

## 동결/해동 조건에서 고분자막의 특성 변화 연구

박구곤<sup>1)</sup>, 임남윤<sup>2)</sup>, 손영준<sup>3)</sup>, 박진수<sup>4)</sup>, 이원용<sup>5)</sup>, 김세훈<sup>6)</sup>, 임태원<sup>7)</sup>, 김창수<sup>8)</sup>

### PROPERTY CHANGES OF POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANES WITH FREEZE/THAW CYCLES

Gu-Gon Park, Nam-Yun Lim, Young-Jun Sohn, Jin-Soo Park, Won-Yong Lee, Sae-Hoon Kim,  
Tae-Won Lim and Chang-Soo Kim

Key words : Water management (물관리), Freeze (동결), Polymer Electrolyte Membrane (고분자 전해질막), Proton conductivity(수소이온 전도도)

Abstract : Water management in polymer electrolyte membrane fuel cells(PEMFCs) is one of the most challenging issues. Freeze start-up in the automotive applications is also important research topic in the PEMFC field. Transportation of proton and separation of reactant gases are main roles of polymer electrolyte membranes. It has been known that water in the membrane conducts as a vehicle for the proton transportation. At sub-zero temperature, the frozen water blocks the access of reactant gases to the active sites of electrode as well as occurs the physical destruction of fuel cell structures. In this study, property changes of electrolyte membranes in the freeze conditions(at -25°C) were investigated. For the various amount of water contained membranes, the property changes, especially for the proton conductivity, were observed after several times of freeze/thaw(-25~80°C) cycle.

#### 1. 서 론

청정 고효율의 장점을 가지는 연료전지 기술 중 PEMFC는 전기자동차의 동력원으로 개발이 활발히 진행되고 있으며, 많은 관심을 모으고 있다. PEMFC에서 전해질막은 연료와 산소의 분리 및 수소이온 전달 등의 역할을 담당하고 있으며, 전해질 막으로 주로 사용되는 나피온은 적당한 수분이 존재하는 조건에서 높은 수소이온의 전도성을 가지므로 수소이온의 원활한 이동을 위해서는 연료극과 공기극에 공급되는 기체에 대한 가습이 요구되며 공기극에서는 물이 생성되므로 연료전지 스택의 상용화를 위해서는 물관리 최적 기술 개발이 필요하다. 자동차용 연료전지 발전 모듈의 경우는 영하의 조건에서 운전을 시작할 상황도 고려해야 하므로 결빙조건을 고려한 물관리 기술개발 또한 반드시 필요하다.

전체 스택에서의 물거동 현상에 관한 이해를 하고자 하였으며, 이를 위해 스택을 구성하는 각각의 구성품에 대해 우선적으로 연구를 시작하였다. 특히 본 논문에서는 수소이온이 이동하는 전

해질인 고분자막에 대해서 동결 및 동결/해동 반복 조건에서의 특성변화 확인을 통하여, 고분자

- 1) 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단  
E-mail : gugon@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3782 Fax : (042)860-3104
- 2) 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단  
E-mail : nyilm@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3599 Fax : (042)860-3104
- 3) 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단  
E-mail : yjsohn@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3781 Fax : (042)860-3104
- 4) 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단  
E-mail : park@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3306 Fax : (042)860-3104
- 5) 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단  
E-mail : wy82lee@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3574 Fax : (042)860-3104
- 6) 현대자동차 환경기술연구소  
E-mail : saehoon@hyundai-motor.com  
Tel : (031)368-7959 Fax : (031)368-7622
- 7) 현대자동차 환경기술연구소  
E-mail : twlim@hyundai-motor.com  
Tel : (031)368-7959 Fax : (031)368-7622
- 8) 한국에너지기술연구원 고분자연료전지연구단  
E-mail : cskim@kier.re.kr  
Tel : (042)860-3573 Fax : (042)860-3104

연료전지 스택의 물관리를 위한 기초 자료를 제시하고자 하였다.

## 2. 실험

냉시동(freeze start-up) 조건을 살펴보기 위해 환경챔버 내에서 전해질 막이 동결되는 온도에 따른 수소이온의 전도성을 측정하였다. 전해질 막으로는 듀폰사의 나피온막(Nafion 112)을 이용하였으며, 측정은 영하 25°C 이하의 범위까지 행해졌다. 동결/해동 반복에 의한 전해질 막의 특성변화는 동결/해동(-25°C/80°C)을 총 10회 반복하여 반복 횟수에 따른 막의 수소이온 전도도 및 기체투과도를 측정하여 분석하였다. 동결/해동 반복과정은 나피온막을 80°C의 증류수로 충분히 수화시킨 후 영하 25°C로 설정된 환경챔버(그림1의(b))에서 30분간 유지시켰으며 이 과정을 반복하여 수행하였다. 본 연구에서는 반복 과정을 10번 수행하였고 1, 2, 4, 6, 10번째 샘플에 대하여 25°C의 온도조건과 80°C(그림1의(a))의 온도조건에서 수소이온전도도를 측정하였고, 동결/해동 조건을 거치지 않은 경우와 비교하였다. 막의 수소이온전도도는 4-probe법을 이용하여 임피던스측정기를 통해 측정된 막의 저항값으로 계산 되어졌다. 기체 투과도의 측정은 1, 6, 10번 반복한 후의 샘플에 대하여 수행하였다.

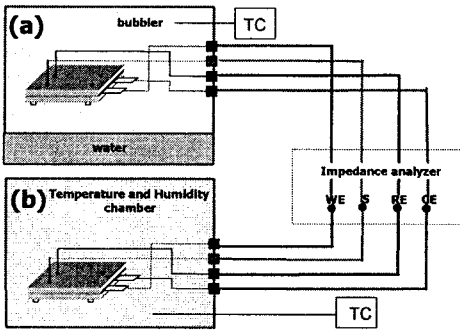


Fig. 1 Proton conductivity measurement at the condition of (a) 80°C hydration by vapor and (b) freeze.

## 3. 결과 및 분석

Fig. 2는 온도 변화에 따른 나피온막의 수소이온전도도를 나타내고 있다. 영하 25°C의 동결조건에서 막의 수소이온전도도를 측정하기 전에 상온에서 나피온막의 수소이온전도도를 측정된 값인  $0.98 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 로 문헌에 알려진 값인 0.1S/cm과 유사한 값을 얻었다<sup>(1)</sup>. 동결과정 중에 수소이온전도도는 온도(셀의 온도) 감소에 따라서 지속적으로 감소하였으며 영하25°C이하의 온도범위에서는 수소이온의 전도성을 확인할 수가 없었다. 이와 같이 나피온막이 장착된 셀의 온도가 영하 25°C 정도에서 막이 완전히 동결된 것으로 사료되며, 나피온막 내부에 존재하는 물의 경

우, 약 영하 17°C에서 동결 및 해동이 일어난다는 DSC분석결과<sup>(2)</sup>와 비교해 볼 때, 수분의 완전 냉동에 의해 더 이상 수소이온이 이동할 수 없는 경우로 판단할 수 있다.

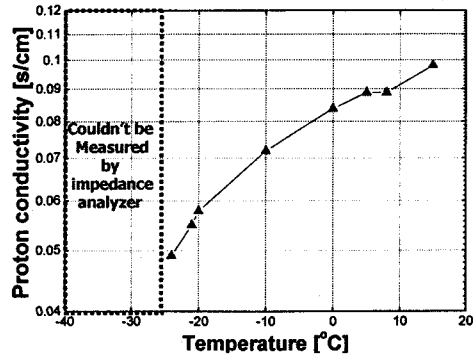


Fig. 2 Proton conductivity with decreasing temperature.

Fig. 3에는 동결/해동의 반복횟수에 따른 수소이온 전도도의 결과를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 영하 25°C 범위까지 동결/해동 반복에 따라서 수소이온전도도의 변화를 확인할 수 있다. 10회의 반복실험동안 변화가 거의 없는 것으로 나타났으며 동결/해동의 반복 조건을 거치지 않은 나피온막의 값과도 차이가 거의 없음을 볼 수 있어, 영하 25°C의 조건 범위에서는 나피온막 자체가 가지는 수소이온의 전도성 측면의 성능저하는 없음을 알 수 있다.

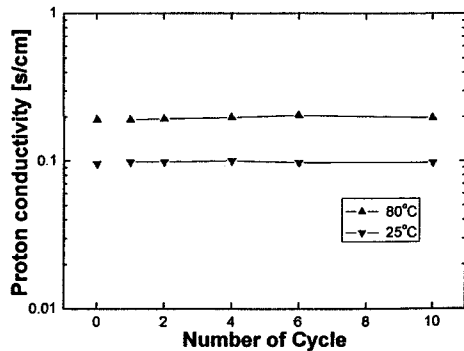


Fig. 3 Proton conductivity changes with freeze/thaw cycles.

동결 조건에서 발생하는 물의 부피변화가 전해질막의 물리적인 성능에 미치는 영향을 확인하기 위해, 나피온 막에 대한 기체투과도의 변화를 조사해 보았다. Fig. 4에서는 동결/해동 반복 횟수에 따른 기체투과도 측정결과를 볼 수 있다. 각 사이클에 따라 다소의 차이를 보이지만 전체적으로 성능저하의 경향성은 전혀 찾아볼 수 없다. 수소이온전도도와 마찬가지로 기체 투과도 역시 동결/해동의 반복횟수에 따

라서 기체투과도에도 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

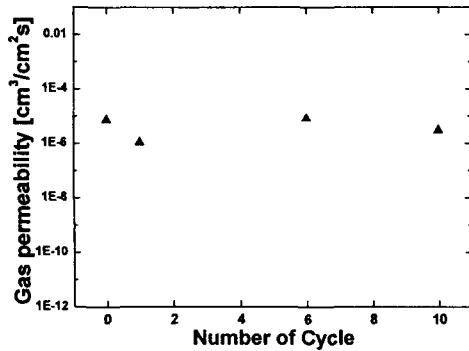


Fig. 4 Gas Permeability changes with freeze/thaw cycles.

#### 4. 결론

본 연구에서는 물관리 최적 기술 개발을 위한 기초 연구로 전체 스택 중, 전해질 막에 대해 freeze start-up 조건 즉, 동결/해동 반복에서 전해질막의 특성변화를 확인해 보았다. 냉시동 조건에서 막 자체의 물성이 변화하는지의 여부는 각 사이클에 따른 수소이온의 전도도 및 기체투과도 변화의 확인을 통해 알아보았으며, 본 연구에서 행해진 실험범위인 영하 25℃, 10회의 반복 동결/해동 범위에서는 눈에 띄는 변화를 확인할 수 없었다. 본 결과는 냉시동시 영하 25℃에서는 적어도 전해질 막 자체의 물성저하에 의한 연료 전지 스택의 성능저하 문제는 큰 고려 대상이 아님을 알려준다.

나아가서 전해질 막 측면에서의 물관리는 전해질 막 자체 보다는, 촉매 및 GDL과의 계면 사이에 존재하는 액상의 수분이 전체 활성면에 blocking하지 않는 조건을 찾는 방향으로 진행되어야 함을 알 수 있다.

#### References

- [1] F. C. Walsh, Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes. Journal of The Electrochemical Society, 2002; 149(12); A1556-A1564.
- [2] J.W. Paquette and K. J. Kim, "Behavior of ionic Polymer-Metal Composites Under Subzero Temperature Conditions. Proceedings of IMECE'03, 2003 ADME Internatnional Mechanical Engineering Congress, Washington DC, November 2003