

## 당량비 조건에 따른 PEM단위 연료전지의 과도 응답 특성 및 공기극 플러딩 연구

조 준현<sup>1)</sup>, 김 한상<sup>2)</sup>, 민 경덕<sup>3)</sup>

### Transient response of unit PEMFC with the visualization study of cathode flooding under different stoichiometries

Junhyun Cho, Hansang Kim, Kyoungdoug Min

**Key words** : PEM fuel cell(고분자전해질형 연료전지), Transient response(과도 응답),  
Water management(물 관리), Stoichiometry(당량비), Cathode flooding(공기극 플러딩)

**Abstract** : The transient response of PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) is important criteria in the application of PEM fuel cell to real automotive system. In this work, using a transparent unit PEM fuel cell, the transient response and cathode flooding during load change are investigated. The cell voltage is acquired according to the current density change(0.3A/cm<sup>2</sup> to 0.6A/cm<sup>2</sup>) under various stoichiometry conditions and different flooding intensities, Also the cathode gas channel images are obtained by CCD imaging system simultaneously. The different level of undershoots appeared at the moment of load changes under different cathode stoichiometries and flooding intensities. The correlation of the dynamic behavior with stoichiometry and cathode flooding is induced from the results of these experiments.

#### Nomenclature

$\tau_k$  : time constant for species transport  
 $\delta_{GDL}$  : thickness of gas diffusion layer  
 $D_g^{eff}$  : effective diffusivity of gas

#### 1. 서론

고분자전해질형 연료전지가 현재 자동차의 동력원으로 쓰이는 내연기관을 대체하기 위해서는 개선해야 할 여러 문제들이 남아있지만, 특히 출력 변화에 따른 응답특성이 우수해야 한다. 즉 시동, 가속 및 감속 시에 응답이 빨라야 하며 동시에 안정적인 작동이 가능해야 하는 것이다. 동적 반응특성은 자동차의 품질을 좌우하는 중요한 요소로서, 이는 결국 부하의 변화에 따른 연료전지의 동적 특성 파악이 필수적임을 나타낸다. 이와 같이 과도 응답 특성에 관한 연구는 연료전지 전체 시스템의 설계 뿐만 아니라 시스템의 운전 전략 수립에 중요한 역할을 한다.

하지만 지금까지 고분자전해질형 연료전지의 정상 상태에 관한 연구는 많이 이루어져 왔으나 동적 특성에 관한 연구는 모델링의 복잡성 및 실시간 측정 기술의 부재 등으로 인해 매우 제한된 연구만이 진행되어 온 것이 사실이다.

과도 응답에 관한 수학적 모델링 연구는 실험적인 연구에 비해 활발히 진행되어 왔다. Yun Wang<sup>(2)</sup> 등은 3차원 동적 모델을 개발하여 고분자전해질형 연료전지가 정상상태로 이르기까지 전해질막의 물 축적 효과 때문에 10초 오더의 시간이 소요된다는 결과를 얻었으며, Shimpalee<sup>(2)(3)</sup> 등은 3차원 모델을 개발하여 고정된 당량비(Stoichiometry) 조건에서 전압 변화 시의

1) 서울대학교 대학원 기계항공공학부

E-mail : gejjh01@snu.ac.kr

Tel : (02)880-7124 Fax : (02)874-2001

2) 서울대학교 기계항공공학부

E-mail : hsk007@snu.ac.kr

Tel : (02)880-1705 Fax : (02)874-2001

3) 서울대학교 기계항공공학부

E-mail : kadmin@snu.ac.kr

Tel : (02)880-1661 Fax : (02)883-0179

전류밀도의 오버/언더슈트(Overshoot/Under-shoot) 현상을 예측하였다.

과도 응답에 관한 실험적 연구로는, Kim<sup>(4)(5)</sup> 등의 당량비(Stoichiometry), 수소 저장 용기(reservoir), 연료 희석(fuel dilution)에 따른 고분자 전해질형 연료전지의 과도 상태에서의 오버슈트/언더슈트 현상에 관한 연구가 있었고, Yan<sup>(6)</sup> 등은 온도, 습도, 공급 유량, 유로 채널 형상에 따른 동적 특성에 관한 연구를 진행하였다.

부하 변화 시 연료 전지의 과도 응답 특성의 주된 요인이 물질 전달의 시간 지연 특성 때문이라는 것은 기존 시뮬레이션 연구에서 밝혀졌으나 기존의 과도 응답 특성에 관한 실험적 연구는 현상 분석에만 집중되어 있고, 과도 응답 특성 양상에 대한 원인 분석이 부족하다.

본 연구에서는 과도 응답 특성을 물질 전달을 막는 공기극 플러딩 현상과 연계하여 실험적으로 검증하기 위하여 직접 가시화 셀을 설계하고 제작하여 세 가지의 당량비 조건(과다, 표준, 부족)에서 과도 응답 실험을 진행하였다. 또한 같은 유량 조건에서 플러딩 정도를 다르게 하여 과도 응답 특성을 살펴 보았다.

## 2. 실험 장치 및 실험 조건

### 2.1 가시화 단위 연료전지

공기극 플러딩 현상을 관찰하기 위하여 공기극 쪽에 아크릴 윈도우를 사용하여 가시화 셀을 제작하였다. 수소극은 상용 연료전지와 같은 흑연 분리판을 사용하였고, 유로 채널은 양쪽 모두 너비 0.8mm, 깊이 1mm의 평행굴절형(parallel-serpentine type)으로 설계하였다. 그리고 금으로 도금된 집전판을 사용하였으며, 방열판과 쿨링팬을 장착하여 팬속도를 제어하여 효과적으로 온도 관리가 될 수 있도록 하였다.

본 연구에 사용된 전해질막은 Nafion<sup>®</sup> 112이며 유효 면적은 25cm<sup>2</sup>, 두께는 50.8μm 이다.

### 2.2 연료전지 스테이션

본 연구의 실험은 Fig. 1에서와 같이 1KW용량의 연료전지 테스트 스테이션에서 진행되었다. 고순도 수소(99.999%) 및 고순도 공기를 공급하였으며, 온도는 PID 컨트롤러를 사용하여 제어하였고, 버블형 가습기를 사용하여 습도를 조절하였으며, 로더(Electric Loader)를 사용하여 전류밀도를 제어하였다. 전류밀도 변화에 따른 연료전지의 전압 변화 값을 보다 정확하고 빠르게 얻기 위하여 National Instrument사의 USB6009 보드를 사용하고 LabVIEW로 프로그래밍하여 100Hz로 전압 데이터를 PC로 받아들여 해석하였다. 그리고 Lumenera 사의 Infinity 1 CCD카메라와

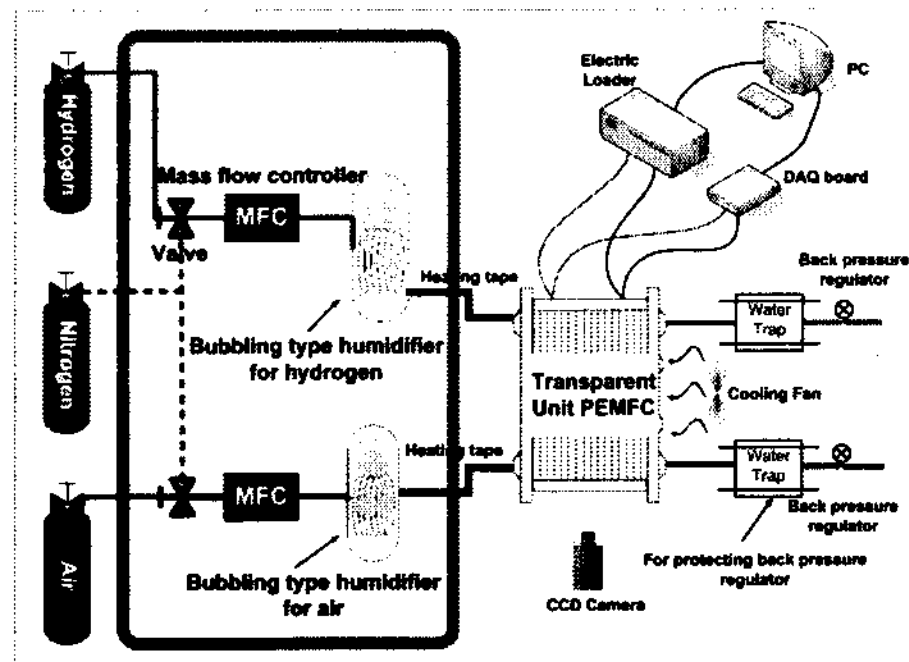


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

Nikon Micro 60mm 렌즈를 이용하여 1초 간격으로 공기극 유로 이미지를 촬영하여 pc로 전송하여 저장하였다.

### 2.3 실험 조건

본 연구의 모든 실험은 작동온도 40℃, 수소극 당량비 1.2, 수소극, 공기극 습도 100%, 1기압 조건에서 수행 되었다.

#### 2.3.1 전류 밀도 변화 구간 설정

본 연구에서는 전류 밀도의 순간적인 변화에 따른 과도 상태의 전압 신호를 분석 하였다. 먼저 정상상태의 I-V분극 곡선을 얻은 후, 전압 값이 연료전지의 주 작동 구간인 0.5-0.7V 범위에 있으면서 연료전지 출력 변화가 약 50% 가 되도록 전류 밀도 변화 폭을 결정하였다.

전류 밀도 0.3A/cm<sup>2</sup>(7.5A)에서 정상상태 전압 값이 약 0.7V로 출력이 5.25W이고, 0.6A/cm<sup>2</sup>(15A)에서 전압이 0.54V이고, 출력 8.1W로 적절한 값을 가지므로 7.5A에서 15A로 로더를 이용하여 전류 값을 변화시키도록 하였다.

#### 2.3.2 공기극 당량비에 따른 과도 응답 특성 실험

0.6A/cm<sup>2</sup>(15A)에서의 당량비를 기준으로 하여 유량은 고정 시키고 수소 당량비는 1.2, 공기극 당량비를 2.0(보통), 1.6(부족), 4.0(과다)의 3가지로 설정하여 연료전지를 전류 밀도 0.3A/cm<sup>2</sup>(7.5A)에서 5분간 운전 후 0.6A/cm<sup>2</sup>(15A)로 변화시켜(부하증가) 그에 따른 전압 값과 동시에 공기극 이미지를 1초마다 얻었다.

#### 2.3.3 플러딩 정도에 따른 과도 응답 특성 실험

공기극 유량을 0.6A/cm<sup>2</sup>에서 당량비가 1.6이 되도록 설정하고, 0.3A/cm<sup>2</sup> 상태에서 10초간 운전 후 부하 변화를 주었을 경우와 5분간 운전 했을 때로 나누어 초기 플러딩 상태를 다르게 하여 그에 따른 과도 응답 특성을 비교해 보았다.

### 3. 실험 결과 및 해석

#### 3.1 공기극 당량비에 따른 과도 응답 특성

Fig. 2은 공기극 당량비가 1.6, 2.0, 4.0 경우에 대한 전압 값을 나타내고 있다. 순간적인 전류 밀도 변화에 대해 전압 값이 정상 상태 값보다 떨어지는 언더슈트(Undershoot) 현상이 나타나고 약 50초 정도 후에 정상 상태에 이르는 사실을 확인할 수 있다.

또한 공기극 당량비가 클수록 가스 공급이 원활하여 전압 값의 변동이 크지 않은 사실을 확인할 수 있다.

Fig. 3는 부하 변화 후 시간에 따른 공기극 채널 이미지를 나타낸 것이다. 부하 변화 후 2초 때의 이미지부터 채널에 수증기가 급격히 생기는 것을 확인할 수 있고, 시간이 지날수록 나타나는 수증기량이 많아지다가 7초 이후부터 수증기들이 응결하여 물을 형성하는 모습을 알 수 있다. 즉, 부하 변화 후 생성되는 물이 촉매층에서 가스확산층(GDL)을 지나 채널면까지 올라오는 시간이 약 1초 정도 소요된다는 사실을 의미한다. 가스가 채널에서 가스확산층을 거쳐 실제 반응이 일어나는 삼상계면(tripple phase boundary)에 도달하여 화학 반응이 일어나는데, 순간적으로 증가하는 수증기들이 기체확산층의 다공성공간(pore)를 막게 되어

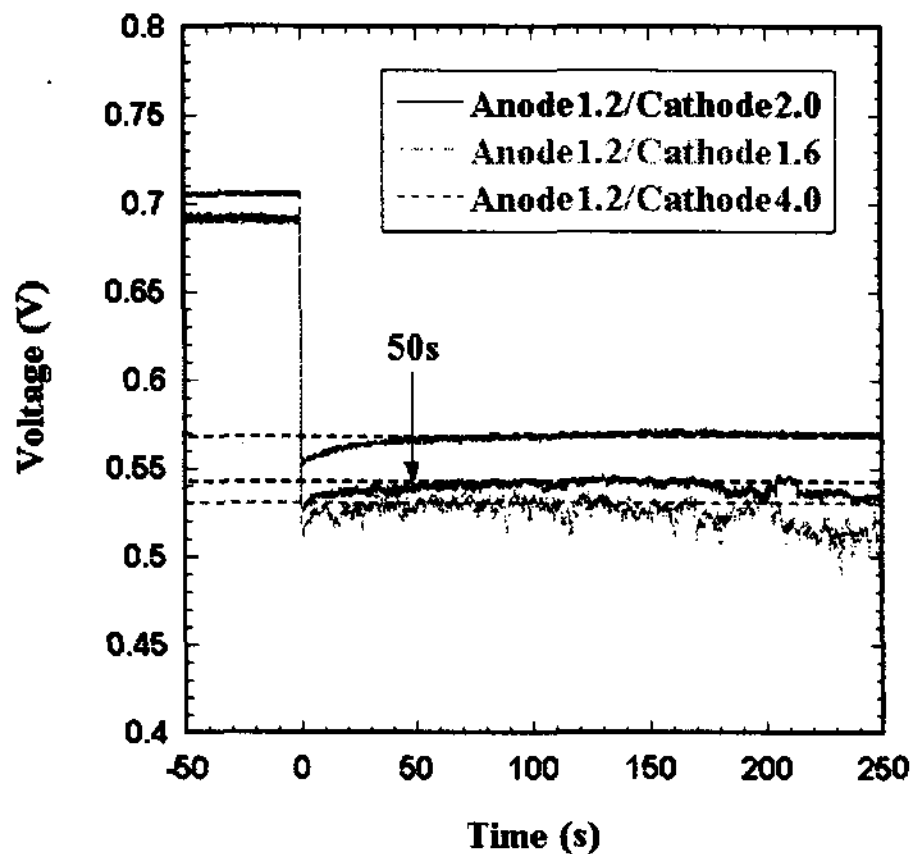


Fig. 2 The voltage responses when the current density changed 0.3A/cm<sup>2</sup> to 0.6A/cm<sup>2</sup> under different cathode stoichiometries (1.6/2.0/4.0 at 40°C, RH100%, 1atm)

가스의 확산을 방해하므로, 순간적인 성능 저하가 나타나게 된다. 또한 수증기들이 채널을 막아 채널에서 기체확산층으로의 가스 대류(convection)를 저하시키므로 연료전지 성능이 하락한다.

가스가 기체확산층을 통과하는 시간은

$$\tau_k = \frac{\delta_{GDL}^2}{D_g^{eff}} \quad (1)$$

로 간단히 계산 할 수 있으며,  $\delta_{GDL}$ 은 약 0.3mm, 일반적인 다공성 GDL에서  $D_g^{eff}$ 는  $10^{-5}m^2/s$ 이므로  $\tau_k$ 는 약 0.01초의 오더를 가진

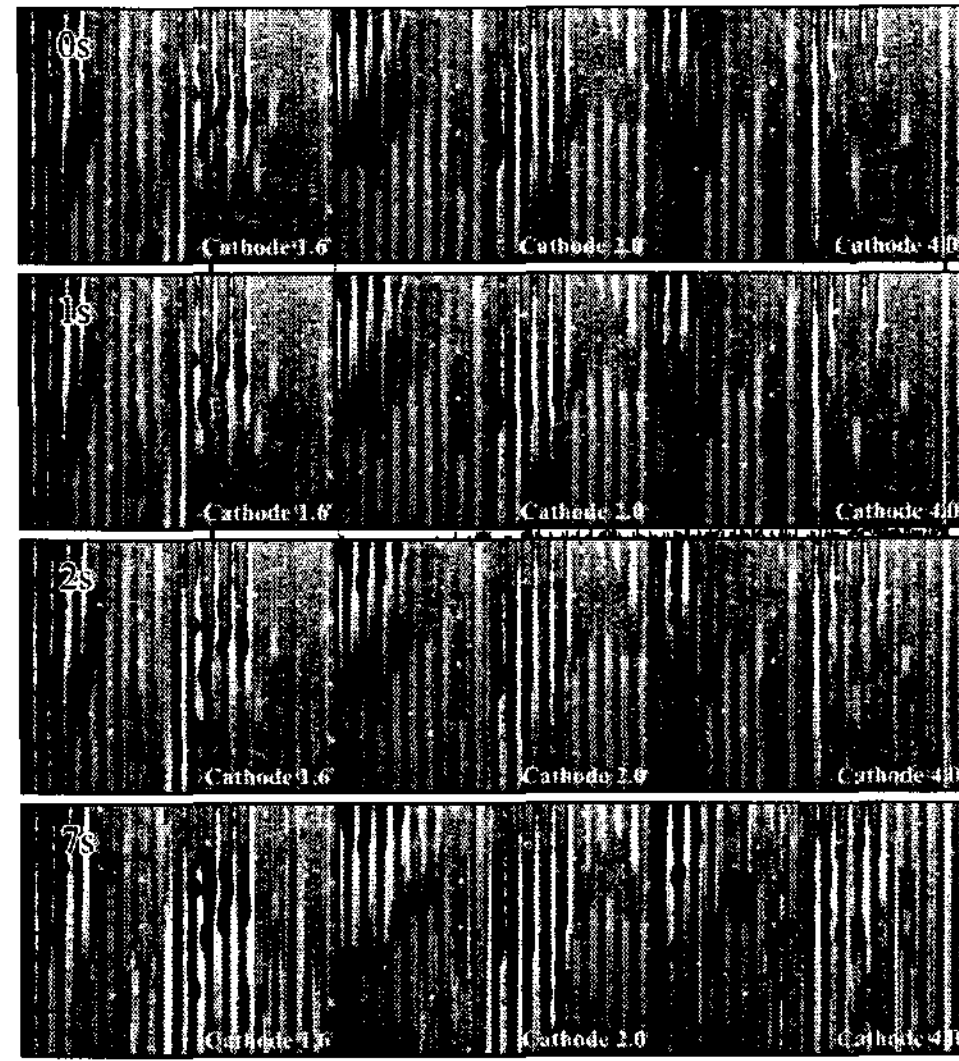


Fig. 3 Images of cathode channel flooding under different stoichiometries(1.6/2.0/4.0 at 40°C, RH100% 1atm)

다<sup>(1)</sup>. 즉 가스의 확산 시간의 제한 때문에 순간적인 부하 변화에 대해 연료전지의 성능이 저하되는 언더슈트 현상이 나타나는 것이다. Fig. 4는 Fig. 2을 -1초에서 5초까지 자세하게 나타낸 그래프로써, 약 1초 이내에서 성능이 하락하는 언더슈트 현상을 관찰할 수 있는데, 이는 가스가 이론적으로 기체확산층을 통과하는데 0.01초의 시간이 걸리지만 실제로는 채널 전체 영역에서 가스의 분포가 균일하지 않고, 생성되는 물 때문에 시간 오더가 0.1~1초가 되는 사실을 뒷받침해준다. 또한, 공기극 당량비가 작을수록 언더슈트량이 크고, 회복되는데 걸리는 시간이 길게 걸리는 사실로부터, 가스 확산의 시간 지연 때문에 부하 변화 시 연료전지의 성능이 하락하는 언더슈트 현상이 나타난다고 할 수 있다.

#### 3.2 플러딩 정도에 따른 과도 응답 특성

초기 플러딩 상태를 다르게 하였을 때의 결과를 Fig. 5와 6에 표시하였다.

부하 변화 직전 채널을 막고 있는 물이 적은 경우 가스의 이동을 방해하는 정도가 작아지므로 정상상태 성능뿐만 아니라 과도 응답 성능도 향상되는 현상을 확인할 수 있다.

## 후 기

본 연구는 BK21 사업의 지원으로 수행 되었습니다.

## References

- [1] Yun Wang and Chao-Yang Wang, 2004, "Transient analysis of polymer electrolyte fuel cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No.6, pp.1307~1315.
- [2] S.Shimpalee, W.-k.Lee, J.W.Van Zee, H.Naseri-Neshat, 2006, "Predicting the transient response of a serpentine flow-field PEMFC - I. Excess to normal fuel and air", *Journal of Power Sources*, Vol.156, pp.355-368.
- [3] S.Shimpalee, W.-k.Lee, J.W.Van Zee, H.Naseri-Neshat, 2006, "Predicting the transient response of a serpentine flow-field PEMFC - II. Normal to minimal fuel and air", *Journal of Power Sources*, Vol.156, pp.369-374.
- [4] Sunhoe Kim, S.Shimpalee, J.W.Van Zee, 2004, "The effect of stoichiometry on dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) during load change", *Journal of Power Sources*, Vol.134, pp.110-121.
- [5] Sunhoe Kim, S.Shimpalee, J.W.Van Zee, 2004, "The effect of reservoirs and fuel dilution on the dynamic behavior of a PEMFC", *Journal of Power Sources*, Vol.137, pp.43-52.
- [6] Qiangu Yan, H.Toghiani, Heath Causey, 2006, "Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells(PEMFCs) under various operating conditions and load changes", *Journal of Power Sources*, Online Available.

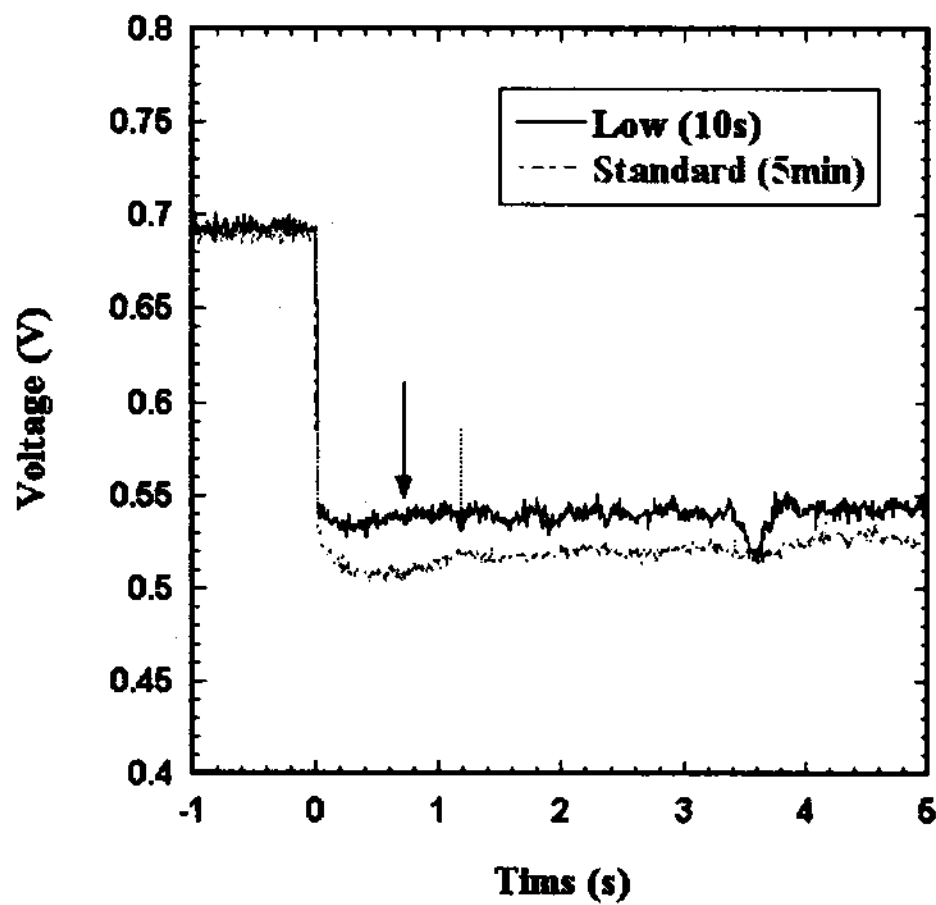


Fig. 5 The voltage responses when the current density changed 0.3A/cm<sup>2</sup> to 0.6A/cm<sup>2</sup> under different flooding intensities at 40°C, RH100%, 1atm, cathode stoichiometry 1.6)

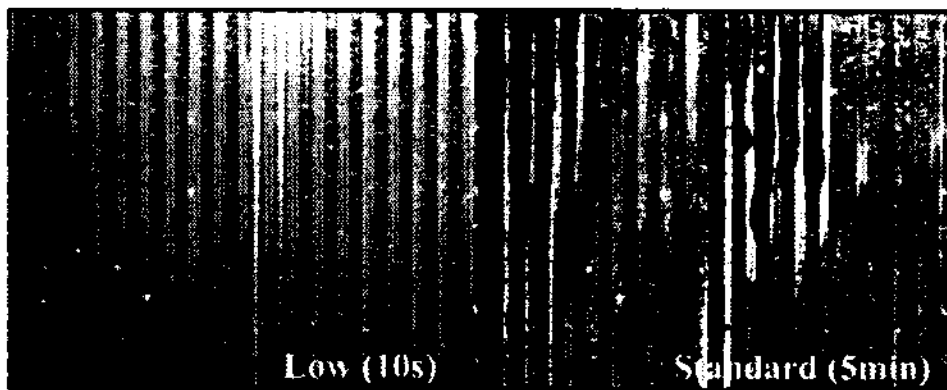


Fig. 6 Images of cathode channel flooding under different flooding intensities at t=2s after load change (40°C, RH100%, 1atm, cathode stoichiometry 1.6)

## 4. 결 론

단위 가시화 고분자 전해질형 연료전지를 이용하여 부하 변화 시 당량비, 플러딩 정도에 따른 과도 응답 특성을 성능 측면과 공기극 채널 가시화 이미지를 통하여 살펴보고 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 순간적인 전류밀도 변화 시 가스 확산의 시간 지연 때문에 순간적으로 1초 이내의 시간 오더로 성능이 하락하는 언더슈트 현상이 나타난다.

2) 공기극 당량비가 클수록 물 제거가 원활하고 가스 공급량이 많아 과도 응답 특성이 향상된다.

3) 동일한 유량 조건에서도 초기 플러딩이 클수록 기체 공급에 지연이 생겨 정상 상태 성능 뿐만 아니라 과도 응답 특성이 저하된다.