

고분자전해질 연료전지에서 기체 크로마토그래프에 의한 수소투과도 측정

정재진 · 정재현 · 김세훈* · 안병기* · 고재준* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
 540-742 전남 순천시 매곡동 315
 *현대자동차 환경기술연구소
 446-912 경기도 용인시 기흥구 마북동 104
 (2013년 12월 30일 접수, 2014년 1월 23일 수정본 접수, 2014년 1월 28일 채택)

Measurement of Hydrogen Crossover by Gas Chromatograph in PEMFC

Jaejin Jeong, Jaehyeun Jeong, Saehoon Kim*, Byungki Ahn*, Jaijoon Ko* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon-si, Jeonnam 540-742, Korea
 *HMC Eco Technology Research Institute, 104 Mabuk-dong, Giheung-gu, Youngin-si, Gyeonggi 446-912, Korea
 (Received 30 December 2013; Received in revised form 23 January 2014; accepted 28 January 2014)

요 약

최근까지 대부분의 PEMFC MEA(Membrane and Electrode Assembly) 열화 연구는 전극과 전해질 막 각각 분리되어 연구되었다. 그런데 실제 PEMFC 운전조건에서는 전극과 전해질 막은 동시에 열화된다. 동시열화과정에서 전극열화와 전해질 막 열화는 상호 작용한다. 전해질 막의 열화정도를 측정하는데 수소투과도가 많이 사용되고 있다. 그런데 동시 열화가 발생했을 때 선형 쓸음 전기량 측정법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)에 의해 수소투과도를 측정하면 전극열화가 수소투과전류를 감소시키는데, LSV 방법이 전극 촉매의 활성 면적에 의존하기 때문이다. 본 연구에서는 전극과 막 동시 열화과정에서 기체 크로마토그래프에 의한 PEMFC 전해질막의 수소투과도를 측정하였다. 기체 크로마토그래프 측정 방법은 전극 상태와 무관하기 때문에 전극과 막 동시 열화 과정에서 수소투과도가 전극 열화 영향을 받지 않음을 확인하였다.

Abstract – Until a recent day, degradation of PEMFC MEA(membrane and electrode assembly) has been studied, separated with membrane degradation and electrode degradation, respectively. But membrane and electrode were degraded coincidentally at real PEMFC operation condition. During simultaneous degradation, there was interaction between membrane degradation and electrode degradation. Hydrogen permeability was used often to measure degradation of electrolyte membrane in PEMFC. In case of hydrogen permeability measured by LSV(Linear Sweep Voltammetry) method, the degradation of electrode decrease the value of hydrogen crossover current due to LSV method's dependence on electrode active area. In this study hydrogen permeability was measured by gas chromatograph(GC) when membrane and electrode degraded at the same time. It was showed that degradation of electrode did not affect the hydrogen permeability measured by GC because of GC method's independence on electrode active area.

Key words: PEMFC, Hydrogen Crossover, Linear Sweep Voltammetry, Gas Chromatograph, Degradation, Membrane

1. 서 론

낮은 온도에서 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜 높은 에너지 변환 효율을 갖으며, 환경 친화적이기 때문에 다양한 분야에서 전력 공급원으로 각광받고 있는 고분자 전해질 연료전지는 짧은 수명, 높은 가격 때문에 상업화가 지연되고 있다[1,2]. 적용 분야에 따

라 5,000에서 40,000시간 정도의 수명을 요하는 고분자 전해질 연료전지는[3] 장시간 운전하는 동안 MEA(Membrane and Electrode Assembly)를 구성하는 요소들이 열화 되어 이 같은 수명 목표를 충족시키지 못하고 있다[4-9].

전해질 막의 열화는 화학적/전기화학적 열화, 기계적(mechanical) 열화로 크게 분류된다. 화학적/전기화학적 열화는 셀 내에서 발생한 라디칼/ 과산화수소가 고분자막을 공격해 막이 열화되는 것을 말한다. 전해질 막이 열화되면 핀홀과 크랙 등이 형성되어 수소 투과도가 증가하는데 이 수소 투과도를 측정하여 전해질 막 열화정도를 분석한다. 수소 투과도를 전기화학적으로 측정하는 방법으로 LSV(Linear Sweep Voltammetry)를 주로 사용하고 있다. LSV 방법은

†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.

anode와 cathode에 각각 수소와 질소를 공급하고, 수소 crossover에 의해 나타나는 전류 값을 측정하는 방법이다. 전압을 일정 속도로 증가(Linear Sweep)시키면 투과된 수소가 cathode 쪽 백금 촉매 상에서 산화 반응하여 전자를 내놓게 되는데 이 전자의 양을 측정하면 막을 통과한 수소 양을 알 수 있다. 그러므로 LSV 방법에 의한 수소 투과도 측정은 전극 촉매 상태에 따라 변할 수 있는 문제점이 있다. 예를 들면 전해질 막은 변화가 없으면서 백금 입자가 성장해 촉매활성면적이 작아졌을 경우 수소 산화량이 감소해 수소투과 전류 값이 감소함으로써 막은 그대로인데 LSV 상에서는 막의 열화가 감소한 것으로 나타난다는 것이다.

PEMFC 실제 구동 과정에서 전해질 막과 전극은 동시에 열화되고 할 수 있고 전해질 막 가속 운전조건에서도 전극 상의 백금 촉매가 성장할 수 있다. PEMFC 전극의 백금입자는 2~5 nm로 PEMFC 운전조건에서 다음의 메커니즘에 의해 백금입자가 성장한다고 알려져 있다. 1) 작은 백금입자가 이오노머 상에서 용해되어 큰 입자위에 재석출되어 입자가 성장한다는 Ostwald ripening 메커니즘[10], 2) 카본 지지체 상에서 random cluster-cluster 충돌에 의해 백금 입자의 응집(agglomeration)이 발생한다는 메커니즘[11], 3) cluster의 Gibbs 자유 에너지를 최소화하기 위해 백금입자가 성장한다는 메커니즘[12]이다.

본 연구에서는 LSV에 의한 전해질 막의 수소투과도 측정의 문제를 해결하기 위해 PEMFC 운전조건과 MEA 상태를 변화시키면서 기체 크로마토그래프에 의해 전해질 막을 통과한 수소를 직접 측정하는 방법을 검토하였다.

2. 실험

전극면적이 25 cm²인 MEA(Gore Fuel Cell)를 셀에 체결하고 셀의 온도, 유량, RH 등을 Station(CNL Energy Co, Korea)으로 제어하였다.

전기화학적 방법에 의해 측정된 MEA의 특성은 수소투과도(LSV), 전기화학적 표면적(Electrochemical surface area, ECSA), 임피던스에 의한 막 저항 및 부하전달 저항(charge transfer resistance, CTR) 측정 등이었다. LSV는 anode와 cathode에 각각 수소(40 ml/min)와 질소(200 ml/min)를 공급하고, 셀 온도 70 °C, 상대습도 100%에서 scan rate 1 mV/sec로 0~0.5 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다.

ECSA는 Potentiostat를 이용한 Cyclo voltammetry(CV)로 측정하였다. CV는 anode와 cathode에 각각 수소(40 ml/min)와 질소(200 ml/min)를 공급하고, 셀 온도 70 °C, 상대습도 100%에서 scan rate 30 mV/sec로 전압을 변화시키면서 전류를 측정하는데, 16 cycle 후 측정된 값을 택했다.

막 저항 및 부하전달 저항은 임피던스 분석기(Solatron, SI 1287)를 이용해 측정하였다. 임피던스 측정은 anode와 cathode에 각각 수소(93 ml/min)와 공기(296 ml/min)를 공급하고, 셀 온도 70 °C, 상대습도 100%, DC current 1A, AC amplitude 100 mA, Frequency 10,000~0.1 Hz 범위에서 측정하였다.

열전도도 검출기(TCD)와 분자체 칼럼(molecular sieve column, 5A F-3847, 3.0 m, 3.0 mm ID)을 장착한 기체 크로마토그래프(GC, SHIMADZU GC-4B)로 수소 농도를 측정하였다. Injection port와 column, 검출기의 온도는 각각 100 °C, 40 °C, 110 °C를 유지하였다.

5,000 ppm 수소 표준가스를 기체 혼합기에서 고순도 아르곤과 혼합해 2,500 ppm, 1,250 ppm, 625 ppm 수소로 만들어 검량곡선을 작성하였다. PEMFC anode에는 고순도 수소 가스를, cathode에는 아르곤 가스를 일정 유량으로 유입하고 cathode 출구 가스를 응축기(-5 °C)를 통과시킨 후 GC 유입구 직접 유입해 수소 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. LSV에 의한 수소 투과도 측정의 문제점

LSV에 의한 수소 투과도 측정 방법에 있어서 문제는 scan rate에 따라 Fig. 1처럼 수소투과 전류 값이 많은 영향을 받는 것이다. Fig. 1은 scan rate를 제외하고 모두 동일한 조건에서 수소 투과 전류를 측정한 것인데, scan rate가 1 mV/sec에서 5 mV/sec로 증가함에 따라 수소투과 전류 값이 2.3 mA/cm²에서 2.8 mA/cm²(at 0.3 V)로 약 20%로 증가하였다. 이와 같은 현상은 Bard 등[13]이 가역적인 계의 potential sweep 측정 시 피크 전류를 (1) 식으로 나타낸 것과 비슷하다. 본 LSV 조건이 이 모델과 동일하다고 할 수 없어 정확하게 맞지는 않지만, scan rate에 증가에 의해 수소투과 전류 값이 증가하는 현상을 대략 설명할 수 있다.

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} v^{1/2} C_o^* \quad (1)$$

여기서 v 가 scan rate로 다른 조건이 일정할 때 피크 전류가 $v^{1/2}$ 에 비례함을 나타내는 식이다. LSV에 의해 수소투과도를 분석한 많은 논문들[14-17]이 scan rate를 1~4 mV/sec의 넓은 범위에서 사용하고 있어 고분자 전해질 막의 수소투과도를 비교할 수 없는 문제점이 있다.

LSV에 의한 수소 투과도 측정 방법에 있어서 두 번째 문제는 수소투과 전류가 전극의 촉매 상태에 영향을 받는다는 것이다. 수소투과도는 고분자 전해질 막의 성질이므로 전극과 무관해야 하는데, LSV 측정과정에서 전극상에서 수소가 산화하면서 발생하는 전류를 측정하기 때문에 영향을 받을 수 밖에 없다[18]. Fig. 2에 전극을 열화시키면서 LSV 측정한 결과를 나타냈다. 전극 열화 사이클 수가 증가할수록 수소 투과 전류가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 전극 열화 과정에서 전해질막의 수소 투과도가 감소할 리 없는데 LSV로 측정하면 수소 투과도가 감소하는 것으로 나타난다. 이와 같은 현상은

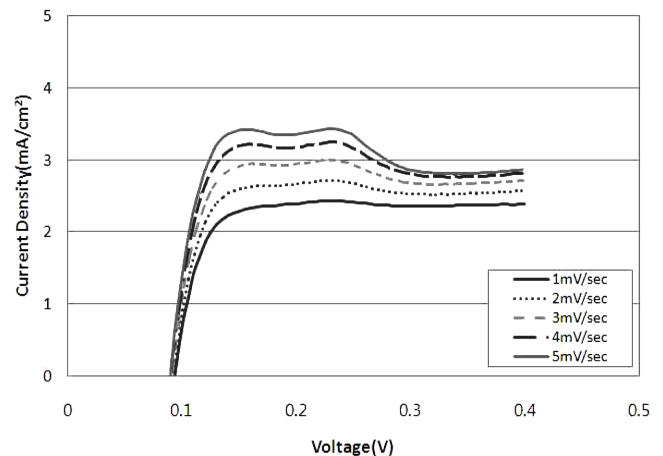


Fig. 1. Variation of hydrogen crossover current with scan rate change in LSV method.

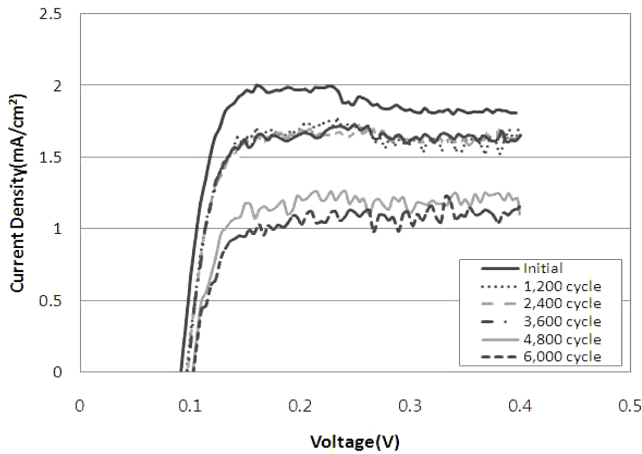


Fig. 2. Hydrogen cross over currents of membrane measured by LSV after electrode degradation.

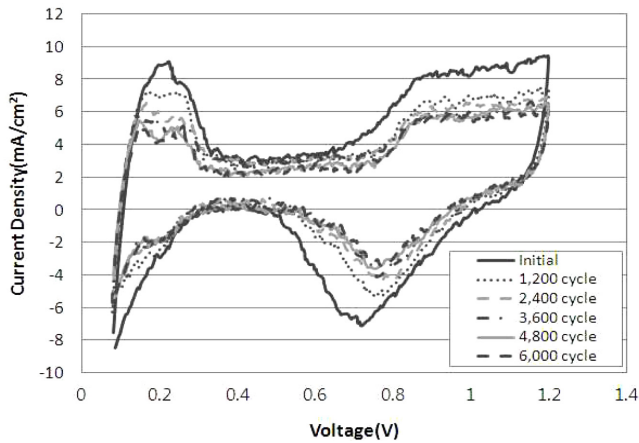


Fig. 3. Cyclo voltammetry of MEA after electrode degradation.

Fig. 3과 Fig. 4에 나타난 것처럼 백금 입자 성장에 의한 촉매 활성 면적 감소에 따른 현상이다. anode에서 막을 통과한 수소가 cathode에

도달했지만 백금 활성면적 감소로 산화반응하지 못하고 cathode를 통과한 수소 양이 발생하기 때문이다.

3-2. 기체 크로마토그래프에 의한 수소투과도 측정

아르곤과 혼합된 5,000 ppm의 표준 수소 gas와 고순도 아르곤 gas를 일정 유량으로 기체 혼합기에 공급해 수소 농도를 변화시키면서 GC로 수소 양을 분석해 Fig. 5의 그래프와 검량 곡선을 얻었다. 불순물이 없으며, 검량곡선의 R^2 값이 0.9998로 가스 혼합이 잘 되었고, GC 분석도 정확함을 확인하였다.

anode에 수소 cathode에 아르곤을 200 ml/min 유속으로 유입하면서 cathode 출구의 가스 중 수소의 농도를 cell 온도에 따라 측정해 수소 가스 투과도의 온도 의존성을 확인하였다(Fig. 6). 상대습도는 100%로 하였고 입구 압력 1.5bar 출구 압력 대기압으로 하였다. Fig. 6에서 Barrer는 기체 투과도를 나타내는 단위로 1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ cm s}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ cmHg}^{-1}$ 이다. Barrer에는 압력의 영향은 포함되어 있지만 온도의 영향은 포함되어 있지 않다. 온도가 상승함에 따라 고분자 전해질 막의 수소투과도가 증가함을 보이고 있다. 수소의 확산계수가 온도가 상승함에 따라 증가하기 때문에[19] 수소투과도 역시 증가함을 GC로 확인하였다.

GC에 의한 수소 투과도 측정의 정확성을 확인하기 위해 고분자 전해질막의 상대습도에 따른 수소 투과도 측정 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 일반적으로 알려진 것처럼 상대습도가 증가함에 따라 GC 측정에 의한 수소 투과도가 증가함을 확인하였다[3,19].

연료전지의 내구성을 단시간에 평가하기 위해 열화가속시험을 행하는데, 지금까지 보고된 연구결과들을 보면 전극과 막 열화가속시험을 따로 실시해왔다. 실제로 막과 전극 열화는 가속시험처럼 따로 진행되는 것은 아니고 동시에 또는 번갈아 진행된다고 할 수 있다. 그래서 본 연구에서는 실제 상황과 비슷하게 막과 전극 열화를 번갈아 반복해서 가속시험을 진행하면서 수소투과도를 LSV 방법과 GC 방법으로 측정해 비교하였다. 가속 운전 조건은 Cell 온도 80 °C, Anode R.H. 10%, H_2 291ml/min, Cathode R.H. 50% 공기 펌프 925 ml/min, OCV -0.6V 60s step으로 12,000 cycle 구동이었다. 가속 운

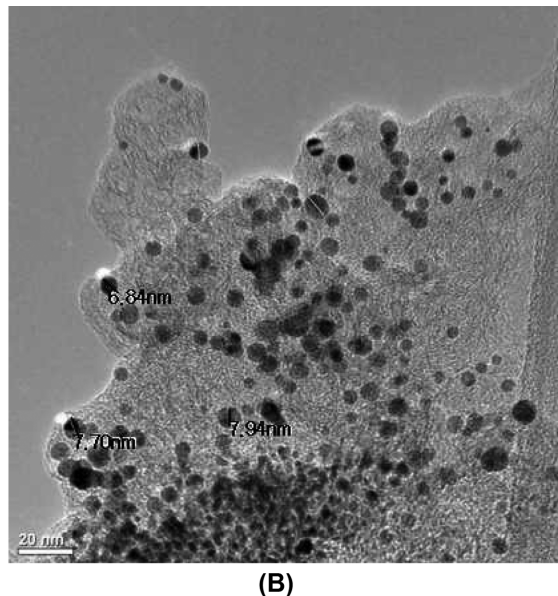
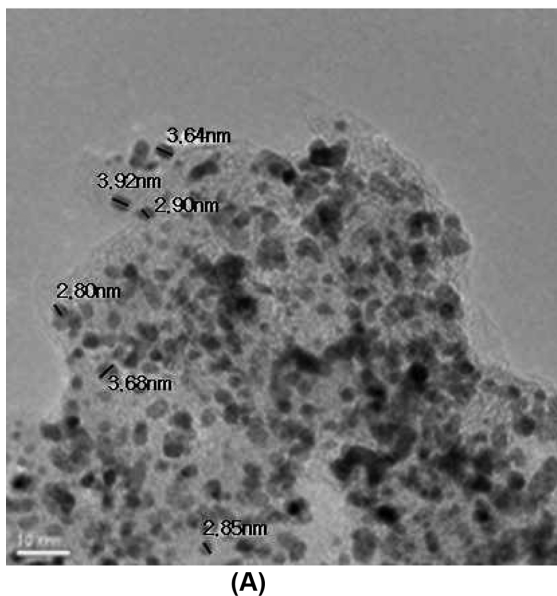


Fig. 4. TEM images of electrode (A) before degradation (B) after electrode degradation.

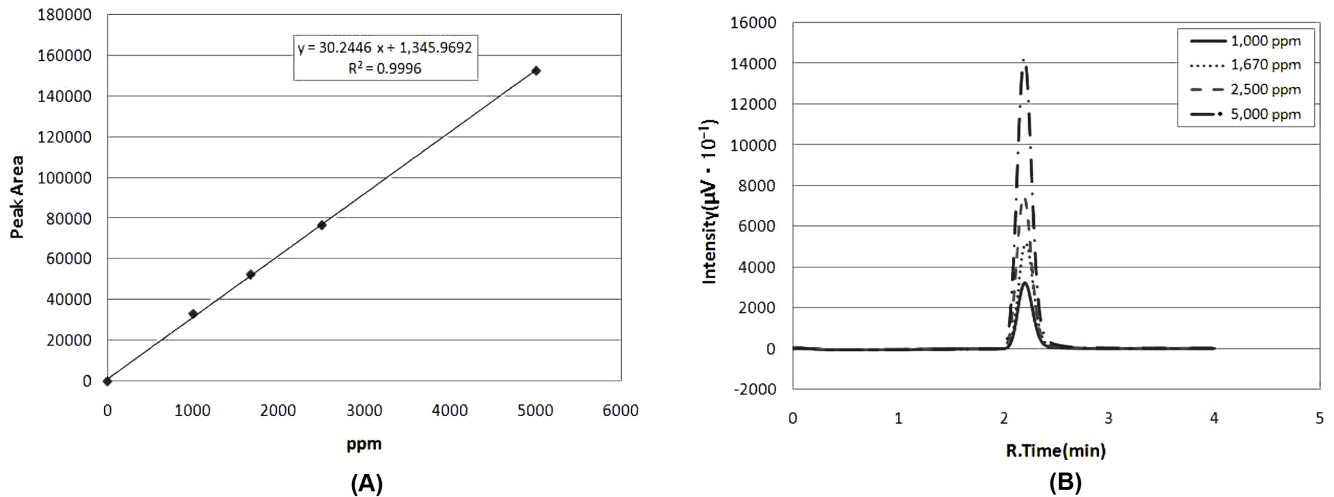


Fig. 5. Hydrogen measurement with gas chromatograph (A) calibration curve (B) GC graphs.

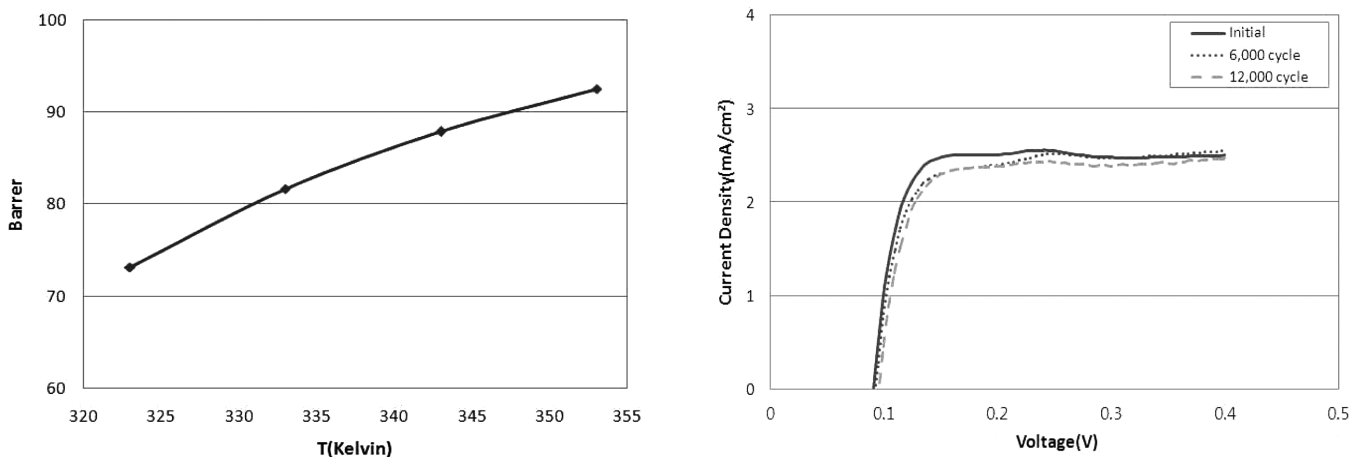


Fig. 6. Variation of hydrogen permeability with temperature measured by GC.

Fig. 8. Change of hydrogen crossover current measured by LSV during electrode and membrane degradation.

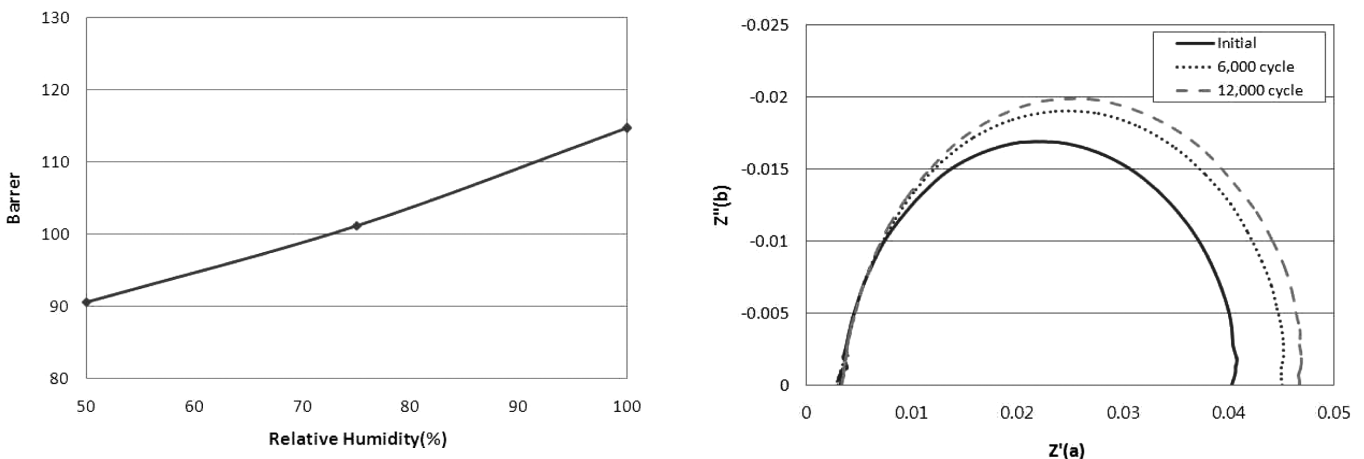


Fig. 7. Variation of hydrogen permeability with relative humidity measured by GC.

Fig. 9. Change of impedance during electrode and membrane degradation.

전 시작 전 후의 LSV와 임피던스를 Fig. 8, Fig. 9에 나타내고 I-V 성능 측정 결과와 GC에 의한 수소 투과도를 함께 Table 1에 정리해 나타냈다. 12,000 사이클 후 LSV에 의한 수소 투과도는 감소하였지만 GC에 의한 수소 투과도는 증가하였다. 막 열화가 발생한 것은 OCV

감소와 HFR 증가 등으로 알 수 있어 GC에 의해 수소 투과도 측정이 정확함을 보이고 있다. LSV에 의한 수소투과도 감소는 ECSA 감소와 CTR의 증가 즉 촉매 활성 면적의 감소에 의한 것임을 전극과 막 동시 열화 과정에서도 확인하였다.

Table 1. Changes of MEA properties after MEA degradation

	OCV	Current Density @0.6V(mA/cm ²)	H.F.R (Ω·cm ²)	C.T.R (Ω·cm ²)	E.C.S.A (m ² /g_Pt)	H.C.C.D (mA/cm ²)	H ₂ crossover by GC(Barrer)
Initial	0.976	1175.6	0.082	1.048	43.96	2.47	89.26
6,000 cycle	0.962	1084.0	0.073	1.079	27.64	2.47	-
12,000 cycle	0.953	920.0	0.084	1.116	25.15	2.39	91.90

H.F.R: High Frequency Resistance, C.T.R: Charge Transfer Resistance, E.C.S.A: ElectroChemical Surface Area, H.C.C.D: Hydrogen Crossover Current Density

4. 결 론

PEMFC의 고분자 전해질 막의 수소 투과도를 측정하는 데 있어서 LSV 방법의 문제점과 GC를 이용한 수소투과도 측정 결과를 다음과 같이 정리하였다.

전극 열화와 전해질 막 열화가 동시에 발생하면 LSV 방법에 의해 수소투과도를 측정하면 수소투과도가 증가하는 것이 아니라 전극 열화의 영향 때문에 수소 투과도가 오히려 감소하는 문제점이 발생하여 수소투과도에 의한 막 열화를 정확히 측정하지 못하였다. 그리고 LSV 방법에서 scan rate가 1 mV에서 5 mV가 되면 수소투과도가 20% 증가해 scan rate 영향을 많이 받는 점도 문제였다.

전극과 막 동시 열화 12,000 Cycle 운전 후 LSV 방법에서는 수소 투과전류가 2.47 mA/cm²에서 2.39 mA/cm²로 감소하여 막 상태가 더 좋아진 것으로 나타났지만 이에 비해 GC에 의한 수소투과도 측정은 89.2 Barrer에서 91.9 Barrer로 증가해 막 열화 정도를 정확하게 측정할 수 있음을 확인하였다. 그리고 온도 상승에 따라 수소투과도 증가 및 상대 습도 증가에 따른 수소 투과도 증가를 GC로 측정해 확인하였다.

감 사

본 연구는 지식경제부 산업융합원천기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- Watanabe, M., Tsurumi, K., Mizukami, T., Nakamura, T. and Stonehart, P., "Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for Phosphoric Acid Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2659-2668(1994).
- Akita, T., Taniguchi, A., Maekawa, J., Siroma, Z., Tanaka, K., Kohyama, M. and Yasuda, K., "Analytical TEM Study of Pt Particle Deposition in the Proton-exchange Membrane of a Membrane-electrode-assembly," *J. Power Sources*, **159**, 461-467(2006).
- Zhai, Y., Zhang, H., Xing, D. and Shao, Z., "The Stability of Pt/C Catalyst in H₃PO₄/PBI PEMFC During High Temperature Life Test," *J. Power Sources*, **164**, 126-133(2006).
- Bard, A. J. and Faulkner, *Electrochemical Methods*, John & Sons, Inc, Canada(1980).
- Inaba, M., Kinumoto, T., Kiriake, M., Umebayashi, R., Tasaka, A. and Ogumi, Z., "Gas Crossover and Membrane Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Electrochim. Acta*, **51**, 5746-5753(2006).
- Huang, B. T., Chatillon, Y., Bonnet, C., Lapique, F., Leclerc, S., Hinaje, M. and Rae, S., "Experimental Investigation of Pinhole Effect on MEA/cell Aging in PEMFC," *Int. J. Hydro. Ener.*, **38**, 543-550(2013).
- Zhai, Y., Zhang, H., Zhang, Y. and Xing, D., "A novel H₃PO₄/Nafion-PBI Composite Membrane for Enhanced Durability of High Temperature PEM Fuel Cells," *J. Power Sources*, **169**, 259-264(2007).
- 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**, 487-491(2011).
- Song, J. H., Kim, S. H., Ahn, B. K., Ko, J. J. and Park, K. P., "Effect of Electrode Degradation on the Membrane Degradation in PEMFC," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(1), 68-72(2013).
- Barbir, F., *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Elsevier Academic Press, San Diego(2005).