

고분자 전해질 연료전지의 전해질 막 두께가 내구성과 성능에 미치는 영향

황병찬 · 이혜리 · 박권필[†]

순천대학교 화학공학과
57922 전라남도 순천시 매곡동 315
(2017년 2월 3일 접수, 2017년 4월 11일 수정본 접수, 2017년 4월 25일 채택)

The Effect of Membrane Thickness on Durability and Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Byungchan Hwang, Hyeri Lee and Kwonpil Park[†]

Sunchon National University, 315, Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea
(Received 3 February 2017; Received in revised form 11 April 2017; accepted 25 April 2017)

요 약

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 고분자 막은 PEMFC 성능과 내구성에 많은 영향을 준다. 본 연구에서는 고분자막의 두께가 성능과 내구성에 미치는 영향을 파악하기 위해 두께가 다른 Nafion 막의 수소투과도, 불소 유출 속도(FER), 수명, 성능을 측정했다. 막 두께에 따른 수소투과도, 수소투과도와 FER와의 관계, FER와 수명과의 관계로부터 막 두께와 수명의 관계를 얻었다. 막이 두꺼워지면 수소투과도와 FER이 작아지면서 수명이 증가하였다. 반면에 막이 두꺼워지면 막 저항이 증가하면서 성능은 감소하였다. 성능과 내구성을 동시에 만족시키는 막 두께 범위는 25~28 μm 였다.

Abstract – The polymer membrane of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) has a great influence on PEMFC performance and durability. In this study, hydrogen permeability, fluorine emission rate (FER), lifetime, and performance of Nafion membranes with different thicknesses were measured to investigate the effect of thickness of polymer membrane on performance and durability. The relationship between membrane thickness and lifetime was obtained from the relationships between hydrogen permeability and membrane thickness, hydrogen permeability and FER, FER and lifetime. As the membrane became thicker, the hydrogen permeability and FER decreased and the lifetime increased. On the other hand, the performance decreased with increasing membrane resistance. The membrane thickness range satisfying both performance and durability was 25 to 28 μm .

Key words: PEMFC, Membrane Thickness, Durability, Performance, Lifetime

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 여러 종류의 연료전지 중에서 수송용 연료전지로서 제일 적합하기 때문에 친환경자동차 개발이 시급한 자동차 회사들이 활발히 기술 개발하여 양산과 시판 단계에 이르렀다.

그러나 연료전지차의 시장 확대를 위해서는 높은 가격[1-3], 짧은 수명[4-7]의 문제를 아직도 해결해야 한다. 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 높은 가격은 고분자 막과 전극의 높은 가격 때문이다.

고분자 막에 사용하는 Nafion과 같은 과불소술포산(Perfluorsulfonic acid, PFSA)이오노머가 고가이기 때문에, 막의 두께를 감소시켜 막 가격을 저감시키고 성능을 향상시키려는 연구개발이 최근에 활발하다. 이와 같은 기술개발 방향은 막의 가격과 연료전지차의 성능 및 출력을 고려할 때 타당하나 연료전지의 내구성을 고려하면 막을 두께를 감소시키는데 한계가 있다.

고분자 막은 구동 중에 전기화학적 열화(degradation)와 물리적 열화에 의해 수명이 단축된다[8,9]. 전기화학적 열화의 주요 원인은 수소와 산소가 고분자 막을 통과해(crossover) 전극 촉매 백금 상에서 라디칼을 생성하는 것이다. 막이 두꺼우면 가스 투과도가 낮기 때문에 막의 전기화학적 내구성이 향상될 수 있다[10,11]. 물리적 열화는 PEMFC 구동과정 중 가습/건조 과정에서 고분자 막이 팽창/수축하면서 받는 응력이 주요 원인인데, 막이 두꺼우면 물리적 내구성이 향상될 수 있다[12].

PEMFC의 고분자 막은 수소 이온 전도체, 양쪽 극의 가스 차단,

[†]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.

양쪽 전극 간 직접 전자이동 저지 등의 역할을 한다. 수소 이온 전달 속도를 높이기 위해서는 막을 얇게 해야 하지만 가스 차단 및 전자이동 저지를 위해서는 막이 두꺼워야 한다. 이온전도도는 성능과 출력에 관계되고 가스 차단 및 전자 이동 차단은 내구성에 관계된다. 고분자 전해질 막은 서로 상반되는 두 가지 역할을 해야 하기 때문에 한쪽으로 치우치지 않은 적합한 막 두께를 결정하는 것이 매우 중요하다.

본 연구에서는 막 두께를 변화시키며 연료전지의 성능과 내구성을 측정해 성능과 내구성을 모두 만족시키는 막 두께 범위를 산출하는 방법에 대해 연구하였다. 이때 막 열화는 전기화학적 열화만 고려하여 막의 수명을 예측하였다.

2. 실험

2-1. 실험방법

Nafion 막 양면에 데칼 방법에 의해 Pt/C 전극 입자를 코팅해 anode와 cathode 모두 Pt 함량 0.4 mg/cm^2 인 막전극합체 (Membrane and Electrode Assembly, MEA)를 제조하였다. 전극 면적이 25 cm^2 인 MEA와 GDL (Gas Diffusion Layer, SGL 10BC)를 셀에 80토크로 체결하였다. 셀을 구성하는 분리판(separator)의 유로 면적비가 기체의 막 투과도에 영향을 줄 수 있는데, 본 실험에서는 유로 면적이 66.7%인 분리판을 사용했다. 셀의 온도, 유량, 상대습도(RH) 등을 Station (CNL Energy Co, Korea)으로 제어하였다. 12시간 MEA (Membrane and Electrode Assembly)를 활성화 시키고 일반적인 PEMFC 구동조건(70°C , 100% RH, anode 1.5 stoi. cathode 2.0 stoi.)에서 I-V 성능 곡선을 측정하였다.

셀이 아닌 전해질 막 상태에서 화학적 열화를 시킬 때 Fenton 반응을 이용하였다. Fenton 용액은 H_2O_2 (34.5%, Samchun) 30%, $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9% Sigma-Aldrich) 4ppm 제조해 80°C 온도에서 실험했다. Fenton용액과 막이 반응할 때 막 표면에 기포가 생기는 것과, 팽창에 의해 변형되는 것을 막기 위해 스텐리스 스틸 재질로 실험 보조기구를 제작하여 막을 고정시켰다.

2-2. 분석

Fenton 실험 후 용액 중 불소 이온 농도를 측정하여 ISE Meter (Ion Selective Electrode Meter, PH-250L, ISTEK, Inc.)를 이용해 측정된 후 FER (Fluoride Emission Rate)을 계산했다. 검량곡선 작성을 위해 sodium fluoride를 이용하여 1,000 ppm, 100 ppm 표준용액을 제조하였다. TISAB (Total Ionic Strength Adjuster Buffer)용액을 제조하여 표준용액과 1:1 비율로 섞어서 측정하였다. TISAB용액은 용액의 pH를 맞추고 착물화된 불소를 다시 이온화시킬 뿐만 아니라 이온 세기를 일정하게 하는데 사용한다.

수소 농도 측정에 사용한 기체 크로마토그래프(GC, SHIMADZU GC-2014)는 열전도도 검출기(TCD)와 분자체 칼럼(molecular sieve column, 5A F-3847, 3.0 m, 3.0 mm ID)으로 구성되었다. Injection port와 column, 검출기의 온도는 각각 100°C , 40°C , 110°C 를 유지하였다. 5,000 ppm 수소 표준가스를 기체 혼합기에서 고순도 아르곤과 혼합해 5~50 ppm 수소로 만들어 검량곡선을 작성하였다. PEMFC anode에는 고순도 수소 가스를, cathode에는 아르곤을 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. 막 두께에 따른 막 열화 및 수명 예측

고분자 막 두께에 따른 수소투과도를 Nafion 막에서 GC로 측정하였다(Fig. 1). MEA 상태에서 LSV 방법에 의해 막의 수소투과도를 측정하는 것은 전극의 촉매상태에 영향을 받을 수 있으나, 막 상태에서 GC로 수소투과도 측정은 전극 영향을 받지 않아 보다 정확한 측정 방법이다. 수소투과도는 성능감소에는 별 영향이 없으나 막 열화에는 많은 영향을 준다[11]. 수소투과도가 커지면 라디칼 생성속도가 높아져 막 열화속도가 증가하기 때문이다. Fig. 2에 나타난 것처럼 막 두께가 두꺼워지면서 수소투과도가 감소하였고, 실험 결과를 커브 피팅한 막 두께와 수소투과도의 관계는 아래 식 (1)과 같이 지수함수로 나타낼 수 있다.

$$\text{H}_2\text{Permeability} = 21688 \times T_M^{-0.936} \quad (1)$$

Fenton 반응에 의해 Nafion막을 열화시킨 후 FER을 측정하고, 열화된 막을 셀에 체결한 후 GC로 수소투과도를 측정했다(Fig. 2). Fig. 2에 FER과 수소투과 농도를 나타냈는데, FER 증가에 따라 수소투과도가 선형적으로 비례해 증가함을 보이고 있다. 직선의 절편과 기울기를 구해 FER과 수소투과도의 관계식을 나타내면 아래 식 (2)와 같다.

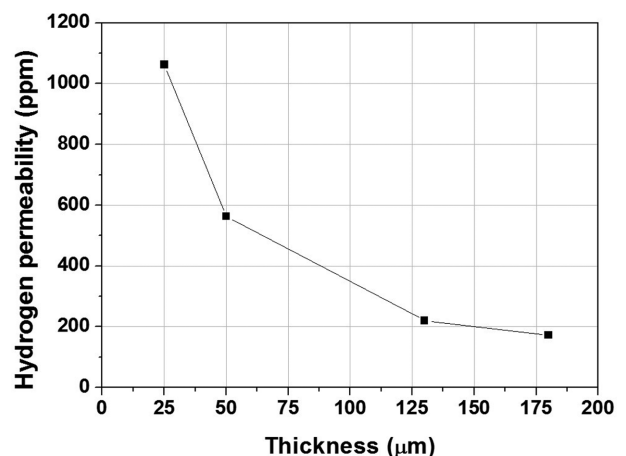


Fig. 1. Hydrogen crossover as a function of membrane thickness.

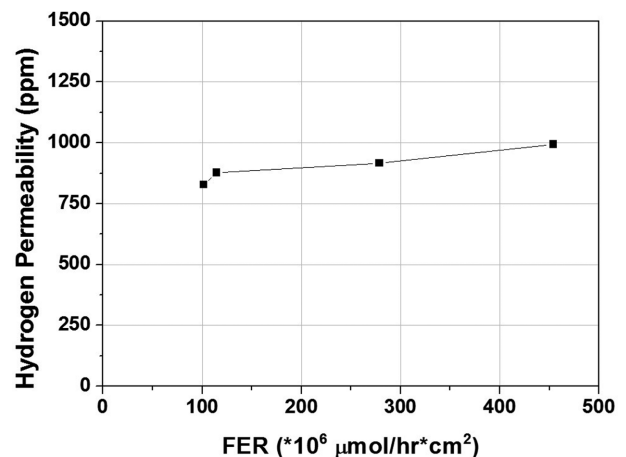


Fig. 2. Hydrogen crossover according to fluorine emission rate of membrane.

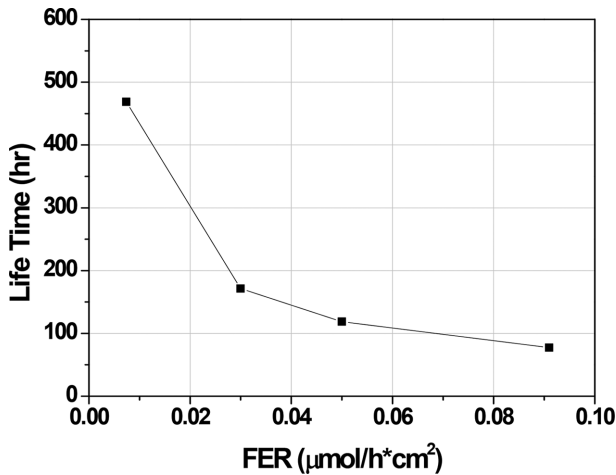


Fig. 3. Correlation between fluorine emission rate and life time of membrane.

$$\text{FER} = 2.2723 \times \text{H}_2\text{Permeability} - 1816.8 \quad (2)$$

Fenton 반응에 의해 발생한 라디칼이 막을 열화시킴으로써 열화 정도를 FER로 알 수 있고, 막이 열화되어 핀홀 등 결함이 발생함으로써 수소투과도가 증가한 것이다.

전기화학적 막 열화 속도가 높은 여러 조건에서 FER를 측정하고, 이 조건에서 성능이 10%로 감소하는 시간을 수명(T_{life})으로 정하고, T_{life} 를 측정하여 상관관계를 구하였다(Fig. 3). 전기화학적 막 열화 속도가 높은 조건은 OCV와 같은 높은 전압, 상대습도 0~30%의 저가습, 80~90 °C와 같은 고온 조건으로 이들 조건을 조합해 실험을 진행 했다. FER이 크면, 즉 열화가 잘 되면 수명이 짧으므로 두 값을 곱하면 일정한 값에 접근 할 것이라는 생각으로 FER에 의한 막의 수명을 예측하는 식을 만들었다. 단, 이 때 막의 열화는 수축/팽창과 같은 물리적 열화(mechanical degradation)는 없고 전기화학적 열화에 의해 주로 진행될 때 적합한 식이다. Fig. 3에 상관관계를 나타내었고 수명 예측 식은 아래 식 (3)과 같다.

$$T_{life} = 13.769 \times \text{FER}^{-0.719} \quad (3)$$

막 두께가 두꺼워지면 수소투과도와 FER이 같이 감소하므로 수소투과도와 FER은 비례 관계가 있으며, FER이 크면 수명이 감소하는 관계로 부터 유출한 (1), (2), (3) 식으로부터 막 두께와 수명의 관계를 나타내는 식 (4)를 얻을 수 있다.

$$T_{life} = 258.88 \times e^{0.0998T_M} \quad (4)$$

식 (4)로부터 막 두께와 수명을 그래프로 나타내면 Fig. 4와 같다. DOE의 자동차용 PEMFC 고분자 막의 전기화학적 수명 목표시간은 5,000시간인데 이를 달성하기 위해서는 막의 두께가 약 28 μm정도 되어야 함을 알 수 있다.

3-2. 막 두께에 따른 성능

막 두께에 따른 MEA의 I-V성능을 측정하고 정리해 Fig. 5, 6에 나타냈다.

70 °C, 상대습도 100%, Anode stoi. 1.5, Cathode stoi. 2.0, 대기압에서 성능을 측정하였다. 전해질 막의 두께가 얇아지면서 OCV가 감소하고 있다. 전해질 막의 두께가 얇아지면 Fig. 1에서 보인

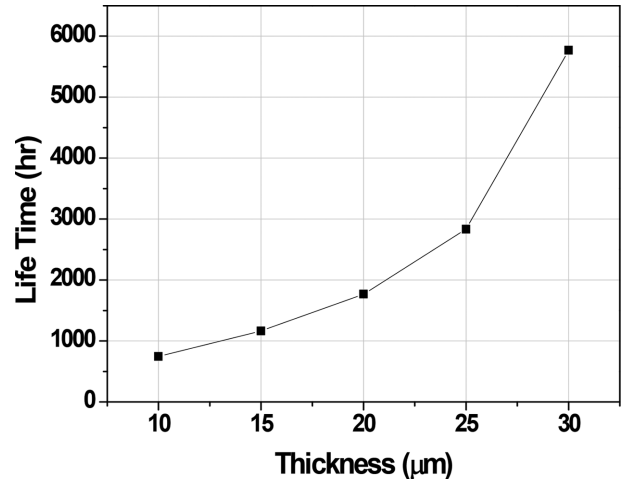


Fig. 4. Life time of membrane as a function of membrane thickness.

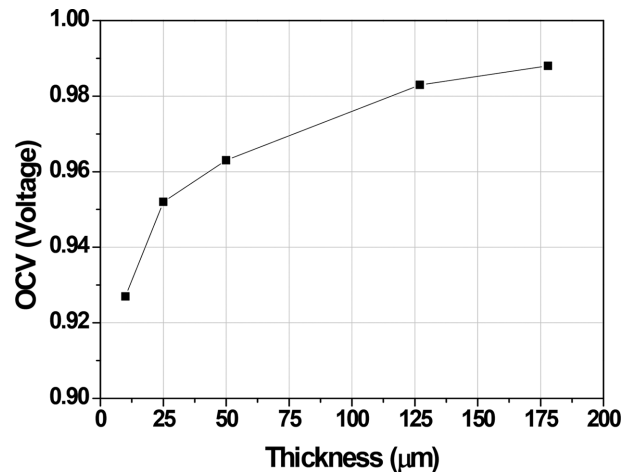


Fig. 5. Open circuit voltage as function of membrane thickness.

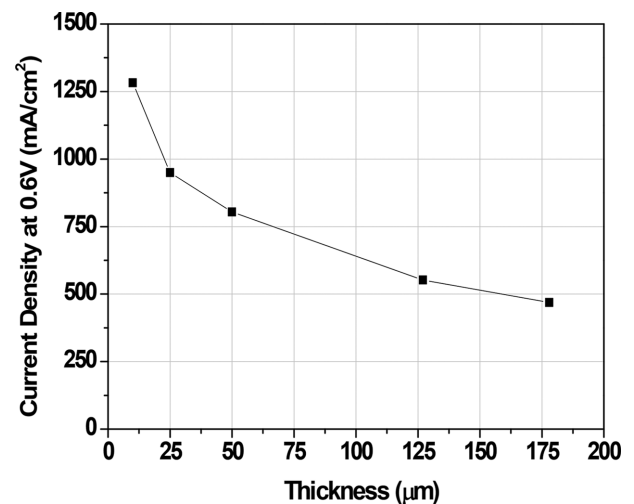


Fig. 6. Current density at 0.6 V as a function of membrane thickness.

것처럼 수소투과도가 증가하고, 수소투과가 증가하면 cathode로 넘어간 수소가 산소와 만나 연소반응과 같은 반응들이 진행되어 혼합 전위(mixed potential)가 형성돼 OCV가 감소한 것이다[13].

Fig. 6에 0.6 V에서 전류밀도를 막 두께에 따라 나타냈는데 막이

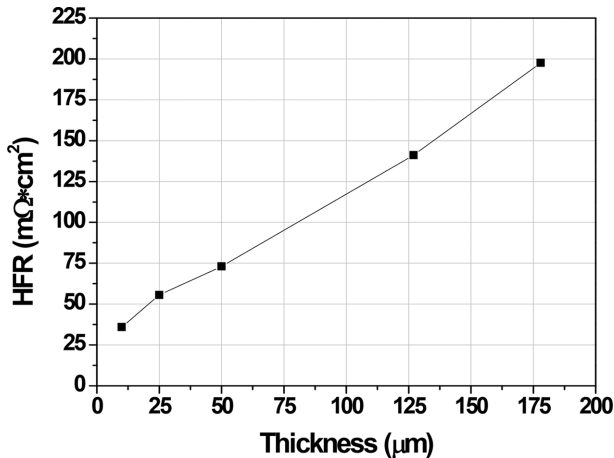


Fig. 7. High frequency resistance of membrane according to membrane thickness.

두꺼워지면서 전류밀도가 감소한 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 성능 감소는 막이 두꺼워지면서 거리에 비례하는 전해질 막의 저항이 커져 이온전도도가 감소한 것이 주요 원인이다. 임피던스를 분석해 막의 저항을 나타내는 HFR (High, Frequency Resistance) 값을 막 두께에 따라 Fig. 7에 나타냈다. 막의 두께가 증가하면서 선형적으로 HFR이 증가함을 확인할 수 있다.

3-3. 성능과 수명을 고려한 전해질 막의 최적 두께

막 두께 10~50 μm 범위에서 두께에 따른 성능과 수명을 Fig. 8에 함께 나타냈다. 막 두께가 증가하면 성능은 감소하고 수명은 증가함을 한 눈에 볼 수 있다. 성능보다 수명이 막 두께 변화에 민감하게 영향을 받고 있다. 두께 25 μm에서 성능은 1.0 A/cm²인데 수명은 3,000시간이하로 내구성이 약하다. 이와 같이 내구성이 약한 것은 막의 내부에 지지체를 넣어 강화막으로 내구성을 향상시켜야 함을 제시하고 있다. DOE의 내구성 목표 값인 5,000시간을 달성하기 위해서는 28 μm 두께면 되는데 성능이 0.95 A/cm²로 감소한다. 성능을 향상시키기 위해 사용한 Nafion의 당량(Equivalent Weight, E.W.)이 1,100으로 높으므로 이오노머의 E.W. 값을 감소시키면 성능 향상이 가능하다. 아무튼 현재 주어진 조건에서 성능과 내구성을 모두 만족시키는 적합한 막 두께는 25~28 μm다.

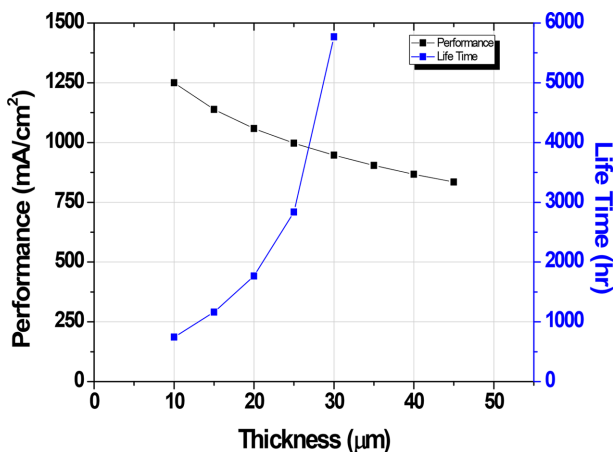


Fig. 8. Performance and life time of membrane as a function of membrane thickness.

4. 결 론

고분자 전해질 연료전지에서 막 두께가 두꺼워지면 수소투과도가 감소하였고, 수소투과도 감소에 의해 OCV는 증가하였다. 그렇지만 막 두께 증가에 따라 막 저항이 커져 MEA 성능은 감소하였다. 막 열화는 물리적 열화는 없이 전기화학적 열화조건으로 열화 가속 시험하였고, 막 열화가 진행되면 핀홀 등이 발생하고 불소 유출 속도도 증가하며 수소투과도가 증가하였다. 그래서 수소투과도와 불소유출속도는 비례관계가 성립하였다. FER이 증가하면 막의 수명이 감소하는 관계를 실험을 통해 얻을 수 있었고, 이런 관계식들에 의해 결국 막 두께가 증가하면 막 수명이 지수 함수적으로 증가하는 관계식을 얻었다.

고분자 막이 두꺼워지면 성능이 감소하고 수명이 증가하므로 성능과 두께를 모두 만족시키는 적합한 막 두께가 필요하다. 본 연구 조건에서는 성능 0.95~1.0 A/cm² (@0.6 V)과 수명 3,000~5,000시간을 만족하는 막 두께는 25~28 μm임을 보였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부의 산업기술혁신사업(10067135)의 일환으로 수행되었습니다.

References

- 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).
- 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).
- Wilson, M. S., Garzon, F. H., Sickafus, K. E. and Gottesfeld, S., "Surface Area Loss of Supported Platinum in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2872-2877(1993).
- Luo, Z., Li, D., Tang, H., Pan, M. and Ruan, R., "Degradation Behavior of Membrane-electrode-assembly Materials in 10-cell PEMFC Stack," *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 1838-1854(2006).
- Pozio, A., Silva, R. F., Francesco, M. D. and Giorgi, L., "Nafion Degradation in PEFCs from End Plate Iron Contamination," *Electrochim. Acta*, **48**, 1543-1544(2003).
- Xie, J., Wood III, D. L., Wayne, D. N., Zawodinski, T. A., Atanassov, P. and Borup, R. L., "Durability of PEFCs at High Humidity Conditions," *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A104-A113(2005).
- Curtin, D. E., Lousenberg, R. D., Henry, T. J., Tangeman, P. C. and Tisack, M. E., "Advanced Materials of Improved PEMFC Performance and Life," *J. Power Sources*, **131**, 41-48(2004).
- Collier, A., Wang, H., Yaun, X., Zhang, J. and Wilson, D. P., "Degradation of Polymer Electrolyte Membranes," *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 1838-1854(2006).
- Laconti, A. B., Hamdan, M. and MacDonald, 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).
- Weber, A. Z., "Gas-Crossover and Membrane-Pinhole Effects in Polymer-Electrolyte Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical*

- Society*, **155**(6), B521-B531(2008). plications, vol. 3, Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 647-662(2003).
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).
 12. 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).
 13. Saurabh A. Vilekar, Ravindra Datta, "The Effect of Hydrogen Crossover on Open-circuit Voltage in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, **195**, 2241-2247(2010).