

PEMFC에서 막 열화가 전극 열화에 미치는 영향

송진훈 · 정재진 · 정재현 · 김세훈* · 안병기* · 고재준* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
540-742 전남 순천시 매곡동 315
*현대자동차 환경기술연구소
446-912 경기도 용인시 기흥구 마북동 104
(2013년 2월 25일 접수, 2013년 3월 28일 채택)

Effect of Membrane Degradation on the Electrode Degradation in PEMFC

Jinhoon Song, Jaejin Jeong, Jaehyeun Jeong, Saehoon Kim*, Byungki Ahn*, Jaijoon Ko* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea

*HMC Eco Technology Research Institute, 104 Mabuk-dong, Giheung-gu, Youngin-si, Gyeonggi 446-912, Korea

(Received 25 February 2013; accepted 28 March 2013)

요 약

실제 고분자 전해질 연료전지(PEMFC) 운전조건에서는 전극과 전해질 막은 동시에 열화된다. 그런데 고분자전해질 연료전지의 전극 열화와 전해질 열화의 상호 작용에 대해 연구되지 않았다. 본 연구에서는 전해질 막 열화가 전극 열화에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 전해질 막 열화 후 전극을 열화시켜 전해질 막 열화없이 전극을 열화시켰을 때와 비교하였다. 열화전후의 I-V 성능, 수소투과전류, 순환 전압측정(CV), 임피던스, TEM 등을 측정하였다. 전해질 막 열화에 의해 수소투과도가 증가하고, 이에 따라 백금 입자 성장속도가 감소함으로써 전극 열화속도가 감소함을 보였다.

Abstract – The membrane and electrode were degraded coincidentally at real PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cells) operation condition. But the interaction membrane degradation between electrode degradation has not been studied. The effect of membrane degradation on electrode degradation was studied in this work. We compared electrode degradation after membrane degradation and electrode degradation without membrane degradation. I-V performance, hydrogen crossover current, impedance and TEM were measured after and before degradation of MEA. Membrane degradation enhanced hydrogen crossover, and then Pt particle growth rate was reduced. Increase of hydrogen crossover by membrane degradation reduced the electrode degradation rate.

Key words: PEMFC, Degradation, Membrane, Electrode, Hydrogen Crossover

1. 서 론

낮은 온도에서 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜 높은 에너지 변환 효율을 가지며, 환경 친화적이기 때문에 다양한 분야에서 전력 공급원으로 각광받고 있는 고분자 전해질 연료전지는 짧은 수명, 높은 가격 때문에 상업화가 지연되고 있다[1-2]. 적용 분야에 따라 5,000에서 40,000시간 정도의 수명을 요하는 고분자 전해질 연료전지는[3]장시간 운전하는 동안 MEA(Membrane and Electrode Assembly)를 구성하는 요소들이 열화되어 이 같은 수명 목표를 충족시키지 못하고 있다[4-9].

전해질 막의 열화는 화학적/전기화학적 열화, 기계적열화로 크게 분류된다. 화학적/전기화학적 열화는 셀 내에서 발생한 라디칼/ 과산화수소가 고분자막을 공격해 막이 열화되는 것을 말한다. 라디칼과

과산화수소는 전극의 백금 촉매 상에서 수소와 산소가 만나 발생한다. 전극의 화학적/전기화학적 열화는 전극 촉매 Pt의 입자 크기가 커져 활성면적이 감소하는 것이다. 촉매입자의 크기 증가에 대한 메커니즘은 1) 작은 백금입자가 이오노머 상에서 용해되어 큰 입자위에 석출되어 입자가 성장한다는 Ostwald ripening 메커니즘[10], 2) 카본 지지체 상에서 random cluster-cluster 충돌에 의해 백금 입자의 덩어리가 발생한다는 메커니즘[11], 3) 클러스터의 Gibbs 자유 에너지를 최소화하기 위해 백금입자가 성장한다는 메커니즘[12]이 있다. 전극입자 증가는 상대습도가 높고 전압변화(부하 변화)가 있는 조건에서 잘 일어난다.

지금까지 고분자 전해질 연료전지 각 요소들의 열화는 분리해서 따로 따로 연구되어 왔다. 그러나 전극과 고분자전해질 막은 접해 있고 물질들이 상호 전달되기 때문에 열화에 서로 영향을 줄 수 있으므로 함께 연구되어야 한다. 예를 들면 전극에서 발생한 라디칼은 전해질 막을 열화시키고, 전해질 막 열화에 의해 막을 통과한 수소는

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

용해된 백금을 석출시켜 백금 입자성장에 영향을 준다. 전극 상에서 Pt 입자 성장이 전극 열화의 주요 원인이기 때문에 Pt 성장에 영향을 주는 막을 통한 수소투과량이 전극열화에 중요한 역할을 한다. 수소투과량은 전해질 막 열화에 의해 증가하게 되므로 전해질 막 열화는 전극 열화에 영향을 준다는 것을 유추할 수 있다. 그러나 아직 이와 같은 연구가 진행되지 않아서 본 연구에서 이를 확인하고자 하였다.

본 연구에서는 전해질 막 열화 가속운전에 의해 수소 투과도를 증가시킨 후 전극 열화 가속 운전을 했을 경우와 전해질 막 열화 없이 전극 열화 가속 운전했을 경우에 전극의 열화 정도를 비교함으로써, 전해질 막 열화가 전극 열화에 미치는 영향을 확인하는 연구를 했다.

2. 실험 장치 및 방법

고분자 막을 열화시키기 위해 OCV, 80 °C, anode RH 0%, cathode RH 65% 조건에서 144시간 운전하였다. 전극의 열화 가속 운전은 전지 온도 80 °C, anode RH 100%, cathode RH 100%에서 0.9~0.6 V를 6,000cycle 반복하였다. 전압변화는 계단(step)식으로 주었고 0.9, 0.6 V 각 전압에서 체류시간은 30초였다.

전극면적이 25 cm²인 HMC MEA를 사용하였고, 스테이션(CNL Energy Co, Korea)으로 온도, 유량, 상대습도(RH) 등 cell 운전조건을 맞췄다.

고분자 전해질 막의 열화는 OCV 변화, 수소투과도, 그리고 임피던스 측정을 통해 확인하였다. 수소투과도는 전기화학적 방법을 이용했는데, anode와 cathode에 각각 수소와 질소를 공급하고, 수소 투과에 의해 나타나는 전류 값을 측정하는 것이다. Potentiostat (Solatron, SI 1287)로 전압을 걸어주면 crossover된 수소는 cathode 쪽에서 산화 반응하여 전자를 내놓게 되는데 이 전자의 양을 측정하면 막을 통과한 수소 양을 알 수 있다. 0.5 V까지 전압을 증가시키면서 수소 crossover 전류 값을 측정하여 정상적인 막과 열화된 막을 비교하였다.

MEA 열화실험 전후 전극 활성면적 변화를 CV (Cyclic voltammetry)로 측정하였는데, 0.1~1.2 V 구간에서 30 mV/sec 속도로 전압을 변화시키면서 Potentiostat로 전류를 측정하였다. 15 cycle 후 측정된 값을 택했다.

전극의 Pt 입자 변화는 투과전자현미경(TEM, JEM-2100F (200 kV), JEOL)을 이용해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. I-V 성능 변화

Fig. 1에 막 열화 후 전극열화 6,000cycle 과정에서 I-V 변화를 나타냈다. 막 열화 후 0.6 V에서 전류 값이 8.6% 감소했고 막 열화 다음 전극 열화 과정에서 7.6% 감소해 총 16.2% 감소했다. 막 열화 없이 전극 열화를 같은 조건에서 6,000cycle 운전 후 I-V 변화를 Fig. 2에 보이고 있는데 여기서는 전극 열화만으로 0.6 V에서 전류 값이 16.1% 감소했다. 이들을 비교하면 전극 열화 전에 막 열화 과정이 있음으로써 전극열화에 의한 성능 감소가 약 1/2 이하로 감소했다[13]. 이와 같은 현상은 막 열화 과정에서 수소 투과도가 커져 Pt 입자 성장 속도가 감소했기 때문이라고 사료된다. 전극 상의 Pt는 고분자 전해질 연료전지 운전조건에서 아래 반응식처럼 용해되어 이온상태로 전극이나 막상에 존재한다[14].

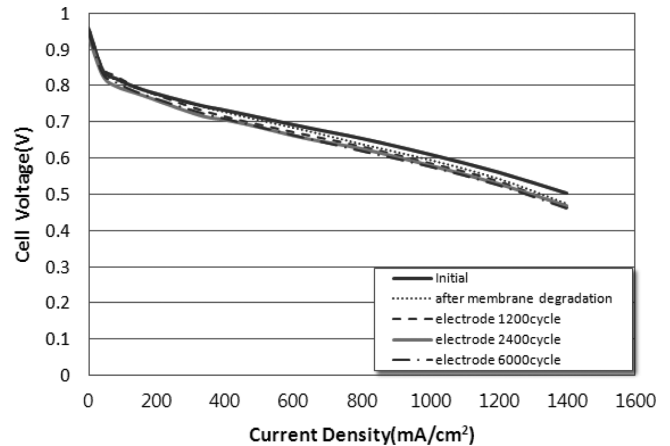


Fig. 1. I-V curves of MEA after membrane degradation followed by electrode degradation.

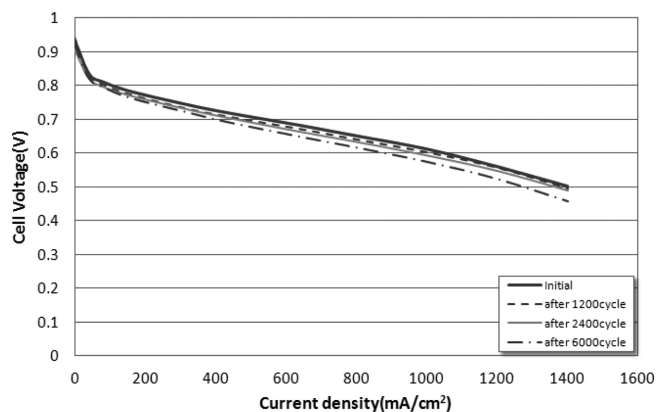
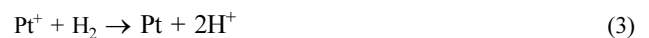


Fig. 2. I-V curves of MEA after electrode degradation only.



이 Pt 이온은 수소와 만나 아래 반응(3)처럼 Pt 입자로 석출된다. 수소 투과량이 많아지면 수소가 Pt 이온을 환원시켜 전극 열화과정에서 Pt 입자 성장 속도를 감소시킨다고 본다.



3-2. 전극 활성 면적 변화

열화 과정에서 전극 활성면적 변화를 확인하기 위해 측정된 CV 그래프를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 3의 0.2 V 위부분의 면적이 전극 활성면적을 나타내는데 막 열화 후 전극 활성 면적이 44.7% 감소했다. 그러나 막 열화 다음에 전극 열화를 시키면서 전극활성 면적 감소가 처음 1,200cycle 후 29.9%로 매우 크고, 그 다음 단계에서는 감소폭이 작다. 막 열화 과정에서 전극 활성면적 감소는 거의 없었지만 전극열화가 잘 될 수 있게 해 줘서 전극열화 가속 운전 1,200cycle에서 입자가 작은 Pt가 없어지고 큰 입자가 많아진 것으로 보인다. 막 열화 없이 전극 열화 했을 때(Fig. 4) 전극활성 면적이 점차적으로 감소해 6,000cycle 후 57.1%까지 감소했다. 막 열화가 있을 때와 없을 때 6,000cycle 후를 비교하면 막 열화가 있을 때 활성 면적 감소가 작다. 이것은 앞에서도 언급했듯이 막 열화에 의해 투과량이 많아진 수소가 Pt 입자 성장 속도를 감소시켰기 때문이라고

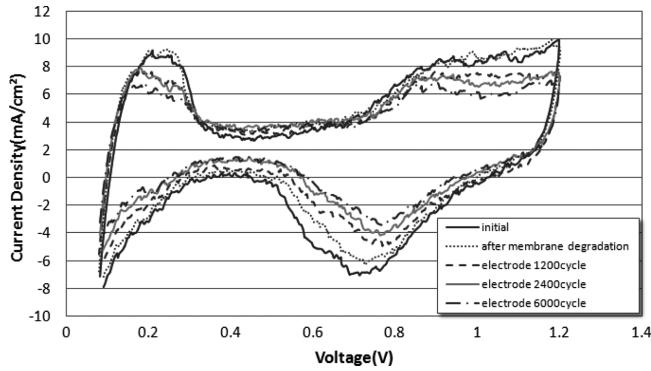


Fig. 3. Cyclo voltammetry of MEA after membrane degradation followed by electrode degradation.

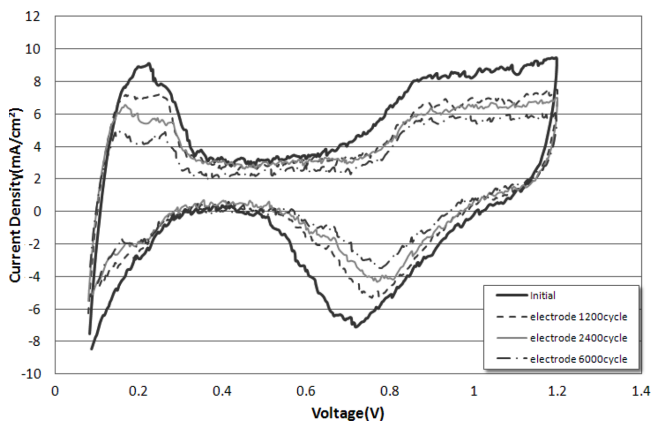


Fig. 4. Cyclo voltammetry of MEA after electrode degradation only.

사료된다[15].

그리고 전극열화에 의한 전극 활성 면적 감소는 Fig. 5의 투과전자현미경 사진에 보인 것처럼 백금 입자가 초기의 2~4 nm로 작은 입자들이 없어지고 5~10 nm의 큰 입자로 성장했기 때문이다. 막 열화가 있을 때(Fig. 5-(c)) 백금 입자 크기가 최고 8.1 nm로 성장했고 막 열화 없이 전극 열화만 있을 때 (Fig. 5-(b)) 입자 크기는 11.27 nm까지 성장해, 전반적으로 막 열화 과정에 의해 전극 열화 과정 시 백금 입자 성장속도를 저지함을 확인할 수 있다.

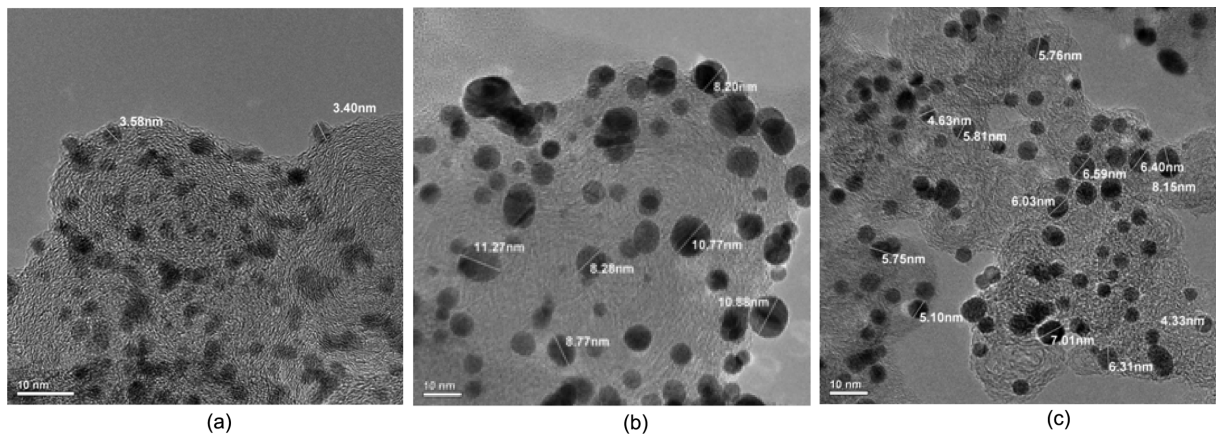


Fig. 5. TEM images of electrode A) before degradation B) after electrode degradation only C) after membrane degradation followed by electrode degradation.

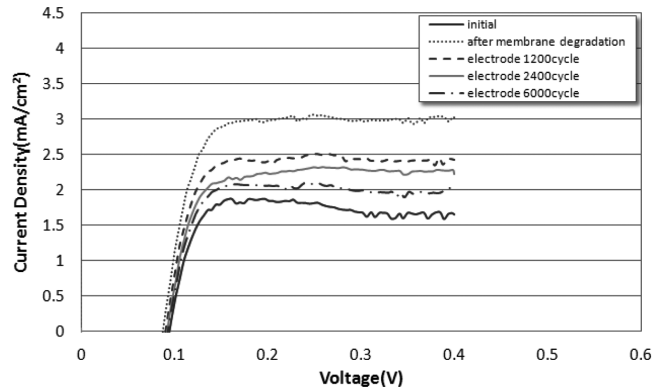


Fig. 6. Hydrogen cross over current of MEA after membrane degradation followed by electrode degradation.

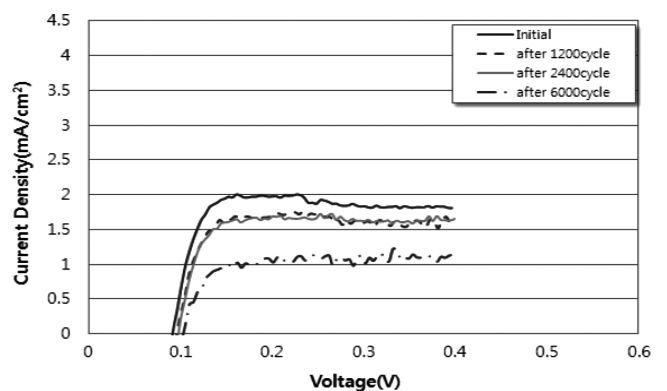


Fig. 7. Hydrogen cross over current of MEA after electrode degradation only.

3-3. 수소투과 전류 및 임피던스 변화

MEA 열화 과정에서 막 열화 정도를 파악하기 위해 수소투과 전류를 측정된 그래프를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타냈다. Fig. 6에 보인 것처럼 막 열화 후 수소투과 전류가 처음보다 증가했다. 막 열화 다음에 전극 열화과정에서는 수소투과 전류가 감소하였다. 수소투과 전류가 감소한 것은 투과한 수소 양이 감소한 것이 아니라 전극 열화에 의해 전극 활성 면적이 감소한 효과 때문이다[16]. 즉 anode에서 수소가 막을 투과해 cathode Pt 촉매 상에 도달 후 산화하면서 수소

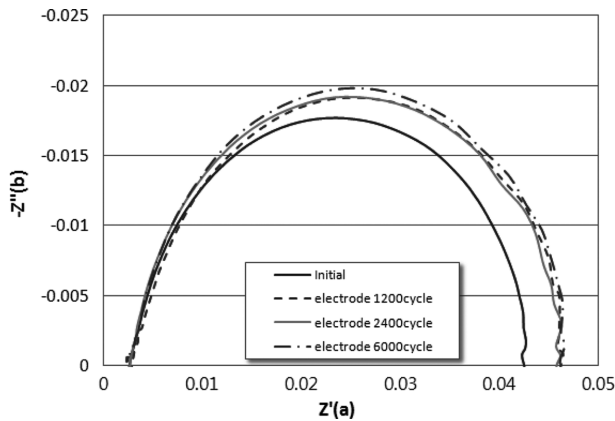


Fig. 8. Impedance of MEA after electrode degradation only.

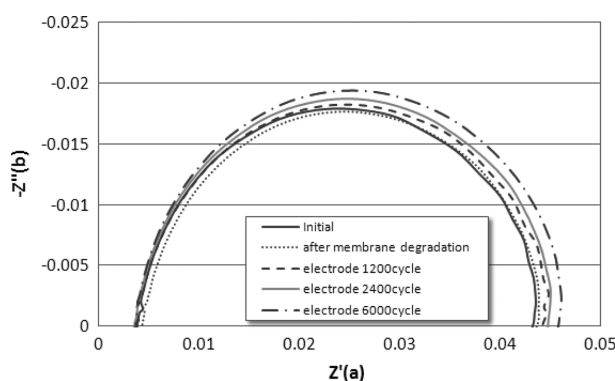


Fig. 9. Impedance of MEA after membrane degradation followed by electrode degradation.

투과전류가 발생하는데 Pt 촉매 활성면적이 감소하면서 산화반응을 못하고 지나간 수소가 있어 수소투과 전류가 감소한 것이라 본다. 막 열화 없이 전극 열화시켰을 때(Fig. 7)는 수소투과 전류가 점차적으로 감소함을 보이고 있다. 막 열화 후 전극 열화 과정에서 수소투과 전류 감소 폭($\approx 0.5 \text{ mA/cm}^2$)이 전극 열화만 있을 때($\approx 1.0 \text{ mA/cm}^2$) 보다 작아 수소투과전류 변화에 의해서도 막 열화가 전극 열화에 미치는 영향을 확인할 수 있다. 막 열화와 전극 열화를 동시에 볼 수 있는 임피던스 분석을 Fig. 8과 Fig. 9에 나타냈다. 막 열화 후 전극 열화를 마친 MEA의 임피던스를 분석한 Fig. 8은 막 저항을 나타내는 반원의 앞 절편에 변화가 있다. 즉 막 열화 후 막 저항의 증가를 확인할 수 있다. 그리고 전극 열화과정에서 전하전달저항(charge transfer resistance)을 나타내는 반원의 뒤 절편이 약간 증가하였는데, 이것은 전극 열화과정에서 전극의 활성이 감소하였음을 보인 것이다. 이에 비해 막 열화 없이 전극 열화만 가한 MEA의 임피던스(Fig. 9)는 막 저항 변화는 거의 없고 전하전달 저항만 증가하였다. 전극 열화 과정에서 전하전달 저항 증가폭을 막 열화가 있을 때와 없을 때 비교해 보면 막 열화가 없을 때 증가 폭이 크다. 즉 막 열화를 먼저 가해 수소투과도가 증가한 상태에서 전극 열화를 시키면 백금 입자 성장 속도가 둔화됨을 임피던스분석을 통해서도 확인한 것이다.

4. 결 론

전해질 막 열화가 전극 열화에 미치는 영향에 대해 연구한 결과를 간략히 정리하면 다음과 같다.

전해질 막 열화 가속 운전은 라디칼과 과산화수소가 발생하는 전기화학적 열화 조건으로 하였고, 전극의 열화 가속 운전은 전극 촉매인 백금 입자가 성장하는 조건으로 하였다. 전해질 막 열화에 의해 수소투과 전류가 1.7배 증가하였다. 전극 열화 과정에서 백금 입자 크기가 성장하는데 전극열화 전에 전해질 막 열화를 시키면 백금 입자 성장 속도가 감소함을 보였다. 전해질 막 열화가 전극열화과정에서 백금입자 성장속도를 감소시키는 것을 CV에 의한 활성 면적 감소로 확인하였다. 수소가 Pt 이온을 환원시켜 Pt 입자로 석출시키는 역할을 하는데 막 열화에 의해 수소투과량이 증가하면서 백금 입자 성장 과정에서 수소투과도가 영향을 주는 것으로 보인다. I-V 성능 곡선을 보면 전극 열화 전에 막 열화 과정이 있음으로써 전극 열화에 의한 성능 감소가 약 1/2 이하로 감소했다. 그리고 임피던스 측정에 의해 전극 열화 과정에서 전하전달 저항 증가폭을 막 열화가 있을 때와 없을 때 비교해 보면 막 열화가 없을 때 증가 폭이 약 2배 크다. 즉 전해질 막 열화가 전극 열화속도를 감소시킨 것이다.

감 사

본 연구는 지식경제부 산업융합원천기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Williams, M. C., Strakey, J. P. and Surdoyal, 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., Chichester, England, 611-612(2003).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- Xie, J., Wood III, D. L., Wayne, D. N., Zawodinski, T. A., Atanassov, P. and Borup, R. L., "Durability of PEFCs at High Humidity Conditions," *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A104-A113(2005).
- 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).
- Watanabe, M., Tsurumi, K., Mizukami, T., Nakamura, T. and Stonehart, P., "Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for Phosphoric Acid Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2659-2668(1994).

11. Akita, T., Taniguchi, A., Maekawa, J., Siroma, Z., Tanaka, K., Kohyama, M. and Yasuda, K., "Analytical TEM Study of Pt Particle Deposition in the Proton-exchange Membrane of a Membrane-electrode-assembly," *J. Power Sources*, **159**, 461-467(2006).
12. Zhai, Y., Zhang, H., Xing, D. and Shao, Z., "The stability of Pt/C Catalyst in H_3PO_4 /PBI PEMFC During High Temperature Life Test," *J. Power Sources*, **164**, 126-133(2006).
13. Curtin, D., Lousenberg, R., Henry, T., Tangeman, P. and Tisack, M., "Advanced Materials for Improved PEMFC Performance and Life," *J. Power Sources*, **131**, 41-48(2004).
14. Guilminot, E., Corcella, A., Charlot, F., Maillard, F. and Chate-net, M., "Detection of Pt^{2+} ions and Pt Nanoparticles Inside the Membrane of a Used PEMFC," *J. Electro. Chem. Soc.*, **154**, B96-B105(2007).
15. 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).
16. Song, J., Kim, S., Ahn, B., Ko, J. and Park, K., "Effect of Electrode Degradation on the Membrane Degradation in PEMFC," *Korean. Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **51**, 68-72(2013).