

고분자 전해질 연료전지의 외부가습 및 자체가습 변화에 의한 정상상태 및 비정상상태 성능특성 연구

이용택 · 김보성 · 김용찬* · 최종민†

고려대학교 기계공학과, 서울시 성북구 안암동 5가 1번지, 136-701

†한밭대학교 기계공학과, 대전시 유성구 덕명동 산 16-1, 305-719

(2007년 5월 17일 접수 : 2007년 8월 13일 채택)

Study on the Steady-State and Dynamic Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cells with the Changes of External and Self-Humidification Conditions

Yongtaek Lee, Bo Sung Kim, Yongchan Kim*, and Jong Min Choi†

Department of Mechanical Engineering, Korea University, Seoul, 136-701, Korea

†Department of Mechanical Engineering, Hanbat University, Daejeon, 305-719, Korea

(Received May 17, 2007 : Accepted August 13, 2007)

초 록

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지의 가습조건의 변화에 따른 정상상태 및 비정상상태 운전특성을 살펴보았다. 전압을 OCV에서 0.25 V까지 변화시키면서 PEFC 연료전지의 정상상태 성능을 정전압 모드에서 측정하여 전류-전압 곡선에 나타내어 고찰하였다. 또한, 일부 전압조건에서 연료전지의 비정상상태 성능변화를 측정하였다. 수소극 가습에 따른 성능을 평가하기 위하여 공기극은 건조공기를 공급한 상태에서 수소극에 공급되는 수소의 습도를 20%에서 100%로 변화시키면서 연료전지의 성능을 측정하였다. 일반적으로 고전압 영역에서는 높은 작동온도가 높은 성능을 나타내고 있으나, 저전압 영역에서는 낮은 작동온도가 높은 성능을 나타내었다. 임피던스 측정을 통하여 건조한 전해질막 조건에서 ohmic 손실이 커지며 외부가습과 자체가습량이 커지면 저주파수 영역에서 물질전달손실 효과가 나타나는 것을 확인하였다. 또한, 전압을 감소시킨 후 전류의 시간에 따른 변화를 고찰하여 연료전지 시스템의 동적특성을 고찰하였다. 전압을 감소시킨 경우, 작동온도의 상승에 따라서 정상상태에 도달하는 시간이 줄어들었으며, 저전압 영역을 제외하면 생성된 물에 의한 자체가습은 정상상태 도달시간을 지연시키는 효과를 가져왔다.

Abstract : The performance characteristics of the polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) were investigated under various humidification conditions at steady-state and transient conditions. The PEFC studied in this study was characterized by I-V curves in the potentiostatic mode and EIS (electrochemical impedance spectroscopy). The I-V curves representing steady-state performance were obtained from OCV to 0.25 V, and the dynamic performance responses were obtained at some voltages. The effects of anodic external humidification were measured by varying relative humidity of hydrogen from 20% to 100% while dry air was supplied in the cathode. At the high voltage region, the performance became higher with the increase of the temperature, while at the low voltage region, the performance decreased with the increase of temperature. The EIS showed that ohmic losses were larger at the dry condition of membrane and the effects of mass transport losses increased remarkably when the external and self-humidification were high. The dynamic responses were also monitored by changing the voltage of the PEFC instantly. As the temperature increased, the current reached steady-state earlier. The self-humidification with the generated water delayed the stabilization of the current except for low voltage conditions.

Keywords : PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell), Humidification, Performance, Impedance, Dynamic.

1. 서 론

연료전지는 높은 효율과 무공해 등의 장점으로 차세대 에너지

원천으로 부각되고 있다. 특히 고분자 전해질 연료전지 (PEFC)는 저온에서 운전되며 휴대성을 확보할 수 있다는 장점으로 인하여 최근 많은 연구가 진행되고 있다. PEFC에서 작동 온도 및 전해질막의 수분 함유량은 전체적인 성능을 좌우하는 인자들이다. 연료전지의 높은 작동온도는 전위차에 손실을 가져

*E-mail: yongckim@korea.ac.kr

오는 역할을 한다. 하지만 반대로 교환전류밀도 (exchange current density)와 물질전달에 있어서는 상승효과를 가져오기도 한다.¹⁾ Fuchs와 Barbir은²⁾ 60°C 이하의 낮은 온도범위를 대상으로 온도의 상승이 성능을 향상시킨다고 실험적으로 밝혔다. 또한, 전해질막의 수분 함유량은 이온 전도도에 많은 영향을 미친다. Zawodzinski 등³⁾은 완전히 물에 잠겨있는 전해질막의 이온 전도도를 온도의 변화에 대해서 측정하였고, 이온 전도도가 온도의 증가와 더불어 상승한다고 하였다. 또한, Springer 등⁴⁾은 이온 전도도를 물 함유량과 온도에 대한 관계식으로 표현하였고, 전도성은 수분 함유량과 비례관계에 있음을 제시하였다.

작동온도의 상승은 전위차의 생성 및 이온 전도도에 많은 영향을 미치며 전반적으로 성능의 향상에 기여하고 있다. 그러나 작동온도의 상승은 전지 내부의 반응가스의 온도를 상승시키는 요인이 된다. 기체의 온도가 높아지면 함유할 수 있는 수증기의 양이 증가하므로 높은 작동온도는 연료전지 내부를 건조하게 만들고 건조해진 전해질막은 이온 전도도가 감소하여 성능감소의 원인이 된다. 또한 연료전지 내부 수분의 양의 증가는 전해질막의 이온 전도도의 향상에 도움을 주지만 반대로 촉매층에 막을 형성하여 화학반응을 방해하는 플러딩 (flooding) 현상을 야기할 수 있다.

이처럼 연료전지 내부에 존재하는 물의 양과 성능변화의 상관관계에 대한 문헌은 상당수 발표되어 있으나 자체가습량의 증가와 관련된 동적특성에 대한 연구는 미비하였다. 따라서 본 연구에서는 정상상태 특성과 더불어 순간적인 전류 변화시 야기되는 자체가습의 효과를 시간의 흐름에 따라 측정하였고 정상상태 도달 시간으로 특성화하였다. 또한 가습량의 변화와 관련하여 임피던스 측정법을 통한 연료전지 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

Fig. 1은 연료전지의 성능을 측정하기 위해 사용한 실험장치의 개략도이다. 본 실험장치는 수소극에는 순수 수소를, 공기극에는 공기 혹은 산소를 사용할 수 있도록 제작하였으며, 본 실험에서는 공기를 산화제로 사용하였다. 각 저장용기로부터 공급된 가스는 압력조절기 (pressure regulator)에서 원하는 압력으로 조정되며, 유량은 유량제어기 (mass flow controller)에 의하여 조절된다. 각 가스는 살포형 (sparging type) 가습기를 통하여 가습되어 연료전지로 공급된다. 연료전지의 공기극의 출구에는 액분리기 (liquid separator)를 부착하여 응축된 물을 제거한 후 외기

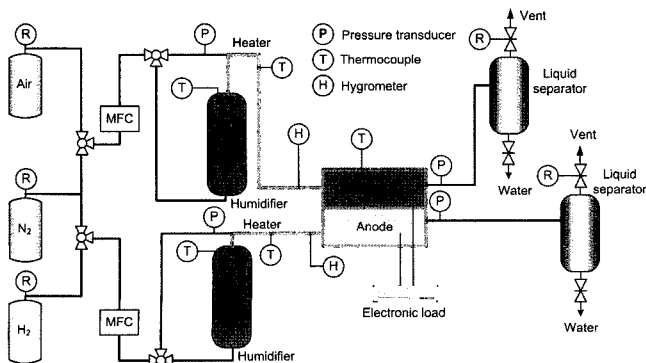


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup.

로 배출한다. 공급가스의 습도는 가습기의 온도제어를 통하여 조절하였다. 본 실험에서 사용된 가습기는 단열포화기 (adiabatic saturator)로 사용되며 가습기를 통과한 기체는 가습기 내부의 물의 온도에 대하여 포화가습된 상태로 배출된다.⁵⁾ 가습기를 통과한 기체의 유량은 본 가습기에서 단열포화되는 범위에 있었으며 습도계를 장착한 예비실험을 통하여 이를 확인하였다.

또한 본 연구에서는 연료전지의 특성분석을 위하여 I-V 곡선과 더불어 EIS (electrochemical impedance spectroscopy)를 사용하였다. 측정장비로는 Gamry FC350™과 TDI 전자부하기를 사용하였다. 실험은 Galvanostatic 모드와 Hybrid 모드를 조건에 따라 사용하였고 10 mHz ~ 20 kHz 범위의 주파수를 사용하였다.

본 연구에서 사용된 연료전지는 단위전지로서 5채널의 사형 (serpentine)유로가 가공된 분리판을 사용하였으며 그 형상은 Fig. 2와 같다. 본 실험에는 Nafion 112의 양면에 백금촉매를 0.3 mg/cm² 로딩한 유효면적 100 cm²의 MEA를 사용하였다. 가스확산층 (gas diffusion layer, GDL)은 SGL Carbon사의 GDL 10BC를 사용하였다. 연료전지의 작동온도는 양쪽 끝판 (end plate)내부에 삽입된 카트리지 히터와 공기 냉각팬으로 조절하였다. 연료전지의 부하는 전자부하기 (electronic load)를 사용하여 조절하였다. 연료전지의 전위차 및 각종 계측기의 아날로그 신호는 데이터 로거를 사용하여 측정하였다.

2.2 실험조건

Table 1은 본 연구에서 적용한 실험조건을 나타낸다. 본 연구에서는 수소의 가습만을 다루었고, 공기는 완전건조 상태로 공급되도록 하였다. 연료전지의 작동온도는 50°C ~ 80°C이며, 수소의 가습량은 20% ~ 100%로 조절하였다. 수소의 유량은 0.75 lpm, 공기의 유량은 1.75 lpm으로 유지하였다. 본 연구에서는

Table 1 Experimental conditions.

Item	Specification
Operating temp.	50°C ~ 80°C
Humidity	H ₂ $\phi = 20\% \sim 100\%$
	Air $\phi = 0\%$
Flow rate	H ₂ 0.75 slpm (constant)
	Air 1.75 slpm (constant)
Characterization technique	Potentiostatic

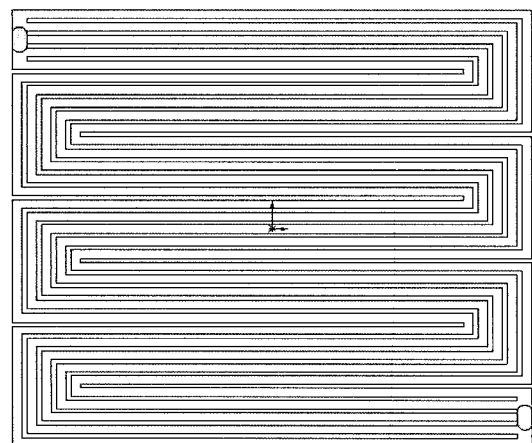


Fig. 2. Configuration of the flow-field.

potentiostatic 모드로 실험을 진행하였으며, 전지에 걸리는 전압을 OCV부터 0.25 V까지 변화시키면서 전류의 변화를 측정하였다. 저 전압조건에서는 화학반응으로 생성된 물이 전해질막의 기습에 충분히 반영될 수 있도록 단계별 유지시간을 10분씩 유지하였으며, 고 전압조건에서는 1~3분 간격으로 유지하였다.

습도의 조절은 단일포화를 이용하여 조절하였다. 연료전지의 작동온도에 대하여 각 상대습도 조건에 해당하는 절대습도를 계산하고 이에 해당하는 양의 수증기를 단일포화 상태에서 포함하는 물의 온도를 계산하여 기습기의 온도로 설정하였다. 기습기에서 배출된 가스는 라인히터로 가열되는 연결배관을 통하여 연료전지로 연결되며, 연결배관에는 외부에 line heater 장착하고 연료전지의 설정온도보다 10°C 높게 유지하여 배관의 내부에서 물이 응축되지 않게 하였다. 기습기에 공급되는 가스를 완전건조 상태로 공급하기 위하여 수소뿐만 아니라 공기 역시 불순물과 수분이 제거된 상태의 저장탱크로부터 공급되었다. 각 가스는 모두 flow-through모드로 공급되며 연료전지의 출구는 대기압으로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수소측 외부기습에 따른 정상상태 성능

Fig. 3은 연료전지의 작동온도와 수소측의 외부기습량을 변화시키면서 성능의 변화를 나타내고 있다. Fig. 3(a)는 상대습도 20%로 기습한 경우의 전류-전압(I-V) 곡선이다. 건조한 상태의 공기가 공급되는 가운데 수소의 기습량도 20%에 불과하기 때문에 건조해진 전해질막으로 인하여 모든 온도조건에서 성능이 매우 낮은 것을 볼 수 있다. 다만, 50°C의 경우 저 전압조건으로 갈수록 전류밀도의 상승폭이 커지는 현상을 보였다. 이는 상대적으로 온도가 낮기 때문에 화학반응에 의하여 생성된 물의 상당부분이 증발하지 않고 전해질막에 흡수되어 이온 전도도를 향상시키기 때문이라고 판단된다. Fig. 3(b)는 수소를 상대습도 40%로 기습한 경우 전류-전압 곡선을 나타내고 있다. 작동온도 70°C와 80°C의 조건에서는 20%의 조건과 마찬가지로 전류밀도의 증가와 더불어 급격한 전압의 하강을 보이나, 작동온도 50°C와 60°C의 경우는 0.5 V이하의 낮은 전압에서 전류밀도가 급격

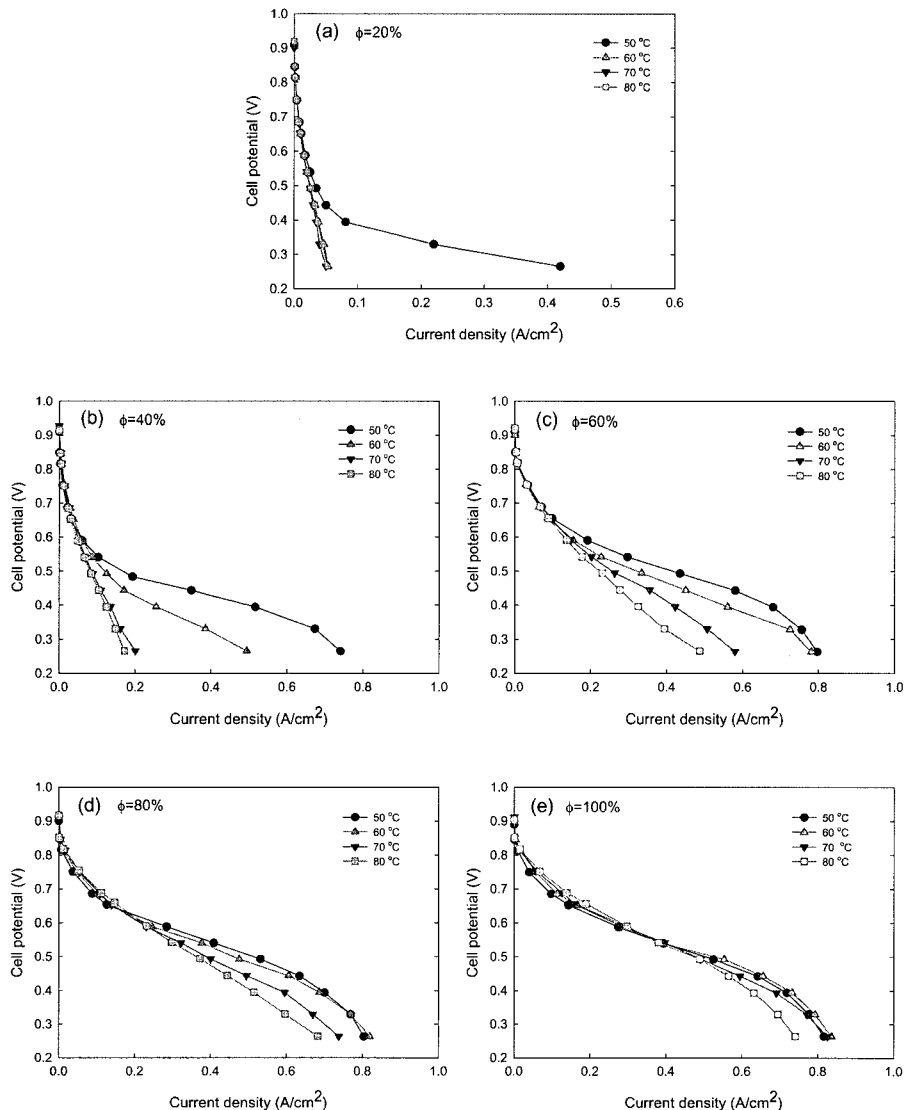


Fig. 3. I-V curves with various temperatures and anodic external humidities; (a)20%, (b)40%, (c)60%, (d)80%, and (e)100%.

히 증가하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 3(c)와 (d)는 각각 60% 및 80%의 가습조건에서 성능특성을 나타낸다. Fig. 3(c)에 나타낸 바와 같이 가습량의 증가로 인하여 성능이 전체적으로 증가하였으며, 작동온도 50°C와 60°C 경우에는 저 전압 영역에서 농도손실(concentration polarization)에 의한 성능감소 현상을 볼 수 있다. 가습이 60%까지 진행되는 동안에는 고 전압 영역에서 작동온도의 차이에 의한 성능변화는 크게 두드러지지 않았다. 이는 본 연구에서 공기극에 건조한 공기를 공급하고 있기 때문에 전류밀도가 낮은 경우 전기삼투항력(electro-osmotic drag)에 의해 공기극 측으로 이동한 수분의 양이 적어서 전해질막의 건조를 유발한다. 따라서 작동온도별 성능이 큰 차이를 보이지 않았다. 상대습도 80%로 가습이 이루어지는 조건 (Fig. 3 (d))에서는 고 전압영역과 저 전압영역이 각각 다른 양상을 보였다. 약 0.6 V지점을 기준으로 저 전압 영역에서는 이전과 비슷한 양상을 보이나, 고 전압영역에서는 높은 온도조건에서 높은 성능을 나타내었다. 이 조건에서는 공기극 측으로 전도되는 이온의 양이 작기 때문에 전기삼투항력에 의하여 공기극 측으로 이동하는 물의 양이 작아 건조 공기에 의한 수분의 증발이 상대적으로 줄어든다. 따라서 작동온도의 증가에 의한 활성화 손실의 저감이 전해질막의 수분함유량의 변화보다 주요한 인자로 작용하였다고 판단된다.

Fig. 3(e)는 수소를 완전포화상태로 가습하여 공급한 결과이다. 약간의 성능차이를 보이지만 전 전압범위에서 작동온도별 성능의 차이가 많이 감소하였다. 이 경우에도 Fig. 3(d)의 결과와 마찬가지로 작동온도에 따른 성능의 순서가 역전되는 현상을 볼 수 있다. 그 기점은 Fig. 3(d)의 경우보다 다소 낮은 약 0.5 V 근처에서 형성되었다. 이는 가습량이 충분히 증가하여 고 온에 의한 활성화 손실감소 효과가 좀 더 낮은 전압범위까지 확산된 결과라고 판단된다. 또한 Fig. 3(e)의 0.5 V 이하 조건에서 60°C의 성능이 50°C의 성능보다 다소 좋아진 것을 확인할 수 있다. 가습량이 80%에서 100%로 증가하면서 50°C의 성능은 거의 변화가 없었으나 온도가 증가하면서 성능의 증가폭이 커지게 되고 결국 60°C의 성능이 50°C의 성능보다 향상되는 결과를 가져왔다. 이 조건은 가습량이 많은 조건이므로 공기극의 일부영역에서는 플러딩 현상이 발생할 수 있으나 높은 온도의 가스가 좀 더 많은 양의 수분을 흡수하여 배출되므로 플러딩에 의한 성능감소를 줄일 수 있다. 즉 작동온도 60°C 조건에서 전해질막의 건조화와 플러딩 효과 등의 성능감소 요인이 최소화되었다고 볼 수 있다.

외부가습 및 자체가습에 의한 전해질막의 저항 변화 및 플러딩 효과를 임피던스 측정을 통하여 분석하였다. Fig. 4는 수소극 외부가습량이 각각 40%, 100%인 경우 연료전지의 전압을 (a) 0.7 V와 (b) 0.5 V로 변경하면서 임피던스를 측정한 결과이다. Fig. 4(a)는 Galvanostatic 모드를 이용하여 0.7 V에서 0.05 A의 일정한 진폭의 교류전류를 가하여 측정한 결과이다. 전류가 작은 고전압 조건인 (a)에서는 고주파수 영역에서 Nyquist 곡선이 Z_{real} 축과 만나지 않아 외삽법을 이용하여 ohmic 손실을 측정하였다. Ohmic 손실값은 연료전지를 구성하는 분리막, 전선 등의 자체적인 전기저항과 각 접촉면에서의 저항, 그리고 전해질막의 이온전도 저항 등으로 구성되는데⁶⁻⁸⁾ Fig. 4의 결과에 의하면 외부가습이 40%인 경우 51 m Ω 100%인 경우 25 m Ω 을 나타내었다. 셀을 구성하는 부품에 변화가 없음을 고려하면 두 조건에서의 ohmic 손실의 차이는 전해질막의 이온전도도의 차이에 기인한 것으로 판단된다. 즉 외부가습이 40%인 경우는

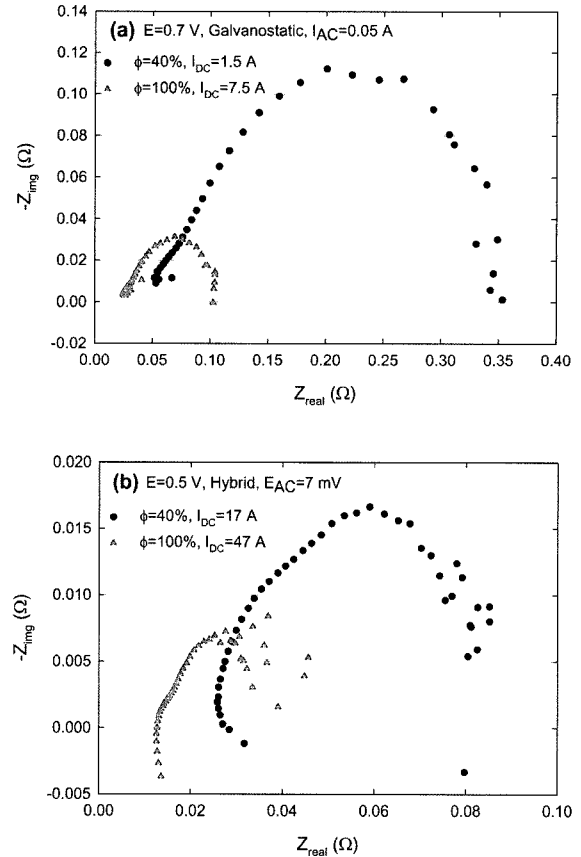


Fig. 4. Nyquist plots measured at (a)0.7 V and (b)0.5 V. The plots were obtained in (a)Galvanostatic mode and (b)Hybrid mode.

발생되는 전류의 양도 작기 때문에 자체가습에 의한 전해질막의 가습도 부족하게 되어 100%의 경우에 비해 큰 ohmic 손실을 보였다. Fig. 4(b)에는 0.5 V의 결과를 나타내었다. 전체적인 임피던스의 크기가 (a)에 비하여 상당히 작은 것을 알 수 있다. 이 조건에서 (a)와 동일한 진폭의 교류전류를 가하면 그에 의한 전압의 진폭이 매우 작아져서 측정하기 어렵게 된다. 따라서 (b)에서는 Hybrid기능을 이용하여 7mV의 전압진폭을 형성하였다. 우선 ohmic 손실은 (a)의 결과와 마찬가지로 건조한 조건에서 더 큰 값을 가지고 있는데 40%의 조건에서 27 m Ω 100% 조건에서는 13 m Ω 이었다. 저주파수 영역에서는 물질전달 손실의 영향이 나타났다. 전압이 낮고 전류가 높은 조건이며 일정한 부하에서도 전압의 변동이 심한 조건이기 때문에 교류전류 신호에 의한 응답에 많은 노이즈가 있는 조건이다. 그래프에서도 볼 수 있듯이 데이터들이 분산되어 있기는 하나 100% 외부가습 조건에서 40% 보다 큰 물질전달 손실을 보이고 있다. 모든 조건에서 동일한 유량의 수소와 공기를 공급하였기 때문에 보다 많은 전류가 흐르는 100% 가습조건에서 상대적인 산소의 공급량이 작은 원인도 있으나 플러딩에 의한 효과 역시 무시할 수 없다고 판단된다.

3.2 수소극 외부가습에 따른 비정상상태 성능

Fig. 5 ~ Fig. 8은 전자부하기를 이용하여 potentiostatic 모드로 순간적으로 전압을 변화시킬 때 전류밀도의 변화량이 정상상태에 이르기까지를 시간의 흐름에 따라 살펴본 것이다. 각 데

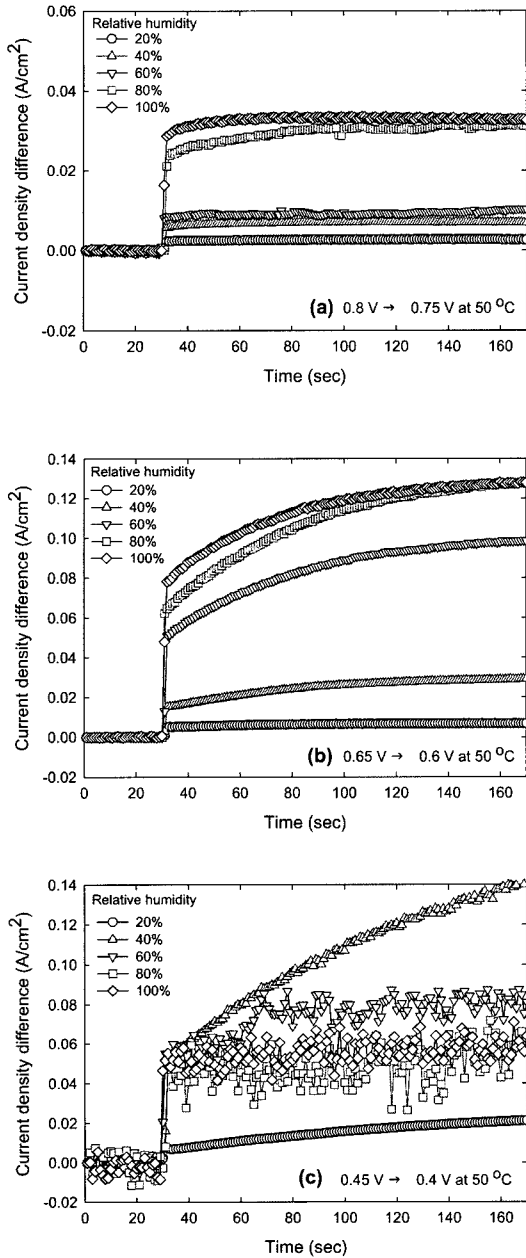


Fig. 5. Variation of current density difference with time at 50°C. The voltage was changed (a) from 0.8 V to 0.75 V, (b) from 0.65 V to 0.6 V, and (c) from 0.45 V to 0.4 V.

이터는 1초 간격으로 측정되었으며, 전압을 변경한 후 140초간의 전류데이터를 기록하였다. 그래프의 y축은 전류밀도의 변화량을 나타내었으며, 전압이 변화하기 이전단계에서의 전류밀도를 기준(0)으로 그 변화량을 나타내었다. Fig. 5 ~ Fig. 8는 PEFC의 작동온도에 따라서 구분되며, 온도조건은 각각 50, 60, 70, 80°C이다. 각 그래프에서 (a)는 전압이 0.8 V에서 0.75 V로 변화하였을 때의 전류밀도의 변화를 나타내었고, (b)는 0.65 V에서 0.6 V로, (c)는 0.45 V에서 0.4 V로 변화하였을 때의 전류밀도 변화를 보여주고 있다.

연료전지의 작동온도가 증가함에 따라서 정상상태에 도달하는 시간이 감소함을 알 수 있다. 각 그래프의 (a)는 전류의 증가폭이 크지 않고 비교적 빠른 시간 내에 정상상태에 도달하여

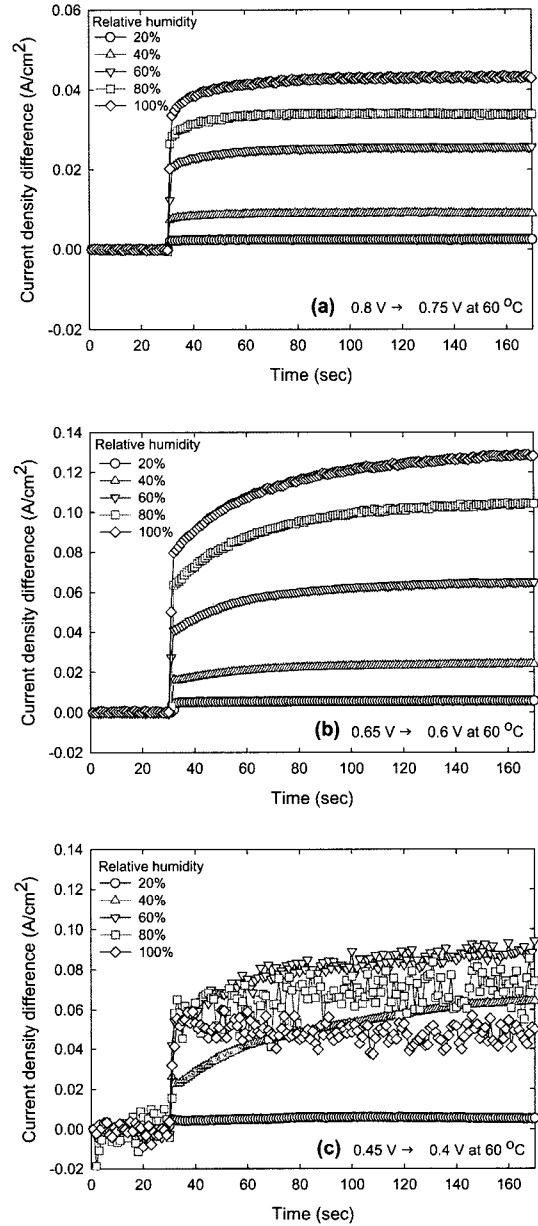


Fig. 6. Variation of current density difference with time at 60°C. The voltage was changed (a) from 0.8 V to 0.75 V, (b) from 0.65 V to 0.6 V, and (c) from 0.45 V to 0.4 V.

큰 차이를 보이지 않으나, (b)의 그래프를 보면 온도의 증가가 정상상태에 도달하는 시간을 감소시키는 영향을 가짐을 뚜렷이 확인할 수 있다. 저전압 영역인 (c) 그래프 역시 온도가 증가함에 따라서 짧은 시간 내에 정상상태에 도달하는 것을 볼 수 있다. 이는 연료전지 내부에 존재하는 물의 양과 연관지어 설명할 수 있다. 연료전지 전해질막의 가습은 외부에서 공급하는 가스 및 수증기를 함께 공급하는 방법 이외에 화학반응에 의하여 공기극에 생성되는 물에 의한 자체적인 가습으로 나눌 수 있다. 생성된 물에 의한 가습은 일정 시간을 필요로 하며 외부로의 배출량과 생성량이 평형을 이루기 전까지는 비정상상태로 존재한다고 볼 수 있다. 따라서 전압이 변경되어 전류량이 증가하게 되면 생성되는 물의 양이 변하게 되고 이로 인한 전해질막의

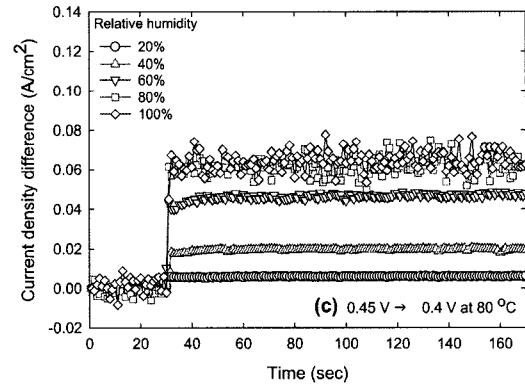
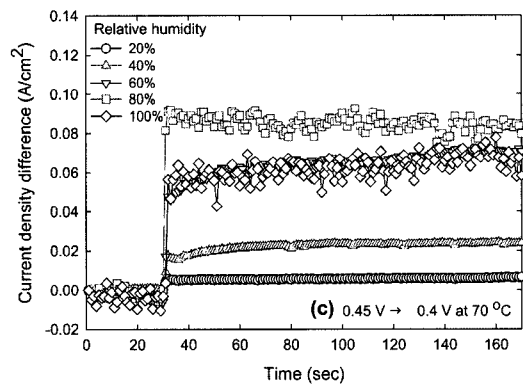
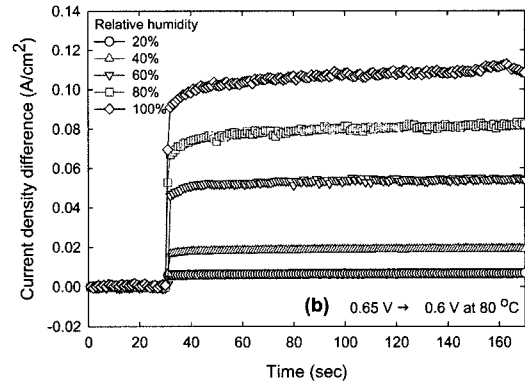
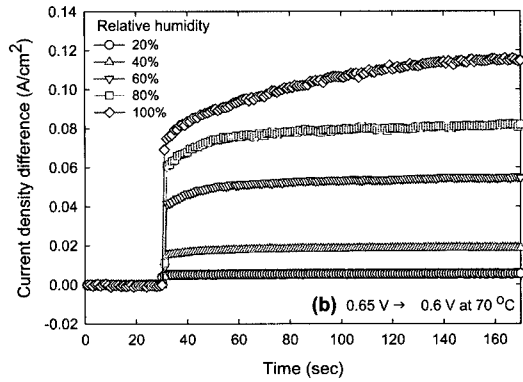
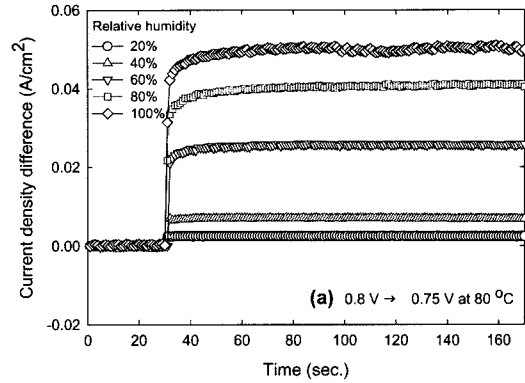
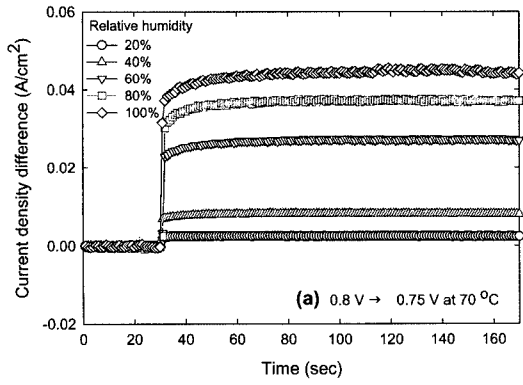


Fig. 7. Variation of current density difference with time at 70°C. The voltage was changed (a) from 0.8 V to 0.75 V, (b) from 0.65 V to 0.6 V, and (c) from 0.45 V to 0.4 V.

Fig. 8. Variation of current density difference with time at 80°C. The voltage was changed (a) from 0.8 V to 0.75 V, (b) from 0.65 V to 0.6 V, and (c) from 0.45 V to 0.4 V.

수분 함유량의 변화가 다시 이온 전도도를 증가시켜 전류발생량을 상승시킨다. 이러한 순환작용에 의하여 전류는 점차 상승하다가 물의 생성량과 공기에 포함되어 외부로 배출되는 수증기의 양이 평형을 이루면 정상상태에 도달하게 된다. 연료전지의 작동온도가 높아지면 연료전지에서 모두 반응하지 못하고 배출되는 배기가스에 더욱 많은 양의 수증기가 포함되어 외부로 빠져나가게 된다. 즉 높은 작동온도 조건에서는 전류의 증가가 야기하는 물의 생성량 증가영향을 상대적으로 덜 받게 되어 정상상태에 도달하는 시간이 감소 되었다.

동일한 온도조건에서도 전압에 따라서 각각 다른 특성을 보여주고 있다. Fig. 5 ~ Fig. 8의 (a)는 높은 전압 조건으로서 빠른 시간 내에 정상상태에 도달하였다. 반면 (b)는 (a)에 비해서

정상상태 도달시간이 길어졌는데, (b)의 전압 영역에서 좀 더 많은 전류와 물이 생성되었기 때문인 것으로 판단된다. 저전압 영역인 (c)에서는 작동온도에 따라서 조금 다른 결과를 보이고 있다. 이 영역에서는 반응이 불안정해지고 전류밀도의 변동이 심한 현상을 보여주고 있다. 그리고 높은 습도조건에서는 전압의 변화와 동시에 저항분극(ohmic polarization)에 의한 전류밀도의 상승 이후에 추가적인 전류밀도의 상승을 보여주지 않았다. 이 영역에서는 물의 생성량이 많은 조건이기 때문에 전류밀도 상승에 의한 물의 생성량 증가가 전해질막의 가습보다는 농도분극을 야기하게 되어 추가적인 전류밀도의 상승이 어려워지고 또 전류밀도의 심한 변동이 일어나는 원인이 되었다. 다만, 저 전압 영역에서(0.45 V → 0.4 V) 가습량이 낮은 조건(20% ~ 60%)

Table 2. Elapsed time in seconds when the variation of current density calculated by Eq. (2) was reduced below 0.001 after the voltage was changed. The asterisk (*) implies that the current density did not reach the steady state in 140 seconds.

Humidity (%)	(a) 0.8 V → 0.75 V				(b) 0.65 V → 0.6 V				(c) 0.45 V → 0.4 V			
	50°C	60°C	70°C	80°C	50°C	60°C	70°C	80°C	50°C	60°C	70°C	80°C
20	35	12	15	7	88	37	24	40	*	77	4	3
40	38	33	23	13	*	104	43	29	*	*	84	22
60	45	46	27	30	*	102	53	28	139	125	89	32
80	71	29	24	35	*	123	52	39	11	5	4	13
100	24	38	37	24	*	126	*	41	3	13	5	4

에서는 자체적인 가습에 의한 전류밀도 변화량이 증가하는 경향을 나타내고 있다.

동적특성의 보다 구체적인 분석을 위하여 각 조건에서 전류밀도 변화량이 정상상태에 도달하는 시간을 구하였다. 정상상태 도달시간을 계산하기 위하여 Fig. 5 ~ Fig. 8에서 전압이 변화한 순간부터 140초간의 데이터를 회기분석하여 전류밀도의 변화량 (Δj)과 시간(t)에 대한 함수 (식 (1))의 형태로 회귀곡선을 구하였다.

$$\Delta j = \Delta j_0 + a \ln t + b (\ln t)^2 \quad (1)$$

그리고 시간을 1초씩 증가시키면서 전류밀도 증가량의 변화율을 식 (2)와 같이 계산하였다

$$\varepsilon = \frac{\Delta j_i - \Delta j_{i-1}}{\Delta j_i} \quad (2)$$

전류밀도 증가량의 변화율, ε 의 값이 0.001보다 작아지는 시점을 정상상태에 도달한 것으로 판단하여 각 시간을 Table 2에 나타내었다. Table에서 *로 채워진 곳은 140초 이내에 ε 의 값이 0.001에 도달하지 않았던 조건이다. 상대적으로 고전압 조건인 (a)와 (b)에 나타난 정상상태 도달시간의 추이는 습도의 증가에 따라서 같이 증가하였다. 이 영역은 공기극에서의 물의 생성에 의한 농도분극의 영향을 거의 받지 않는 영역이므로 가습량의 증가는 전해질막의 이온 전도도의 상승과 더불어 물의 생성량을 증가시켜서 추가적인 자체가습 효과를 가져오는 것으로 판단된다. 다만 Table 2(c)에 의하면 저습도 영역에서는 습도의 증가가 정상상태 도달시간을 지연시키나 고습도 영역에서는 농도분극의 영향으로 인하여 물의 생성량의 증가가 추가적인 전류밀도의 상승으로 이어지지 않고 곧바로 정상상태에 도달하여 소요시간이 매우 작음을 알 수 있다.

4. 결 론

고분자 전해질 단위 연료전지를 사용하여 수소극 외부가습 조건을 변경하여 정상상태 및 비정상상태의 성능 변화를 살펴본 것으로, 그 결과를 정리하면 아래와 같다.

수소극 가습량을 20% ~ 100%로 변화시켰으며, 가습량이 증가함에 따라서 성능이 증가하였다. 상대적으로 낮은 가습량 조건에서는 작동온도가 높을수록 전해질막이 건조되어 성능이 감소되는 경향을 나타냈다.

수소의 가습량이 높아지면(80% 이상) 고 전압영역에서는 높은 작동온도에서 높은 성능을 나타내며 저 전압영역에서는 낮은 작동온도에서 높은 성능을 나타냈다.

임피던스 측정에 의한 분석에 의하여 외부가습량이 작은 조건에서 ohmic 손실이 크지만 같은 가습조건에서도 생성전류의 양이 많으면 자체가습효과에 의하여 ohmic 손실이 줄어들 수 있다. 또한 물질전달손실의 영향은 고습도, 고전류 영역에서 큰 것을 확인하였다.

전압의 변화에 의한 연료전지의 전류밀도 변화량이 정상상태에 도달하는데 소요된 시간은 연료전지의 작동온도가 높을수록 줄어드는 경향을 나타내었다. 이는 고온의 건조공기가 공기극의 수증기를 증발시킴으로써 반응으로 생성된 물에 의한 전해질막의 추가적인 가습을 방지하였기 때문이다.

동일한 작동온도 조건에서는 가습량이 많을수록, 발생 전류량이 많을수록 정상상태에 도달하는데 많은 시간이 소요되었다. 다만, 저전압 영역에서 가습량이 높은 조건에서는 농도분극 때문에 자체가습에 의한 전류밀도 추가상승 효과를 얻지 못하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-2006-000-11014-0) 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. F. Barbir, 'PEM Fuel Cells-Theory and Practice' Elsevier Academic Press, Burlington (2005).
2. M. Fuchs, F. Barbir, 'Development of advanced, low-cost PEM fuel cell stack and system design for operation on reformat used in vehicle power systems' Transportation Fuel Cell Power Systems, 79 (2000).
3. T. A. Zawodzinski, Jr., T. E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, S. Gottesfeld, 'A comparative study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes' *Journal of Electrochemical Society*, 140, 1981 (1993).
4. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, 'Polymer electrolyte fuel cell model' *J. Electrochem. Soc.*, 138, 2334-2342 (1991).
5. F. C. McQuiston, J. D. Parker, 'Heating, Ventilating, and Air Conditioning-Analysis and Design' 4th Edition, John Wiley & Sons, New York (1994).
6. W. H. Zhu, R. U. Payne, B. J. Tatarchuk, 'PEM stack test and analysis in a power system at operational load via ac impedance' *Journal of Power Sources*, 168, 211-217 (2007).
7. R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella, F. B. Prinz, 'Fuel Cell Fundamentals' John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 209-224 (2005).
8. J. J. Ko, E. A. Cho, H. Y. Ha, S. A. Hong, K. Y. Lee, T. W. Lim, I. H. Oh, 'A study on the Effect of Water Freezing on the Characteristics of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells' *Journal of the Korean Electrochemical Society*, 6, 36-40 (2003).