

## 연료 부족에 의한 고분자전해질형 연료전지의 역전압 성능

이흥주\*, 송현도\*, 김준범\*<sup>†</sup>

\*울산대학교 화학공학부

### PEMFC performance on reverse voltage by fuel starvation

Hungjoo Lee\*, Hyundo Song\*, Junbom Kim\*<sup>†</sup>

\*Department of Chemical Engineering, University of Ulsan San 29, Mugeodong,  
Ulsan 680-749, Korea

#### ABSTRACT

The performance of proton exchange membrane fuel cell was decreased by reverse voltage using fuel starvation. Performance decrease in local area could be affected by duration and extent of reverse voltage. Hydrogen and air stoichiometric ratio was used to find the experimental condition of abrupt voltage decrease. LabVIEW was used to make control logic of automatic load off system in preset voltage. Reverse voltage experiment was done down to -1.2 V at constant current condition. When fuel cell voltage was reached to preset voltage, electronic load was disconnected to make open circuit voltage for 1 minute. Fuel cell performance was checked every 5 cycle and the degree of performance decrease and/or recovery was estimated. Ohmic resistance and charge transfer resistance were increased and platinum surface area was reduced 41% after reverse voltage experiment.

**주요기술용어** : Fuel starvation(연료 부족), Air starvation(공기 부족), Reverse voltage(역전압), Proton exchange membrane fuel cell(고분자전해질형 연료전지), Stoichiometry (양론비)

#### 1. 서 론

연료전지는 전기화학반응에 의한 생성물이 환경친화적인 물이라는 이점으로 인하여 대체에너지로 연구되고 있고, 산업판도를 바꿀 미래의 10대 기술 중 가장 희망적인 분야이다. 자동차 엔진으로서 고분자전해질형 연료전지(PEMFC)의 본

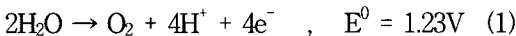
격적인 생산은 2010년 정도로 예정되어 있다. 실용화를 위한 각종 개발이 이루어지고 있으나 촉매량 저감, 저가습 상태에서의 고성능 이온전도체 개발, 효율적인 유로 설계 등 해결해야 할 기술적인 과제가 있다.

연료전지는 수소와 산소의 전기화학반응을 이용하여 전기를 생성하며 열이 부수적으로 발생하는 기관이다. 연료전지를 전기자동차에 적용하기 위해서 수십 kW급 stack이 개발되고 있으며, 연

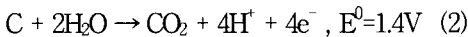
<sup>†</sup>Corresponding author : jbkim@mail.ulsan.ac.kr

료전지의 운전 중에 발생하는 문제점을 방지하기 위한 연구가 다방면으로 진행되고 있다. 연료전지 stack에 공급되는 연료나 공기가 부족할 경우 반응이 원활하게 이루어지지 않고 cell에 역전압이 발생할 수 있다.

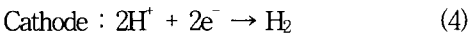
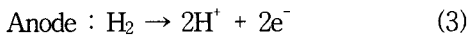
연료가 부족한 경우의 인산형 연료전지(PAFC)는 오래전부터 연구가 진행되어 보고되었고<sup>1-4)</sup>, PEMFC와 직접 메탄올형 연료전지(DMFC)의 경우에는 수년전부터 연구가 진행되어 전류 밀도 분포<sup>5,6)</sup>, 촉매 분석<sup>7)</sup>, vacuum effect<sup>8)</sup> 등의 연구들이 실시되었다. 연료 공급이 부족한 경우에는 전류를 생성하는데 필요한 수소가 부족하게 되어 anode potential이 증가하고 cathode potential은 초기 상태를 유지하면서 cell voltage는 음의 값을 갖게 된다.<sup>7)</sup> Anode potential이 1.23 V로 증가하는 경우에 공기측은 물이 생성되는 일반적인 반응이 일어나지만 수소측은 물이 분해되어 산소와 수소이온이 생성된다.<sup>9,10)</sup>



Anode potential이 1.4 V 이상 증가하는 경우에는 Pt/C 촉매에서 C가 소모되며 물과 반응하여 이산화탄소와 수소이온을 형성한다.<sup>9-11)</sup>



산소가 부족한 경우에 수소측은 일반적인 수소이온화 반응이 일어나지만 공기측은 수소이온과 반응할 산소가 없어 수소분자로 되돌아가는 반응이 일어나게 된다.<sup>9,10)</sup>



이와 같은 일련의 반응들은 공급 기체가 부족한 경우에 channel 내에서 vacuum effect와 함께 국부적으로 생기며 성능 감소를 유발할 수 있다.<sup>10,12)</sup>

## 2. 실험

### 2.1 실험장치

본 연구실에서는 대용량 load로 480 A까지 연료전지 운전이 가능하고, 냉각수로 cell의 온도를 제어하며, compact field point를 이용하여 연료전지를 자동으로 제어하는 시스템을 Fig. 1과 같이 구성하였다. 정상 상태에서 운전압력은 상압이고, 수소측은 일반 공업용 수소를 사용하여 양론비 1.5로 공급하였고, 공기측은 compressor를 사용하여 양론비 2로 공급하였으며, 생성 전력량에 따라 공급유체의 양을 변화시키는 flow tracking logic을 사용하였다. Stack 냉각수 inlet 부분과 outlet 부분에 온도, 압력, 전도도 센서를 부착하였으며 LabVIEW 언어를 사용한 자동제어 조직을 제작하여 1초당 혹은 0.5초당 측정된 data가 Excel 파일에 저장되도록 하였다. 운전 중에 외부가습 장비인 humidifier는 물의 수위가 변하여 가습량이 달라질 수 있다. 실험 오차를 줄이는 방법으로 수위조절 센서를 부착하여 운전 중에도 일정한 수위를 유지할 수 있도록 하였다.

### 2.2 실험 방법

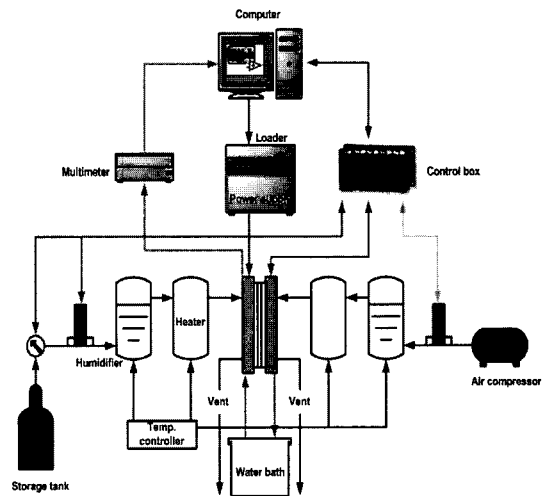


Fig. 1 Schematic of experimental system

### 2.2.1 Fuel and air starvation 실험

공급 기체가 부족한 경우에 성능 변화를 관찰하는 실험을 수행하였다. 냉각수를 사용하여 cell의 온도를 65 °C로 일정하게 유지하였고 성능이 저하되어 설정 전압에 도달하면 시스템이 자동으로 정지되는 제어 logic을 자체 제작하여 연료 전지가 안전하게 운전되도록 하였다.

Cell의 면적은 250 cm<sup>2</sup>이고 2개의 cell로 구성된 stack을 사용한 fuel starvation의 경우에는 100 A의 일정 전류 조건에서 공기측 양론비를 2.0으로 공급하였고 수소측 양론비는 1.5에서 0.1 간격으로 감소시켰다. Air starvation의 경우에는 fuel starvation과 동일한 조건에서 수소측 양론비를 1.5로 일정하게 공급하였고 공기측 양론비를 2.0에서 0.1 간격으로 감소시켰다. 공급 기체의 상대습도는 양측 100%인 경우와 양측 50%인 조건에서 실험을 수행하여 성능이 급격하게 변화하는 양론비를 찾았고, 공급 기체가 부족한 경우에 상대습도의 영향을 관찰하였다.

3개의 cell로 구성된 stack에서는 공급 기체의 양론비를 0.01 간격으로 보다 세밀하게 조절하면서 starvation 성능 변화를 관찰하는 실험을 수행하였다.

### 2.2.2 역전압 실험

연료 부족에 의하여 성능 변화가 나타나는 양론비를 사용하여 역전압을 발생시켰다. 2 cell stack을 사용한 경우에는 전체 전압을 -0.1 V에서 -1.2 V까지 0.1 V 간격으로 감소시키면서 역전압이 발생한 이후의 성능을 관찰하였다.

3 cell stack을 사용한 경우에는 정상 상태에서 운전후 설정된 역전압에 도달하게 하는 반복 과정으로 역전압 cycle 실험을 수행하였다. 0 V, -0.3 V, -0.6 V의 역전압에서 5 cycle 마다 성능을 측정하고 성능이 감소된 경우에는 활성화를 통하여 성능 회복의 가능성을 알아보았으며 impedance와 cycle voltammetry를 사용하여 cell을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Starvation behavior

Fig. 2는 공급 기체의 상대습도가 양측 모두 50%인 조건에서 공기측의 양론비는 2.0으로 일정하게 공급하고 수소측의 양론비를 감소시키면서 전체 전압, 각 cell의 전압, 수소 양론비 변화를 나타낸 것이다. 수소 양론비가 1.5에서 1.1까지 감소한 경우에는 성능이 일정하게 유지되었고 수소 양론비가 1.0인 경우에 급격한 성능 감소가 발생하였으며 cell 1이 cell 2보다 빠른 성능 감소가 관찰되었다. 공급 기체의 상대습도가 양측 모두 100%인 경우에도 Fig. 2와 유사한 성능 변화가 관찰되었다.

Fig. 3 (a)와 (b)는 공급 기체의 상대습도가 양측 100%인 경우와 양측 50% 조건에서 수소 양론비는 1.5로 일정하게 공급하고 공기측의 양론비를 0.1 간격으로 감소시키면서 성능 변화를 관찰한 결과이다. 두 경우 모두 공기측 양론비 2.0에서 1.5까지는 전압이 일정하게 유지되었다. 양론비가 1.3인 경우에 cell 1의 성능이 급격하게 저하되었고 설정된 전압에 도달하여 시스템이 정지하였다. 양측 상대습도 50%인 경우에는 양론비 1.4에서 불규칙한 전압 변화가 관찰되었다. 2 cell stack

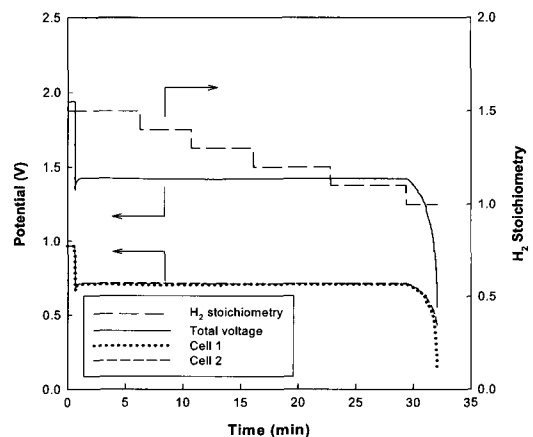


Fig. 2 Performance at various hydrogen stoichiometry (RH 50%/50%, 100 A)

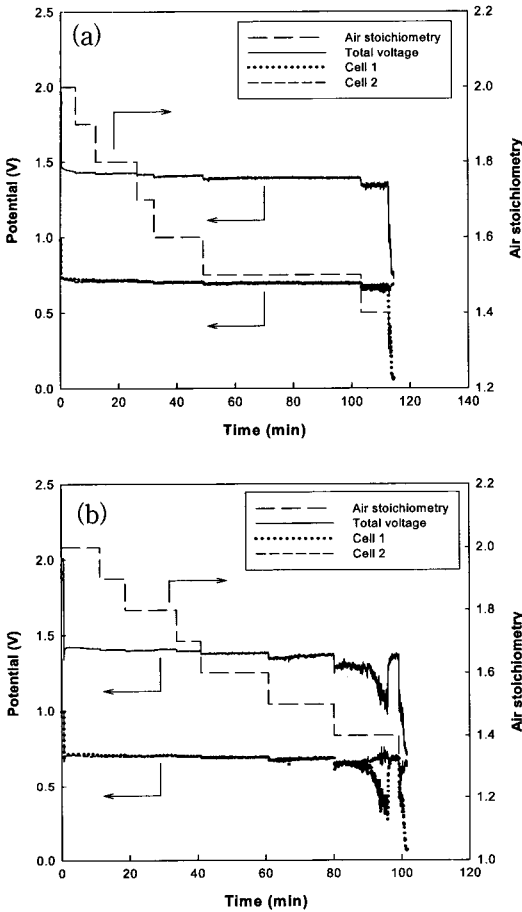


Fig. 3 Performance at various air stoichiometry, 100 A (a) RH 100%/100%, (b) RH 50%/50%

인 경우에 100 A, 65 °C 조건에서의 반응 후 이론적 배출량을 다음 식(5~7)을 사용하여 계산하였다.

$$n_{air}^{inlet} = i \bar{U}_{air} \lambda_{air} \quad (5)$$

$$n_{O_2}^{reac} = i \bar{U}_{air} x_{O_2} \quad (6)$$

$$n_{air}^{outlet} = n_{air}^{inlet} - n_{O_2}^{reac} \quad (7)$$

위의 식에서  $n$ 은 기체량(L/min.),  $\bar{U}$ 는 단위 전류(A)당 필요한 이론적인 공기량(L/min A),  $i$

는 전류(A),  $\lambda$ 는 공급되는 기체의 양론비,  $x$ 는 공기 중의 조성을 나타내고 아래첨자 air는 반응 전과 후의 공기,  $O_2$ 는 공기 중에 포함되어 있는 산소를 의미한다.

100 A 전류조건에서 공기측 양론비 2인 경우와 1.4인 경우에 이론적인 기체 배출량은 각각 7.35 L/min과 4.89 L/min으로 2.46 L/min 정도 차이가 있다. 이와 같은 이론적인 계산으로부터 air starvation의 경우에 농도 구배가 심화되고 유량이 감소되면 생성되는 물이 원활하게 배출하지 못하게 되어 성능이 감소된다고 사료된다.

Fuel starvation의 경우보다 air starvation인 경우가 상대습도에 영향을 많이 받는 것으로 관찰되었다. Fuel starvation의 경우에는 공기측 물의 배출이 원활하게 이루어지고 양측 상대습도 50%인 경우에도 back diffusion에 의하여 충분한 가습이 이루어진다. Air starvation인 경우에는 생성되는 물이 원활하게 배출되지 않고 공급 기체의 낮은 유량과 상대습도에 의하여 충분한 가습이 이루어지지 않아 Fig. 3 (b)와 같은 성능 굴곡 현상이 발생한 것으로 사료된다.

### 3.2 역전압 후 성능 변화

2개의 cell로 구성된 stack을 사용하여 수소 양론비로 역전압 실험을 수행하였다. Fig. 4 (a)와 (b)는 전체 전압이 각각 -0.2 V, -0.7 V에 도달하는 과정에서 관찰되는 각 cell의 역전압 거동을 보여주는 그래프이다. 정지전압이 -0.2 V(total voltage)로 설정된 경우에는 -0.23 V에서 시스템이 정지되었고 -0.7 V인 경우에는 -0.77 V에서 정지되었다. 이와 같이 설정된 전압보다 큰 수치에서 시스템이 정지되는 것은 0.5초 또는 1초 간격으로 data를 수집하므로 그 사이에 발생되었으며 응답시간을 더 빠르게 한다면 오차범위를 줄일 수 있을 것이다. Cell 1과 2는 유사한 전압 변화를 보이고 -0.2 V로 설정된 역전압 실험에서 두 cell의 정지 전압은 각각 -0.11 V, -0.12 V로 역전압이 걸린 시간은 5초이었다. 역전압을 -0.7

연료 부족에 의한 고분자전해질형 연료전지의 역전압 성능

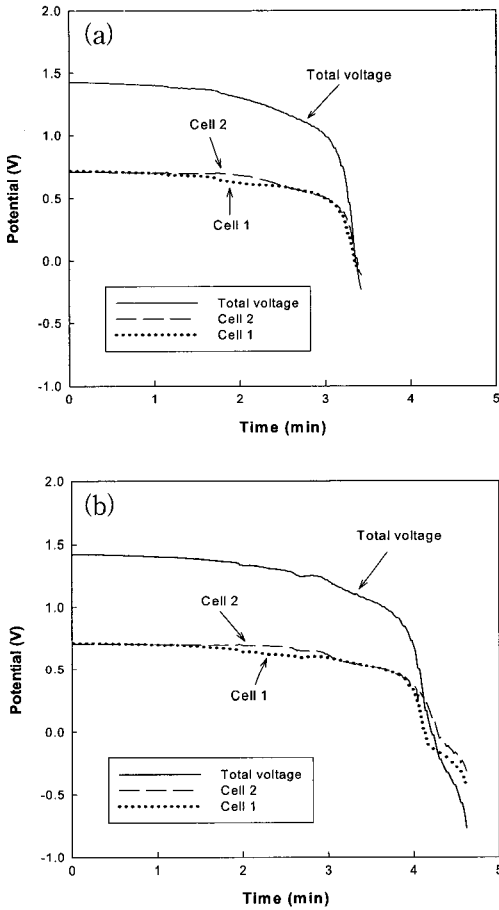


Fig. 4 Reverse voltage by fuel starvation, 100A (a) -0.2 V, (b) -0.7 V

V까지 수행한 실험에서는 cell 1과 2의 정지전압이 각각 -0.45 V, -0.32 V로 cell 1의 역전압 수치가 크게 관찰되었고 25초 동안 역전압이 발생되었다.

역전압을 -0.2 V에서 -1.2 V까지 실험을 수행하였고 역전압 이후에 polarization curve에 의하여 연료전지 성능 변화를 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5는 300 A(1200 mA/cm<sup>2</sup>)까지 전체 전압의 성능 변화를 나타낸 것이다. 고전류로 갈수록 성능이 감소되었으며 -1.2 V 역전압 이후에는 300 A를 기준으로 할 때 초기 성능에 비하여 성능이 9% 감소되었다.

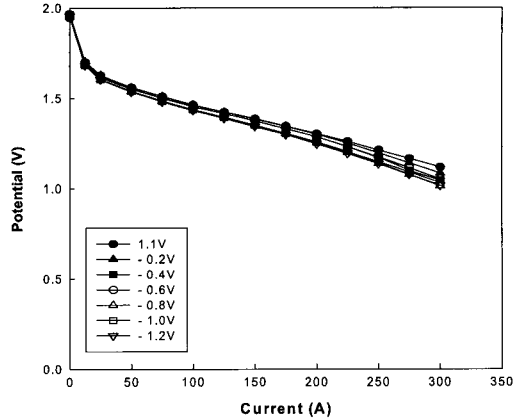


Fig. 5 Polarization curve after reverse voltage

Fig. 6은 역전압 이후에 100 A, 200 A, 300 A에서 성능 변화를 나타낸 그래프이고, 각 전류에서 초기 성능을 점선으로 나타내어 성능 감소폭을 확인할 수 있도록 하였다. 역전압이 -0.2 V인 경우에는 고전류에서도 성능감소가 적었고 역전압 수치가 증가할수록 고전류에서 성능이 감소되었고 특히 역전압이 -0.8 V인 경우 이후에는 저전류에서도 성능이 감소되면서 cell 1보다 cell 2의 성능 감소폭이 크게 나타나는 것을 관찰 할 수 있었다. 이와 같이 연료전지의 성능 감소에 영향을 주는 변수로는 역전압이 걸린 전압의 크기와 시

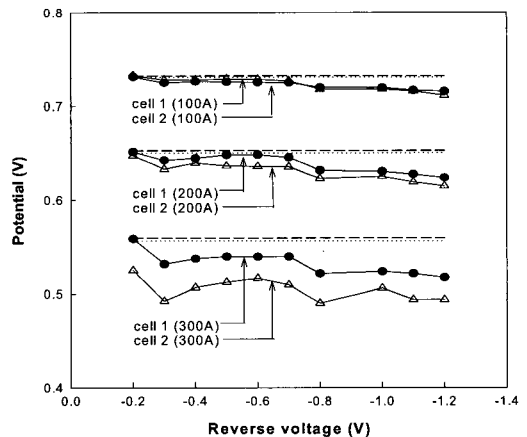


Fig. 6 Performance with reverse voltage, 100 A-300 A

간을 생각해 볼 수 있으며 이런 변수들을 분리하여 영향을 알아보는 실험을 수행 중에 있다.

### 3.3 역전압 cycle 실험

3 cell stack을 사용한 경우에는 전류를 100 A로 고정하고 상대습도가 100%/100%인 조건에서 수소측 양론비를 0.01씩 감소시켰다. 설정된 역전압에 도달하면 open circuit voltage 상태로 1분간 유지되도록 반복하는 역전압 cycle 실험을 수행하였고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 수소측 양론비가 1.0에 근접할 경우에 전압이 급격히 저하되었고 0 V, -0.3 V, -0.6 V의 역전압에서 각각 5 cycle 후에 polarization curve로 성능 변화를 관찰하였다. Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 -0.6 V 역전압 cycle 실험에서 성능 감소 시간과 시스템이 정지된 전압은 각 cell마다 조금씩 차이가 있지만 전체 전압은 -0.6 V로 동일하게 제어되었다. 3번 cell에서 더욱 많은 성능 변화가 관찰되었으나 이와 같은 결과는 각 cell의 성능에 따라 달라지고 항상 동일한 현상이 관찰되지는 않았다.

역전압 cycle 실험 후에 polarization curve에 의한 성능 변화를 측정하였고 275 A(1100 mA/cm<sup>2</sup>) 전류 조건하에서 3 cell stack을 사용한 경우의 성능 감소를 Fig. 8 (a)에 나타내었으며 2 cell stack을 사용한 경우의 성능 변화를 Fig. 8

(b)에 나타내었다. 두 경우 모두 역전압 후에는 성능이 감소되었고 특히 역전압 수치가 증가할수록 성능감소 폭은 점점 더 커지는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 8 (a)에서 볼 수 있는 바와 같이 0 V에서 5 cycle 후의 성능 변화는 미미하였지만 -0.3 V에서 5 cycle 실험 후에는 약 5%의 성능 감소가 관찰되었으므로 연료전지 운전 중에 역전압이 발생하지 않도록 세심한 주의를 기울여야 할 것이다.

3 cell stack의 역전압 cycle 실험 전후에 임피던스와 cycle voltammetry를 이용하여 분석한 결과를 Fig. 9와 Fig. 10에 각각 나타내었다. Fig. 9의 임피던스 분석을 보면 100 A와 200 A에서의 실험 후에 ohmic resistance와 charge transfer

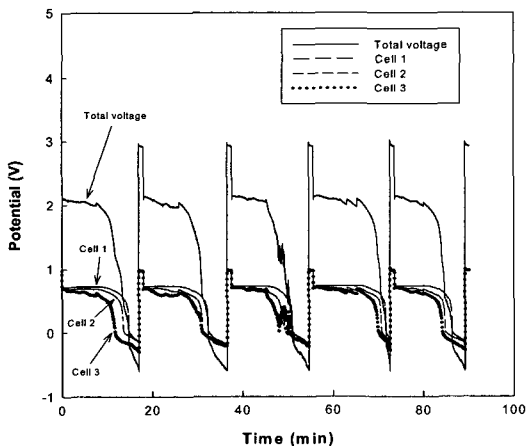


Fig. 7 Reverse voltage cycle for -0.6 V

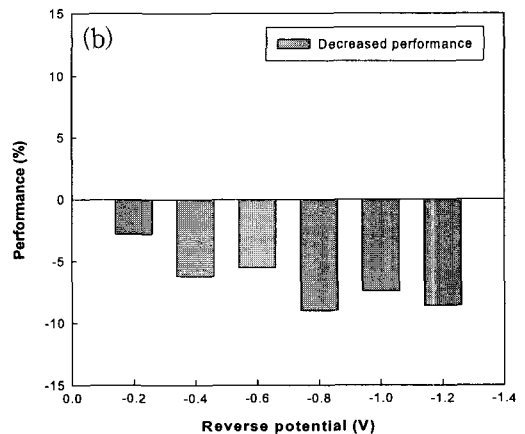
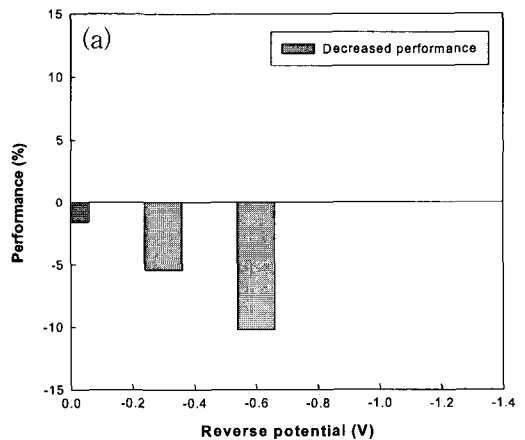


Fig. 8 Decreased performance by reverse voltage (a) 3 cell stack, (b) 2 cell stack

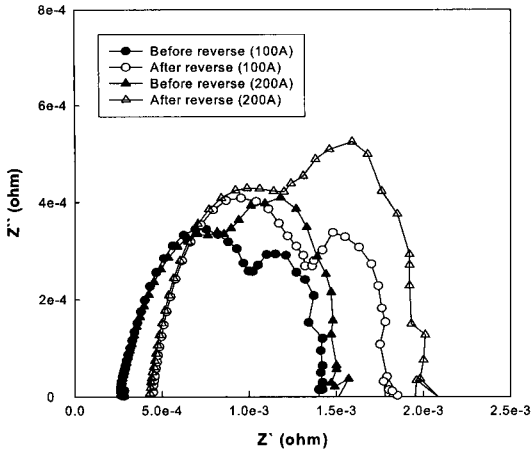


Fig. 9 Impedance analysis at 100 A and 200 A

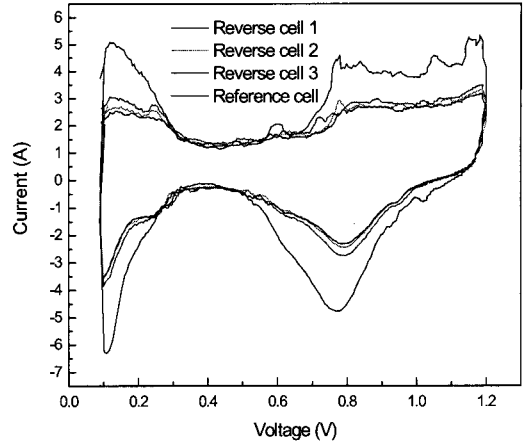


Fig. 10 Cycle voltammetry analysis

resistance가 증가하였다. Cycle voltammetry 분석 결과인 Fig. 10에서는 초기 상태에 비하여 백금 표면적이 약 41% 감소된 것이 관찰되었고 이와 같은 결과로부터 역전압 실험 후 Pt/C 촉매에서 C가 소모되어 백금 표면적이 감소된 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 연료와 공기가 부족한 경우에 연료전지의 성능 변화를 관찰하는 방법으로서 공급 기체의 양론비를 0.01의 미세한 간격으로 조절하면서 역전압 후 성능을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Air starvation 경우에 공기측 유량이 감소되어 생성되는 물을 원활하게 배출하지 못하게 되고 농도 구배가 심화되어 성능이 감소된다고 사료된다.
- 2) 100 A의 일정 전류 조건에서 상대습도가 100%/100%인 경우와 50%/50%인 두 경우에 fuel starvation보다 air starvation인 경우가 상대습도에 영향을 더 많이 받는 것으로 관찰되었다. Fuel starvation의 경우에는 공기측 물의 배출이 원활하게 이루어지고 양측 상대습

도가 50%인 경우에도 back diffusion에 의하여 충분한 가습이 이루어진다. Air starvation인 경우에는 생성되는 물이 원활하게 배출되지 않고 공급 기체의 낮은 유량과 상대습도에 의하여 충분한 가습이 이루어지지 않아 성능 굴곡 현상이 발생한 것으로 사료된다.

- 3) 2 cell로 구성된 stack에서 연료 부족에 의한 역전압 후에 전체 성능이 감소되었고 특히 -0.8 V에서 9% 정도의 성능 감소를 관찰할 수 있었다. 역전압이 걸린 시간과 전압의 크기가 성능 감소에 영향을 준 것으로 사료된다.
- 4) 3 cell로 구성된 stack을 이용하여 역전압 cycle 실험을 수행한 결과 성능 감소는 2 cell stack과 유사한 경향을 나타내었고 활성화에 의한 성능 회복은 관찰되지 않았다.
- 5) Impedance 분석 결과 ohmic resistance와 charge transfer resistance가 증가하였다.
- 6) Cycle voltammetry 분석 결과 백금 표면적이 약 41% 감소하였다.

#### 후 기

이 논문은 2005년 울산대학교의 연구비에 의하여 연구되었음.

## 참고 문헌

- 1) K. Moisture, T. Murahashi, "Polarization study of a fuel cell with four reference electrodes", J. Electrochemical Society, Vol. 137, No. 10, 1990, pp. 3079-3085.
- 2) K. Mitsuda, T. Murahashi, "Air and fuel starvation of phosphoric acid fuel cells: a study using a single cell with multi-reference electrodes", J. Applied Electrochemical, Vol. 21, No. 6, 1991, pp. 524 - 530.
- 3) A. Lundblad, P. Bjornbom, "Effect of starvation on wetting and electrolyte distribution in hydrophobic gas diffusion electrodes", J. Electrochemical Society, Vol. 139, No. 5, 1992, pp. 1337-1342.
- 4) R. H. Song, C. S. Kim, D. R. Shin, "Effects of flow rate and starvation of reactant gases on the performance of phosphoric acid fuel cells", J. Power Sources, Vol. 86, No. 1-2, 2000, pp. 289-293.
- 5) Z. X. Liu, Z. Q. Mao, B. Wu, L. S. Wang, V. M. Schmidt, "Current density distribution in PEFC", J. Power Sources, Vol. 141, No. 2, 2005, pp. 205-210.
- 6) Y. G. Yoon, W. Y. Lee, T. H. Yang, G. G. Park, C. S. Kim, "Current distribution in a single cell of PEMFC", J. Power Sources, Vol. 118, No. 1-2, 2003, pp. 193-199.
- 7) A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, Y. Miyazaki, "Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation", J. Power Sources, Vol. 130, No. 1-2, 2004, pp. 42-49.
- 8) S. Kim, S. Shimpalee, J. W. Van Zee, "The effect of stoichiometry on dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) during load change", J. Power Sources, Vol. 135, No. 1-2, 2004, pp. 110-121.
- 9) S. D. Knights, K. M. Colbow, J. St-Pierre, D. P. Wilkinson, "Aging mechanisms and lifetime of PEMFC and DMFC", J. Power Sources, Vol. 127, No. 1-2, 2004, pp. 127-134.
- 10) Z. X. Liu, L. Z. Yang, Z. Q. Mao, W. L. Zhuge, Y. J. Zhang, L. S. Wang, "Behavior of PEMFC in starvation", J. Power Sources, In Press, 2005.
- 11) R.E. Billings, The Hydrogen World View, American Academy of Science, 1991.
- 12) S. Kim, S. Shimpalee, J. W. Van Zee, "The effect of reservoirs and fuel dilution on the dynamic behavior of a PEMFC", J. Power Sources, Vol. 137, No. 1, 2004, pp. 43-52.