

전류차단법을 이용한 고분자 전해질 연료전지의 오믹 저항 연구[§]

지상훈* · 황용신** · 이윤호*** · 박태현*** · 백준열*** · 장익항* · 차석원***†

* 서울대학교 융합과학기술대학원, ** 현대자동차 연료전지개발 3 팀, *** 서울대학교 기계항공공학부

Study on Ohmic Resistance of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using Current Interruption Method

Sanghoon Ji*, Yong-Sheon Hwang**, Yoon Ho Lee***, Taehyun Park***,
Jun Yeol Paek***, Ikwhang Chang* and Suk Won Cha***†

* Graduate School of Convergence and Science Technology, Seoul National University

** Fuel Cell Vehicle Team, Hyundai Motor Company

*** School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University

(Received August 27, 2012 ; Revised December 5, 2012 ; Accepted December 5, 2012)

Key Words: Ohmic resistance(오믹 저항), Current interruption method(전류차단법), Bipolar plate(양극판), Graphite plate(그라파이트 판), Graphite foil(그라파이트 포일), Polymer electrolyte fuel cell(고분자 전해질 연료 전지)

초록: 전류차단법은 연료전지의 저항을 측정하기 위한 효율적인 방법으로 고려된다. 본 연구에서는 서로 다른 종류의 분리판을 가지는 고분자 전해질 연료전지의 오믹 저항을 전류차단법을 통해 평가하였다. 그라파이트 판을 분리판으로 가지는 연료전지와 그라파이트 포일 기반의 조립형 분리판을 가지는 연료전지는 모두 전류밀도가 증가함에 따라 오믹 면적비저항이 감소하였다. 반면, 그라파이트 판을 분리판으로 가지는 연료전지의 오믹 면적비저항은 셀 온도가 증가함에 따라 멤브레인을 통한 수소 이온 전달 저항이 낮아져 감소하는 경향을 보였고, 그라파이트 포일 기반의 조립형 분리판을 가지는 연료전지의 오믹 면적 비저항은 분리판 요소들의 열팽창 차이로 인해 증가하는 경향을 보여주었다.

Abstract: The current interruption method is considered to be an efficient way of measuring the resistance of a fuel cell. In this study, the ohmic area specific resistances (ASRs) of polymer electrolyte fuel cells with different types of bipolar plates were evaluated using the current interruption method. The ohmic ASRs of both a fuel cell with graphite bipolar plates and a fuel cell with graphite foil-based assembled bipolar plates decreased as the current density increased. On the other hand, with increasing cell temperature, the ohmic ASRs of a fuel cell with graphite bipolar plates were decreased by a reduction in the proton transport resistance through the membrane, and the ohmic ASRs of a fuel cell with graphite foil-based assembled bipolar plates were increased by the differences in thermal expansion between different components of the bipolar plates.

1. 서 론

최근 전인류가 당면한 화석에너지 고갈문제는 신·재생에너지 연구개발의 필요성을 높이고 있다. 이들 중 고효율이며 친환경적 특성을 모두 갖춘 연료전지는 넓은 적용 범위를 가지며 현재의 화석에너지 체계를 대신할 만한 유력한 후보 군으

로 각광 받고 있다. 이들 연료전지 중 작동 온도가 비교적 상온에 가깝고, 시동 시간이 짧은 고분자 전해질 연료전지는 활발한 물리화학적 실험 및 시뮬레이션 연구들을 바탕으로 최근 상용화를 앞두고 있다.⁽¹⁻³⁾ 이와 관련하여 연료전지의 저항을 측정하기 위한 대표적인 방법으로는 교류 임피던스 측정법과 전류차단법이 있다.⁽⁴⁻⁷⁾ 교류 임피던스 측정법은 특정 주파수에 나타나는 셀의 저항 값을 측정하여 연료전지의 작동 특성을 파악하는 것이다. 하지만 이러한 방법의 적용을 위해서는 교류 신호 생성을 위한 별도의 장치가 요

† Corresponding Author, swcha@snu.ac.kr

© 2013 The Korean Society of Mechanical Engineers

구되고 측정 시간 또한 긴 단점이 있다. 그에 비하여 전류차단법은 전류 차단 시 순간적으로 나타나는 시간에 따른 전압의 기울기 특성을 통해 연료전지의 작동 특성을 파악하는 것이다. 이러한 방법은 교류 임피던스 측정법에 비하여 상대적으로 분석 장치가 간단하고 측정 시간 또한 짧은 장점이 있다. 따라서 상대적으로 분석 시스템의 복잡도 및 측정 소요 시간 측면에서 강점을 보이는 전류차단법을 통한 연료전지 특성 분석을 적용할 필요가 있다. 본 연구에서는 연료전지의 오믹 저항 특성 연구를 위해 전류차단법을 시스템 측면에서 구체화하고, 다양한 고분자전해질 연료전지에 적용한다. 평가된 연료전지들은 각각 graphite plate 와 graphite foil 을 유로로 가지고, 전류밀도와 셀 온도에 따른 오믹 면적비저항 값의 비교를 통해 셀의 오믹 저항 특성이 파악된다.

Table 1 Operating conditions and MEA properties

Parameter	Anode	Cathode
Fuel type	H ₂	Air
Relative humidity	1.0	1.0
Flow rate (lpm)	1.0	2.0
Cell temperature (°C)	40 / 50 / 60	
Membrane thickness (μm)	30	
Catalyst loading (mg/cm ²)	0.6 Pt-Ru	0.4 Pt

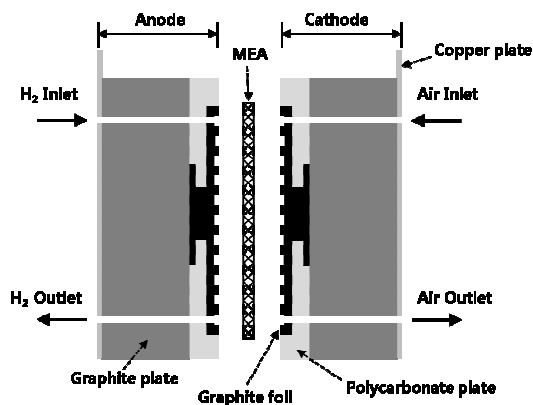


Fig. 1 Schematic diagram of a fuel cell station with a current interrupt measurement device

2. 실험 장치 및 방법

Fig. 1 은 본 연구에 사용된 고분자전해질 연료전지 평가용 스테이션 및 고속 전압 측정 장치의 구성을 나타내고 있다. 셀 가열 및 냉각은 카트리지히터와 냉각팬을 통해 이루어졌고, 온도는 열전쌍을 통해 측정하였다. 연료의 가습은 버블러타입 가습기를 통해 이루어졌다. 전자부하기는 Agilent 사의 N3300A 시리즈가 사용되었다. 수소극과 공기극에는 각각 고순도 수소와 공기가 질량유량계 (MFC, mass flow controller) 를 통해 공급되었다. Table 1 은 오믹 면적비저항 분석을 위한 연료전지 작동 시 운전 조건과 전해질-전극 접합체 (MEA, membrane electrode assembly) 의 세부 디자인 파라미터를 보여주고 있다. MEA 는 25 cm² 의 활성면적을 가지는 3M 7-layer 시리즈를 사용

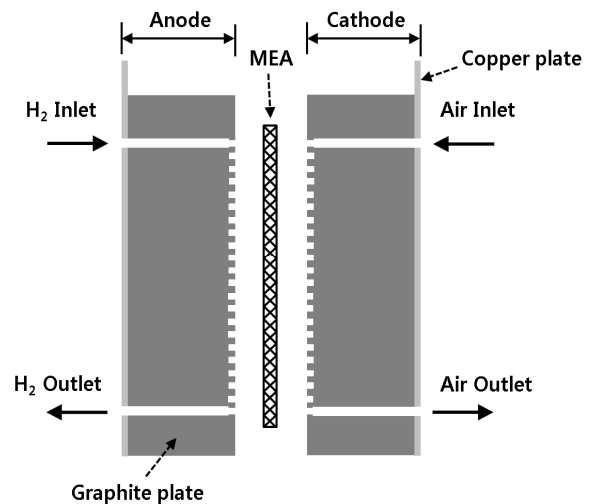


Fig. 2 The structure of a fuel cell with graphite fuel cells

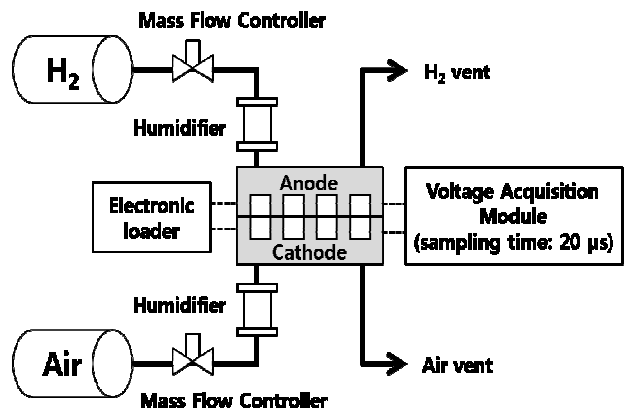


Fig. 3 The structure of a fuel cell with graphite foil-based assembled bipolar plates

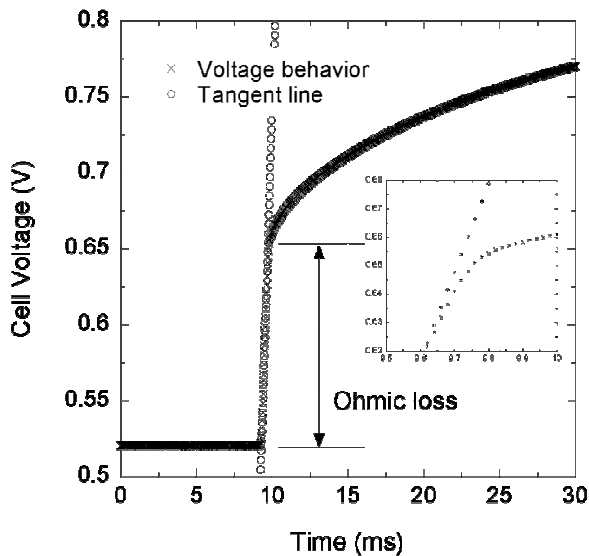


Fig. 4 Time-voltage behavior of a fuel cell with graphite foil-based assembled bipolar plates during current interruption

하였다. MEA의 초기 활성화를 위해 100% 가습된 수소와 공기를 공급하였고, 60도에서 0.3 V의 정전압 운전을 10 시간 동안 수행하였다. 수소극과 공기극의 기밀 유지를 위해 상온에서 30 kgf·cm의 조임토크를 볼트 체결을 통해 가해주었다.

Fig. 2와 Fig. 3은 각각 실험에 사용된 셀들의 측면 구조를 보여주고 있다. Fig. 2는 graphite plate를 유로로 하는 셀(GP 셀)의 측면 구조를 나타내고 있고, Fig. 3은 graphite foil을 유로로 하는 셀(GF 셀)의 측면 구조를 보여주고 있다. GF 셀의 graphite foil는 polycarbonate plate에 의해 지지되는 구조를 가지고 있다. 셀들은 외부 회로와의 전기적 연결을 위해 copper plate를 최 외각에 가지고 있다. 유로는 1열 serpentine 형상을 가지고 있다. GP 셀 유로의 폭과 깊이는 각각 1과 1 mm이고, GF 셀 유로의 폭과 깊이는 각각 2와 0.5 mm이다.

3. 실험 결과 및 토의

3.1 오믹 저항 측정을 위한 전류차단법의 적용
연료전지의 손실은 크게 activation 손실, ohmic 손실 그리고 concentration 손실로 나뉘어질 수 있다.⁽⁸⁾ 이들 손실들은 분극 곡선의 전류밀도의 영역에 따라 그 영향이 동시에 반영된다. 하지만 그러한 손실들에 의한 영향은 분극 성능 곡선으로부터 쉽게 추출될 수 없기 때문에 각 손실들을

개별적으로 구분하기 위한 측정 기법이 적용될 필요가 있다. 이를 위한 측정 기법으로는 대표적으로 교류 임피던스 측정법과 전류차단법이 있다. 교류 임피던스 측정법은 특정 주파수에 해당하는 저항 수치 측정을 통해 개별 저항의 영향을 파악하는 기법으로 연료전지의 성능 분석에 널리 적용되고 있다. 하지만 교류 임피던스법은 전류차단법에 비해 시스템 복잡도 측면에서 단점을 가지고 있다.⁽⁸⁾ 그에 비해 전류차단법의 적용을 위해서는 높은 샘플링 타임을 가지는 고속 전압 입력 모듈만으로 충분하기 때문에 개별 연료전지 저항 구분을 위한 방법으로 교류 임피던스 측정법과 더불어 널리 사용되고 있다. 하지만 전류차단법을 통해 측정된 개별 저항은 수소극 또는 공기극과 관련된 영향으로 구분될 수 없기 때문에 활성화 손실의 분석 시에는 어려움이 따른다. 하지만 본 연구에서 살펴보고자 하는 것은 연료전지의 오믹 저항 특성을 평가하는 것이며 이는 수소극과 공기극에서의 영향으로 구분될 필요는 없다. Fig. 4는 본 연구에서 수행된 전류차단법을 통한 연료전지의 오믹 손실 전압 측정의 예를 보여주고 있다. 연료전지는 일정한 부하 전류 값을 가지면서 동시에 일정한 전압 값을 보인다. 전압 값이 정상상태에 이르렀을 때 순간적으로 부하 전류를 차단하면 전압 값은 순간적으로 상승하게 된다. 이 때 시간 스케일(x축)을 ms 이하로 확대했을 때 시간에 따른 전압 값의 상승 기울기가 달라지는 전압 값을 확인할 수 있으며 이는 연료전지 전체 손실 전압 중 물질 전달과 관련된 즉, 반응 및 확산 시간의 영향에 따른 전압 손실을 구분하는 기준 값으로 고려된다. 실제로, 오믹 저항은 전하 전달에 관련되는 손실 파라미터로 시간 파라미터와는 무관하다. 이에 비해 활성화 저항 및 농도 저항은 반응물의 농도와 관련되어 시간 파라미터에 종속적으로 나타나게 된다. 실제로 이러한 연료전지 저항 요소들에 대한 시간 파라미터의 영향은 저항기(resistor)와 축전기(capacitor)의 조합을 통한 모델링 예측을 통해서도 체계적으로 설명된다.⁽⁸⁾

Fig. 4에서 제시되는 오믹 저항의 측정에 사용된 셀은 GF 셀이었으며, 60도에서 100%의 상대 습도로 운전되었다. GF 셀은 5분 동안 14 A(전류밀도 560 mA/cm²)의 전류가 가해진 후 순간적으로 전류를 차단(0 A 인가)하였다. 전류가 차단됨에 따라 셀 전압은 개회로전압(OCV, open circuit voltage)으로 상승하였다. 오믹 손실 구간

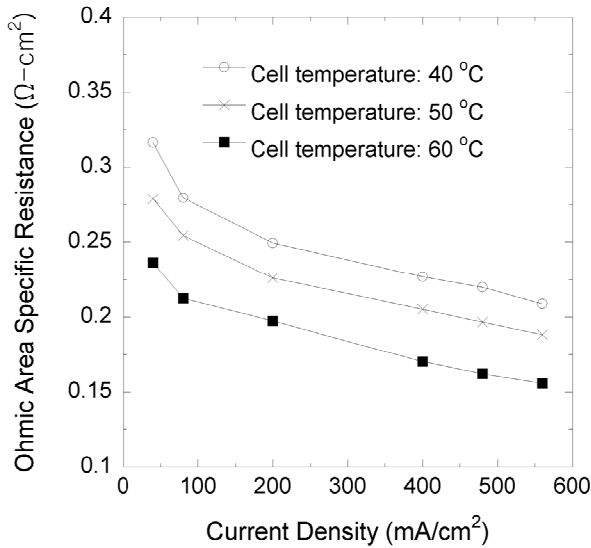


Fig. 5 The ohmic area specific resistance of a fuel cell with graphite bipolar plates

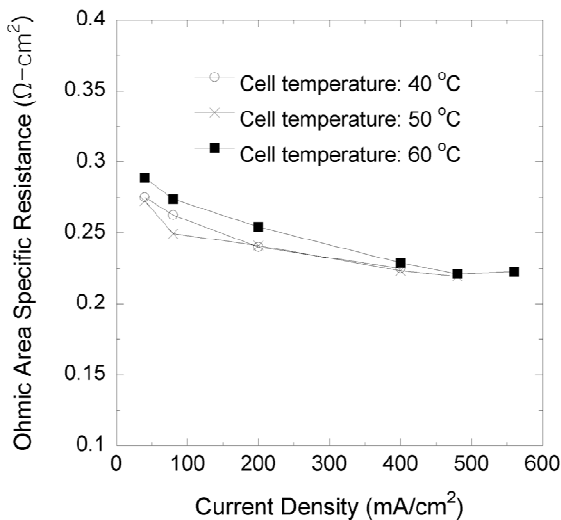


Fig. 6 The ohmic area specific resistance of a fuel cell with graphite foil-based assembled bipolar plates

은 전류가 차단되기 직전의 전압 값 (~ 0.52 V) 과 시간에 따른 전압의 기울기가 일정하게 나타는 구간에서의 접선과의 차이가 0.01 V 이상일 때의 전압 값 (~ 0.65 V) 의 차이로부터 얻어졌다. 셀의 활성 면적에 관계없이 연료전지의 저항을 평가하기 위해 오믹 손실 구간은 면적비저항 (ASR: Area Specific Resistance) 값으로 산출될 필요가 있다. 이를 위해 전류차단법을 통해 얻은 오믹 손실 구간에 해당하는 전압 크기를 전류 차단 직전까지 가해준 전류밀도로 나누었다.

3.2 고분자전해질 연료전지의 오믹 저항 분석

본 절에서는 3.1 절에서 구체화한 전류차단법

Table 2 Material properties of individual components in graphite foil-based assembled bipolar plates

Parameter	Graphite foil (through plane)	Polycarbonate plate
Thermal expansion coefficient ($10^{-6}/K$)	30	70
Thermal conductivity ($W/m \cdot K$)	~ 10	0.2

을 바탕으로 2 장에서 소개한 고분자전해질 연료전지 (GP 셀, GF 셀) 들의 오믹 저항을 분석하였다. Fig. 5 와 Fig. 6 은 각각 GP 셀과 GF 셀의 전류밀도 및 온도에 따른 오믹 ASR 값을 보여주고 있다. 실험 조건은 Table 1 에 제시된다. Fig. 5 에 나타난 바와 같이 전류밀도가 증가함에 따라 GP 셀의 오믹 면적비저항 값은 감소하였고 동시에 셀 온도가 증가함에 따라서도 그 값은 감소하였다. 고분자전해질 연료전지의 경우 이온화된 수소와 산소의 반응에 의해 공기극에서는 수분이 생성된다. 생성된 수분은 MEA 를 수화시켜 멤브레인을 통한 수소 이온 전달 저항 즉, 오믹 저항을 감소시키게 된다.⁽⁹⁾ 반면, 생성된 수분량이 지나치게 많을 시 전극과 유로에 쌓이게 되며 이에 따라 연료의 흐름을 방해하여 셀의 성능을 악화시킬 수 있다.⁽¹⁰⁾ 이러한 사실을 토대로 전류밀도가 증가함에 따라 GP 셀의 오믹 면적비저항 값이 감소하는 경향은, Fig. 5 에 나타나듯이, 전류밀도 증가에 따른 멤브레인의 수화가 촉진되었기 때문으로 고려될 수 있다. 또한 셀 온도가 증가함에 따라 동일 전류밀도 값에서 낮은 오믹 면적비저항 값을 보였는데 이는 분리판을 통한 수소 (및 전자) 전달 저항, 표면 저항과 관련이 있다. 고분자전해질 연료전지에서는 공급 연료의 상대 습도가 일정하게 유지될 시 셀 온도가 증가함에 따라 멤브레인을 통한 수소 이온 전달 저항은 감소하게 된다. 또한, 전도체의 경우 일반적으로 온도가 높아짐에 따라 전자 전달 저항은 감소하는 특징을 가지고 있다.⁽⁸⁾ 하지만 연료전지에 있어서 이러한 영향은 수소 이온 전달 저항에 비하여 상대적으로 작다. 한편, 온도 증가에 따른 분리판의 팽창 또한 유로와 MEA 간의 접촉 저항을 감소시키게 된다.⁽¹¹⁾ 이러한 열팽창은 볼트 조임을 통해 체결된 셀의 경우 MEA 의 두께 방향으로 발생할 것으로 고려된다.⁽¹²⁾

Fig. 6 에 나타난 바와 같이 GF 셀에서도 마찬가지로

가지로 전류밀도가 증가함에 따라 오믹 면적비저항 값은 전반적으로 감소하는 경향을 보였다. 이는 앞에서 살펴보았듯이 전류밀도 증가에 따른 멤브레인의 수화도 증가에 의한 것으로 고려할 수 있다. 반면, GP 셀에서와는 달리 셀 온도가 증가함에 따라 오믹 면적비저항은 높아지는 경향을 보였다. Fig. 3 에 보인 바와 같이 GF 셀은 graphite foil 의 물리적 변형을 방지하기 위해 polycarbonate plate 에 의해 지지되는 구조를 가지고 있다. Table 2 는 GF 셀에 적용된 조립형 분리판 요소 (집전체 graphite foil, 지지체 polycarbonate plate) 들의 재료 물성을 보여주고 있다. Graphite foil 과 polycarbonate plate 의 선형 열팽창계수 (단위 $10^{-6}/K$) 는 30 과 70 으로 큰 차이를 보인다. 따라서 상온에서 조립된 분리판 구조를 기준으로 셀 온도가 상승함에 따라 두 가지 물질의 열팽창은 차이를 보이게 된다. 이러한 결과는 셀 온도 증가에 따른 유로와 MEA 간의 표면 저항 증가량이 멤브레인 수화도 증가에 의한 수소 이온 전달 저항 감소량보다 더 큰 영향을 주고 있음을 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 전류차단법을 이용해 전류밀도와 셀 온도에 따른 고분자 전해질 연료전지의 오믹 저항 특성을 평가하였다. 분리판의 종류에 따른 오믹 면적비저항은 서로 다른 양상을 보였고 이는 스택 설계 및 작동 조건 최적화를 위한 기준으로 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

(1) 고속 전압 입력 모듈과 직류 전자부하기를 통해 고분자 전해질 연료전지의 오믹 손실을 측정하기 위한 전류차단법을 구체화하였고 이를 적용하였다.

(2) Graphite plate 분리판을 가지는 고분자 전해질 연료전지는 전류밀도와 셀 온도 증가에 따라 오믹 면적비저항은 감소하였다. 반면, graphite foil 유로 기반 조립형 분리판을 가지는 고분자 전해질 연료전지의 오믹 면적비저항은 전류밀도가 증가함에 따라 감소하였고, 셀 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다.

후 기

이 논문은 2012 년 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 멀티스케일 에너지 시스템 연구단 글로벌 프런티어 연구개발 사업으

로 수행된 연구임.

참고문헌

- (1) Ju, H. C. and Wang, C. -Y., 2008, "Effects of Coolant Channels on Large-Scale Polymer Electrolyte Fuel Cells (PEMFCs)," *International Journal of Automotive Technology*, Vol. 9, No. 2, pp 225~232.
- (2) Um, S. and Wang, C. -Y., 2004, "Three-Dimensional Analysis of Transport and Electrochemical Reactions in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, Vol. 125, No. 1, pp 40~51.
- (3) Ji, S., Hwang, Y. -S., Choi, J. W., Lee, D. Y., Park, J., Jang, J. H., Kim, M. S. and Cha, S. W., 2010, "Experimental Study of Performance of PEMFC Operated in Dead-End Mode," *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B*, Vol. 34, No. 6, pp. 643~648.
- (4) Wu, J., Yuan, X. Z., Wang, H., Blanco, M. and Martin, J. J., Zhang, J., 2008, "Diagnostic Tools in PEM Fuel Cell Research: Part I Electrochemical Techniques," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, No. 6, pp 1736~1746.
- (5) Cooper, K. R. and Smith, M., 2006, "Electrical Test Methods for on-Line Fuel Cell Ohmic Resistance Measurement," *Journal of Power Sources*, Vol. 160, No. 2, pp 67~79.
- (6) Mennola, T., Mikkola, M., Noponen, M., Hottinen, T. and Lund, P., 2002, "Measurement of Ohmic Voltage Losses in Individual Cells of a PEMFC Stack," *Journal of Power Sources*, Vol. 112, No. 1, pp 261~272.
- (7) Springer, T. E., Zawodzinski, T. A., Wilson, M. S. and Golfesfeld, S., 1996, "Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 2, pp 587~599.
- (8) O'Hayre, R., Cha, S. W., Colella, W. and Prinz, F. B., 2005, "Fuel Cell Fundamentals," *Wiley*, New York.
- (9) Kim, S. H., Cha, H. Y., Miesse, C. M., Jang, J. H., Oh, Y. S. and Cha, S. W., 2009, "Air-Breathing Miniature Planar Stack Using the Flexible Printed Circuit Board as a Current Collector," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, No. 1, pp 459~466.
- (10) Spornjak, D., Prasad, A. K., Advani, S. G., 2007, "Experimental Investigation of Liquid Water Formation and Transport in a Transparent Single-Serpentine PEM Fuel Cell," *Journal of Power Sources*, Vol. 170, pp 334~344.
- (11) Mennola, T., Mikkola, M., Noponen, M., Hottinen,

T. and Lund, P., 2002, "Measurement of Ohmic Voltage Losses in Individual Cells of a PEMFC Stack," *Journal of Power Sources*, Vol. 112, No. 1, pp 261~272.

(12) Zhou, P., Wu, C. W. and Ma, G. J., 2006, "Contact Resistance Prediction and Structure Optimization of Bipolar Plates," *Journal of Power Sources*, Vol. 159, No. 2, pp 1115~1122.