

고분자 전해질 연료전지 구동 조건에 따른 MEA 열화 및 배출수 특성

황병찬 · 이세훈 · 니일채* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
57922 전라남도 순천시 매곡동 315
*주)CNL Energy
57922 전라남도 순천시 매곡동 315

(2017년 3월 9일 접수, 2017년 4월 7일 수정본 접수, 2017년 4월 25일 채택)

Degradation of MEA and Characteristics of Outlet Water According to Operation Condition in PEMFC

Byungchan Hwang, Sehoon Lee, Il-Chai Na* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315, Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea
*CNL Energy Co, 315, Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea

(Received 9 March 2017; Received in revised form 7 April 2017; accepted 25 April 2017)

요 약

고분자 전해질 연료전지의 구동과정 중 습도제어는 매우 중요한 제어 조건이다. 물 관리 측면에서는 저가습 조건이 유리하고, 배출수 활용 및 에너지 효율면에서는 고가습이 유리하다. 본 연구에서는 배출수 활용면에서 저가습과 고가습 구동 과정에서 배출수의 특성에 대해서 연구하였다. 배출수의 불순물은 막과 전극의 열화 과정에서 발생하는 것이므로 저가습과 고가습 조건에서 막전극합체(MEA)열화에 대해서도 연구하였다. 연료극 0% RH의 저가습 조건에서 라디칼 발생속도가 커 고분자 막 열화의 주요 원인을 보였다. 양쪽 극 모두 고가습(RH 100%) 0.6 V에서 불소 이온 농도 약 20 ppb로 낮은 농도를 나타내서, 수전해 원료수로 사용하기에 충분하였다. 고가습 조건에서 배출한 응축수에서 0.2 ppb 이하의 매우 낮은 농도의 백금이 검출되었다.

Abstract – Humidity control of proton exchange membrane fuel cell(PEMFC) is very important control condition during driving. In terms of water management, low humidification conditions are advantageous, and high humidification is advantageous in terms of drainage utilization and energy efficiency. In this study, the characteristics of outlet water in low humidification and high humidification process were studied in terms of utilization of discharged water. Since the impurities in the effluent are generated during the degradation of the membrane and the electrode assembly(MEA), degradation of the MEA under low humidification and high humidification conditions was also studied. The rate of radical generation was high at low humidification condition of the anode RH 0%, which showed that it was the main cause of the degradation of the polymer membrane. Analysis of effluent showed low concentration of fluoride ion concentration of about 20 ppb at high humidification (both electrodes RH 100%) and 0.6 V, which was enough to be used as the feed water for electrolysis. Very low concentration of platinum below 0.2 ppb was detected in the condensate discharged from the high humidification condition.

Key words: PEMFC, Humidity, Outlet water, Degradation, Impurity, Platinum

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 고분자 막은 수소 이온 전도체, 양쪽 전극의 가스 차단, 양쪽 전극 간 직접 전하이동 저지 등의

역할을 한다. 연료극(anode)에서 수소 산화에 의해 발생한 수소 이온이 막을 통해 이동하는 과정에 물을 동반하므로 막의 이온전도도는 습도에 많은 영향을 받는다[1]. 연료전지에 공급되는 가스의 습도가 높으면 막의 이온전도도가 높아져 연료전지의 성능이 향상되지만, 공기극(cathode)에서 생성된 물이 합해져 분리판의 유로에 물이 넘치는 플러딩(flooding) 현상이 발생한다. 플러딩 현상이 발생하면 전극까지 수소와 산소 공급이 원활히 이뤄지지 않아 성능이 감소한다[2]. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서 저가습에서도 이온전

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

도도가 높고 내구성이 향상된 막을 개발하려는 방법과, 또 다른 방법으로는 고가습에서도 물 배출이 잘 되고 성능이 높은 GDL (Gas Diffusion Layer)과 분리판을 설계 제작하는 것이다[3,4].

연료전지에서 발생하는 폐열과 배출수를 활용해 연료전지 효율을 높일 수 있는데, 이때는 배출수량이 많은 고가습 구동이 유리하다. 예를 들어 배출수는 수전해 장치에 원료 물로 공급되어 수소를 발생하고, 이 수소는 다시 연료전지에 공급되어 순환시스템을 구성할 수 있다. 배출수를 수전해에 활용하기 위해서는 배출수의 순도가 중요한데 연료전지 구동 조건은 배출수 상태에 영향을 준다. 연료전지 전극과 고분자 막의 열화속도가 높은 구동조건은 배출수의 순도를 낮출 수 있다. 전해질막이 열화가 잘 되는 조건은 상대습도 30% 이하 저가습 조건, OCV와 같은 고전압 조건, 80 °C 이상 고온 조건, cathode 산소 공급과 같이 높은 가스 압 조건이다.

불소계막은 고가여서 저가의 탄화수소계막의 연구개발이 활발하지만 저가습 조건에서 탄화수소막의 이온전도도가 전반적으로 낮아 고가습 조건에서 구동한다[5]. 그리고 고가습 조건에서는 3~5 nm 크기의 백금 촉매 입자가 PEMFC 조건에서 용해, 석출되는 열화 현상도 있다. 전극 촉매 열화 가속화 DOE (Department of Energy) 프로토콜은 80 °C, 100% RH, 0.9 V ↔ 0.6 V 사이클을 반복하는 것이다. 본 연구에서는 고가습 조건에서 배출수에 백금이 얼마나 존재하는 지 확인하였다.

이상에서 언급한 것처럼 고분자 전해질 연료전지의 구동과정 중 습도는 매우 중요한 제어 조건이므로 본 연구에서는 가습 조건을 변화시키며 배출수의 특성과 막전극합체(Membrane and Electrode Assembly, MEA)의 열화에 대해서 연구하였다.

2. 실험

2-1. 실험방법

Nafion 막 양면에 데칼 방법에 의해 Pt/C 전극 입자를 코팅해 연료극과 공기극 모두 Pt 함량 0.4 mg/cm²인 MEA를 제조하였다. 전극 면적이 25 cm²인 MEA와 GDL (Gas Diffusion Layer, SGL 10BC)를 셀에 80토크로 체결하였다. 셀을 구성하는 분리판(separator)의 유로 면적이 기체의 막 투과도에 영향을 줄 수 있는데, 본 실험에서는 유로 면적이 66.7%인 분리판을 사용했다. 셀의 온도, 유량, 상대습도(RH) 등을 Station (CNL Energy Co, Korea)으로 제어하였다. 12시간 MEA를 활성화 시키고 일반적인 PEMFC 구동조건(70 °C, 100%RH, anode 1.5 stoi. cathode 2.0 stoi.)에서 구동하였다.

2-2. 분석

양극 극 출구온도를 0 °C로 제어해 포집한 응축수를 ISE Meter (Ion Selective Electrode Meter, PH-250L, ISTEK, Inc.)를 이용해 배출수의 불소이온 농도 측정은 측정된 후 FER (Fluoride Emission Rate)을 계산했다. 검량곡선 작성을 위해 sodium fluoride를 이용하여 1,000 ppm, 100 ppm 표준용액을 제조하였다. TISAB (Total Ionic Strength Adjuster Buffer)용액을 제조하여 표준용액과 1:1 비율로 섞어서 측정하였다. TISAB용액은 용액의 pH를 맞추고 착물화된 불소를 다시 이온화시킬 뿐만 아니라 이온 세기를 일정하게 하는데 사용하였다.

전극에서의 라디칼 생성은 ESR (Electron Spin Resonance spectrophotometer, JEOL, JES-FA200)로 측정하였다. 배출수에서 백금

농도는 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP/MS), ELAN DRCe)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. OCV, 저가습 조건에서 열화

전해질 막이 고온, 고전압에서 열화 속도가 높으므로 90 °C, OCV 조건에서 가습 조건을 변화시키면서 불소 유출 속도(FER)를 측정하였다. 공기극의 상대습도(Relative Humidity, RH)는 65%로 고정시키고 연료극의 RH를 0~100%까지 변화시키며 144시간 까지 FER를 측정된 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 72시간 이후 RH가 낮을 수록 FER이 커지는 경향이 뚜렷해짐을 볼 수 있다. 그리고 0% RH 이외의 RH에서는 72시간 이후 FER이 전체적으로 감소하는 추세이나 0% RH에서 계속 증가하여 144시간에서는 7% RH와도 FER이 3배 이상 차이가 났다. RH가 낮으면 가스 투과도가 낮아 수소와 산소가 만나 라디칼을 생성하는 반응속도가 감소해 막 열화속도가

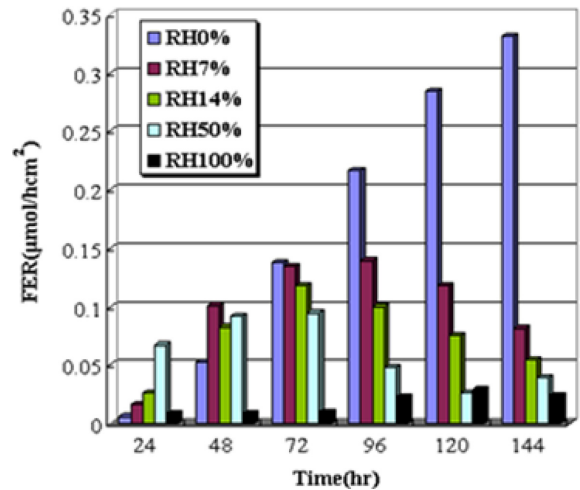


Fig. 1. Fluoride emission rate as a function of anode RH at OCV, 90 °C and cathode 65% RH.

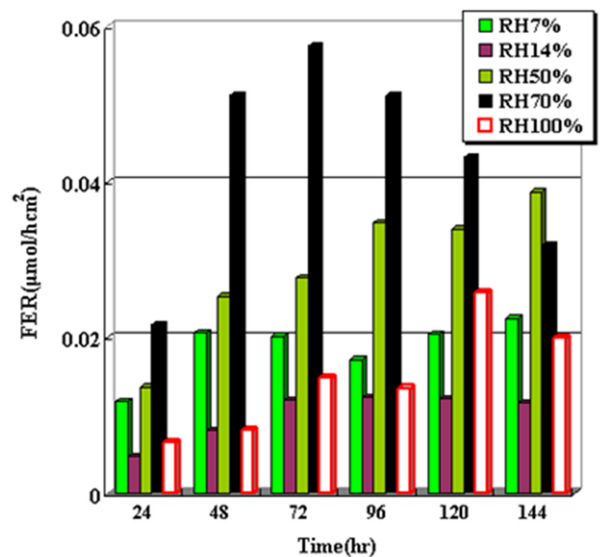


Fig. 2. Fluoride emission rate as a function of cathode RH at OCV, 90 °C and anode 65% RH.

감소할 것으로 보이는데 반대다[2,6]. 라디칼 생성반응에서 반응물의 농도보다 연료극 촉매의 가습 상태가 더 영향을 주기 때문에 나타난 현상이라고 판단된다. 이번에는 연료극의 RH는 65%로 고정시키고 공기극의 RH를 0~100%까지 변화시키며 144시간까지 측정된 FER 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 전체적으로 앞의 Fig. 1보다 FER이 1/5~1/2 정도로 작다. 그리고 큰 차이는 나지 않지만 저가습보다 중간 가습인 50%, 70% RH에서 열화 속도가 높다. 연료극의 촉매 상태가 공기극의 촉매 상태보다 라디칼 형성에 더 많은 영향을 줌을 보인 것이다[7,8].

위의 각 조건에서 라디칼 발생 정도를 확인하기 위해 고분자 막과 접합된 전극을 분리해서 ESR를 측정했다. HO· 라디칼에 의해 발생한 탄소 라디칼을 분석해 간접적으로 산소라디칼 발생량을 비교하였다[6]. 연료극이 0% RH일 때 라디칼 발생이 많음을 Fig. 3에서 볼 수 있다. 연료극의 0% RH일 때 고분자 막 열화속도가 공기극 0% RH일 때보다 높은 것은 라디칼 발생량이 공기극이 저가습일 때보다 많이 발생하는 원인이 있음을 확인했다.

고분자 막 두께를 변화시키며 FER를 측정한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 연료극은 0% RH로 공기극은 100% RH로 가습하면서 연료극에서 배출수를 응축해 FER를 측정한 것이다. 막 두께가 두꺼울수록 FER이 커졌다. 일단 막이 두꺼워지면 가스 투과도가 작아져 라디칼 생성이 작아질 것인데, 막 열화가 잘 되었으므로 라디칼 생성과 막 열화에 미치는 가스 투과도의 영향은 크지 않음을 보인 것이다. 0% RH로 같은 가습 조건이지만 두꺼운 막의 연료극 표면 상태는 공기극으로부터 물의 역확산이 작아 더 건조한 상태이므로 막 열화가 잘 된 것이다. 건조한 상태가 막 열화가 잘 되는 것은 두 가지로 볼 수 있는데, 건조 상태에서 라디칼이 많이 발생하는 것과 같은 양의 라디칼이라도 건조조건에서 막 상태가 열화가 잘 될 수 있는 상태라는 것이다. Endoh[9]는 고가습에서는 술폰산 그룹이 해리되어 -SO₃⁻으로 있지만, 저가습 조건에서 술폰산 그룹이 해리되지 않아 -SO₃H로 있으면서 아래 반응 (1)과 같이 고분자 막을 열화

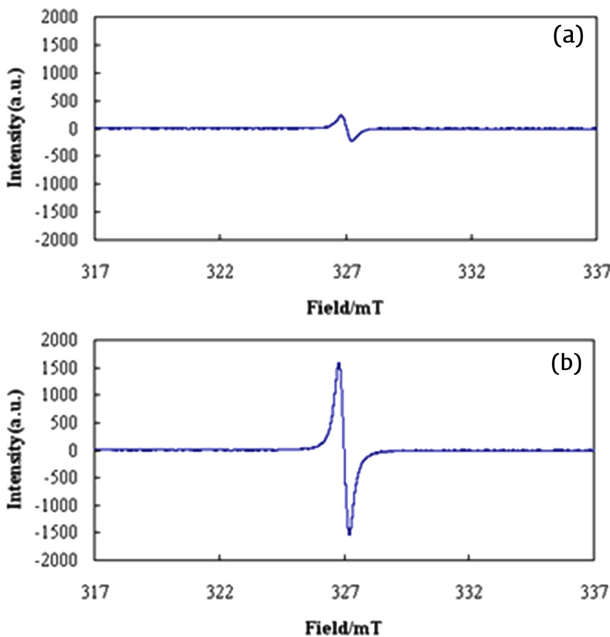


Fig. 3. Electron spin resonance (ESR) of MEA after OCV holding degradation at (a) Cathode 0% RH, Anode 65% RH. (b) Cathode 65% RH, Anode 0% RH.

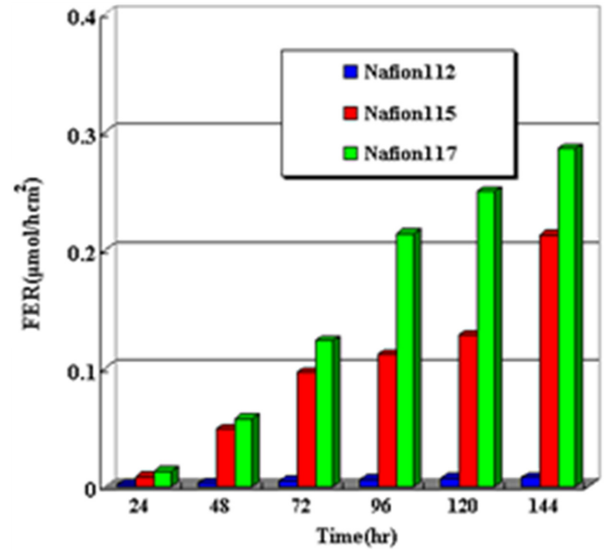


Fig. 4. Fluoride emission rate according to membrane at anode RH 0% and cathode 65% RH.

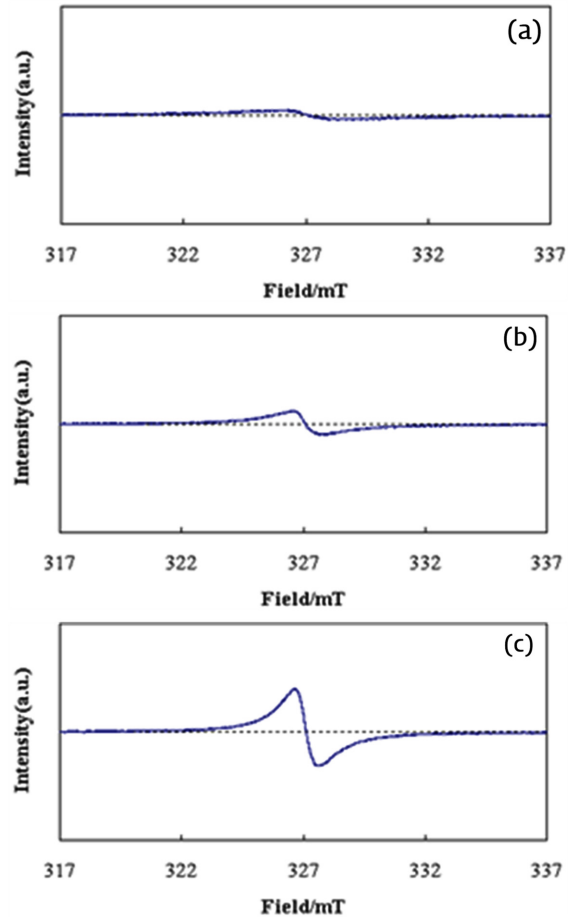
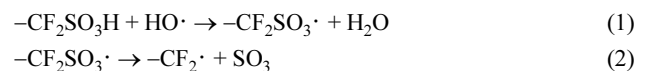
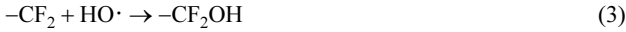


Fig. 5. Electron spin resonance (ESR) of MEA after OCV holding degradation at (a) Nafion 112 (b) Nafion 115 (c) Nafion 117.

하면서 (4)반응과 같이 HF가 발생한다고 했다.





고분자 막 두께를 변화시키며 연료극은 RH 0%로 공기극은 RH 100%로 가습하고 144시간 구동후 라디칼 발생량을 비교한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 막이 두꺼워지면서 ESR 피크가 증가함으로써 HO· 라디칼 발생량이 증가했음을 보여준다. 즉 건조조건이면 HO· 라디칼에 의해 막이 열화가 잘 되는 조건이기도 하지만 HO· 라디칼 발생량도 증가해 FER이 증가한 것임을 나타낸 것이다.

3-2. 고가습 구동 조건

양쪽 전극 상대습도 모두 100%이고 온도 70 °C에서 전압을 변화시키며 양쪽 전극 출구에서 배출수를 받아 불소 이온 농도를 측정한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 고가습 조건에서 배출수량이 충분해 수전해의 원료수로서 사용할 수 있기 때문에 이 조건에서 불순물인 불소 이온이 얼마나 존재하는지 평가하기 위해 농도(ppb)로 표현했다.

OCV에서는 제일 높은 약 80 ppb를, 0.6 V에서는 약 20 ppb로 낮은 농도를 나타내서 배출수의 순도가 최소한 99.9999%의 고순도 물이므로 수전해 원료수로 사용하기에 충분하다. 고가습이지만 전압이 높으면 고분자 막 열화가 잘 되는 경향은 저가습과 동일해 전압이 낮을수록 불소 이온 농도가 낮아짐을 볼 수 있다. OCV를 제외하고 전체적으로 연료극의 배출수 농도가 높은 경향을 나타냈다.

Fig. 7에서는 저가습 조건과 열화속도를 비교하기 위해 전압에 따라 FER를 계산해 나타냈다. OCV를 제외하고 전체적으로 0.8 V에서 0.6 V로 전압이 감소하면서 FER이 증가했다. 농도와 반대되는 경향인데, 이것은 전압이 낮아지면서 가스 유량이 증가해 그만큼 배출수량이 증가함으로써 FER이 증가한 것이다. 공기극 배출수량이 연료극 배출수량보다 많아 전체적으로 공기극 FER이 연료극의 FER보다 높다.

양극과 음극의 열화속도에 대해서는 연구자들의 의견이 다르다. Liu 등[7]과 Ohguri 등[8]은 연료극에서, Kundu 등[10]과 Zhang 등[11]은 공기극 부위에서 막 열화가 잘된다고 하여 구동조건에 따라 열화위치가 다를 수 있음을 제시하였다. 같은 실험 장치를 사용한 전 연구의 저가습 조건 연구에서는 연료극의 FER이 더 커서[12],

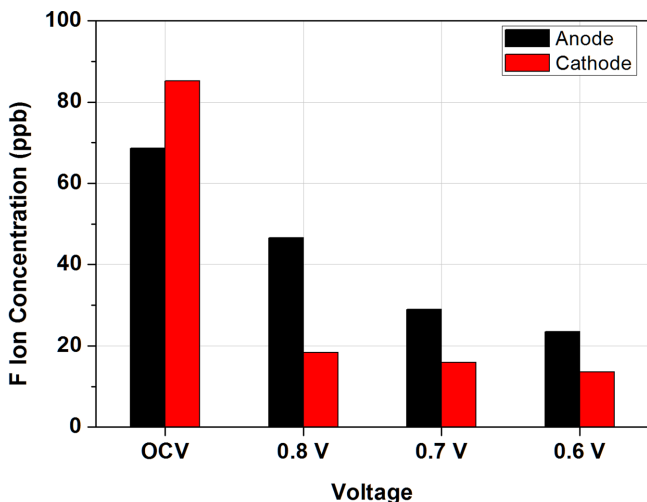


Fig. 6. Fluoride concentration as a function of cell voltage at 70 °C anode and cathode 100% RH.

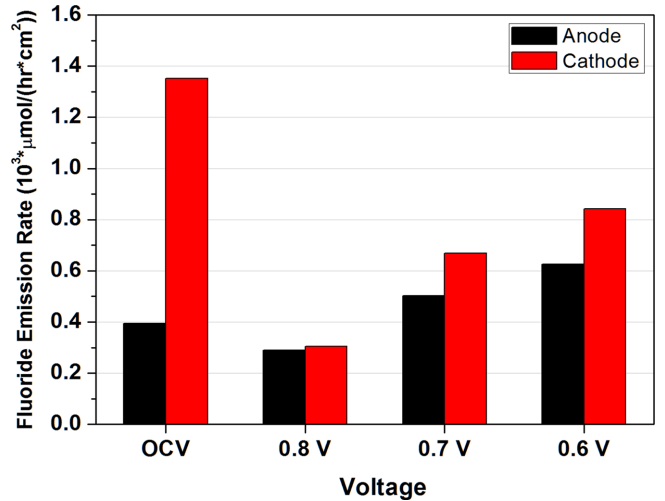


Fig. 7. Fluoride emission rate as a function of cell voltage at 70 °C anode and cathode RH 100%.

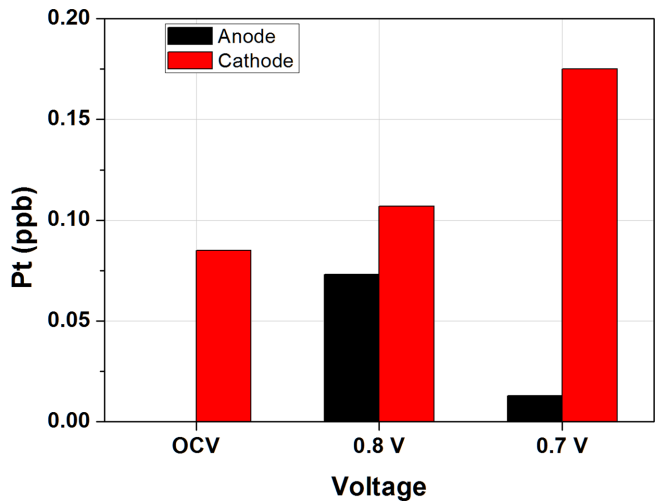
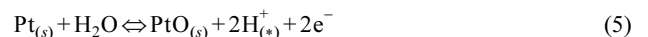


Fig. 8. Platinum concentration in outlet water according to cell voltage during operation at 70 °C, anode and cathode 100% RH.

전해질 막의 열화 위치에 대한 연구는 앞으로 종합적으로 더 연구해야 할 부분이다.

백금은 귀금속으로 매우 안정된 물질이지만 수 나노 크기로 PEMFC 구동 중 용해된다. ICP-MS로 용해수의 백금 농도를 측정한 결과 Fig. 8과 같이 백금을 측정할 수 있었다. 실험 오차 범위가 긴 하지만 전압이 낮아질수록 공기극의 백금 함량이 높아지고 0.7 V에서는 연료극에서도 백금 이온이 검출되었다. 전체적으로 백금 농도가 0.2 ppb 이하로 매우 낮아 수전해에는 지장을 주지 않을 것으로 판단된다. Darling 등에 의해 개발된 백금 부식 메커니즘[13]은 아래 (5)식과 같이 물과 반응해 PtO (platinum oxide)가 되는 전압 의존 반응과 (6)식과 같은 PtO의 화학용해에 의해 백금 2가 이온이 되는 과정에 의해서 백금이 용해된다.



여기서(*)표시는 물이나 이오노머상에서 이온을 나타낸다.

Guilminot 등[14]도 연료전지 배출수에서 백금 이온을 검출해 분석했는데 본 연구 결과와 비슷한 농도였다.

4. 결 론

연료극 저가습 조건에서 공기극 저가습 조건보다 고분자 막 열화 속도가 높았다. 연료극 저가습 조건에서 라디칼 발생속도가 막 열화에 많은 영향을 줌을 ESR 측정에 의해서 확인했다. 공기극 RH 100% 연료극 무가습 조건에서 라디칼 발생 속도가 막이 두꺼울수록 커져서 연료극 건조조건이면 라디칼에 의해 막이 열화가 잘 되는 조건이기도 하지만 라디칼 발생량도 증가해 FER이 증가한 것임을 확인하였다.

양쪽 극 모두 RH 고가습 조건에서는 OCV에서도 불소 이온 농도가 제일 높은 약 80 ppb를, 0.6 V에서는 약 20 ppb로 낮은 농도를 나타내서 배출수의 순도가 최소한 99.9999%의 고순도 물이므로 수전해 원료수로 사용하기에 충분함을 보였다.

고가습 조건에서 배출한 응축수에서 백금이 검출되었다. 실험 오차 범위이긴 하지만 전압이 낮아질수록 공기극의 백금 함량이 높아지고 0.7 V에서는 연료극에서도 백금 이온이 검출되었다. 전체적으로 백금 농도가 0.2 ppb이하로 매우 낮아 수전해에는 지장을 주지 않는 수준이었다.

감 사

이 논문은 한국전력공사 지원에 의하여 전력연구원의 주관으로 수행된 과제(R16DA11)의 연구 결과입니다.

References

- Williams, M. C., Strakey, J. P. and Surdoval, W. A., "The U. S. Department of Energy, Office of Fossil Energy Stationary Fuel cell Program," *J. Power Sources*, **143**(1-2), 191-196(2005).
- Laconti, A. B., Hamdan, M. and MacDonald, R.C., in: W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.). *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications*, Vol. 3, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 611-612(2003).
- Ali Bozorgnezhad, Mehrzad Shams, Homayoon Kanani, Mohammadreza Hasheminasab, Goodarz Ahmadi, "Two-phase flow and drop-let behavior in microchannels of PEM fuel cell," *Int. J. of Hydrogen Energy*, **41**, 19164-19181(2016).
- Roshandel, R., Arbabi, F., Moghaddam, G. K., "Simulation of an Innovative Flow-field Design Based on a Bio Inspired Pattern for PEM Fuel Cells," *Renew Energy*, **41**, 86-95(2012).
- Jeong, J. J., Shin, Y. C., Lee, M. S., Lee, D. H., Na, I. C.i, Lee, H. and Park, K. P., "Characteristics of Poly(arylene ether sulfone) Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(5), 556-560(2013).
- Endoh, E., Terazono, S., Widjaja, H. and Takimoto, Y., "Degradation Study of MEA for PEMFCs under Low Humidity Conditions," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, 145-161(2004).
- Liu, W. and Zuckerbrod, D., "In Situ Detection of Hydrogen Peroxide in PEM Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1165-A1170(2005).
- Ohguri, N. and Nosaka, A. Y., "Detection of OH Radicals as the Effect of Pt Particles in the Membrane of Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Power Sources*, **195**, 4647-4652(2010).
- Endoh, E., "Development of Highly Durable PFSA Membrane MEA for PEMFC Under High Temperature and Low Humidity Conditions," *ECS Transactions*, **16**(2) 129-1240(2008).
- Kundu, S., Fowler, M. W., Simon, L. C., Abouatallah, R. and Beydokhti, N., "Degradation Analysis and Modeling of Reinforced Catalyst Coated Membranes Operated Under OCV Conditions," *J. Power Sources*, **183**, 619-628(2008).
- Zhang, L. and Mukerjee, S., "Investigation of Durability Issues of Selected Nonfluorinated Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Application Batteries, Fuel Cells, and Energy Conversion," *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1062-A1072(2006).
- Lee, H., Kim, T. H., Sim, W. J., Kim, S. H., Ahn, B. K., Lim, T. W. and Park, K. P., "Pinhole Formation in PEMFC Membrane After Electrochemical Degradation and Wet/dry Cycling Test," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(2), 487-491(2011).
- Darling, R. M. and Meyers, J. P., "Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs," *J. Electrochem. Soc.*, **150**(11), A1523-A1527(2003).
- Guilminot, E., Corcella, A., Charlot, F., Maillard, F. and Chatenet, M., "Detection of Pt²⁺ Ions and Pt Nanoparticles Inside the Membrane of a Used PEMFC," *J. Electrochem. Soc.*, **154**(1), B96-B105(2007).