

Empirical Equation을 이용한 고분자 전해질 연료전지의 전압 손실에 대한 연구

김기석 · 구영모* · 김준범†

울산대학교 화학공학부, *자동차부품연구원 전기구동시스템 연구센터
(2018년 10월 12일 접수, 2018년 10월 23일 심사, 2018년 11월 3일 채택)

Study of Voltage Loss on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Using Empirical Equation

Kiseok Kim, Youngmo Goo*, and Junbom Kim†

School of Chemical Engineering University of Ulsan, Daehak-ro 93 Nam-gu, Ulsan 44610, Korea

*Korea Automotive Technology Institute, Cheonan-si, Chungnam 31214, Korea

(Received October 12, 2018; Revised October 23, 2018; Accepted November 3, 2018)

초 록

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 성능을 예측할 수 있는 empirical equation의 역할이 중요하게 대두되고 있다. 본 연구에서는 polarization curve에서 activation loss, ohmic loss, mass transfer loss 영역을 분리하였고, 현재까지 개발된 model 중 Kim의 model과 Hao의 model을 선정하여 각 영역의 fitting을 시행하였다. 온도, 압력, 산소 농도 및 막 두께를 운전 변수로 설정하여 조건 변화에 대한 각 loss의 변화를 비교하였다. 기존 model은 전반적으로 좋은 fitting 정확도를 보였지만, 분리된 loss 영역에서는 부정확한 fitting 결과를 보이기도 하였다. 연료전지 성능 예측의 정확도를 개선하기 위하여 converge coefficient를 도입한 새로운 model을 제안하였다. 본 연구에서 제안한 model을 연료전지 성능 예측에 적용한 경우에 신뢰도 평가에서 개선된 결과를 얻을 수 있었다.

Abstract

The role of empirical equation to predict the performance of polymer electrolyte membrane fuel cell is important. The activation, ohmic and mass transfer losses were separated in a polarization curve, and the curve fitting according to each region was performed using Kim's model and Hao's model. Changes of each loss were compared according to operation variables of the temperature, pressure, oxygen concentration and membrane thickness. The existing model showed a good fitting convergence, but less fitting accuracy in the separated loss region. A new model using the convergence coefficient was suggested to improve the accuracy of performance prediction of fuel cells of which results were demonstrated.

Keywords: PEMFC, empirical equation, polarization curve, voltage loss, converge coefficient

1. 서 론

화석연료를 대체할 수 있는 신재생에너지 중 연료전지는 기존의 내연기관 대비 높은 전력 밀도, 고효율, 무공해, 무소음과 같은 장점으로 인하여 차세대 에너지원으로 주목받고 있다. 고분자 전해질 연료전지 (polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 물과 열만 생성시키면서 화학에너지를 전기에너지로 바꿀 수 있는 무공해 변환기로서, 휴대용, 가정용, 발전용 에너지원으로 적용범위를 넓혀가고 있다. 연료전지 사업이 시작된 초기에는 주로 가정용 전력공급 위주로 연료전지가 사용되었지만, 지금은 승용차와 버스 등의 이동수단뿐만 아니라 드론과 같은 다양한 분야에서 사용되면서 수소 공급 인프라 구축 속

도가 빨라지고 있다[1-6]. 고분자 전해질 연료전지가 다양한 분야에 적용되고 많은 기술개발 연구가 진행됨에 따라 성능을 예측할 수 있는 modeling의 중요성이 부각되고 있다.

PEMFC modeling은 크게 이론적 접근법, 전산 연료전지 동역학적 (computational fuel cell dynamics, CFCFD) 시뮬레이션법, 경험적 (empirical) 접근법으로 나눌 수 있으며[7-9], 본 연구에서는 경험적 접근법에 관한 연구를 수행하였다. Empirical equation은 PEMFC의 전압을 전류 밀도의 함수로 표현한 것이다. 기존의 데이터베이스를 바탕으로 연료전지를 운전하지 않고도 성능을 예측할 수 있으며, 운전 변수와 parameter 사이의 상관관계를 파악하여 실험 조건에 대한 성능 변화를 높은 정확도로 예측할 수 있다[10]. 각 parameter는 범위를 가질 수 있으며, 여러 가지 운전 변수에 영향을 받을 수 있다[11]. Parameter의 수가 많은 경우에 equation의 정확도를 높일 수 있지만 식이 복잡해져 시스템 분석에 시간이 많이 소요되고, model을 사용하기에 번거롭다는 단점이 있다. 반면에 parameter의 수가 적으면 식을 사용하기에는 편리하지만 정확도가 저하되거나 parameter와 운전 변

† Corresponding Author: School of Chemical Engineering University of Ulsan, Daehak-ro 93 Nam-gu, Ulsan 44610, Korea
Tel: +82-52-259-2833 e-mail: jbkim@ulsan.ac.kr

Table 1. Standard Operation Conditions of Fuel Cell Performance Test

Parameters	Value
Cell area	25 cm ²
Cell temperature	65 °C
Humidifier water temperature	65 °C
Hydrogen concentration	99.999%
Relative humidity of air	100%
Relative humidity of hydrogen	100%
Air stoichiometry	2.0
Hydrogen stoichiometry	1.5
Air outlet pressure	1 bar
Hydrogen outlet pressure	1 bar

수간의 관계를 파악하기 어려울 수도 있다[12]. 높은 정확도의 empirical equation은 연구에 소요되는 비용과 시간을 단축시킬 수 있어서, 연료전지 발전에 크게 기여할 수 있을 것으로 전망된다[13-14].

Empirical equation은 특정 시작점(E_0 , E_{rev} , E_{OCV} , etc.)에서 activation loss, ohmic loss, mass transfer loss의 영향으로 인한 전압강하를 표현해 주는 model로써, $E_{cell} = E_0 - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{mass}$ 의 형태로 나타내어지는 것이 일반적이다. 각 저항은 전류 밀도(i)에 관한 함수로써, $E = f(i)$ 형태로 나타낼 수 있다. Empirical equation에 관한 연구는 Kim (1995)을 시작으로 Squadrito (1999), Pisani (2002), Fraser and Hacker (2011), Hao (2016) 등이 지속적으로 연구하여 발전되고 있다.

다음의 식 (1)-(2)에 Kim's model E_r 은 cell의 reversible potential, i_0 와 b 는 Tafel parameter이며 R 은 고분자 전해질 연료전지의 ohmic loss를 의미한다. E_0 은 constant voltage fitting parameter이며 m 과 n 은 mass transfer loss 영역의 fitting parameter이다[15].

$$E = E_0 - b \log i - Ri - m \exp(ni) \quad (1)$$

$$E_0 = E_r + b \log i_0 \quad (2)$$

식 (3)에 Squadrito's model을 나타내었으며, activation, ohmic loss 영역은 Kim's model과 동일하게 모델링 하였고, mass transfer loss 영역만 다음과 같이 표현해 주었다. 식 (3)에서 a^k 는 증폭 항이고, k 는 무차원수이며, β 는 한계 전류 밀도의 역수이다. Squadrito's model에서는 α 값이 커질수록, k 값이 작아질수록 mass transfer loss가 커지게 된다[16].

$$E = E_0 - b \log i - Ri + \alpha^k \log(1 - \beta i) \quad (3)$$

다음의 식 (4)에 Pisani's model을 나타내었으며, mass transfer loss 영역의 표현을 변경하였고, α 는 단위부피당 실질적인 촉매의 면적, S 는 flooding에 관련된 매개변수, μ 는 경험적인 상수로 표현된다[17].

$$E = E_0 - b \log i - Ri + a \log \left(1 - \frac{I}{I_l} S^{-\mu(1-I/I_l)} \right) \quad (4)$$

식 (5)에 Fraser and Hacker's model을 나타내었으며, Kim's model을 바탕으로 낮은 전류 영역과 개회로 상태에서의 오차를 줄이고자 activation loss 영역에 대한 개선을 시도하였다. 또한 E_{cell} 과 E_{rev} 의 관

계를 수식으로 해석하여 Kim's model에서 사용된 constant voltage fitting parameter E_0 를 사용하지 않고 E_{rev} 로 표현하였다. 그 관계를 해석하는 과정에서 두 개의 추가적인 charge transfer overvoltage fitting parameter인 i_{int} , i_0 를 추가하여 activation loss를 개선하였고, 이를 바탕으로 낮은 전류와 개회로 상태에서의 정확도를 높여주었다[18].

$$E = E_{rev} - b \log \left(\frac{i + i_{int}}{i_0} \right) - Ri - m \exp(ni) \quad (5)$$

다음의 식 (6)에 Hao's model[19]을 나타내었으며, Tafel equation을 통하여 E_{cell} , E_{rev} , E_{OCV} 의 관계를 해석하였고, charge transfer overvoltage fitting parameter i_0 를 소거시킨 후, i_{loss} 만을 사용하여 activation loss를 표기하였다. 그리고 개회로 상태에서 mass transfer loss가 0의 값을 갖도록 mass transfer loss 영역도 개선하였다.

$$E = E_{OCV} - b \log \left(\frac{i + i_{loss}}{i_{loss}} \right) - Ri - m [\exp(ni) - 1] \quad (6)$$

본 연구에서는 empirical equation의 기초가 되는 Kim's model과 최근에 개선된 Hao's model을 비교 선정하였다. MatLAB (MatWorks) application을 이용하여 data fitting을 진행하였고, fitting 결과로부터 도출된 parameter를 이용하여 activation, ohmic, mass transfer loss를 분리하여 그래프로 표현하였다.

온도, 압력, 산소 농도 및 전해질 막 두께의 운전 변수에 대한 각 영역의 loss 변화를 관찰하였고, converge coefficient를 도입하여 정확도를 개선한 식을 제안하였다.

2. 실험

2.1. 연료전지 구성 및 시스템

연료전지 전극에 이용되는 촉매 슬러리는 상용 Pt/C (Johnson Matthey 40 wt% Pt/C)와 Nafion (Sigma Aldrich, 5 wt%) 중류수를 혼합하여 직접 제조한 촉매를 사용하여 결합한 membrane and electrode assembly (MEA)와 상용화 제품인 G-type MEA (Gore®)를 사용하였다. 촉매를 제조한 경우에는 slurry를 35 min 동안 초음파 진동 mode로 분산시키고, 30 min 동안 500 rpm으로 교반하였다. 촉매 제조의 대표적인 방법인 spray method와 decal method 중, decal method를 이용하여 slurry를 Polyamide-imide (PAI) 막에 코팅한 후에 24 h 동안 상온에서 건조하였다[20-21]. 막 전극 접합체(MEA)를 만드는 경우에 코팅 bar의 높이를 조절하여 백금 촉매가 cathode에 0.4 mg/cm², anode에 0.1 mg/cm²가 함침되도록 해주었다. PAI 막과 NR211 전해질 막을 130 °C, 13.5 MPa에서 4 min간 열 압착을 수행하였다. MEA와 기체 확산층(gas diffusion layer, SGL GDL 39BC), 개스킷을 조립하고, 120 kgf·cm의 압력으로 체결하였다. 이때 25 cm² 면적의 FCT (fuel cell technologies) Cell을 사용하였다. 제조된 MEA를 사용한 FCT Cell은 산소, 막 실험에 사용하였고, 상용화 제품인 G-type MEA를 이용하여 체결한 K Cell은 온도, 압력 실험에 사용하였다. 실험에 사용된 연료로는 FCT Cell과 K Cell 모두 동일하게 anode에는 고순도 수소(99.999%)를 사용하였고, cathode에는 대기 중의 공기를 주입하였다. Table 1에 나타낸 바와 같이, 수소와 공기의 온도는 65 °C로 유지하였고, bubble type 가습기를 이용하여 상대습도 100%가 되도록 셀에 공급하였다. 연료전지의 운전 온도도 기체 온도와 동일하게 65

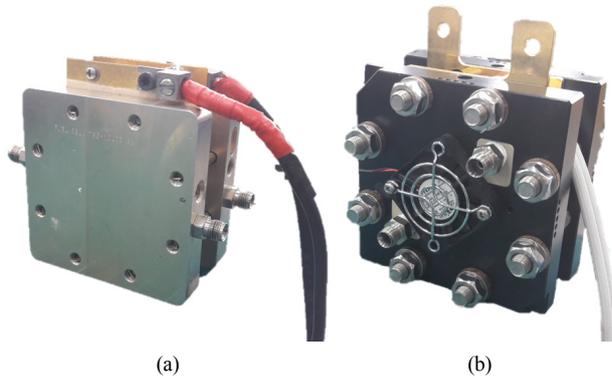


Figure 1. Cells used in the experiment (a) FCT Cell (b) K Cell.

℃로 유지하였다. 전류 밀도에 따라 anode에는 반응에 필요한 유량의 1.5배, cathode에는 2배 과량으로 공급하는 양론 비 1.5 : 2.0을 기본 조건으로 하였다. 실험에 사용된 FCT Cell과 K Cell은 MEA와 separator, current collector plate, end plate 등으로 이루어져 있으며 Figure 1에 보여진 바와 같이 K Cell은 추가적으로 end plate 양쪽에 fan이 설치되어 있고, end plate 각 면에 구멍이 뚫려있어 높은 전류 밀도에서 효율적으로 온도 제어를 할 수 있다.

2.2. 온도 실험

온도 변화에 따른 각 loss의 변화를 알아보기 위하여 cell의 온도를 50 ℃에서 70 ℃까지 10 ℃씩 변화를 주며 실험을 진행하였다. 각 온도에서 상대습도를 일정하게 유지시키기 위하여 가습기의 물, 수증기, 가스공급 라인의 온도도 cell의 온도와 동일하게 설정해 주었다. K Cell을 이용하여 온도 실험을 진행하였고, 내장된 fan을 이용하여 cell의 온도도 일정 범위 안에서 유지할 수 있었다.

2.3. 압력 실험

온도 실험과 마찬가지로 K Cell을 사용하여 압력 실험을 수행하였다. Cell 후단에 regulator (Emerson, Tescom TM250)를 부착하여 cell 내부 연료의 압력을 조절하였고, digital pressure gauge (Nuritech, DPG-3500)로 압력을 확인하였다. 압력은 cathode, anode를 동일하게 증가시켜 주었고, 가압을 하지 않았을 때의 압력을 1 bar로 가정하여 1, 1.5, 2 bar의 압력 조건에서 실험을 수행하였다.

2.4. 산소 농도 실험

일반 실험의 cathode 산화제는 대기 중의 공기를 주입하였지만, 산소 농도 실험에서는 cathode 연료의 농도에 대한 변화를 확인하기 위하여 99.999% 농도의 산소를 산화제로 사용하였다. 수소와 산소의 양론 비를 1.5 : 2.0으로 설정해 주었고, 공기를 사용할 때와 산소를 사용할 때에 주입되는 산소의 양이 동일하도록 유량을 조절하였다. 산소 농도에 대한 실험은 25 cm²의 FCT Cell을 사용하여 실험을 진행하였다.

2.5. 전해질 막 두께 실험

연료전지를 구성하는 품목 중에 전해질 막의 두께에 의한 성능 차이를 비교하기 위한 실험을 진행하였다. 기존 실험에 사용하던 두께 25.4 μm의 NR211 막과, 다른 특성은 동일하고 막의 두께만 차이가

있는 50.8 μm의 NR212 막으로 MEA를 조립하였고, 25 cm²의 FCT Cell을 사용한 경우의 실험 결과를 비교하였다. 이때 cathode, anode 촉매 loading량은 0.4, 0.1 mg/cm²가 되도록 동일하게 제작하였다.

2.6. Data fitting 및 loss 분리

Fitting tool로는 MatLAB 프로그램의 curve fitting application을 사용하였다. 각 model의 equation을 입력하여 parameter 값을 얻었고, 도출된 parameter로부터 polarization curve를 나타낸 후, activation, ohmic, mass transfer loss로 분리하여 각 loss의 변화를 관찰하였다. Curve fitting application에 data 입력을 할 때에 Kim's model의 경우 개회로 상태에서 로그 값이 음의 무한대 값을 갖기 때문에 1.0×10^{-6} A로 대입하여 fitting을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 온도 실험

온도 조건을 변화시켜가며 실험한 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 볼 수 있는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 가스의 확산이 수월해지고 막의 전도도가 높아지기 때문에 PEMFC의 성능이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Figure 3은 온도 조건의 loss 영역을 분리하여 나타낸 그래프로, (a)는 Hao's model의 activation loss, (b)는 Kim's model의 activation loss, (c)는 Hao's model의 ohmic loss, (d)는 Kim's model의 ohmic loss이며 (e)는 Hao's model의 mass transfer loss, (f)는 Kim's model의 mass transfer loss이다. 온도 조건의 fitting parameter 값들과 전류 밀도 1,500 mA/cm²에서의 각 loss 값들을 Table 2에 나타내었다. Hao's model에서는 온도가 증가함에 따라 ohmic loss는 0.1897, 0.1661, 0.1388 Ω · cm²로 점차 감소하였고, mass transfer parameter n 값은 3.006, 3.021, 3.103 cm²/V로 증가하였다. Kim's model에서도 동일하게 온도가 증가함에 따라 ohmic loss 값은 감소하였고, mass transfer parameter n 값은 증가하였고, mass transfer fitting parameter m 값은 온도가 증가함에 따라 0.01735, 0.01392, 0.00704 V로 감소하는 경향을 나타내었다. 운전 온도가 증가할수록 촉매의 활성 반응이 더 잘 일어나게 되어 activation loss가 감소할 것이라고 예상하였지만, Figure 3의 (a), (b)에 나타내어진 바와 같이 성능이 큰 차이를 보이지 않았다. Ohmic loss 영역인 Figure 3의 (c)와 (d)에서는 온도가 증가할수록 전해질 내 수소이온의 운동성이 활발해짐에 따라 이동속도가 증가하여 ohmic loss가 감소하는 현상을 볼 수 있었다. Mass transfer 영역인 Figure 3의 (e)와 (f)에서는 두 모델이 차이를 보였는데, Hao's model의 경우 저 전류 영역에서는 큰 차이를 보이지 않다가, 고 전류 영역에서는 온도가 증가할수록 loss 값이 커지는 것을 알 수 있었다. 반면, Kim's model의 경우 Hao's model과 반대로 저 전류 영역에서 loss 값이 차이가 났고 고 전류 영역에서는 비슷한 값을 갖는 현상을 보였고, 온도가 증가할수록 loss 값이 작아지는 현상을 보였다. 전류 밀도 1,500 mA/cm²를 기준으로 Hao's model의 mass transfer loss 값은 50, 60, 70 ℃에서 0.0898, 0.0919, 0.1041 V이었고, Kim's model의 mass transfer loss 값은 0.1910, 0.1873, 0.1656 V로 Kim's model의 loss 값이 대체로 큰 값을 가졌다.

3.2. 압력 실험

대기압을 1 bar로 가정하고, cell 내부 압력을 0.5 bar 단위로 가압하면서 실험을 진행한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 연료전지의 내부 압력이 높아질수록 전반적인 성능이 개선되었고, 1,500 mA/cm² 이상

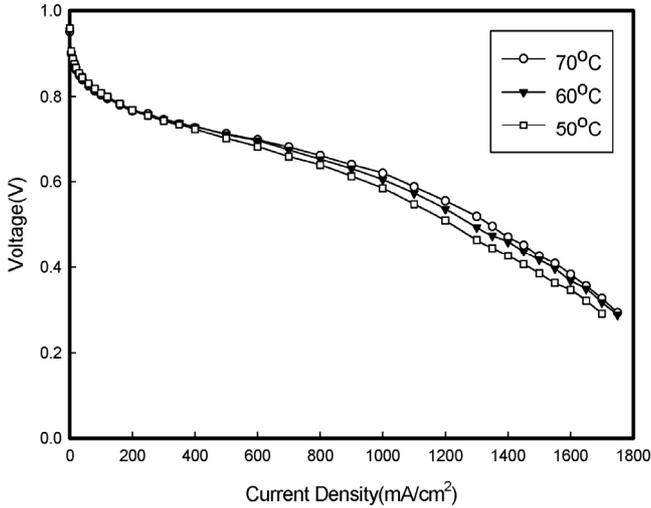


Figure 2. Polarization curve at different temperatures.

의 고 전류 영역에서부터는 성능이 눈에 띄게 개선되는 것을 확인할 수 있었다. 압력을 변수로 수행한 실험에서 각각의 loss를 분리하여 Figure 5에 나타내었고, (a)는 Hao’s model의 activation loss, (b)는 Kim’s model의 activation loss, (c)는 Hao’s model의 ohmic loss, (d)는 Kim’s model의 ohmic loss이며 (e)는 Hao’s model의 mass transfer loss, (f)는 Kim’s model의 mass transfer loss이다. 압력 조건의 fitting parameter 값들과 각 loss 값들을 Table 3에 나타내었다. Hao’s model에서는 온도 조건과 마찬가지로 압력이 증가함에 따라 ohmic loss 값이 0.09851, 0.09214, 0.08182 Ω · cm²로 감소하는 경향을 보였다.

Table 2. Fitting Parameters and Losses at Different Temperatures (1,500 mA/cm²)

	50 °C	60 °C	70 °C
b (V)	0.0236	0.02285	0.02554
i _{loss} (A · cm ²)	4.386 × 10 ⁻⁴	4.301 × 10 ⁻⁴	6.713 × 10 ⁻⁴
R (Ω · cm ²)	0.1897	0.1661	0.1388
Hao’s model			
m (V)	1.00 × 10 ⁻³	9.99 × 10 ⁻⁴	1.00 × 10 ⁻³
n (cm ² /V)	3.006	3.021	3.103
R _{act} (V)	0.1893	0.1864	0.1970
R _{ohm} (V)	0.2846	0.2492	0.2082
R _{mass} (V)	0.0898	0.0919	0.1041
Kim’s model			
E ₀ (V)	0.7966	0.7892	0.7767
b (V)	0.02129	0.02121	0.02183
R (Ω · cm ²)	0.1381	0.1156	0.1113
m (V)	0.01735	0.01392	0.007044
n (cm ² /V)	1.599	1.733	2.105
R _{act} (V)	0.1874	0.1900	0.2029
R _{ohm} (V)	0.2072	0.1734	0.1670
R _{mass} (V)	0.1910	0.1873	0.1656

Kim’s model에서는 압력이 증가할수록 Tafel parameter b의 값이 0.02151, 0.02127, 0.01915 V로 감소하였고, ohmic loss의 값도 0.1024, 0.09919, 0.09905 Ω · cm²로 감소하였다. Mass transfer parameter m 값은 2.295 × 10⁻⁴, 4.987 × 10⁻⁵, 9.606 × 10⁻⁷ V로 감소하였고, n 값은 3.275, 4.753, 5.043 cm²/V로 증가하는 경향을 보였다. Figure 5의 (a),

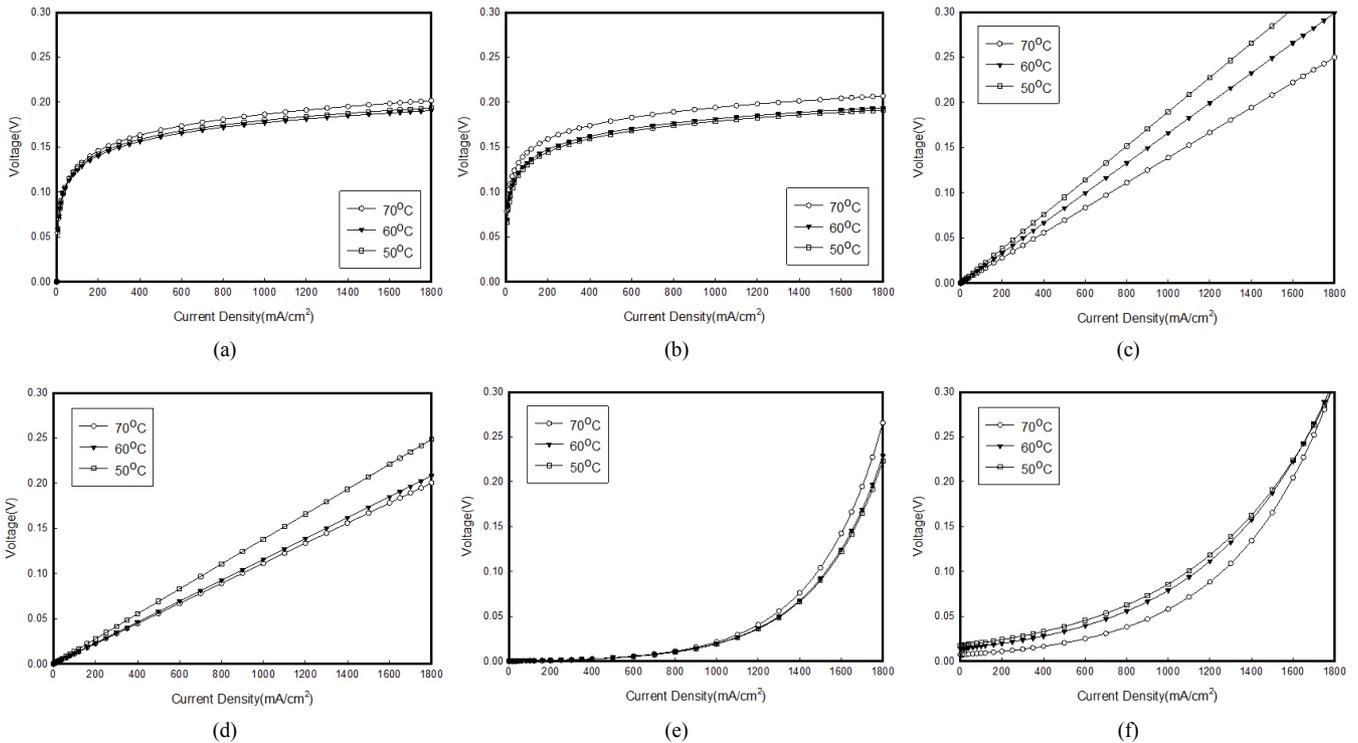


Figure 3. Loss Separation at different temperatures (a) activation loss of Hao’s model (b) activation loss of Kim’s model (c) ohmic loss of Hao’s model (d) ohmic loss of Kim’s model (e) mass transfer loss of Hao’s model (f) mass transfer loss of Kim’s model.

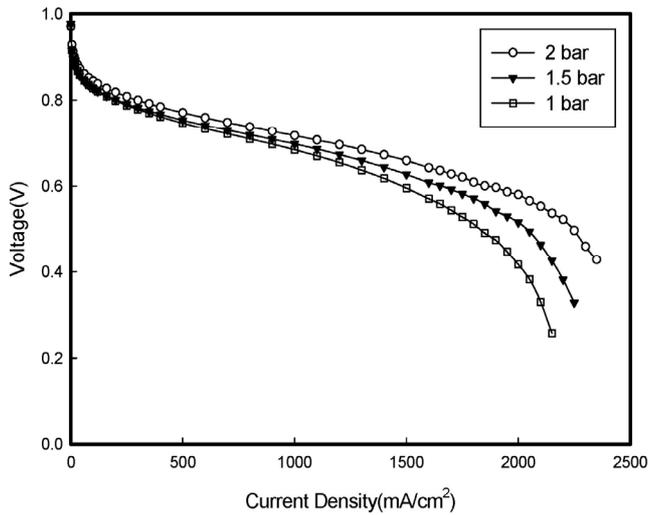


Figure 4. Polarization curve at different pressures.

(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 연료전지의 내부 압력이 높아질수록 반응물과 생성물의 분압이 높아지게 되어 성능이 점진적으로 증가하게 된다. 압력이 증가함에 따라 촉매 부근의 영역에 반응 물질이 증가하여 activation loss가 감소하게 되는 현상에 대한 해석은 Kim's model이 보다 정밀하게 예측하는 것을 볼 수 있다. Figure 5의 (c), (d)에서 전해질 막 내부의 H⁺ 이온의 순환이 원활해짐에 따라 ohmic loss가 감소하게 된다. 또한 Figure 5의 (e), (f)에서 알 수 있듯이 cell 내부에 있는 수소와 산소의 양이 많아짐에 따라 반응물의 공급이 수월하게 되어 mass transfer loss 또한 감소하게 된다. 특히 2.0 bar 압력 조건의

Table 3. Fitting Parameters and Losses at Different Pressures (1,500 mA/cm²)

	1.0 bar	1.5 bar	2.0 bar	
b (V)	0.02626	0.02404	0.02582	
i _{loss} (A · cm ²)	6.357 × 10 ⁻⁴	3.352 × 10 ⁻⁴	0.001112	
R (Ω · cm ²)	0.09851	0.09214	0.08182	
Hao's model	m (V)	5.871 × 10 ⁻⁵	8.003 × 10 ⁻⁶	1.078 × 10 ⁻⁵
	n (cm ² /V)	3.935	4.545	4.054
	R _{act} (V)	0.2040	0.2021	0.1861
	R _{ohm} (V)	0.1478	0.1382	0.1227
	R _{mass} (V)	0.0214	0.0073	0.0047
Kim's model	E ₀ (V)	0.7888	0.7912	0.8126
	b (V)	0.02151	0.02127	0.01915
	R (Ω · cm ²)	0.1024	0.09919	0.09905
	m (V)	2.295 × 10 ⁻⁴	4.987 × 10 ⁻⁵	9.606 × 10 ⁻⁷
	n (cm ² /V)	3.275	4.753	5.043
R _{act} (V)	0.2066	0.1959	0.1841	
R _{ohm} (V)	0.1536	0.1488	0.1486	
R _{mass} (V)	0.0312	0.0062	0.0019	

1,500 mA/cm²에서 mass transfer loss는 Hao's model의 경우 0.0047 V, Kim's model의 경우 0.0019 V로 작은 값을 나타내었다.

3.3. 산소 농도 실험

Cathode에 주입되는 가스의 산소 농도를 조절한 실험을 수행하였

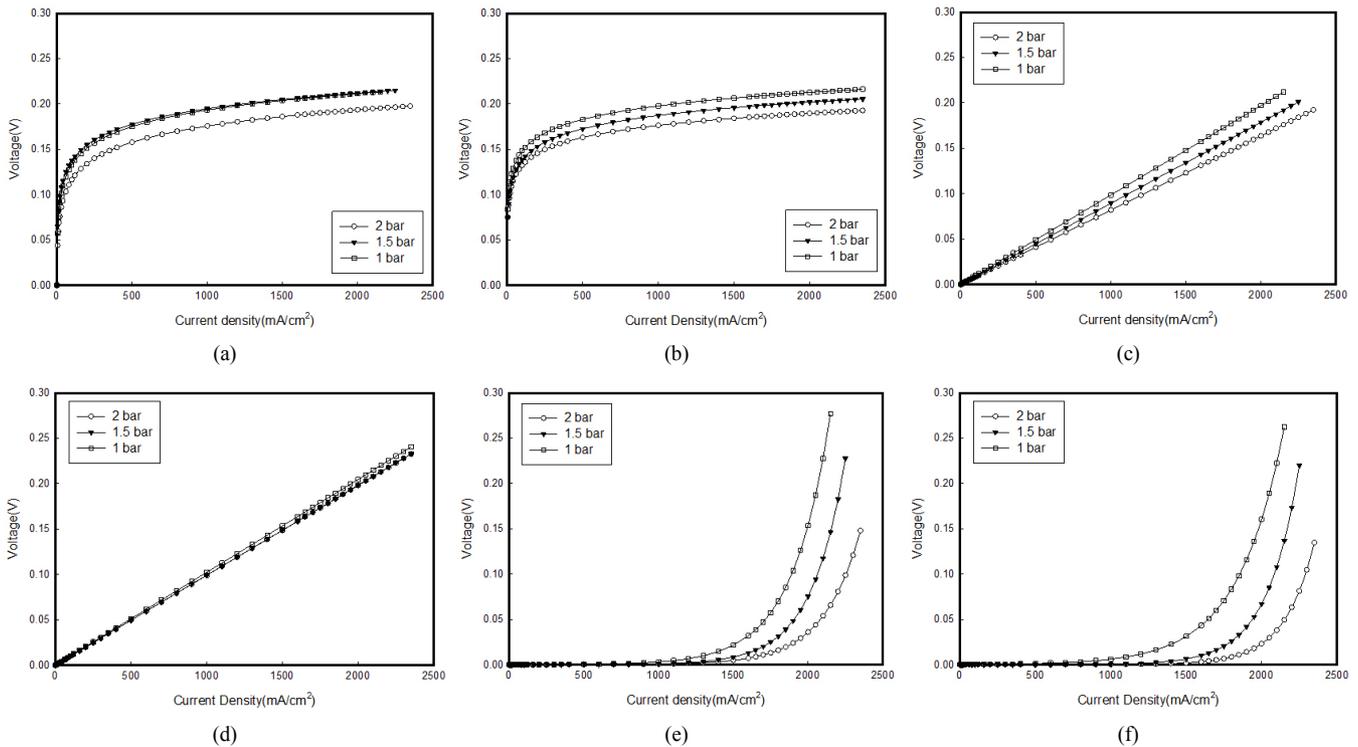


Figure 5. Loss Separation at different pressures (a) activation loss of Hao's model (b) activation loss of Kim's model (c) ohmic loss of Hao's model (d) ohmic loss of Kim's model (e) mass transfer loss of Hao's model (f) mass transfer loss of Kim's model.

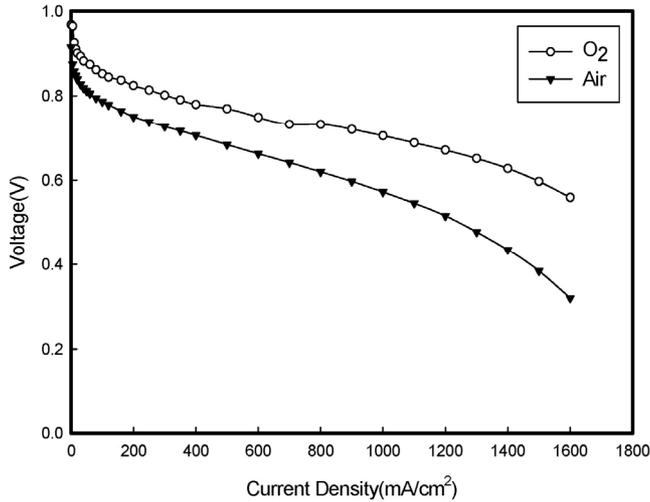


Figure 6. Polarization curve of different oxygen concentrations.

다. 실험에 사용된 산화제는 99.999%의 산소 가스로, 공기를 이용할 때의 산소 농도(약 21%)보다 5배 가량 높아 같은 양이 주입될 때 산소의 분압이 높아지게 된다. 산소의 농도가 증가함에 따라 촉매 부근에서 반응이 효과적으로 일어나게 되어 activation loss가 감소하였다. 고순도의 산소(99.999%)를 산화제로 사용한 경우에 연료공급이 보다 원활하게 진행되어 mass transfer loss도 감소하였고, 전반적으로 개선된 성능 곡선을 Figure 6에 나타내었다.

Figure 7은 산소 농도를 변화시킨 경우에 각 parameter를 나타내었고, (a)는 Hao's model의 activation loss, (b)는 Kim's model의 activa-

Table 4. Fitting Parameters and Losses at Different Oxygen Concentrations (1,500 mA/cm²)

	Air	O ₂	
Hao's model	b (V)	0.02789	0.02897
	i _{loss} (A · cm ²)	1.615 × 10 ⁻³	2.981 × 10 ⁻³
	R (Ω · cm ²)	0.1305	0.1000
	m (V)	1.923 × 10 ⁻³	3.585 × 10 ⁻⁶
	n (cm ² /V)	2.887	6.159
	R _{act} (V)	0.1906	0.1802
	R _{ohm} (V)	0.1958	0.1500
R _{mass} (V)	0.1442	0.0369	
Kim's model	E ₀ (V)	0.7677	0.8261
	b (V)	0.0177	0.01866
	R (Ω · cm ²)	0.1871	0.1289
	m (V)	1.775 × 10 ⁻⁴	2.678 × 10 ⁻⁷
	n (cm ² /V)	4.176	7.621
	R _{act} (V)	0.1700	0.1794
	R _{ohm} (V)	0.2801	0.1934
R _{mass} (V)	0.0932	0.0247	

tion loss, (c)는 Hao's model의 ohmic loss, (d)는 Kim's model의 ohmic loss이며 (e)는 Hao's model의 mass transfer loss, (f)는 Kim's model의 mass transfer loss이다. 산소 농도 조건의 fitting parameter 값들은 Table 4에 나타내었다. 농도 조건에서 99.999%의 산소를 사용한 경우에 Hao's model과 Kim's model 모두 Tafel parameter b와 mass trans-

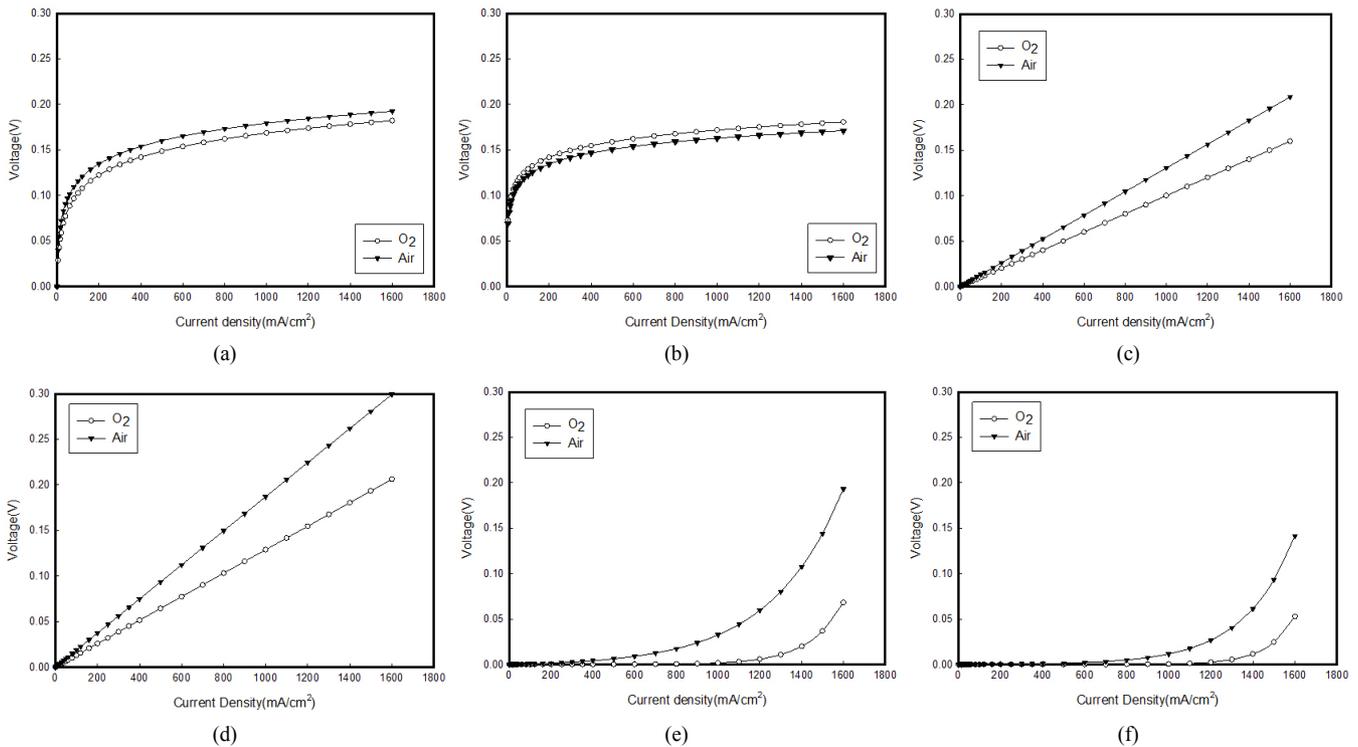


Figure 7. Loss separation at different oxygen concentrations (a) activation loss of Hao's model (b) activation loss of Kim's model (c) ohmic loss of Hao's model (d) ohmic loss of Kim's model (e) mass transfer loss of Hao's model (f) mass transfer loss of Kim's model.

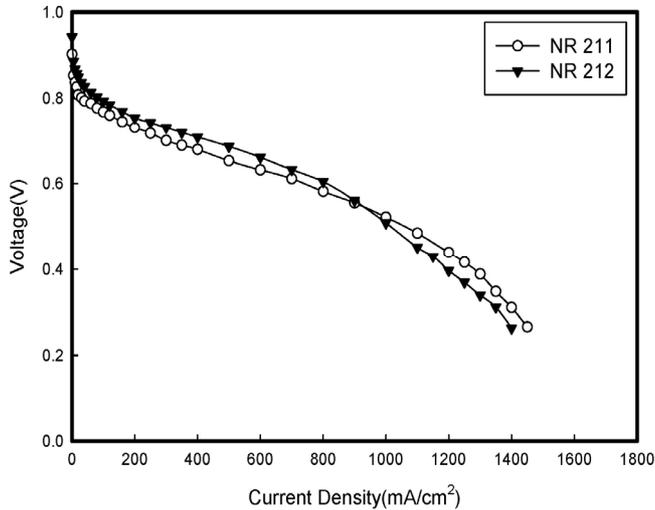


Figure 8. Polarization curve at different membrane thicknesses.

fer parameter n 값은 증가하였고, ohmic loss, mass transfer fitting parameter m 값은 감소하는 경향을 보였다. 본 실험의 polarization curve를 각 loss별로 분리해 분석한 결과, 산소와 공기 조건에서의 activation loss 값을 비교한 (a)와 (b)에서는 Hao's model이 보다 정확하게 예측하였고, (c)~(f)에서 ohmic loss와 mass transfer loss는 비슷하게 예측되었다. 산소 농도 측정 실험에서는 Hao's model과 Kim's model의 각 loss의 경향성이 큰 차이를 보이지 않는 것을 알 수 있었다.

Table 5. Fitting Parameters and Losses at Different Membrane Thicknesses ($1,500 \text{ mA/cm}^2$)

	NR211	NR212
b (V)	0.02403	0.02088
i_{loss} ($\text{A} \cdot \text{cm}^2$)	6.869×10^{-4}	2.565×10^{-4}
R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0.1667	0.1808
Hao's model		
m (V)	8.418×10^{-4}	4.937×10^{-3}
n (cm^2/V)	3.813	2.821
R_{act} (V)	0.1848	0.1811
R_{ohm} (V)	0.2501	0.2712
R_{mass} (V)	0.2557	0.3348
Kim's model		
E_0 (V)	0.7470	0.7818
b (V)	0.01795	0.01803
R ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0.2015	0.2231
m (V)	2.703×10^{-4}	1.00×10^{-3}
n (cm^2/V)	4.498	3.822
R_{act} (V)	0.1723	0.1733
R_{ohm} (V)	0.3023	0.3347
R_{mass} (V)	0.2302	0.3089

3.4. 전해질 막 두께 실험

전해질 막 두께를 변수로 설정하여 실험을 진행한 결과를 Figure 8에 나타내었다. 전해질 막의 두께가 얇아지면 전해질 내의 수소 이온이 이동하는 거리가 짧아지게 되므로 ohmic loss가 감소할 것으로 예측하였다. 실험 결과인 Figure 8을 보면, 약 900 mA/cm^2 이전까지는

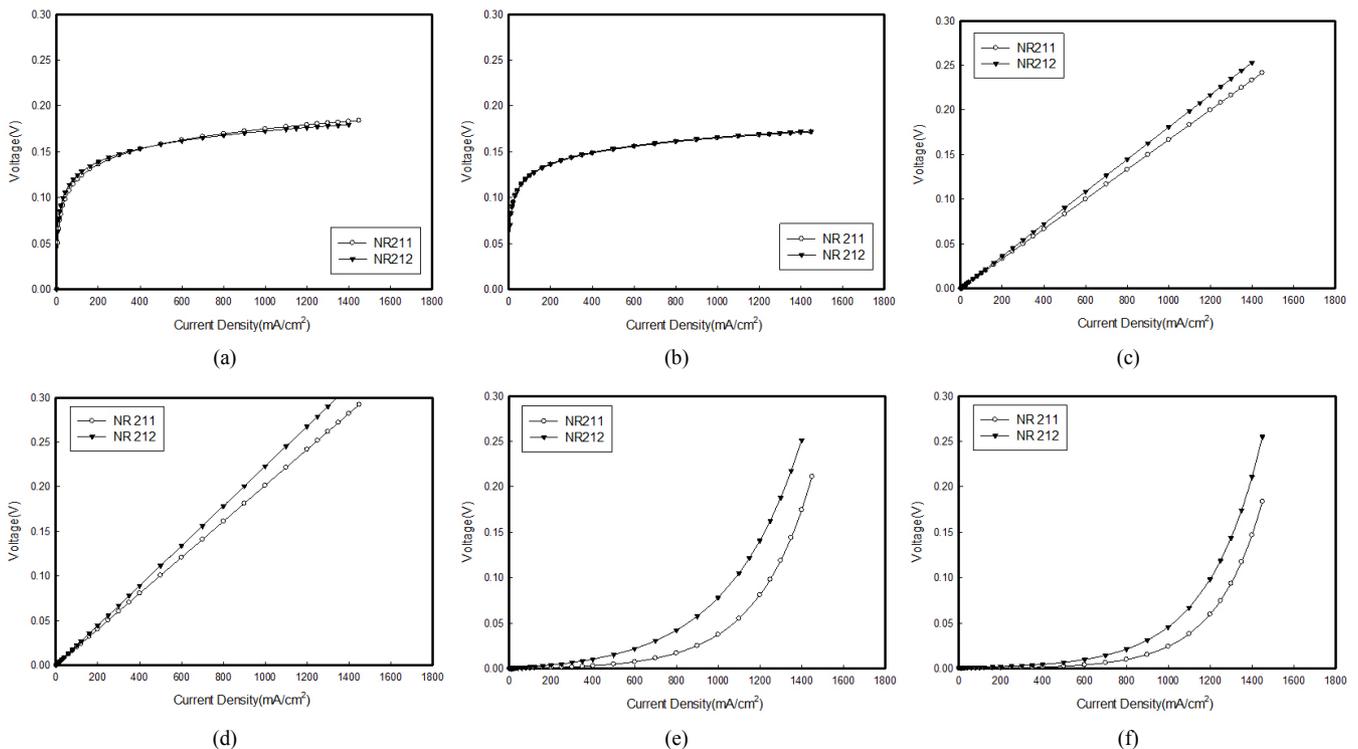


Figure 9. Loss separation at different membrane thicknesses (a) activation loss of Hao's model (b) activation loss of Kim's model (c) ohmic loss of Hao's model (d) ohmic loss of Kim's model (e) mass transfer loss of Hao's model (f) mass transfer loss of Kim's model.

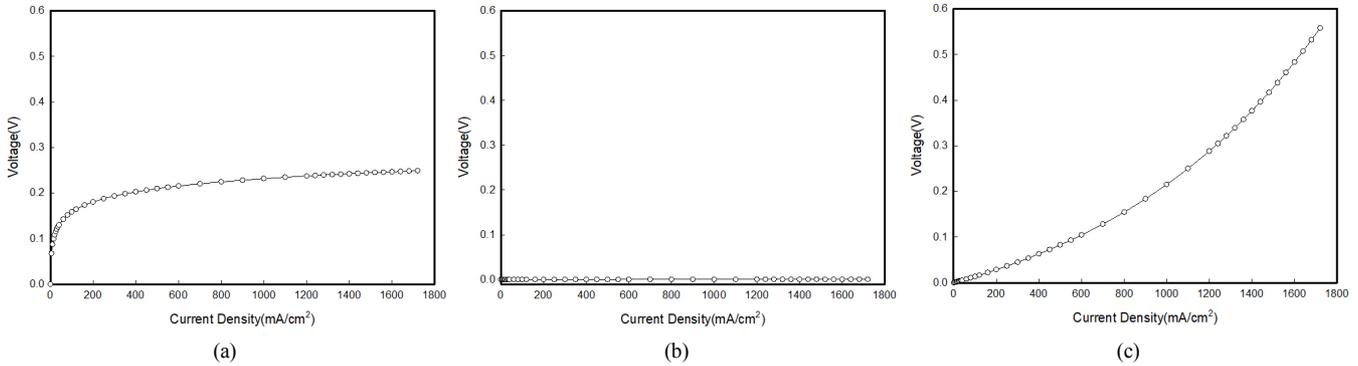


Figure 10. Data fitting of Hao's model (a) activation loss (b) ohmic loss (c) mass transfer loss.

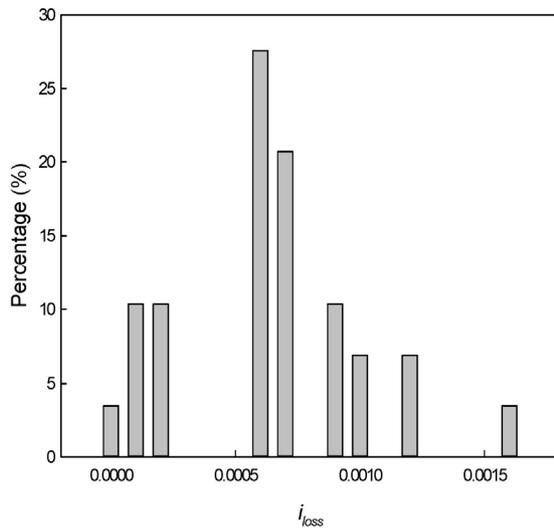


Figure 11. Percentage of current density parameter i_{loss} .

NR212의 성능이 높다가, 고 전류 영역에서는 NR211의 성능이 더 좋은 것을 알 수 있었다. 각 loss 값을 분리한 결과를 Figure 9에 나타내었고, (a)는 Hao's model의 activation loss, (b)는 Kim's model의 activation loss, (c)는 Hao's model의 ohmic loss, (d)는 Kim's model의 ohmic loss이며 (e)는 Hao's model의 mass transfer loss, (f)는 Kim's model의 mass transfer loss이다. 막 두께 실험의 fitting parameter 값들과 각 loss 값들을 Table 5에 나타내었다. 실험 결과 Hao's model과 Kim's model의 parameter 경향성은 유사한 것을 알 수 있었다. 전해질 막의 두께가 증가할수록 Tafel parameter b 와 mass transfer parameter n 값은 증가하였고, ohmic loss와 mass transfer parameter m 값은 감소하는 정확한 결과를 얻을 수 있었다. Figure 9의 (a)와 (b)에서 두 모델 모두 activation loss 값은 비슷한 값을 유지하였고, 그 값은 Hao's model의 경우 0.18 V, Kim's model은 0.17 V로 유사한 결과를 얻을 수 있었다. Figure 9의 (c)~(f)에서 볼 수 있듯이 두께가 상대적으로 얇은 NR211 막을 사용했을 때 NR212 막보다 ohmic loss 및 mass transfer loss가 작아진 것을 알 수 있었다.

3.5. Converge coefficient c

전술한 실험 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 polarization curve를 activation, ohmic, mass transfer loss로 분리하여 분석을 수행하였다. 여러 종류의 운전 조건이 연료전지의 성능 해석에 영향을 미치는 영역

을 파악할 수 있었고, 각 구간마다 경향성을 분석해 볼 수 있었다. 이와 같은 분석법을 통하여 위에 제시된 조건 외에도 많은 data fitting을 수행해 본 결과, Kim's model과 Hao's model의 장단점을 파악할 수 있었고, 두 model의 fitting 결과가 다르게 나타나는 경우도 발생하였다.

Kim's model의 경우 전반적인 fitting의 정확도는 높았지만 20 mA/cm² 이하의 저 전류 영역과 OCV에서 로그형의 영향으로 음의 무한대로 발산하는 activation loss 값을 갖는 것을 알 수 있었다.

Hao's model의 경우 이러한 단점을 보완하고자 activation, mass transfer loss 영역을 개선하여 저 전류 영역을 포함한 전체적인 영역에서 fitting의 정확도가 높아졌지만, 각 loss를 분리하여 분석한 그래프인 Figure 10에서 볼 수 있는 바와 같이, (a)에서 작은 i_{loss} 값으로 인하여 고 전류 영역에서 activation loss 값이 커지게 되는 것을 볼 수 있었다. 이와 같은 영향으로 인하여 (b)에서 볼 수 있는 바와 같이 ohmic loss 값이 전체 전류 밀도 영역에서 매우 작은 값을 갖는다는 단점과, (c)에서 볼 수 있는 바와 같이 저 전류 영역에서부터 mass transfer loss가 크게 나타나는 비정상적인 경우가 발생하였다. 극단적인 경우 ohmic loss가 zero에 수렴하는 경우도 자주 발생하였다.

Hao's model은 저 전류 영역을 포함한 모든 영역에서 높은 fitting 정확도를 보였지만, polarization curve를 activation, ohmic, mass transfer loss로 분리하였을 때 위와 같은 문제점을 드러내었다. 본 연구에서는 polarization curve의 loss 분리에서 각각의 loss가 적합한 값을 갖는 model을 제안하였다. 전체적인 fitting의 정확도를 유지시키기 위하여 저 전류영역에서 개선된 결과를 보이는 Hao's model을 바탕으로, activation, ohmic, mass transfer loss 영역 중 일부를 변경하여 model 개선을 시도하였다.

여러 변수의 실험결과에 대한 fitting을 시도한 결과, 고 전류영역에서 activation loss 값이 커질수록 ohmic loss 값이 작아지고, mass transfer parameter m 값이 커지는 현상을 발견하였다. 이를 바탕으로 본 연구에서는 activation loss가 고 전류영역에서 작은 값을 갖는 방법을 시도하였고, converge coefficient c 를 도입하여 일정 전류 이상에서는 activation loss 값이 전체적인 성능에 큰 영향을 주지 못하도록 설정해 주었다.

Activation loss 개선을 위하여 Hao's model의 activation loss 영역의 parameter 값을 바탕으로 문제점을 파악하였다.

$$\Delta V = b \log\left(\frac{i + i_{loss}}{i_{loss}}\right) \quad (7)$$

Hao's model의 activation loss인 식 (7)의 경우 current density pa-

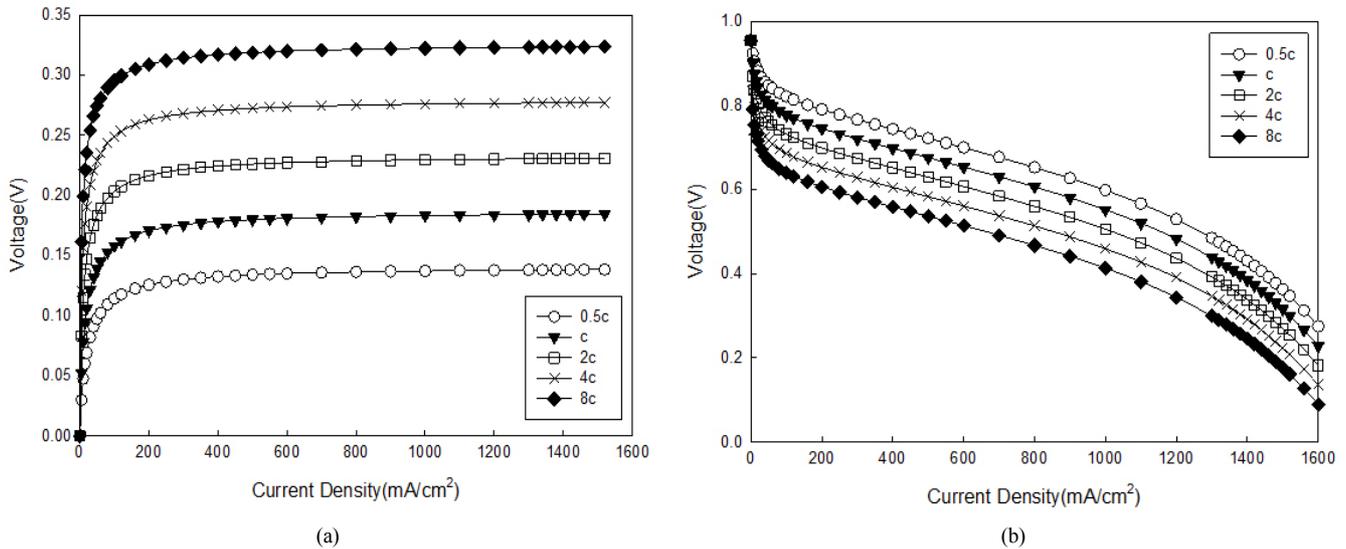


Figure 12. Data fitting results by changing converge coefficient c (a) activation loss (b) polarization curves.

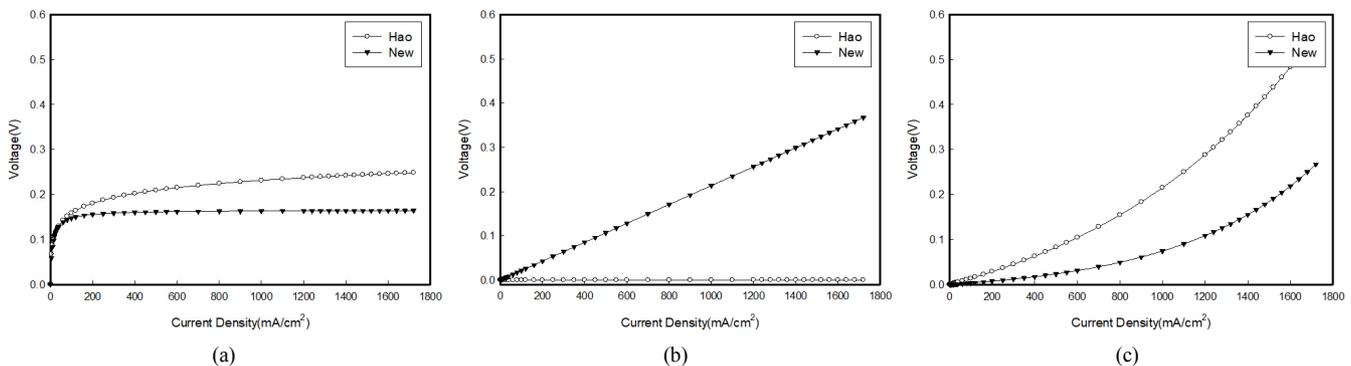


Figure 13. Data fitting results by Hao's model and New model (a) activation loss (b) ohmic loss (c) mass transfer loss.

parameter i_{loss} 의 영향으로 인하여 고 전류 영역에서 큰 activation loss 값을 갖는 비정상적인 경우가 발생하였다. 다양한 조건에서 실험된 자료를 바탕으로 i_{loss} 값을 도출한 결과를 Figure 11에 나타내었다. 대부분의 경우 0.001보다 작은 값을 가졌고, 평균적으로 0.0006의 값을 갖는 것을 알 수 있었다.

Hao's model에서 전류 밀도가 증가함에 따라 activation loss가 계속 증가하는 단점을 개선하기 위하여 i_{loss} 값을 0.0006으로 설정하였다. Current density가 1,000 mA/cm²에서 2,000 mA/cm²로 증가한다고 가정하였을 때, activation loss가 약 10% 정도 증가하는 것을 알 수 있었다. 다양한 운전 조건에서 i_{loss} 값이 달라짐에 따라 activation loss의 증가 폭이 10%보다 더 큰 경우도 있었고, 이때 전체적인 fitting 정확도를 유지하기 위해 고전류에서의 ohmic 또는 mass transfer loss 값이 원래 값보다 작은 값을 갖도록 fitting이 되었다.

본 연구에서는 위와 같이 activation loss가 지속적으로 증가하지 않고, 고 전류 영역에서 일정한 값에 수렴시키기 위하여 converge coefficient를 도입한 activation loss를 다음의 식 (8)과 같이 표현하였다.

$$\Delta V = b \log\left(\frac{ci + i_{loss}}{i + i_{loss}}\right) \quad (8)$$

Hao's model의 activation loss 식 (7)을 식 (8)로 대체한 결과를 다음의 식 (9)로 나타내었다.

$$E = E_{OCV} - b \log\left(\frac{ci + i_{loss}}{i + i_{loss}}\right) - Ri - m[\exp(ni) - 1] \quad (9)$$

새롭게 제시된 식을 사용하면 고 전류 영역에서 activation loss가 일정한 값에 수렴하는 개선된 결과를 얻을 수 있었고, Figure 12의 (a)에서 볼 수 있는 바와 같이 converge coefficient인 c 의 값이 커질수록 activation loss가 수렴하는 값이 커지는 것을 확인할 수 있었고, 실험값을 보다 정확하게 예측할 수 있는 polarization curve의 형태를 (b)에 나타내었다. 또한 current density parameter i_{loss} 는 0.06의 평균값을 가지는 개선된 결과를 얻을 수 있었다.

New model로 data fitting을 수행한 보다 개선된 결과를 Figure 13에 나타내었다. Figure 13의 (a)에서 볼 수 있는 바와 같이 activation loss 값이 Hao's model보다 작은 값으로 수렴하였고, (b)의 ohmic loss의 경우에도 0에 근접한 작은 값으로 수렴하는 경우가 발생하지 않았고, (c)의 mass transfer loss 또한 저 전류 영역에서부터 크게 측정되는 빈도가 줄어들어 fitting의 정확도를 개선한 결과를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 empirical equation을 통해 PEMFC 전압 손실을 연구하기 위하여 polarization curve를 activation loss, ohmic loss, mass transfer loss로 분리하였다. 본 연구에서 사용된 model은 empirical equation의 기초가 되는 Kim's model과 최근 높은 정확도를 갖도록 개선된 Hao's model을 이용하였다. MatLAB application을 이용하여 data fitting을 수행하였고, fitting 결과로부터 도출된 parameter들을 이용하여 각 저항의 그래프를 표현하였다. 각각 분리된 loss는 운전 온도, 압력, 산소 농도와 막 두께를 변수로 한 실험에서 운전조건에 대한 경향성을 파악하는 데 큰 도움이 되었다. 분리된 loss 중에서 운전 온도와 막 두께는 ohmic loss, 압력과 산소 농도는 mass transfer loss에 주로 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

전체적으로 뛰어난 정확도를 보였던 Hao's model과 Kim's model이 일부 loss 영역에서 높은 정확도를 유지하지 못하는 것을 알 수 있었다. 특히 Hao's model의 경우 Kim's model과 달리 activation loss가 고 전류 영역에서도 계속 증가하였고, ohmic loss가 zero에 수렴하는 경우가 발생할 뿐만 아니라, mass transfer loss가 저 전류 영역에서부터 큰 값을 갖는 비정상적인 경우도 발생하였다.

Empirical equation을 개선하기 위하여 각 모델의 장단점에 대한 해석을 수행하였고, 본 연구에서는 새로운 parameter인 converge coefficient를 도입하여 개선된 model을 제시하였다. Converge coefficient를 도입한 새로운 model은 Hao's model의 단점을 대부분 보완하여 activation loss가 고 전류 영역에서 지속적으로 증가하지 않았고 특정 값에 수렴하는 우수한 결과를 보였다. 또한 ohmic loss도 전류 밀도 증가에 비례하여 증가하였으며, mass transfer loss는 저 전류 영역에서 큰 값을 갖지 않는 개선된 결과를 얻을 수 있었다. Converge coefficient를 도입한 새로운 model을 이용하여 저 전류와 고 전류의 전 영역에서 실험값을 보다 정확하게 예측할 수 있는 개선된 결과를 얻을 수 있었다. 본 연구에서 진행된 바와 같이 polarization curve의 loss를 여러 영역으로 분리하고 각각의 운전 조건에 대한 데이터 분석을 통하여 개선하는 기법을 사용함으로써 empirical equation을 이용한 연료전지 실험결과 예측의 정확도를 향상시킬 수 있었다.

감 사

이 논문은 산업통상자원부가 지원한 '혁신도시 공공기관연계 육성 사업'으로 지원을 받아 수행된 연구 결과입니다(과제명: 전기·ESS 기반 에너지산업 혁신생태계 구축사업).

References

1. Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. Cho, and X. C. Adroher, A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, *Appl. Energy*, **88**, 981-1007 (2010).
2. T. Horde, P. Achard, and R. Metkemeijer, PEMFC application for aviation: Experimental and numerical study of sensitivity to altitude. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 10818-10829 (2012).
3. O. Z. Sharaf and M. F. Orhan, An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **32**, 810-853 (2014).
4. T. Wilberforce, A. Alaswad, A. Palumbo, M. Dassisti, and A. G. Olabi, Advances in stationary and portable fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 16509-16522 (2016).
5. T. H. Bradley, B. A. Moffitt, D. N. Mavris, and D. E. Parekh, Development and experimental characterization of a fuel cell powered aircraft, *J. Power Sources*, **171**, 793-801 (2007).
6. M. Ball and M. Weeda, The hydrogen economy - Vision or reality?, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 7903-7919 (2015).
7. J. Wishart, Z. Dong, and M. Secanell, Optimization of a PEM fuel cell system based on empirical data and a generalized electrochemical semi-empirical model, *J. Power Sources*, **161**, 1041-1055 (2006).
8. M. Secanell, J. Wishart, and P. Dobson, Computational design and optimization of fuel cells and fuel cell systems: A review, *J. Power Sources*, **196**, 3690-3704 (2011).
9. S. Busquet, C. E. Hubert, J. Labbé, D. Mayer, and R. Metkemeijer, A new approach to empirical electrical modelling of a fuel cell, an electrolyser or a regenerative fuel cell, *J. Power Sources*, **134**, 41-48 (2004).
10. W. Lee, G. Park, T. Yang, Y. Yoon, and C. Kim, Empirical modeling of polymer electrolyte membrane fuel cell performance using artificial neural networks, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, 961-966 (2004).
11. J. H. Lee, T. R. Lalk, and A. J. Appleby, Modeling electrochemical performance in large scale proton exchange membrane fuel cell stacks, *J. Power Sources*, **70**, 258-268 (1998).
12. P. Argyropoulos, K. Scott, A. K. Shukla, and C. Jackson, A semi-empirical model of the direct methanol fuel cell performance Part I. Model development and verification, *J. Power Sources*, **123**, 190-199 (2003).
13. J. Lee and T. R. Lalk, Modeling fuel cell stack systems, *J. Power Sources*, **73**, 229-241 (1997).
14. K. Haraldsson and K. Wipke, Evaluating PEM fuel cell system models, *J. Power Sources*, **126**, 88-97 (2004).
15. J. Kim, S. Lee, and S. Srinivasan, Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation, *J. Electrochem. Soc.*, **8**, 2670-2674 (1995).
16. G. Squadrito, G. Maggio, E. Passalacqua, F. Lufano, and A. Patti, An empirical equation for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) behaviour, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 1449-1455 (1999).
17. L. Pisani, G. Murgia, M. Valentini, and B. D'Aguzzo, A new semi-empirical approach to performance curves of polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources*, **108**, 192-203 (2002).
18. S. D. Fraser and V. Hacker, An empirical fuel cell polarization curve fitting equation for small current densities and no-load operation, *J. Appl. Electrochem.*, **38**, 451-456 (2008).
19. D. Hao, J. Shen, Y. Hou, Y. Zhou, and H. Wang, An improved empirical fuel cell polarization curve model based on review analysis, *Int. J. Chem. Eng.*, **16**, 1-10 (2016).
20. X. Liang, G. Pan, L. Xu, and J. Wang, A modified decal method for preparing the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells, *Fuel*, **139**, 393-400 (2015).
21. C. Jung, W. Kim, and S. Yi, Optimization of catalyst ink composition for the preparation of a membrane electrode assembly in a proton exchange membrane fuel cell using the decal transfer, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 18446-18454 (2012).