

## 고분자전해질 연료전지 고분자막의 특성 및 성능 비교

이대웅 · 오소형 · 임대현 · 정희범 · 유승을\* · 구영모\* · 박권필†

순천대학교 화학공학화  
57922 전라남도 순천시 중앙로 235  
\*한국자동차연구원  
31214 충청남도 천안시 동남구 풍세면 풍세로 303  
(2019년 9월 20일 접수, 2020년 2월 14일 채택)

### Comparison of Characteristics and Performance of Membrane in Proton Exchange Membrane Fuel Cells

Daewoong Lee, Daehyun Lim, Sohyeong Oh, Hoi-Bum Chung, Seung-Eul Yoo\*, Young-Mo Ku\* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 235, Jungang-ro, Suncheon-si, Jeollanam-do, 57922, Korea  
\*KATECH, 303, Pungse-ro, Pungse-myeon, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 31214, Korea  
(Received 20 September 2019; accepted 14 February 2020)

#### 요 약

고분자전해질 연료전지(PEMFC)에서 지지체에 의해 내구성을 향상시킨 강화막(Reinforced Membrane)의 개발이 국내에서 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 4 종류의 강화막의 초기 성능 및 특성을 비교하였다. 고분자막의 C-F 사슬의 양이 더 많은 강화막이 C-F 사슬의 소수성 때문에 물 확산계수가 더 작음을 보였다. 고분자막 두께가 두꺼울수록 수소투과도가 감소하고 OCV가 증가함을 확인하였다. Short 저항이  $1.5 \Omega\text{cm}^2$  이하인 막은 OCV가 0.9 V 이하이고 성능도 최저여서 Short 저항이  $3.0 \Omega\text{cm}^2$  이상이어야 함을 보였다. 현재 기준이 되는 국외 막과 비교했을 때 비슷한 국내 막도 있어서 PEMFC 고분자막의 국산화 가능성을 확인할 수 있었다.

**Abstract** – In the proton exchange membrane fuel cells (PEMFC), the development of a reinforced membrane with improved durability by a support is actively in progress in Korea. In this study, the initial performance and characteristics of four types of reinforced membranes were compared. Reinforced membranes with higher amounts of C-F chains in the polymer membrane showed lower water diffusion coefficients due to the hydrophobicity of the C-F chains. The thicker the polymer membrane, the more the hydrogen permeability decreased and the higher the OCV. Membrane with short resistance below  $1.5 \Omega\text{cm}^2$  showed OCV below 0.9 V and the lowest performance, so short resistance should be above  $3.0 \Omega\text{cm}^2$ . Compared with the current standard membrane, there was a similar domestic membrane, which could confirm the possibility of localization of PEMFC polymer membrane.

Key words: PEMFC, Reinforced Membrane, Characteristics, Performance, e-PTFE, Short Resistance

#### 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 전극의 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. 승용차용 연료전지의 고분자막은 5,000시간 정치용 연료전지(Stationary Fuel Cell)는 40,000시간의 수명이 목표이며 [6] 장시간 운전하는 동안 MEA (Membrane and Electrode Assembly)를 구성하는 요소들 중 특히 고분자막의 열화에 의해 이 같은 수명 목표를 충족시키지 못하고 있다 [7-9].

그래서 고분자막의 내구성을 강화시키기 위해 지지체(support)를

†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.

이오노머 중앙에 넣은 강화막(reinforced membrane)이 2,000년대 초반부터 사용되기 시작했다[10]. PFSA (Perfluor sulfonic acid) 이오노머에 e-PTFE 지지체를 넣은 Gore사의 특허 때문에 국내에서 고분자막을 제품화하지 못하였으나 특허기간이 만료되어 국산화를 위해 국내 몇몇 회사들이 연구개발에 박차를 가하고 있다. 전해질 막의 열화는 화학적/전기화학적 열화, 기계적(mechanical) 열화로 크게 분류된다[7]. 화학적/전기화학적 열화는 셀 내에서 발생한 라디칼/과산화수소가 고분자막을 공격해 막이 열화되는 것을 말한다[7,11]. 기계적 열화는 PEMFC 가습/건조과정에서 고분자막의 수축/팽창에 의해 고분자막이 열화되는 것인데, 강화막에서 지지체는 주로 가습/건조 과정의 물리적 열화를 방지하는 역할을 한다. 라디칼과 과산화수소에 의한 전기화학적 열화방지는 라디칼 제거제(scavenger)에 의한다[12].

본 연구에서는 국내기업들이 연구개발 중인, 지지체와 라디칼 제거제가 들어간 강화막들과 일반적으로 많이 사용되고 있는 국외 막의 초기 특성을 비교 검토하여, 국내 막의 상용화 가능성을 파악하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험방법

본 실험에 사용된 고분자전해질 막들은 e-PTFE지지체가 들어간 불소계 이오노머 막으로 국내외에서 4종류를 구입해 동일한 조건으로 막전극접합체(Membrane and Electrode Assembly, MEA)를 제조해서, PEMFC 셀에 체결해 특성들을 비교하였다. 고분자 전해질 막 양면에 데칼 방법에 의해 Pt/C 전극 입자를 코팅해 anode와 cathode 모두 Pt 함량 0.4 mg/cm<sup>2</sup> 인 MEA를 제조하였다. 전극면적

이 25 cm<sup>2</sup>인 MEA와 GDL (Gas Diffusion Layer, SGL 10BC)을 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. 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.

### 2-2. 특성 분석

수소투과 전류밀도(HCCD)는 Potentiostat (Solatron, SI 1287)을 이용한 LSV (Linear sweep voltammetry)방법으로 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[13]. 전극활성면적(ECSA, Electrochemical surface area)은 Potentiostat을 이용한 CV (Cyclic voltammetry)방법으로 측정하였다. CV는 LSV와 동일하게 가스를 주입하고, Scan rate 30 mV/sec로 전압을 변화시키면서 전류를 측정하는데, 14cycle 후 측정된 값을 택했다.

막 저항 및 부하전달 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, DC current 1A, AC amplitude 100 mA, frequency 100,000 Hz~0.1 Hz 범위에서 측정하였다.

이오노머의 화학적인 구조를 비교하기 위해 ATR (attenuated total reflection)이 부착된 FT-IR (ABB Co, FTLA 2000)을 이용했다.

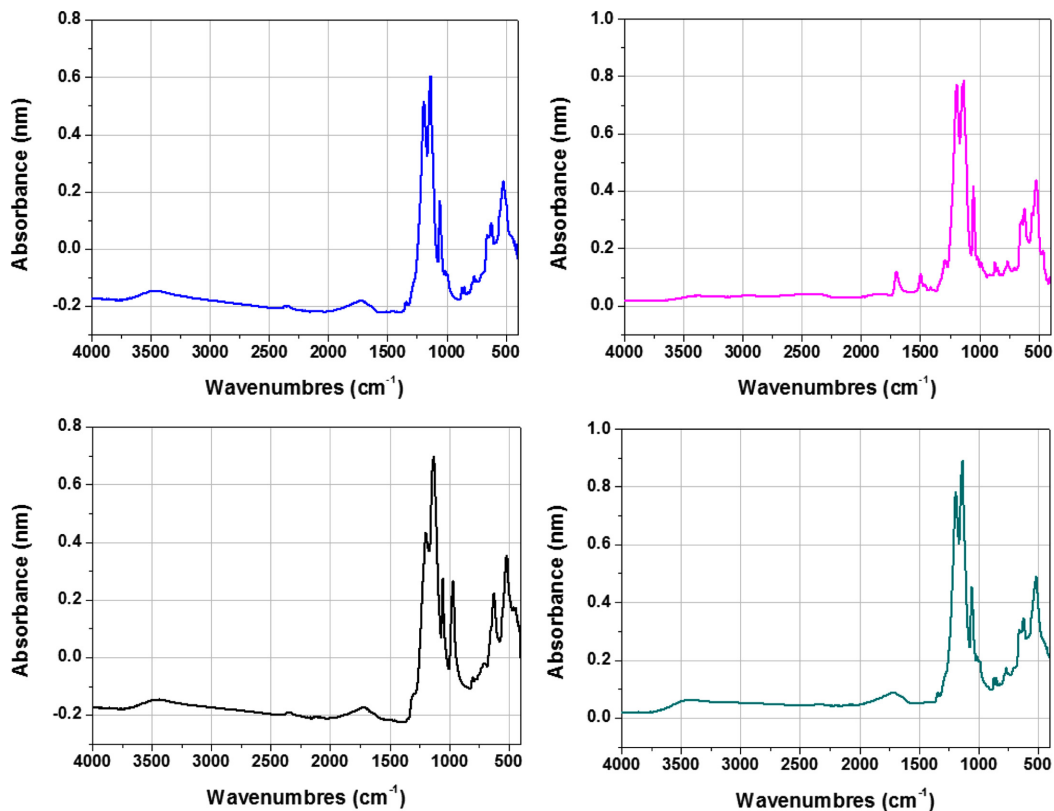


Fig.1. Comparison of FT-IR of various membranes for PEMFC.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 이오노머의 FT-IR 분석

4종류의 고분자 전해질 막의 화학적인 구조를 파악하기 위해 FT-IR 분석한 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 불소성분의 결합은 1,203  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{CF}_2$  (stretching asymmetric), 1,148  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{CF}_2$  (stretching symmetric), 982  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-F (stretching  $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$  group) 피크와 그리고 술폰산기 SO (stretching symmetric)인 1,057  $\text{cm}^{-1}$ 를 볼 수 있다. 이들 피크가 중요한데, 고분자 막간에 약간의 차이를 나타냈다. B막과 C막의 FT-IR은 일치해 같은 이오노머를 사용한 막이라고 할 수 있다. 술폰산기 SO (stretching symmetric)인 1,057  $\text{cm}^{-1}$ 의 크기는 4종류 모두 거의 동일해서 술폰산 당량(EW, Equivalent weight) 값이 거의 동일하게 되고, 동일한 두께라면 이온전도도가 비슷한 값을 갖음을 보였다. 982  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-F 피크의 차이가 크데 A막이 다른 막들에 비해 더 많은 C-F를 갖는 이오노머를 사용한 것으로 파악된다.  $\text{CF}_2$  결합의 비대칭과 대칭을 각각 나타내는 1,203, 1,148  $\text{cm}^{-1}$ 의 비가 D막은 비슷한 반면 A막은 비대칭이 상대적으로 작다.

#### 3-2. 고분자막 저항과 수소투과도 비교

Fig. 2의 임피던스에서 막의 저항을 나타내는 HFR (High Frequency Resistance) 을 비교하면  $C > B > D > A$  순이다. FT-IR 그래프에서 언급했듯이 EW 값이 거의 같은 것으로 보면, 막 전체의 두께와 지지체가 막 저항에 미치는 영향이 크다고 할 수 있다. 막 전체 두께는  $C > D > A > B$  순으로 HFR 순서와 같지 않다(Table 1). 지지체의 영향이 있는 것으로 판단되는데 지지체 두께는  $C > B > A > D$  순임을 SEM에서 볼 수 있다. B막이 전체적으로 제일 얇은데도 HFR

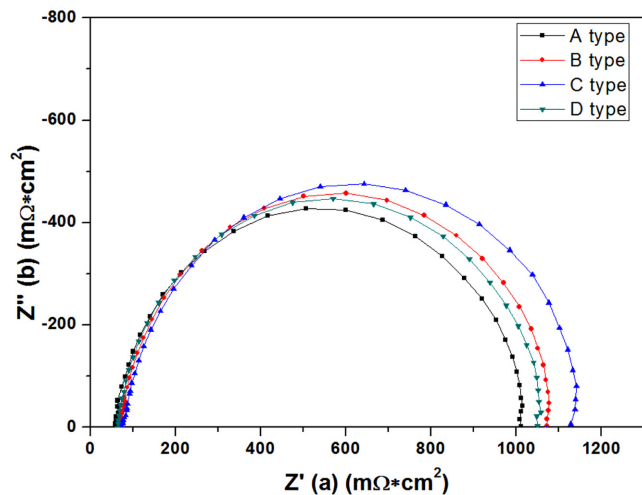


Fig. 2. Comparison of impedance of various membranes and electrode assembly for PEMFC.

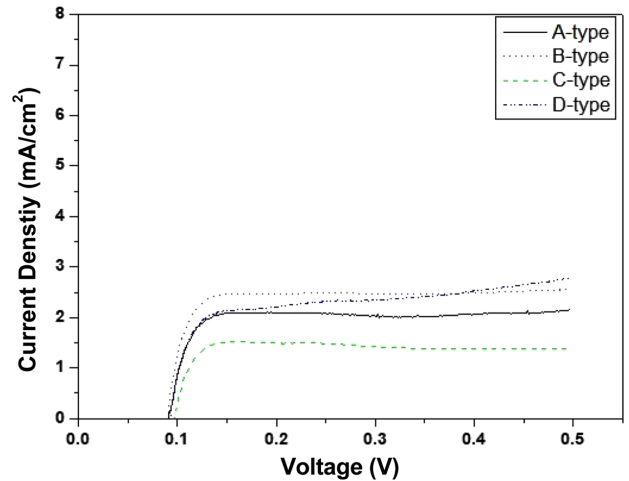


Fig. 3. Comparison of linear sweep voltammetry of various membranes for PEMFC.

이 두 번째로 큰 것이 지지체 두께가 두껍기 때문이라고 본다. 그런데 전체 두께는 거의 비슷하고 지지체가 얇은 D막이 A막보다 HFR 값이 큰 것은 지지체 내에 이오노머의 충전의 차이라고 본다. 즉 D막이 지지체 내에 이오노머가 충분히 들어가지 않아 이온전달이 잘 안 되는 층이 되어 발생한 현상이라고 본다.

Fig. 3의 LSV에 의해 수소투과도를 비교한 결과  $D > B > A > C$  순서이다. 수소투과도는 막두께의 역수이므로  $B > A > D > C$ 가 되어야 하는데 D가 제일 크게 된 것은 D에서 short 현상이 있어서라고 본다. short 현상에 의해 기온기가 상승한 D막은 0.3 V에서 HCCD를 측정했을 때 높게 나오게 된 것이다[13]. 수소투과도는 OCV와 밀접한 관계가 있는데 OCV는  $C > A > B > D$  순으로 수소투과도와 역수이다(Table 1). 즉 수소투과도가 높아지면 OCV가 낮아지는 현상과 잘 일치하고 있다.

#### 3-3. 고분자막을 통한 물의 이동 비교

Fig. 4에 전류밀도에 따른 고분자막의 통한 water flux를 나타냈다. anode에서 cathode로 흐르는 방향을 (+)로 정해서 전류밀도가 증가할수록 cathode에서 anode로 이동하는 물의 양이 증가함을 볼 수 있다. 전류밀도가 증가하면 cathode에서 생성되는 물의 양이 증가하면서 역확산하는 물의 양이 증가하기 때문이다[15]. water flux는  $C > D > B > A$  순이다. 다른 막에 비해 C-F 피크가 제일 큰 A막이(Fig. 1) C-F의 소수성에 의해 물 확산계수가 제일 작다. 즉 수소투과도와 다르게 막 두께가 제일 두꺼운 C MEA의 water flux가 제일 크다. 이와 같은 결과는 막 두께보다 물확산계수와 전기삼투계수의 역할이 더 컸기 때문이라고 본다. 즉 C막의 물확산계수가 A막보다 크고, C막의 전기삼투계수가 A막보다 작을 때 이와 같은 결과를 초래할 수 있다.

Table 1. Characteristics of reinforced membranes in PEMFC MEA

Sample	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	OCV (V)	Current Density at 0.6 V ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	HFR ( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	ECSA ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	HCCD ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	Short circuit resistance ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
A type	17.8	0.951	1029.6	58.2	37.8	2.027	3.354
B type	14.3	0.949	1077.3	68.5	36.2	2.468	4.923
C type	22.0	0.964	990.2	72.5	38.0	1.422	6.807
D type	19.1	0.898	890.6	64.6	33.8	2.340	1.258

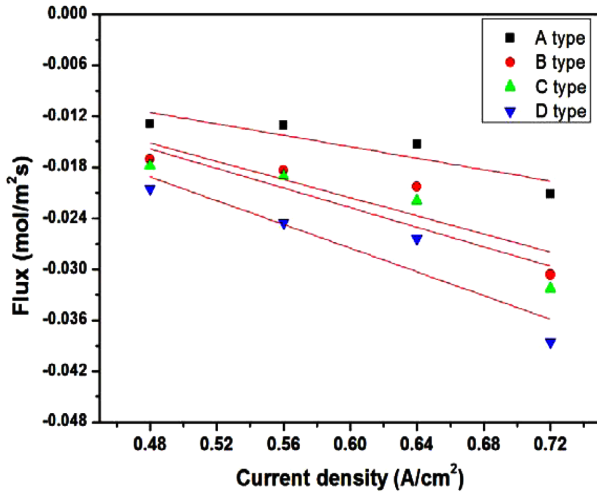


Fig. 4. Comparison of water flux through various membranes for PEMFC.

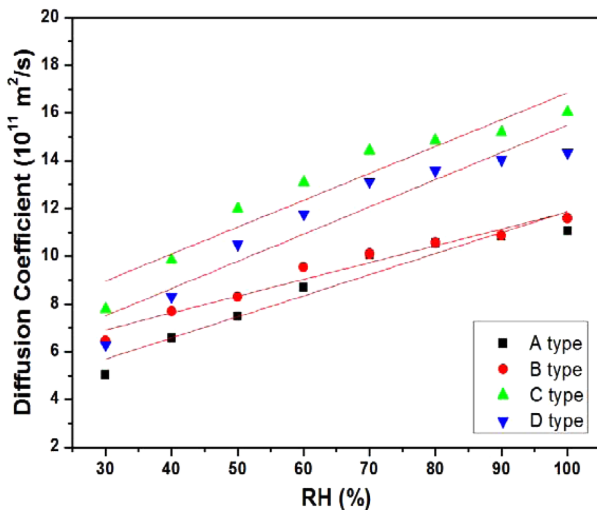


Fig. 5. Comparison of water diffusion coefficient through various membranes for PEMFC.

Fig. 5에 물확산계수를 전류흐름 없는 상태에서 측정하여 비교하였다. 물확산계수는 water flux와 다르게  $D > C > B > A$  순이다. 물확산계수는 전체두께가 아니라 단위 두께당 값이기 때문에 C막과 D막의 순서가 바뀌었다. C와 B의 이온노머가 동일한 것이지만 지지체와 제막과정의 차이로 물확산계수의 차이가 발생했음을 보이고 있다.

### 3-4. 전극활성면적과 I-V 성능 비교

Fig. 6의 CV에서 전극활성면적을 나타내는 ECSA 순서는  $C > A > B > D$  순이다. C MEA가 제일 활성면적이 높고 D MEA가 제일 낮다(Table 1). 전극을 막에 접합시키는 과정에서 동일한 조건의 데칼방법으로 수행했지만 전사율의 차이로 ECSA차이가 발생했다. 전극층에 Pt/C 전사율의 차이는 막의 영향이 있다고 할 수 있는데, 한 예로 이온노머의 side chain의 길이가 짧아지면 Tg가 높아져 hot pressing의 온도가 높아져야 하는데 낮은 온도에서 hot pressing 하게 되면 전극층이 막에 잘 접합하지 않은 것과 같은 현상이 발생

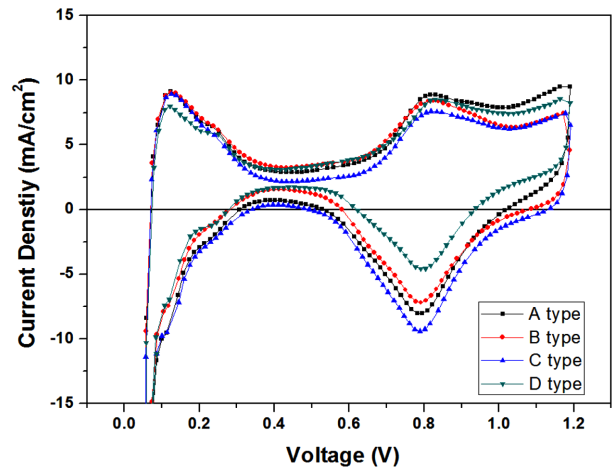


Fig. 6. Comparison of cyclic voltammetry of various membranes and electrode assembly for PEMFC.

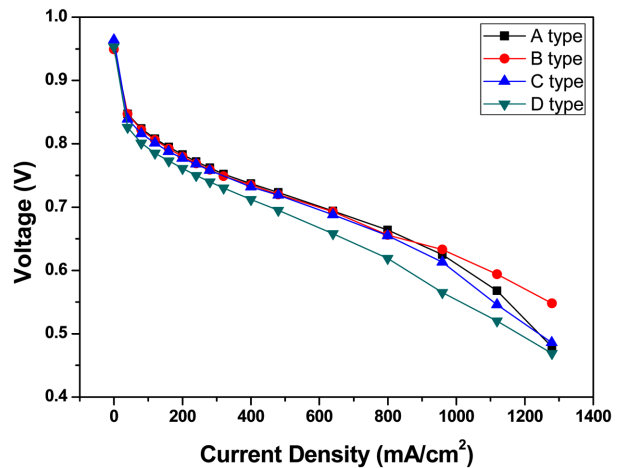


Fig. 7. Comparison of I-V curves of various membranes and electrode assembly for PEMFC.

할 수 있다. 이와 같은 결과는 I-V의 성능에 많은 영향을 주고 있다. Fig. 7의 I-V그래프에서 0.6V에서 전류밀도 값의 순서는  $B > A > C > D$  다. 전체적으로 막 두께가 두꺼운 C와 D가 얇은 B와 A보다 전류밀도가 낮지만 막 두께가 HFR과 일치하지 않기 때문에 막 두께에 의해서 I-V 성능이 결정된 것이라고 할 수 없다. B MEA와 A MEA가 막 저항과 활성면적이 중간정도이지만 I-V성능이 좋은 것은 전체 속도를 결정하는 율속단계의 속도가 높기 때문이다. D는 활성면적과 short 저항이 최저여서 C는 막 저항이 최고여서 전체반응 속도를 나타내는 I-V성능이 낮게 나온 것이라고 할 수 있다.

## 4. 결 론

PEMFC용 고분자 전해질막의 특성을 4종류의 국내외 고분자막으로 비교 실험하여 다음과 같이 정리하였다.

- (1) 다른 막에 비해 C-F피크가 제일 큰 막이 C-F의 소수성에 의해 물 확산 계수와 Water flux가 제일 작았다.
- (2) 고분자 막의 이온전도도는 전체 막 두께뿐만 아니라 지지체

두께와 지지체 내에 이오노머의 충전 등에도 영향을 받음을 보였다.

(3) 수소투과도는 고분자막의 두께에 반비례하였으며 수소투과도가 높으면 OCV가 감소함을 확인하였다.

(4) short 저항이 작은 고분자막은 OCV와 성능이 모두 낮았다.

(5) 막의 이오노머 구조 차이에 의해 hot pressing시 전극촉매의 전사량과 전극활성면적의 차이를 발생시켰다.

(6) 고분자막의 두께가 두꺼운 막은 수소투과도가 낮아 OCV는 높지만 막 저항 값이 높아 I-V 성능은 낮았다.

(7) 국내외 고분자막의 초기 특성과 성능을 비교 검토한 결과, 국내 막과 상용제품인 국외 막을 비교해 뒤떨어지지 않는 고분자막이 있어 국산화가 가능함을 확인했다.

## 감 사

본 연구는 산업통상자원부의 산업기술혁신사업(10052823)의 일환으로 수행되었습니다.

## References

1. Wang, G., Yu, Y., Liu, H., Gong, C., Wen, S., Wang, X. and 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.nedog.jp/english/index.html>(2016).
4. Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform in the European Union, [www.HFPEurope.org](http://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. Jahnke, T., Futter, G., Latz, A., Malkow, T., G. Papakonstantinou, G., Tsoitridis, P., Schott, M., Gérard, M., Quinaud, M., Quiroga, A. and Franco, A., "Performance and Degradation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells: State of the art in Modeling from Atomistic to System Scale," *Journal of Power Sources*, **304**, 207-233(2016).
7. 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, 611-612(2003).
8. 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**, 1831-1877(2006).
9. 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).
10. Gore Enterprise Holdings, Inc., "Ion Conducting Membrane Having High Hardness And Dimensional Stability," PCT/US2002/027338.
11. 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).
12. Frank, D. C., Han, L. and Jeanette, E. O., Mitigation of Perfluorosulfonic Acid Membrane Chemical Degradation Using Cerium and Manganese Ions, *ECS Transactions*, **16**(2), 1735-1747(2008).
13. 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).
14. Oh, S. H., Hwang, B. C., Lee, M. S., Lee, D. H. and Park, K. P., "Comparison of Hydrogen Crossover Current Density by Analysis Method of Linear Sweep Voltammetry (LSV) in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(2), 151-155(2018).
15. Lee, D. W., Hwang, B. C., Lim, D. H., Chung, H. B., You, S. E., Ku, Y. M. and Park, K. P., "Transport of Water through Polymer Membrane in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(3), 338-343(2019).