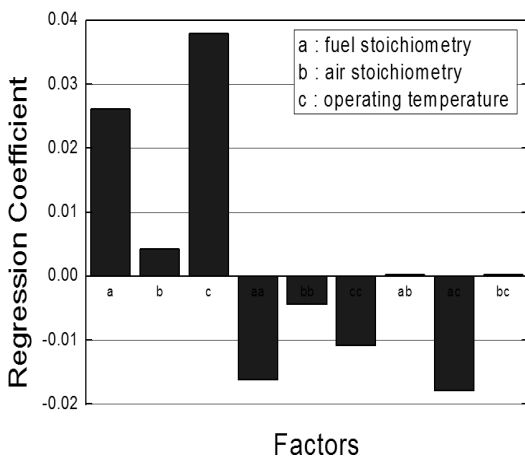


Fig. 4 Regression coefficient of voltage model

$$\begin{aligned}
 \text{Voltage} = & -4.35011 + 1.10127x_1 + 0.086725x_2 \\
 & + 0.045343x_3 - 0.101075x_1^2 - 0.01771x_2^2 \\
 & - 1.0791 \times 10^{-4}x_3^2 + 1.04584 \times 10^{-4}x_1x_2 \\
 & - 4.46907 \times 10^{-3}x_1x_3 + 5.41668 \times 10^{-5}x_2x_3
 \end{aligned} \tag{1}$$

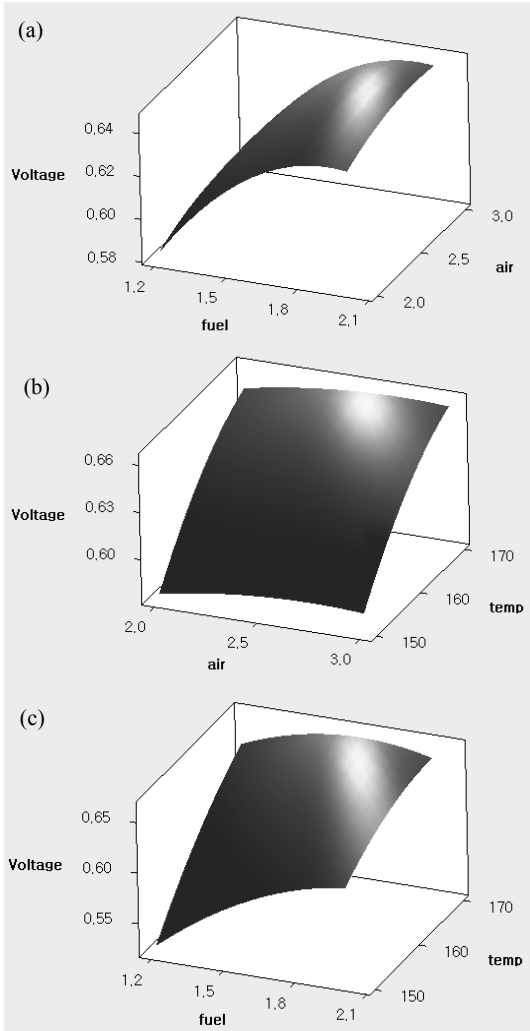


Fig. 6 Response surfaces of voltage model with different operating conditions. response surface of fuel and air λ with constant temperature of 160°C (a), response surface of air λ and temperature with constant fuel λ of 1.6(b), response surface of fuel λ and temperature with constant air λ of 3.0(c)

Fig. 6은 두 운전 조건에 따른 성능의 반응표면을 나타낸 것이다. (a)에서 연료 과급률에 의한 영향이 매우 큰 반면 공기 과급률에 의한 영향은 작게 나타났다. (b)에서 연료 과급률과 온도에 의한 영향이 크게 나타났으며, 온도가 낮을 때 연료 과급률의 영향이 큰 반면 온도가 높을 때는 그 영향이 상대적으로 작게 나타났다. (c)에서 공기 과급률에 의한 영향은

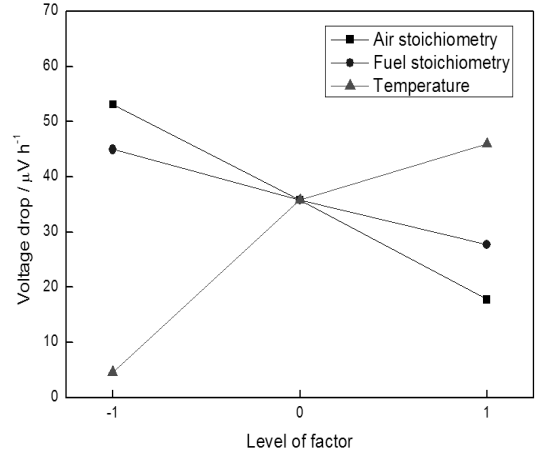


Fig. 7 Voltage drops at different levels of factor

상대적으로 작고 온도에 의한 영향은 크게 나타났다. Fig. 6의 세 그래프에서 모두 운전변수가 클 때 때 성능이 높게 나타났다. 하지만 공기 과급률과 연료 과급률은 정류점이 인자 범위 내의 높은 인자 수준에서 최대점으로 정류점이 나타난 반면, 온도는 정류점이 나타나지 않았다. 따라서 실험범위의 온도보다 더 높은 온도에 정류점이 있을 것으로 예측된다. 하지만 본 연구에서는 내구성도 고려하기 때문에 실험 범위가 적절하다고 판단된다.

4.2 내구성 모델

본 논문에서 성능감소율은 시간에 따라 선형적이라고 가정하였으며, 이런 가정은 이미 발표된 연구 결과를 근거한다.^{9,18)} Fig. 7에 내구성에 대한 공기 과급률과 연료 과급률, 온도의 영향을 그래프로 나타냈다. 그래프를 통해 온도, 공기 과급률, 연료 과급률 순으로 인자 수준이 증가할 수록 성능 감소율의 변화가 크게 나타난다.

하지만 성능 감소율이 온도가 증가할 때 증가하는 반면에 연료 과급률과 공기 과급률이 증가할 때 줄어드는 경향을 보인다. 뿐만 아니라 성능 감소율에 대한 온도의 영향이 비선형적인 반면 공기 과급률과 연료 과급률은 선형적으로 나타난다.

Table 3 Regression analysis on the voltage drops

Factors	uncoded	coded
Constant	-670.289	31.764
H ₂ λ	-139.084	-11.369
O ₂ λ	-8.829	-11.584
T	7.794	31.568
H ₂ λ * H ₂ λ	60.772	9.724
O ₂ λ * O ₂ λ	42.416	10.604
T * T	-0.004	-0.441
H ₂ λ * O ₂ λ	-22.998	-4.600
H ₂ λ * T	-0.164	-0.658
O ₂ λ * T	-1.185	-5.926

회귀 분석 결과 R-square 값이 93.66%로 성능 회귀 모델(98.29%)보다는 다소 낮지만 충분히 유의한 것으로 판단된다. Table 3과 Fig. 8은 내구성에 대한 회귀 분석 결과를 나타내며 식 (2)는 회귀모델 식이다. Fig. 8에서 성능 감소율에 대한 온도의 직접적인 영향은 매우 크고 양의 값으로 나타난다. 반면에 성능 감소율에 대한 연료 과급률과 공기 과급률의 직접적인 영향은 온도에 대한 영향에 비해 상대적으로 작게 나타나며 음의 값으로 나타난다. 또한 성능 감소율에 대한 2차 연료 과급률과 공기 과급률의 상관관계는 크게 나타나는 반면에 온도 상관관계는 작게 나타난다.

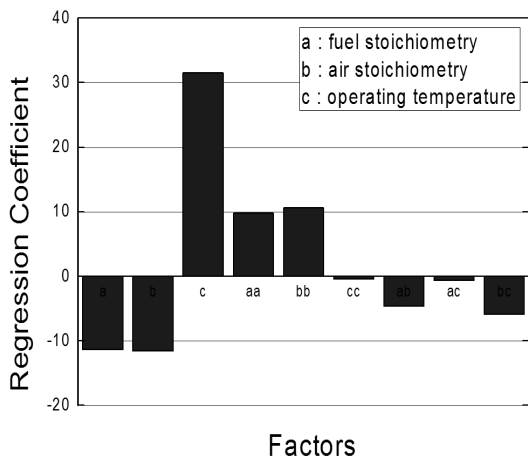


Fig. 8 Regression coefficient of voltage drop model

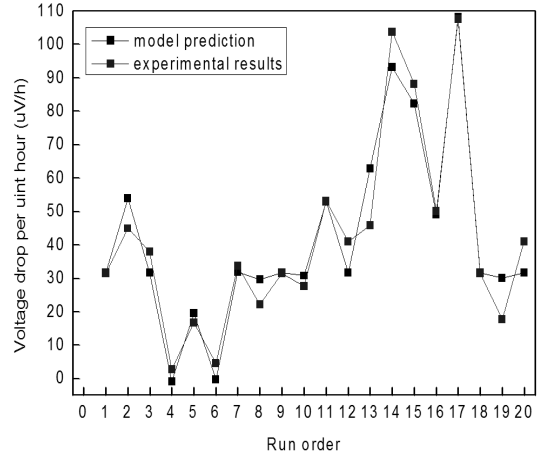


Fig. 9 Comparison between voltage drop experimental data and model predictions

$$\Delta V = -670.289 - 139.084x_1 - 8.829x_2 + 7.794x_3 + 60.772x_1^2 + 42.416x_2^2 - 0.004x_3^2 - 22.998x_1x_2 - 0.164x_1x_3 - 1.185x_2x_3 \quad (2)$$

Fig. 9는 식 (2)에 의해 추정된 모델 결과와 실험 데이터를 비교한 것이다. 모델 예측 값이 실험값과 잘 맞는 것을 확인할 수 있다. 성능 모델과는 다르게 내구성 모델은 온도가 낮을 때 다른 운전조건에 따른 내구성의 의존도가 상대적으로 작고 고온일 때 의존도가 더 크게 나타났다. Fig. 10은 두 개의 운전 조건에 따른 내구성의 반응표면을 나타낸 것이다. (a)에서 공기 과급률과 연료 과급률이 증가하면 성능 감소율이 감소하고 아래로 볼록한 반응 표면을 보인다. (b)에서 연료 과급률이 증가하면 성능 감소율이 감소하고 온도가 증가하면 크게 증가한다. (c)에서 공기 과급률이 증가하면 성능 감소율이 감소하고 온도가 증가하면 증가한다. (b)와 (c)의 반응 표면이 안장형의 모양을 하고 있는 것을 확인할 수 있다.

4.3 최적화

본 논문에서는 목표 운전시간동안 성능을 최대화 할 수 있는 운전조건을 찾는 것이 목표이므로 목표

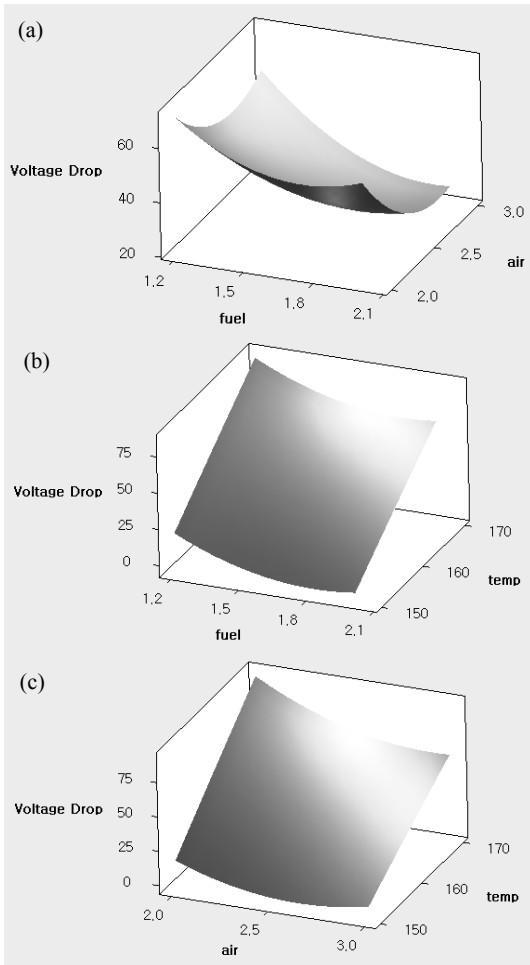


Fig. 10 Response surfaces of voltage drop model with different operating conditions. response surface of fuel and air λ with constant temperature of 160°C (a), response surface of air λ and temperature with constant fuel λ of 1.6(b), response surface of fuel λ and temperature with constant air λ of 3.0(c)

운전시간 동안의 셀 평균 전압을 목적함수로 정의하고, 작동온도, 산소 과급률, 수소 과급률을 결정변수로 정의하였다. 셀의 수명은 셀 전압이 최초로 0.55V 밑으로 떨어질 때로 정하였으며 각 결정변수의 범위는 인자 수준과 동일하게 하였다. 각 인자들에 대한 전압 특성치와 전압강하 특성치를 각각 V , ΔV 로 나타내면 셀 운전시간 h 동안 평균 전압을 다음 식으로 표현할 수 있다.

Table 4 Comparison of optimized results (3-6) with initial performance (1) or durability (2) focused results

run time	H ₂ λ	O ₂ λ	온도 °C	전압 V	전압 강하율 μV	평균 전압 V	
1	2000	1.70	2.76	170.0	0.663	53.67	0.609
2	2000	1.86	2.71	150.0	0.608	1.83	0.606
3	1000	1.79	2.85	167.6	0.660	44.31	0.637
4	2000	1.94	2.81	157.9	0.640	17.71	0.622
5	4000	1.99	2.74	150.0	0.613	0.05	0.613
6	6000	1.96	2.73	150.0	0.612	0.01	0.612

$$V_{mean} = \frac{1}{h} \int_0^h V dt = \frac{2V - \Delta V \times h}{2} \quad (3)$$

Table 4는 목표운전 시간에 따른 최적화 값을 나타낸다. 1번과 2번은 각각 초기 성능과 내구성만을 고려했을 경우 2000시간 동안의 최적 운전 조건을 나타낸다. 1번에서 초기 성능만을 높이기 위해 최적화된 온도가 170°C이고 따라서 전압 강하율이 큰 것을 확인할 수 있다. 2번은 내구성만 고려하였으며 운전 온도가 150°C이며 전압 강하율이 낮으며 초기 성능이 현저히 낮다.

3-6번은 목표 운전 시간 동안 성능과 내구성을 동시에 고려한 모델의 최적운전 조건과 평균 전압을

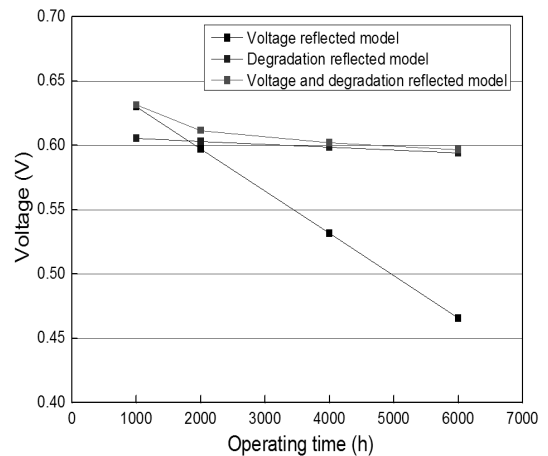


Fig. 11 Comparison results of the voltage and degradation reflected optimization model with other models

보여준다. 1, 2, 4번을 비교했을 경우 개발한 모델의 평균 전압 값이 성능 모델이나 내구성 모델에 비해 현저히 증가하는 것을 확인할 수 있다. 단기 운전인 3번에서의 최적 점은 내구성이 낮은 대신 초기 성능이 높지만 목표운전시간이 증가함에 따라 최적화를 위해 운전온도가 150°C까지 감소하며 공기 과급률이 소폭 감소하게 된다.

목표 운전 시간이 짧을 경우 초기 성능에 초점을 맞추는 것이 유리한 반면 장기 운전을 위해서는 내구성에 초점을 맞추는 것이 더 유리한 것을 알 수 있다.

Fig. 11은 초기 성능과 내구성을 반영한 모델의 수명에 따른 최적 운전 성능 예측 값을 초기 성능만 반영한 모델, 내구성만 반영한 모델의 예측 값과 비교하여 보여준다. Fig. 11을 통해 초기성능의 향상만 고려한 운전조건 설계는 셀의 수명과 성능에 매우 큰 악영향을 미치는 것을 확인할 수 있다. 그리고 내구성만 고려한 운전조건 설계는 비교적 짧은 수명과 높은 성능을 요구하는 시스템에 대해 적합하지 않은 운전 설계임을 알 수 있다. 반면에 초기 성능과 내구성을 모두 반영할 경우 시스템의 타겟 수명에 따른 운전 조건이 둘 중 하나만 고려했을 때보다 항상 높은 평균 성능을 보여준다. 이는 시스템들이 요구하는 다양한 수명과 운전 조건을 만족시킬 수 있는 운전 설계법임을 보여준다.

5. 결 론

본 논문에서는 인산이 담지된 PBI 기반의 PEMFC의 운전 최적화를 위해 성능과 내구성을 고려한 운전 조건에 따른 통계 모델을 개발하였다. 경제적인 관점에서 실험 시간을 줄이고 체계적인 통계적 분석을 위해 반응표면 분석법을 도입하였으며, 표면중심합성계획을 적용하였다.

실험 범위 영역 내에서 성능에 대한 셀 온도와 연료 과급률의 영향은 높게 나타난 반면에 공기 과급률의 영향은 상대적으로 낮았으며 모든 운전 변수는 성능에 긍정적인 영향을 가졌다. 운전 온도는 촉매층의 활성화도 및 이온 전도체의 활동도, 반응물의 전달

속도에 관여하며 연료 과급률은 연료극에 수소 혼합 가스를 공급할 때 촉매층에서의 수소 농도 감소와 CO의 농도 증가로 인해 성능에 영향을 크게 미치는 것으로 판단된다. 공기 과급률 또한 촉매층의 산소 농도에 의한 영향으로 인해 성능 변화를 일으킨 것으로 판단된다.

내구성에 대한 온도의 영향은 크고 부정적인 영향을 미치나 연료 과급률과 공기 과급률의 영향은 상대적으로 작았으며 긍정적인 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이는 온도가 상승할수록 셀의 열적 안정성이 떨어지며 연료와 공기의 과급률 감소는 촉매층에서 반응물 부족현상으로 인해 전기 화학적 손상을 입히는 것으로 판단된다.

성능과 내구성모델을 기반으로 시간에 따른 최적화 모델을 개발하였다. 최적화 결과 짧은 목표 운전 시간일 때는 초기 성능에 초점을 맞추는 것이 유리하며 목표 수명이 증가함에 따라 내구성에 초점을 맞춘 운전 설계가 필요하다는 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 RSM을 이용하여 적은 실험을 통해 실험점 외의 결과를 통계적으로 추정함으로써 짧은 시간동안 효율적이고 신뢰성 있는 운전 최적화를 수행할 수 있었다.

후 기

본 연구는 2012년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 2010T100200501).

참 고 문 헌

1. J. Larminie, A. Dicks : "Fuel cell systems explained", Revision 2, John Willey & Sons Inc., England, 2003, pp. 1-24.
2. R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella, F. B. Prinz : "Fuel Cell Fundamentals", Revision 2, John Wiley & Sons, INC., New York, 2009.
3. J. J. Baschuk, X. Li, International Journal of Energy Research : "Carbon monoxide poisoning

- of proton exchange membrane fuel cells”, Vol. 25, 2001, pp. 695-713.
4. H. P. Dhar, L. G. Christner, A. K. Kush, H. C. Maru : “Performance Study of a Fuel Cell Pt-on-C Anode in Presence of CO and CO₂, and Calculation of Adsorption Parameters for CO Poisoning”, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 133, No. 8, 1986, pp. 1574-1582.
 5. A. R. Korsgaard, R. Refshauge, M. P. Nielsen, M. Bang, S. K. Kær : “Experimental characterization and modeling of commercial polybenzimidazole-based MEA performance”, Journal of Power Sources, Vol. 162, 2006, pp. 239-245.
 6. Z. Qi, S. Buelte : “Effect of open circuit voltage on performance and degradatiion of high temperature PBI-H₃PO₄ fuel cells”, Journal of Power Sources, Vol. 161, 2006, pp. 1126-1132.
 7. P. Moçotéguy, B. Ludwig, J. Scholta, Y. Nedellec, D. J. Jones, J. Rozière : “Long-Term Testing in Dynamic Mode of HT-PEMFC H₃PO₄/PBI Celtec-P Based Membrane Electrode Assemblies for Micro-CHP Applications”, Fuel Cells, Vol. 10, No. 2, 2010, pp. 299-311.
 8. T. J. Schmidt, J. Baurmeister : “Properties of high-temperature PEFC Celtec-P 1000 MEAs in start/stop operation mode”, Journal of Power Sources, Vol. 176, 2008, pp. 428-434.
 9. A. D. Modestov, M. R. Tarasevich, V. Y. Filimonov, N. M. Zagudaeva : “Degradation of high temperature MEA with PBI-H₃PO₄ membrane in a life test”, Electrochemica Acta, Vol. 54, 2009, pp. 7121-7127.
 10. G. Liu, H. Zhang, J. Hu, Y. Zhai, D. Xu, Z. G. Shao : “Studies of performance degradation of a high temperature PEMFC based on H₃PO₄-doped PBI”, Journal of Power Sources, Vol. 162, 2006, pp. 547-552.
 11. S. J. Andreasen, J. R. Vang, S. K. Kær : “High temperature PEM fuel cell performance characterisation with CO and CO₂ using electrochemical impedance spectroscopy”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, 2011, pp. 9815-9830.
 12. C. Y. Chen, W. H. Lai : “Effects of temperature and humidity on the cell performance and resistance of a phosphoric acid doped polybenzimidazole fuel cell”, Journal of Power Sources, 195 (2010) pp. 7152-7159.
 13. J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang : “Polybenzimidazole-membrane-based PEM fuel cell in the temperature range of 120-200°C”, Journal of Power Sources, Vol. 172, 2007, pp. 163-171.
 14. J. L. Jespersen, E. Schaltz, S. K. Kær : “Electrochemical characterization of a polybenzimidazole-based high temperature proton exchange membrane unit cell Journal of Power Sources”, Vol. 191, 2009, pp. 289-296.
 15. S. K. Das, A. Reis, K. J. Berry : “Experimental evaluation of CO poisoning on the performance of a high temperature proton exchange membrane fuel cell”, Journal of Power Sources, Vol. 193, 2009, pp. 691-698.
 16. P. Krishnan, J. S. Park, C. S. Kim : “Performance of a poly(2,5-benzimidazole) membrane based high temperature PEM fuel cell in the presence of carbon monoxide”, Journal of Power Sources, Vol. 159, 2006, pp. 817-823.
 17. T. Sousa, M. Mamlouk, K. Scott : “A dynamic non-isothermal model of a laboratory intermediate temperature fuel cell using PBI doped phosphoric acid membranes”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, 2010, pp. 12065-12080.
 18. Y. Oono, A. Sounai, M. Hori : “Long-term cell degradation mechanism in high-temperature proton exchange membrane fuel cells”, Journal of Power Sources, Vol. 210, 2012, pp. 366-373.