

PEMFC Cathode 산소 조건에서 전극 촉매 내구성 평가

오소형 · 임대현 · 박권필[†]

순천대학교 화학공학과
57922 전남 순천시 매곡동 315
(2020년 9월 21일 접수, 2020년 11월 2일 수정본 접수, 2020년 11월 5일 채택)

Durability Evaluation of PEMFC Electrode Using Oxygen as Cathode Gas

Sohyeong Oh, Daehyeon Lim and Kwopil Park[†]

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 57922, Korea
(Received 21 September 2020; Received in revised form 2 November 2020; accepted 5 November 2020)

요 약

본 연구에서는 전극촉매 내구성 평가를 potentiostat를 사용하지 않고 간단히 로더(Electronic loader)를 사용해 전극을 가속 열화시키는 방법을 개발하고자 하였다. 이를 위해, cathode에 질소를 유입하지 않고 산소를 유입해 자체 발생 전압을 활용해서 계단식 전압변화를 반복해 전극의 내구성을 평가하였다. 정확한 전극 내구평가를 위해 즉 고분자 막이 열화되지 않게 하기 위해 계단식 전압변화에서 고전압은 0.9 V로 낮게하고, 상대습도를 100%하여 라디칼에 의한 고분자 막 열화를 억제하고자 하였다. 전압변화 30,000 cycle (50시간) 만에 전극활성면적이 41.4% 감소했다. 전극은 열화되지만 고분자 막이 열화되지 않음을 수소투과도 증가가 없고 막 두께감소 없으면서 HFR (High Frequency Resistance) 증가 없는 것으로 확인했다.

Abstract – In this study, we tried to develop a method of accelerated degradation of the electrode by simply using an electronic loader without using a potentiostat to evaluate the durability of the electrode catalyst. To this end, the durability of the electrode was evaluated by repeating the stepwise voltage change using the self-generated voltage by introducing oxygen without introducing nitrogen into the cathode. For accurate electrode durability evaluation, that is, in order not to deteriorate the polymer membrane, the high voltage was lowered to 0.9 V in stepwise voltage change and the relative humidity was 100% to suppress degradation of the polymer membrane due to radicals. After 30,000 cycles (50 hours) of voltage change, the electrode active area decreased by 41.4%. It was confirmed that the electrode was deteriorated, but the polymer membrane was not deteriorated, that there was no increase in hydrogen permeability, no decrease in membrane thickness, and no increase in HFR(High Frequency Resistance).

Key words: PEMFC, Degradation, Durability, Evaluation, Electrode

1. 서 론

최근에 국내외에서 수소에너지 시대를 맞이하여 고분자 전해질 연료전지(PEMFC, Polymer Exchange Membrane Fuel Cell)의 실용화 및 시장 확대에 박차를 가하고 있다[1-5]. 적용 분야에 따라 5,000에서 40,000시간 정도의 수명을 요하는 고분자 전해질 연료전지는[6] 장시간 운전하는 동안 MEA(Membrane and Electrode Assembly)를 구성하는 요소들이 열화 되어 이 같은 수명 목표를 충

족시키지 못하고 있다[7-12].

전극의 화학적/전기화학적 열화는 전극 촉매 Pt의 입자 크기가 커져 활성면적이 감소하는 것이다. 촉매입자의 크기 성장에 대한 메커니즘은 1) 작은 백금입자가 이오노머 상에서 용해되어 큰 입자 위에 석출되어 입자가 성장한다는 Ostwald ripening 메커니즘[13], 2) 카본 지지체 상에서 random cluster-cluster 충돌에 의해 백금 입자의 덩어리(agglomeration)가 발생하는 메커니즘[14], 3) cluster의 Gibbs 자유 에너지를 최소화하기 위해 백금입자가 성장한다는 메커니즘[15]이 있다. 전극입자 성장은 상대습도가 높고 전압변화(부하 변화)가 있는 조건에서 잘 일어난다.

일반적으로 전극의 내구성을 평가하는 데 많이 이용되는 미국 DOE(Department of Energy)나 일본 NEDO(New Energy and Industrial Technology Development Organization)의 가속열화 프로토콜은 거의

[†]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.

비슷하다[16,17]. 두 방법 모두 cathode에 질소를 사용해 전압 변화를 반복하는데 DOE는 0.6 V ↔ 0.95 V NEDO는 0.6 V ↔ 1.0 V를 potentiostat를 사용해 외부 전원에 의해 전극열화를 발생시키는 방법이다. 전극 촉매 내구성 평가 지표도 상이한데 DOE는 30,000 cycle 반복 후 ECSA(Electro Chemical Surface Area) 40% 감소, NEDO는 400,000 cycle 반복 후 ECSA 50%로 잡고 있다.

본 연구에서는 전극 촉매 내구성 평가에 실제 연료전지 구동에 접근하는 방법으로 셀 자체 전원을 사용한 프로토콜을 개발하고자 하였다. Cathode에 질소대신 산소를 유입함으로써 셀 외부에서 강제적으로 가해진 전압변화가 아니라 셀 내부에서 발생한 전압변화에 의해 전극을 열화시킬 수 있다. Potentiostat를 사용하지 않고 저가의 로더(Electronic loader)를 사용하는 장점도 있다. 전극 내구성 평가 프로토콜은 평가과정에서 전극은 열화되지만 고분자막은 열화되지 않아야 정확한 전극의 내구성을 파악할 수 있다. 산소를 사용함으로써 산소 라디칼이 발생해 고분자 막을 열화시킬 수 있으므로 고분자막을 열화시키지 않는 조건을 설정해, 고분자 막을 최소한 열화시키면서 전극촉매를 열화시킬 수 있는지 검토하였다.

2. 실험

2-1. 전극 열화

내구평가에 사용할 MEA는 Nafion XL 고분자 막과 데칼 방법으로 제조한 전극 층(CNL Energy, Korea)을 hot pressing 하여 준비하였다. 양쪽 전극 모두 백금 함량은 0.4 mg/cm²로 했다. MEA를 셀에 체결하여 스테이션에서 온도와 습도, 가스 유량을 제어해서 전극열화 및 내구성 평가 실험을 했다. Anode에 수소를 cathode에 산소를 유입하면서 로더(ESL-300Z, PNCYS Co., Korea)를 이용해 전압 변화를 0.6 V(3 sec) ↔ 0.9 V(3 sec)를 30,000 cycle 반복하면서 10,000 cycle 마다 전극과 고분자 막 열화정도를 분석했다.

2-2. MEA 열화 분석

수소투과전류밀도(Hydrogen Crossover Current Density)는 potentiostat (Solatron, SI 1287)을 이용한 LSV(Linear Sweep Voltammetry)방법으로 측정해 비교하였다. LSV는 anode와 cathode에 각각 수소(40 mL/min)와 질소(200 mL/min)를 공급하고, scan rate 1 mV/sec로 0~4 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다[7]. 전극활성면적(ECSA, Electrochemical Surface Area)은 potentiostat을 이용한 CV(Cyclic Voltammetry)방법으로 측정하였다. CV는 LSV와 동일하게 가스를 주입하고, scan rate 30 mV/sec로 전압을 변화시키면서 전류를 측정하는데, 14 cycle 후 측정된 값을 택했다. 막 저항 및 부하전달 저항은 impedance analyzer (Solatron, SI 1287)를 이용해 측정하였다. 임피던스 측정은 anode와 cathode에 각각 수소(93 mL/min)와 공기(296 mL/min)를 공급하고, DC current 1 A, AC amplitude 100 mA, frequency 100,000 Hz~0.1 Hz 범위에서 측정하였다. 이오노머의 화학적인 구조를 비교하기 위해 ATR(Attenuated Total Reflection)이 부착된 FT-IR(ABB Co, FTLA 2000)을 이용했다. 열화에 의한 고분자 막의 두께변화는 SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi S-4800)을 이용 분석하였으며 beam 전위는 15 kV였다. 전극의 Pt 입자는 TEM(Transmission Electron Microscope, JEM-F200, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전극촉매 열화를 위한 전압변화

본 연구에서 전극 촉매의 열화방법은 일반적인 방법과 같이 전압 변화 cycle을 적용한 것은 동일하다. Anode에 수소, cathode에 산소를 사용함으로써 potentiostat를 이용하지 않고 스테이션에 부착된 로더를 그대로 사용하여 Fig. 1과 같이 전압변화가 반복되었다. 0.6 V(3 sec) ↔ 0.9 V(3 sec)로 전압변화를 줄 수 있게 로더에 입력하였으나, 반응이 동반되어야 하므로 두 전압사이에서 정확하게 수직변화가 이뤄지지 않는 않았다. 산소를 사용해 0.95 V 이상의 OCV가 발생하므로 DOE 프로토콜과 같이 고전압을 0.95 V나 더 높은 OCV로 할 수 있었으나 0.90 V로 한 이유는 고분자 막 열화발생을 방지하기 위해서다. 고분자 막의 전기화학적 열화는 산소 라디칼에 의해서 주로 진행되는데 산소 라디칼은 0.95 V 이상 고전압과 저가습 조건에서 많이 발생하므로 계단식 전압변화에서 고전압 값을 낮게 0.9 V로 한 것이다.

3-2. CV와 임피던스에 의한 전극 촉매 열화 확인

백금 촉매의 활성면적 변화를 확인하기 위해 CV를 측정하여 Fig. 2에 나타냈다. CV로부터 산출한 ECSA 값이 10,000, 20,000, 30,000 cycle 후 각각 25.6%, 34.4%, 41.4% 감소해 DOE의 ECSA 감소 지표 값인 40%를 30,000 cycle 후 초과했다. 고전압 값을 DOE의 0.95 V보다 낮은 0.90 V로 하고 potentiostat를 사용하지 않고 전극 촉매를 충분히 열화시킬 수 있음을 보였다. 전압변화폭이 DOE 프로토콜보다 좁아 전극촉매 열화속도가 느릴 수 있으나, 전극촉매 내구 평가 시간은 50시간으로 고분자 막 내구 평가시간 500시간에 비해 1/10 밖에 되지 않으므로 전극 촉매 내구 평가에서 열화속도는 그렇게 중요하지 않은 점을 고려하였다.

전극열화과정 중 임피던스 측정된 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 전극의 부하 전달저항(Charge Transfer Resistance, CTR) 값이 10,000, 20,000, 30,000 cycle 후 각각 6.0%, 7.6%, 8.5% 증가했다. 고분자 막 저항을 나타내는 HFR(High Frequency Resistance)는 거의 변화가 없어 전극 열화만 있고 상대적으로 고분자 막 열화는 없음을 임피던스 분석에서 확인했다. 전극촉매 활성 면적이 감소하여 전극촉매의 전기화학 반응에 동반되는 전하전달 저항이 증가한 것으로 Fig. 2의 결과와 잘 일치한다. 계단식 전압변화에서 고전압 값을 낮게 0.9 V로 하고, 상대습도 100% 고가습 조건에서 전극촉매 내구

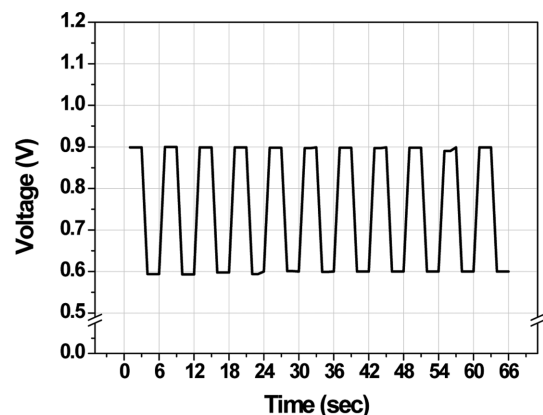


Fig. 1. Variation of voltage during durability test of electrodes.

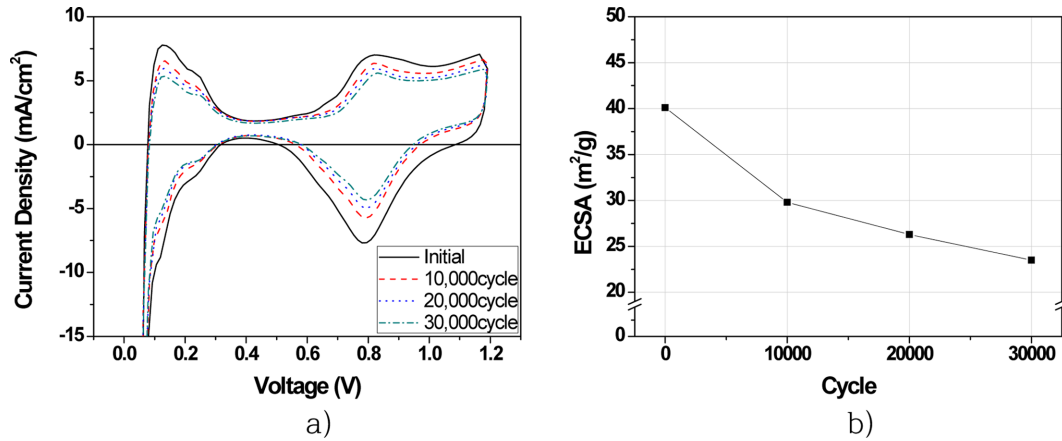


Fig. 2. Change of CV and ECSA during durability test of electrodes, a) Cyclic voltammetry b) Electrochemical surface area.

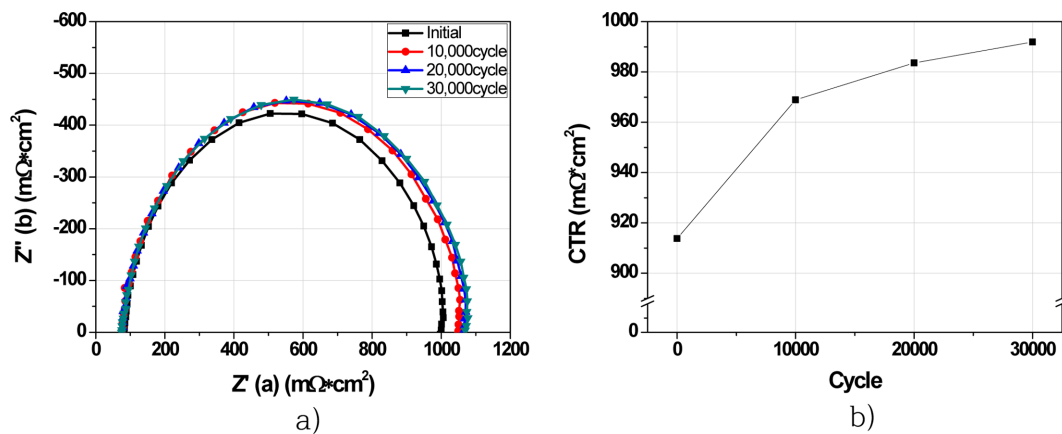


Fig. 3. Variation of impedance and CTR during durability test of electrodes, a) Impedance, b) Charge transfer resistance.

평가를 하여 임피던스 HFR의 변화가 거의 없어 고분자 막이 열화되지 않았음을 확인하였다.

3.3. TEM과 SEM 분석

전극의 백금 입자 크기변화를 TEM 분석하여 Fig. 4에 나타냈다. 초기에 2~4 nm Pt가 30,000 cycle 후 cathode에서는 4~6 nm, anode에서는 3~5 nm 크기로 커졌다. 작은 백금입자가 이오노머 상에서 용해되

어 큰 입자위에 석출되어 입자가 성장한다는 Ostwald ripening[13]이 높은 전압의 클러스터에서 진행되어 입자가 커졌다고 본다. Anode에서는 카본지지체 위 백금클러스터의 Gibbs 자유 에너지를 최소화하기 위해[14], 그리고 클러스터간 충돌에 의해 백금 입자의 덩어리가 발생한다는 메커니즘[14,15]에 따라 백금입자가 성장하였다고 판단된다. 이와 같이 양쪽 전극에서 백금 입자가 커지면서 전극활성면적이 감소함을 확인하였다.

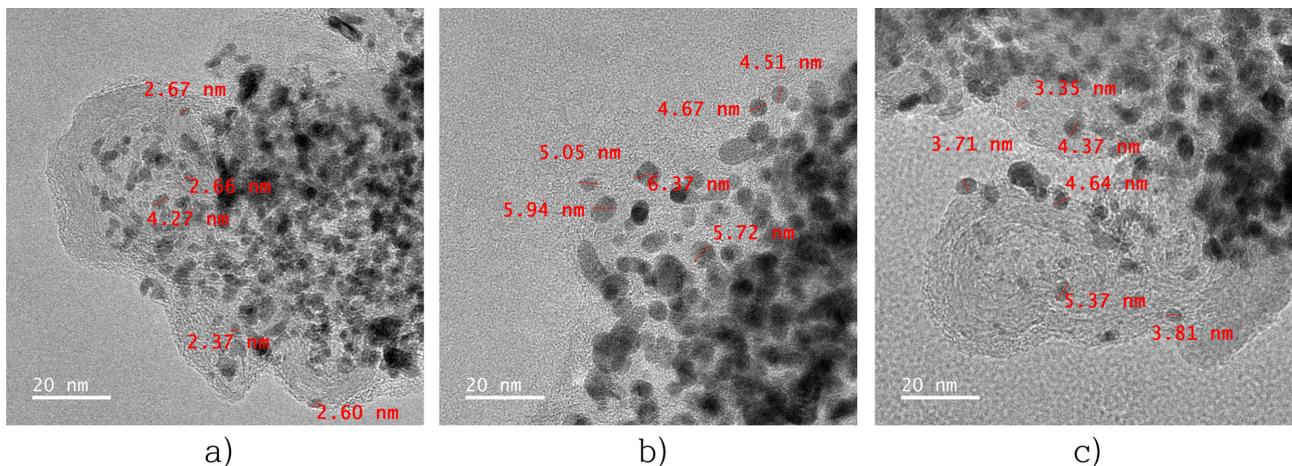


Fig. 4. TEM image of Pt catalyst a) Before degradation, b) Cathode Pt after degradation, c) Anode Pt after degradation.

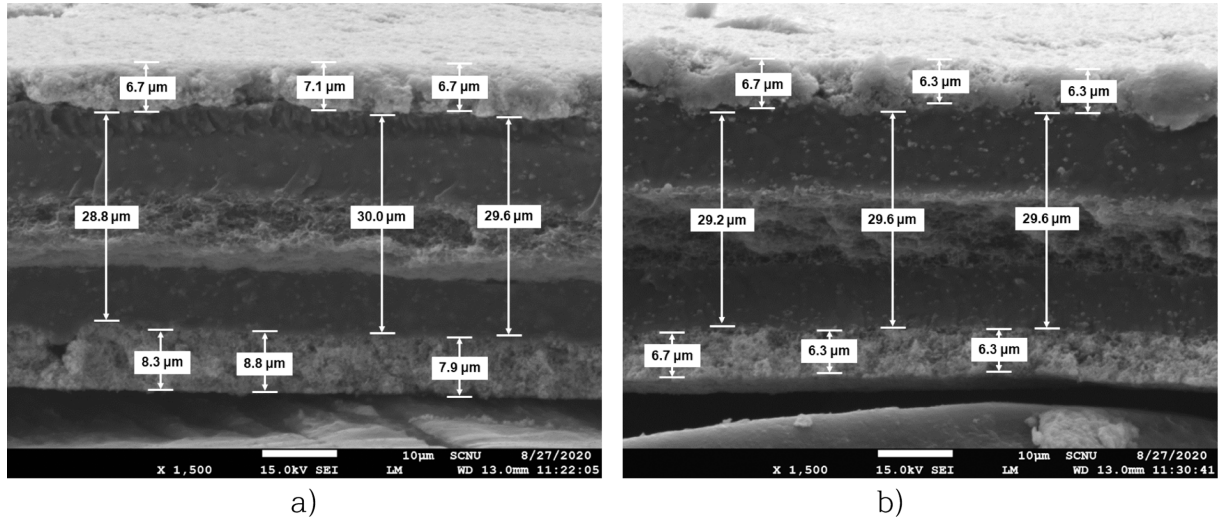


Fig. 5. SEM image of MEA cross section a) Before degradation b) After degradation.

Fig. 5에는 MEA 단면을 SEM으로 측정해 전극 층 두께와 고분자 막 두께 변화를 분석했다. 위쪽이 anode 전극 층이고 가운데는 지지체가 들어간 고분자 막이며, 아래층이 cathode 전극 층이다. 두께는 각각 세 곳의 두께를 평균해 비교하였다. 초기 8.3 μm이었던 cathode 층이 전극 열화 후 약 6.6 μm로 22.9% 감소했다. 그리고 초기 6.8 μm의 anode 층은 약 6.6 μm로 5.9% 감소했다. 전압이 높은 cathode에서 백금 촉매가 용해되어 고분자 막 내부로 확산되거나 GDL을 거쳐 셀 밖으로 유출되므로 cathode 층 두께 변화가 더 큼을 확인할 수 있다. 고분자 막은 평균 29.5 μm인 두께가 열화 전후 동일해서 고분자 막 열화가 없음을 보였다.

3-4. LSV에 의한 고분자 막 열화 확인

Fig. 6에 LSV를 측정하여 수소투과전류밀도를 계산한 결과를 나타냈다. 수소투과도 변화가 거의 없다. HCCD가 오히려 감소한 현상은 전극활성면적 감소로 투과한 수소를 산화시킬 수 있는 Pt가 부족했기 때문이다[18]. 고분자 막이 전기화학적으로 열화되면 고분자 막의 주 사슬인 C-F 결합들이 끊어져 막 두께가 얇아지고 그에 따라 수소투과도가 증가한다. 수소투과도 증가가 없었다는 것은 SEM 사진에서 막 두께 변화가 없었다는 것과 잘 일치한다. 그리고

이온전달 기능을 하는 숄론산기가 라디칼 공격에 의해 떨어져 나가면 이온전도도가 감소하는데 이온전도도와 역수관계인 HFR이 증가하지 않은 것도 고분자 막의 열화가 없었다는 것을 알려준다. 막 두께 감소가 없었고 수소투과도 증가가 없었으며 HFR 증가도 없어서 전극 촉매 열화 과정 중에 고분자 막의 열화는 거의 없었다고 할 수 있다. 고분자 막 열화가 전극 열화에 영향을 주고[19], 전극 열화가 고분자 막에도 영향을 준다[20]. 그러므로 전극 내구 평가 시에 고분자 막이 열화되지 않고 전극만 열화되어야 고분자 막의 영향을 받지 않은 상태에서 전극의 내구성을 정확히 평가할 수 있다. 이런 면을 본 연구에서 개발한 전극내구 평가 방법이 갖추고 있음을 보였다.

4. 결 론

Cathode에 질소대신 산소를 유입해 셀 자체에서 발생한 전압을 로터로 제어하여 0.6 V와 0.9 V 사이의 전압변화로 전극촉매를 30,000 cycle(50시간) 만에 DOE 목표인 전극활성면적 감소 40% 이상을 달성했다. 전극 촉매 열화과정에서 cathode 백금 입자크기가 2~4 μm에서 4~6 μm으로 증가하여 전극활성면적의 감소 원인을

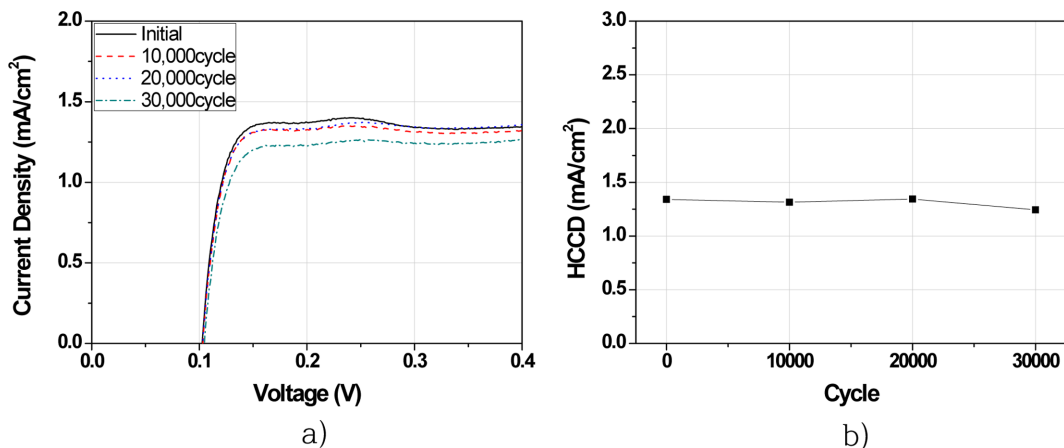


Fig. 6. Change of LSV and HCD during durability test of electrodes a) Linear sweep voltammetry b) Hydrogen crossover current density.

확인했다. 전극내구평가 시 전극은 열화되지만 고분자 막은 열화되지 않아야 정확하게 전극의 내구성을 알 수 있는데, 계단식 전압변화에서 고전압 값을 0.9 V로 낮게하고, 상대습도 100% 고가습 조건에서 라디칼이 발생하지 않음으로써 고분자 막이 열화되지 않음을 수소투과도 증가가 없는 것으로 확인했다. 그리고 SEM 분석하여 cathode와 anode 전극 층 두께가 각각 22.9, 5.9% 감소하여 전극열화를 보였으나 고분자 막의 두께는 변화하지 않아 고분자 막의 열화가 없음을 입증하였다. 이와 같이 전극은 열화되고 고분자 막은 열화가 없는 것을 임피던스의 CTR은 증가하고 HFR은 증가하지 않은 것으로도 확인해, 본 연구에서 개발한 프로토콜이 전극 내구성을 정확히 평가할 수 있음을 보였다.

감 사

본 연구는 2020년도 산업통상자원부 및 한국산업기술진흥원(KIAT) 연구비 지원에 의한 연구입니다(P0014905).

References

1. Wang, G., Yu, Y., Liu, H., Gong, C., Wen, S., Wang, X. 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).
2. Department of Energy, <https://www.energy.gov/>, (2016).
3. New Energy and Industrial Technology Development Organization, <http://www.nedog.jp/english/index.html>, (2016).
4. Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform in the European Union, www.HFPeurope.org, (2016).
5. Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China, <http://www.most.gov.cn/eng/>, (2016).
6. 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).
7. 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**(12), 2872-2877(1993).
8. 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**(1-2), 127-134(2004).
9. 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**(13), 1838-1854(2006).
10. Pozio, A., Silva R. F., Francesco, M. D. and Giorgi, L., "Nafion Degradation in PEFCs from End Plate Iron Contamination," *Electrochim. Acta*, **48**(11), 1543-1548(2003).
11. 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**(1), A104-A113(2005).
12. 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**(1-2), 41-48(2004).
13. 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**(10), 2659-2668(1994).
14. 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**(1), 461-467(2006).
15. Zhai, Y., Zhang, H., Xing, D. and Shao, Z., "The Stability of Pt/C Catalyst in H₃PO₄/PBI PEMFC During High Temperature Life Test," *J. Power Sources*, **164**(1), 126-133(2006).
16. U.S. Department of Energy and U.S. DRIVE Fuel Cell Technical Team, "Protocols for Testing PEM Fuel Cells and Fuel Cell Components," Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan, 2016 Fuel Cell Section.
17. 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).
18. 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," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(2), 487-491(2011).
19. Song, J. H., Jeong, J. J., Jeong, J. H., Kim, S. H., Ahn, B. K., Ko, J. J. and Park, K. P., "Effect of Membrane Degradation on the Electrode Degradation in PEMFC," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(3), 325-329(2013).
20. 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.*, **51**(1), 68-72(2013).