

고분자 전해질 연료 전지에서 선형 주사 전압 전류 측정법(LSV)의 분석 방법에 따른 수소 투과 전류 밀도 비교

오소형 · 황병찬 · 이무석* · 이동훈* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
57922 전라남도 순천시 중앙로 255
*코오롱인더스트리(주) Eco연구소 중앙기술원
16910 경기도 용인시 기흥구 마북동 207-2
(2017년 11월 3일 접수, 2017년 11월 16일 수정본 접수, 2017년 11월 21일 채택)

Comparison of Hydrogen Crossover Current Density by Analysis Method of Linear Sweep Voltammetry(LSV) in Proton Exchange Membrane Fuel Cells

Sohyeong Oh, Byungchan Hwang, Mooseok Lee*, Donghoon Lee* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 255, Jungang-ro, Suncheon-si, Jeollanam-do, 57922, Korea
*Kolon Research Institute, 207-2, Mabuk-Dong, Giheung-Gu, Youngin-Si, Gyeonggi-Do, 16910, Korea
(Received 3 November 2017; Received in revised form 16 November 2017; accepted 21 November 2017)

요 약

고분자 전해질 연료 전지(PEMFC)의 고분자막 열화 정도는 주로 수소 투과 전류 밀도로 평가한다. 수소 투과 전류 밀도는 선형 주사 전압 전류 측정법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)으로 측정하는데 DOE 프로토콜과 NEDO 프로토콜이 분석 방법에 차이가 있다. 본 연구에서는 PEMFC 구동 및 가속 열화 시험 과정에서 두 프로토콜을 적용해 수소 투과 전류 밀도를 비교하였다. DOE 방법에 의한 LSV 방법에서는 주사 속도(scan rate) 변화가 수소 투과 전류 밀도에 영향을 주지만 NEDO 방법에서는 주사 속도가 수소 투과 전류 밀도에 영향을 주지 않았다. 고분자막 가습/건조 15,000사이클 평가 과정에서 DOE 방법은 막의 열화를 민감하게 측정하였으나 NEDO 방법은 DOE 방법에 비해 막의 열화가 덜 민감하게 나타났다.

Abstract – Degree of membrane degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) is mainly evaluated by the hydrogen crossover current density. The hydrogen crossover current density is measured by linear sweep voltammetry (LSV), which differs from the DOE protocol and the NEDO protocol. In this study, two protocols were compared during PEMFC operation and accelerated stress test. In the LSV method by the DOE method, the scan rate change affects the hydrogen crossover current density, but the NEDO method does not affect the hydrogen crossover current density. In the course of 15,000 cycles of polymer membrane wet/dry cycle, the DOE method was sensitive to membrane degradation, but the NEDO method was less sensitive to membrane degradation than the DOE method.

Key words: PEMFC, Membrane, Degradation, Linear Sweep Voltammetry, Accelerated Stress Test, DOE, NEDO

1. 서 론

낮은 온도에서 화학 에너지를 전기 에너지로 직접 변환시켜 높은 에너지 전환 효율을 갖으며, 환경 친화적이기 때문에 다양한 분야에서 전력 공급원으로 각광받고 있는 고분자 전해질 연료 전지는 짧은 수명, 높은 가격 때문에 상업화가 지연되고 있다[1,2]. 적용 분야에 따라 5,000시간에서 40,000시간 정도의 수명을 요하는 고분자 전해

질 연료 전지는[3] 장시간 운전하는 동안 MEA (Membrane Electrode Assembly)를 구성하는 요소들이 열화되어 이 같은 수명 목표를 충족시키지 못하고 있다[4-9].

전해질 막의 열화는 화학적/전기화학적 열화, 기계적(mechanical) 열화로 크게 분류된다[3]. 화학적/전기화학적 열화는 셀 내에서 발생한 라디칼/과산화수소가 고분자막을 공격해 막이 열화되는 것을 말한다[3,10]. 전해질 막이 열화되면 막이 얇아지고 핀홀과 등이 형성되어 수소 투과도가 증가하는데 이 수소 투과도를 측정하여 전해질 막 열화 정도를 분석한다. 수소 투과도를 전기화학적으로 측정하는 방법으로 LSV (Linear Sweep Voltammetry)를 주로 사용하고 있다. LSV 방법은 anode와 cathode에 각각 수소와 질소를 공급하고, 수소

†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.

crossover에 의해 나타나는 전류 값을 측정하는 방법이다[3,11,12]. 전압을 일정 속도로 증가(Linear Sweep)시키면 투과된 수소가 cathode 쪽 백금 촉매 상에서 산화 반응하여 전자를 내놓게 되는데 이 전자의 양을 측정하면 막을 통과한 수소 양을 알 수 있다.

고분자 막의 내구성을 평가하기 위해 가속 열화 프로토콜에 의해 짧은 시간에 막의 전기화학적 내구성 평가 방법(OCV Holding), 기계적 내구성 평가 방법(Wet/Dry Cycle)을 진행한다. 막 열화 후 LSV방법에 의해 수소 투과 전류밀도를 측정해 열화 정도를 평가한다. 일반적으로 많이 이용되는 미국 DOE (Department of Energy)나 일본 NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organisation)가속열화 프로토콜은 거의 비슷하나, LSV 분석 방법상 차이가 있다[13,14]. 시작전압과 최종전압이 차이가 있고, 측정온도, 스캔 속도 등 측정 방법과 수소투과 전류밀도 결정하는 방법의 차이가 있다. 본 연구에서는 두 방법을 비교해 전해질 막 내구성 평가에서 어떤 방법이 간단하고 정확하게 내구성을 평가할 수 있는지 검토하고자 하였다.

2. 실험

불소계 이오노머를 PTFE 지지체에 함침시킨 17~18 μm 두께의 강화막의 양면에 데칼 방법에 의해 Pt/C 전극 입자를 코팅해 anode와 cathode Pt 함량이 각각 0.1, 0.4 mg/cm²인 막전극합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)를 제조하였다. 전극면적이 25 cm²인 MEA와 GDL (Gas Diffusion Layer, SGL 10BC)를 셀에 80토크로 체결하였다. 셀은 JARI 표준셀을 이용했는데, 분리판(separator)은 Serpentine type에 유로와 랜드의 폭, 그리고 깊이 모두 1.0 mm 이며 전극면적이 25 cm² 이었다. 셀의 온도, 유량, 상대습도(RH) 등을 Station (CNL Energy Co, Korea)으로 제어하였다. MEA를 활성화 시키고 일반적인 PEMFC 구동조건(70 °C, 100%RH, anode 1.5 stoi. cathode 2.0 stoi.)에서 I-V 성능 곡선을 측정하였다.

고분자막의 기계적 내구성을 측정하기 위한 가습/건조 사이클은 NEDO의 프로토콜(Humidity Cycle Test Methode)를 따랐다[14]. 간단히 요약하면 셀의 온도는 80 °C로 고정시키고, anode와 cathode에 모두 질소 800 Nml/min을 공급하고 상대 습도를 2분마다 변화시키는데 가습 시 150%, 건조 시 0%하여 1사이클을 4분으로 하였다. 1,000사이클마다 수소투과 전류밀도를 측정하고 필요에 따라 I-V 와 CV를 측정하였다.

수소투과전류밀도는 Potentiostat (Solatron, SI 1287)을 이용한 LSV방법으로 수소투과 전류를 측정해 비교하였다. LSV는 anode와 cathode에 각각 수소와 질소를 공급하고, 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다. DOE와 NEDO의 LSV분석법이 차이가 많은데 Table 1에 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열화 전 막의 LSV 방법 비교

열화되기 전 막의 수소투과 전류 밀도를 DOE와 NEDO방법으로 측정해서 비교 검토하였다. Table 1에 DOE와 NEDO의 LSV 측정 방법을 비교한 것처럼 주사속도(sweep rate, scan rate)가 각각 2.0, 0.5 mV/sec로 차이가 크다. 수소 투과도 측정 방법에 있어서 문제는 주사속도에 따라 Fig. 1처럼 수소투과 전류 값이 영향을 받는 것이다. Fig. 1은 scan rate를 제외하고 모두 동일한 조건에서 수소 투과 전류를 측정한 것인데, scan rate가 0.5 mV/sec에서 2.0 mV/sec로 증가함에 따라 수소투과 전류 값이 1.65 mA/cm²에서 1.75 mA/cm² (at 0.3 V)로 약 6% 증가하였다(Fig. 2). 이와 같은 현상은 Bard 등 [13]이 가역적인 계의 전위 주사(potential sweep) 측정 시 피크 전류를 식 (1)으로 나타낸 것과 비슷하다. 본 LSV 조건이 이 모델과 동일하다고 할 수 없어 정확하게 맞지는 않지만, scan rate에 증가에 의해 수소투과 전류 값이 증가하는 현상을 대략 설명할 수 있다.

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} v^{1/2} C_o^* \tag{1}$$

여기서 v가 scan rate로 다른 조건이 일정할 때 피크 전류가 v^{1/2}에 비례함을 나타내는 식이다. LSV에 의해 수소투과도를 분석한 많은 논문들[14-17]이 scan rate를 0.5~4 mV/sec의 넓은 범위에서 사용하고 있어 고분자 전해질 막의 수소투과도를 비교할 때 LSV 측정 조건을 면밀히 확인하여야 한다.

NEDO방법에 의한 LSV측정방법을 scan rate를 변화시키며 측정

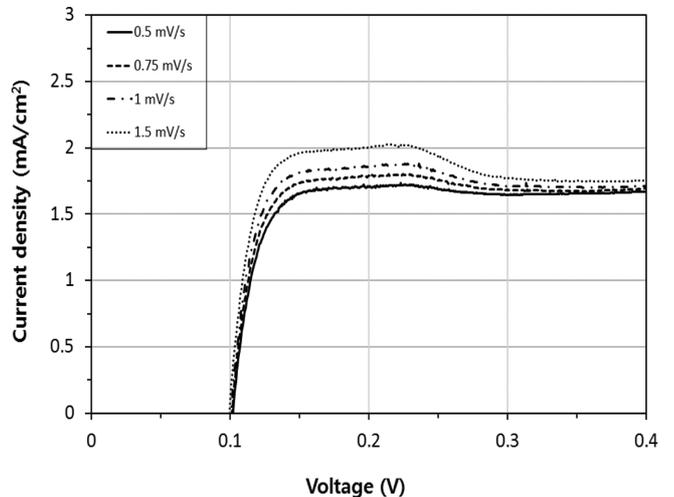


Fig. 1. Linear sweep voltammetry according to DOE protocol with scan rate change.

Table 1. Comparison of DOE LSV method and the NEDO LSV method

	DOE	NEDO
H ₂ Flow Rate	1.5 Stoi. @1A/cm ²	200 Nml/min
N ₂ Flow Rate	500 Nml/min	200 Nml/min
Gas pressure	1bar at sea level	Ambient pressure
Cell Temperature	24 °C	80 °C
Relative Humidity	100% (24 °C)	100% (80 °C)
Scan Condition	2.0 mV/sec is swept between 0.1-0.4 V	0.5 mV/sec is swept between 0.2-0.5 V
Crossover Current	determined from s.s. value at 0.3 V	straight line from 0.4-0.5 V to 0 V is extrapolated

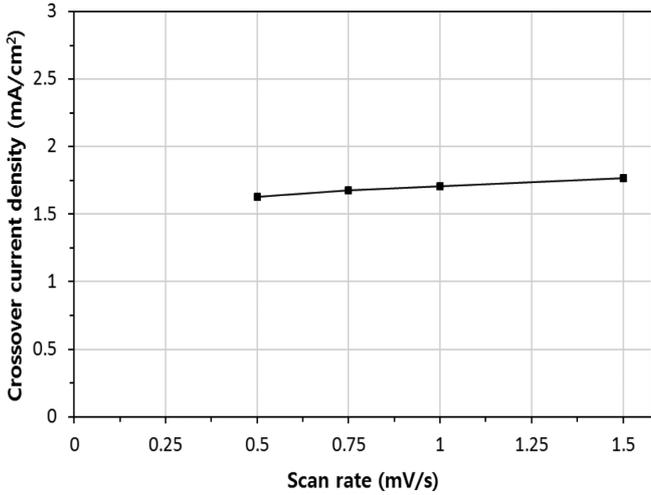


Fig. 2. Hydrogen crossover current density according to DOE protocol with scan rate change.

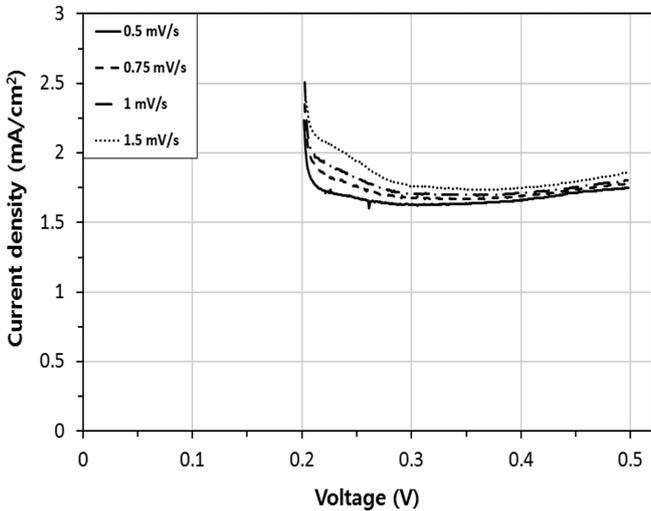


Fig. 3. Linear sweep voltammetry according to NEDO protocol with scan rate change.

한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 시작점이 0.2 V로 시작점이 0.1 V인 DOE 방법과 달라서 LSV 시작하는 0.2~0.3 V 구간에서 감소하는 곡선을 나타내고 있다. 그러나 DOE 방법과 같이 scan rate가 높을 때 LSV 곡선이 위에 있다. NEDO 방법은 수소 투과 전류 밀도(HCCD) 구하는 방법이 DOE 방법과 다른데, Fig. 4와 같이 0.4 V와 0.5 V 사이에 직선을 그어 0 V에서 절편 값을 HCCD로 정한다. 그 결과 Fig. 5와 같이 HCCD 값이 1.3 mA/cm²으로 거의 동일하였다. DOE 방법은 scan rate에 따라 HCCD 값이 차이가 있었으나 NEDO 방법은 별 차이가 없어 scan rate가 다른 연구 결과에 대해서도 상호 비교할 수 있는 장점이 있다. 고분자막의 단락 회로 저항(short circuit resistance)은 Fig. 4의 직선 기울기의 역수로 구하는데 scan rate에 따라 변하는 경향을 보이고 있다. Scan rate가 증가함에 따라 short circuit 저항이 1.12에서 0.83 KΩ cm²으로 약 26% 감소하였다.

3-2. 열화 후 막 수소 투과도 측정

기계적 내구성을 평가하는 가습/건조 프로토콜을 구동하면서

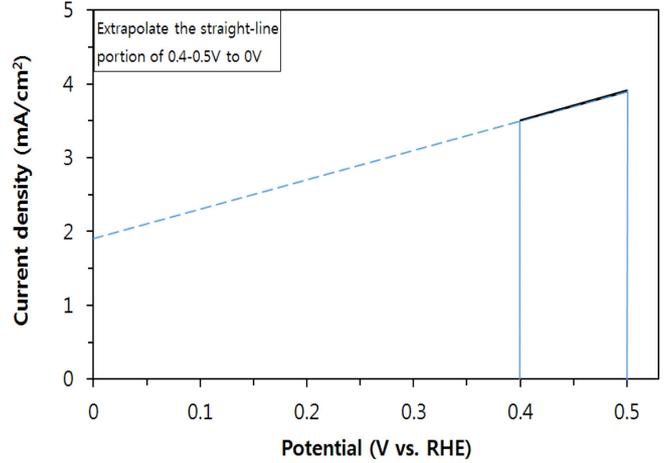


Fig. 4. Calculation method of hydrogen crossover current density according to NEDO protocol.

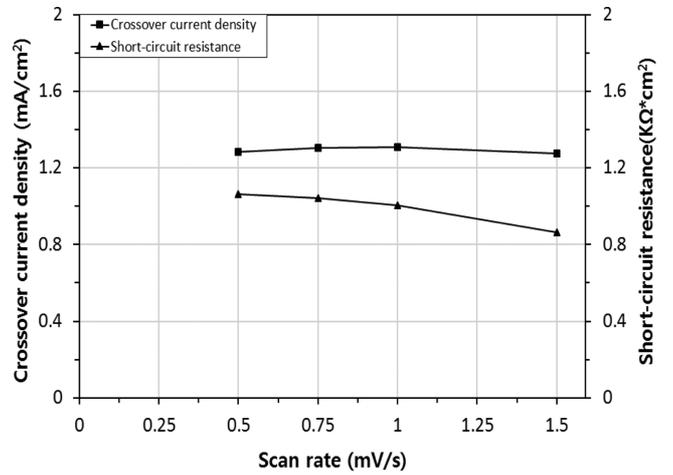


Fig. 5. Hydrogen crossover current density and short circuit resistance according to NEDO protocol with scan rate.

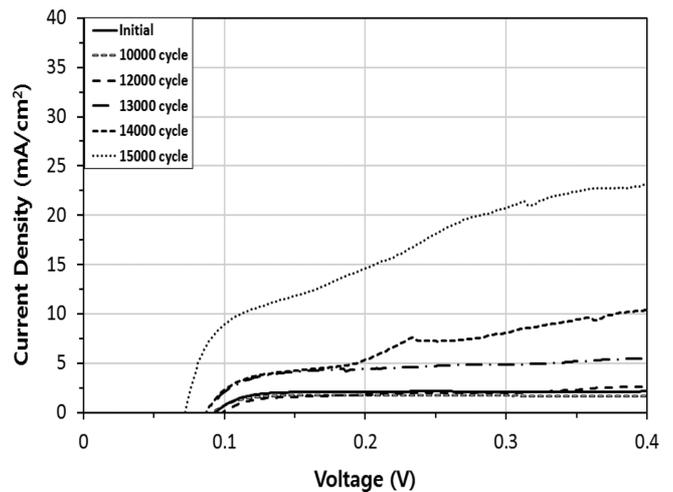


Fig. 6. Variation of linear sweep voltammetry according to DOE protocol during wet/dry cycles.

LSV 방법에 의해 수소 투과도를 측정하였다. 가습/건조 15,000 사이클을 평가하면서 DOE와 NEDO의 LSV 방법을 비교하였다. DOE 방법에 의한 LSV 측정에 따르면 가습/건조 12,000 사이클까지

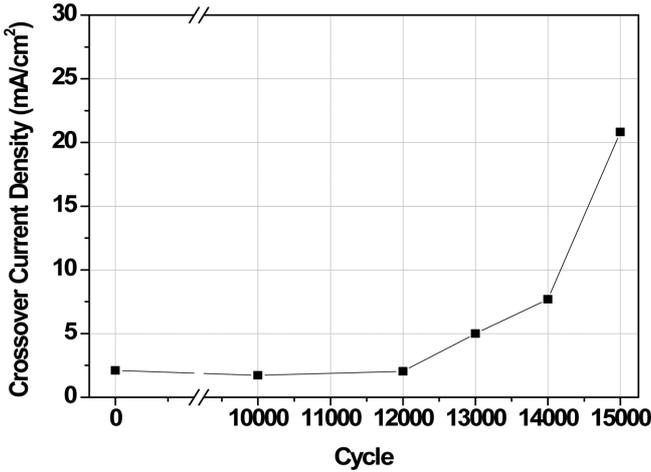


Fig. 7. Variation of hydrogen crossover current density according to DOE protocol during wet/dry cycles.

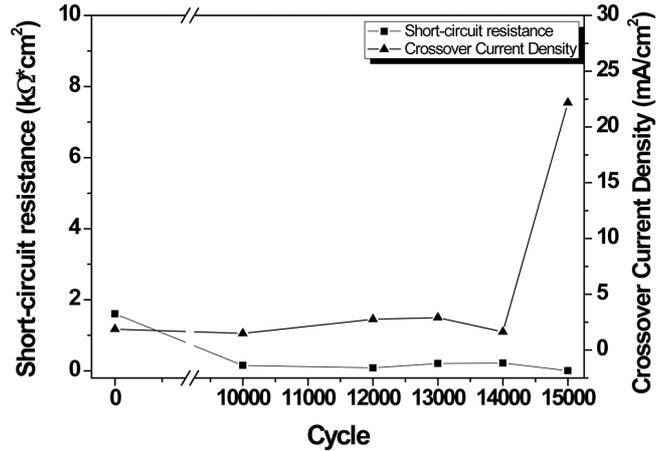


Fig. 9. Variation of hydrogen crossover current density and short circuit resistance according to NEDO protocol during wet/dry cycles.

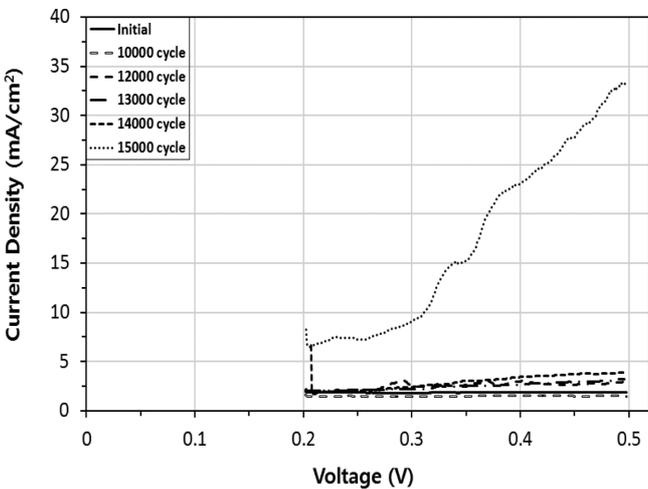


Fig. 8. Variation of linear sweep voltammetry according to NEDO protocol during wet/dry cycles.

HCCD가 약 2.5 mA/cm² 근처에서 크게 벗어나지 않고 안정적인 그래프를 나타냈다(Fig. 6). 13,000사이클에서 HCCD가 약 2배 증가해 막 열화가 진행되기 시작했음을 알 수 있다. 14,000사이클에서는 LSV 그래프가 0.2V 근처에서부터 수평에서 벗어나 상승하는 shorting 형상이 발생해 막 열화가 급하게 진행되고 있음을 보이고 있다. 15,000사이클에서는 HCCD가 20 mA/cm² 이상이 되어 수명이 다했음을 나타냈다(Fig. 7).

DOE LSV 방법에 비해 Fig. 8에 나타난 것과 같이 NEDO방법은 LSV가 14,000사이클이 돼도 별로 변하지 않았다. HCCD도 14,000 사이클까지 증가가 거의 없고 13,000사이클까지 1.2 mA/cm²였다가 14,000사이클에서 1.0 mA/cm²로 오히려 감소해 가습/건조 사이클 종료직전까지 수명이 다했다는 것을 알 수 없었다. 단락 회로 저항도 10,000사이클 이후에 14,000사이클까지 200 Ω cm²으로 일정하다. 15,000사이클에서 갑자기 5 Ω cm²로 감소하여 열화 진행 정도를 판단하기 어려웠다. 고분자막 열화과정에서 DOE와 NEDO의 LSV 방법을 비교하면 막 열화가 어느 정도 진행되었을 때 DOE방법에서는 HCCD 변화가 나타나지만 NEDO방법에서는 민감하게 나타나지 않아 수명 예측이 어려운 점이 단점 중에 하나였다.

4. 결 론

PEMFC의 고분자 막 열화정도지표가 되는 수소투과전류밀도를 측정하는 LSV방법에 DOE와 NEDO프로토콜이 차이가 있어 두 방법을 비교 검토하였다.

LSV 측정 시 scan rate 변화가 수소투과 전류 밀도에 미치는 영향을 실험한 결과 DOE 방법은 주사 속도 변화가 수소투과도에 영향을 주었으나 NEDO 방법은 0.5~2.0 mV/sec범위에서 거의 영향을 주지 않았다. NEDO 방법에 의한 단락 회로 저항은 주사 속도가 증가함에 감소하는 경향을 보였다.

가습/건조 사이클을 15,000회(1,000시간) 반복해서 고분자막이 수명이 다 할 때까지 내구성을 평가하였다. 이 과정에서 DOE와 NEDO의 수소투과전류밀도 분석 방법에 의해 각각 막 열화 정도를 평가하였는데 막 수명은 두 방법 모두 15,000시간으로 동일했다. 평가과정에서 DOE 방법에 의하면 13,000사이클부터 수소투과전류밀도가 12,000사이클보다 상승해 열화가 심해지기 시작했음을 보였다. 그러나 NEDO방법은 14,000사이클까지도 전 사이클과 수소투과 전류밀도가 비슷해 열화 진행정도를 알 수 없었다. 즉 DOE 방법은 민감한 방법이지만 NEDO방법은 DOE 방법에 비해 막의 열화 정도가 덜 민감하게 나타나는 단점이 있었다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부의 산업기술혁신사업(10067135)의 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., 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. Hydrogen 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).
 - Collier, A., Wang, H., Yaun, X., Zhang, J. and Wilison, D. P., "Degradation of Polymer Electrolyte Membranes;" *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 1838-1854(2006).
 - Jeong, J. J., Jeong, J. H., Kim, S. H., Ahn, B. K., Ko, J. J. and Park, K. P., "Measurement of Hydrogen Crossover by Gas Chromatograph in PEMFC;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(4), 425-429 (2014).
 - 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).
 - https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/pdfs/component_durability_profile.pdf, "DOE CELL COMPONENT ACCELERATED STRESS TEST PROTOCOLS FOR PEM FUEL CELLS?"
 - Daido University, Ritsumeikan Univ., Tokyo Institute of Technology, Japan Automobile Research Ins., "Cell Evaluation and Analysis Protocol Guidline;" NEDO, Development of PEFC Technologies for Commercial Promotion-PEFC Evaluation Project, January 30 (2014).