

PEMFC 고분자 전해질막의 운전온도에 따른 성능변화

이 호¹⁾, 신 강섭²⁾, 박 권필³⁾

Performance change of Polymer electrode Membrane operating temperature

Ho Lee, Kangsup Shin, Kwonpil Park

Key words : PEMFC, FER, Degradation, Membrane, OCV(개방회로전압)

Abstract : PEMFC의 상용화 진입에 있어서 걸림들 중의 하나가 열화(degradation)에 의한 성능감소이다. PEMFC 고분자 막의 열화가 PEMFC 성능 감소에 많은 영향을 미친다. 고분자 막의 성능 감소 원인은 여러 가지가 있지만 무가습/OCV조건에서 성능 감소가 잘 된다. 그 이유에 대해서는 OCV/무가습 조건에서 과산화수소나 라디칼이 많이 형성될 수 있다는 것과, OCV조건에서 사용되지 못하는 수소와 산소의 gas-crossover 가 많기 때문이라는 것 그리고 무가습 조건에서 수소와 산소의 분압이 높아 gas-crossover 가 유리하고 막의 건조에 따른 물리적인 영향 등등이 거론되고 있다.

본 연구에서는 같은 조건에서 Cell 운전온도가 막열화에 미치는 영향을 실험하였다. OCV 여러 조건에서 단위전지 실험을 한 후 I-V, 수소 투과도, 임피던스, FER(fluoride emission rate)등을 측정해 그 결과를 검토 분석하였다. OCV/Anode 무가습 조건이 알려진 대로 막열화 가속조건이었음을 확인하였고, 실험 결과 Cell 운전온도가 10°C증가 할 때마다 FER(fluoride emission rate)이 즉 막 열화속도가 약 2배정도 증가함을 보였다.

1. 서론

고분자전해질 연료전지(PEMFC)에 대해 수소경제에 대비하고 있는 세계 각국이 관심을 집중하고 있다. PEMFC는 정치용이나 운송용, 휴대용으로서 상업화 가능성이 다른 연료전지에 비해 높다. 가격과 수소 저장 및 공급 그리고 내구성, 신뢰성 등이 PEMFC의 상용화단계에서 넘어야 할 장애물이다. 가격은 대량생산하면 하락할 것으로 예상할 수 있는데 Rittmar 등¹⁾은 자동차용으로 100만대때 목표치인 \$50/kW에 도달할 수 있다고 하였다. 수소저장 및 공급도 많은 진척이 있어 국내에서는 2006년에 수송용 연료전지 모니터링사업이 시작돼 3년 내에 수소충전소를 10군데 설치하기로 하였다.

PEMFC의 핵심요소인 전극과 고분자 막의 열화가 PEMFC 단수명의 주요 원인이다. 고분자 막 열화를 발생시키는 원인은 불순물오염, 열, 전기화학적 열화, 압력 등을 들 수 있는데 다른 원인들은 그 메커니즘이 많이 밝혀졌으나 전기화학적 원인에 의해 고분자 사슬이 끊어지는 막 열화 현상에 대해서는 연구해야 할 것들이 아직 많이 남아있다. 내구성 실험은 장시간이 요구돼 실제 짧은 시간 내 그 결과를 알아볼 수 있는 가속실험이 이용되었다. Ex situ 조건으로 Fenton 용액에서 실험하는 방법과 in situ 조건으로 막이 열화가 잘 되는 OCV와 무가습 조건에서 막 열화실험을 많이 하였다.

본 연구에서도 OCV/anode 무가습 가속실험조건에서 온도변화에 따른 고분자 막 열화에 대해서 실험하였다.

2. 실험

전극 크기 25 cm² 셀에 MEA와 테플론 개스킷을 넣고 100토크로 체결하였다. 셀은 70°C~90°C, anode와 cathode 가습수의 RH는 65%로 하고, cathode에는 공기(296 ml/min)를 anode에는 수소(93 ml/min)를 각각 상압에서 공급하였다. 일정전류에서 24시간 활성화 시킨 후 I-V 성능 측정을 하였다. 열화과정은 cell 온도를 70~90°C로 anode는 무가습으로, cathode 가습수의 상대습도는(RH : 65%), 유량은 정상 운전 조건과 동일하게 하였다. 144시간 동안의 열화 운전이 끝나면 다시 정상상태로 활성화 하고 I-V를 측정해 초기 I-V와 비교하였다.

고분자 막의 열화 정도는 수소투과도(permeability) 측정과 응축수에서의 FER(Fluoride Emission Rate) 측정을 통해 확인하였다.

열화 막의 수소 투과도는 전기화학적 방법으로 측정 가능하다. anode와 cathode에 각각 수소와 질소를 공급하고, 수소 crossover에 의해 나타나는 전류 값을 측정하였다. Potentiostat(Solatron, SI

1287)로 전압을 걸어주면 crossover된 수소는 cathode 쪽에서 산화 반응하여 전자를 내놓게 되는데 이 전자의 양을 측정하면 막을 통과한 수소 양을 알 수 있다. 한계전류밀도가 나타나는 전압까지 전압을 증가시키면서 수소 crossover 전류값을 측정하여 정상적인 막과 열화 된 막을 비교하였다.

FER은 셀 운전 중 배출 되는 응축수를 각각 anode와 cathode로 구분하여 이 응축수 내에 존재 하는, 고분자로부터 떨어져 나온 불소이온농도를 불소 ISE Meter(Ion Selective Electrode Meter, PH-250L, ISTEK, Inc.)를 이용해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

가속 실험 조건으로 OCV/anode 무가습 조건을 택했다. PEMFC 운전중 OCV에서 H₂O₂/radical 발생 및 막 열화에 유리한 점은 다음과 같다.²⁾

- (1) $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2(0.695V)$
 $2(PtH) + O_2 \rightarrow H_2O_2(<0.1V)$ 로 적합한 전압
- (2) 수소와 산소가 사용되지 않기 때문에 높은 수소/산소 분압에 의한 가스투과 유리
- (3) $(PtH) \rightarrow H^+ + e^-$ 반응으로 가지 않고
 $(PtH) + O_2 \rightarrow HO_2\cdot$ 반응으로 갈 가능성 높음
- (4) $HO\cdot + H^+ \rightarrow H_2O_2$ 로 가는 대신
 $HO\cdot$ 가 직접 막 공격 가능성 높다
- (5) Cathode에서 전해질 막으로 Pt 용해가 유리
 그리고 무가습 조건에서 H₂O₂/radical 발생 및 막 열화에 유리한 점은 다음과 같다

(1) 높은 수소 및 산소 분압에 의한 가스 투과가 유리하고, (2) 촉매 표면조건 변화에 의한 H₂O₂/radical 등 생성에 유리할 가능성이 있다.

시간이 경과함에 따라 gas crossover에 의해서 OCV 값이 점차 감소함을 Fig.1에 보이고 있다. Nernst 식에 의해 반응이 없는 평형상태의 OCV를 계산할 수 있다. Nernst 식에 의하면 온도가 높으면 전압이 증가하나 반대로 높은 온도에서 전압이 감소했다. 이것은 높은 온도에서 막이 열화 되어 gas

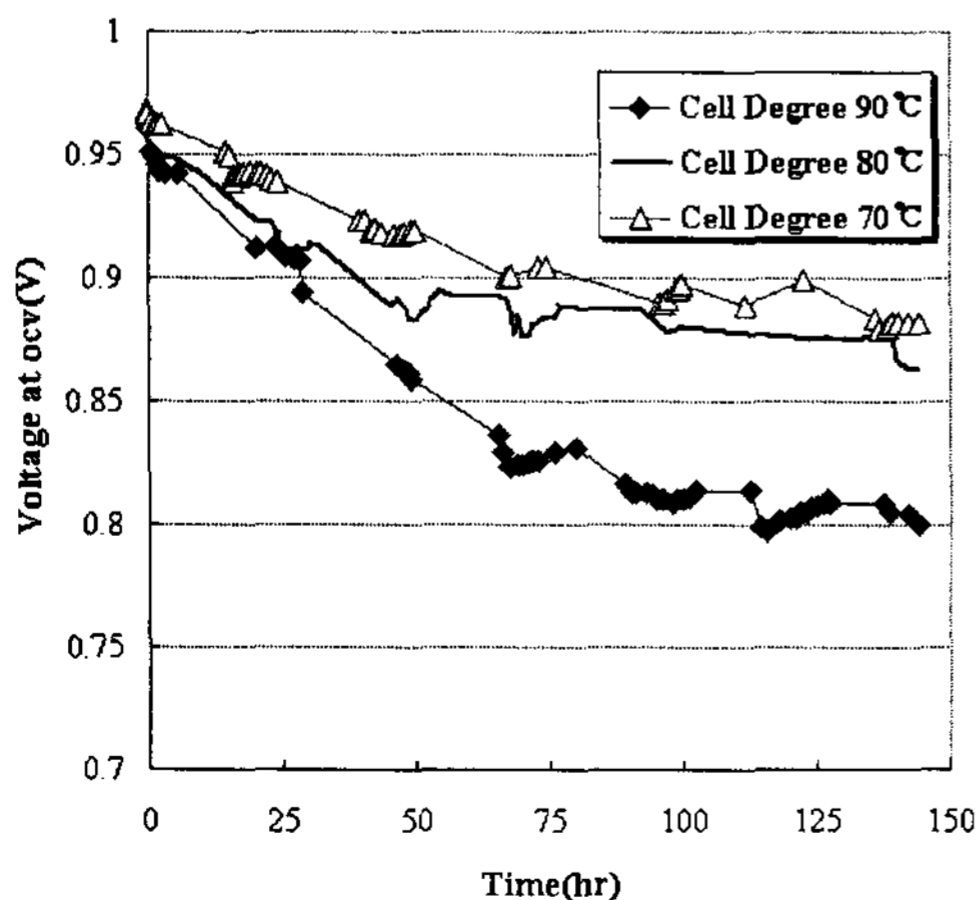


Fig. 1 Cell voltage changes during operating OCV at 70~90°C

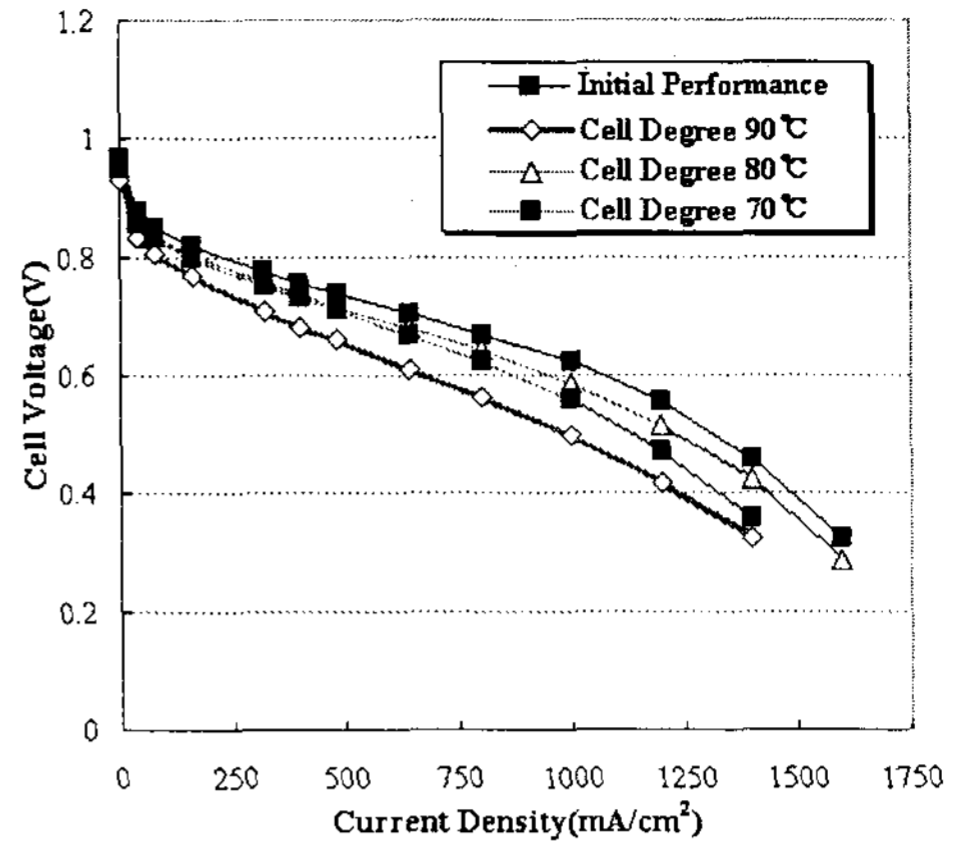


Fig. 2 I-V curves before and after operation OCV at 70~90°C

crossover가 심하게 되어 수소 산소 부분압이 변했기 때문이다.

Fig.2 에 144시간 운전 I-V 성능을 비교한 결과를 보이고 있는데 70°C와 80°C가 비슷하지만 온도 상승에 따라 성능감소가 있음을 보이고 있다. 전극 촉매의 열화도 다소 있지만 I-V곡선의 중간 부분에서 기울기가 커져 막 저항 변화에 의한 영향이 큼을 보이고 있다. 막 열화에 의한 영향을 확인하기 위해 막의 수소투과도를 측정된 결과를 Fig.3에 나타냈다.

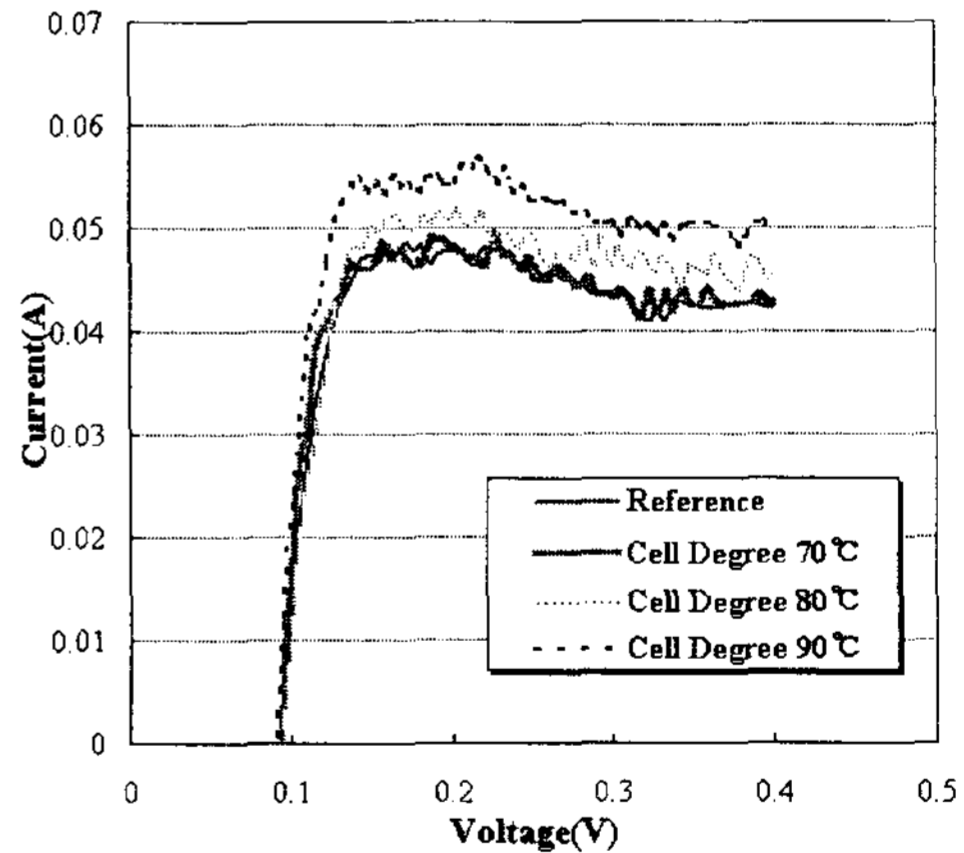


Fig. 3 Hydrogen crossover before and after operation OCV at 70~90°C

온도가 증가함에 따라 H₂ crossover current가 증가함을 나타냈다. 이것은 막 열화물질(라디칼, H₂O₂)이 고분자 결합을 끊어 수소나 산소가 막을 잘 통과할 수 있기 때문이다. 고분자 사슬의 끊어진 정도를 측정하기 위해 불소유출속도를 측정된 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 온도 상승에 따라 FER상승이 확실히 나타남을 보이고 있다. 특히 80°C에서 90°C로 온도 상승할 때 열화가 두드러진다. 가속 열화 조건에서 라디칼 등이 발생해 C-F 결합을 끊어 FER

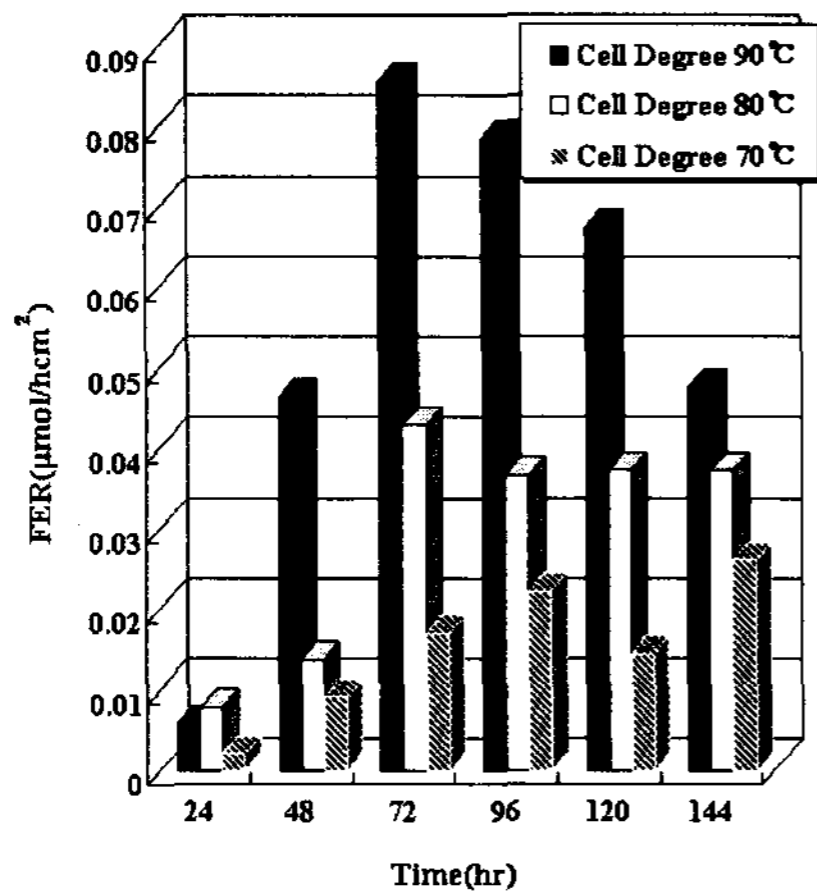


Fig. 4 FER operation OCV at 70-90°C (Cathode condenser)

이 증가하고 그 결과 수소 투과도가 증가 한 것으로 보인다.

4. 결론

OCV/Anode 무가습의 고분자 막 열화 가속실험에서 온도의 영향을 알아보기 위해 70-90°C 범위에서 단위전지 실험을 하고 그 특성을 측정하였다.

온도가 상승함에 따라 고분자 사슬의 끊어짐이 심해져 FER이 상승하고 그 결과 gas crossover가 증가해 OCV 감소 및 단위전지 성능 감소가 있음을 보였다.

감사

본 연구는 산업자원부의 수소연료전지 사업단 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- [1] R. V. Helmolt, U. Eberle, "Fuel cell vehicles : Status 2007," J. Power Sources, Vol. 165, 2007, pp. 833-843.
- [2] Kim T, Lee J, Lee H, Lim TW, Park K, "Degradation of Polymer Electrolyte Membrane Under OCV/Low Humidity Conditions: Korean Chemical Engineering Research, Vol.45(4), August 345-350, 2007.