Korean Chem. Eng. Res., Vol. 50, No. 2, April, 2012, pp. 187-190

이온 오염에 의한 고분자전해질 연료전지의 성능저하

송진훈 · 우명우 · 김세훈* · 안병기* · 임태원* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
540-742 전남 순천시 매곡동 315
*현대자동차 환경기술연구소
446-912 경기도 용인시 기흥구 마북동 104
(2011년 7월 6일 접수, 2011년 7월 30일 채택)

Decrease of PEMFC Performance by Ion Contamination

Jinhoon Song, Myungwu Woo, Saehoon Kim*, Byungki Ahn*, Taewon Lim* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon-si, Jeonnam 540-742, Korea
**HMC Eco Technology Research Institute, 104 Mabuk-dong, Giheung-gu, Youngin-si, Gyunggi-do 446-912, Korea*
(Received 6 July 2011; accepted 30 July 2011)

요 약

고분자전해질연료전지(PEMFC)에서 음극 공기에 의한 이온오염은 막전극 합체(MEA)의 성능을 심각하게 열화시킨다. 본 연구에서는 산업단지, 길가, 해변의 공기 중 이온 농도를 측정하였다. 이들 지역에서 Na^+, K^+, Ca^{2+}와 Fe^{3+} 이온 농도가 비교적 높았다. 가습수로부터 이들 이온이 cathode에 유입되어 MEA 성능에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 수돗물을 가습수로 사용해 170시간 운전한 후 MEA 성능이 초기의 11%로 감소하였다. 이들 오염 이온들이 수소 이온보다 전해질 막의 슬폰산기와 친화력이 더 강해 전해질 막에 쉽게 이온 교환된 결과다. MEA 중에서 전극/막 계면에서 이온 오염이 MEA 성능저하에 미치는 영향이 제일 컸다.

Abstract – Contamination of ion from cathode air on the membrane and electrode assembly (MEA) is the serious degradation source in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). In this study, concentration of ions in air at industry region, street and seaside were measured. There were comparably high concentration of Na^+, K^+, Ca^{2+} and Fe^{3+} in this regions. This paper shows the effects of MEA contamination by these ions generated from humidification water. After 170 hours of fuel cell operation using city water as humidification water, the performance of unit cell decrease to 11% of initial performance. The electrolyte membrane easily absorbed foreign contaminant cations due to the stronger affinity of foreign cations with the sulfonic acid group compared to H^+. The contaminant ions existing in the interface between the platinum catalyst and ionomer layer turn out to be the most serious factor to decrease cell performance.

Key words: PEMFC, Ion, Contamination, Degradation, Adsorption, Membrane

1. 서 론

낮은 온도에서 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜 높은 에너지 전환 효율을 갖으며, 환경 친화적이기 때문에 다양한 분야에서 전력 공급원으로 각광받고 있는 고분자 전해질 연료전지는 짧은 수명, 높은 가격 등의 이유로 상업화가 지연되고 있다[1,2] 응용 분야에 따라 5,000에서 40,000시간 정도의 수명을 요하는 고분자 전해질 연료전지는[3] 장시간 운전하는 동안 MEA(Membrane and Electrode Assembly)를 구성하는 요소들이 열화되어 이같은 수명 목표를 충족시키지 못하고 있다[4-9].

연료전지에 있어서 장기 수명을 방해하는 열화는 화학적/전기화학적 열화, 기계적(mechanical) 열화로 크게 나눌 수 있다. 화학적/전기화학적 열화는 셀 내에서 발생하는 라디칼/과산화수소에 의한 열화와 주변 환경으로부터 불순물에 의한 MEA 오염을 들 수 있다. 불순물에 의해 심각하게 영향을 줄 수 있는 것으로 대표적인 예가 고분자 전해질 막 이온오염이다. 막이 이온 오염되면 이온전도도가 감소하고 물 흡수 및 전달 속도가 감소해 전지 성능을 열화시킨다. 연료전지 운전 중 이온 오염원으로 가능한 것은 공기, 가습수, 스택 소재들을 들 수 있다. 고분자 전해질 막은 쉽게 외부 이온들을 흡수한다. 이는 H^+ 이온보다 외부 이온이 술폰산기에 대한 친화성이 강하기 때문이다. 9,300시간 운전한 단위전지의 MEA에서 양이온 Ca^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Na^+, K^+와 Mg^{2+}가 검출되었다[10]. 공기 중 이온이 많이 있을 수 있는 곳 즉, 바닷가나 도시지역에서는 이보다 막 오염이 더 심할 수 있다. 이렇게 한번 다른 양이온에 오염된 막은 세심한 세척과정을 거치지 않고서는 이 불순물들을 쉽게 제거할 수 없다.

라디칼이나 과산화수소에 의한 MEA 열화속도는 정상적으로 운

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

전될 때 매우 느리다. 그러나 이온오염에 의한 열화 속도는 이온오염 농도가 높으면 매우 빠르게 진행되어 전지운전을 순식간에 멈출 수 있다. 본 연구에서는 오염도가 높은 지역(도로변, 바닷가, 산업단지) 공기 중의 이온 오염도를 측정하고, 이 이온 들이 가습기를 통해서 MEA에 유입되었을 때 그리고 공기를 통해서 MEA에 유입되었을 때 MEA 성능변화를 측정·분석하였다. 그리고 MEA 부위(막, 전극, 막/전극 계면)별로 이온 오염에 의한 전지 성능에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2-1. 이온오염도 측정

이온 오염도 측정을 위해 Nafion 112 고분자막(DuPont)을 사용하였다. Nafion 112 고분자막을 사용에 앞서 제조 및 보관상에 있을 수 있는 불순물 제거와 고분자 전해질 막의 단말기인 술폰산기(SO_3)에 있는 Na^+를 H^+로 치환하기 위하여 전 처리하였다. 3% H_2O_2와 1N H_2SO_4로 60~70 ℃에서 각각 1시간 동안 처리한 뒤 3차 증류수를 이용하여 최종 잔류물을 세척하였다.

세척 과정을 거친 고분자 전해질 막을 틀에 고정시켜, 실험실 내부, 바닷가, 공장 인접지역, 도로변에 장시간 공기에 노출시켜 공기 중의 이온을 흡착하게 하였다. 막에 흡착된 이온들을 질산용액에 용해시킨 후 ICP 분석을 통해 Ca^{2+}, Fe^{3+}, K^+, Mg^{2+}, Na^+, Ni^{2+} 이온 농도를 측정하였다.

전해질 막의 오염은 공기뿐만 아니라 가습수에 의해서도 가능하다. 가습수로 수돗물을 사용한 경우 고분자 전해질 막의 오염정도를 조사하였다. 셀 외부 전해질 막 오염실험을 Nafion 112를 틀에 끼워 가습기출구 부위에 고정시켰다. 이때 수돗물 가습수의 온도는 셀 운전온도와 동일한 온도인 70 ℃로 설정하고 공기를 100 cc/min의 유량으로 공급하면서 각각 7일, 14일간 가습하였다.

2-2. Cathode 이온 오염 가속 실험

이온오염에 의한 PEMFC의 성능저하를 실험하기 위해 Fig. 1과 같은 장치에서 Na^+ 수용액을 증발시켜 공기와 함께 cathode에 공급하면서 단위전지 성능변화를 측정하였다. 단위전지는 면적 25 cm^2 MEA(HMC)의 양면에 테플론 개스킷을 넣고 100토크로 단위전지를 체결하여 실험하였다. 전지 온도는 70 ℃, anode와 cathode의 상대습도는 50%, H_2 117 ml/min, 공기 370 ml/min을 각각 상압에서 공급하였다. 10A의 일정 전류에서 이온 오염된 공기 주입에 따른 전압 변화를 측정하였다. 이온 오염된 공기 유입 전후의 전지 성능 변화는 I-V 분극곡선 측정(Unicorn, SL-300) 및 임피던스 분석(Solatron, SI 1287)을 통하여 확인하였다. Na^+는 NaCl 10%, 25% 수용액을 필터장치(60 ℃)내부에서 증발시켜 공기와 혼합하여 cathode에 유입되었다.

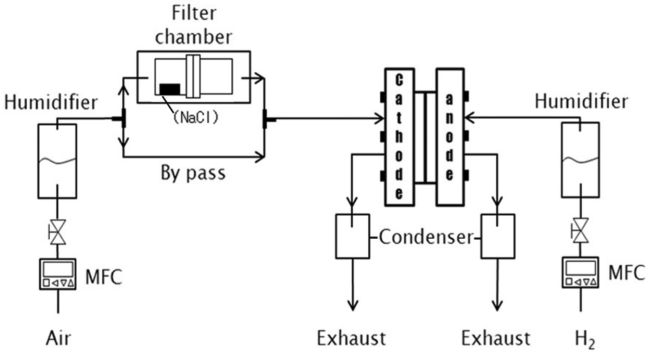

Fig. 1. Experimental apparatus of PEMFC system.

전극과 막 계면에서 이온오염의 영향을 파악하기 위해 MEA를 다음과 같이 만들었다. 일정 농도의 Ca^{2+} 용액을 이오노머(Nafion solution)와 혼합하였다. 이 혼합 용액을 붓으로 전극(E-TEK)에 칠해 전극 표면에 오염된 용액이 함침되게 하였다. Nafion 112막 양면에 위의 전극 두 장을 놓고 150 토크로 단위전지를 체결해 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 공기에 노출된 고분자막의 이온오염

공기 중의 양이온 농도를 알아보기 위해 양이온을 잘 흡착하는 Nafion 막을 공기 중에 장시간 노출시킨 후 흡착된 이온농도로 공기 중의 각 양이온 농도를 비교하였다. 양이온 농도가 높을 것으로 예상되는 바닷가, 공장인접지역, 도로변에 Nafion 112를 15일간 설치 후 오염된 정도를 분석하였다. 또한, 실험실 내의 공기 중에 장시간(40일, 80일) 노출하고 오염정도를 측정하였다.

Fig. 2에 보이는 것처럼 Ni^{2+}, Mg^{2+} 이온은 거의 검출되지 않았지만, 도로변, 공장인접지역, 바닷가에서 Fe^{3}+, Na^+, K^+, Ca^{2+}가 다량 검출되었다. 특히 공장지역이나 바닷가에서 Na^+과 Fe^{3+}이 많이 오염되었고 도로변에서는 K^+이 많이 오염됨을 보였다. 따라서 연료전지가 공장지역이나 바닷가 등 오염물질이 많은 지역에서 공기여과가 잘 안된 상태로 운전될 경우 다른 지역에서 보다 더 빠른 성능저하를 가져올 것으로 보인다.

Fig. 3는 Nafion 112를 실험실 내에서 각각 40, 84일간 노출시키고

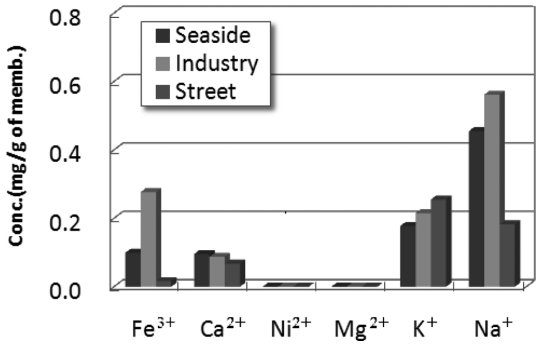

Fig. 2. The comparison of ions concentration in air at various place.

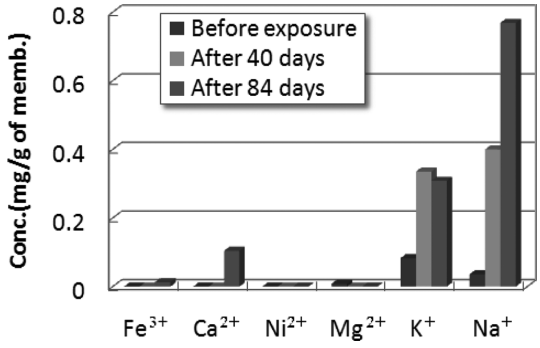

Fig. 3. Concentrations of adsorbed ions on Nafion 112 membrane after exposure at laboratory for 40, 84 days.

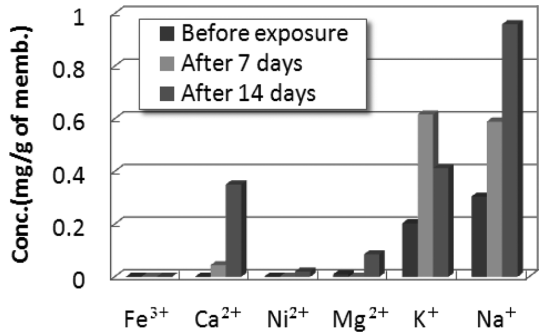

Fig. 4. Concentrations of adsorbed ions on Nafion 112 membrane after exposure in humidifier with city water for 7 and 14 days.

오염량을 측정한 결과로 외부보다는 공기의 유입이 적은 장소라 더 장시간 노출하였는데, Fe^{3+}와 Ca^{2+}는 거의 검출되지 않았으나 K^+와 Na^+이 다량 검출되었다. 따라서 고분자 전해질 막의 사용과 보관 시에 세심한 관리가 요구됨을 보였다.

3-2. 수돗물을 가습수로 사용 시 이온오염 영향

Fig. 4는 수돗물을 가습수로 사용하여 가습기 출구에 Nafion 112 막을 고정시킨 후 7일, 14일 동안 가습해 막내 오염량을 ICP 분석한 결과다. 시간에 따라 이온 오염량은 증가하였으며, 금속 이온보다는 비금속 이온이 훨씬 많이 오염되었다. 이 실험을 통해 수돗물 안에 들어있는 이온이 얼마만큼 고분자막으로 오염이 됐는지 Table 1에 나타냈다. 수돗물에는 Ca^{2+} 이온이 45%, Na^+ 이온이 34%로 Ca^{2+} 이온이 더 많이 존재하는 반면, 고분자막은 Na 이온이 더 오염되었다. 이것은 Na 이온이 Ca^{2+} 이온보다 고분자막에 대하여 친화도가 더 높기 때문으로 생각된다. 수돗물을 가습수로 하여 170시간 운전하면서 I-V 성능변화를 측정해 Fig. 5에 나타냈다. 운전 60시간 후에 0.6 V

Table 1. Concentrations of adsorbed ions on Nafion 112 membrane before and after exposure in humidifier with city water for 7 days

Ion	City Water (mg/l)	Nafion 112 Before Contamination (mg/g of memb.)	Contanminated Membrane for 7days (mg/g of memb.)
Fe^{3+}	0	–	–
Ca^{2+}	10.19	–	0.35038
Ni^{2+}	0.038	–	0.01961
Mg^{2+}	2.09	0.00937	0.08483
K^+	2.4	0.20315	0.41219
Na^+	7.61	0.30451	0.95908

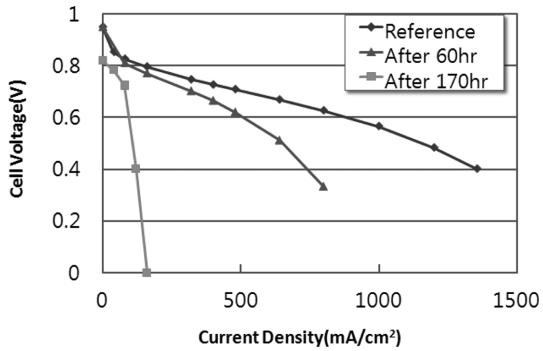

Fig. 5. Comparison of unit cell performance before and after 60 hr, 170 hr operation using city water for humidification.

에서 약 900 mA/cm^2 였던 전류밀도가 약 520 mA/cm^{2}로 감소하였고 170시간 후에는 약 100 mA/cm^{2}로 급감하였다. I-V 곡선의 중간 부위 기울기가 감소한 결과가 전체 성능 저하의 주요 원인인데 이 기울기 감소는 막 저항의 증가에 의한 것이다. 즉 수돗물 가습수의 이온들에 의해 막이 오염돼 막 저항이 커졌고 이로 인해 전지 성능이 감소했음을 알 수 있다.

3-3. Cathode 공기 이온오염 가속 실험

공기 중에 이온들이 공기 필터를 거치지 않고 높은 농도로 cathode에 그대로 유입되면 전지 성능이 어떻게 변화할지 알아보기 위해 Fig. 1의 장치를 이용해 MEA 열화 가속실험을 하였다. 10A(400 mA/cm^2) 일정 전류에서 전압이 Fig. 6(a)처럼 0.683 V로 3시간 정도 일정하게 유지되었을 때 잠시 운전을 멈추고 필터장치 안쪽에 NaCl 10% 수용액이 담긴 용기를 고정하여 다시 운전하였다. 주입 후 약 50시간이 지나 1.61%(0.683V→0.672V)의 성능이 감소했다. 이어서 바로 NaCl 25% 수용액이 담긴 용기로 교체하여 실험한 결과 약 35시간 후 4.32%(0.672V→0.643V)의 성능 감소를 확인하였다. 같은 조건에서 NaCl 대신 증류수만 채워 실험한 결과 주입 후 성능이 상승했다가 모두 증발하고 난후 다시 원래 값으로 돌아오는 것을 알 수 있었다. NaCl 수용액을 증발시켜 주입 할 때, 주입 직후 바로 전압이 감소하지 않고 올라가는 이유가 필터장치에서 수용액 중의 증류수가 증발하면서 가습이 높아져 전지로 주입되었기 때문에 일어나는 현상으로 볼 수 있다. NaCl 25% 수용액을 증발시킨 후 측정한 I-V curve를 Fig. 6(b)에 나타냈다. 0.6V 기준으로 초기에 비해 약 55% 감소를 보였다. Fig. 6(c)의 NaCl 25% 수용액을 증발시킨 후 측정한 임피던스 해석에서 보인 것처럼 막의 저항이 커졌고 전극의 전하전달저항의 증가는 비교적 작아 막의 이온오염이 성능감소의 주요 원인임을 나타내고 있다. 전극 활성면적을 나타내는 Fig. 6(d)의 cyclo voltammetry(CV)에서도 산화 환원 반응면적의 변화가 작아 공기 중 이온이 전극에는 별 영향을 주지 않음을 확인하였다. 서론에서 서술한 것처럼 H^+이온보다 외부 이온이 술폰산기에 대한 친화성이 강하기 때문에 쉽게 외부 이온들로 이온교환 되고 이로 인해 막의 물성(이온전도도, 물 흡수량, H^+transference number)을 바꾸고, 물의 확산 계수(diffusion coefficient)와 전기 삼투항력이 영향을 받기 때문으로 보인다.

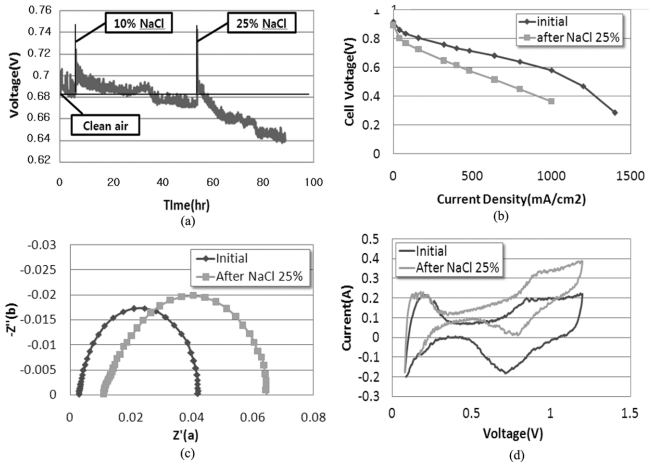

Fig. 6. Performance decrease of PEMFC due to input of Na^+ ion into cathode, a) Voltage variation at 10A constant current b) Comparison of I-V curves c) Comparison of impedance d) Comparison of cyclo voltammetry.

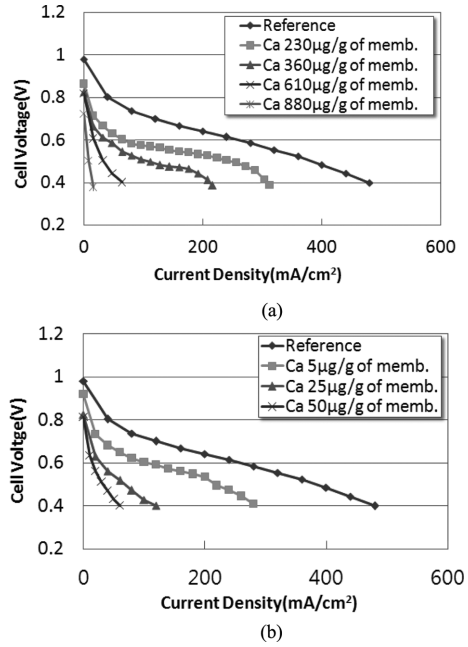

Fig. 7. I-V curves of PEMFC with MEA containing various Ca^{2+} ion contents, a) in membrane b) at membrane and electrode interface.

이온오염에 의해 성능이 많이 감소함을 보였는데 이에 대한 대책으로 이온 오염 후 MEA 세척방법과 공기 중 이온을 제거하고 전지에 유입하는 방법을 들 수 있다. MEA 세척방법은 막에 화학적인 처리를 하여야 하는데 이 처리과정에서 전극과 전극/막 계면에 영향을 줄 수 있어 어렵다. 그래서 공기 중 이온을 제거하는 방법이 효과적인데, 이온을 흡착할 수 있는 활성탄 필터 등을 사용해 전지에 유입되기 전 공기를 정화하여야 한다.

3-4. MEA 부위별 이온오염 영향

전극을 24시간 25 ppm Ca^{2+} 용액에 침지 후 건조시켜 Nafion 112막과 150토크로 체결 해 성능을 측정한 결과 오염시키지 않은 전극과 같은 I-V 성능을 보였다. 전극에 Ca^{2+} 이온이 오염되었다 하더라도 단위전지 성능저하에 영향을 주지 않음을 확인한 것이다.

Nafion 112막을 24시간 여러 농도의 Ca^{2+} 용액에 침지 후 건조시켜 전극과 150토크로 체결해 성능을 측정한 결과 Fig. 7(a)처럼 막내 Ca^{2+} 이온양이 증가함에 따라 성능이 급격히 감소함을 보이고 있다.

막과 계면에 2-2실험에서 설명한 것처럼 Ca^{2+} 이온을 함침한 결과 Fig. 7(b)처럼 Ca^{2+} 양 증가에 따라 성능감소가 커짐을 보이고 있다. 50 μg/g이 가해졌을 때 0.6 V에서 전류밀도가 초기의 약 10%로 감소하였다. 이 결과는 Fig. 7(a)의 막에 610 μg/g Ca^{2+} 이온이 오염된 것과 비슷한 결과이다. 막 내부의 오염보다 막과 전극의 계면에서 이온 오염이 10배 이상의 성능저하를 유발할 수 있음을 보였다.

4. 결 론

오염도가 높은 지역의 공기 중 이온 오염도를 측정하고, 이 이온들이 가습수와 공기를 통해서 MEA에 유입되었을 MEA 성능변화를 측정·분석한 결과를 다음과 같이 정리할 수 있다.

도로변, 공장인접지역, 바닷가에서 Fe^{3+}, Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+} 이온이 다량 검출되었다. 특히 공장지역이나 바닷가에서 Na^{+}과 Fe^{3+} 이온의 농도가 높았고 도로변에서는 K^{+} 이온의 농도가 높았다.

수돗물에 의해 가습하였을 때 수돗물 중의 Ca^{2+}, Na^{+}등의 이온들이 고분자 막을오염시켰고 MEA 성능을 감소시켰다. Ca^{2+} 이온보다 Na^{+} 이온이 전해질 막에 친화력이 더 강해 오염이 잘되었다. 가습수로 수돗물을 사용해 170시간 운전 후 성능이 야 1/9감소하였는데 막에 Na^{+}, Ca^{2+} 이온들이 오염된 결과였다.

NaCl 수용액을 증발시킨 공기를 cathode에 유입했을 때 임피던스 분석결과 막의 저항이 커졌고 전극의 전하전달저항의 증가는 비교적 작아 막의 이온오염이 성능감소의 주요 원인임을 나타냈다.

막의 이온오염 중에서도 전극/막 계면에서 이온오염영향이 컸는데, 전극/막 계면에 Ca^{2+} 이온을 가했을 때 막 내부 오염보다 약 10배 정도 민감하게 성능을 저하시킴을 보였다.

감 사

본 연구는 지식경제부 신재생에너지기술개발사업의 일환(2008NFC12J0233102009)으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 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).
2. Perry, M. L. and Fuller, T. F., "A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century," *J. Electrochem. Soc*, **149**(7), S59-S67(2002).
3. Wilkinson, D. P. and St-Pierre, J., in: W. Vielstich, H. A. Gasteiger. A. Lamm (Eds.). Handbook of Fuel Cell: Fundamentals Technology and Applications, Vol. 3, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 611-612(2003).
4. Wilson, M. S., Garzon, F. H., Sickafus, K. E. and Gottesfeld, S. "Surface Area Loss of Supported Platinum in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.* **140**, 2872-2877(1993).
5. Knights, S. D., Colbow, K. M., St-Pierre, J. and Wilkinson, D. P., "Aging Mechanism and lifetime of PEFC and DMFC," *J. Power Sources*, **127**, 127-134(2004).
6. Luo, Z., Li, D., Tang, H., Pan, M. and Ruan, R., "Degradation Behavior of Membrane-electrode-assembly Materials in 10-cell PEMFC Stack," *Int. J. Hydrogen Energy,* **31**, 1838-1854(2006).
7. Pozio, A., Silva R. F., Francesco, M. D. and Giorgi, L., "Nafion Degradation in PEFCs from End Plate Iron Contamination," *Electrochim. Acta*, **48**, 1543-1548(2003).
8. Xie, J., Wood III, D. L., Wayne, D. N., Zawodinski, T. A., Atanassov, P. and Borup, R. L., "Durability of PEFCs at High Humidity Conditions," *J. Electrochem. Soc*., **152**, A104-A113(2005).
9. Curtin, D. E., Lousenberg, R. D., Henry, T, J., Tangeman, P. C. and Tisack, M. E., "Advanced Materials of Improved PEMFC Performance and Life," *J. Power Sources*, **131**, 41-48(2004).
10. Wilkinson. D. P. and St-Pierre, J., in: W. Vielstich, H. A. Gasteiger. A. Lamm (Eds.). Handbook of Fuel Cell: Fundamentals Technology and Applications, Vol. 3, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 626-646(2003).