

고분자 전해질 연료전지용 Poly(arylene ether sulfone) 막의 특성

정재진 · 신용철* · 이무석* · 이동훈* · 나일채** · 이 호** · 박권필†

순천대학교 화학공학과
540-742 전남 순천시 매곡동 315
*코오롱인더스트(주) Eco연구소 중앙기술원
446-797 경기도 용인시 기흥구 마북동 207-2
**(주)CNL Energy

540-742 전남 순천시 매곡동 315
(2013년 7월 19일 접수, 2013년 8월 2일 수정본 접수, 2013년 8월 16일 채택)

Characteristics of Poly(arylene ether sulfone) Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cells

Jae-Jin Jeong, Yong-Cheol Shin*, Moo-Seok Lee*, Dong-Hoon Lee*, Il-Chai Na**, Ho Lee** and Kwon-Pil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon-si, Chonnam 540-742, Korea

*Kolon Research Institute, 207-2 Mabuk-dong, Giheung-gu, Youngin-si, Gyeonggi 446-797, Korea

**CNL Energy Co, 315 Maegok-dong, Suncheon-si, Chonnam 540-742, Korea

(Received 19 July 2013; Received in revised form 2 August 2013; accepted 16 August 2013)

요 약

최근에 저가의 고분자 전해질 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC)용 비불소계 전해질 막 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 PEMFC 운전 조건에서 Poly(arylene ether sulfone)(PAES) 막과 불소계막의 특성을 비교하였다. I-V 분극곡선, 수소투과도, 전기화학적 표면적, 막저항 및 부하 전달 저항 등을 측정 분석했다. PAES 막은 상대습도 100%에서는 불소계 막과 비슷한 성능을 보였으나 낮은 상대습도에서 이온전도도가 낮아 성능감소가 컸다.

Abstract – Recently, there are many efforts focused on development of more economical non-fluorinated membranes for use in PEMFCs (Proton Exchange Membrane Fuel Cells). In this study, characteristics of poly(arylene ether sulfone)(PAES) were compared with fluorinated membrane at PEMFC operation condition. I-V polarization curve, hydrogen crossover, electrochemical surface area, membrane resistance and charge transfer resistance were measured. PAES membrane showed similar performance compared with fluorinated membrane at 100% relative humidity, but the performance of PAES membrane decreased largely due to low ionic conductivity at low relative humidity.

Key words: PEMFC, Poly(arylene ether sulfone), Non-fluorinated Membranes, Relative Humidity, Ionic Conductivity

1. 서 론

높은 효율과 청정에너지의 특성을 지닌 연료전지는 에너지 및 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 대체에너지로써 최근에 국내외에서 상용화를 위한 연구개발이 본격적으로 진행되고 있다. 특히 비교적 낮은 운전온도에서 고체 고분자막을 사용해 높은 효율을 보임으로써 수송용 및 정치용으로 사용하기에 모두 적합한 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 상용화에 근접해 있는데, PEMFC의 상용화에 있어서 넘어야 할 장벽은 높은 가격과 짧은 수명이다[1,2]. 전극과 전해질막의 가격이 전체 PEMFC 가격에서 많은 부분을 차지하는데, 전해질막으로 고가의 불소계막을 사용하는 대신 탄화수소

계막을 사용해 가격을 낮추고자 하는 연구개발이 활발히 진행되고 있다.

정치형 PEMFC는 40,000시간, 수송용 PEMFC는 5,000시간의 수명이 요구되고 있으나[3] 낮은 온도의 운전 조건임에도 불구하고 아직 수명이 짧은 문제점이 있다. 특히 수송용으로 사용되는 PEMFC는 잦은 On/Off 반복과 냉 시동, 진동 등 열악한 운전 조건으로 인해 그 수명은 더욱 짧을 수밖에 없다[4-9]. 수명을 짧게 하는 열화 원인은 PEMFC를 구성하는 여러 요소에 모두 존재하지만 PEMFC의 핵심 요소인 고분자 전해질막의 열화가 장시간 운전 후 PEMFC 성능저하에 많은 영향을 주고 있다. 고분자막의 열화원인은 크게 열에 의한 열화(thermal degradation), 수축 팽창 및 압력 등에 의한 물리적인 열화(mechanical degradation)와 이온 오염, 라디칼에 의한 전기화학적 열화를 포함한 화학적인 열화(chemical degradation)

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

로 분류할 수 있다[3]. 이들 열화영향은 불소계고분자막이나 탄화수소계고분자 막 모두에 적용되는 것인데 일반적으로 탄화수소막이 불소계막에 비해 내구성이 약해 이를 보완하고자 많은 연구들이 진행되고 있다.

본 연구에서는 탄화수소막으로 Poly(arylene ether sulfone) (PAES)에 폴리이미드를 강화시킨 고분자막의 특성을 연구하였다. 고분자 전해질막으로 PAES 막의 제조 및 성질에 대한 연구들[10-15]이 있으나, PEMFC 운전조건에서 성능과 특성을 연구한 내용이 보고되지 않아 본 연구에서 불소계막과 비교 검토하였다.

2. 실험

슬론화된 PAES 막은 (주)코오롱인더스트리로부터 제공받았다. PAES 막은 폴리이미드로 강화시킨 것으로 두께 38 μm 막을 사용했다. PAES 막 양 면에 데칼 방법에 의해 Pt/C 전극 입자를 코팅해 anode와 cathode 모두 Pt 함량 0.4 mg/cm^2 인 MEA (Membrane and Electrode Assembly)를 제조하였다. 불소계막을 사용한 Gore Fuel Cell사의 5720 MEA를 기준으로 PAES 막 MEA의 성능 및 특성을 비교하였다. 5720 MEA는 PFSA (Perfluoro sulfonic acid) 고분자에 PTFE를 강화시킨 18 μm 두께의 막에 전극을 코팅한 것으로 수송용 PEMFC에 일반적으로 사용되고 있다.

전극면적이 25 cm^2 인 MEA를 셀에 체결하고 셀의 온도, 유량, RH 등을 Station (CNL Energy Co, Korea)으로 제어하였다.

MEA의 성능 및 특성을 측정하기 위해 I-V 분극곡선, 수소투과도, 전기화학적 표면적(Electrochemical surface area, ECSA), 막 저항 및 부하전달 저항(charge transfer resistance) 등을 측정하였다. 수소투과도는 Potentiostat (Solatron, SI 1287)를 이용한 LSV (Linear sweep voltammetry) 방법으로 수소투과 전류(Hydrogen crossover current)를 측정해 비교하였다. LSV는 anode와 cathode에 각각 수소(40 ml/min)와 질소(200 ml/min)를 공급하고, 셀 온도 70 $^{\circ}\text{C}$, 상대습도 100%에서 scan rate 1 mV/sec로 0~0.5 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다.

ECSA는 Potentiostat를 이용한 Cyclo voltammetry (CV)로 측정하였다. CV는 anode와 cathode에 각각 수소(40 ml/min)와 질소(200 ml/min)를 공급하고, 셀 온도 70 $^{\circ}\text{C}$, 상대습도 100%에서 scan rate 30 mV/sec로 전압을 변화시키면서 전류를 측정하는데, 16 cycle 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, 셀 온도 70 $^{\circ}\text{C}$, 상대습도 100%, DC current 1A, AC amplitude 100 mA, Frequency 10,000~0.1 Hz 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 단위 전지성능에 미치는 온도의 영향

상대습도 100%에서 셀 온도를 65~80 $^{\circ}\text{C}$ 로 변화시키면서 PAES 막 MEA와 불소계막 MEA의 단위전지 성능 측정된 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 이 온도범위에서 PAES막 MEA와 불소계막 MEA 모두 온도에 따른 성능에 큰 차이는 없지만, 70~75 $^{\circ}\text{C}$ 에서 최고성능을 나타내고 있으며 65 $^{\circ}\text{C}$ 에서 최고 전류밀도보다 48~60 mA/cm^2 감소

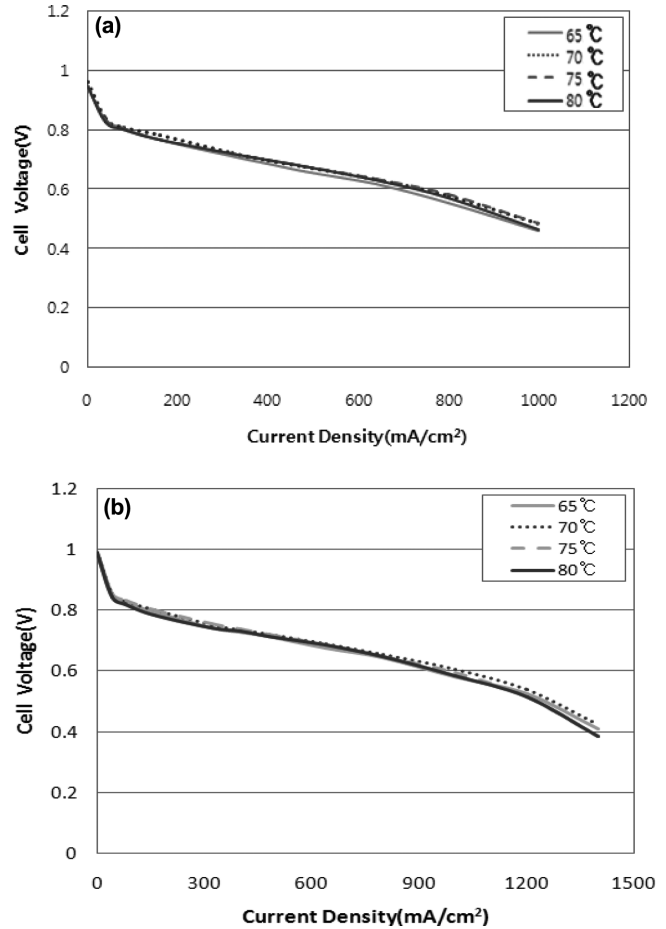


Fig. 1. I-V curves at various temperatures with (a) PAES membrane MEA, (b) PFSA membrane MEA at 100%RH.

하였다. PAES 막 MEA의 OCV와 불소계막 MEA의 OCV는 비슷한 값을 나타내고 있다. PAES 막 MEA의 전류밀도가 75 $^{\circ}\text{C}$, 0.6 V에서 불소계막 MEA보다 약 200 mA/cm^2 낮다. PAES 막 MEA의 성능이 불소계막 MEA의 성능보다 낮은 것은 PAES 막의 두께가 불소계막보다 2배 이상 두꺼워서 전해질 막의 저항이 크기 때문이라고 본다.

3-2. ECSA, 수소투과도, 임피던스

MEA 성능에 미치는 전극의 활성면적(ECSA) 영향을 확인하기 위해 PAES 막 MEA의 CV와 불소계막 MEA의 CV 측정 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 활성면적을 계산한 결과 PAE 막 MEA는 0.792 ($\text{m}^2/\text{g Pt}$) 불소계막은 0.784 ($\text{m}^2/\text{g Pt}$)로 큰 차이는 아니지만 PAES 막 MEA가 오히려 높아 I-V 성능에 미치는 전극의 영향은 작음을 확인하였다.

MEA OCV 및 성능에 미치는 전해질 막의 투과도 영향을 파악하기 위해 수소투과도를 LSV로 측정해 비교하였다(Fig. 3). PAES 막 수소투과도는 약 0.25 mA/cm^2 로 1.9 mA/cm^2 인 불소계막의 수소투과도의 1/7에도 못 미친다. 가스 투과도가 낮은 것은 탄화수소막의 일반적인 특징으로 내구성에 있어서 큰 장점이다[16]. PEMFC 고분자 전해질 막의 열화는 주로 라디칼에 의해서 발생하는데, 이 라디칼은 수소와 산소가 막을 투과해 전극 상에서 반응해 형성되므로, 가스 투과도가 작으면 그 만큼 라디칼 발생 속도가 감소하기 때문이다[17,18]. PAES 막 수소투과도가 낮아 가스 투과에 의한 OCV

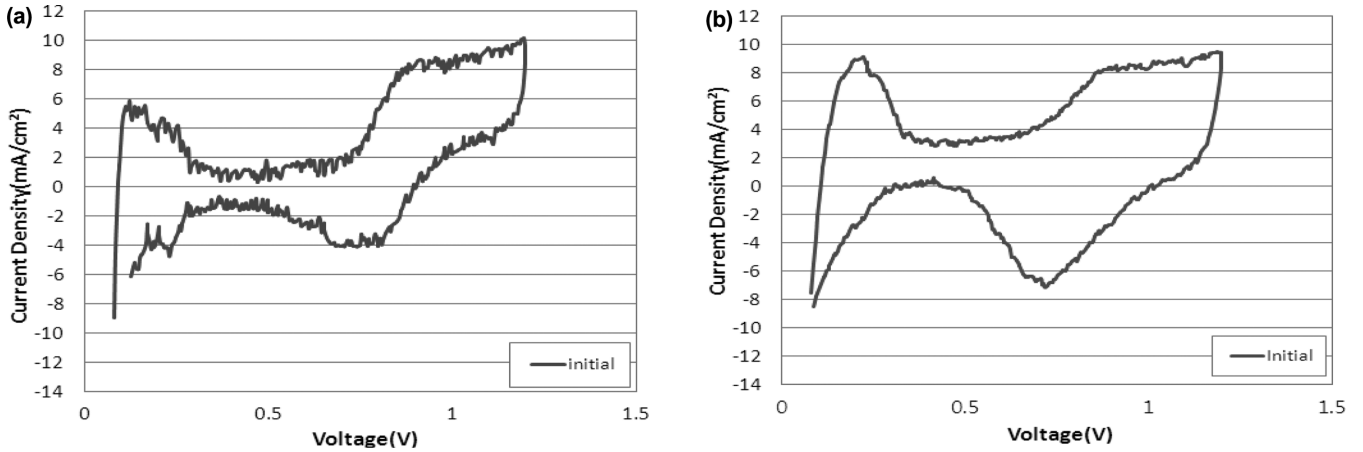


Fig. 2. Cyclic voltammety at 100%RH with (a) PAES membrane MEA, (b) PFSA membrane MEA.

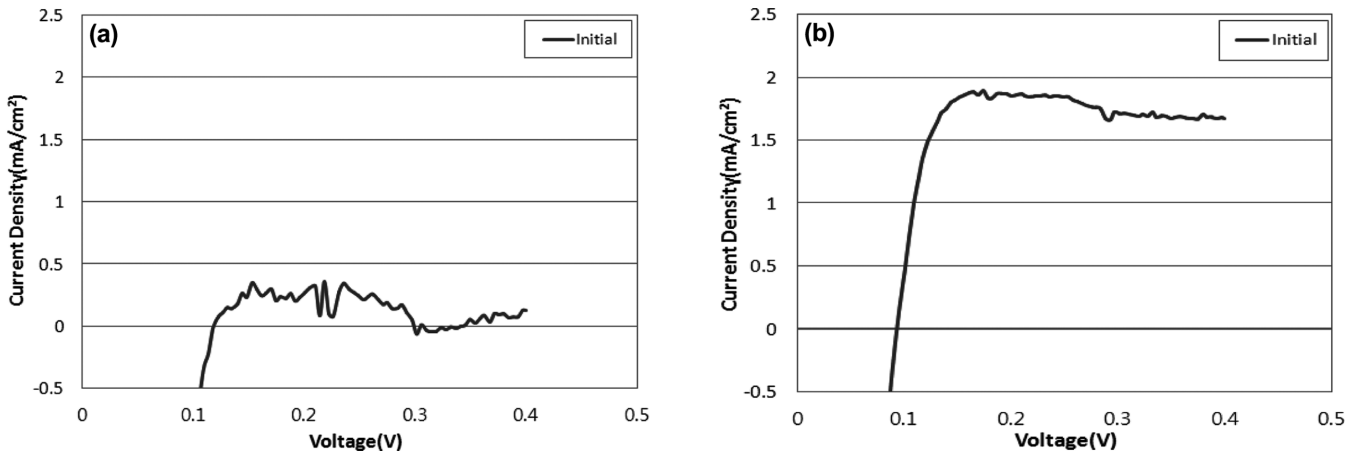


Fig. 3. Hydrogen cross over current 100%RH with (a) PAES membrane MEA, (b) PFSA membrane MEA.

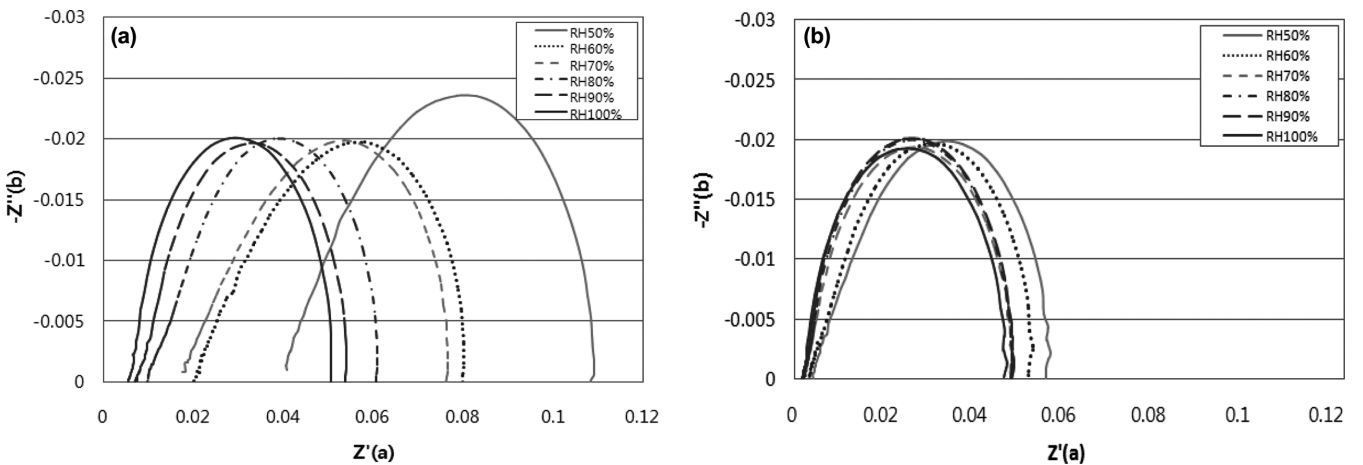


Fig. 4. Impedance analysis at various RH with (a) PAES membrane MEA, (b) PFSA membrane MEA at 70 °C.

및 성능에 미치는 영향은 없는 것으로 보인다. 임피던스 분석결과에서 보듯이(Fig. 4) RH 100%에서 불소계막의 HFR은 0.003 Ω이나 PAE 막은 0.005 Ω으로 막 저항이 높기 때문이다. 이것은 위에서 언급했듯이 PAES 막 두께가 2배 이상이어서 나타난 것으로 저항은 거리에 비례하므로 두께를 같게 하면 불소계막과 같은 성능을 얻을 수 있으리라 본다.

3-3. 단위 전지성능에 미치는 습도의 영향

단위전지 온도 65 °C에서 상대습도를 50~100%로 변화시키면서 PAES 막 MEA와 불소계막 MEA의 단위전지 성능 측정결과를 Fig. 5에 나타냈다. 불소계막 MEA는 RH 영향을 거의 받고 있지 않으나, PAES 막은 많은 영향을 받고 있다. RH 100%에 비해 RH 50%에서 성능 감소가 84.7%나 된다. 80~90%까지 비교적 성능 감소폭이

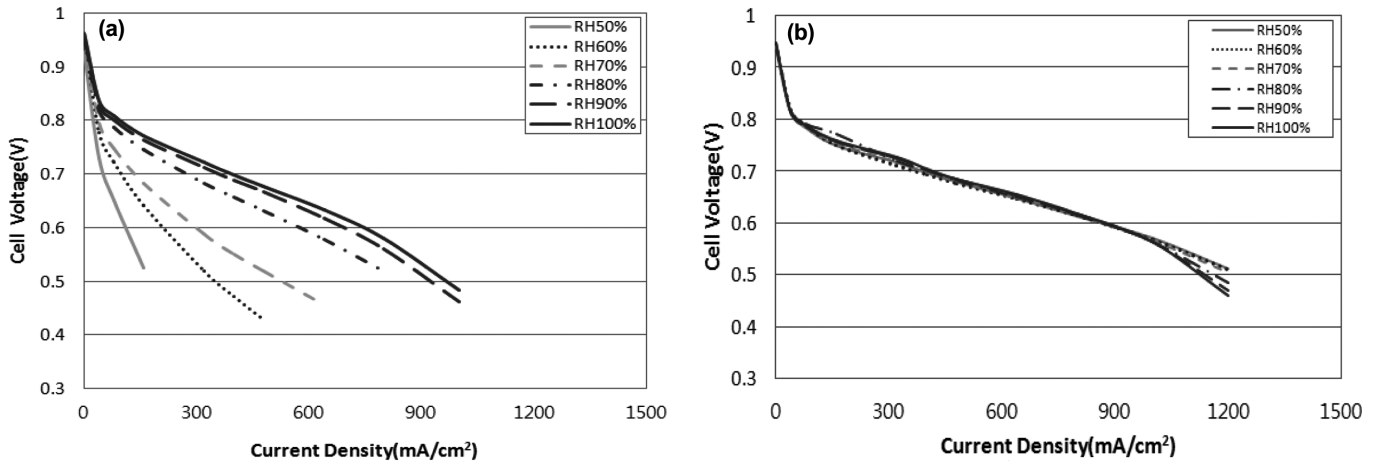


Fig. 5. I-V curves at various RH with (a) PAES membrane MEA, (b) PFSA membrane MEA at 70 °C.

작지만 70% 이하에서는 성능 감소폭이 매우 크다. PAES 막의 I-V 커브를 보면 막 저항을 나타내는 약 50 mA/cm² 이상의 영역에서 상대습도가 감소하면서 기울기가 커져 막 저항이 커짐으로써 성능이 감소했음을 보이고 있다. RH 100%에 비해 RH 50%에서 OCV도 3.2% (31 mV) 감소했다. PEMFC 운전조건 중 상대습도는 낮으면 좋은데 상대습도가 높으면 유로에서 flooding 발생 문제와 가습기의 부하가 커지는 문제가 있기 때문이다. 그러므로 PAES 막을 PEMFC에 적용해 우수한 전해질막으로 사용하기 위해서는 낮은 상대습도에서 이온전도도를 향상시키는 연구개발이 필요하다.

Fig. 4에 PAES 막 MEA와 불소계막 MEA에서 상대습도를 변화시키면서 임피던스를 측정한 결과를 나타냈다. 불소계막 MEA는 상대습도 변화에 따라 막 저항을 나타내는 반원의 앞 절편 HFR (High Frequency Resistance)의 변화가 거의 없다. 이것은 불소계막 MEA는 상대습도 50% 이상에서는 상대습도가 변하더라도 막 저항이 거의 변하지 않음을 나타낸다. 그러나 PAES 막 MEA는 상대습도가 낮아짐에 따라 HFR이 증가하였다. 즉 상대습도가 낮아짐에 따라 PAES 막의 이온전도도가 감소한 것이다. PAES 막에서 상대습도에 따라 성능이 감소하는 것이 막 저항과 관련성이 있는가를 확인하기 위해 Fig. 6에 막 저항과 0.6 V에 전류관계를 도시하였다. 저항이 증가함에 따라 전류 값이 감소하는 경향이 거의 직선에 가까워, 상대

습도에 따라 성능이 감소하는 것이 막 저항과 직접 연관됨을 확인하였다.

4. 결 론

PAES 막 MEA의 특성을 PEMFC 운전조건에서 연구한 결과를 요약해 정리하면 다음과 같다.

PAES 막 MEA의 전극 활성 면적은 불소계 막 MEA의 활성면적과 비슷하였고, PAES 막 수소 투과도는 불소계막의 1/7이 안 되었다. 그러나 PAES 막 MEA의 I-V 성능이 불소계막 MEA 비해 감소하였다. PAES 막의 두께가 불소계막 보다 약 2배 두꺼워 막 저항이 증가했기 때문에 PAES 막의 두께를 감소시키면 비슷한 성능이 나올 것이라고 본다. 65~80 °C 온도 범위에서 I-V 성능에 미치는 온도의 영향이 PAES 막과 불소계막 모두 크지 않았다.

상대습도 50~100%에서 불소계막은 습도의 영향을 거의 받지 않았으나 PAES 막 MEA는 상대습도 50%에서 상대습도 100%일 때보다 성능이 1/3이 안 되었다. 상대습도가 내려갈수록 막 저항 값이 커져 PAES MEA의 성능이 감소함을 임피던스를 분석해 확인하였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 World Premier Materials (WPM, 10037748) Program의 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).
- 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., Chiches-

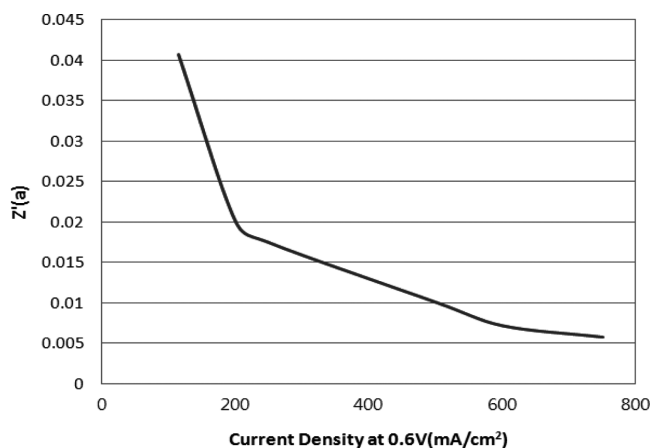


Fig. 6. High frequency resistance vs current density at 0.6 V with PAES membrane MEA.

- ter, England, 611-612(2003).
4. 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).
 5. Knights, S. D., Colbow, K. M., St-Pierre, J. and Wilkinson, D. P., "Aging Mechanism and lifetime of PEFC and DMFC;" *J. Power Sources*, **127**, 127-134(2004).
 6. 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. Hydrog. Energy*, **31**, 1838-1854(2006).
 7. Pozio, A., Silva R. F., Francesco, M. D. and Giorgi, L., "Nafion Degradation in PEFCs from End Plate Iron Contamination;" *Electrochim. Acta*, **48**, 1543-1548(2003).
 8. Xie, J., Wood III, D. L., Wayne, D. N., Zawodinski, T. A., Atanasov, P. and Borup, R. L., "Durability of PEFCs at High Humidity Conditions;" *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A104-A113(2005).
 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. Steel, B. C. H. and Heinzl, A., "Materials for Fuel-cell Technologies;" *Nature*, **414**, 345-352(2001).
 11. Hickner, M. A., Ghassemi, H., Kim, Y. S., Einsla, B. R. and McGrath, J. E., "Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs);" *Chem. Rev.* **104**, 4587-4612(2004).
 12. Hill, M. L., Kim, Y. S., Einsla, B. R. and McGrath, J. E., "Zirconium Hydrogen Phosphate/disulfonated Poly(arylene ether sulfone) Copolymer Composite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells;" *J. Membr. Sci.* **283** 102-108(2006).
 13. Neburchilov, V., Martin, J., Wang, H. and Zhang, J., "A Review of Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cells;" *J. Power Sources*, **169**, 221-238 (2007).
 14. So, S. Y., Yoon, Y. J., Kim, T. H., Yoon, K. S. and Hong, Y. T., "Sulfonated Poly(arylene ether sulfone)/functionalized Silicate Hybrid Proton Conductors for High-temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells;" *J. Membr. Sci.*, **381**, 204-210 (2011).
 15. Park, J. Y., Kim, T. H., Kim, H. J., Choi, J. H. and Hong, Y. T., "Crosslinked Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) Membranes for Fuel Cell Application;" *Int. J. Hydrog. Energy*, **37**, 2603-2613 (2012).
 16. Lawrence, J. and Yamaguchi, T., "The Degradation Mechanism of Sulfonated Poly(arylene ether sulfone)s in An Oxidative Environment;" *J. Membr. Sci.*, **325**, 633-640(2008).
 17. 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**, 487-491(2011).
 18. Song, J. H., Kim, S. H., Ahn, B. K., Ko, J. J. and Park, K. P., "Effect of Electrode Degradation on the Membrane Degradation in PEMFC;" *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **51**(1), 68-72(2013).