

연료전지용 고분자전해질막의 실시간 수소 투과도 측정법 연구

임 윤 재 · 이 창 현[†]

단국대학교 융합기술대학 에너지공학과
(2016년 4월 25일 접수, 2016년 4월 26일 수정, 2016년 4월 26일 채택)

The Study on *In-situ* Measurement of Hydrogen Permeability through Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells

Yoon Jae Lim and Chang Hyun Lee[†]

Energy Engineering Department, Dankook University, 31116, Republic of Korea
(Received April 25, 2016, Revised April 26, 2016, Accepted April 26, 2016)

요 약: 고분자전해질막은 전극 이외에 전기 화학 연료전지의 성능을 결정하는 중요한 요소이다. 고분자전해질막은 가스나 양성자 등의 작은 분자를 선택적으로 수송해야 한다. 고분자전해질막을 투과한 가스는 급속히 전기 화학적 환원을 발생시켜 음극 촉매의 열화를 유발하기 때문에 수소 장벽으로 작동해야 하며 가능한 한 빨리 양성자를 이동시켜야 한다. 지금까지 고분자전해질막의 수소 기체 투과도를 측정하는데 한정된 방법(예 : Constant volume/variable pressure (Time-lag)법)을 사용했다. 그러나 측정의 대부분은 고분자전해질막은 건조된 진공 하에서 이루어진다. 그렇지 않으면 얻어진 수소 투과도는 측정 오차가 커지는 원인이 되기 쉽다. 이 연구에서는 일반적으로 고분자전해질막으로 사용되는 Nafion212의 수소 가스 투과 특성을 온도와 습도가 동시에 제어되는 *in-situ* 측정 시스템을 이용하여 평가하였다.

Abstract: Polymer electrolyte membranes (PEMs) are key components to determine electrochemical fuel cell performances, in addition to electrode materials. The PEMs need to satisfy selective transport behaviors to small molecules including gases and protons; the PEMs have to transport protons as fast as possible, while they should act as hydrogen barriers, since the permeated gas induces the thermal degradation of cathode catalyst, resulting in rapid electrochemical reduction. To date, limited tools have been used to measure how fast hydrogen gas permeates through PEMs (e.g., Constant volume/variable Pressure (time-lag) method). However, most of the measurements are conducted under vacuum where PEMs are fully dried. Otherwise, the obtained hydrogen permeance is easily changeable, which causes the measurement errors to be large. In this study, hydrogen permeation properties through Nafion212 used as a standard PEM are evaluated using an *in-situ* measurement system in which both temperature and humidity are controlled at the same time.

Keywords: Hydrogen crossover, Polymer electrolyte membrane, Gas chromatography, Fuel cells

1. 서 론

연료전지는 다양한 연료들이 가지고 있는 화학 에너지를 전기 에너지로 전환시키는 에너지 변환 시스템이다[1]. 그중 고분자전해질막 연료전지(PEMFC)는 고분자전해질막, MEA (membrane electrode assembly), 양

극, 음극, 분리판으로 구성되어 있으며[2], 그중 고분자전해질막은 수소 이온을 빠르게 전달하고, 수소가 전해질 막을 통과하여 산소와 만나지 않게 차단하고 또한, 양극과 음극 두 전극 사이에서 전기 절연체 역할을 해야 한다[3]. 이 조건들 중에서 전해질 막이 기체 차단 역할을 수행하지 못한다면 투과된 기체는 고분자전해질막 연

[†]Corresponding author(e-mail: chlee@dankook.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-6717-3131>)

료전지 성능과 내구성에 악영향을 끼치게 된다[4,5].

막을 투과한 수소는 산소와 만나 촉매와 반응하여 과산화수소(H₂O₂)와 산소 라디칼을 발생시킨다[6]. 과산화수소와 라디칼은 전해질 막의 열화현상을 발생시키는 요인으로 작용하게 되며, 이 열화현상에 의해 기체 투과도는 더욱 증가하게 된다[7]. 이처럼 PEMFC 성능과 수명에 많은 영향을 주기 때문에 고분자전해질막의 기체 투과도 측정은 매우 중요하다.

고분자전해질막의 이러한 연료 차단성을 측정하기 위해서 많은 방법으로 연료 투과도를 측정하고 있다[8-11]. 방법 중 하나인 constant volume/variable pressure (Time-lag) 방법은 충분히 건조된 막과 기체를 사용하여 압력의 변화를 측정하여 투과도를 구한다[10]. 하지만, 이 방법으로 측정된 기체 투과도는 실제 가동 중인 막의 기체 투과도 조건과 달라 실질적인 비교를 하기에는 많은 문제점이 있다.

이 같은 문제점을 보완하고자 설계 제작된 연료전지를 기체의 습도와 온도 조절이 가능한 PEMFC station과 기체크로마토그래피(Gas chromatography (GC))를 이용하여 양극에서 배출된 수소의 농도를 실시간으로 측정하여 실제 PEMFC 운전 중일 때와 비슷한 습도, 온도 조건 하에서의 양극의 수소 농도를 측정하여 기체 투과도를 구하였다. 본 연구에서는 일반적으로 사용되고 있는 과불소계 고분자전해질막인 DuPont사의 Nafion212를 사용[12]하여 Time-lag법과 GC를 이용하여 실제 가동 조건과 동일한 온도, 습도 조건 하에서의 수소 기체 농도를 실시간으로 측정(*in-situ*법)하여 구해진 기체 투과도를 비교하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 기체의 온도, 상대습도(RH) 유속 등을 제어할 수 있는 Station (CNL Energy Co, Korea)과 제작된 PEMFC (CNL Energy Co, Korea)를 제공받아 사용하였다. 사용된 고분자전해질막인 Nafion212는 Dupont사로부터 구입하여 사용하였으며, 단일 기체 H₂, N₂, O₂는 초고순도(99.999%)를 구입하여 사용하였다. 산처리 과정에서 사용된 황산용액(순도 : 95-98%)은 씨그마알드리치코리아에서 구입하여 사용하였다.

2.2. Time-lag법을 이용한 기체 투과도 측정

고분자전해질막의 기체 투과도를 측정하기 위해 단일 기체(H₂, N₂, O₂)에 대해서 측정온도 30~70°C, 공급압 760 torr로 Time-lag법을 통해 기체 투과도를 측정하였다. 기체 투과도 계산은 다음 eqn. (1)을 이용하였다.

$$P = \left(\frac{dp_1}{dt} \right) \frac{V_1 \times l \times T_0}{p_0 \times A \times \Delta p \times T} \quad (1)$$

투과도 P는 시간에 따른 압력의 비(dp_1/dt), 하부 체적(V_1), 막의 두께(l), 표준 온도(T_0)와 압력(p_0), 막의 유효면적(A), 막의 상·하부 압력 차(Δp), 측정 온도(T)로 표현된다[13].

2.3. In-situ법을 이용한 기체 투과도 측정

GC를 이용하여 실시간으로 고분자전해질막의 기체 투과도를 측정하기 위해 단일 기체(H₂)에 대해서 측정온도 30~90°C, 상대 습도 50/100% 일정한 유속으로 공급하였다. 실시간 기체 투과도 계산은 다음 eqn. (2)을 이용하였다.

$$P(\text{cm}^2/\text{sec}) = \left(\frac{C_B}{dt} \right) \frac{V_B \times l}{C_A \times A} f \quad (2)$$

투과도 P는 시간에 따른 기체 농도의 비(C_B/dt), 양극 유로 체적(V_B), 막 두께(l), 음극의 기체 농도(C_A), 막의 유효체적(A), 변환 상수(f)로 표현된다[14].

2.4. 분석 및 평가

Time-lag법을 이용한 기체 투과도 측정을 위해 산처리된 필름 샘플(샘플크기 : 2 × 2 cm²)을 가지고, 필름 샘플 상부의 압력과 하부의 압력을 조절하여 위 eqn. (1)식에 대입하여 기체 투과도를 구하였다.

또한, 설계된 PEMFC에 산처리된 필름 샘플(샘플크기 : 8 × 8 cm²)을 체결하고 습도와 온도를 조절한 가스를 음극에 고순도 수소 가스를, 양극에는 아르곤 가스를 일정 유속으로 공급하고 일정 주기로 양극에서 배출된 가스를 응축기(-10°C)를 통과한 후 GC를 통해 수소 농도를 측정하였다. 측정된 수소 농도를 eqn. (2)식을 통해 실시간 기체 투과도를 구하였다.

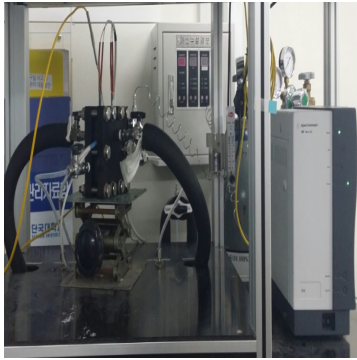


Fig. 1. Contents of *in-situ* gas permeability measurement.

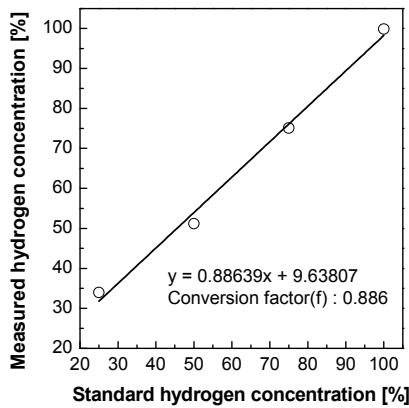


Fig. 2. Calibration curve of gas chromatography for hydrogen measurement.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 분리막 소재의 물질 투과 전달메커니즘은 용해-확산(Solution-diffusion)이 대표적이다. 용해-확산은 상대적으로 높은 압력에서의 기체가 분리막의 표면에 확산하여, 내부로 물리적 흡착이 일어나 확산해 간다[15].

실제 가동 중인 연료전지와 같은 온도 습도 조건 하에서의 실험을 진행하기 위해 PEMFC를 station, GC, 응축기를 이용하여 기체 투과도를 측정한다. Fig. 1은 실제 가동 중인 PEMFC의 기체 투과도를 측정하는 장치이며, 음극, 양극에 각각 가스 유입구와 배출구, 양극에서 배출된 기체는 아래 응축기를 지나 GC로 유입되게 되어있다. GC의 정량적 분석을 위해 Calibration gas를 이용하여 측정된 수소 가스의 농도를 분석하여 Fig. 2의 그래프와 eqn. (2) 내의 변환 상수(f)를 얻을 수 있다[14].

수소 가스의 정량적 분석을 통해 GC 분석도 정확함을 확인한 후, 음극에는 수소 가스 양극에는 아르곤 가스

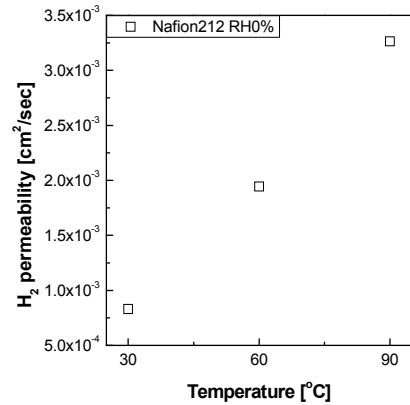


Fig. 3. Hydrogen gas permeability using *in-situ* measurement in dry state.

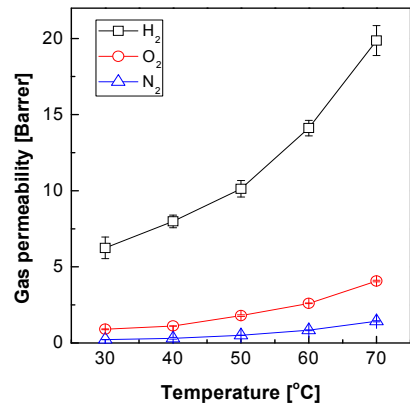


Fig. 4. Hydrogen gas permeability using time-lag method in dry state.

를 500 mL/min 유속으로 공급해주며 양극 배출구의 가스 중 수소의 농도를 무 가습 상에서의 cell 온도에 따라 측정해 수소 가스 투과도의 온도 의존성을 Fig. 3에서 확인하였다[16].

이와 비교하기 위해 Fig. 4는 무 가습 상태에서의 Nafion212의 기체 투과도를 Time-lag법을 이용하여 측정한 데이터이다. Barrer은 기체 투과도 단위이며, $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ cm s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ cmHg}^{-1}$ 이다. Barrer은 압력이 영향이 변수로 포함되어 있지만 온도에 대해서는 변수로 포함되어 있지 않다[17]. Time-lag법을 이용하여 eqn. (1)을 통해 구한 Nafion212의 기체 투과도는 30°C에서 6 [Barrer] 정도로 측정이 되었으며, 온도가 올라감에 따라 70°C에서는 20 [Barrer] 수준까지 증가하였다. 온도가 증가함에 따라 기체 분자의 확산 속도가 증가한 효과라고 볼 수 있다[16]. 산소와 질소도 온도에 따라 투과도가 증가하는 경향이 나타났다.

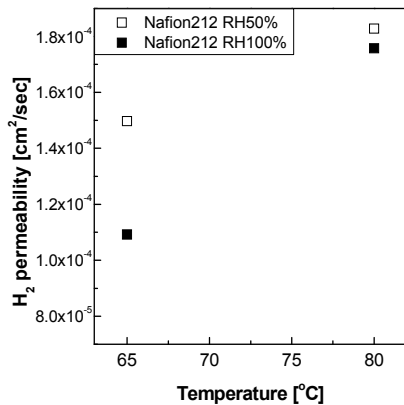


Fig. 5. Hydrogen gas permeability using *in-situ* measurement.

온도 의존성 뿐만 아니라 습도에 대한 의존성을 알아보기 위해 실제 PEMFC의 가동 조건에 맞추어 측정 온도 65/80°C에서 상대 습도 50/100%의 조건으로 기체 투과도를 측정하여 Fig. 5의 그래프로 표시하였다. 그 결과 온도에 대해서는 위의 실험과 동일하게 투과도가 증가하는 경향을 나타냈지만, 상대 습도가 증가함에 따라 수소 투과도가 줄어드는 현상이 나타났다. 이는 물을 포함한 수소 기체 분자의 체적이 건조한 수소 기체 분자의 체적보다 커져 막의 투과 현상에 관여하는 것으로 보여진다.

4. 결 론

본 연구에서는 대표적인 고분자 전해질막인 Nafion212를 사용하여 2가지 방법으로 기체 투과도를 측정 비교해 보았으며, 이를 통해 얻어진 결과는 다음과 같다.

Time-lag법을 이용하여 측정된 기체 투과도는 수소 기준 30°C에서 6 [Barrer] 70°C에서 20 [Barrer] 수준까지 증가하였으며, 이는 온도에 대한 기체 분자의 확산 속도가 증가한 효과라고 볼 수 있다. 또한, 그 기체 분자의 Kinetic diameter가 작을수록 그 효과가 큼을 확인하였다.

GC 기반의 *In-situ* 수소 투과도 측정을 통해 고온으로 올라 갈수록 Time-lag법과 같이 수소 투과도가 증가하게 된다. 하지만, 압력 차에 의한 확산을 이용한 Time-lag법과의 직접적인 비교는 어려울 것이다.

In-situ 수소투과도 분석 값을 통해 기체 투과도가 온도/습도의 의존성이 있음을 확인하였고, 온도에 증가로 인해 투과도가 증가하게 되며, 습도의 증가에서는 투과

도가 줄어드는 현상을 확인하였다.

본 연구에서는 습도와 온도 제어를 통한 기체투과도 측정을 통해, 실제 가동 중인 PEMFC의 기체 투과도를 실시간으로 측정할 수 있음을 증명하였다. 하지만, 실제 가동 중에 변화하는 압력 등은 향후 고려되어야 한다. 이러한 목적으로 *In-situ* 수소투과도 측정장비와의 hybrid system 개발 등이 검토/연구될 것이며, 그 결과는 추후로 보고될 예정이다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20153010031920).

Reference

1. M. L. Perry and T. F. Fuller, "A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century", *J. Electrochem Soc.*, **149**, S59 (2002).
2. Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, and X. C. Adroher, "A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research", *Appl. Energy*, **88**, 981 (2011).
3. D. Dunwoody and J. Leddy, "Proton exchange membranes: the view forward and back", *Electrochem Soc. Interface*, **14**, 37 (2005).
4. R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, and D. Wood, "Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation", *Chem. Rev.*, **107**, 3904 (2007).
5. S. E. Kang and C. H. Lee, "Perfluorinated sulfonic acid ionomer-PTFE pore-filling membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells", *Membr. J.*, **25**, 171 (2015).
6. A. Collier, H. Wang, X. Z. Yuan, J. Zhang, and D. P. Wilkinson, "Degradation of polymer electrolyte membranes", *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 1838 (2006).

7. H. Lee, T. Kim, W. Sim, S. Kim, B. Ahn, T. Lim, and K. Park, "Pinhole formation in PEMFC membrane after electrochemical degradation and wet/dry cycling test", *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 487 (2011).
8. K. Broka and P. Ekdunge, "Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion® 117 membrane and recast film for PEM fuel cell", *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 117 (1997).
9. A. Z. Weber, "Gas-crossover and membrane-pinhole effects in polymer-electrolyte fuel cells", *J. Electrochem Soc.*, **155**, B521 (2008).
10. D. Pye, H. Hoehn, and M. Panar, "Measurement of gas permeability of polymers. I. Permeabilities in constant volume/variable pressure apparatus", *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1921 (1976).
11. Y. Kim, J. Lee, H. Park, and Y. Lee, "Hydrogen separation of carbon molecular sieve membranes derived from polyimides having decomposable side groups", *Membr. J.*, **14**, 99 (2004).
12. D. Kim and S. Nam, "Research trend of organic/inorganic composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cell", *Membr. J.*, **22**, 155 (2012).
13. J. Chen, L. S. Loo, and K. Wang, "A novel time lag method to measure the permeation of vapor-gas mixtures", *J. Membr. Sep. Technol.*, **1**, 94 (2012).
14. C. H. Lee, S. Y. Lee, Y. M. Lee, S. Y. Lee, J. W. Rhim, O. Lane, and J. E. McGrath, "Surface-fluorinated proton-exchange membrane with high electrochemical durability for direct methanol fuel cells", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 1113 (2009).
15. D. R. Paul and Y. P. Yampol'skii, "Polymeric gas separation membranes", CRC press (1993).
16. F. Barbir, "PEM fuel cells: theory and practice", Academic Press, San Diego (2012).
17. S. Stern, "The "barrer" permeability unit", *J. Polym. Sci. A-2: Polym. Phys.*, **6**, 1933 (1968).