

# 고분자 전해질 연료전지의 개방회로 전위차 측정 및 분석

김홍진\*, 김유신<sup>+</sup>, 김홍열<sup>++</sup>

## Measurement and Analysis of Open Circuit Potential in PEFC

H. G. Kim\*, Y. S. Kim<sup>+</sup>, H. Y. Kim<sup>++</sup>

### Abstract

The discrepancies between theoretical values and measured data of PEFC(Proton Exchange Fuel Cell) is carried out for the machine tool power generation. Rudimental approach of theoretical fuel cell open circuit potential using Gibbs free energy is employed for the examination of PEFC module. The stack temperature, stack voltage and stack current are measured during the operation of PEFC module. It is found that stack voltage and current values show the pronounced discrepancy with the results calculated by Gibbs free energy approach. It is analysed that the discrepancy is due to activation polarization, concentration overvoltage and ohmic overvoltage.

**Key Words :** PEFC(고분자전해질 연료전지), Open circuit potential(개방회로 전위차), Stack voltage(스택전압), Stack current(스택전류), Polarization(분극현상)

## 1. 서론

연료전지(Fuel Cell)는 소규모 실험 장치를 이용하여 순수한 과학적 욕구를 채워주기 위한 연구로 시작되었다. 1839년 영국의 W.R. Grove는 황산 용액에 두 전극을 담고 산소와 수소를 흘려주어 전기를 발생하였다<sup>(1)</sup>. 주로 산소와 수소의 반응을 이용한 실험들이었으며, 전극 물질로는 값비싼 금이나 백금을 사용했기 때문에 실용화는 염두에 두지 않았던 순수한 실험실 규모의 연구들이었다. 확실한 원리나 전극 메커니즘에 근거한 본격적인 연구는 20세기 중반 이후이다. 20세기 초반 연구의 특징은 Jungner가 최초로 제안했던 "산화 환원(redox)" 전지 시스템들에 대한 연구였다. 이 시스템은 화학 반응이 일어나는 장소와

전극 반응이 생기는 장소를 분리함으로써, 산소와 수소 가직접 만나는 것을 방지할 수 있다는 장점이 있다. 이와 같은 연구를 기반으로 하여 아시아권을 비롯한 국외의 연료전지 개발현황은 연구개발에 있어 괄목할 만한 성장을 얻게 되었고 실용화 방안을 고려중인 상태이다. 하지만 국내의 기술수준은 연구기간, 연구인력, 연구비의 열세로 인해 선진국에 비해 크게 뒤떨어져 있는 상태이다. 실제로 미국의 경우 Energy Partner가 1993년에 일본의 경우 Mazda가 1992년에 처음으로 시험용 연료전지 전동차를 개발한 것과 비교하면 우리나라의 연료전지 자동차의 개발은 선진국에 비해 다소 뒤져 있는 것으로 볼 수 있다<sup>(2)</sup>. 또한 환경규제가 가시화되고 기후변화협약(선진국 2012년까지 1990년 배출량 대비 평균 5.2%감축의무) 등에 대

\* 김홍진, 전주대학교 기계공학과 (hkim@jj.ac.kr)  
주소: 560-759 전북 전주시 완산구 효자동 3가 1200번지  
+ 전주대학교 대학원 기계공학과  
++ 전주대학교 공학기술종합연구소

응한 국내 에너지 정책의 핵심 기초가 미래사회 요구에 부응하는 친환경적 에너지산업 구조로의 전환이 시급한 실정이다. 이에 연료전지는 차세대대체에너지로서 육성해야할 정책과제로 자리잡아가고 있으며 비상전원용, 가정용, 휴대용, 자동차용, 발전소용 등 여러 산업분야에 부합하여 개발되어야 한다. 따라서 연료전지의 성능향상, 대면적화, 신뢰성 및 장기성능 제고 등에 대해서 보다 집중적인 연구가 이루어져야 할 것으로 보인다.

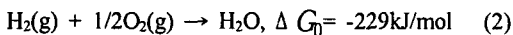
본 논문에서는 전원 공급을 위한 일반 동력원 및 비상전원 동력원으로 적합한 고분자 연료전지 시스템의 이론식을 Gibbs free energy를 이용하여 정식화하였으며, 또한 스택을 통하여 출력되는 전압과 전류특성을 시간에 따라 조사하고 전압 및 전류의 손실원인에 대하여 규명하였다. 이러한 연료전지는 화학반응을 통하여 화학에너지를 직접 전기에너지로 바꾸는 에너지 전환 장치이며 재충전이 필요 없는 무공해 발전시스템이다<sup>(3,4)</sup>. 평가방법으로 연료전지 시스템의 시간에 따른 전압과 전류를 측정하여 Gibbs free energy의 결과와 비교하였으며, 또 발생된 전위의 손실원인에 대한 연구를 수행하였다. 실험결과에서 이론해석을 통한 결과는 연료전지 시스템의 결과와 다소 차이를 보였으며, 이 원인은 연료전지를 통하여 수소와 산소가 반응할 때 분극현상과 내부저항 그리고 확산에 의한 영향임을 알 수 있었다.

## 2. 이론해석 및 출력특성

연료전지는 연료의 화학에너지를 직접전기에너지로 변환시키는 장치로 연료전지를 통해 얻어질 수 있는 이론적인 최대 에너지는 식 (1)과 같이 Gibbs Free Energy 변화  $\Delta G$ 와 관계가 있다.

$$\Delta G = \Delta h - T\Delta s \quad (1)$$

여기서,  $\Delta h$  : 반응 Enthalpy 변화,  $\Delta s$  : 반응 Entropy 변화,  $T$  : 절대온도 (K)이다. 25 °C의 온도와 1atm의 가스 압력에서 수소와 산소가 반응할 때의 Gibbs 자유에너지 변화  $\Delta G_0$ 은 다음과 같다.



여기서,  $\Delta G_0$ 가 음의 값을 나타내는 것은 시스템으로부

터 에너지를 방출하는 것을 의미한다. 수소가 연소되어 열을 얻는 것과 같이 수소의 에너지 함량 (여기서 반응 Enthalpy는 연소 Enthalpy 또는 Heat value, Lower heating value(LHV))이 연료전지의 전기에너지로 모두 전환되지는 않는다. 여기서  $n$ 을 반응식당 교환되는 전자의 수라고 하면 아래의 식으로부터 평형상태에서의 Cell 전위차를 얻을 수 있다. 여기서  $K$ 는 패러데이 상수 (96487A-s/mol)이다.

$$\Delta G_0 = -n K_j E_0 \quad (3)$$

연료로서는 주로 천연가스로부터 쉽게 생산해 낼 수 있는 수소와 공기 중의 산소가 사용되는데 수소와 산소는 각각 양극과 음극에서 전자를 주고받는 반응에 참여하며 양극에서 음극으로 흐른 전자를 이용한다. Fig. 1은 연료전지의 양극과 음극에서 일어나는 전극반응 원리를 나타낸다<sup>(5)</sup>. 아래의 그림에서와 같이 연료전지는 작동연료인 수소를 공급함과 동시에 대기 중의 산소를 화학적 반응을 시켜 요구되는 전기, 즉 기계적 에너지를 얻게 되는데, 여기서 발생된 기계적 에너지를 이용하여 휴대용, 가정용, 공작기계의 비상 전원용으로 작동이 가능하다.

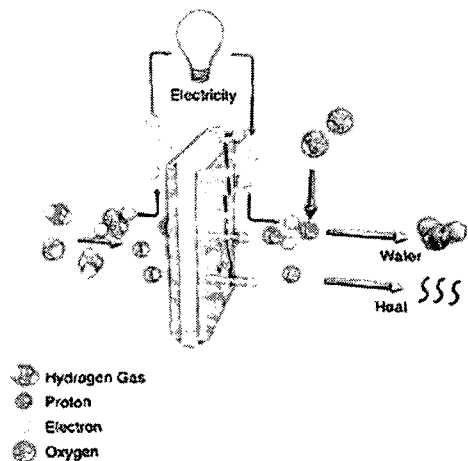


Fig. 1. Schematic diagram of PEFC

아래의 Fig. 2는 연료전지의 동작온도에 따른 출력특성을 나타낸 것이다. 이중에서 PEFC는 작동온도가 상온에서 운전이 가능하여 가장 많이 연구개발이 되고 있으며, SOFC는 산업용도로서 공장의 전원관리 및 발전용으로 사용되고 있다.

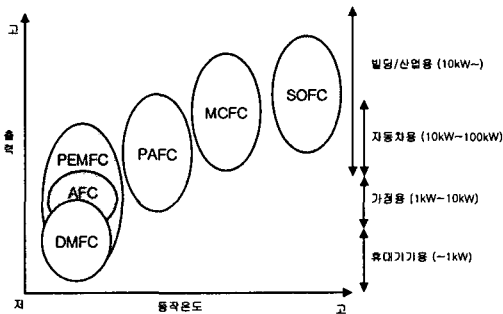


Fig. 2. Operating region of fuel cell

### 3. 결과 및 고찰

정식화된 전위차 수식을 이용하여 단위전지(연료전지 스택 1개)의 전위차를 계산하면 전위차  $E(T, P) = 1.187$  V가 된다. 상기의 식 (3)에서  $n = 2$ ,  $F = 96487$  C/mol (Faraday's constant)이고 계산된 화학적 전위차는 평형상태, 즉 전류가 흐르지 않는 상태에서의 표준가역셀전위차 (Standard reversible cell potential)이다. 이 값은 표준상태에서 연료전지의 이론적 전위(Potential)가 최대로 되는 것을 나타낸다. 반응 Enthalpy가 완전하게 전기에너지로 전환되는 것은 열적중립전위(Thermal neutral potential)을 의미한다. 다음의 Fig. 3은 실험을 위하여 설계된 PEFC System 설계 구성도이다.

본 논문에서는 Gibbs Free Energy를 기준으로 유도된 액체상태 및 기체상태의 개방회로의 전위차식으로부터 성능평가를 위하여 연료전지의 전압과 전류특성을 실험하였다. 결과식들의 정확성을 검증하기 위하여 1.2KW급 연료전지시스템을 구동하여 시간에 따른 출력 특성을 고찰하였다. 출력용 부하는 1KW급 전열 Heater를 이용하였고 출력 측 부하의 급격한 상승을 막기 위하여 보호용 차단회로를 장착하여 실험을 실시하였다.

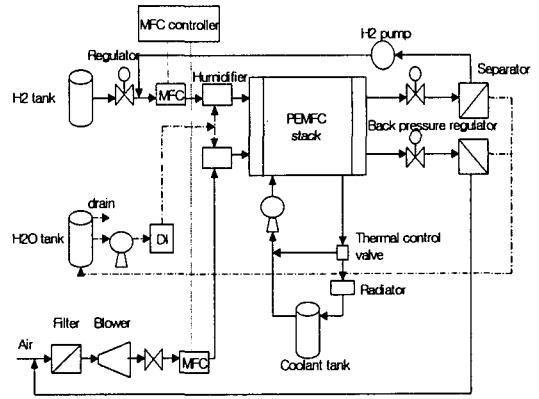


Fig. 3. Diagram of PEFC system design

위의 실험방법 및 절차에 의하여 측정된 연료전지 시스템의 전압 및 전류 특성은 다음과 같다. 아래의 Fig. 4에서는 연료전지 시스템의 시간에 따른 출력특성을 나타낸 것으로 시스템 가동 후 2분이 지나서 연료의 소모율이 증가하는 것을 볼 수 있으며, stack voltage가 급격히 증가하는 것을 확인하였다. stack voltage는 34V에서 안정된 값을 기록하였으며, stack ampere는 10A에서 안정된 출력을 보였다. stack temperature는 40℃ 부근에서 최대치를 기록하며, 안정된 데이터를 획득할 수 있었다. 또 PEFC의 작동온도가 대체적으로 낮기 때문에 별도의 냉각기가 필요로 하지 않고 공기 냉각방식으로 실험할 수 있었다.

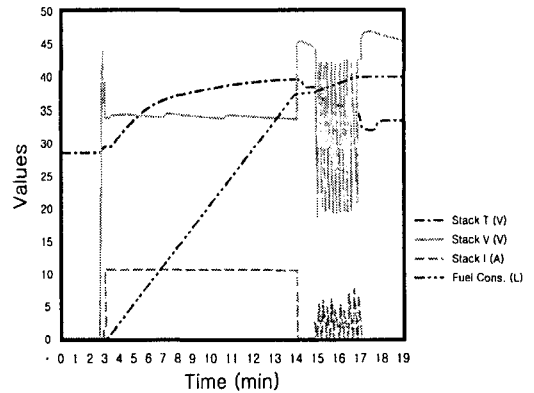


Fig. 4. Time dependent output of PEFC system

여기서 부하로 사용한 전열 히터의 내부저항이 3.5 Ω인 점과 연료전지 모듈의 전압-전류 성능곡선<sup>6, 7)</sup>을 비교하였을 때 오옴의 법칙과 성능곡선을 동시에 만족시키는 출력전압과 전류가 각각 34V, 10A가 될 것이라는 예측과 일치하였다. 여기서 주목할 점은 이론적으로 연료전지는 단위전지 당 1.187V의 전위를 얻을 수 있는데 본 실험조건에서의 연료전지시스템(단위전지 47개)에서는 34V의 전위를 얻을 수 있었고 이는 단위전지 당 0.729V에 해당한다. 이러한 전위손실을 설명하기 위해 Table. 1에서는 스택의 개수에 따른 단위전지의 이론전위와 연료전지시스템의 실제전위를 비교하였다.

Table 1. 이론전위와 연료전지시스템의 실제전위

Stack 수 (EA)	이론전위 (V)	실제전위 (V)	이론치와 실제치의 차이(V)
1(unit)	1.187	0.729	0.458
2	2.374	1.458	0.916
3	3.561	2.187	1.374
4	4.748	2.916	1.832
5	5.935	3.645	2.29
10	11.87	7.29	4.58
15	17.81	10.94	6.87
20	23.74	14.58	9.16
25	29.68	18.23	11.45
30	35.61	21.87	13.74
47	55.79	34	21.526

이론전위와 실제전위와의 전위차는 Table. 1에서와 같이 스택의 수에 비례하여 증가되며, 이론전위에 의한 스택의 전압과 실제전위에 의한 전압은 서로 보상된 값으로 두 전위의 차를 출력하였다. 이와 같은 전위차가 발생되어 생긴 손실을 과전압(Overvoltage)이라 하며, 특징적으로 양전극에서의 과전압은 매우 크고 음전극에서의 과전압은 작다. 또한 개회로 전위에서 전류가 증가하면 전지의 전압이 낮아지며, 낮은 전류밀도에서 전위는 로그함수에 따라 감소하고

높은 전류밀도에서는 직선적으로 감소한다. 이 후 전류밀도를 계속 높여나가면 전위는 급격히 떨어지게 되고 결국 0에 이르게 된다.

이러한 손실을 일으키는 원인이 되는 현상들은 낮은 전류밀도에서 나타나는 Activation Polarization은 전극표면에서 산화환원반응의 화학반응 속도가 늦어져 일어나는 현상이며 특히 음극에서의 산소 환원반응이 가장 늦어 이 단계에서의 전위손실의 대부분을 차지한다<sup>8)</sup>. Ohmic Overpotential은 고분자 전해질의 저항으로써 수소이온 전도도에 직선적으로 반비례하는데 특히 가습조건에 민감한 영향을 받게 된다. 높은 전류밀도에서 급격히 전위가 떨어지는 현상(Diffusion)은 전극표면에 공급된 반응물(수소와 산소)의 대부분이 소모되어 반응물의 농도가 급격히 낮아진 결과이다. 본 실험조건에 따른 결과(10A, 34V)에서 연료전지시스템의 전압-전류 성능곡선을 참조하면 오옴저항이 지배하는 평탄한 손실이 시작되는 부분임을 확인할 수 있다. 따라서 Table. 1에 나타난 34V의 실제전위는 56V의 이론전위에 비해 22V의 손실전위를 보이는데 이는 대부분 Activation Polarization에 의한 손실임을 알 수 있고 Ohmic Overpotential에 의한 손실이 일부만 존재되어 있다는 것을 실험 및 측정을 통하여 알 수 있었다.

#### 4. 결론

본 논문에서는 연료전지의 성능평가와 손실원인을 파악하기 위하여 개방회로 전위차에 대한 수식을 정립하고 연료전지 시스템을 이용하여 시간에 따른 Stack의 내부온도, Stack의 전류 및 전압을 측정하였다. 본 실험조건에서 연료전지로부터의 전위는 이론전위에 비하여 약 60%로 효율이 아주 우수한 편이며, 그중에서 출력손실의 원인은 활성분극, 내부저항이 주된 경우로 확인할 수 있었다. 또한 전류밀도를 더욱 높여 실험한다면 확산분극이 중요한 손실의 원인이 될 것이라고 예측할 수 있었다. 이를 통하여 고분자 전해질 연료전지시스템의 성능평가와 더불어 손실원인을 파악할 수 있었다.

#### 후기

본 연구는 산업자원부 한국산업기술재단(KOTEF)의 지원에 따른 지역전략사업 석·박사 연구인력 사업의 연구결과입니다.

## 참 고 문 헌

- (1) Oh, I. H., 2002, "PEMFC Technique of Vehicle Power", *HYUNDAI Fuel Cell Workshop*, pp.97-114.
- (2) Kim, H. G., Nah, S. C., Kim, S. C., Kang, Y. W., Yang, G. E., Lee, H. K. and Choi, M. C., 2004, "A Study on the Dynamic Analysis in the Shaft of Turbo-Blower for Fuel Cell", *KSMTE*, Vol 13, pp.81-87.
- (3) Kim, H. G., Kang Y. W. and Yu, G. H., 2003, "A Study on the Vehicle Dynamics Design of Mini-BAJA Driven by Battery", *Journal of the institute for engineering and technology*, Vol. 9, No. 1, pp.41-48.
- (4) Kim, H. G., Kang Y. W. and Yu G. H., 2003, "A Study on the Motor Control System Driven by Battery", *Proceedings of the KSMTE Fall Conference 2003*, pp.195-200.
- (5) Kim, H. G., Kang Y. W. and Kim, Y. S., 2004, "Fundamental Study on Performance Analysis and Design of Fuel Cell Vehicle", *Proceedings of the KSMTE Spring Conference 2004*, pp.178-183.
- (6) F. Laurencelle, R. Chahine, J. Hamelin, K. Agbossou, M. Fournier, T. K. Bose, and A. Laperriere, 2001, "Characterization of a Ballard MK5-E Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack", *Fuel Cells*, 1, No. 1, pp.66-71.
- (7) Nexa™ Power Module User's Manual, 2003, Ballard Power Systems, pp.181-202.
- (8) Jiang, R. and Chu D., 2001, "Stack Design and Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 93, No. pp.1-2.