

교류 임피던스 측정법을 이용한 고분자 전해질 연료전지의 성능특성 분석

서상현*, 이창식**[†]

*한양대학교 대학원, **한양대학교 기계공학부

Performance Analysis of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell by AC Impedance Measurement

SANGHERN SEO*, CHANGSIK LEE**[†]

*Graduate School of Hanyang University, 17 Haengdangdong, Sungdonggu, Seoul, 133-791, Korea

**Department of Mechanical Engineering, Hanyang Univ., 17 Haengdangdong, Sungdonggu, Seoul, 133-791, Korea

ABSTRACT

This study focuses on the performance characteristics of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) using the AC impedance technique. The experiment was carried out to investigate the optimal operating conditions of PEMFC such as cell temperature, flow rate, humidified temperature and backpressure. The fuel cell performance was analyzed by DC electronic-loader with constant voltage mode and expressed by voltage-current density. Additionally, AC impedance was measured to analysis of ohmic and activation loss and expressed by Nyquist plot. The results showed that the cell performance increased with increase of cell temperature, air flow rate, humidified temperature and backpressure. Also, the activation loss decreased as the increase of cell temperature, air flow rate, humidified temperature and backpressure.

KEY WORDS : Polymer electrolyte membrane fuel cell(고분자 전해질 연료전지), Operating condition(운전 조건), AC impedance(교류 임피던스), Activation loss(활성화 손실), Ohmic loss(저항 손실)

1. 서 론

최근 세계적으로 환경문제가 대두되면서 대체 에너지 개발이 절실히 요구되고 있다. 여러 대체 에너지 중에서 수소에너지가 환경문제를 해결할 수

있는 대안으로 제시되고 있으며, 수소에너지를 전기에너지로 변환하는 연료전지가 각광받고 있다. 특히, 고분자 전해질 연료전지는 다른 연료전지에 비하여 시동성이 우수하고 내구성이 우수하기 때문에 수송용과 발전용으로 활발히 연구되고 있다. 고분자 전해질 연료전지의 전기화학반응 과정에서 작동온도, 유량, 배압, 가습온도 등과 같은 작동조

[†]Corresponding author : cslee@hanyang.ac.kr

건은 연료전지의 성능뿐만 아니라 시스템의 내구성에 영향을 미치기 때문에 이와 관련된 연구가 활발히 진행되고 있다.

Zhang 등¹⁾은 작동온도를 23℃에서 120℃로 변화시켜 개방회로전압에 미치는 영향에 대하여 연구하였고, Lee 등²⁾은 수소극 공급모드에 따른 성능특성을 실험하여 분석하였다. Moon 등³⁾은 공기극의 가습조건이 고분자 전해질 연료전지의 성능에 미치는 영향에 대하여 연구하였으며, Wang 등⁴⁾은 고분자 전해질 연료전지 성능과 최적화변수에 대한 연구를 실험적 및 수치적으로 수행하였다. Amirinejad 등⁵⁾은 작동변수에 따른 양이온 교환막 연료전지의 성능에 대하여 실험을 수행하였으며, Chon 등⁶⁾은 소면적 고분자 전해질 연료전지의 성능개선에 관한 실험을 수행하였다. 또한, 저항손실과 활성화손실과 같은 성능손실을 규명하기 위하여 교류 임피던스를 측정하는 연구도 수행되고 있다. Freire 등⁷⁾은 고분자 전해질 연료전지의 전해질과 가습조건을 변화시킨 상태에서 임피던스 분석법을 통하여 활성화손실과 저항손실을 측정하였으며, Kim⁸⁾은 교류 임피던스법을 적용한 연료전지의 성능평가 방법을 연구하였다.

이와 같이 고분자 전해질 연료전지의 성능특성 향상에 관한 여러 가지 인자의 영향이 연구되었으나 성능 및 효율개선을 위해서는 작동조건에 대한 체계적인 연구가 요구되고 있다.

본 연구에서는 수소와 공기를 사용하는 고분자 전해질 연료전지의 작동조건 변화에 따른 성능특성과 임피던스를 측정하여 성능손실을 분석하여 고분자 전해질 연료전지의 성능인자의 영향을 규명하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 실험장치

본 실험에 사용된 고분자 전해질 연료전지는 단위 연료전지로서 구리재질의 집전판과 수소와 공기의 공급을 위한 사형(serpentine) 유로가 형성되어있는 그라파이트 재질의 분리판으로 구성되어있

Table 1 Specification of test fuel cell

Item	Specification	
Membrane	Nafion 115	
Effective electrode area	5cm ²	
Catalyst	anode	Pt-C 0.5mg/cm ²
	cathode	Pt-C 1mg/cm ²
Gas diffusion layer	anode	ETEK-ELAT
	cathode	ETEK-ELAT
Gasket	Teflon	
Flow pattern	Serpentine type	

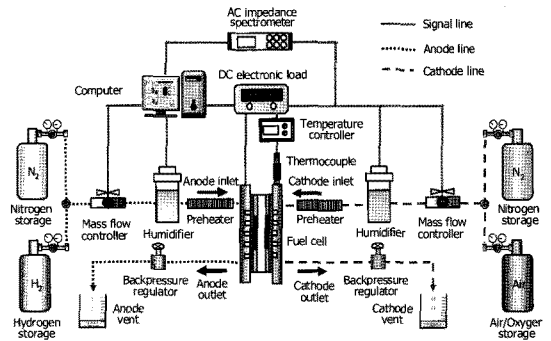


Fig. 1 Schematic of experimental apparatus.

다. 전해질-전극 집합체(membrane electrode assembly, MEA)는 전해질과 전극을 이루는 촉매와 가스확산층(gas diffusion layer, GDL)이 조립되어 있는 5-layer MEA를 사용하였으며, 미국 LYNNTTEK에서 제작하였다. 본 실험에서 사용한 실험용 연료전지의 상세 제원을 Table 1에 나타내었다. 연료전지 성능 특성은 Fig. 1에 나타낸 연료전지 성능 평가장치를 이용하여 측정하였다. 연료극에 공급되는 수소가스의 유량과 공기극에 공급되는 공기의 유량은 질량유량 컨트롤러(MKS instruments, 1179)로 유량을 조절하였다. DC 전자식 컨트롤러(AMREL, FEL60-1)를 이용하여 일정전압모드로 연료전지의 전압과 전류를 실시간으로 취득하였으며, 교류 임피던스 스펙트로미터를 이용하여 저항손실과 활성화손실을 측정하였다. 또한, 배압 조절기(marklyn controls, 44-2362-24)를 이용하여 연료극과 공기

극의 배압을 조절하였다. 가습장치를 이용하여 수소와 산소를 가습하였으며, 작동 후 질소가스를 이용하여 연료전지내의 수소와 공기를 제거하였다.

2.2 실험방법

고분자 전해질 연료전지의 작동조건에 따른 영향을 알아보기 위해 연료전지의 작동온도, 유량, 가습온도, 배압을 조절하여 실험하였다. 기본 실험 조건으로 고분자 전해질 연료전지의 작동온도와 가습온도는 333K로 설정하였고, 공기극과 연료극의 배압은 각각 100kPa를 기준으로 조절하였다. 수소의 유량은 110cm³/min, 공기의 유량은 400cm³/min로 공급하였는데, 이는 본 실험에서 측정된 최대 작동전류(1.6A)일 때 양론비(stoichiometry ratio)는 연료극의 경우 9.34, 공기극의 경우는 13.59이다.

위와 같은 기본 실험조건을 기준으로 작동조건을 Table 2와 같이 변화시켜 고분자 전해질 연료전지의 전압과 전류를 측정하였다. 또한, 고분자 전해질 연료전지의 저항손실과 활성화손실을 자세하게 규명하기 위하여 선형근사로 최대전력밀도를 나타내는 전압 약 0.5V일 때 임피던스 실험을 수행하였다⁹⁾. 0.1Hz~10000Hz의 주파수 영역에서 진폭 30mV의 정현파형태의 전압을 교란시켜 10Hz 사이마다 6개의 값을 측정하여 임피던스의 실수부

Table 2 Experimental conditions

Operating conditions	
Cell temperature (T _c)	313, 323, 333K
Anode flow rate (Q _a)	110cm ³ /min
Cathode flow rate (A _c)	200, 400, 800cm ³ /min
Anode humidified temperature (T _{ah})	313, 323, 333K
Cathode humidified temperature (T _{ch})	313, 323, 333K
Anode backpressure (P _{ab})	100, 150, 200kPa
Cathode backpressure (P _{cb})	100, 150, 200kPa
Impedance measurement	
Measured voltage	0.5V
Amplitude	30mV
Frequency range	0.1~10kHz
Points per decade	6

값과 허수부값을 Nyquist 선도로 나타내었다¹⁰⁻¹²⁾.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 작동온도의 영향

작동온도에 따른 연료전지의 성능변화를 전압과 출력밀도를 Fig. 2에 나타내었다. 작동온도가 313K일 때 최대출력밀도는 47.7mW/cm²이었으며, 작동온도가 333K일 때 68.2mW/cm²로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 작동온도가 상승함과 함께 고분자 전해질 연료전지의 산화-환원반응에 필요한 활성화 에너지가 감소하게 되어 성능이 향상된 것으로 판단할 수 있다. 또한 개방회로전압은 작동온도가 313K일 때 0.929V에서 333K일 때 0.959V로 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 3은 고분자 전해질 연료전지의 작동온도에 따른 임피던스 결과를 Nyquist 선도로 나타낸 것이다. 작동온도가 313K일 때 저항손실은 0.178Ω·cm²이었으나 333K일 때 0.163Ω·cm²으로 저항손실이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 작동온도가 증가함에 따라 전해질의 양이온 교환반응이 활발하게 되어 나타난 것으로 판단할 수 있다. 활성화 손실은 작동온도가 313K일 때 2.847Ω·cm²이었으나 작동온도가 온도가 333K로 증가하였을 때 1.449Ω·cm²로 감소하였다. 이는 작동온도의 증가가 전기화학반응의 활성화를 촉진하면서 활성화손실이

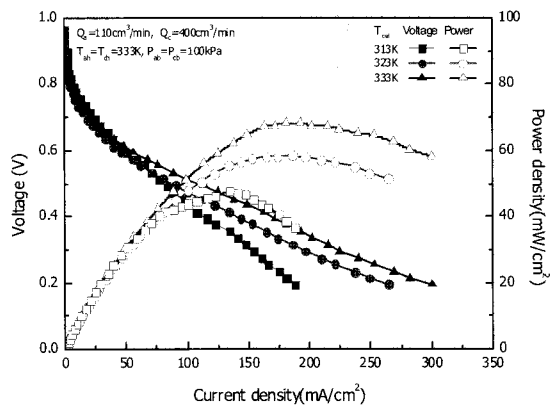


Fig. 2 Effect of cell temperature on PEMFC performance.

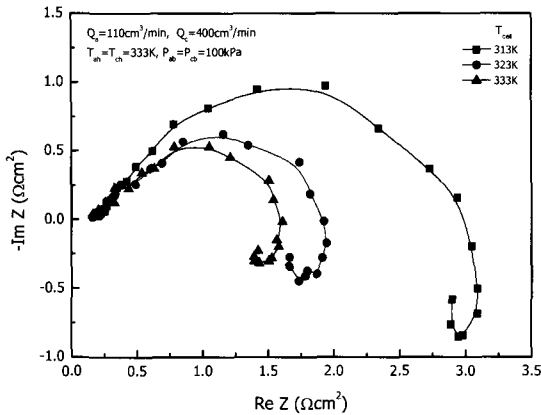


Fig. 3 Effect of cell temperature on PEMFC impedance.

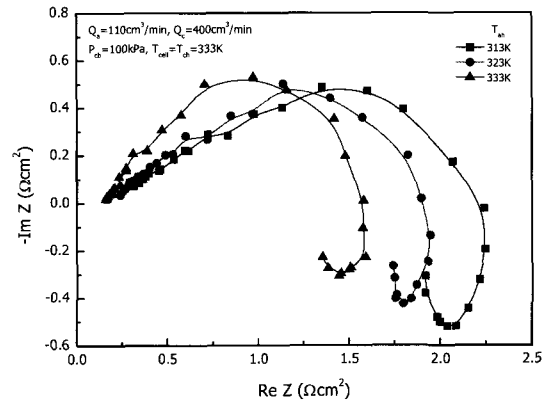


Fig. 5 Effect of anode humidified temperature on PEMFC impedance.

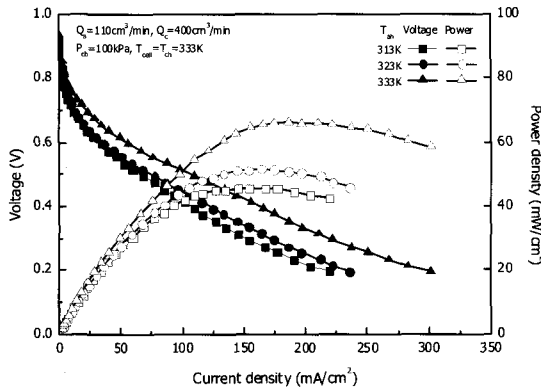


Fig. 4 Effect of anode humidified temperature on PEMFC performance.

감소하는 것으로 알 수 있다. 또한, 저주파수영역에서 루프형태가 발견되는데, 이는 공기극에서의 과산화수소(H_2O_2) 생성반응과 같은 중간생성물에 의한 부반응, 공기극에서의 촉매 분해($Pt \rightarrow PtO \rightarrow Pt^{+2}$), 연료극에서 CO에 의한 촉매 피독으로 인하여 Faraday 임피던스가 발생하여 저주파수 영역에서의 루프형태가 발생하게 된다¹³⁻¹⁵.

3.2 연료극 가습온도의 영향

Fig. 4는 연료극 가습온도에 따른 성능의 변화를 전압과 출력밀도로 나타낸 그래프이다. 연료극의 가습온도가 313K일 때 최대전력밀도가 $47mW/cm^2$

에서 333K일 때 $65.9mW/cm^2$ 로 $18.9mW/cm^2$ 증가하였다. 또한 개방회로 전압이 313K일 때 0.915V에서 333K일 때 0.929V로 상승하였다.

Fig. 5는 연료극 가습온도에 따른 임피던스 결과를 Nyquist 선도로 나타낸 것이다. 저항손실은 공기극 가습온도가 313K일 때 $0.295\Omega \cdot cm^2$ 에서 333K일 때 $0.159\Omega \cdot cm^2$ 로 $0.136\Omega \cdot cm^2$ 감소하였다. 이는 연료극 가습온도가 전해질을 수화시켜 양이온 교환 반응을 활성화시키기 때문인 것으로 판단되어진다. 활성화 손실은 공기극의 가습온도가 313K일 때 $2.68\Omega \cdot cm^2$ 에서 공기극 가습온도가 333K일 때 $1.449\Omega \cdot cm^2$ 로 감소하였으며, 이는 연료극 가습온도의 증가가 산화반응에 활성화를 촉진하면서 활성화손실이 감소하여 연료전지의 성능이 향상되는 것으로 판단할 수 있다.

3.3 공기극 가습온도의 영향

Fig. 6은 공기극의 가습온도에 따른 성능의 변화를 전압과 출력밀도로 나타낸 것이다. 공기극 가습온도가 313K일 때 최대전력밀도는 $22.7mW/cm^2$ 로 나타났으나 333K일 때에는 $64.7mW/cm^2$ 로 약 $42mW/cm^2$ 증가하였다. 개방회로전압의 경우도 공기극 가습온도가 313K일 때 0.912V에서 333K일 때 개방회로전압이 0.935V로 증가하였다. 공기극의 가습온도가 증가할수록 연료전지의 작동온도와 공기

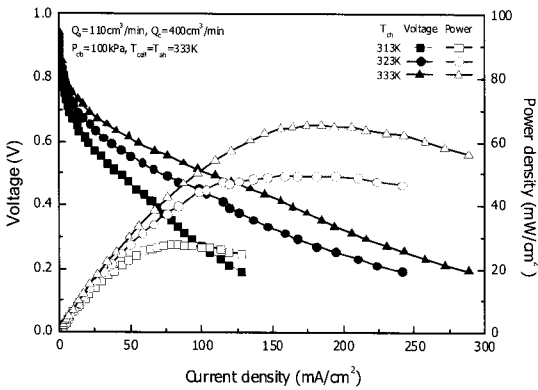


Fig. 6 Effect of cathode humidified temperature on PEMFC performance.

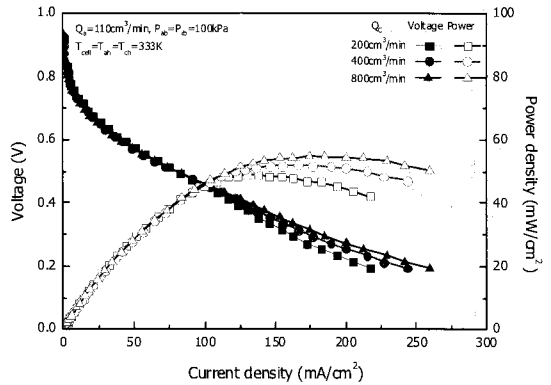


Fig. 8 Effect of cathode flow rate on PEMFC performance.

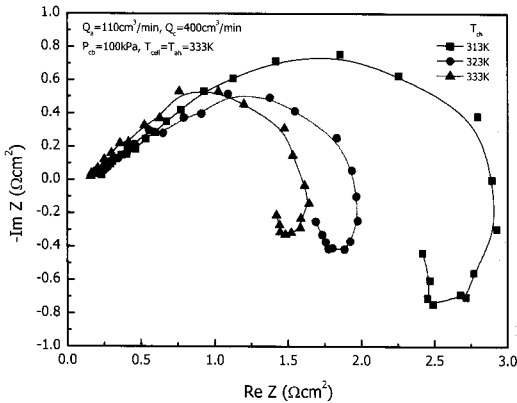


Fig. 7 Effect of cathode humidified temperature on PEMFC impedance.

의 온도차이가 감소하므로 열전달로 인한 에너지 손실이 감소하게 되어 가습온도를 조절하는 것은 연료전지의 성능에 직접적으로 영향을 미치는 요인으로 볼 수 있다.

Fig. 7은 공기극 가습온도에 따른 임피던스 결과를 Nyquist 선도로 나타낸 것이다. 저항손실은 공기극 가습온도가 313K일 때 $0.216\Omega \cdot \text{cm}^2$ 에서 333K일 때 $0.165\Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 감소하는 것으로 나타났으며, 이로부터 공기극 가습온도가 전해질의 전기화학반응을 활발하게하는 작동조건이라고 판단할 수 있다. 활성화손실은 공기극의 가습온도가 313K일 때 $2.68\Omega \cdot \text{cm}^2$ 에서 공기극 가습온도가 333K일 때 1.449

$\Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 1.231 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 감소하였다. 이는 공기극 가습온도의 증가가 연료전지 환원반응의 활성화를 촉진하면서 저항손실과 활성화 손실이 모두 감소하여 연료전지의 성능이 향상되는 것으로 사료된다.

3.4 공기극 유량의 영향

Fig. 8은 공기의 유량변화에 따른 성능의 변화를 전압과 출력밀도로 나타난 그래프이다. 최대전력밀도는 공기의 유량이 200 cm^3/min 일 때 48.9 mW/cm^2 에서 800 cm^3/min 일 때 54.7 mW/cm^2 로 5.8 mW/cm^2 증가하였다. 이러한 현상은 공기의 공급량이 증가함에 따라 산소농도가 증가하여 연료전지의 환원반응이 활성화한 것으로 판단할 수 다. 개방회로전압은 200 cm^3/min 일 때 0.921V에서 800 cm^3/min 일 때 0.926V로 약간 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 9는 공기유량에 따른 임피던스 결과를 Nyquist 선도로 나타낸 것이다. 공기의 유량이 200 cm^3/min 에서 800 cm^3/min 로 증가할수록 활성화 손실은 0.149 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 에서 일 때 0.16 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 이유는 고분자 전해질 연료전지에서는 수소양이온을 교환하기 위하여 전해질이 충분히 수화되어야 하는데, 공기극의 유량이 증가함에 따라 전기화학 반응으로 생성된 물이 빠르게 제거되어지고 공기극에서 연료극으로 물이 이동하는 역확산(back diffusion)에 의하여 전해질의 수분 함량이 감소하기 때문에 양이온 교환반응이 원활

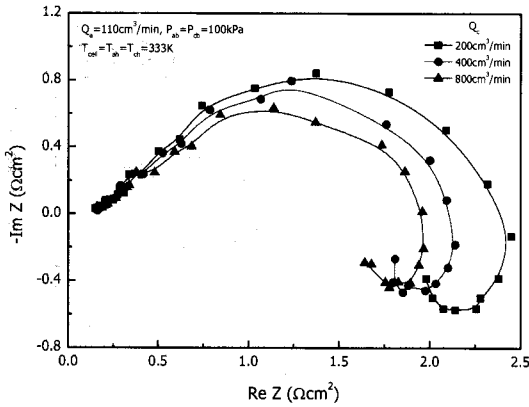


Fig. 9 Effect of cathode flow rate on PEMFC impedance.

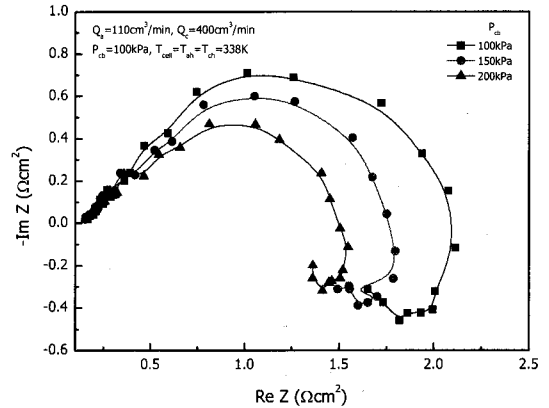


Fig. 11 Effect of backpressure on PEMFC impedance.

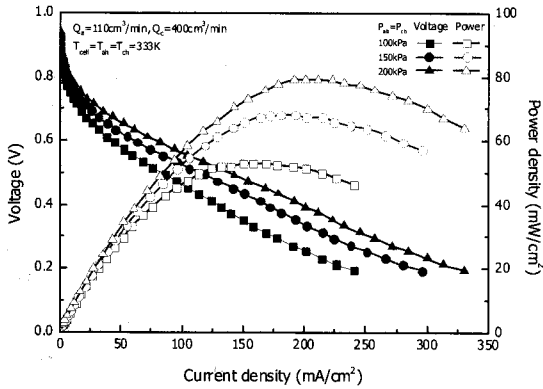


Fig. 10 Effect of backpressure on PEMFC performance.

하지 못하게 되어 저항손실이 증가한 것으로 판단 되어진다.

공기유량이 200cm³/min일 때에 활성화 손실은 2.3Ω·cm²였으나 800cm³/min일 때 1.8Ω·cm²로 0.5 Ω·cm² 감소하였다. 이는 공급되는 공기 유량이 증가함에 따라 환원반응이 활성화되어 활성화손실의 감소와 개방회로전압의 증가를 통하여 판단할 수 있다.

3.5 배압의 영향

Fig. 10은 연료극과 공기극의 배압 증가에 따른 성능의 변화를 전압과 출력밀도로 나타낸 그래프이다. 배압이 100kPa일 때 최대전력밀도가 53mW/cm²

이지만 200kPa일 때는 최대전력밀도가 79.3mW/cm²로 26.3mW/cm² 증가하였다. 또한, 배압이 100kPa일 때 개방회로전압이 0.915V에서 200kPa일 때 0.943V로 현저히 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 11은 배압증가에 따른 임피던스 결과를 Nyquist 선도로 나타낸 것이다. 배압이 100kPa일 때 저항손실은 0.157Ω·cm²이고 200kPa일 때 0.164Ω·cm²로 약 0.007Ω·cm² 증가하였는데, 이를 통하여 배압의 증가에 따라 양이온 교환 반응에 큰 영향이 없는 것을 확인할 수 있다. 활성화손실은 배압이 100kPa일 때 1.952Ω·cm²에서 200kPa일 때 1.276Ω·cm²로 0.676 Ω·cm² 감소하였다. 이와 같은 결과는 연료극과 공기극의 압력이 증가함으로써 산화반응과 환원반응이 원활히 일어나게 되어 나타난 현상으로 판단할 수 있다.

4. 결 론

고분자 전해질 연료전지의 다양한 작동조건하에서의 성능특성에 관한 실험을 통해서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 작동온도의 증가에 따라 전해질의 반응이 활성화되고 전극의 산화·환원반응이 활발해져 저항손실과 활성화손실이 감소하여 성능이 향상되었다.

- 2) 연료극의 가습온도가 증가함에 따라 활성화 에너지가 낮아져 산화반응이 원활히 일어나 활성화손실이 감소하였다. 공기극의 가습온도가 상승함에 따라 환원반응이 활성화되어 활성화손실과 저항손실이 감소하였다.
- 3) 공기극의 유량이 증가할수록 저항손실이 다소 증가하였으나 원활한 환원반응이 발생되어 활성화 손실이 감소하였다.
- 4) 배압이 증가할수록 산화반응과 환원반응이 활성화되어 활성화손실이 현저하게 감소하였다.

후 기

본 과제는 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지 자원인력양성사업 및 환경부 ECO-STAR Project (무·저공해 자동차 사업단)의 지원으로 수행되었습니다. 또한, 2009년도 2단계 두뇌한국21 사업의 지원으로 진행되었으며, 연구를 지원하여 주신 기관에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, H. Wang, "PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23°C to 120°C", Journal of Power Sources Vol. 163, 2006, pp. 532-537.
- 2) Y. Lee, C. Park, J. Heo, Y. Kim, "Performance Characteristics of a Polymer Electrolyte Fuel Cell with the Anodic Supply Mode", Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers B, The Korean Society of Mechanical Engineers, Vol. 31, No. 7, 2007, pp. 588-595.
- 3) C. E. Moon, S. H. Lee, D. S. Ko, J. S. Yang, G. M. Choi, D. J. Kim, "Effect of Inlet Humidity Condition at Cathode Side on Performance of a Polymer Exchange Membrane Fuel Cell", Spring Conference Proceeding, The Korean Society of Mechanical Engineers, 2007, pp. 1385-1390.
- 4) L. Wang, A. Husar, T. Zhou, H. Liu, "A parametric study of PEM fuel cell performances", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 28, 2003, pp. 1263-1272.
- 5) M. Amirinejad, S. Rowshanzamir, M. H. Eikani, "Effect of operating parameters on performance of a proton exchange membrane fuel cell", Journal of Power Sources Vol. 161, 2006, pp. 872-875.
- 6) K. W. Chon, C. K. Park, H. Y. Lee, B. S. Oh, "A Study on Performance Improvement in PEMFC", Transactions of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 15, No. 4, 2004, pp. 291-300.
- 7) T. J. P. Freire and E. R. Gonzalez, "Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells", Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 503, 2001, pp. 57-68.
- 8) G. Y. Kim, "Analysis on the Fuel Cell Performance by the Impedance Method", Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 20, 2007, pp. 918-923.
- 9) F. Barbir, "PEM Fuel Cells: Theory and Practice", Elsevier academic press, USA, 2005, pp. 33-72.
- 10) M. Ciureanu, S. D. Mikhailenko, S. Kaliaguine, "PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy", Catalysis Today, Vol. 82, 2003, pp. 195-206.
- 11) W. H. Zhu, R. U. Payne, B. J. Tatarchuk, "PEM stack test and analysis in power system at operational load via ac impedance", Journal of Power Sources, Vol. 168, 2007, pp. 211-217.
- 12) I. Chang, S. Ha, S. Kim, S. Kang, J. Kim, K. Choi, S. W. Cha, "Operational condition analysis for vapor-fed direct methanol fuel cells", Journal of Power Sources, Vol. 188, 2009, pp. 205-212.
- 13) M. E. Orazem, B. Tribollet, "An integrated ap-

- proach to electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, 2008, pp. 7360-7366.
- 14) S. K. Roy, M. E. Orazem, B. Tribollet, “Interpretation of low-frequency inductive loops in PEM fuel cells”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 154, 2007, pp. B1378-1388.
- 15) N. Wagner, E. Gülzow, “Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell”, *Journal of Power Sources*, Vol. 127, 2004, pp. 341-347.