

순수 수소 공급조건에서 정치용 PEMFC MEA와 차량용 MEA 성능비교

오소형 · 이미화 · 이학주* · 김옥원* · 박정우** · 박권필†

순천대학교 화학공학과
 57922 전라남도 순천시 중앙로 255
 *전력연구원
 34056 대전광역시 유성구 문지로 105
 **(주)평산전력기술
 50924 경상남도 김해시 활천로 15번길 22
 (2018년 5월 14일 접수, 2018년 6월 11일 수정본 접수, 2018년 6월 22일 채택)

Performance Comparison Between Stationary PEMFC MEA and Automobile MEA under Pure Hydrogen Supply Condition

Sohyeong Oh, Mihwa Lee, Hakju Lee*, Wookwon Kim*, Jeong-Woo Park** and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 255, Jungang-ro, Suncheon-si, Jeollanam-do, 57922, Korea
 *KEPCO, 105, Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34056, Korea
 **Pyungsan Power TEC. CO., 22, Hwalcheon-ro 15beon-gil, Gimhae-si, Gyeongsangnam-do 50924, Korea
 (Received 14 May 2018; Received in revised form 11 June 2018; accepted 22 June 2018)

요 약

개질가스를 일반적으로 사용하는 정치용 PEMFC에 순수 수소를 공급했을 때 그 특성을 차량용 막과 전극 합체(MEA)와 비교하였다. 수소 공급량을 변화시키며 anode에서 수소공급량이 전체 성능에 미치는 영향을 비교하였다. 수소를 1.0~1.7 과잉(stoi.)범위에서 공급량을 변화시켰을 때 정치용이나 차량용 모두 OCV에 미치는 영향은 거의 없었다. 0.7 V에서 정치용 MEA의 전류밀도는 차량용보다 약 16% 높았다. 그리고 상대습도를 변화시키며 I-V 성능, 임피던스, LSV를 측정하였다. 상대습도 증가에 따라 OCV와 전해질 막 저항이 모두 감소하였다. 정치용 MEA의 수소투과도가 차량용보다 더 낮아 정치용 MEA의 전해질 막의 내구성이 차량용보다 더 높을 수 있음을 보였다.

Abstract – When pure hydrogen was supplied to the stationary PEMFC generally using the reforming gas, its characteristics were compared with the vehicle PEMFC. The effect of varying the amount of hydrogen supply to the anode on the overall performance was compared. The variation of hydrogen supply in the range of 1.0~1.7 excess (stoi.) had little effect on the OCV of stationary and vehicle MEA (Membrane and Electrode Assembly). At 0.7 V, the current density of the stationary MEA was about 16% higher than that of the vehicle MEA. I-V performance, impedance, and LSV were measured with varying relative humidity. Both OCV and electrolyte membrane resistances decreased with increasing relative humidity. The hydrogen permeability of the stationary MEA was lower than that of the vehicle MEA, showing that the durability of the stationary membrane could be higher than that of the vehicle membrane.

Key words: PEMFC, Stationary, Automobile, MEA, Hydrogen, Performance

1. 서 론

친환경적이고 고효율의 장점을 갖는 연료전지의 또 하나의 장점은 다양한 종류와 다양한 용도를 갖는 점이다. 1, 2차 전지는 회분식 반응기형태로 최대 100 kW (전기자동차) 정도가 가능하지만 연료

전지는 연속반응기형태로 mW 용량 에서 메가와트 급의 발전소용 까지 가능하다[1].

연료전지는 인산형(PAFC), 알칼리형(AFC), 고분자전해질형(PEMFC), 직접메탄올형(DMFC), 고체산화물형(SOFC)등 다양한 종류가 있는데 이중에서 PEMFC가 비교적 저온에서 고체고분자를 사용하면서도 성능이 높아 제일 다양한 용도로 연구 개발되고 있다[2].

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 용도는 크게 이송용, 차량용, 가정용 및 건물용인 정치용(Stationary)으로 분류될 수 있다[2]. 정치형의 수소는 일반적으로 천연가스의 개질에 의해서 공급받는다.

†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.

개질기에서 나온 가스 중에는 CO가 존재해 anode의 백금 촉매를 피독하므로 CO에 강한 Ru이 첨가된 전극이 사용되는 것이 차량용이나 이송용 PEMFC와 다르다[3]. 근래에 국내외에서 태양광으로 발생한 전기를 수전해하여 수소를 저장하고 이 수소를 PEMFC에 공급해 비상시 전기를 발생시키는 ESS (Energy Storage System) 또는 HESS (Hydrogen Energy Storage System)에 대해 실증연구 하고 있다[4,5]. 그런데 판매되는 5~10 kW 스택은 건물용 PEMFC 스택 밖에 없어 Pt-Ru anode 전극 MEA (Membrane and Electrode Assembly)를 HESS에 적용할 수밖에 없는 상황이다. 그래서 수전해로부터 발생한 순수 수소를 Pt-Ru anode 전극 MEA에 적용했을 때 성능이 어떻게 나올지 연구가 필요하다.

본 연구에서는 순수 수소를 이용하는 차량용 MEA와 건물용 MEA의 성능을 같은 조건에서 비교하였다. 건물용과 차량용 MEA가 수소 공급량에 대해서 얼마나 민감한지 비교하였고, 상대습도를 변화시키며 건물용과 차량용 MEA의 I-V, 임피던스, CV, LSV를 측정하여 성능 특성을 검토하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 MEA는 일반적으로 많이 사용되고 있는 상업용 제품인 차량용과 정지용 MEA였다. 유로와 립의 폭이 각각 1.0 mm인 3채널 serpentine 형태 셀(CNL Energy, Korea)을 사용했다. 전극면적이 25 cm²인 MEA를 셀에 체결하고 셀의 온도, 유량, 습도 등을 스테이션(CNL Energy, Korea)으로 제어하였다.

전기화학적으로 측정된 MEA의 I-V 분극곡선에 의해 OCV와 성능을, 임피던스 분석으로 고분자막 저항을 그리고 LSV (Linear Sweep Voltammetry)로 수소투과전류밀도(Hydrogen crossover current density, HCCD)를 측정했다[6,7].

I-V 분극 곡선은 anode와 cathode에 각각 수소(1.0~1.7 Stoi.)와 공기(2.0 Stoi.)를 공급하고, 70 °C에서 전류 변화에 따른 전압을 로더로 측정하였다. 막 저항은 Impedance analyser (Solatron, SI 1287)를 이용해 측정하였다. 임피던스 측정은 anode와 cathode에 각각 수소(93 ml/min)와 공기(296 ml/min)를 공급하고, 실험조건을 다르게 하여 DC current 1 A, AC amplitude 100 mA, frequency 100,000 Hz ~0.1 Hz 범위에서 측정하였다. 이 때, 단위 전기 온도 70 °C, 상대습도 100%에서 측정하였다. HCCD는 Potentiostat (Solatron, SI 1287)을 이용한 LSV방법으로 측정해 비교하였다. LSV는 anode와 cathode에 각각 수소(40 ml/min)와 질소(200 ml/min)를 공급하고, 온도 80 °C, 상대습도 100%에서, scan rate 1 mV/sec로 0~0.4 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 수소공급량의 영향

PEMFC에서 연료가스를 순환시키지 않고 통과시키는 셀(flow through mode)에서는 일반적으로 이론 수소량보다 1.5배 과잉(1.5 stoi)유량을 공급한다. 그리고 정지용 연료전지는 일반적으로 개질기로부터 생성된 연료를 공급받아 이산화탄소등이 포함된 순도가 낮은 anode 가스를 공급받는다. 그런데 99.99%이상의 고순도 수소를 정지용 MEA에 공급할 경우에는 수소량에 따라 얼마나 성능이 영향을 받는지 알아보기 위해서 차량용과 정지용 MEA I-V곡선을 측

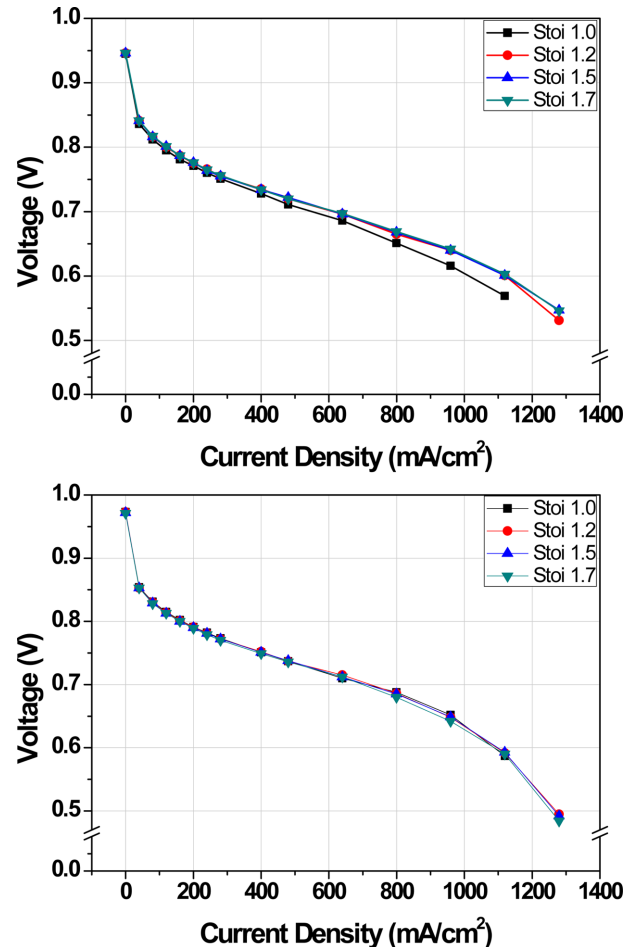


Fig. 1. Change of I-V curve with variation of hydrogen stoichiometry (a) Automobile MEA and (b) Stationary MEA.

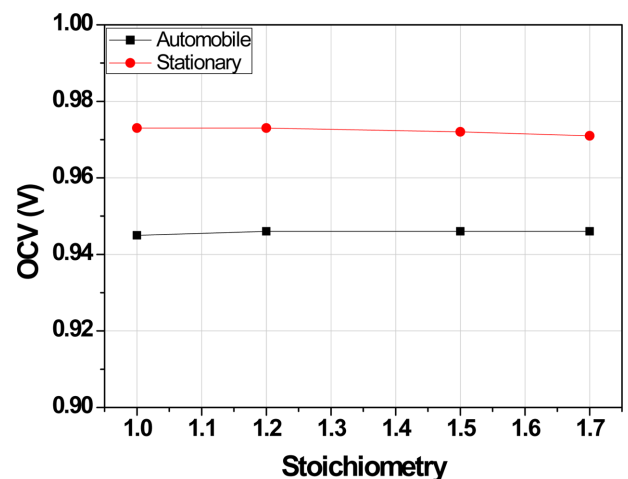


Fig. 2. Comparison of OCV according to change of hydrogen stoichiometry.

정해 비교하였다(Fig. 1). 수소 1.0~1.7 stoi. 범위에서는 수소유량변화에 따라 정지용 차량용 모두 개회로 전압(Open Circuit Voltage, OCV)에 영향을 주지 않았다(Fig. 2). OCV는 전극 촉매와 전해질막의 영향을 받는데, 전체적으로 정지용 MEA의 OCV가 차량용 MEA OCV 보다 약 3% 높은 것은 정지용 anode 촉매에 포함된 Ru의

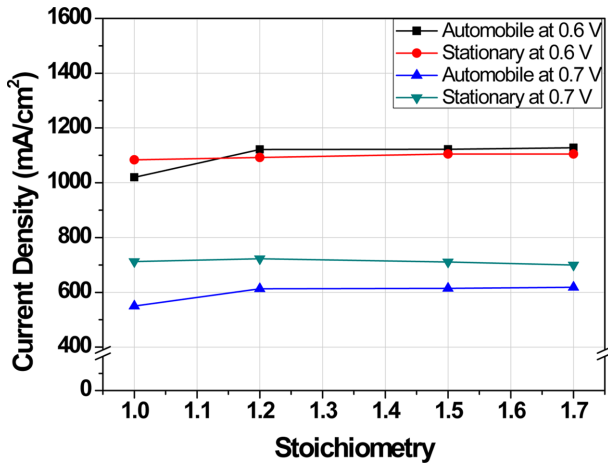


Fig. 3. Comparison of current densities (@0.6 V) according to change of hydrogen stoichiometry.

영향이라고 본다. 0.6 V와 0.7 V 전압에서 전류밀도를 정치용, 차량용 각각 Fig. 3에 나타냈다. 차량용 MEA에서 1.0 stoi.만 제외하고 0.6 V와 0.7 V에서 모두 유량이 증가하여도 전류밀도는 거의 변화가 없다. anode 반응이 율속 단계가 아니어서 수소가 20% 과잉이상으로 증가하여도 성능은 증가하지 않고 단지 차량용 MEA는 1.0 stoi.에

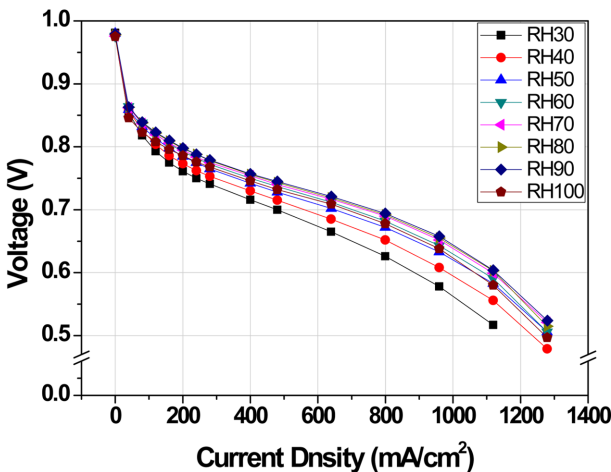
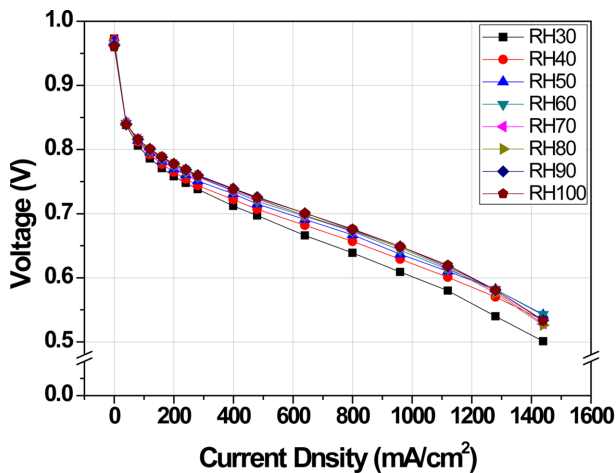


Fig. 4. Variation of polarization curve with change of relative humidity (a) Automobile MEA and (b) Stationary MEA.

서 구조적으로 수소 공급의 부족으로 전류밀도가 감소한 것으로 보인다. 정치용 0.6 V에서 전류밀도는 차량용보다 전반적으로 낮지만 0.7 V에서는 오히려 높다. 고출력이 필요한 차량용은 0.6 V의 전류밀도가 중요하지만 가정용이나 건물용의 정치용은 고출력이 필요하지 않으므로 효율이 높은 0.7~0.75 V에서 주로 구동한다. 그래서 정치용이 0.7 V에서 차량용보다 높은 전류가 발생하게 설계되었고, 0.7 V에서 수소 공급량의 영향을 거의 받지 않아 안정적인 점도 정치용으로 적합한 MEA라고 판단된다.

3-2. 상대습도의 영향

PEMFC의 성능에 상대습도가 많은 영향을 주므로 정치용과 차량용 MEA의 I-V 성능을 상대습도 30~100% 범위에서 비교하였다 (Fig. 4). 전체적으로 I-V 곡선이 막 저항을 나타내는 중앙부위에서 상대습도가 증가하면서 기울기가 감소해 막 저항이 감소함을 보이고 있다. 상대습도 증가에 따라 OCV가 전체적으로 감소하는 경향을 나타내고 있고, stoi 변화와 같이 정치용이 차량용 보다 OCV가 높았다 (Fig. 5). 상대습도 증가에 따라 수소투과도가 증가해 OCV가 감소하는 것으로 판단된다 [8,9]. 상대습도에 따른 0.6 V와 0.7 V에서 전류밀도를 정치용, 차량용 각각 Fig. 6에 나타냈다. 0.6, 0.7 V에서 모두 상대습도가 증가하면서 막 저항이 감소해 전체적으로 전

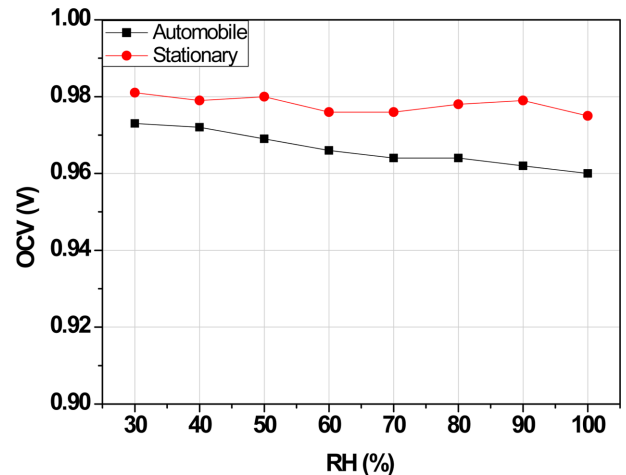


Fig. 5. Comparison of OCV according to change of relative humidity.

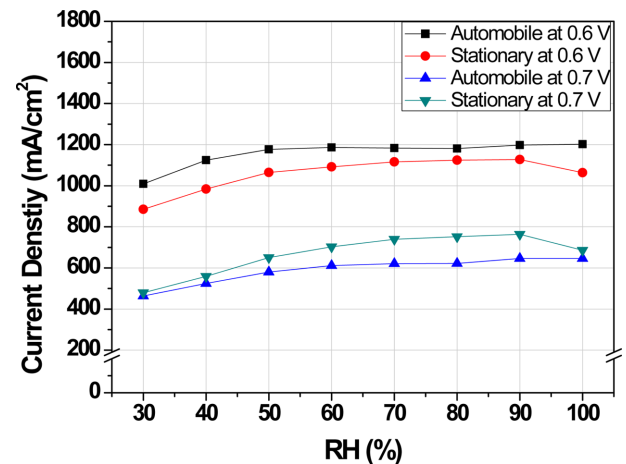


Fig. 6. Comparison of current densities (@0.6 V) according to change of relative humidity.

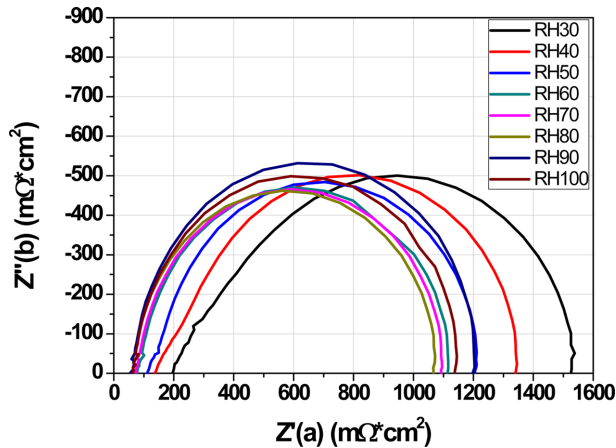


Fig. 7. Change of impedance with variation of relative humidity at stationary.

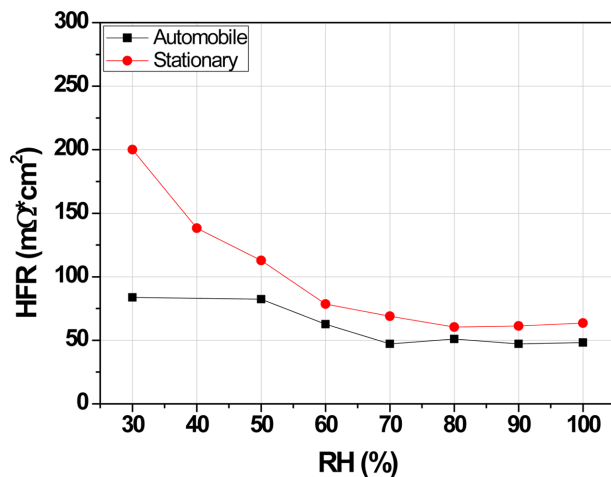


Fig. 8. Comparison of high frequency resistance according to change of relative humidity.

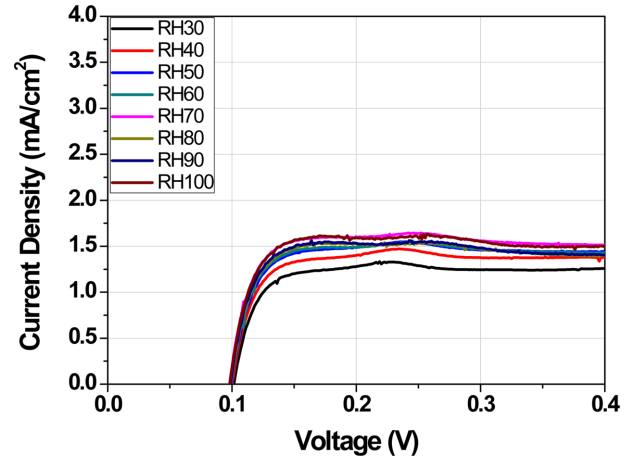


Fig. 9. Change of linear sweep voltammetry with variation of relative humidity at stationary.

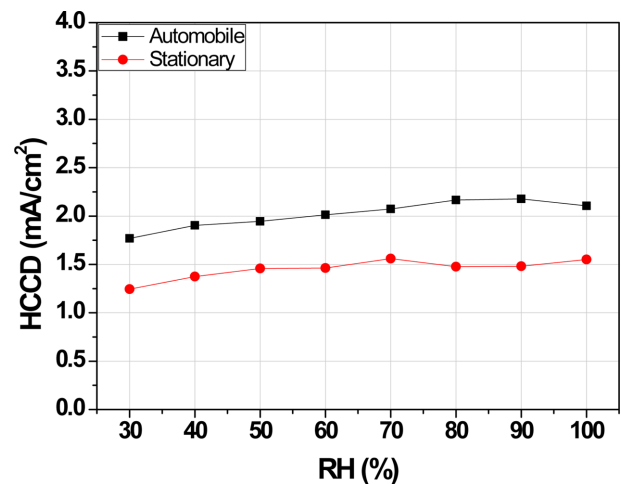


Fig. 10. Comparison of hydrogen crossover current density according to change of relative humidity.

류밀도가 증가하고 있다. stoi 변화와 같이 정치용의 0.6 V에서 전류밀도는 차량용보다 전반적으로 낮지만 0.7 V에서는 오히려 높다. 상대습도 100%에서 정치용의 성능이 90% 보다 감소한 것은 플러딩 현상의 발생에 의한 것으로 판단된다[8].

상대습도의 변화에 따른 임피던스 분석한 결과를 Fig. 7, 8에 나타냈다. 상대습도가 증가함에 따라 고분자막의 수분함량이 증가해서 막 저항이 감소하는 것을 HFR감소로 확인할 수 있다. 차량용 MEA의 HFR이 상대습도 60% 이하에서는 더 낮고 60% 이상에서는 정치용 MEA의 HFR과 거의 비슷하다. 그래서 상대습도 60% 이하에서 상대습도가 감소할 때 차량용의 성능감소가 정치용의 성능감소보다 작은 것은 HFR의 영향이라고 본다(Fig. 6).

상대습도에 따른 LSV 그래프와 수소투과전류밀도를 Fig. 9, 10에 나타냈다. 상대습도가 증가함에 따라 전체적으로 증가함을 확인할 수 있다[8]. 정치용 막의 수소투과도가 차량용보다 더 낮음을 보이고 있다. 수소투과도는 OCV와 상관이 있다[9]. 즉 수소투과도가 높아지면 OCV가 감소한다. 정치용 MEA의 OCV가 stoi 변화실험과 상대습도 변화 실험에서 모두 차량용의 OCV보다 높았던 이유가 고분자막의 수소 투과도의 영향도 있었음을 보인 것이다. 수소투과도는 고분자막의 내구성에 많은 영향을 미친다. 가스 투과도가 높아

지면 산소 라디칼 발생속도가 높아져 고분자막의 열화 속도가 상승하기 때문이다[10]. 그래서 수소투과도가 낮은 정치용 MEA가 같은 조건이라면 차량용보다 전기화학적 내구성이 더 높은 MEA라고 할 수 있다.

4. 결 론

PEMFC 정치용 MEA의 특성을 차량용 MEA와 비교하기 위해 수소 공급량과 상대습도를 변화시키며 성능들을 측정하여 얻은 결과를 다음과 같이 정리하였다.

- (1) 수소 1.0~1.7 stoi. 범위에서는 수소유량변화에 따라 정치용 차량용 모두 OCV 영향을 거의 받지 않았다
- (2) 수소 1.0~1.7 stoi. 범위에서 정치용 0.6 V에서 전류밀도는 차량용보다 전반적으로 낮지만 0.7 V에서는 오히려 높았다.
- (3) 상대습도 30%~100% 범위에서 상대습도 증가에 따라 OCV가 감소하였고 stoi 변화와 같이 정치용이 차량용 보다 OCV가 높았다.
- (4) 0.6, 0.7 V에서 모두 전류밀도는 상대습도가 증가하면서 전체

적으로 증가하였다.

(5) 정치용과 차량용 MEA 모두 상대습도가 증가함에 따라 고분자막의 수분함량이 증가해서 막 저항이 감소하는 것을 HFR 감소로 확인할 수 있다.

(6) 정치용 막의 수소투과도가 차량용보다 더 낮아 정치용 MEA의 OCV가 차량용보다 높음을 확인하였다.

(7) 정치용 MEA의 수소투과도가 차량용보다 더 낮아 정치용 MEA의 전해질 막의 내구성이 차량용보다 더 높을 수 있음을 보였다.

감 사

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

References

1. Laconti, A. B., Mamdan, M. and McDonald, 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).
2. Peighambaroust, S. J., Rowshanzamir, S. and Amjadi, M., "Review of the Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(17), 9349-9384(2010).
3. Venturelli, L., Santangelo, P. E. and Tartarini, P., "Fuel Cell Systems and Traditional Technologies. Part II: Experimental Study on Dynamic Behavior of PEMFC in Stationary Power Generation," *Appl. Therm. Eng.*, **29**(17-18), 3469-3475(2009).
4. Pasdag, O., Kvasnicka, A., Steffen, M. and Heinzl, A., "Highly Integrated Steam Reforming Fuel Processor with Condensing Burner Technology for Maximised Electrical Efficiency of CHP-PEMFC Systems," *Energy Procedia*, **28**, 57-65(2012).
5. Kurtz, J., Dinh, H., Saur, G. and Ainscough, C., "Fuel Cell Technology Status: Degradation," DOE 2017 Annual Merit Review, Washington, DC, June 8, 2017.
6. 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).
7. 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).
8. Hwang, B. C., Chung, H. B., Song, M. H., Oh, S. J., Na, I. C. and Park, K. P., "Effect of Humidity and Flooding on the Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell," *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(3), 302-306(2017).
9. Hwang, B. C., Lee, H. R. and Park, K. P., "The Effect of Membrane Thickness on Durability and Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell," *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(4), 473-477(2017).
10. Healy, J., Hayden, C., Xie, T., Olson, K., Waldo, R. and Brundage, M., "Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers Used in PEM Fuel Cells," *Fuel Cells*, **5**(2), 302-308(2005).