Korean Chem. Eng. Res., 55(3), 302-306 (2017)
https://doi.org/10.9713/kcer.2017.55.3.302
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

고분자전해질 연료전지의 성능에 미치는 습도와 플러딩의 영향

황병찬 · 정회범 · 송명현 · 오성준* · 나일채* · 박권필†

순천대학교
57922 전라남도 순천시 매곡동 315
*(주)CNL Energy
57922 전라남도 순천시 매곡동 315
(2017년 1월 12일 접수, 2017년 1월 31일 수정본 접수, 2017년 2월 13일 채택)

Effect of Humidity and Flooding on the Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Byungchan Hwang, Hoi-Bum Chung, Myung-Hyun Song, Sung-June Oh*, Il-Chai Na* and Kwonpil Park†

Sunchon National University, 315, Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea
**CNL Energy Co, 315, Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea*
(Received 12 January 2017; Received in revised form 31 January 2017; accepted 13 February 2017)

요 약

고분자전해질 연료전지에서 습도는 성능과 내구성에 많은 영향을 준다. 습도가 높아지면 일반적으로 성능이 향상되는데 높은 습도는 플러딩을 발생시킬 위험성도 있다. 미세 유로셀에서 상대습도를 변화시키며 I-V곡선, LSV, 사이클로 볼타메트리(CV), 임피던스을 측정했다. 70%이상에서 플러딩 현상이 발생함을 확인했다. 고분자막의 이온전도도는 상대습도 80%에서 최고값에 도달했고, 전극의 활성은 플러딩 후에도 상대습도 증가에 따라 상승했다. 상대습도 80%에서 최고 성능 1,700 mA/cm^2(@0.6 V)을 얻었다. 상대습도 80%에서 플러딩에 의해 물질전달이 방해 받는 것에 비해 막의 이온전도도 향상이 성능에 더 큰 영향을 줌을 보였다.

Abstract – Humidity affect performance and durability of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). High humidity of gases generally enhance the performance, but high humidity have the danger of flooding. I-V performance, linear sweep voltammetry, cyclo voltammetry, and impedance of micro-channel cell measured with change of relative humidity (RH). Flooding phenomena started at RH 70%. Ion conductivity of membrane reached maximum value at RH 80%. Maximum current density of 1,700 mA/cm^2 (at 0.6 V) was obtained at RH 80%. Therefore the effect of ion conductivity increasement was higher than that of mass transfer decrease by flooding at RH 80%.

Key words: PEMFC, Humidity, Flooding, Performance, Micro-channels

1. 서 론

낮은 온도에서 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜 높은 에너지 전환 효율을 갖으며, 환경 친화적이기 때문에 다양한 분야에서 전력 공급원으로 각광받고 있는 고분자 전해질 연료전지는 짧은 수명, 높은 가격이 시장 확대에 장애가 되고 있다[1,2]. 고분자 전해질 연료전지의 높은 가격은 고분자막과 전극의 높은 가격으로 인한 것인데, 고분자막은 Nafion과 같은 과불소슬폰산(Perfluorsulfonic acid, PFSA)막을 사용하기 때문이다. 고가인데도 PFSA막을 사용할 수 밖에 없는 이유는 비교적 저온-저가습 조건에서도 이온전도도가 높고 PEMFC 구동 조건에서 내구성이 높기 때문이다.

†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.

고분자전해질 연료전지(PEMFC)의 고분자 막은 수소이온전도체, 양쪽 극의 가스 차단, 양쪽 전극 간 직접 전자이동 저지 등의 역할을 한다. anode에서 수소 산화에 의해 발생한 수소이온이 막을 통해 이동하는 과정에 물을 동반하므로 막의 이온전도도는 습도에 많은 영향을 받는다[1]. 연료전지에 공급되는 가스의 습도가 높으면 막의 이온전도도가 높아져 연료전지의 성능이 향상되지만, cathode에서 생성된 물이 합해져 분리판의 유로에 물이 넘치는 플러딩(flooding) 현상이 발생한다. 플러딩 현상이 발생하면 전극까지 수소와 산소 공급이 원활히 이뤄지지 않아 성능이 감소한다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서 저가습에서도 이온전도도가 높은 막을 개발하는 방법이 있고, 또 다른 방법으로는 고가습에서도 물 배출이 잘 되고 성능이 높은 분리판을 설계 제작하는 것이다.

최근에 PEMFC의 성능을 향상시키기 위해 분리판을 미세유로(micro channel)형태로 가공해 사용한 연구개발 결과들이 많이 발표되고 있다[3-8]. 기존의 serpentine, parallel 형태는 유로길이가

너무 길어 압력 손실이 큰 점과 배출구 부위에서 플러딩 발생 등이 문제가 되어 이를 해결하고자 여러 형태의 분리판 구조가 설계되었다. Roshandel 등[8]이 개발한 미세유로 구조는 serpentine, parallel 보다 성능이 각각 26%, 56%향상되었다고 하였다.

분리판의 유로변화가 성능에 많은 영향을 주는데, 본 연구에서도 유로폭과 립폭을 작게 설계 제작한 분리판에서 상대습도를 변화시키며 습도가 전해질 막과 전극에 미치는 영향을 연구하고, 최적의 습도 조건을 찾고자 하였다. 그리고 높은 습도에서 플러딩 현상이 발생하였는데 이 때 막과 전극이 플러딩으로부터 받는 영향에 대해서도 연구하였다.

2. 실 험

본 실험에 사용한 막전극 접합체(MEA)는 불소계막에 0.4 mg/cm^2 Pt가 양쪽 전극에 접합된 MEA (OptiMEA-9025, Korea)이고, 셀은 유로와 립의 폭이 각각 0.5, 0.3 mm인 serpentine 형태 분리판과 팬이 장착된 K 셀(CNL Energy, Korea)을 사용했다. 전극면적이 25 cm^{2}인 MEA를 셀에 체결하고 셀의 온도, 유량, 습도 등을 스테이션(CNL Energy, Korea)으로 제어하였다.

MEA의 성능 및 전기화학적 특성은 I-V 분극곡선, 수소투과전류밀도(Hydrogen crossover current density, HCCD), 전기화학적 표면적(Electrochemical surface area, ECSA), 막 저항(High frequency resistance, HFR) 및 부하전달 저항(Charge transfer resistance, CTR)을 측정하여 비교하였다[9,10].

I-V 분극 곡선은 anode와 cathode에 각각 수소(1.5 Stoi.)와 공기(2.0 Stoi.)를 공급하고, 70 ℃에서 전류 변화에 따른 전압을 Loader로 측정하였다. HCCD는 Potentiostat (Solatron, SI 1287)을 이용한 LSV (Linear sweep voltammetry)방법으로 수소투과 전류(Hydrogen crossover current)를 측정해 비교하였다. LSV는 anode와 cathode에 각각 수소(40 ml/min)와 질소(200 ml/min)를 공급하고, scan rate 1 mV/sec로 0~0.4 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다. ECSA (Electrochemical surface area)는 Potentiostat을 이용한 CV (Cyclic voltammetry)방법으로 측정하였다. CV는 LSV와 동일하게 가스를 주입하고, Scan rate 30 mV/sec로 전압을 변화시키면서 전류를 측정하는데, 14 cycle 후 측정한 값을 택했다.

막 저항 및 부하전달 저항은 Impedance analyser (Solatron, SI 1260)를 이용해 측정하였다. 임피던스 측정은 anode와 cathode에 각각 수소(93 ml/min)와 공기(296 ml/min)를 공급하고, 실험조건을 다르게 하여 DC current 1A, AC amplitude 100 mA, frequency 100,000 Hz~0.1 Hz 범위에서 측정하였다. 이 때, 단위 전지 온도 70 ℃, 상대습도 100%에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 상대습도에 따른 I-V 성능 곡선

K Cell에 MEA를 체결 후 상대습도(RH)를 30%에서 100%까지 변화시키면서 I-V 성능을 측정한 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 전체적으로 RH가 높아지면서 성능이 향상된 것을 볼 수 있으나, RH 70% 이상에서는 물질전달 영역에서 물질전달 저항이 증가하는 현상을 보이고 있다. 이와 같은 현상은 물 배출이 원활하게 이뤄지지 않아 플러딩 현상이 발생했기 때문이라고 본다. 그래서 0.6 V에서 전류

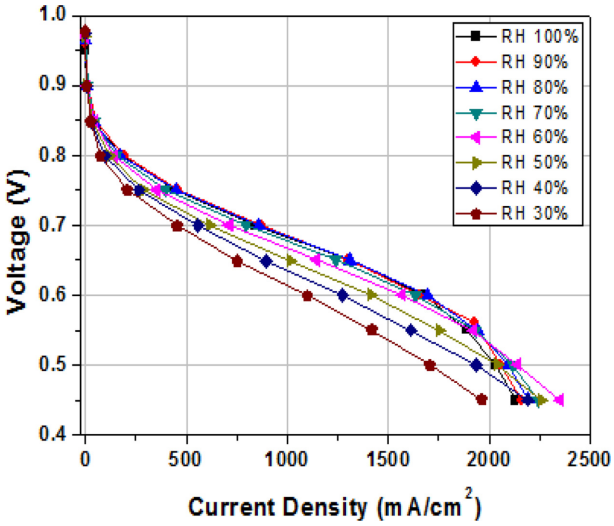

Fig. 1. Comparison of I-V curves with variation of relative humidity in micro-channel cell.

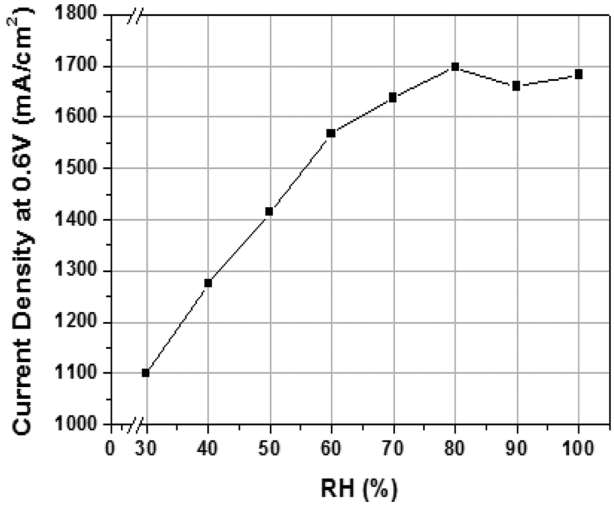

Fig. 2. Change of current densities(@0.6 V)with variation of relative humidity in micro-channel cell.

밀도가 RH 80%에서 최고값 1,700 mA/cm^{2}을 나타내고 RH 90, 100%에서 오히려 감소함을 Fig. 2에서 볼 수 있다. 과불소슬폰산막 MEA는 RH가 100%까지 상승할 때 성능이 계속 증가하는 것이 일반적인 것이나, 본 실험 결과 80%이상에서 더 이상 성능 향상이 없는 것은 MEA의 영향이 아니라 미세유로의 Cell 구조에서 나타난 것이라고 판단된다. 습도가 높으면 전극 Pt의 열화 속도가 높아지므로 PEMFC 내구성 향상을 위해서도 80% 이상에서 구동하는 것은 피하는 것이 바람직하다[9].

Fig. 3에 RH에 따른 OCV 변화를 나타냈는데 RH가 증가하면 OCV가 감소하는 현상을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 RH가 높아지면 수소 투과도가 증가하고, 수소 투과도 높아지면 cathode로 넘어간 수소가 산소와 만나 연소반응과 같은 반응들이 진행되어 혼합전위(mixed potential)가 형성되기 때문이다.

3-2. RH에 따른 임피던스

RH를 30%에서 100%까지 변화시키면서 임피던스를 측정한 결과를 Fig.4에 나타냈다. 전체적으로 RH가 높아지면서 HFR (High

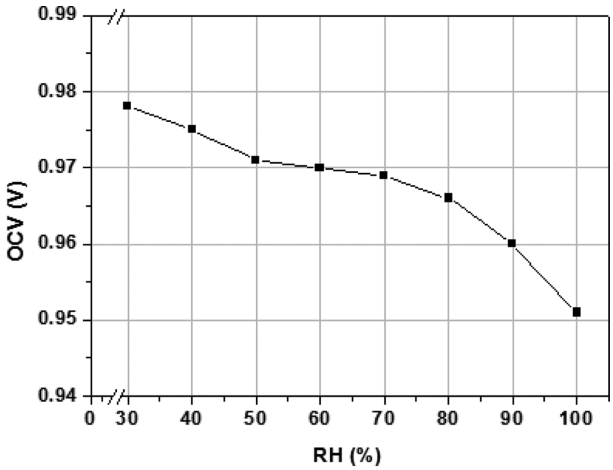

Fig. 3. Change of OCV with variation of relative humidity in micro-channel cell.

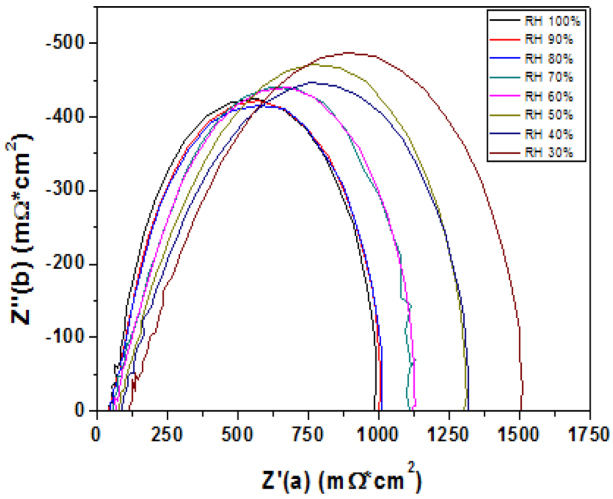

Fig. 4. Comparison of impedances with variation of relative humidity in micro-channel cell.

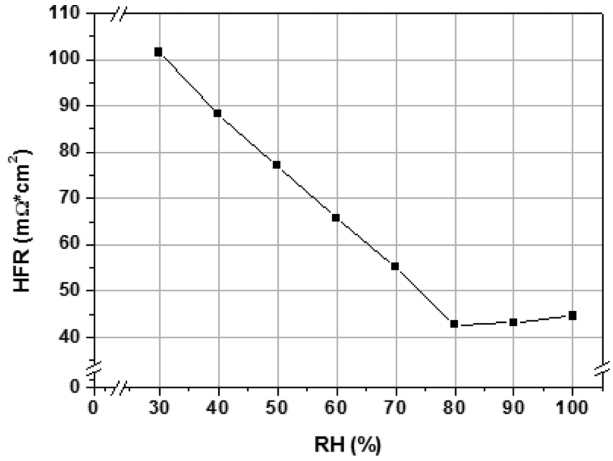

Fig. 5. Change of high frequency resistance with variation of relative humidity in micro-channel cell.

Frequency Resistance)과 CTR (Charge Transfer Resistance)이 감소했다. RH 따른 HFR변화를 다시 정리해 보기 쉽게 Fig. 5에 나타냈다. RH가 증가하면 막 내 물 함량이 증가하고 이에 따라 막의 이온 전도도가 증가함으로써 HFR이 감소하는 것은 일반적인 현상이라고 할 수 있다. RH 80% 이후 HFR감소가 더 이상 진행되지 않은 것은 Fig. 1,2에서도 언급했듯이 플러딩에 의한 현상이라고 본다. 즉 RH 80%부터는 막이 물에 적셔진 상태이기 때문에 더 이상 HFR변화가 없이 일정한 값에 도달한 것이다.

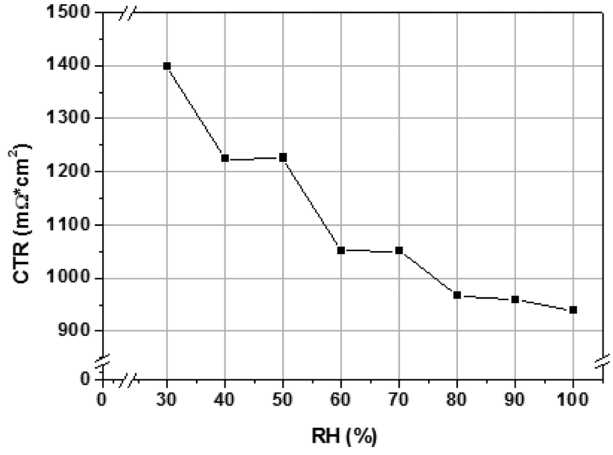

Fig. 6. Change of charge transfer resistance with variation of relative humidity in micro-channel cell.

RH에 따른 CTR변화를 다시 정리해 보기 쉽게 Fig. 6에 나타냈다. RH 가 증가하면서 CTR이 감소한 것은 전극 층에서 Pt 촉매와 접촉하고 있는 이오노머의 가스 확산과 관계가 있다고 본다. 즉 RH가 높아지면 이오노머의 산소 확산 속도가 높아져 반응 점인 촉매에 도달하는 시간이 단축되기 때문에 반응 저항에 해당하는 부하전달 저항도 감소한 것이다.

3-3. RH에 따른 CV

RH를 30%에서 100%까지 변화시키면서 Cyclo-voltammetry (CV)를 측정한 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 전체적으로 RH가 높아지면서 전극활성면적을 나타내는 ECSA (Electrochemical Surface Area)가 증가함을 보이고 있다. 이와 같은 경향은 Fig. 6의 RH 증가에 따른 CTR감소에 의해서도 잘 설명될 수 있다. 그런데 RH가

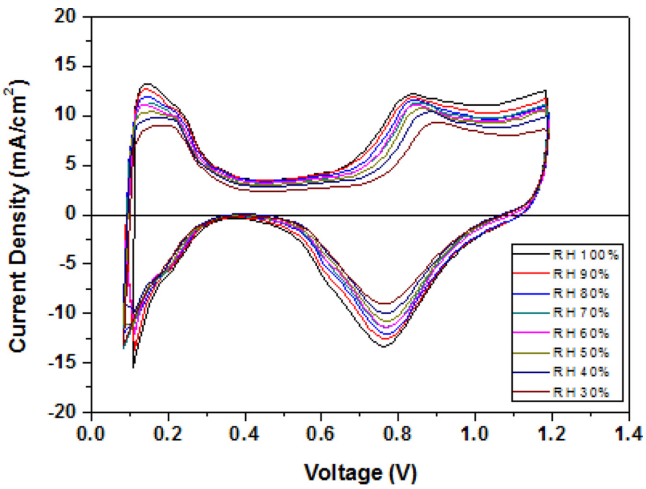

Fig. 7. Comparison of cyclovoltammetries with variation of relative humidity in micro-channel cell.

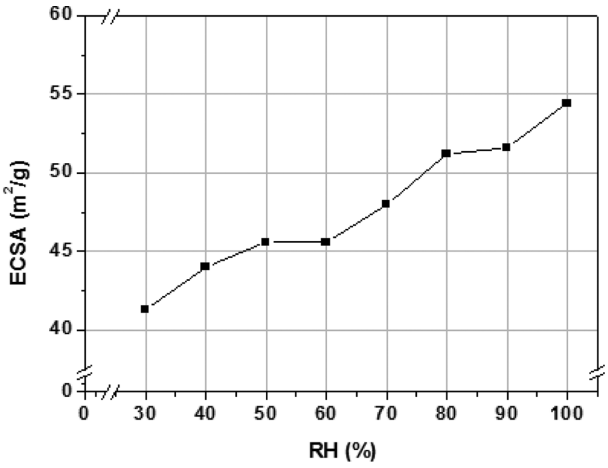

Fig. 8. Change of electrochemical surface areas with variation of relative humidity in micro-channel cell.

높으면 Pt입자 성장 속도도 증가되므로 전극 열화 가속 시험은 상대습도 100%에서 진행되는 것으로 [10] 알 수 있듯이 높은 RH는 전극 내구성 측면에서 좋지 않다. RH 따른 ECSA변화를 면적 값으로 보기 쉽게 Fig. 8에 나타냈다. RH가 증가하면 cathode 전극 층 이오노머의 수소 투과도가 높아지고 이에 따라 수소가 Pt촉매에 도달해서 산화하는 속도가 빨라져 0.1~0.3 V의 피크 면적이 커진 것이고, 즉 이 면적을 나타내는 ECSA가 증가한 것이다. RH 100%에서 ECSA가 약 55 m^2/g으로 다른 MEA와 비교해 높은 활성면적을 나타냈다.

3-4. RH에 따른 수소투과도

RH를 30%에서 100%까지 변화시키면서 LSV (Linear Sweep Voltammetry) 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 전체적으로 RH가 높아지면서 수소투과도를 나타내는 수소투과전류밀도(Hydrogen Crossover Current Density, HCCD)가 증가함을 보이고 있다. RH와 HCCD의 관계 그래프를 Fig. 10에 나타냈는데 RH 80%까지 HCCD가 계속 증가하다가 80%이후 거의 일정해 졌는데 이것은 앞에서 보였듯이 80%이후 막이 물에 젖은 상태가 되었기 때문이다. RH가 높아지면 막내에서 물의 함량이 높아지고, 물을 통한 수소의 용해 및 확산속

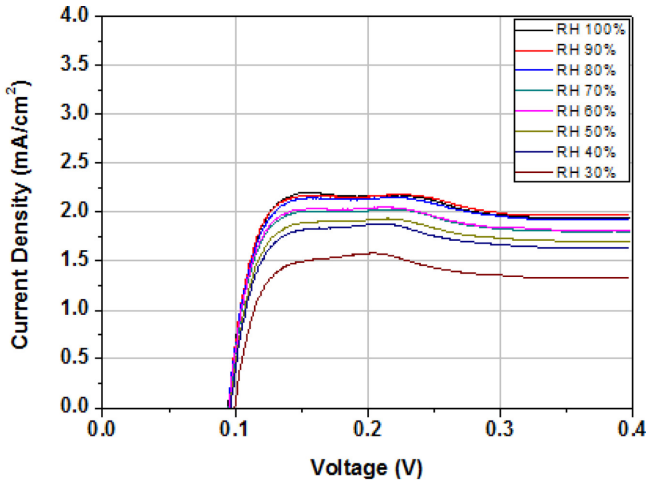

Fig. 9. Comparison of linear sweep voltammetries with variation of relative humidity in micro-channel cell.

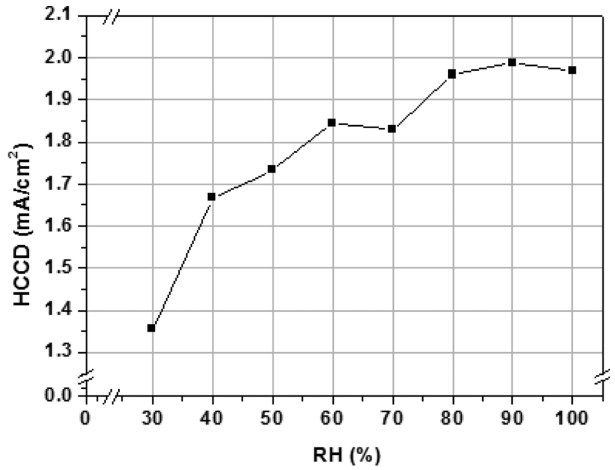

Fig. 10. Change of hydrogen crossover current density with variation of relative humidity in micro-channel cell.

도가 증가하기 때문이다. RH 100%에서 HCCD가 1.95 mA/cm^2으로 다른 불소계막의 수소투과도와 비슷한 값이다[11].

4. 결 론

유로폭과 립폭이 작은 셀에서 상대습도(RH)를 30%에서 100%까지 변화시키면서 I-V 성능을 측정한 결과 RH 80%에서 최고 성능 1,700 mA/cm^2 (@0.6 V)을 나타내고, RH 90, 100%에서 감소했다. 이와 같이 높은 RH에서 성능이 감소한 것은, RH 70%이상에서 물 배출이 원활하지 않아 플러딩에 의한 물질 공급 저항이 커졌기 때문이다. I-V 곡선과 막의 저항을 나타내는 HFR이 플러딩 현상을 잘 나타냈는데, RH 80%까지 HFR이 감소하다 이후 일정해져 플러딩에 의해 막이 적셔진 것을 확인했다.

RH가 증가하면 CTR은 감소하고 ECSA는 증가함으로써, RH가 증가하면 플러딩과 상관없이 전극 활성이 증가함을 보였다. 그리고 RH가 증가하면 수소투과도가 증가하고 이로 인해 OCV는 감소함을 확인하였다. 전체적으로 높은 성능을 얻기 위해서는 높은 RH가 유리하나, RH 70%이상에서 물 배출이 잘 되는 셀 구조가 되어야 함을 확인하였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부의 산업기술혁신사업(10052823)의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. 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).
2. 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).
3. Mohamed El Amine Ben Amara, Sassi Ben Nasrallah, "Numerical Simulation of Droplet Dynamics in a Proton Exchange Membrane (PEMFC) Fuel Cell Micro-channel," *International Journal of Hydrogen Energy,* **40**(2), 1333-1342(2015).

4. Ali Bozorgnezhad, Mehrzad Shams, Homayoon Kanani, Mohammadreza Hasheminasab, Goodarz Ahmadi, "Two-phase Flow and Droplet Behavior Inmicrochannels of PEM Fuel Cell," *Int. J. of Hhydrogen Energy*, **41**, 19164-19181(2016).
5. Zhu, X., Liao, Q., Sui, P. C. and Djilali, N., "Numerical Investigation of Water Droplet Dynamics in a Low-temperature Fuel Cell Micro-channel: Effect of Channel Geometry," *J. of Power Sources*, **195**, 801-812(2010).
6. Guangli Hea, Yohtaro Yamazakia, Abuliti Abudulab, "The Effect of Wall Roughness on the Liquid Removal in Micro-channels Related to a Proton Exchange Membrane Fuel Cell(PEMFC), *J. of Power Sources*, **195**, 1561-1568(2010).
7. Donghui Wen, Huan Qi, Li Ma, Congda Lu, Gang LiKey, "Kinematics and Trajectory Analysis of the Fixed Abrasive Lapping Process in Machining of Interdigitated Micro-channels on Bipolarplates," *Precision Engineering*, **44**, 192-202(2016).
8. Roshandel, R., Arbabi, F. and Moghaddam, G. K., "Simulation of An Innovative Flow-field Design Based on a Bio Inspired Pattern for PEM Fuel Cells," *Renew Energy*, **41**, 86-95(2012).
9. 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).
10. 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).
11. 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).