

PEMFC 고분자막의 어닐링 온도가 내구성에 미치는 영향

이미화* · 오소형* · 박유준 · 유동근 · 박권필†

순천대학교 화학공학과
57922 전남 순천시 매곡동 315
*순천대학교 연료전지 평가센터
57922 전남 순천시 매곡동 315

(2021년 8월 9일 접수, 2021년 10월 5일 수정본 접수, 2021년 10월 20일 채택)

Effect of Annealing Temperature on the Durability of PEMFC Polymer Membrane

Mihwa Lee*, Sohyeong Oh*, Yujun Park, Donggeun Yoo and Kwonpil Park†

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

*Fuel Cell Test and Evaluation Center, Sunchon National University,
315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea

(Received 9 August 2021; Received in revised form 5 October 2021; Accepted 20 October 2021)

요 약

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 제막 과정에서 성능 및 내구성을 위해 건조와 어닐링의 열처리 과정이 필요하다. 본 연구에서는 고분자막 내구성 향상을 위한 최적의 어닐링 온도에 대해 연구하였다. 125~175 °C 온도 범위에서 어닐링하였고, 각 어닐링 온도에서 내구성의 기초 자료로 열 안정성 및 수소투과도를 측정하였다. 펜톤 반응과 OCV holding에 의해 전기화학적 내구성을 분석했다. 165 °C 어닐링 온도가 열 안정성과 수소투과도 면에서 최적의 온도였다. 펜톤 반응에서 165 °C에서 어닐링한 막의 불소유출속도가 제일 낮고, OCV holding 실험에서도 165 °C에서 어닐링한 막의 수명이 제일 길어, 165 °C가 고분자막의 내구성을 위한 최적의 온도임을 확인했다.

Abstract – In the membrane forming process of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), drying and annealing heat treatment processes are required for performance and durability. In this study, the optimal annealing temperature for improving the durability of the polymer membrane was studied. It was annealed in the temperature range of 125~175 °C, and thermal stability and hydrogen permeability were measured as basic data of durability at each annealing temperature. The electrochemical durability was analyzed by Fenton reaction and open circuit voltage (OCV) holding. The annealing temperature of 165 °C was the optimal temperature in terms of thermal stability and hydrogen permeability. In the Fenton reaction, the fluorine emission rate of the membrane annealed at 165 °C was the lowest, and the lifespan of the membrane annealed at 165 °C was the longest in the OCV holding experiment, confirming that 165 °C was the optimal temperature for the durability of the polymer membrane.

Key words: PEMFC, Membrane, Durability, Annealing, Temperature

1. 서 론

최근 국내외에서 수소에너지 시대를 맞이하여 고분자 전해질 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.

고분자 막 제조 시 제막 과정에서 열처리하는 용매를 제거하는 건조단계(Dry step)와 안정성을 확보하기 위한 어닐링 단계(Annealing step)로 구성된다. 고분자 막의 안정적인 성능과 내구성을 위해서는 어닐링 과정이 중요하다. Kamila 등[6]은 Aquivion 류의 막을 160~170 °C에서 어닐링했을 때 Nafion NR 211보다 더 높은 이온 전도도를 얻었다고 하였다. Vengatesan 등[7]은 Nafion 20% solution을 150 °C에서 3~12시간 동안 열처리했을 때 6시간에서 제일 높은 I-V 성능을 보였다. Li 등[8]은 Nafion NRE 211 H-form 막이 160 °C 이하에서 어닐링하면 습도 유도 응력이 감소한다고 했다. Park 등

† 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.

[9]은 Nafion 복합막이 190 °C에서 2시간 어닐링하면 이온전도도가 더 증가한다고 하였다. Robert 등[10,11]은 Nafion 이오노머를 120~250 °C에서 어닐링하면 물리적 거동이 향상된다고 했다. Luan 등[12]은 과불소술폰산 이오노머(Perfluorosulfonated ionomer, PFSI)를 150~230 °C 범위에서 어닐링했을 때 온도가 상승할수록 막의 함수율과 메탄을 투과도가 감소함을 보였다.

이상의 어닐링에 관한 연구 자료에서 볼 수 있듯이 대부분 어닐링이 고분자막의 성능에 미치는 영향에 관한 것들이고 내구성에 관한 연구는 거의 없는 상황이다. 그래서 본 연구에서는 어닐링이 고분자막 내구성에 미치는 영향에 대해서 연구하고자 하였다. 어닐링 온도를 변화시키며 제작한 고분자막의 내구성을 펜톤 실험과 PEMFC 단위전지에서 고분자막의 전기화학적 가속 내구성 평가 방법인 OCV holding[13,14]으로 평가하였다. 본 연구를 통해 PEMFC 고분자막의 내구성을 위한 최적의 어닐링 온도를 찾고자 하였다.

2. 실험

2-1. 고분자막과 MEA 제조

PFSA 이오노머(3M, EW:800) 용액(25 wt% in Water : Ethanol = 1 : 2)을 균일하게 만든 후, 이오노머 용액을 일정 두께로 캐스팅 하였다. 지지체 없이 이오노머만 있는 단일막으로 제작하였다. 열 처리는 건조와 어닐링 두 단계로 진행하였다. 건조는 드라이 오븐에서 85 °C로 40 min 동안 진행하였다. 어닐링은 125~175 °C 온도 범위에서 20 min 동안 진행하였다. 어닐링 온도에 따라 제조된 고분자막은 TGA/DTG, 수소투과도를 측정하여 초기 고분자막의 특성을 분석하였다. 고분자막 양면에 데칼 방법에 의해 Pt/C 전극 입자를 코팅해 anode와 cathode 모두 Pt 함량 0.4 mg/cm² MEA를 제조하였다.

2-2. 내구성 평가

Fenton 반응은 개방된 유리 반응기에서 온도(70 °C)와 교반속도를 제어하면서 진행했다. Fenton 용액은 과산화수소(30% H₂O₂, Aldrich)에 황산제일철(FeSO₄·7H₂O, ≥99%, Aldrich)을 첨가하여 제조하였다. 고분자막이 접하지 않고 Fenton 용액과 모든 면에서 접촉할 수 있게 작은 크기(0.25~0.3 cm²)의 정사각형으로 절단해 사용했다. 고분자막 시료가 Fenton 용액과 균일하게 접촉할 수 있게 마그네틱 바(5.0 cm)의 회전속도 400 rpm으로 교반하였다.

고분자막의 화학적 내구성 가속평가법(AST)은 DOE AST 프로토콜을 기준으로 하였는데, 평가 조건은 OCV, 90 °C, RH 30%, anode H₂, cathode O₂를 유입하였다.

2-3. 분석

열전도도 검출기(TCD)와 분자체 칼럼(molecular sieve column, 5A F-3847, 3.0 m, 3.0 mm ID)을 장착한 기체 크로마토그래프(GC, SHIMADZU GC-4B)로 수소 농도를 측정하였다. Injection port와 column, 검출기의 온도는 각각 100 °C, 40 °C, 110 °C를 유지하였다.

Fenton 반응은 3시간 진행하였으며 용액을 채취하여 불소이온농도를 TISAB (Total Ionic Strength Adjuster Buffer) 용액과 1:1 비율로 혼합한 후 ISE Meter (Ion Selective Electrode Meter, PH-250L, ISTEK, Inc.)로 분석하였다.

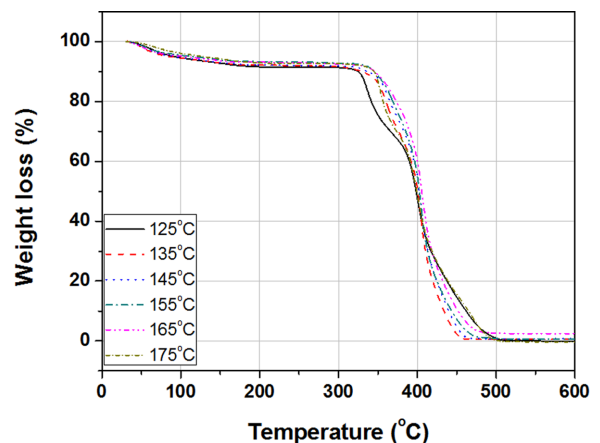
열화 전후 고분자막의 화학적인 구조 변화 측정을 위해 ATR (Attenuated Total Reflection)이 부착된 FT-IR (ABB Co, FTLA 2000)을 이용했다. Fenton 반응 후의 고분자막 표면 변화는 SEM (Scanning Electron Microscope, JSM-7100F, JEOL)을 이용하여 관찰하였으며 beam의 전위는 5 kV였다.

단락 저항(Short Resistance, SR)을 얻기 위해 NEDO의 LSV 측정법을 활용했다. LSV는 potentiostat (Solatron, SI 1287)을 이용해 측정하였고, LSV는 anode와 cathode에 각각 수소(200 mL/min)와 질소(200 mL/min)를 공급하고, 온도 80 °C, 상대습도 100%에서, scan rate는 0.5 mV/sec로 0.2~0.5 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다. SR 계산은 0.4~0.5 V 사이 LSV 직선 기울기의 역수로 산출하였다.

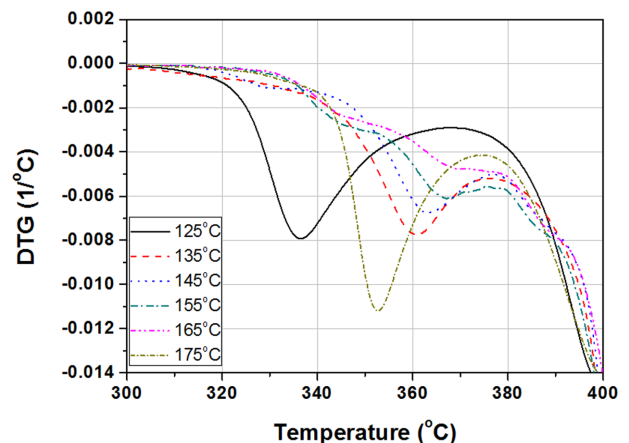
3. 결과 및 고찰

3-1. 열중량 분석 및 수소투과도 측정

어닐링 온도에 따라 제조된 고분자막의 TGA/DTG를 Fig. 1에 나타냈다. 290~500 °C 온도에서 고분자 분해에 의한 무게 감소가 뚜렷하게 보인다. 290~370 °C에서는 술폰산기가 붙어 있는 이오노머의 말단기 분해에 의한 무게 감소로[15], 어닐링 온도 125~165 °C 범위에서 열처리한 고분자막은 어닐링 온도가 상승할수록 TGA 분해



(a) TGA



(b) DTG

Fig. 1. Thermal decomposition of membranes according to annealing temperature (a) TGA (b) DTG.

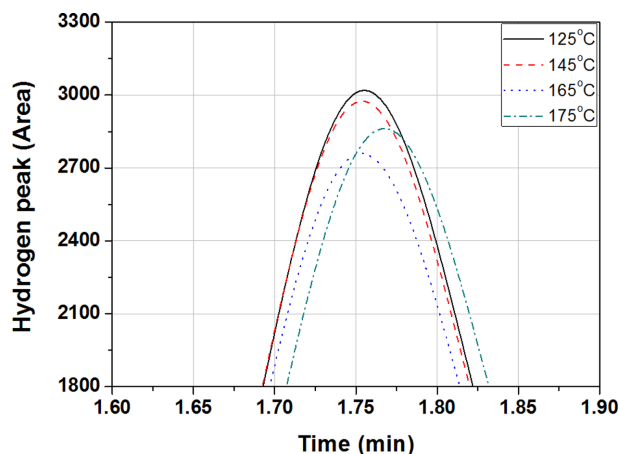


Fig. 2. Comparison of hydrogen crossover through membranes according to annealing temperature.

온도가 상승하고 무게 감소는 작아지는 경향이어서 어닐링 온도가 상승할수록 고분자막의 열안정성이 높아짐을 볼 수 있다. 그러나 어닐링 온도 175 °C의 고분자막은 어닐링 온도 125 °C 고분자막 다음으로 낮은 온도에서 분해되고 무게 감소 기울기도 제일 커서 175 °C에서 어닐링하면 온도가 너무 높아 오히려 열 안정성이 감소됨을 보였다. TGA/DTG 분석에 의해 최적의 어닐링온도는 165 °C임을 확인했다.

고분자 막의 내구성 평가 지표인 수소투과도를 GC(Gas Chromatography)로 측정한 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 어닐링 온도에 따른 고분자막의 수소투과도는 크게 차이가 나지 않았으나 165 °C에서 1638.2 ppm으로 가장 낮은 값을 나타냈다. 수소투과도가 제일 낮다는 것은 OCV holding에 의한 전기화학적 내구성 평가 시 라디칼 발생이 제일 작아서 제일 높은 내구성을 보일 수 있다는 것을 말한다. 그래서 165 °C에서 어닐링한 고분자막이 열적으로나 수소투과도 면에서 내구성이 제일 높을 수 있음을 제시한 것이다.

3-2. Fenton 실험에 의한 화학적 막 내구 평가

라디칼/과산화수소에 대한 내구성을 셀 밖에서 실험할 수 있는 펜톤 실험을 통해 열처리 온도에 따른 고분자막 최적 조건을 확인하고자 하였다. 어닐링 온도에 따라 제조된 고분자막의 불소이온 농도는 125~165 °C의 범위에서 어닐링 온도가 증가할수록 1.64 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 에서 1.211 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 로 감소하였고 175 °C에서는 1.44 $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 로 다시 증가하였다(Fig. 3). 불소이온농도가 증가할수록 고분자막의 열화는 크므로 화학적 내구 평가에서는 가장 낮게 검출된 165 °C가 최적의 고분자막 어닐링 조건인 것을 확인하였다.

고분자막의 펜톤 반응 전후의 FT-IR을 Fig. 4에 나타냈다. 어닐링 온도에 따라 열화 전후의 FT-IR의 결과는 모든 온도에서 CF_2 asymmetric stretching (1,200 cm^{-1}) 피크의 변화는 거의 없었으나 CF_2 symmetric stretching (1,140 cm^{-1}) 피크와 1,057 cm^{-1} 에서 슬 폰산기 SO (stretching symmetric) 피크 감소가 있음을 보인다[16]. CF_2 피크의 면적변화를 열화 전을 기준으로 열화 후의 감소율을 계산하여 Fig. 4(b)에 나타냈다. 어닐링 온도 125에서 165 °C로 증가할 때 13.3%에서 3.4%로 감소하다 175 °C에서 8.4%로 다시 증가하여 165 °C에서 최소 감소율을 보였다. 즉 165 °C에서 어닐링한 고분자막이 FT-IR 분석에서도 열화가 제일 적게 되었음을 보인 것이다.

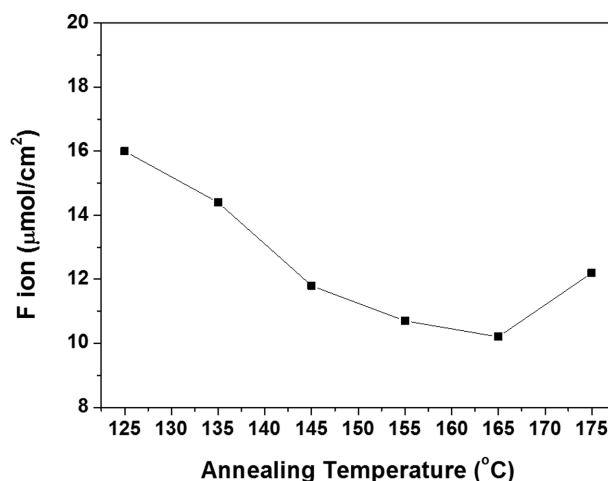
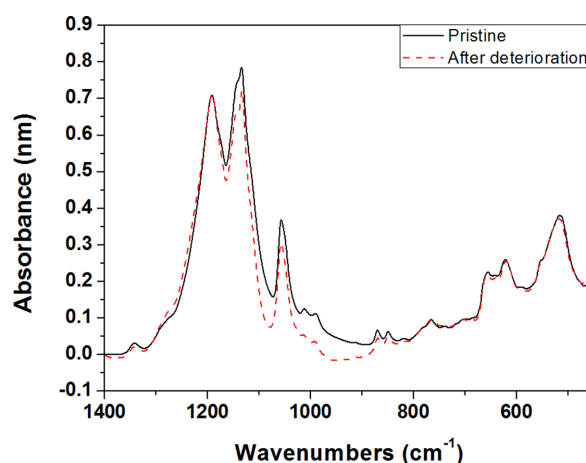
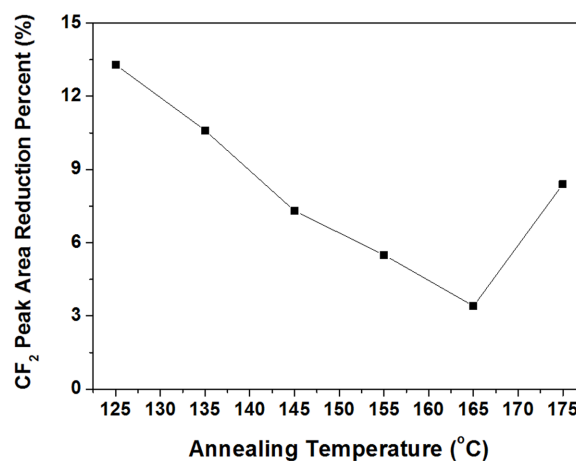


Fig. 3. Change of fluorine concentration after Fenton reaction of membranes as annealing temperature increase.



(a) FT-IR



(b) Reduction rate of CF_2 peak area

Fig. 4. Change of ionomer structure after Fenton reaction of membranes as annealing temperature increase (a) FT-IR (b) reduction rate of CF_2 peak area.

펜톤 반응 후 고분자막 표면의 SEM 이미지를 Fig. 5에 나타냈다. 펜톤 용액과 철이온이 막 안으로 들어가 막 내부에서 반응하여 발

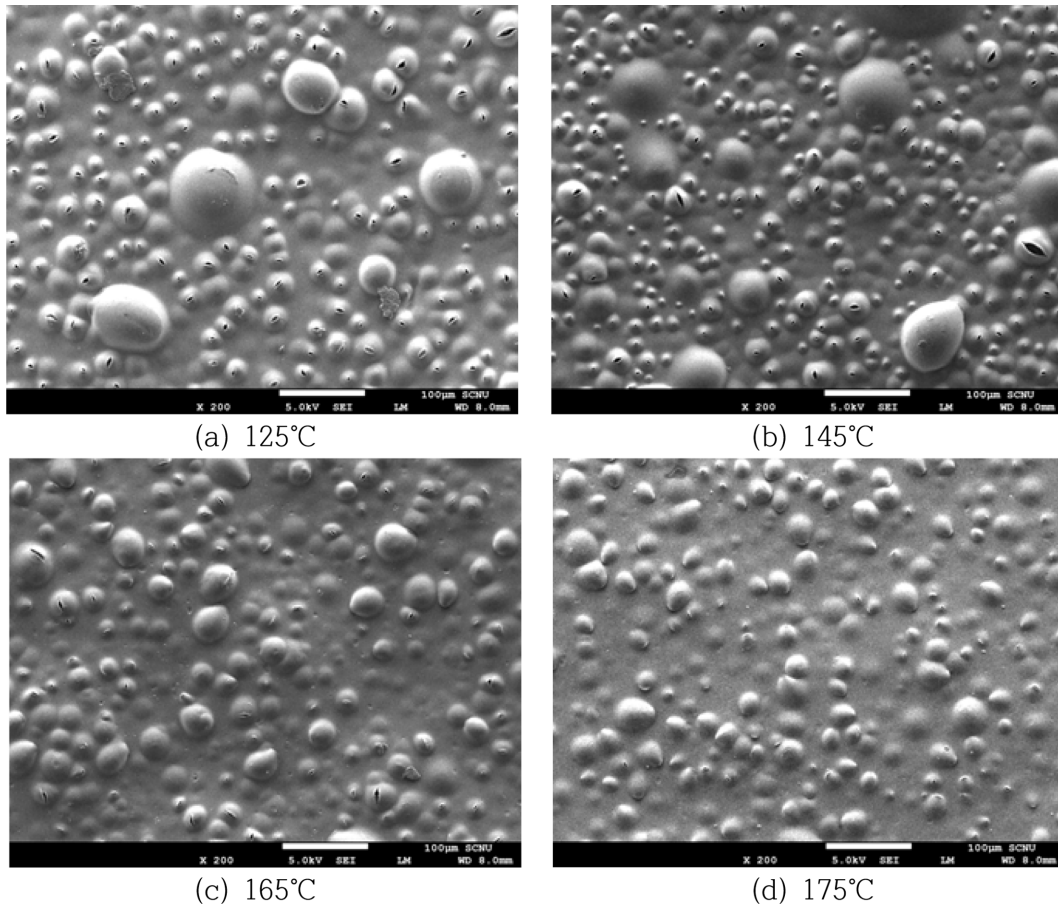


Fig. 5. SEM image of membrane surface after Fenton reaction according to annealing temperature: (a) 125 °C, (b) 145 °C, (c) 165 °C, (d) 175 °C.

생한 기체의 압력에 의해 표면이 기포처럼 변형되었다. 기포들이 막 표면 전체에 골고루 분포되어 있고, 어닐링 온도가 높을 때 기포의 수와 크기가 줄어드는 것을 관찰할 수 있다. 시편 단면과 표면을 통해 펜톤 용액과 철이온이 막 안으로 들어가므로 어닐링 온도가 높을수록 단면과 표면이 단단해져 이들의 유입량이 감소해서 나타난 결과라고 본다.

3-3. OCV Holding 실험에 의한 화학적 막 내구 평가

각 온도에서 어닐링한 고분자막의 전기화학적 내구성을 평가하기 위해, MEA 제조 후 단위전지에 체결하여 OCV holding 하면서 OCV 변화를 Fig. 6에 나타냈다. 고분자막이 라디칼에 의해 열화되면서 얇아지고 그에 따라 OCV가 감소하는데 0.85 V에 도달하면 OCV holding을 종료하였다. 종료 시점에 근접하면 OCV가 급감함을 보이는데 이렇게 급하게 전압이 감소하는 현상은 short 저항이 $1.0 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 정도 되었을 때 나타난다. 그래서 DOE의 고분자막 전기화학적 내구 평가 기준은 short 저항이 $1.0 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하이면 내구성이 다한 것으로 판명하므로, 본 실험조건에서도 short 저항 감소가 고분자막의 수명을 결정할 것이라고 본다. 125 °C에서 어닐링한 막은 10시간도 안되어 종료되었고 165 °C에서 어닐링한 막은 제일 수명이 길어 125 °C 어닐링 막보다 5배 이상 되었다. 펜톤 실험 결과와 동일하게 165 °C 어닐링 막의 내구성이 최고 높음을 실제 셀 실험에서 확인한 것이다.

Fig. 7에 short 저항 변화를 나타냈는데 모두 종료 후 short 저항

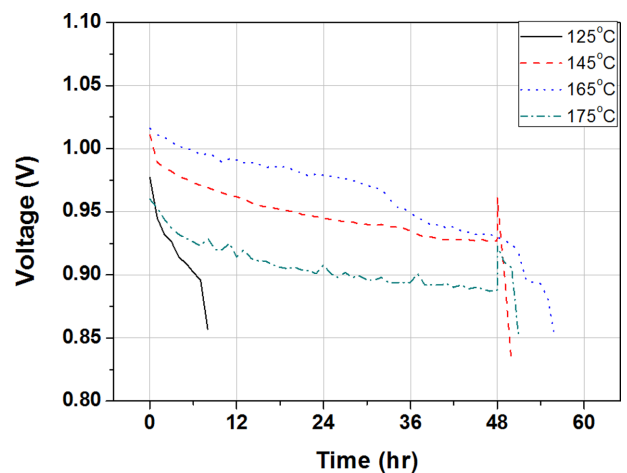


Fig. 6. Change of OCV during electrochemical accelerated durability test of membrane according to annealing temperature.

이 $0.2 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하로 나타나 short 저항 감소가 단 수명의 주 원인 있음을 보이고 있다. OCV holding 48시간에 145 °C, 165 °C에서 어닐링한 막은 $1.0 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 이상인 상태였지만 이 후 short 저항이 급감해서 몇 시간만에 $0.1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하로 감소하였다. 175 °C에서 어닐링한 막은 OCV holding 48시간에 $1.0 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하로 short 저항이 감소해 165 °C에서 어닐링한 막보다 내구성이 약한 결과를 보인 것이다.

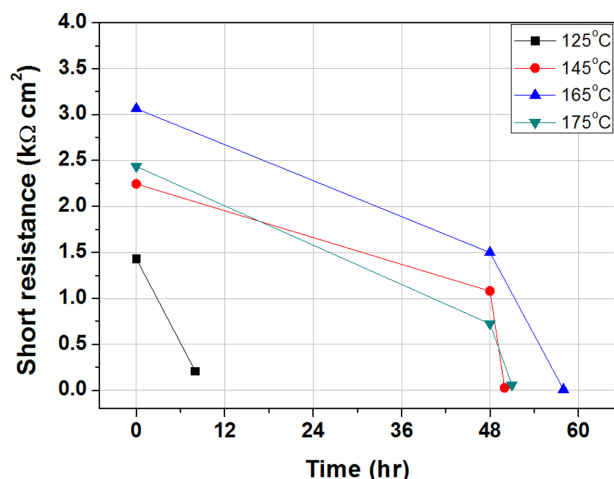


Fig. 7. Change of short resistance during electrochemical accelerated durability test of membrane according to annealing temperature.

4. 결 론

어닐링 온도가 PEMFC 고분자막의 내구성에 미치는 영향을 실험한 결과에 대하여 다음과 같이 정리하였다.

과불소술폰산(PFSA) 막의 제막 과정에 125~175 °C 온도 범위에서 어닐링하였을 때, 165 °C까지 온도가 증가하면 막의 열안정성이 증가하고 수소투과도는 감소하였으며, 165 °C에서 175 °C로 온도가 상승하면 열안정성이 감소하고 수소투과도가 증가하여 최적의 어닐링 온도는 165 °C임을 보였다.

펜톤 실험으로 라디칼과 과산화수소 공격에 의한 화학적 내구성을 평가한 결과, 어닐링 온도가 125 °C에서 165 °C로 증가할 때 불소 유출속도가 감소하다 175 °C에서는 증가해서, 화학적 내구성을 위한 최적의 어닐링 온도는 165 °C임을 확인했다. 펜톤 실험 후 FT-IR에 의한 화학적 구조 변화 분석에 의해서도 165 °C에서 CF₂ 피크가 제일 적게 감소한 것도 이를 뒷받침했다.

MEA를 제작해 단위전지에서 OCV holding에 의한 전기화학적 내구성 평가에서도 165 °C에서 어닐링한 막의 MEA 수명이 제일 길었고, short 저항 감소속도가 수명을 결정하는 인자로 작용했음을 보였다.

감 사

본 과제(결과물)는 2021년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과입니다.

References

- Wang, G., Yu, Y., Liu, H., Gong, C., Wen, S., Wang, 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).
- Department of Energy, <https://www.energy.gov>, (2016).
- New Energy and Industrial Technology Development Organization, <http://www.nedo.go.jp/english/index.html>, (2016).

- Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform in the European Union, www.HFPEurope.org, (2016).
- Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China, <http://en.most.gov.cn/eng/index.htm>, (2016).
- Kamila, M. R., Alexey, M. V. P., Elena, G. A., Ivan, R. A., Dimitri, I. V. A. and Vitaly, S. V., "Effect of Annealing on Proton Conductivity of Aquivion-Like Proton Exchange Membrane," *Key Engineering Materials*, **869**, 367-374(2020).
- Vengatesan, S., Cho, E., Kim, H. J. and Lim, T. H., "Effects of Curing Condition of Solution Cast Nafion® Membranes on PEMFC Performance," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(3), 679-684(2009).
- Li, J., Yang, X., Tang, H. and Pan, M., "Durable and High Performance Nafion Membrane Prepared Through High-temperature Annealing Methodology," *J. Mem. Sci.*, **361**(1-2), 38-42(2010).
- Park, J. S., Shin, M. S., Sekhon, S. S., Choi, Y. W. and Yang, T. H., "Effect of Annealing of Nafion Recast Membranes Containing Ionic Liquids," *J. Korean Electrochem. Soc.*, **14**(1), 9-15(2011).
- Robert, C. R. M. and Moore, B., "Procedure for Preparing Solution-cast Perfluorosulfonate Ionomer Films and Membranes," *Anal. Chem.*, **58**, 2569-2570(1986).
- Robert, C. R. M. and Moore, B., "Chemical and Morphological Properties of Solution-cast Perfluorosulfonate Ionomers," *Macromolecules*, **21**, 1334-1339(1988).
- Luan, Y. H., Zhang, Y. M., Zhang, H., Li, L., Li, H. and Liu, Y. G., "Annealing Effect of Perfluorosulfonated Ionomer Membranes on Proton Conductivity and Methanol Permeability," *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 396-402(2008).
- DOE cell component accelerated stress test protocols for PEM fuel cells. https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/pdfs/component_durability_profile.pdf. Accessed 15 Jul 2011.
- Daido University, Ritsumeikan Univ., Tokyo Institute of Technology, Japan Automobile Research Ins., "Cell Evaluation and Analysis Protocol Guideline," NEDO, Development of PEFC Technologies for Commercial Promotion-PEFC Evaluation Project, January 30(2014).
- Lee, H. J., Cho, M. K. Jo, Y. Y. Lee, K. S. Kim, H. J. Cho, E. A. Kim, S. K., Henkensmeier, D., Lim, T. H. and Jang, J. H., "Application of TGA Techniques to Analyze the Compositional and Structural degradation of PEMFC MEAs," *Polym. Degrad. Stab.*, **97**(6), 1010-1016(2012).
- Liang, Z., Chen, W., Liu, J., Wang, S., Zhou, Z., Li, W., Sun, G. and Xin, Q., "FT-IR Study of the Microstructure of Nafion Membrane," *J. Memb. Sci.*, **233**(1-2), 39-44(2020).

Authors

Mihwa Lee: Researcher, Fuel Cell Test and Evaluation Center, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; buksulee2@naver.com
Sohyeong Oh: Doctor's course, Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; ohso45@naver.com
Yujun Park: Bachelor's, Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; mg24420@naver.com
Donggeun Yoo: Master's course, Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; ehdms6832@gmail.com
Kwonpil Park: Professor, Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; parkkp@snu.ac.kr