

고분자 전해질 연료전지 구동 중 수소투과도 측정

정재진 · 정재현 · 김세훈* · 인병기* · 고재준* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
 540-742 전남 순천시 매곡동 315
 *현대자동차 환경기술연구소
 446-912 경기도 용인시 기흥구 마북동 104
 (2014년 9월 5일 접수, 2014년 9월 30일 수정본 접수, 2014년 10월 2일 채택)

Measurement of Hydrogen Crossover During PEMFC Operation

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

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea
 *HMC Eco Technology Research Institute, 104 Mabuk-dong, Giheung-gu, Youngin-si, Gyeonggi 446-912, Korea
 (Received 5 September 2014; Received in revised form 30 September 2014; accepted 2 October 2014)

요 약

고분자 막 성능 평가 및 내구성 평가에 이용하기 위해 고분자 전해질 연료전지(PEMFC) 구동 중에 수소 크로스오버 측정이 필요하다. 수소 크로스오버 측정 시에 불활성 기체 대신에 공기를 cathode에 공급하면서 기체 크로마토그래프로 수소 농도를 cathode 출구에서 분석하였다. PEMFC 구동 중 고분자 막을 통과한 수소는 cathode에서 산소와 반응해 불활성 가스를 공급할 때에 비해 수소 농도가 감소하였다. cathode 공기 공급 유량이 증가하면 수소 농도가 감소했고, 셀의 온도와 습도, 압력이 증가하면 cathode의 수소 농도는 증가했다. 일반적인 PEMFC 구동 조건에서 120 mA/cm² 전류밀도에서 수소농도는 약 5.0 ppm이었다.

Abstract – To evaluate the performance and durability of membrane, measurement of hydrogen crossover is needed during PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cells) operation. In this work, concentration of hydrogen at cathode was analysed by gas chromatograph during operation supplying with air instead of inert gas into the cathode. The hydrogen permeated through membrane reacted with oxygen at cathode and then the concentration of hydrogen was lower than in case inert gas was supplied. Hydrogen concentration decreased as the flow rate of air increased at cathode. Increase of temperature, humidity and pressure of anode gas enhanced the hydrogen concentration at cathode. The hydrogen concentration was about 5.0 ppm at current density of 120 mA/cm² during general PEMFC operation.

Key words: PEMFC, Hydrogen Crossover, Gas Chromatograph, Degradation, Membrane

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지에서 고분자 전해질 막의 역할은 수소를 운반하고, 수소와 산소가 만나지 않게 차단벽 역할을 하며 그리고 anode와 cathode 두 전극 사이에서 전기 절연체 역할을 하는 것이다. 이 역할들 중에서 고분자 막이 가스 차단벽 역할을 완벽히 하지 못해 투과하는 기체 양이 다소 발생하는데 이 기체 투과량이 PEMFC 성능과 내구성에 영향을 준다[1].

기체 투과도가 증가하면 OCV가 감소하고 전기화학적 반응에 참

여하지 못하고 소모되는 연료만큼 연료 효율이 감소하게 된다. anode에서 고분자 막을 통과한 수소는 cathode에서 산소와 만나 백금 촉매 작용에 의해 H₂O, H₂O₂, HO₂· 등이 되거나 반응하지 않고 배출된다. 이들 반응들이 진행되면서 cathode의 원래 반응인 산소의 환원반응과 함께 혼합전위(mixed potential)를 형성해 OCV가 감소한다[2].

막을 투과한 수소와 산소가 만나 백금 촉매의 작용에 의해 H₂O₂나 산소 라디칼이 발생한다. 이 과산화수소나 라디칼은 전해질막의 고분자를 공격해 막을 열화시켜 핀홀을 생성하고, 이 생성된 핀홀에 의해 가스 투과도는 더 커지게 되고 이에 따라 과산화수소와 라디칼 발생속도는 더 빨라지면서 막 열화가 급속히 진행된다[3,4].

전해질 막의 투과도가 PEMFC 성능과 수명에 많은 영향을 주기 때문에 PEMFC 막의 가스 투과도 측정은 매우 중요하다. 수소 투과도를 전기화학적으로 측정하는 방법으로 LSV(Linear Sweep

†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.

Voltammetry)를 주로 사용하고 있다[5-8]. LSV 방법은 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 Pt 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 없는 데 Pt 입자가 성장해 촉매활성면적이 작아졌을 경우 수소 산화량이 감소해 수소투과 전류 값이 감소함으로써 막은 그대로인데 LSV 상에서는 막의 열화가 감소한 것으로 나타난다는 것이다. 이런 LSV의 문제점을 보완하기 위해 cathode 출구의 가스를 가스 크로마토그래프를 이용해 직접 분석하는 방법이 이용되기도 한다[9-12]. 이때도 보통 cathode 유입 가스를 아르곤이나 질소로 한다.

불활성 기체를 cathode에 유입하면 PEMFC가 구동하지 않기 때문에 이런 방법에 의해서는 구동과정 중 기체 투과도를 지금까지 측정하지 못했다. 그러나 고분자 막을 개발하거나 MEA의 성능과 내구성을 평가할 때 PEMFC를 구동하면서 실제 과정에서 투과된 수소의 양 측정이 필요할 때가 있다. 그래서 본 연구에서는 cathode에 공기를 공급하면서 PEMFC 운전 중에 GC로 cathode의 수소농도를 측정하는 연구를 하였다. 그리고 cathode의 수소 농도에 영향을 주는 인자들에 대해 실험하였다.

2. 실험

전극면적이 25 cm²인 MEA(5720, Gore Fuel Cell)와 GDL(Gas Diffusion Layer, SGL 10BC)를 셀에 100토크로 체결하였다. 셀을 구성하는 분리판(separator)의 유로 면적비가 기체의 막 투과도에 영향을 줄 수 있는데, 본 실험에서는 유로 면적이 50%인 분리판을 사용했다. 셀의 온도, 유량, 상대습도(RH) 등을 Station(CNL Energy Co, Korea)으로 제어하였다. 12시간 MEA(Membrane and Electrode Assembly)를 활성화시키고 일반적인 PEMFC 구동조건(70 °C, 100%RH, anode 1.5 stoi. cathode 2.0 stoi.)에서 I-V 성능 곡선을 측정하였다. I-V 성능이 0.6 V에서 1,100 mA/cm²인 MEA로 기체 투과도 실험을 하였다.

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 5~50 ppm 수소로 만들어 검량곡선을 작성하였다. PEMFC anode에는 고순도 수소 가스를, cathode에는 공기를 일정 유량으로 유입하고 cathode 출구 가스를 응축기(-5 °C)를 통과시킨 후 GC 유입구에 직접 유입해 수소 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 일반적인 조건에서 전류발생 시 cathode에서 수소농도 측정

일반적인 PEMFC 구동 조건(anode 1.5 stoi, cathode 2.0 stoi, 70 °C, RH 60%, 0 bar(gauge))에서 PEMFC를 구동할 때 cathode의 수소 농도 범위라고 예측되는 구간에서 검량 곡선을 작성하였다.

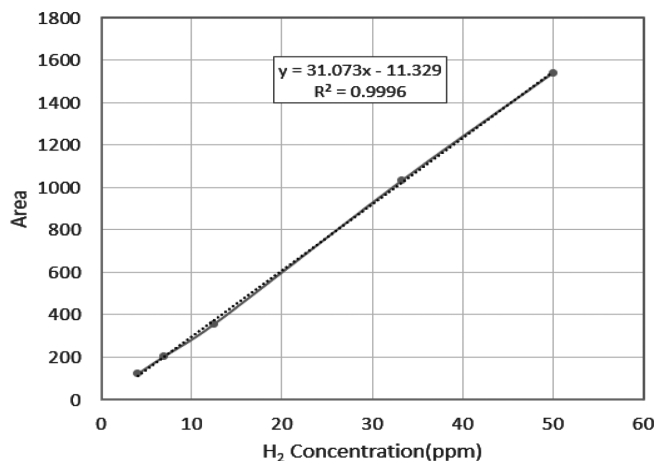


Fig. 1. Calibration curves of gas chromatograph for hydrogen measurement.

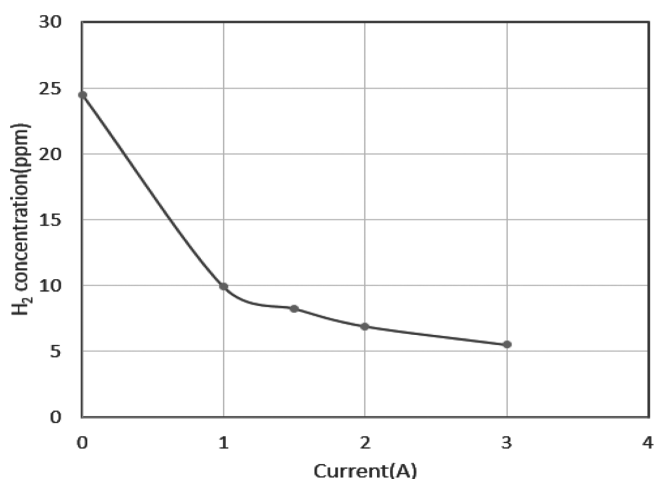


Fig. 2. Variation of hydrogen concentration with current change at cathode during PEMFC operation (70 °C, 65%RH, 0 bar (gauge) 1.5 stoi. H₂, 2.0 stoi. air).

5,000 ppm의 표준 수소 가스를 아르곤과 혼합해 낮은 농도의 수소를 제조해 검량곡선을 Fig. 1처럼 작성하였다. GC로 100 ppm 이하의 낮은 농도의 수소를 정확하게 측정하기가 쉽지 않으나, R² 값이 0.9996으로 비교적 만족스런 정확도를 얻어 본 실험을 진행할 수 있었다.

OCV에서부터 전류를 증가시키면서 cathode에서 수소 농도를 GC로 측정한 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 전류가 증가하면서 수소 농도가 감소해 3A 이상에서는 5 ppm 이하의 농도가 나와서 측정하지 않았다. OCV 조건에서 cathode에 아르곤을 유입하면서 동일 조건에서 측정하면 수소 농도가 1,633 ppm이 나온다[8]. 그런데 공기를 유입하면 25 ppm으로 감소했다. 이것은 anode 쪽에서 막을 통과해 cathode에 도달한 수소가 Pt 촉매 상에서 공기 중의 산소와 만나 많은 연소반응이 일어나 물이 되고 적게는 H₂O₂나 HO₂· 라디칼이 발생해 수소가 소모되기 때문이다[1]. 즉 이와 같은 반응들에 의해서 1,608 ppm의 수소가 감소한 것이다. 그런데 전류가 높아지면서 농도가 감소한 것은 cathode 공기 유입량이 전류량에 비례해 증가하기 때문이다. cathode 유입량은 이론적으로 필요한 값에 비해 2.0배 많은 양을 공급하므로 전기화학 반응을 하고 남은 공기가 있게 되

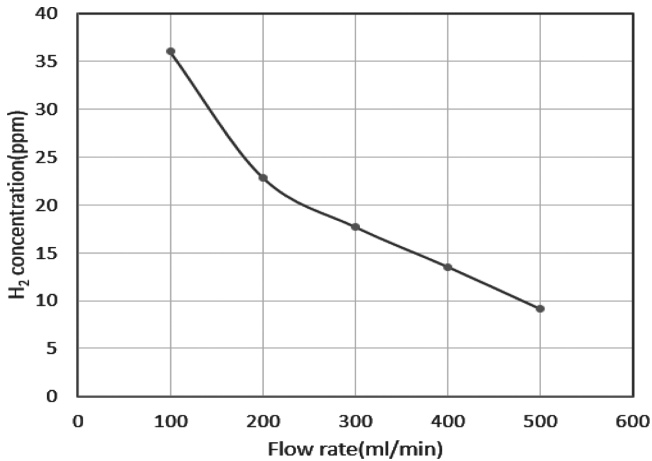


Fig. 3. Variation of hydrogen concentration with flow rate change at cathode during OCV condition.

는데 전류값이 높아지면 남는 공기량이 수소에 비해 상대적으로 많아져 농도가 감소하게 된다.

3-2. OCV 조건에서 cathode에서 수소농도 측정

전기화학적 반응이 일어나지 않는 OCV 조건 즉 전류가 0일 때 cathode의 공기 유량을 변화시키면서 cathode 수소 농도를 측정할 것을 Fig. 3에 나타냈다. cathode 공기 유량이 증가하면서 cathode 수소 농도가 감소하였다. 같은 양의 수소가 cathode로 넘어와 같은 양 반응한다면 공기의 유량이 2배가 되었을 때 수소 농도는 약 1/2이 되어야 한다. 예를 들면 공기 유량이 100 ml/min에서 200 ml/min이 되면 36 ppm의 수소 농도가 약 18 ppm이 되어야 하나 더 높은 22.5 ppm이 되었다. 이것은 cathode로 넘어온 수소가 반응하지 않고 출구로 나간 양이 많다는 것을 뜻한다. 반응물인 산소의 양은 많아졌지만 산소의 양은 수소와 반응에 큰 영향을 주지 못하고 이보다 cathode 유속이 증가하면서 셀 내 잔류시간이 1/2로 단축됐기 때문이라고 본다.

이번에는 cathode 유량은 그대로 두고 수소투과도를 변화시키는 방법으로 고분자 전해질막의 상대습도 즉 셀의 상대습도를 변화시키면서 cathode에서 수소 농도를 측정하였다(Fig. 4). 일반적으로

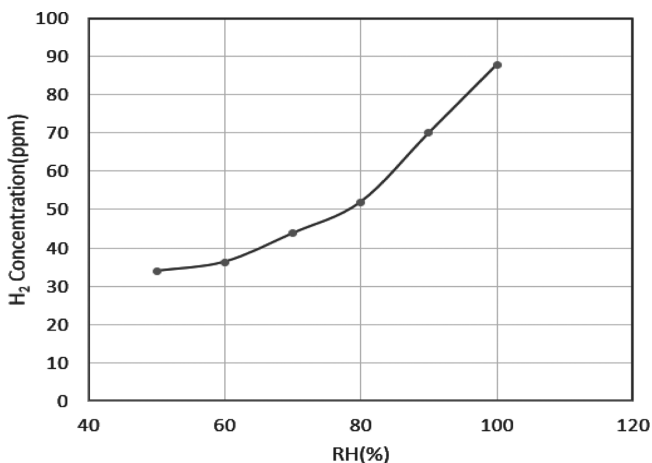


Fig. 4. Variation of hydrogen concentration with relative humidity change at cathode during OCV condition.

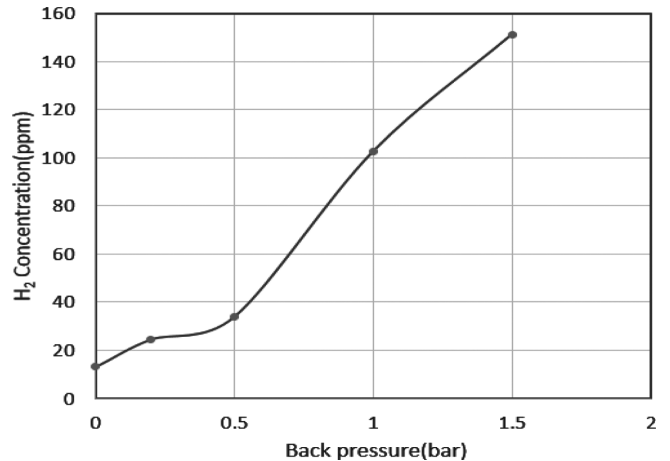


Fig. 5. Variation of hydrogen concentration with outlet pressure change at cathode during OCV condition.

알려진 것처럼 상대습도가 증가함에 따라 GC 측정에 의한 수소 투과도가 증가함을 확인할 수 있다[1,13]. 50% 상대습도에서 35 ppm의 수소농도가 100% 상대습도에서 2배 이상인 88ppm으로 증가하였는데 PEMFC 셀 내에서 수소와 산소의 반응이 매우 빠르게 진행된다면 cathode로 넘어온 수소는 수십 ppm의 농도에서는 금방 소모되어 증가 속도가 미미해야 하나 그렇지 않은 것으로 보아 수소와 산소의 반응속도가 느린 것으로 판단된다. Fig. 2에서 전류가 증가할 때 cathode의 수소 농도가 감소한 것은 수소와 산소의 반응 속도 증가에 의한 것이 아니라 cathode의 공기 유량이 증가해 희석된 효과인 것을 다시 확인한 것이다.

OCV 조건에서 anode의 출구 압력을 변화시키면서 cathode에서 수소농도를 측정할 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 일반적으로 막을 통과하는 수소 투과도는 아래 1) 식과 같이 압력에 비례하여 증가한다[14].

$$G_{H_2}^{crossover} = K_{p,H_2} \frac{\Delta P_{H_2}}{t_m} \quad (1)$$

여기서 K_{p,H_2} 는 수소 투과도 계수이고 ΔP_{H_2} 수소 압력차이며 t_m 은 막 두께다. 본 실험 결과에서도 0.5 bar에서 수소 농도 증가 경향에 차이가 있는 것을 제외하고 전체적으로 108 ppm/bar의 기울기로 압력에 비례해 수소 농도가 증가하고 있다.

셀의 온도를 증가시키기에 따라 cathode의 수소 농도가 증가함을 Fig. 6에서 보이고 있다. 고분자 막에서 수소의 확산계수가 온도가 상승함에 따라 증가하기 때문에[13] 막을 투과한 수소량이 증가한 것이다. 온도가 상승하면서 수소 농도 증가폭이 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이것은 온도가 상승하면서 수소와 산소가 cathode 촉매 상에서 반응하는 속도도 빨라져서 수소가 반응에 의해 소모되는 양이 온도가 올라갈수록 많아지기 때문이다.

3-3. 수소투과도가 높은 조건에서 전류발생 시 cathode에서 수소농도 측정

Fig. 2와 같은 일반적인 PEMFC 조건에서는 cathode에서 수소 농도 5 ppm 이상 측정할 수 있는 전류 밀도는 120 mA/cm² 이었다. 더 높은 전류밀도에서 수소 농도를 5 ppm 이상 측정하기 위해서는 앞에서 실험한 것을 종합해서 PEMFC 조건을 잡으면, 온도와 상대

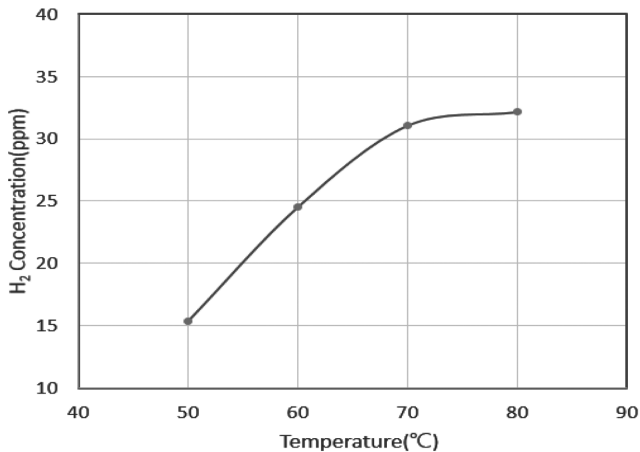


Fig. 6. Variation of hydrogen concentration with cell temperature change at cathode during OCV condition.

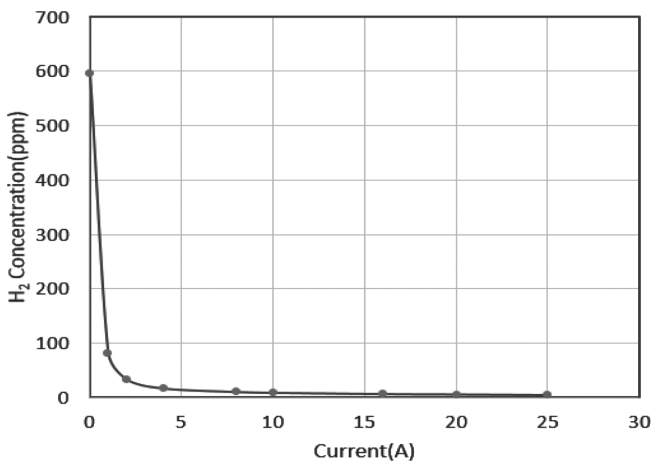


Fig. 7. Variation of hydrogen concentration with current change at cathode during PEMFC operation (80 °C, 100%RH, 1.5 bar (gauge), 1.5 stoi. H₂, 1.5 stoi. air).

습도 그리고 anode 출구압력은 높이고 cathode 유량을 낮추어야 한다. 온도 80 °C, 상대습도 100%, anode 출구압력 1.5 bar, cathode 1.5 stoi. anode 1.5 stoi. 조건에서 PEMFC를 구동하면서 각 전류에서 수소 농도를 측정하였다. 실험결과 Fig. 7에 나타낸 것처럼 1,000 mA/cm²에서 5.35 ppm의 수소 농도를 얻어서 120 mA/cm²이었던 전류밀도 범위를 1,000 mA/cm² 까지 확장시킬 수 있었다.

4. 결 론

PEMFC의 고분자 전해질 막을 통한 수소 투과도 측정은 cathode에 불활성 가스인 아르곤이나 질소를 유입하면서 측정하는 것이 일반적인 방법이다. 본 연구에서는 cathode에 공기를 공급하고 PEMFC를 구동하면서 cathode의 수소 농도를 측정하였고 그 결과를 다음과 같이 정리하였다.

전류가 흐르지 않는 OCV 조건에서도 막을 통과한 수소가 cathode의 산소와 백금 촉매 상에서 만나 반응함으로써 막을 통과한 수소 농도보다 감소하였다. 전류 밀도가 증가하면서 cathode의 수소 농도가 감소하였는데, 이것은 100% 과잉 공급하는 공기의 유량이 전

류밀도가 높아지면서 증가해서 수소가 희석되는 효과 때문이다.

PEMFC 셀의 상대 습도, 온도 그리고 anode 출구 압력이 증가하면 고분자 막을 통과하는 수소량이 증가해 cathode에서 반응하고 남은 수소의 농도가 증가하였다. 일반적인 PEMFC 구동 조건에서는 cathode의 수소농도가 120 mA/cm²에서 약 5.0 ppm이 되었는데, 공기를 50% 과잉공급하고 80 °C, 100% RH, anode 출구압력 1.5 bar로 구동하면 1,000 mA/cm²에서 약 5.0 ppm의 같은 수소 농도가 되어서, 5.0 ppm 이상 수소 농도가 나오는 전류밀도 범위를 8.3배 높일 수 있었다.

감 사

본 연구는 지식경제부 산업융합원천기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. 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).
2. Jung, C. Y., Kim, W. J. and Yi, S. C., "Computational Analysis of Mixed Potential Effect in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Int. J. Hydro. Ener.*, **37**, 7654-7668(2012).
3. Collier, A., Wang, Yuan, H., Zi, X., Zhang, J. and Wilkinson, D. P., "Degradation of Polymer Electrolyte Membranes," *Int. J. Hydrog. Energy*, **31**, 1838-1854(2006).
4. 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).
5. 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).
6. Huang, B. T., Chatillon, Y., Bonnet, C., Lapicque, F., Leclerc, S., Hinaje, M. and Rae, S., "Experimental Investigation of Pinhole Effect on MEA/Cell Aging in PEMFC," *Int. J. Hydrog. Energy*, **38**, 543-550(2013).
7. 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).
8. 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).
9. Jeong, J. J., Jeong, J. H., Kim, S. H., Ahn, B. K., Ko, J. J. and Park, K. P., "Measurement of Hydrogen Crossover by Gas Chromatograph in PEMFC," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(4), 425-429(2014).
10. Broka, K. and Ekdunge, P., "Oxygen and Hydrogen Permeation Properties and Water Uptake of Nafion 117 Membrane and Recast Film for PEM Fuel Cell," *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 117-123(1997).
11. Teranishi, K., Kawata, K., Tsushima, S. and Hirai, S., "Degradation

- Mechanism of PEMFC under Open Circuit Operation,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**(10), A475-A477(2006).
12. Weber, A. Z., “Gas-Crossover and Membrane-Pinhole Effects in Polymer-Electrolyte Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, **155**(6), B521-B531(2008).
13. Barbir, F., *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Elsevier Academic Press, San Diego(2005).
14. Bensmann, B., Hanke-Rauschenbach, R. and Sundmacher, K., “In-situ Measurement of Hydrogen Crossover in Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis,” *Int. J. Hydrog. Energy*, **39**, 49-53(2014).