

PEMFC의 고분자막에서 지지체가 고분자전해질 막 성능 및 전기화학적 내구성에 미치는 영향

오소형 · 임대현 · 이대웅 · 박권필[†]

순천대학교 화학공학과

57922 전남 순천시 매곡동 315

(2020년 3월 4일 접수, 2020년 5월 27일 수정본 접수, 2020년 5월 30일 채택)

Effect of Support on the Performance and Electrochemical Durability of Membrane in PEMFC

Sohyung Oh, Dae Hyun Lim, Daewoong Lee and Kwonpil Park[†]

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea

(Received 4 March 2020; Received in revised from 27 May 2020; Accepted 30 May 2020)

요 약

고분자전해질 연료전지의 기계적 내구성을 높이기 위해 고분자막에 지지체를 넣은 강화막이 사용되고 있다. 지지체는 주로 e-PTFE를 사용하는데 소수성이고 이온전달이 안되므로 성능저하의 원인이 될 수 있다. 그래서 본 연구에서는 e-PTFE 지지체가 PEMFC 성능과 전기화학적 내구성 미치는 영향에 대해 연구하였다. 본 연구에서는 지지체가 들어간 강화막과 들어가지 않은 단일막(비강화막)을 비교하였는데, 지지체의 소수성 때문에 강화막의 물 확산계수가 단일막보다 낮았다. 강화막은 물확산 계수가 낮아 이온의 막 이동 저항이 단일막보다 높았다. 지지체의 낮은 수소투과도 때문에 강화막의 OCV가 단일막보다 높았다. 지지체가 수소투과도를 감소시킴으로서 라디칼 발생속도를 감소시켜 강화막의 전기화학적 내구성도 향상시킴을 보였다.

Abstract – To increase the mechanical durability of the proton exchange membrane fuel cells, a reinforced membrane in which a support is placed in the polymer membrane is used. The support mainly uses e-PTFE, which is hydrophobic and does not transfer ions, which may cause performance degradation. In this study, we investigated the effect of e-PTFE support on PEMFC performance and electrochemical durability. In this study, the reinforced membrane with the support was compared with the single membrane (non-reinforced membrane). Due to the hydrophobicity of the support, the water diffusion coefficient of the reinforced membrane was lower than that of the single membrane. The reinforced membrane had a lower water diffusion coefficient, resulting in higher HFR, which is the membrane migration resistance of ions, than that of a single membrane. Due to the low hydrogen permeability of the support, the OCV of the reinforced membrane was higher than that of the single membrane. The support was shown to reduce the hydrogen permeability, thereby reducing the rate of radical generation, thereby improving the electrochemical durability of the reinforced membrane.

Key words: PEMFC, Membrane, Electrochemical degradation, Support, Hydrogen permeability

1. 서 론

최근에 국내외에서 수소에너지 시대를 맞이하여 고분자전해질 연료전지(PEMFC)의 실용화 및 시장 확대에 박차를 가하고 있다 [1-5]. PEMFC의 핵심 요소인 고분자 막은 이온전도체, 양쪽 전극

의 가스 차단, 양쪽 전극 간 직접 전자이동 저지 등의 역할을 한다. PEMFC의 고분자막의 연구개발 동향은 고분자막의 두께를 얇게 하고 내구성을 향상시키는 방향으로 진행되고 있다. 얇은 고분자막의 장점은 고가인 불소계 이오노머양의 감소에 따른 가격 감소의 효과가 있고, 이온전도도 증가에 의한 성능을 향상시키고, 스택 부피를 감소시켜 출력밀도를 높이는 효과 때문이다. 고분자막이 얇아지면 성능이 향상되지만 내구성이 감소하는 문제점이 있어 내구성을 향상시키려는 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 고분자막의 내구성을 강화시키기 위해 지지체(support)를 이오노머 중앙에 넣은 강화막(reinforced membrane)이 2,000년대 초반부터 사용되기 시작

[†]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.

했다[6]. PFSA(Perfluor sulfonic acid) 이오노머에 e-PTFE(expanded-Polytetrafluoroethylene) 지지체를 넣은 Gore사의 특허 때문에 국내에서 고분자막을 제품화하지 못하였으나 특허기간이 만료되어 국산화를 위해 국내 몇몇 회사들이 연구개발에 박차를 가하고 있다.

비전도성 지지체는 기계적 강도를 증가시킴으로써 얇은 막이 가능하게 하여 수소이온 저항이 큰 지지체가 들어 있음에도 불구하고 고분자 막 저항을 증가시키지 않을 수 있다. 다공성 e-PTFE 매트릭스 기공 중에 이오노머가 채워져 수소이온 전달이 연속적으로 진행될 수 있기 때문이다. e-PTFE 강화막의 내구성 평가에서 e-PTFE가 고분자막의 내구성을 향상시켜 수명을 연장시킴을 많은 연구에서 보였다[7-11]. 강화막은 지지체가 들어 있지 않은 단일막에 비해 가습/건조 과정에서 평면 치수 안정성이 우수하다[12,13]. PEMFC는 가습/건조 사이클에서 고분자막의 팽창/수축에 의한 기계적 스트레스가 고분자막의 기계적 열화의 주원인인데 강화막의 평면치수 안정성이 기계적 스트레스를 감소시킴으로써 내구성을 향상시킨다[12,14, 15].

본 연구에서는 불소계 막을 단일막과 e-PTFE를 지지체로 사용하는 강화막을 직접 제조하여, 두 막의 성능 및 확산, 수소투과도 및 막의 물리적 물성을 비교함으로써 지지체가 PEMFC 고분자막 성능에 미치는 영향에 대해서 연구하였다. 그리고 지지체는 기계적 내구성(Mechanical durability)향상을 위해 사용되는 것으로만 인식되어 지지체가 고분자막의 전기화학적 내구성에 미치는 영향에 대한 연구는 미미한 상태다. 따라서 지지체의 유무에 따른 고분자 막의 전기화학적 내구성을 비교하여 지지체가 전기화학적 내구성에 미치는 영향에 대한 연구를 하였다.

2. 실험

2.1 고분자막 제작 및 MEA 제조

단일막은 PFSA 이오노머(3 M Co)를 용매(H_2O +Ethanol+Propanol)에 용해시킨 용액을 유리판에 약 20 μm 의 두께로 캐스팅한 뒤, 80 $^{\circ}C$ 오븐에서 5시간 건조 하고 150 $^{\circ}C$ 온도에서 10분 어닐링 후 유리판에서 떼어내어 제조하였다[16].

강화막은 이오노머 용액을 1차로 유리판에 캐스팅 후 e-PTFE 지지체를 캐스팅 용액위에 얹어 이오노머가 지지체에 함침되도록 한 후 2차로 이오노머 용액을 지지체 위에서 캐스팅하였고 이후 열처

리 방법은 단일막 제조 과정과 동일하다. Fig. 1에 강화막과 단일막의 SEM단면 사진을 나타냈는데, 강화막은 막 중앙에 6.8 μm 두께의 지지체가 있음을 확인할 수 있다. 막과 전극합체(Membrane and Electrode Assembly,MEA)는 고분자막 양면에 데칼 방법[16]을 이용하여 Pt/C 전극 입자를 코팅해 연료극과 공기극 모두 Pt 함량 0.4 mg/cm²로 제조하였다. 이 때, Hot pressing 온도는 120 $^{\circ}C$, 압력 100 kg/cm² 이었으며, 촉매와 막 사이의 접착제 역할을 하는 바인더는 불소계 바인더인 Nafion ionomer (5 wt% Nafion resin solution, Aldrich)를 이용했다.

2.2 PEMFC 단위전지에서 고분자막 특성 및 내구성 평가

PEMFC 단위 전지는 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 $^{\circ}C$ 에서 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 전지 온도 70 $^{\circ}C$, 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 70 $^{\circ}C$, 상대습도 100%에서, scan rate 1 mV/sec로 0~0.4 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다.

고분자막의 전기화학적 내구성은 OCV Holding 방법으로 90 $^{\circ}C$, Anode 수소 상대습도 10%, Cathode 공기 상대습도 30%에서 OCV를 192시간 유지한 후 수소투과도와 I-V성능 변화를 측정하였다. 열화에 의한 고분자막의 두께변화는 SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi S-4800)을 이용 분석하였으며 Beam 전위는 10 kV였다.

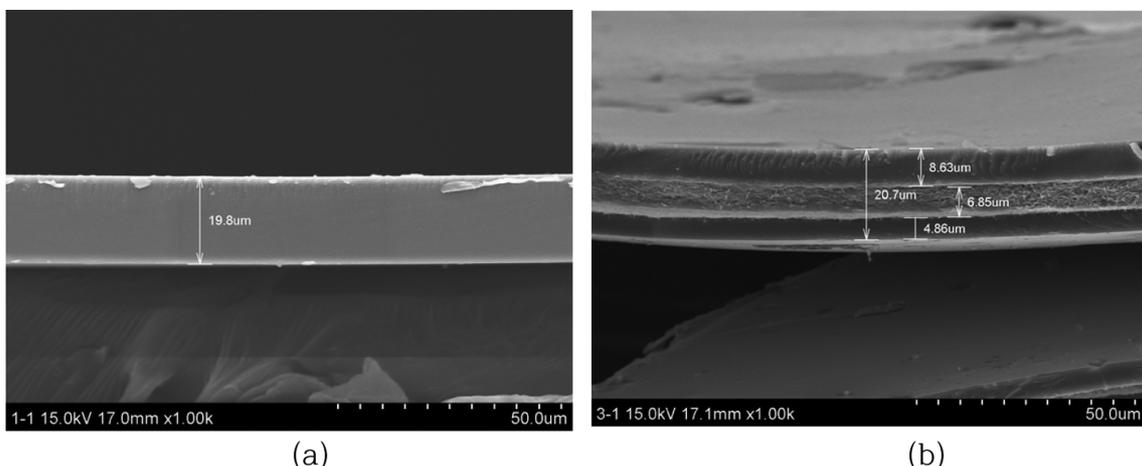


Fig. 1. SEM image of cross section of (a) single membrane (b) reinforced membrane.

3. 결과 및 고찰

3.1 초기 I-V 성능과 수소투과도 비교

I-V 곡선에서 전체적으로 지지체가 들어간 강화막의 성능이 더 높다. 단일막과 강화막 OCV는 각각 0.952 V, 0.959 V로 강화막이 약간 더 높다(Fig. 2). 이것은 강화막의 수소투과도가 더 낮기 때문이라고 본다. 평형상태의 PEMFC 이론 전위(실험에서는 OCV로 측정됨)는 Nernst 식에 의해 구할 수 있는데, 각 전극 반응물의 농도에 영향을 받으므로 투과에 의해 반응 gas가 손실되면 OCV가 감소하게 된다. MEA성능의 기준이 되는 0.6 V에서 전류밀도는 단일막과 강화막 각각 938.1, 988.5 mA/cm²으로 강화막의 전류밀도가 더 높다. 0.6 V에서 강화막의 전류밀도가 더 높은 것은 전류밀도가 높은 영역에서 전해질 막의 영향보다는 반응 가스 공급과 부산물 유출과 같은 물질전달 영향이 더 큰 것으로 I-V곡선에서 알 수 있다.

단일막과 강화막을 통한 수소투과도를 Fig. 3에 비교하였는데, 단일막에 비해 강화막의 수소투과도가 낮다. LSV에 의한 수소투과 전류밀도는 단일막과 강화막 각각 1.68, 1.41 mA/cm²으로 강화막이 약 19% 낮다. 전기화학적 방법으로 측정한 수소투과도는 전극의 영향을 받을 수 있으므로 전극과 막이 결합된 상태인 MEA상태에서 측정하지 않고 고분자막만 있는 상에서 GC로 수소투과도를 측정해 Fig. 3(b)에서에서 비교했다. GC 분석한 결과도 강화막이 단일막

보다 전체적으로 약 10% 낮다. PTFE 수소투과계수가 3.3×10^{-9} (molm⁻¹ s⁻¹MPa⁻¹ [17])으로 젖은 Nafion의 약 1/5~1/10로 작아 [18,19] 지지체가 수소투과도를 감소시킨 것이다. 수소투과계수는 용해도와 확산계수의 곱인데 소수성인 PTFE의 수소 용해도가 낮기 때문에 젖은 Nafion에 비해 수소투과계수가 감소한 것이다. 물의 수소투과계수는 건조 Nafion과 PTFE에 비해 약 10배 높다.

3.2 물확산 계수와 이온전도도 비교막 저항 비교

고분자막을 통한 물의 확산은 이온전도도와 물배출에 영향을 주기 때문에 매우 중요한데, Fig. 4에 단일막과 강화막의 물 확산계수를 측정해 비교했다. 지지체 유무에 따른 막의 물 확산계수는 단일막이 강화막보다 약 9% 높았다. 강화막에서 물확산도 PTFE 지지체의 소수성 때문에 방해가 받아 물확산계수가 단일막보다 더 낮은 값을 갖는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 5에 단일막과 강화막의 임피던스를 측정해 막의 저항을 나타내는 HFR 값을 비교하고자 하였다. 상대습도가 증가하면서 HFR값은 감소하였고, 단일막과 강화막의 RH 100%에서 HFR이 각각 48.6, 49.7 mΩcm²으로 강화막의 막 저항 값이 약간 크다. 이것은 지지체가 이온전도를 방해하기 때문인데, 약 2.3%의 증가여서 막 성능에는 미미한 영향을 줌을 확인하였다. 전극활성을 나타내는 CTR은 단일막과 강화막 각각 1012.6, 1117.5 mΩcm²으로 강화막의 값이 10.3% 더 높다.

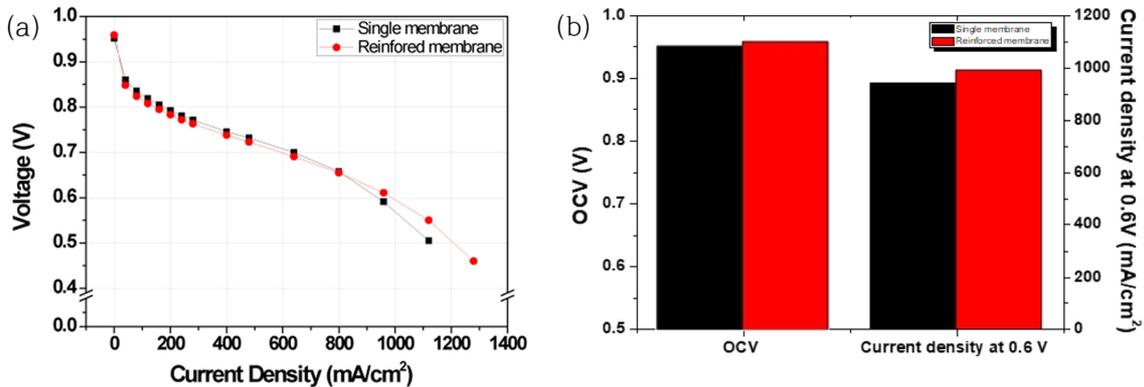


Fig. 2. Comparison of single membrane and reinforced membrane by (a) I-V curve (b) OCV and current density at 0.6 V.

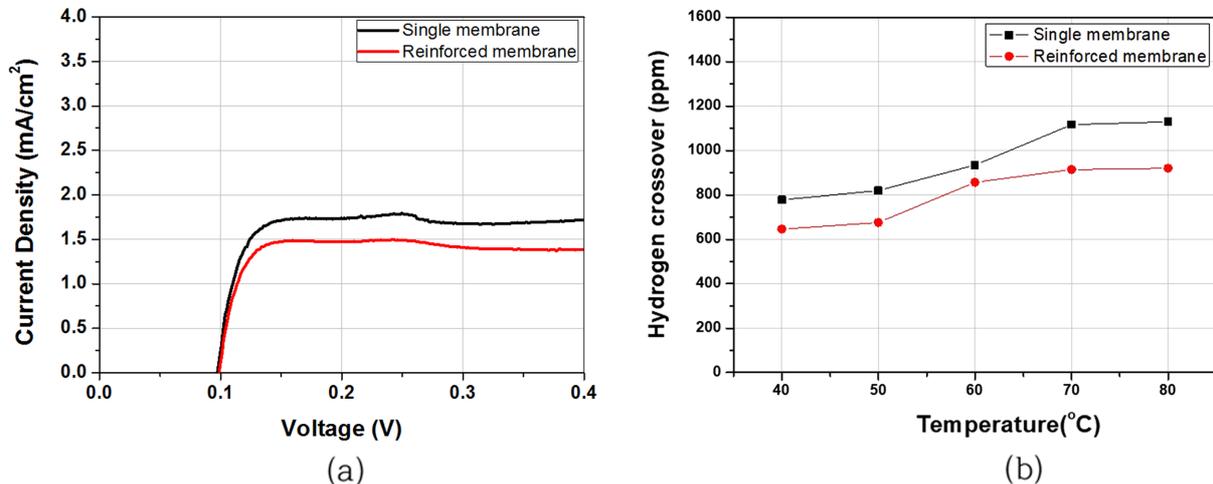


Fig. 3. Hydrogen crossover of single membrane and reinforced membrane measured by (a) LSV (b) gas chromatograph.

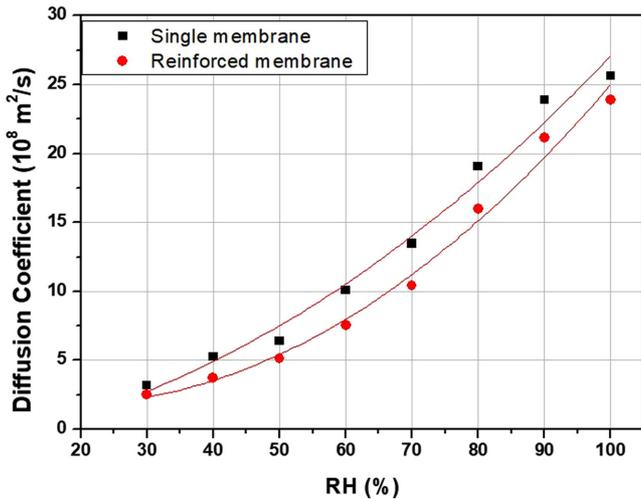


Fig. 4. Comparison of single membrane and reinforced membrane with diffusion coefficient of water.

HFR에 역수를 취해 구한 단일막과 강화막의 이온전도도를 Fig. 5(c)에 비교하였다. 단일막이 강화막보다 이온전도도가 전체적으로 2.5% 높게 나타났다. PEMFC 고분자막에서 수소이온의 이동은 물을 동반한다. 그래서 수소이온전도도는 물 흡수(water uptake)의 함수로 표현되고 함수율이 증가하면 이온전도도가 증가한다. 그런데 PTFE는 함수율이 낮은 소수성 물질이어서 물흐름을 방해하기 때문에 결국에 막 내부에서 수소이온의 전도도를 감소시키고 그 결과 강화막의 이온전도도가 낮은 것이다.

3.3 전기화학적 내구성 비교

단일막과 강화막의 전기화학적 내구성을 비교하기 위해 OCV Holding 가속 내구평가를 진행하여 수소투과전류밀도(HCCD) 변화를 Fig. 6에 나타냈다. 단일막은 HCCD가 점차 증가하여 144시간에서 22% 증가한 반면, 강화막은 72시간에서 감소한 이후 점차 증가하여 192시간에서 24%로 증가하였다. GC에 의해 측정된 수소투과도도 단일막이 강화막보다 높아 강화막의 전기화학적 내구성이 우수함을 보였다(Fig. 6(c)).

강화막의 초기 수소투과도가 단일막 보다 낮아 고분자막 전기화학적 열화 진행속도를 감소시켜 지지체가 전기화학적 내구성을 향상시킬 수 있는 것이다. 전해질막의 열화는 주로 산소 라디칼에 의해 발생하는데 가스투과도가 높으면 산소와 수소가 백금 촉매상에서 만나 라디칼을 더 잘 만들 수 있으므로 초기 수소투과도가 높은 단일막이 열화 속도가 높을 수밖에 없다. 강화막에서 수소투과도가 72시간에서 감소한 것은 -S-O-S- cross linking 현상과 전극 촉매 열화에 의한 LSV 측정상의 문제때문이다[20]. 72시간에서 강화막은 수소투과도를 감소시키는 가교와 전극열화 영향이 막 열화에 의한 수소투과 증가보다 컸다는 것이다. 단일막에서는 반대로 가교와 전극열화영향이 막열화보다 작아서 HCCD가 초기보다 증가했다. 가교와 전극열화는 단일막과 강화막이 동일하다고 볼 수 있어서 결국 단일막이 강화막보다 막 열화가 심해서 나타난 현상이라고 본다. 강화막 수소투과도를 LSV와 GC로 144시간에 측정된 것을 비교하면 LSV는 초기보다 낮고 GC는 더 높다. 이와 같은 결과는 LSV와 GC 모두 -S-O-S- 가교결합 영향은 같지만 전극열화영향은 LSV만 받고 GC는 안 받기 때문에 나타난 현상이라고 본다. 즉 144시간에

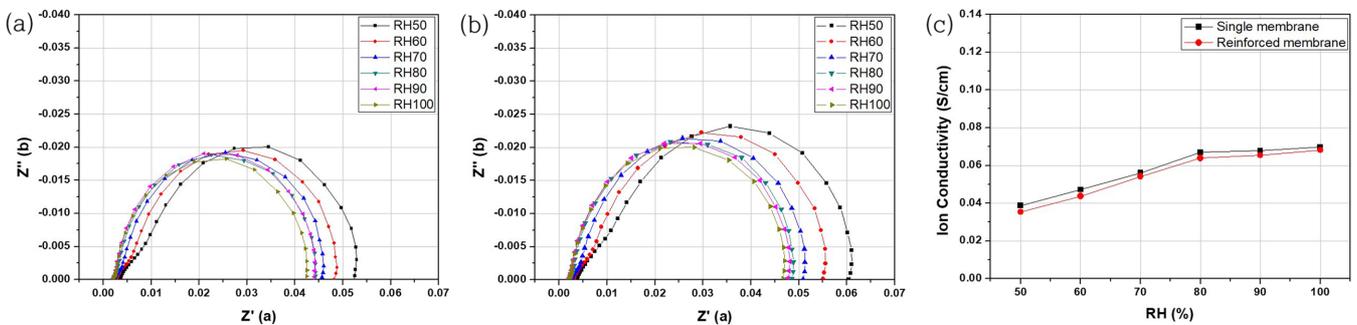


Fig. 5. Comparison of single membrane and reinforced membrane with (a) impedance of single membrane (b) impedance of reinforced membrane (c) ion conductivity of single and reinforced membrane.

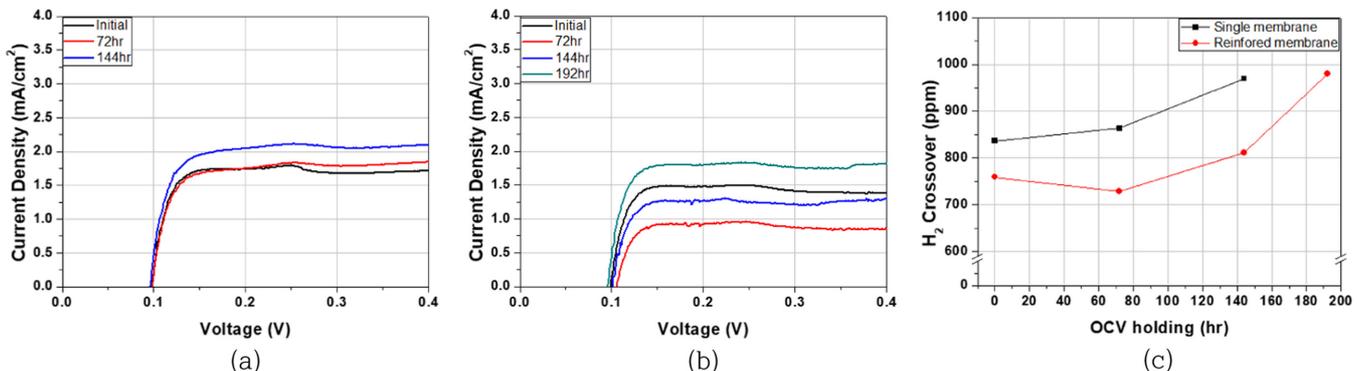


Fig. 6. Comparison of single membrane and reinforced membrane with (a) LSV of single membrane (b) LSV of reinforced membrane (c) hydrogen concentration through single and reinforced membrane.

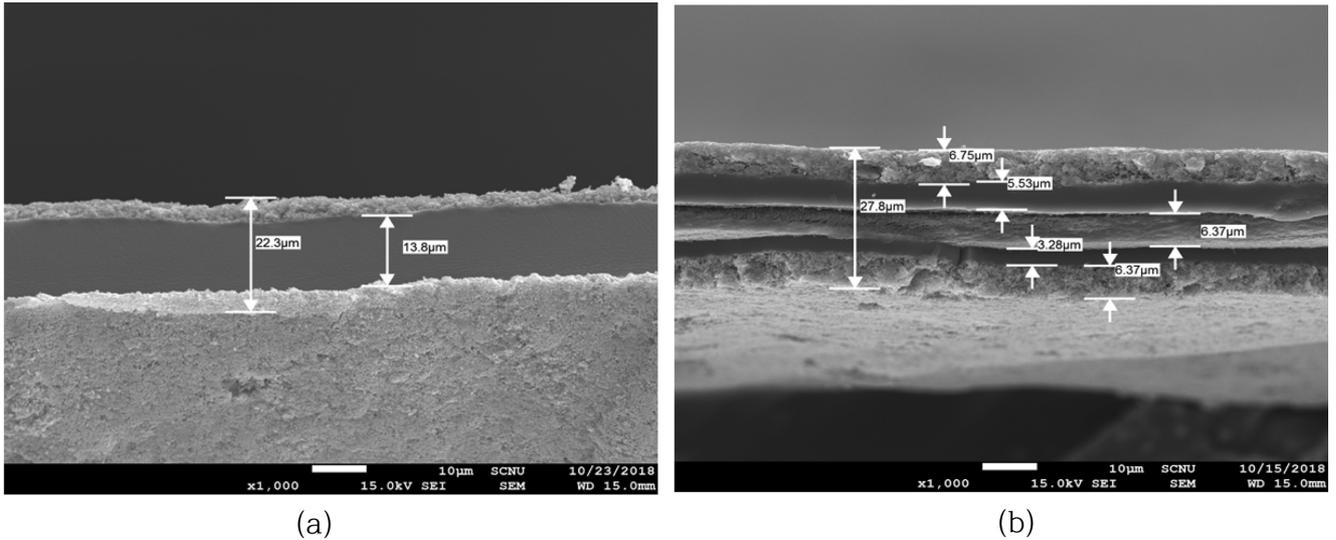


Fig. 7. SEM image of cross section of (a) single membrane after OCV Holding (b) reinforced membrane after OCV Holding.

서 비교하면 강화막의 LSV와 GC에 의한 수소투과도 차이는 전극 열화에 기인한 것이다.

이와 같은 수소투과도 증가는 고분자막 전기화학적 열화의 중요한 지표인데, 수소투과도가 증가한 것은 고분자막의 두께가 감소한 것이 중요한 원인이다. Fig. 7에 OCV Holding 후 고분자막의 단면을 SEM 으로 비교하였다. 단일막과 강화막의 고분자막 두께가 각각 13.8, 15.2 μm 로 초기보다 감소했고, 강화막의 감소폭이 작으므로 지지체가 전기화학적 내구성을 향상시킴을 고분자막 두께 변화에 의해서도 확인할 수 있다.

4. 결 론

기계적 강도를 높이기 위해 e-PTEF 지지체가 들어간 강화막과 지지체가 포함되지 않은 단일막의 주요 특성을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

지지체의 소수성 때문에 강화막의 물 확산계수가 단일막보다 높았다. 수소이온의 원활한 전달을 위해서는 고분자막내에서 수분 이동이 동반되어야 하는데 강화막은 물 확산 계수가 낮아 이온의 막 이동 저항인 HFR이 단일막보다 높았다.

지지체의 수소투과도가 이오노머보다 낮아서 지지체가 포함된 강화막의 수소투과도가 단일막보다 낮았다. 낮은 수소투과도 때문에 강화막의 OCV가 단일막보다 높았다.

전기화학적 열화속도를 가속시키는 OCV 유지 방법으로 단일막과 강화막을 비교하였을 때 강화막의 내구성이 단일막보다 우수함을 수소투과도와 고분자막 두께 변화로 확인하였다. 지지체가 가스투과도를 감소시킴으로서 라디칼 발생속도를 감소시켜서 강화막의 전기화학적 내구성을 향상시키는 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부의 산업기술혁신사업(10067135)의 일환으로 수행되었습니다.

Reference

1. Wang, G., Yu, Y., Liu, H., Gong, C., Wen, S., Wang, X., Tu, Z., "Progress on Design and Development of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Systems for Vehicle Applications: A Review," *Fuel Processing Technology*, **179**, 203-228(2018).
2. Department of Energy, <https://www.energy.gov/>(2016).
3. New Energy and Industrial Technology Development Organization, <http://www.nedo.go.jp/english/index.html>(2016).
4. Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform in the European Union, www.HFPEurope.org(2016).
5. Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China, <http://www.most.gov.cn/eng>(2016).
6. Gore Enterprise Holdings, Inc., "Ion Conducting Membrane Having High Hardness And Dimensional Stability," PCT/US2002/027338.
7. Lai, Y. H., Mittelsteadt, C. K., Gittleman, C. S., Dillard, D. A., "Viscoelastic Stress Analysis of Constrained Proton Exchange Membranes Under Humidity Cycling," *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, **6**(2), 021002, <https://doi.org/10.1115/1.2971045>(2009).
8. Spornjak, D., Mukherjee, P. P., Mukundan, R., Davey, J., Hussey, D. S., Jacobson, D. and Borup, R. L., "Measurement of Water Content in Polymer Electrolyte Membranes Using High Resolution Neutron Imaging," *ECS Trans.*, **33**(1), 1451-1456(2010).
9. MacKinnon, S. M., Fuller, Coms, F. D., Schoeneweiss, M. R., Gittleman, C. S., Lai, Y., Jiang, H. R., Brenner, A. M., "Fuel Cells-Proton Exchange Membrane Fuel Cells | Membranes: Design and Characterization," *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, Amsterdam, 2009, 741-754.
10. Craig, S., Gittleman, C. S., Coms, F. D., and Lai, Y. H., "Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation-Chapter 2 - Membrane Durability: Physical and Chemical Degradation," Academic Press, Boston, 2012, Pages 15-88.
11. Crum, M. and Liu, W., "Effective Testing Matrix for Studying Membrane Durability in PEM Fuel Cells: Part 2. Mechanical Durability and Combined Mechanical and Chemical Durability," *ECS Trans.* **3**(1), 541-550(2006).

12. Tang, Y., Kusoglu, A., Karlsson, A. M., Santare, M. H., William, S. C., and Johnson, B., "Mechanical Properties of a Reinforced Composite Polymer Electrolyte Membrane and Its Simulated Performance in PEM Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, **175**(2), 817-825(2008).
13. Khattri, N. S., Lu, Z., Karlsson, A. M., Santare, M. H., Busby, F. C., and Schmiedel, T., "Time-dependent Mechanical Response of a Composite PFSA Membrane," *Journal of Power Sources*, **228**, 256-269 (2013).
14. Kusoglu, A., Santare, M. H., Karlsson, A. M., Cleghorn, S. and Johnson, W. B., "Numerical Investigation of Mechanical Durability in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, **157**(5), B705-B713(2010).
15. Kusoglu, A., Karlsson, A. M., Santare, M. H., Cleghorn, S. and Johnson, W. B., "Mechanical Behavior of Fuel Cell Membranes Under Humidity Cycles and Effect of Swelling Anisotropy on the Fatigue Stresses," *Journal of Power Sources*, **170**(2), 345-358 (2007).
16. Lee, H. R., Lee, S. H., Hwang, B. C., Na, I. C. and Park, K. P., "Characteristics of Proton Exchange Membrane Fuel Cells(PEMFC) Membrane and Electrode Assembly(MEA) Using Sulfonated Poly(ether ether ketone) Membran," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(2), 181-186(2016).
17. Marchi, C. S. and Somerday, B. P., "Technical Reference for Hydrogen Compatibility of Materials," SANDIA REPORT, Sandia National Lab., SAND2012-7321, Printed September 2012.
18. Schalenbach, M., Hoefner, T., Paciok, P., Carmo, M., Lueke, W. and Stolten, D., "Gas Permeation through Nafion. Part 1: Measurements," *J. Phys. Chem. C.*, **119**, 25145-25155(2015).
19. Kocha, S. S., Yang, J. D., and Yi, J. S., "Characterization of Gas Crossover and Its Implications in PEM Fuel Cells," *AIChE Journal*, **52**(5), 1916-1925(2006).
20. Hwang, B. C., Oh, S. H., Lee, M. S., Lee, D. H. and Park, K. P., "Decrease in Hydrogen Crossover through Membrane of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells at the Initial Stages of an Acceleration Stress Test," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(11), 2290-2295(2018).