

고분자 전해질 연료전지에서 고분자 막의 이온 전도도

황병찬 · 정희범 · 이무석* · 이동훈* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
57922 전남 순천시 매곡동 315
*코오롱인더스트리(주) Eco연구소 중앙기술원
16910 경기도 용인시 기흥구 마북동 207-2
(2016년 5월 16일 접수, 2016년 6월 22일 수정본 접수, 2016년 6월 28일 채택)

Ion Conductivity of Membrane in Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Byungchan Hwang, Hoi-Bum Chung, Moo-Seok Lee*, Dong-Hoon Lee* and Kwonpil Park†

Sunchon National University, 315, Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea
*Kolon Research Institute, 207-2, Mabuk-Dong, Giheung-Gu, Youngin, Gyeonggi, 16910, Korea
(Received 16 May 2016; Received in revised form 22 June 2016; accepted 28 June 2016)

요 약

고분자 전해질 연료전지에서 전해질막의 이온전도도에 미치는 상대습도, 전류밀도, 온도의 영향에 대해 연구하였다. 전해질막의 물의 함량과 물의 이동은 이온전도도에 많은 영향을 미친다. 전기삼투와 역확산만으로 물 이동을 모사하고 해석하였다. 이온전도도는 셀 밖에서 측정 장비로 막 상태에서 그리고 막전극합체로 구동상에서 측정되었다. 상대 습도 증가에 따라 막 내 물 함량이 증가하였고 물 함량 증가에 따라 이온전도도도 상승하였다. 전류밀도 증가에 따라 전기삼투와 역확산에 의한 물의 양이 증가해 물 함량이 선형적으로 증가하였고 그 결과 전류밀도 증가에 따라 이온전도도가 선형적으로 상승하였다. 온도가 50 °C에서 80 °C로 증가함에 따라 이온전도도는 약 40% 증가하였다.

Abstract – The effects of relative humidity, current density and temperature on the ionic conductivity were studied in PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Water contents and water flux in the electrolyte membrane largely affected ion conductivity. The water flux was modelled and simulated by only electro-osmotic drag and back-diffusion of water. Ion conductivities were measured at membrane state out of cell and measured at MEA (Membrane and Electrode Assembly) state in condition of operation. The water contents in membrane increase as relative humidity increased in PEMFC, as a results of which ion conductivity increased. Current enhanced electro-osmotic drag and back diffusion and then water contents linearly increased. Enhancement of current density results in ion conductivity. Ion conductivity of about 40% increased as the temperature increased from 50 °C to 80 °C.

Key words: PEMFC, Membrane, Ion conductivity, Water flux, Simulation

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지의 고분자 막은 이온전도체, 양쪽 전극의 가스 차단, 양쪽 전극 간 직접 전자이동 저지 등의 역할을 한다. anode에서 수소 산화에 의해 발생한 수소이온이 막을 통해 이동하는 과정에 물을 동반함으로 막에서 물의 양과 물의 이동도 매우 중요하다[1].

고분자 전해질 연료전지의 성능을 향상시키기 위해서는 구동조건

및 MEA와 셀의 설계에 필요한 고분자 막에서 모델링 및 수치해석이 필요하다. 이온교환막에서 물, 이온, 가스 전달 모델은 크게 구조 모델과 전달 모델로 나뉜다[2]. 구조 모델은 막의 내부 구조를 단순화시킨 개념의 모델이다. cluster network model[3], dusty-fluid model[4], capillary model[5], micro heterogeneous two phase model[6], percolation model[7] 등이 구조 모델에 해당한다. 이동(transport) 모델은 이온과 물, 가스가 농도 구배 등 구동력에 의해 막을 통해 전달되는 것을 모사한 모델로 세 그룹으로 분류할 수 있는데 Stefan-Maxwell 식 그룹[8], Nernst-Planck 식 그룹[9], Ohm's law 그룹[10] 등이다. Stefan-Maxwell 식, Nernst-Planck 식은 화학종, 확산대상의 구조(다공성), 점도 등 고려해야 할 변수가 많은 반면, Ohm's law는 변수가 적어 적용하기 쉽다.

본 연구에서는 고분자막의 이온전도에 미치는 여러 인자들의 영

† 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.

향에 대해 알아보기 위해 transport 모델 중에서 Ohm's law 그룹의 모델식에 의해 간단한 모델식을 세우고 수치 해석하였다. 물과 이온의 전달이 전기삼투와 확산에 의해서만 이뤄지는 조건의 1차원 모델식에 의해 수치해석하여 실험결과와 비교 검토하였다. 일반적으로 막의 이온전도도는 셀 밖의 이온전도도 측정장치에서 측정되므로 구동과정에서 즉 전류가 흐르는 과정에서 임피던스를 측정하지 못하는 단점이 있다. 본 연구에서는 고분자막의 이온전도도를 측정하기 위해 고가의 측정장비를 따로 사용하지 않고 PEMFC 실험에서 일반적으로 사용하는 단위전지와 스테이션 그리고 임피던스 분석기를 이용해 구동 과정에서 이온전도도를 측정하여 이론값과 비교 검토하였다.

2. 모델식 및 실험

다음과 같은 가정 하에 막에서 물과 이온 전달 모델을 세웠다.

- 1차원 모델로, 물과 이온은 anode에서 cathode 또는 cathode에서 anode로 직선방향으로만 이동한다(Fig. 1).
 - 정상상태이며, 등온, 등압이다.
 - 추진력은 전압 구배와 농도 구배만 고려한다.
 - 물의 확산 계수, 이온 전도도는 막에서 물의 농도와 온도의 함수다.
 - 각 물질들(확산 계수, 전기삼투 계수, 이온 전도도)의 활성화 에너지(Activation energy)는 물의 농도에 의존하지 않는다.
- 지배 방정식은 막을 통한 전체 물의 플럭스를 확산(첫번째 항)과 전기 삼투(두번째 항)에 의한 플럭스의 합으로 보면 다음과 같다.

$$J_w = -S_c D_w \frac{C_w}{dz} + C_d \frac{i}{F} \tag{1}$$

여기서 S_c 는 슬론산기 농도로 1,200이고, C_d 는 전기삼투 계수로 1.07이며, 확산 항에서 물 확산 계수 D_w 는 Y_e 등에 의해 실험적으로 구

한 식 (2)를 이용하였다[12].

$$D_w = 0.5 \times 10^{-4} \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{273+T} \right) \right] \times (2.563 - 0.33C_w + 0.0264C_w^2 - 0.000671C_w^3) \tag{2}$$

경계조건은 Berg등[9]이 제안한 경계조건을 기반으로 하는데, anode 촉매층과 고분자 막 사이에서 경계조건은

$$J_w = -S_c \gamma_{H_2O,a} (C_w^a - C_w^{a*}) \tag{3}$$

이고, cathode 촉매층과 고분자 막 사이에서 경계조건은 다음과 같다.

$$J_w = -S_c \gamma_{H_2O,c} (C_w^c - C_w^{c*}) - \frac{i}{2F} \tag{4}$$

여기서 γ 는 GDL에서 촉매층으로 가는 물의 물질전달 계수다.

C^* 는 막 외부의 물 농도를 나타내며 Gore 막에서는 다음과 식과 같다[11].

$$C^* = \left(1 + RH^2 \times 0.00002325 \times \frac{T-303}{303} \right) \times (0.00001422 \times RH^2 - 0.00189747 \times RH^2 + 0.13414 \times RH) \tag{5}$$

계산에 쓰인 기호와 값, 단위는 Table 1과 같다.

모델식의 실험적 검증을 위하여 임피던스 측정을 통한 이온전도도 측정을 하였다.

전극면적이 25 cm²인 MEA (5730, Gore Fuel Cell)와 GDL (Gas Diffusion Layer, SGL 10BC)를 셀에 80토크로 체결하였다. 셀의 온도, 유량, 상대습도(RH) 등을 Station (CNL Energy Co, Korea)으로 제어하였다.

임피던스 분석을 통해 HFR (High Frequency Resistance) 값을 구하여 이온전도도를 계산하였다. 셀 온도 80 °C에서 Anode와 Cathode에 각각 H₂ 93 ml/min, Air 296 ml/min의 조건에서 상대습도를 변화시키며 임피던스 분석기(SI 1260, Solatron)로 측정하였다.

막 상태의 물 함량 및 이온전도도를 측정하기 위해 MSB-AD-V-FC (Bel Japan)를 사용하였다. HFR측정과 동일하게 80 °C에서 진행하였고, RH는 5~95%까지 10%단위로 측정하였다. 측정된 물 함량으로 이온전도도를 구하였다. 이때 사용한 식은 다음과 같다[14].

$$\sigma = (0.005139C_w - 0.00326) \times \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{273+T} \right) \right] \tag{6}$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 막 중 물 함량에 미치는 상대습도와 전류밀도의 영향

이온 전도도는 막 내의 물 함량(C_w)에 많은 영향을 받는다. 막의 물은 anode와 cathode에 유입되는 가스 중 물과 cathode에서 생성

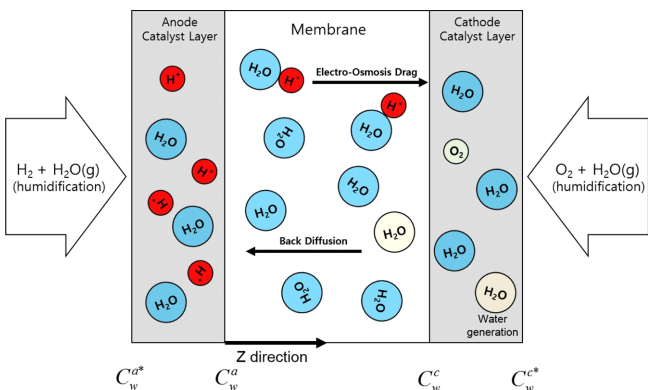


Fig. 1. Schematic representation of transport of proton and water in membrane and electrode.

Table 1. Parameter values in simulation

Parameter	Symbol	Value	Unit	Ref
Mass transfer coefficient	γ	5.7×10^{-6} m/s	m/s	[9]
Membrane Thickness	Lm	1.8×10^{-6} m	m	
Activation energy of water diffusion coefficient	E_a^{diff}	2,416	J/mol	[12]
Electro-osmotic coefficient	C_d	1.07	mol/m ³	[12]
Equivalent weight of the membrane	S_c	1,200	g/mol	[13]
Faraday constant	F	96,485	C/mol	

되는 물에 의해 공급되고 친수성 막은 수분을 빠른 속도로 흡수한다. 그러므로 막의 물 함량은 유입되는 가스의 상대습도에 많은 영향을 받게 된다. 상대습도에 따른 C_w 값을 모사한 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 온도 70 °C, 전류밀도 1,000 mA/25cm² 에서 모사한 것으로 상대습도 증가에 따라 C_w 가 상승하였다. 이와 같은 경향은 Nafion 막과 Aciplex막 등에서 상대습도와 C_w 와의 관계가 3차식으로 표현된 것과 유사하다[2,15,16].

전류 밀도에 따른 C_w 를 모사한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 구동 중에 C_w 값을 측정할 수 없기 때문에, 실험적으로 알 수 없는 내용을 이론적으로 파악할 수 있어 의미가 있다. 상대 습도 0, 50%, 100%, 온도 70°C 조건에서 전류밀도가 0인 OCV (Open Circuit Voltage)에서부터 1,600 mA/cm²까지 나타냈다. OCV에서는 전기삼투도 없고 cathode에서 물 생성도 없지만 양 극에 공급되는 수분 때문에 상대 습도 50%, 100%에서 각각 3.65, 8.65 mol/m³의 수분이 막에 존재한다. 전류밀도가 증가하면서 수소이온 발생수도 증가하고 그에 따라 전기 삼투에 의한 물의 양이 많아지고, 또 cathode에서는 물 생성량도 증가해 cathode 물의 양이 증가해서 역확산에 의한 막 내부로 물 유입량이 증가해 막 내부 물 함량이 증가한다[17]. 상대습도 100%에서 전류밀도가 1,600 mA/cm²일 때 물 함량이 16 mol/m³까

지 증가해 이온과 물이 자유롭게 이동하는 상태에 도달할 수 있음을 볼 수 있다. 물 함량 변화량은 OCV에서 1,000 mA/cm²로 전류가 발생하면 상대습도 50%, 100%에서 각각 2.83배와 1.44배로 물 함량이 증가해 저가습일 때 전기삼투와 역확산에 의한 영향이 커짐을 확인하였다.

3-2. 이온전도도에 미치는 물 함량, 상대습도, 전류밀도의 영향

막에서 물 함량에 따른 이온전도도를 모사한 결과와 임피던스로 HFR를 측정한 결과를 Fig. 4에 비교하였다. 80 °C, 40 mA/cm² 조건에서 실험과 모사한 것으로서, 물 함량이 증가할수록 선형적으로 이온전도도가 증가함을 모사 결과를 통해 알 수 있다. 실험결과와 모사결과는 전체적으로 경향이 맞으나 C_w 범위에 따라 오차차이가 발생했다. 저가습 영역인 C_w 3이하와 고가습 영역인 C_w 9에서는 잘 맞으나 중간 가습 영역에서 4.0~7.5영역에서는 20~50%의 오차가 발생하였다.

70 °C, RH 100%에서 전류밀도에 따른 이온전도도를 Fig. 5에 모사한 결과 전류밀도가 증가할수록 선형적으로 이온전도도가 증가하고 있다. Fig. 3에서 전류밀도와 물 함량이 선형관계이고 그리고

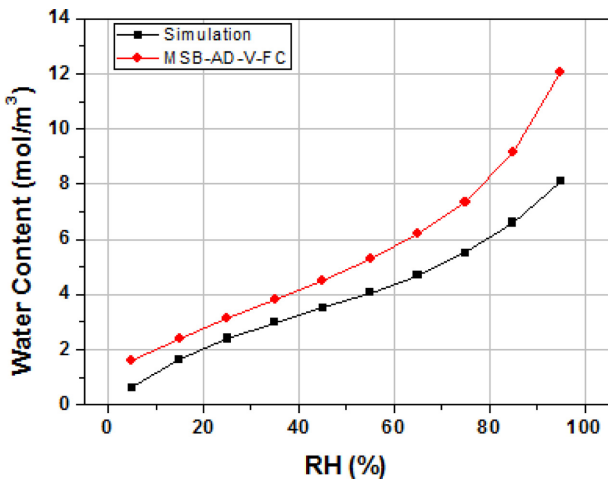


Fig. 2. Comparison of water content in membrane as a function of relative humidity.

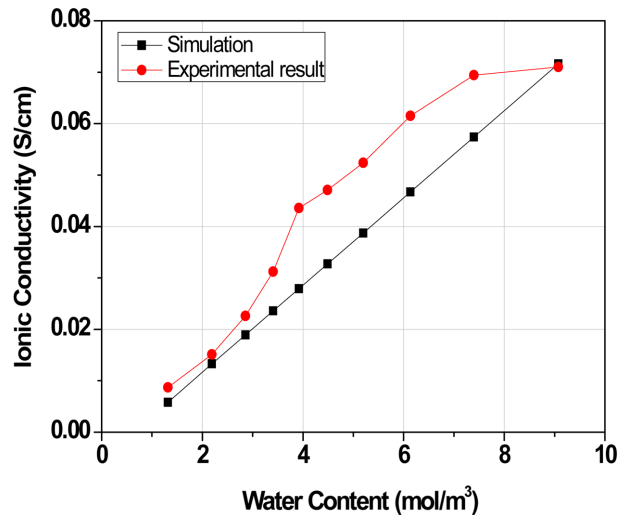


Fig. 4. Comparison of ionic conductivity as a function of water content in membrane.

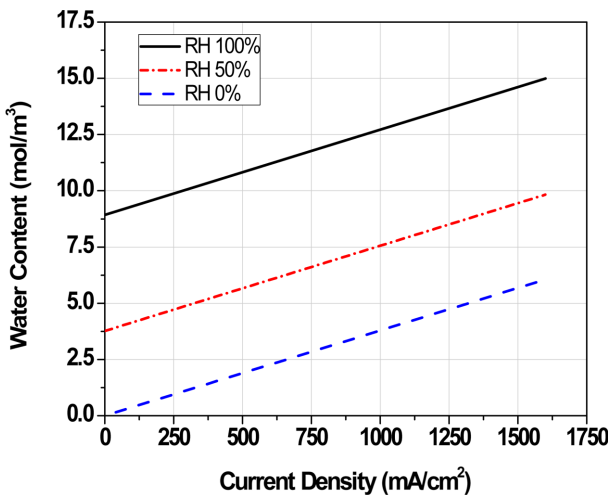


Fig. 3. Water contents in membrane as a function of current density.

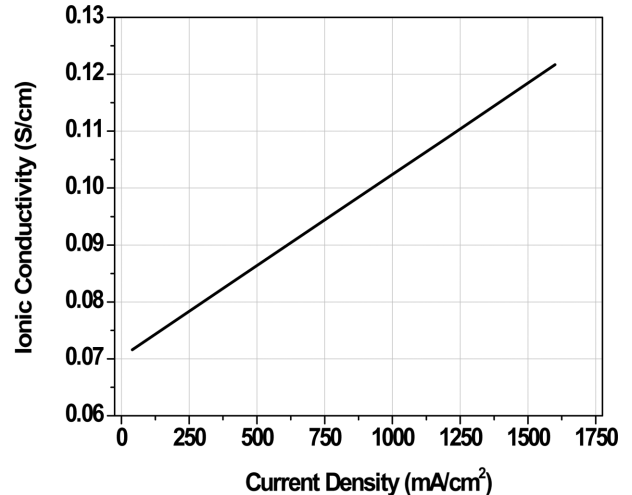


Fig. 5. Variation of ion conductivity as a function of current density.

Fig. 4에서 물 함량과 이온전도도가 선형 관계이므로, 결과적으로 전류밀도와 이온전도도가 선형관계가 된 것은 해석된다. 전체적으로 RH 100%라고 하지만 전류밀도가 증가하면 전기삼투에 의한 막 내 물 함량도 증가하고 cathode에서 역삼투도 증가하므로, 전류밀도 증가에 의한 막 내 물 함량 증가는 RH 100%에서도 진행되어 이와 같은 현상이 나타난 것이다. 전류밀도 625 mA/cm²에서 이온전도도가 0.09 S/m이나 전류밀도가 2배로 증가해 1,250 mA/cm² 이면 이온전도도는 0.11 S/m로 약 22% 증가했다.

상대 습도에 따른 이온전도도를 실험한 결과와 모사한 것을 Fig. 6에 비교하였다. 70 °C, 40 mA/cm²에서 모사한 결과는 상대습도가 증가할수록 선형적인 3차 곡선의 형태로 증가함을 보이고 있다. Fig. 2에서 상대습도와 물 함량이 3차 곡선관계이고 그리고 Fig. 4에서 물 함량과 이온전도도가 선형 관계이므로 결과적으로 상대습도와 이온전도도가 3차 곡선관계가 된 것으로 해석된다. 실험결과는 거의 직선적으로 증가해 상대습도 60%까지는 비슷하고 다른 연구자의 [16] 실험결과보다 잘 맞으나 60%이상에서는 오차가 증가했다.

3-3. 온도가 물 함량과 이온전도도에 미치는 영향

온도 상승에 따른 물 함량 변화를 모사한 결과를 Fig. 7에 나타냈다.

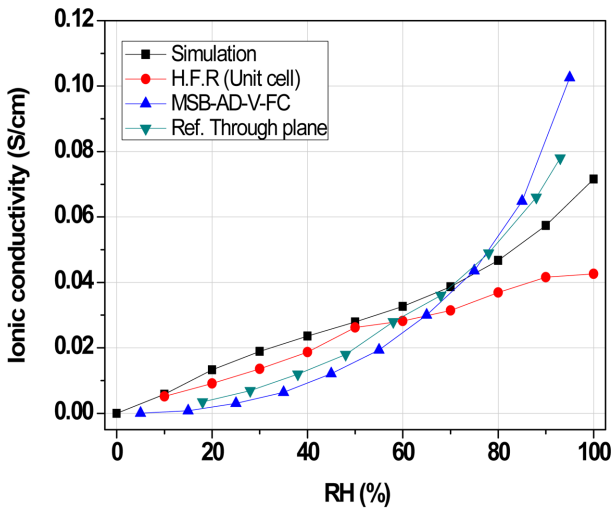


Fig. 6. Comparison of ionic conductivity as a function of relative humidity.

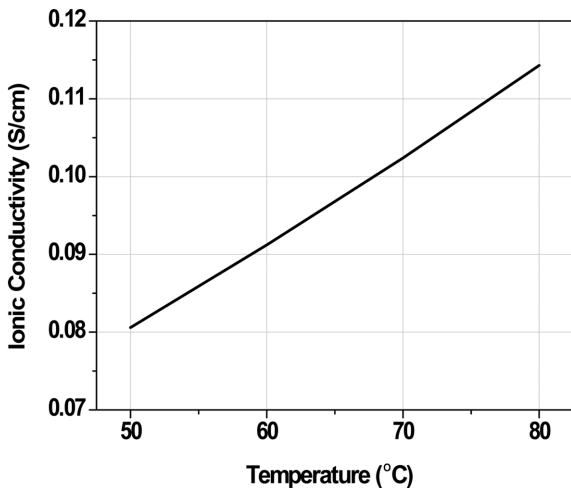


Fig. 7. Water contents in membrane as a function of temperature.

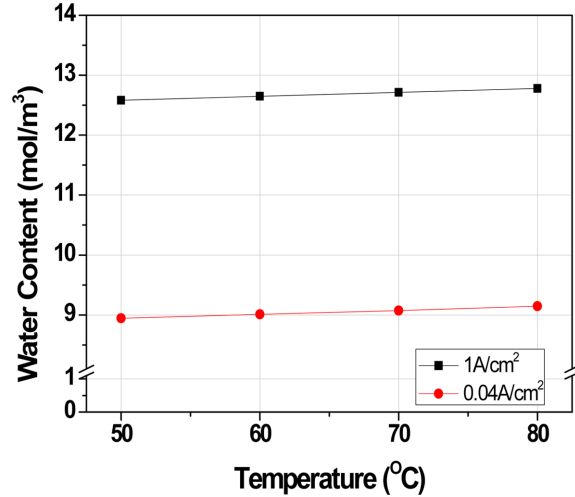


Fig. 8. Variation of ion conductivity as a function of temperature.

전류밀도 0.04 mA/cm², 1 A/cm²에서 모두 온도 상승에 따라 매우 서서히 물 함량이 증가함을 보이고 있다. Kshitish 등이 온도와 물 함량에 대한 관계식에서 비례계수가 0.000023로 매우 작은 값을 나타낸 것과 잘 일치한다[11].

그러나 이온전도도는 온도에 많은 영향을 받음을 Fig. 8에서 볼 수 있다. 앞에서 이온전도도는 물 함량에 따라 많은 영향을 받음을 보였는데, Fig. 7에서 보인 것처럼 온도 변화에 따른 물 함량의 변화가 작으므로 물 함량에 의한 것은 아니고 다른 요인에 의한 것이다[18]. Springer 등은 온도와 이온전도도의 관계를 지수함수의 역수로 표현해 Arrhenius 식 형태로 보고한 바 있다[14]. 즉 이들은 30~80 °C 온도 범위에서 온도를 변화시킨 실험에서 이온전도를 확산과 같이 취급해 프로톤이 전달을 물질전달과 같은 것으로 해석한 것이다.

4. 결 론

고분자 전해질 연료전지에서 이온전도도에 미치는 물 함량, 전류 밀도, 상대습도 및 온도의 영향을 전기삼투와 역확산만을 고려한 모델식을 모사한 결과와 실험한 것을 비교해 아래와 같이 정리하였다.

상대습도 증가에 따라 막 내 물 함량이 증가하였고 물 함량 증가에 따라 이온전도도도 상승하였다.

전류밀도 증가에 따라 전기삼투와 역확산에 의한 물의 양이 증가해 물 함량이 선형적으로 증가하였고 그 결과 전류밀도 증가에 따라 이온전도도가 선형적으로 상승하였다.

온도 변화에 따른 막 내 물 함량의 변화는 작았다. 이 때, 이온전도도는 온도 30 °C 증가에 약 40% 증가했는데 이것은 물 함량 변화에 의한 것이 아니고 이온전도도가 물질의 확산과 온도에 따라 증가하는 것으로 해석되었다. 즉, 온도와 확산의 두 가지 인자의 영향을 동시에 받는다고 해석할 수 있다.

임피던스 측정을 통해 이온전도도를 구하여 해석모델을 검증하였는데, 평균적으로 20% 정도의 오차가 발생하였고, RH 80%이상인 구간에서 오차 점차 증가하여 최대 40.5%였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부의 산업기술혁신사업(10052823)의 일

환으로 수행되었습니다.

Nomenclature

C_d	: Electro-osmotic coefficient [mol/m ³]
C_w	: membrane water concent [mol/m ³]
C_w^a	: membrane water content at anode [mol/m ³]
C_w^{a*}	: water sorption equilibrium at anode [mol/m ³]
C_w^c	: membrane water content at cathode [mol/m ³]
C_w^{c*}	: water sorption equilibrium at cathode [mol/m ³]
D_w	: Water diffusion coefficient [m ² /s]
E_a^{diff}	: Activation Energy of water diffusion coefficient [J/mol]
F	: Faraday constant [96,485C/mol]
i	: Current density [A/m ²]
J_w	: Water flux [mol/m ² s]
L_m	: Membrane thickness [m]
RH	: Relative Humidity [%]
S_c	: Sulfonic acid group concentration [mol/m ³]
T	: Temperature [K]
γ	: Mass transfer coefficient [m/s]
σ	: Membrane conductivity [S/m]

Reference

- 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 (2003).
- Karpenko-Jereb, L., Innerwinkler, P., Kelterer, A.M., Sternig, C., Fink, C., Prenninger, P. and Tatschl, R., "A Novel Membrane Transport Model for Polymer Electrolyte Fuel Cell Simulations," *Inter. J. of Hydrogen Energy*, **39**, 7077-7088(2014).
- Hsu, W. Y. and Gierke, T. D., "Ion Transport and Clustering in Nafion Perfluorinated Membranes," *J. Membr. Sci.*, **13**, 307-326 (1983).
- Fimrite, J., Struchtrup, H. and Djilali, N., "Transport Phenomena in Polymer Electrolyte Membranes I. Modeling Framework," *J. Electrochem Soc.*, **152**, A, 1804-1814(2005).
- Cwirko, E. H. and Carbonell, R. G., "A Theoretical Analysis of Donnan Dialysis Across Charged Porous Membranes," *J. Membr. Sci.*, **48**, 155-179(1990).
- Zabolotsky, V. I. and Nikonenko, V. V., "Effect of Structural Membrane Inhomogeneity on Transport Properties," *J. Membr. Sci.*, **79** 181-198(1993).
- Berezina, N. P. and Karpenko, L.V., "Percolation Effects in Ion Exchange Materials," *Colloid J.*, **62**, 676-684(2000).
- Carnes, B. and Djilali, N., "Analysis of Coupled Proton and Water Transport in a PEM Fuel Cell Using the Binary Friction Membrane Model," *Electrochim Acta*, **52**, 1038-1052(2006).
- Berg, P., Promislow, K., Pierre, J., Stumper, J. and Wetton, B., "Water Management in PEM Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A 341-353(2004).
- Kulikovsky, A. A., "The Effect of Cathodic Water on Performance of a Polymer Electrolyte Fuel Cell," *Electrochim Acta*, **49**, 5187-5196(2004).
- Kshitsh, A. Patankar, David, A. Dillard, Scott, W. Case, Michael, W. Ellis, Yeh-Hung, Lai, Michael K. Budinski, Graig S. Gittleman, "Hydrothermal Characterization of the Viscoelastic Properties of Gore-Select[®]57 Proton Exchange Membrane," *Mech Time-Depend Mater*, **12**, 211-236(2008).
- Ye, X. and Wang, C. Y., "Measurement of Water Transport Properties Through Membrane-electrode Assemblies, I. Membrane," *J. of Electrochem. Soc.*, **154**(7), B676-B682(2007).
- Ju, H. and Wang, C. Y., "Simon Cleghorn, Uwe Beusher, "Non-isothermal Modeling of Polymer Electrolyte Fuel Cells I. Experimental Validation," *J. of Electrochem. Soc.*, **152**(8), A1645-A1653(2005).
- Springer, T. E., Zawodzinski, T. A. and Gottesfeld, S., "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model," *J. of Electrochem. Soc.*, **138**(8), 2334-2342(1991).
- Zawodzinski, T. A., Springer, T. E., Davey, J., Jestel, R., Lopez, C., Valerio, J. and Gottesfeld, S., "A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes," *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1981-1985(1993).
- Cooper, K. R., "Progress Toward Accurate Through-plane Ion Transport Resistance Measurement of Thin Solid Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B1731-1739(2010).
- Jeong, J. J., Shin, Y. C., Lee, M. S., Lee, D. H., Na, I. C.i, Lee, H. and Park, K. P., "Characteristics of Poly(arylene ether sulfone) Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(5), 556-560(2013).
- 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).