

당량비 조건에 따른 PEM 단위 연료전지의 과도 응답 특성 및 공기극 플러딩 연구

조준현¹⁾, 김한상²⁾, 민경덕³⁾

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

Junhyun Cho, Hansang Kim, Kyoungdoug Min

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/cm² to 0.6A/cm²) 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. It takes about 1s that the product water comes up onto the flow channel so that oxygen supply is temporarily blocked which causes voltage loss in that "undershoot". The correlation of the dynamic behavior with stoichiometry and cathode flooding is induced from the results of these experiments.

Key words

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

* 서울대학교 기계항공공학부

■E-mail : kadmin@snu.ac.kr ■Tel : (02)880-1661 ■Fax : (02)883-0179

Nomenclature

τ_k : time constant for species transport
 δ_{GDL} : thickness of gas diffusion layer
 D_g^{eff} : effective diffusivity of gas

1. 서론

고분자전해질형 연료전지가 현재 자동차의 동력원으로 쓰이는 내연기관을 대체하기 위해서는 개선해야할 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.

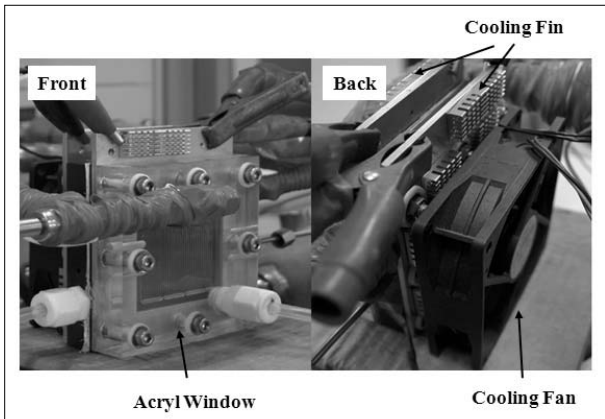


Fig. 1 Unit transparent PEM fuel cell

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. Ceraolo⁽¹⁾ 등은 MATLAB/SIMULINK기반으로 간단화된 고분자전해질형 연료전지의

동적 모델을 개발하였고, Yun Wang⁽²⁾ 등은 3차원 동적 모델을 개발하여 고분자전해질형 연료전지가 정상상태로 이르기까지 전해질막의 물 축적 효과 때문에 10초 정도의 시간이 소요된다는 결과를 얻었으며, Wei-Mon Yan⁽³⁾ 등은 공기극에서의 2차원 물질 전달 모델을 사용하여 유로 채널 형상 및 가스확산층(Gas Diffusion Layer)의 다공도(porosity)가 고분자전해질형 연료전지의 과도 응답 특성에 미치는 영향에 대해서 연구하였다. Shimpalee⁽⁴⁾⁽⁵⁾ 등은 3차원 모델을 개발하여 고정된 당량비(Stoichiometry)조건에서 전압을 변화시킬 때 전류 밀도의 오버슈트(Overshoot) 및 언더슈트(Undershoot) 현상을 예측하였다.

실험적 연구로는, Kim⁽⁶⁾⁽⁷⁾ 등의 당량비(Stoichiometry), 수소 저장 용기(reservoir), 연료 희석(fuel dilution)에 따른 고분자전해질형 연료전지의 과도 상태에서의 오버슈트/언더슈트 현상에 관한 연구가 있었고, Yan⁽⁸⁾ 등은 온도, 습도, 공급 유량, 유로 채널 형상에 따른 동적 특성에 관한 연구를 진행하였다.

부하 변화 시 연료 전지의 과도 응답 특성의 주된 요인이 물

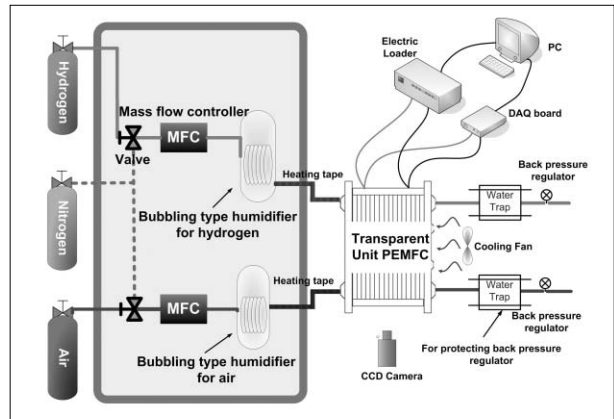


Fig. 2 Schematic diagram of experimental setup

질 전달의 시간 지연 특성 때문이라는 것은 기존 시뮬레이션 연구에서 밝혀졌으나 기존의 과도 응답 특성에 관한 실험적 연구는 현상 분석에만 집중 되어 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 살펴보았다.

2. 실험 장치 및 실험 조건

2.1 가시화 단위 연료전지

공기극 플러딩 현상을 관찰하기 위하여 Fig. 1에서와 같이 공기극 쪽에 아크릴 윈도우를 사용하여 가시화 셀을 제작하였다. 수소극은 상용 연료전지와 같은 흑연 분리판을 사용하였고, 유로 채널은 양쪽 모두 너비 0.8 mm, 깊이 1 mm의 평행굴절형(parallel-serpentine type)으로 설계하였다. 공기와 수소를 대향류(counter flow)로 공급하여 물질 전달을 보다 효과적으로 구현 하였다. 그리고 황동 재질에 금으로 도금된 집전판을 사용하였으며, 방열판과 쿨링팬을 장착하여 팬속도를 제어하여 효과적으로 온도 관리가 될 수 있도록 하여 기존 단위 가시화 셀들의 문제인 반응열에 의한 온도 상승 문제를 해결하였다.

본 연구에 사용된 전해질막은 Nafion® 112이며 유효 면적은 25 cm², 두께는 50.8 μm 이다.

2.2 연료전지 스테이션

본 연구의 실험은 Fig. 2에서와 같이 1KW용량의 연료전지 테스트 스테이션에서 진행되었다. 고순도 수소(99.999%) 및 고순도 공기를 공급하였으며, 온도는 PID 콘트롤러를 사용하여 제어하였고, 버블형(Bubbling type) 가습기를 사용하여 습도를 조절하였으며, 로더(Electric Loader)를 사용하여 전류밀도를 제어하였다. 전류밀도 변화에 따른 연료전지의 전압 값을 보다 정확하고 빠르게 얻기 위하여 National Instrument사의 USB6009 보드를 사용하고 LabVIEW로 프로그래밍하여 100Hz로 전압 데이터를 PC로 받아들이며 해석하였다. 그리고 Lumenera 사의 Infinity 1 CCD카메라와 Nikon Micro 60 mm 렌즈를 이용하여 1초 간격으로 공기극 유로 이미지를 촬영하여 PC로 전송하여 저장하였다.

2.3 실험 조건

본 연구의 모든 실험은 작동온도 40 °C, 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 0.5~0.7 V 범위에 있으면서 연료전지 출력 변화가 약 50 % 가 되도록 전류 밀도 변화 폭을 결정하였다.

전류 밀도 0.3 A/cm²(7.5 A)에서 정상상태 전압 값이 약 0.7 V로 출력이 5.25 W이고, 0.6 A/cm²(15 A)에서 전압이 0.54 V

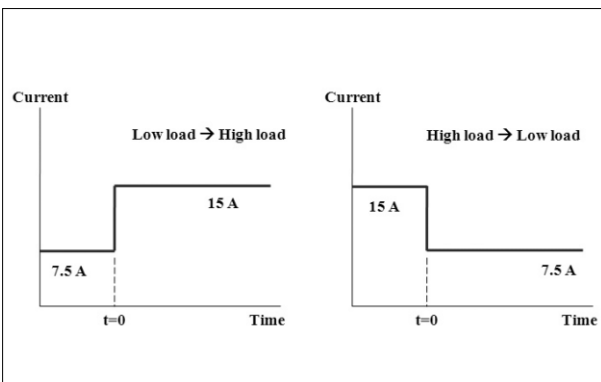


Fig. 3 Current control of transient operation

이고, 출력 8.1 W로 적절한 값을 가지므로 7.5 A에서 15 A로, 15 A에서 7.5 A로 로더를 이용하여 전류 값을 변화시켜 Fig. 3 과 같이 저부하 운전에서 고부하 운전, 고부하 운전에서 저부하 운전으로의 동적 상황을 설정하였다.

2.3.2 공기극 당량비에 따른 과도 응답 특성 실험

제어 전류 밀도 0.6 A/cm²(15 A)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 0.3 A/cm²(7.5 A)에서 5분간 운전 후 0.6 A/cm²(15 A)로 변화 시켜(부하증가) 그에 따른 전압 값과 동시에 공기극 이미지를 1초마다 얻었다.

2.3.3 플러딩 정도에 따른 과도 응답 특성 실험

공기극 유량을 제어 전류 밀도 0.6 A/cm²에서 당량비가 1.6이 되도록 설정하고, 0.3 A/cm² 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. 4는 저부하 운전에서 고부하 운정으로 부하가 변화되었을 때 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. 이는 기존 시뮬레이션을 통한 연구에서 알려진 약 10초보다 더 긴 시간으로써, 실제 2상 유동에 의한 산소의 느린 물질 전달 속도 및 확산 속도에 의한 가스 공급 저하, 불균일한 산소 분포, 원활하지 않은 물 제거에 의한 현상으로 볼 수 있다.

Fig. 5는 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 형성 하는 모습을 알 수 있다. 이는 부하 변화 후 생성되는 물이 촉매층에서 가스확산층(GDL)을 지나 채널면까지 올

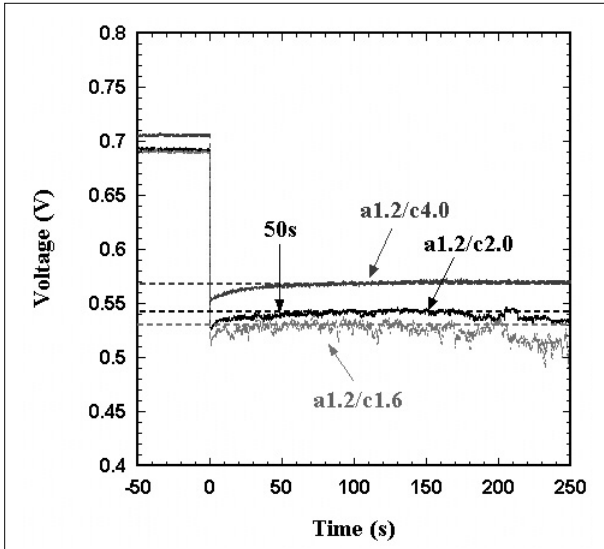


Fig. 4 The voltage responses when the current density changed 0.3 A/cm^2 to 0.6 A/cm^2 under different cathode stoichiometries (1.6/2.0/4.0 at $40 \text{ }^\circ\text{C}$, RH100 %, 1 atm)

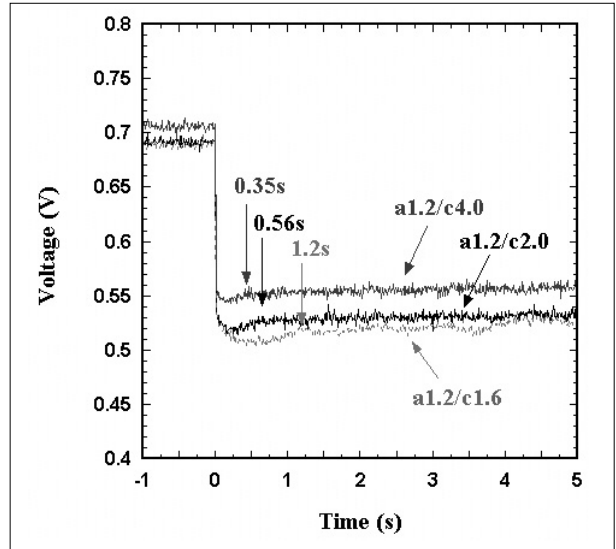


Fig. 6 Detail view of Fig.3 (-1 s to 5 s)

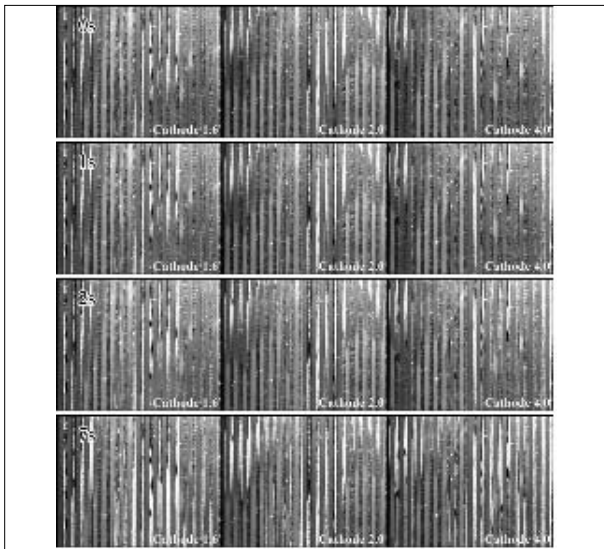


Fig. 5 Images of cathode channel flooding under different stoichiometries(1.6/2.0/4.0 at $40 \text{ }^\circ\text{C}$, RH100 % 1 atm)

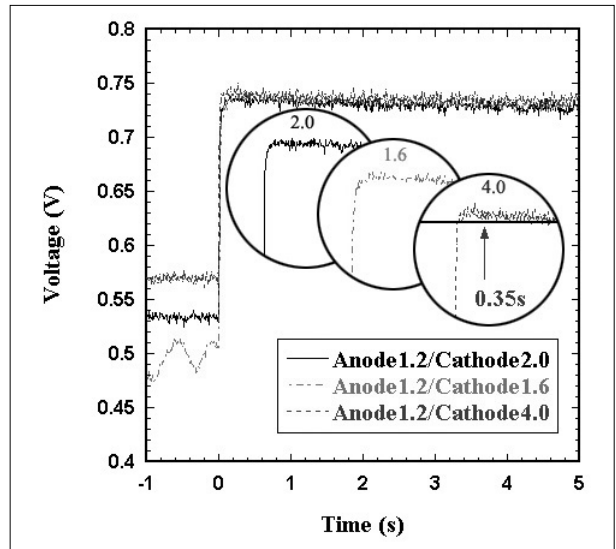


Fig. 7 The voltage responses when the current density changed 0.6 A/cm^2 to 0.3 A/cm^2 under different cathode stoichiometries (1.6/2.0/4.0 at $40 \text{ }^\circ\text{C}$, RH100 %, 1 atm)

라오는 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 다공성 공간(pore)를 막게 되어 가스의 확산을 방해하므로, 순간적인 성능 저하가 나타나게 된다. 또한 수증기들이 채널을 막아 채널에서 기체확산층으로의 가스 대류(convection)를 저하시키

므로 연료전지 성능이 하락한다.

가스가 기체확산층을 통과하는 시간은

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

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

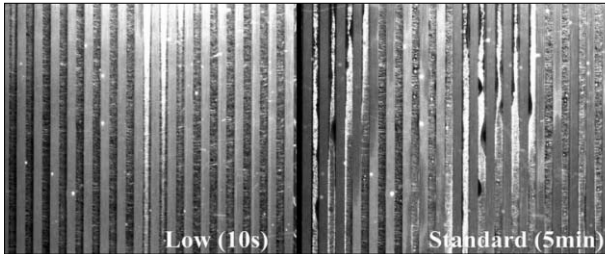


Fig. 8 Images of cathode channel flooding under different flooding intensities at $t=2s$ after load change ($40^{\circ}C$, $RH100\%$, $1atm$, cathode stoichiometry 1.6)

(order)를 가진다¹⁾. 즉 가스의 확산 시간의 제한 때문에 순간적인 부하 변화에 대해 연료전지의 성능이 저하되는 언더슈트 현상이 나타나는 것이다. Fig. 6은 Fig. 4를 -1초에서 5초까지의 구간으로 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, 회복 되는데 걸리는 시간이 길게 걸리는 사실로부터, 가스 확산의 시간 지연 때문에 부하 변화 시 연료전지의 성능이 하락하는 언더슈트 현상이 나타난다고 할 수 있다.

Fig. 7은 고부하 운전에서 저부하 운전으로 부하가 순간적으로 변화했을 때 전압의 반응을 당량비에 따라 나타낸 그래프이다. 소량의 오버슈트가 발생하고, 정상상태에 이르는 시간이 2초 이내로 짧은 것을 볼 수 있다. 이는 유량을 고부하 운전 조건의 당량비에 고정시켰기 때문에 유량이 풍부한 상태이고, 고부하 운전으로 인해 이미 전해질막이 충분히 수화(hydrated)되어 있고, 삼투(Osmotic drag) 및 역확산(Back diffusion)이 활발하며 가스확산층에서의 물질전달이 활발한 상태이기 때문에 해석할 수 있다.

3.2 플러딩 정도에 따른 과도 응답 특성

초기 플러딩 상태를 다르게 하였을 때의 채널 이미지 및 성능 결과를 Fig. 8와 9에 표시하였다. Fig. 9에서 부하 변화 직전 플러딩이 적어 채널을 막고 있는 물이 적은 경우 가스의 이동을 방해하는 정도가 작아지므로 정상상태 성능뿐만 아니라 언더슈트량이 감소하고 정상상태에 이르는 시간이 단축되는

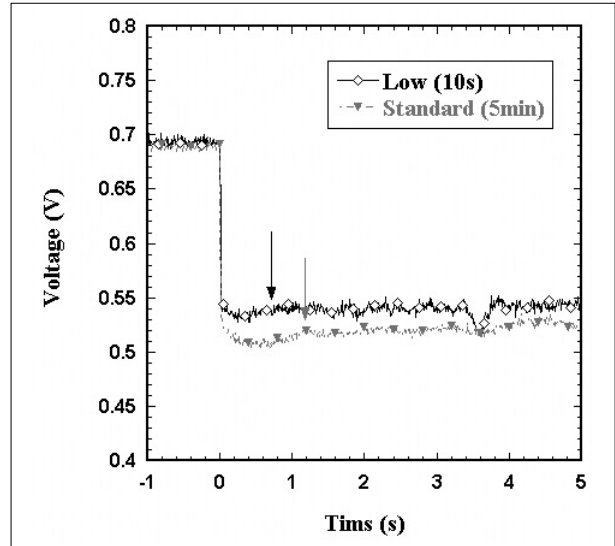


Fig. 9 The voltage responses when the current density changed $0.3A/cm^2$ to $0.6A/cm^2$ under different flooding intensities at $40^{\circ}C$, $RH100\%$, $1atm$, cathode stoichiometry 1.6)

과도 응답 성능도 향상되는 현상을 확인 할 수 있다. 이는 채널 및 GDL에서의 플러딩에 의한 산소 공급 지연 및 산소의 불균일한 분포가 동적 성능 하락의 원인임을 뒷받침 해준다.

4. 결론

단위 가시화 고분자전해질형 연료전지를 이용하여 공기극 채널 이미지를 획득하여 당량비, 플러딩 정도에 따른 부하 변화 시 연료전지의 과도 응답 특성과 2상 유동을 연계 해석하였고 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 저부하에서 고부하로의 부하 변화 시 성능이 하락하는 언더슈트가 발생하고 다시 새로운 정상상태에 이르는 시간은 약 50초이다.
- 2) 순간적인 전류밀도 변화 시 촉매층에서 발생된 물이 가스 확산층을 통과하여 채널 면으로 올라오는 데 약 1초의 시간이 소요된다.
- 3) 이 과정에서 채널에서 촉매층으로의 산소의 대류 및 확산을 막아 산소 공급의 시간 지연이 발생하여 순간적으로 1초 이내의 시간 오더로 성능이 하락하는 언더슈트 현상이 나타난다.
- 4) 고부하에서 저부하로 부하가 변화할 때는 충분히 수화된

전해질막, 활발한 삼투 및 역확산, 원활한 물질전달로 인해 정상 상태에 이르는 시간이 약 2초 이내로 짧다.

- 5) 공기극 당량비가 클수록 물 제거가 원활하고 가스 공급량이 많아 과도 응답 특성이 향상 된다.
- 6) 동일한 유량 조건에서도 초기 플러딩이 클수록 기체 공급에 지연이 생겨 정상 상태 성능 뿐만 아니라 과도 응답 특성이 저하된다.

이에 본 연구는 연료전지 2상 유동 모델의 검증 및 시스템 제어, 운전 전략 수립의 기초자료로서 의의를 가진다.

후 기

본 연구는 BK21 사업과 서울대학교 정밀기계설계공동연구소의 지원으로 수행 되었습니다.

References

(1) M.Ceraolo, C.Miulli, A.Pozio, 2002, "Modelling static and dynamic behavior of proton exchange membrane fuel cells on the basis of electro-chemical description", *Journal of Power Sources*, Vol.113, pp.131-144.

(2) Yun Wang and Chao-Yang Wang, 2004, "Transient analysis of polymer electrolyte fuel cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No.6, pp.1307~1315.

(3) Wei-Mon Yan,, Chyi-Yeou Soong, Falin Chen, Hsin-

Sen Chu, 2005, "Transient analysis of reactant gas transport and performance of PEM fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 143, pp.48-56.

(4) 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.

(5) 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.

(6) 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.

(7) 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.

(8) 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.

조 준 현



2006년 서울대학교 기계항공공학부 공학사

현재 서울대학교 기계항공공학부 석사 과정
(E-mail : geijh01@snu.ac.kr)

김 한 상



1989년 서울대학교 기계공학과 공학사
1991년 서울대학교 기계공학과 공학석사
2005년 서울대학교 기계항공공학부 공학박사

현재 서울대학교 기계항공공학부
BK21 조교수 (차세대기계항공시스템 창의설계인력양성사업단)
(E-mail : hsk007@snu.ac.kr)

민 경 덕



1986년 서울대학교 기계공학과 공학사
1988년 서울대학교 기계공학과 공학석사
1994년 MIT 기계공학과 공학박사

현재 서울대학교 기계항공공학부 교수
(E-mail : kadmin@snu.ac.kr)