

Cathode 산소 공급조건에서 고분자막 내구평가 프로토콜의 가습/건조 시간 변화의 영향

임대현 · 오소형 · 정성기* · 정지홍* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
57922 전남 순천시 매곡동 315
*(주)상아프론테크
21629 인천광역시 남동구 남동대로 369번길 18
(2020년 10월 25일 접수, 2020년 11월 5일 채택)

Effect of Change in Wet/Dry Time of PEMFC Membrane Durability Test Protocol Using Oxygen as Cathode Gas

Daehyeon Lim, Sohyeong Oh, Sunggi Jung*, Jihong Jeong* and Kwonpil Park†

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

*SANG-A FRONTEC CO.Ltd, 369 Route 18, Namdong-ro, Namdong-gu, Incheon 21629, Korea

(Received 25 October 2020; Accepted 5 November 2020)

요 약

PEMFC 고분자막의 내구성 향상을 위한 내구성 평가는 PEMFC 발전을 위해 매우 중요하므로 고분자막 내구성 평가 프로토콜(AST) 연구개발이 계속 되고 있다. 최근에 DOE의 고분자막 화학적/기계적 내구성 평가 AST가 개발되어 Nafion XL에 적용해 검토하였다. 평가시간을 단축시키기 위해 공기대신 산소를 Cathode 가스로 사용해 144시간만에 종료하였다. DOE AST가 가습 45초/건조 30초로 전압변화 횟수가 많아서 전극의 열화가 MEA 내구성에 더 많은 영향을 미쳤다. 그래서 가습 60초/건조 300초로 1사이클 시간을 길게하고 가습시간 대비 건조시간도 길게 하여 고분자막을 더 열화시키게 하였고, 240시간에 종료하였다. 고분자막 내구성 평가를 위한 DOE AST가 전극 열화도 동반됨을 확인하였다.

Abstract – Since the durability evaluation for improving the durability of PEMFC polymer membranes is very important for the development of PEMFC, research and development of the polymer membrane durability evaluation protocol (AST) continues. Recently, DOE's polymer membrane chemical/mechanical durability evaluation AST was developed and applied to Nafion XL for review. In order to shorten the evaluation time, oxygen was used as a cathode gas instead of air, and it was finished in 144 hours. Since DOE AST has a large number of voltage changes with 45 seconds of humidification and 30 seconds of drying, the degradation of the electrode has more influence on the MEA durability. Therefore, one cycle time was lengthened with 60sec of wet/300sec of dry, and the drying time was made longer than the humidification time to further deteriorate the polymer membrane, and it was finished in 240 hours. It was confirmed that the DOE AST for evaluation of the durability of the polymer membrane was accompanied by electrode degradation.

Key words: PEMFC, Membrane, Durability, AST, Chemical/Mechanical degradation

1. 서 론

낮은 온도에서 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜 높은 에너지 전환효율을 갖으며, 환경친화적이기 때문에 다양한 분야에

서 전력 공급원으로 각광받고 있는 고분자 전해질 연료전지는 짧은 수명, 높은 가격 때문에 시장확대가 지연되고 있다[1,2]. 적용 분야에 따라 5,000시간에서 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].

전해질막의 열화는 화학적(Chemical) 열화, 기계적(mechanical) 열화로 크게 분류된다[3]. 화학적 열화는 셀 내에서 발생한 라디칼/과산화수소가 고분자막을 공격해 막이 열화되는 것을 말한다

†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.

[3,10]. 고분자막 내구평가 시간을 단축시키기 위해 가속열화평가 (AST, Acceleration Stress Test) 기법이 사용되는데, 전기화학적 AST는 라디칼이 많이 발생하는 OCV Holding 방법이, 기계적 AST는 고분자막을 수축/팽창시키는 Dry/Wet Cycle 방법이 일반적으로 사용되고 있다. 미국 DOE(Department of Energy)나 일본 NEDO(New Energy and Industrial Technology Development Organization)에서는 차량용 PEMFC MEA에 대해서 가속 내구 평가 프로토콜을 통하여 내구성을 평가하고 있다[11,12].

PEMFC 내구성을 평가하는 AST는 계속 개선되고 있는데, DOE에서는 2016년에 새로운 고분자막 내구성 평가 프로토콜을 발표하였다[13]. 이 AST는 고분자막의 화학적 내구성과 기계적 내구성을 동시에 평가할 수 있게 한 것이다. Anode와 Cathode 유입가스로 각각 수소와 공기를 사용하면서 OCV 상태에서 가습/건조를 반복하는 방법이다. 가습과 건조를 각각 45초, 30초 반복하면 OCV 전압변화가 발생하는데 이 전압 변화에 따른 전극열화가 일어날 수 있다. 고분자막 열화가 주로 일어나야 고분자막의 내구성을 정확히 측정할 수 있는데, 그렇지 않을 수 있으므로 본 연구에서 이를 검토하고자 하였다. 그리고 이 방법에 의해 Nafion XL을 평가하면 약 400시간이 되면 기준 열화상태인 수소투과전류밀도 15 mA/cm^2 이상이 된다[14]. 기존의 화학적 열화 평가시간인 500시간보다 단축되었지만 아직도 길어 더 단축시킬 필요가 있다. 그래서 공기대신 산소를 사용해 평가시간을 단축시키는 방법도 연구하였다.

2. 실험

2-1. 실험방법

본 실험에 사용된 고분자 전해질 막은 Nafion XL이고, 막 양면에 데칼 방법에 의해 Pt/C 전극 입자를 코팅해 Anode와 Cathode 모두 Pt 함량 0.4 mg/cm^2 인 MEA를 제조하였다. 전극면적이 25 cm^2 인 MEA와 GDL(Gas Diffusion Layer, SGL 10BC)을 셀에 80토크로 체결하였다. 셀을 구성하는 분리판(separator)의 유로 면적비가 기체의 막 투과도에 영향을 줄 수 있는데, 본 실험에서는 유로 면적이 66.7%인 분리판을 사용했다. 셀의 온도, 유량, 상대습도(RH) 등을 Station(CNL Energy Co, Korea)으로 제어하였다. MEA(Membrane and Electrode Assembly)를 활성화시키고 일반적인 PEMFC 구동 조건(70°C , 100%RH, anode 1.5 stoi. cathode 2.0 stoi.)에서 I-V 성능 곡선을 측정하였다.

고분자막 내구평가 실험은 화학적 열화 기계적 열화를 결합한 2016년 DOE프로토콜(Membrane Chemical/Mechanical Cycle and

Metrics)을 사용했는데, 평가시간을 단축시키고자 공기대신 산소를 사용했다. DOE프로토콜을 기준으로 한 90°C , OCV, Wet(100%RH, 45 sec)/Dry(0%RH, 30 sec), H_2 (1,000 ml/min), O_2 (1,000 ml/min), 1.0 bar에서 내구성을 평가하였고, 고분자막 열화 시간을 증가시키기 위해 Wet/Dry 시간을 Wet(60 sec)/Dry(300 sec)으로 변경한 실험도 하였다.

2-2. 특성 분석

수소투과 전류밀도(HCCD)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/sec 로 0~0.4 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다[13]. 전극활성면적(ECSA, Electrochemical surface area)은 potentiostat을 이용한 CV(Cyclic voltammetry)방법으로 측정하였다. CV는 LSV와 동일하게 가스를 주입하고, Scan rate 30 mV/sec 로 전압을 변화시키면서 전류를 측정하는데, 14 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, DC current 1 A, AC amplitude 100 mA, frequency 100,000 Hz ~ 0.1 Hz 범위에서 측정하였다. 열화에 의한 고분자 막의 두께 변화는 SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi S-4800)을 이용 분석하였으며 beam 전위는 15 kV 였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. AST 과정 중 OCV 변화

고분자막의 화학적 내구성과 기계적 내구성 평가를 결합해 평가한 2016년 DOE AST의 가습/건조 시간의 변화에 따른 OCV변화를 Fig. 1에 나타냈다. Cathode 가스를 공기대신 산소를 사용해 가습 상태에서 최고 OCV가 1.0 V를 넘었다. 가습/건조 시간이 짧은 45/30 sec AST는 전체적으로 OCV 변화폭이 좁음을 보이고, OCV 상한선과 하한선이 초기부터 일정한 속도로 감소함을 보인다. 전체적으로 가습/건조 시간을 증가시켜 같은 시간내에 전압변화 Cycle 회수를 감소시킨 60/300 sec AST는 144시간까지 OCV 상한선과 하한선의 변화가 거의 없고, 144시간 이후 서서히 감소하다 216시간에서부터 감소속도가 급해졌다. OCV 감소속도는 MEA열화가 진행되는 정도를 나타내는 척도인데, 45/30 sec AST는 AST 시작

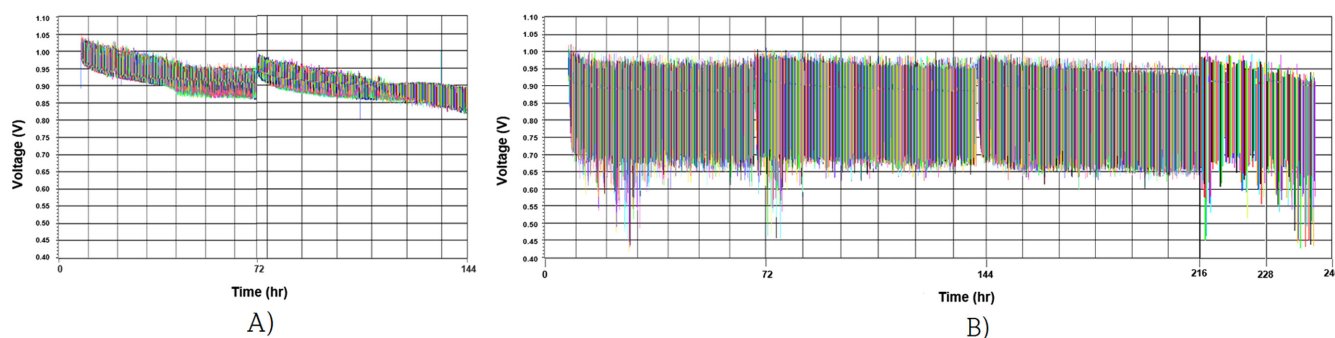


Fig. 1. Variation of OCV during wet/dry cycles A) AST of Wet(45 sec)/Dry(30 sec) B) AST of Wet(60 sec)/Dry(300 sec).

초기부터 열화가 빠르게 진행되었음을 나타내고, 60/300 sec AST는 144시간 이후 열화속도가 증가했음을 보이고 있다. 중간 중간에 OCV가 증가한 것은 활성화 후 LSV, CV, Impedance 등을 측정 한 후 다시 AST를 시작하여 활성화 효과에 의해서 MEA 성능이 회복된 것이다.

3-2. AST 과정 중 수소투과도와 Short 저항 변화

DOE의 LSV 측정방법에 의해 AST과정 중에 수소투과도 변화를 Fig. 2에 비교했다. 45/30 sec AST는 수소투과전류밀도(HCCD)가 내구성 기준인 15 mA/cm^2 이상 되는 144시간만에 종료되었고, 60/300 sec AST는 240시간에 종료되어 45/30 sec AST의 MEA 열화 속도가 더 빠름을 보였다. 이와 같은 결과는 Fig. 1의 OCV변화 속

도와 연관성이 있는 것을 확인했다. 건조시간이 더 긴 60/300 sec AST과정에서 라디칼 발생이 더 되어 고분자막 열화가 더 잘 될 것이라고 생각했는데 그렇지 않음을 보였다[15].

Short 저항(SR) 측정이 용이한 NEDO LSV 방법에 의한 측정법에서도 마찬가지로 HCCD 기준으로 45/30 sec 프로토콜이 고분자막 열화속도가 더 빠름을 Fig. 3에서 볼 수 있다. NEDO방법의 SR은 시작에서 차이가 있는데 45/30 sec 프로토콜 종료시간 144시간에 $1.04 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ 밖에 안되어 Soft short 단계로서 Shorting에 의한 열화라고 할 수 없다[16].

3-2. AST 과정 전극활성면적과 막 저항 변화

CV 측정방법에 의해 AST과정 중에 CV와 전극활성면적 변화를

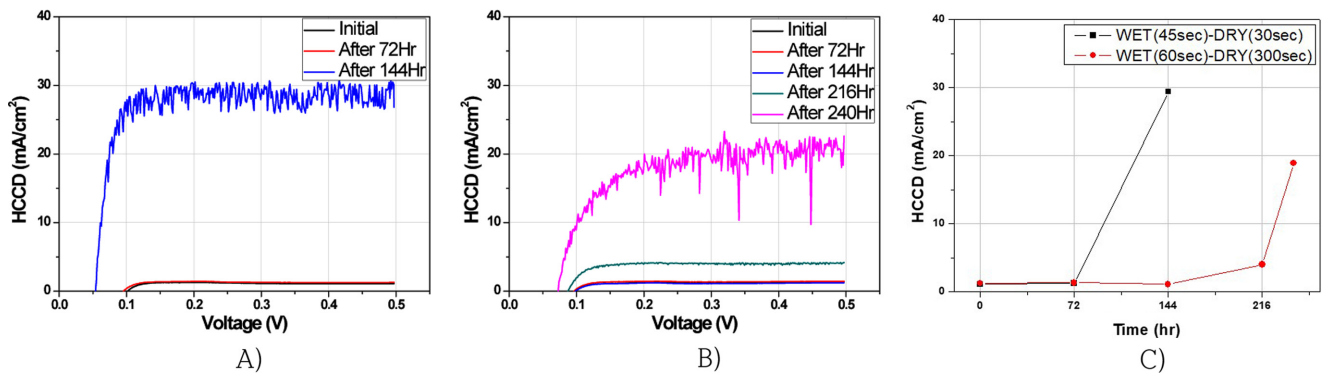


Fig. 2. Variation of LSV by DOE method and hydrogen crossover current density (HCCD) during wet/dry cycles A) LSV of Wet(45 sec)/Dry(30 sec) AST, B) LSV of Wet(60 sec)/Dry(300 sec) AST, C) Comparison of HCCD.

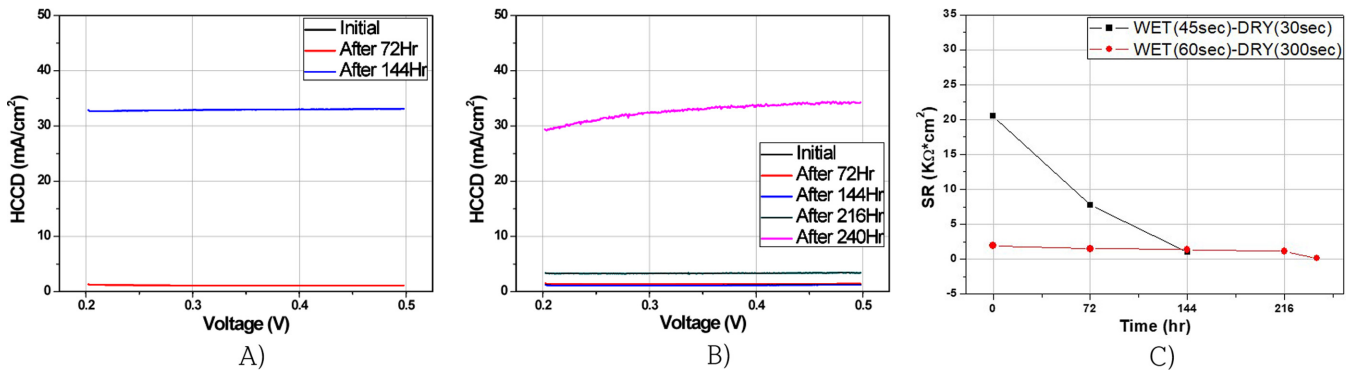


Fig. 3. Variation of LSV by NEDO method and short resistance during wet/dry cycles A) LSV of Wet(45 sec)/Dry(30 sec) AST, B) LSV of Wet(60 sec)/Dry(300 sec) AST, C) Comparison of short resistance.

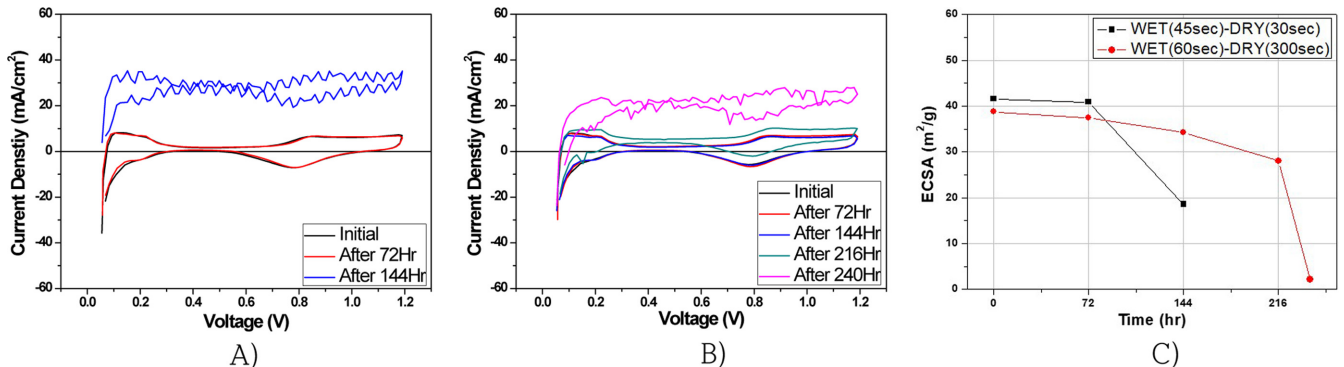


Fig. 4. Change Cyclo Voltammetry(CV) and Electro Chemical Surface Area(ECSA) during wet/dry cycles A) CV of Wet(45 sec)/Dry(30 sec) AST, B) CV of Wet(60 sec)/Dry(300 sec) AST, C) Comparison of ECSA.

Fig. 4에 비교했다. 고분자막의 전기화학적 열화와 기계적 열화를 동시에 발생시키려 하였으나 전압변화에 의한 전극열화도 발생하였다.

전압변화 횟수는 45/30 sec 프로토콜은 6,912 cycles이고 60/300 sec 프로토콜은 2,400 cycles 이어서 45/30 sec 프로토콜이 2.9배 전압변화 횟수가 많다. 60/300 sec 프로토콜은 건조시간이 길어 전압변화폭이 크지만 전압변화 횟수가 더 중요하게 작용해 ECSA 감소가 45/30 sec 프로토콜이 더 큼을 볼 수 있다. 144시간에 45/30 sec 프로토콜은 54% 감소했고 60/300 sec 프로토콜은 12% 밖에 감소하지 않았다. ECSA가 54%감소한 것은 전극내구 AST 기준 40%를 초과했기 때문에 전극 열화에 의해서 MEA 수명이 다한 것을 의미한다. 그리고 60/300 sec 프로토콜은 216시간에도 18%밖에 ECSA가 감소하지 않아서 가습/건조시간을 변화시킴으로서 고분자막의 열화가 내구성에 미치는 영향이 커졌다.

임피던스에 의해 고분자막 열화와 전극열화를 Fig. 5 처럼 비교할 수 있다. 45/30 sec 프로토콜에서 HFR은 거의 변화가 없으나 CTR은 증가하여 고분자막 열화보다 전극열화가 더 많이 발생했음을 보였다. 고분자막 열화를 더 증가시키려고 전압변화 횟수를 감소시키고, 막이 열화될 수 있는 OCV 건조시간을 길게 한 60/300 sec AST가 240시간 동안에 HFR과 CTR 이 각각 16% 증가했다. 60/300 sec

AST가 45/30 sec AST에 비해 고분자막의 열화가 더 발생해서 의도한 대로 되었다.

3-3. AST 과정 후 고분자 막 두께와 전극 두께 변화

SEM 단면 분석에 의해 AST과정 중에 고분자막 두께와 전극 두께변화를 Fig. 6에 비교했다. 제일 아래 층이 Cathode이고 중간 층이 지지체가 들어가는 고분자막이다. 전압 변화 Cycle 과정에서 Pt가 용해되어 고분자막과 Cathode 유출수로 배출되어 전극 두께가 감소한 것이고[17], 고분자막 두께는 AST과정에서 과산화수소와 라디칼의 공격에 의해서 감소한 것이다.

SEM 단면사진에서 45/30 sec AST 의한 샘플의 Cathode의 두께 감소가 144시간 동안에 60/300 sec AST 240시간과 비슷해서 전극 열화속도가 45/30 sec AST에서 더 높았음을 확인하였다. 반면에 60/300 sec 프로토콜에 의한 시편은 전극보다는 고분자막의 두께 감소가 더 진행되어 45/30 sec AST에 의한 MEA 열화 경우보다 고분자막 열화가 상대적으로 더 진행되었음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

고분자막의 화학적 열화와 기계적 열화를 동시에 발생시키고자

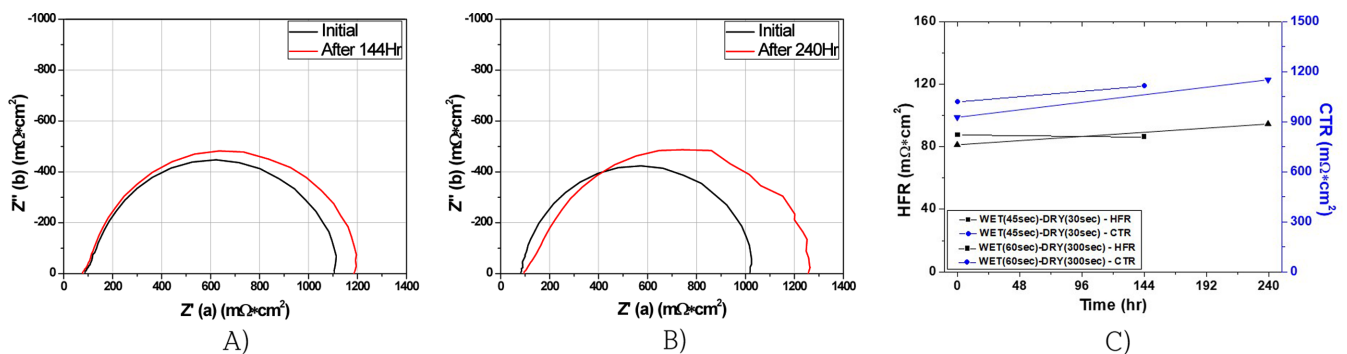


Fig. 5. Change Impedance, High Frequency Resistance (HFR) and Charge Transfer Resistance (CTR) during wet/dry cycles A) Impedance of Wet(45 sec)/ Dry(30 sec) AST, B) Impedance of Wet(60 sec)/Dry(300 sec) AST, C) Comparison of HFR and CTR.

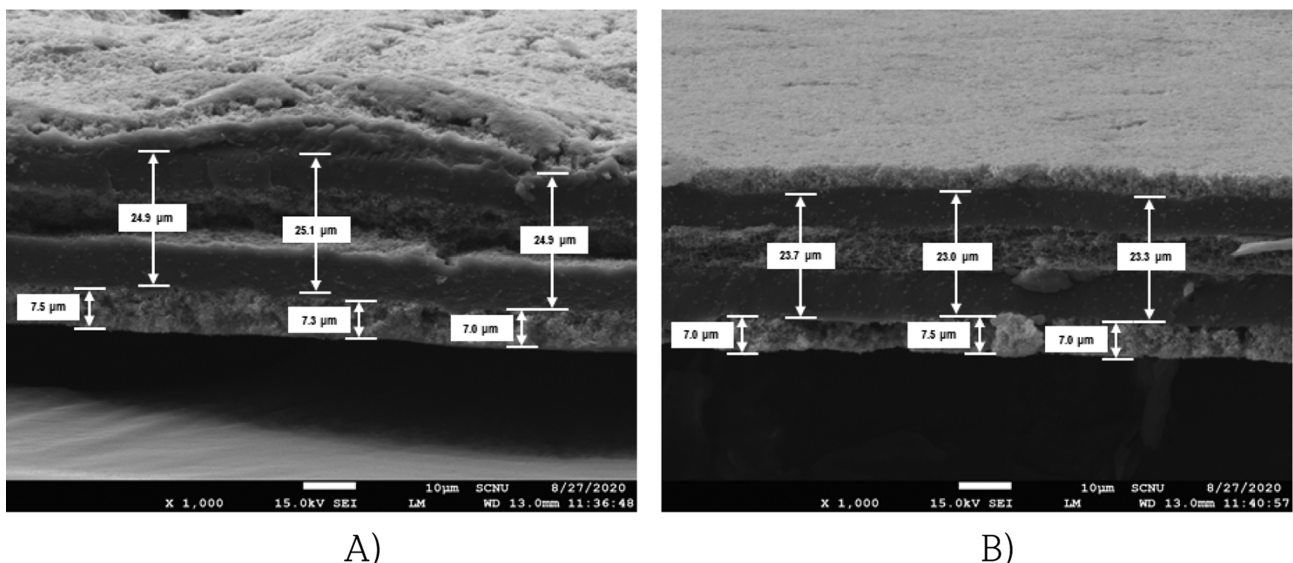


Fig. 6. Comparison of SEM image of MEA after wet/dry cycles A) AST of Wet(45 sec)/Dry(30 sec), B) AST of Wet(60 sec)/Dry(300 sec).

개발한 AST를 검토한 결과를 정리하면 다음과 같다.

DOE에서 개발한 고분자막의 화학적 열화와 기계적 열화가 결합된 AST는 가습/건조 Cycle 과정에서 OCV 전압변화에 의한 전극 열화가 고분자 막 열화보다 MEA 내구성에 더 많은 영향을 미쳤다.

고분자막 열화를 더 진행시키기 위해 가습시간보다 건조시간을 길게하고 전압변화 횟수를 짧게 하였을 때 내구평가 종료시간이 144시간에서 240시간으로 늘어났다. 건조시간을 길게하여 고분자막 열화를 증가시켰지만 전극열화가 감소해서 내구평가지간이 길어진 것이다. 이와 같은 결과는 전극열화가 고분자막 열화보다 MEA내구성에 미치는 영향이 더 큼을 보인 것이다.

2016년에 DOE에서 개발한 고분자막 내구성 평가 AST가 전극 열화가 동반되어서 고분자막의 내구성만 평가하는 AST가 아니라, 전극과 고분자막 열화를 동시에 평가하는 AST가 된 측면이 있어서 이 AST를 사용할 때 주의해야함을 보였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부의 권역별신산업육성사업(P0000269)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**(10), 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**(1-2), 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**(13), 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**(11), 1543-1548(2003).
- 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**(1), 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**(1-2), 41-48(2004).
- Collier, A., Wang, H., Yaun, X., Zhang, J. and Wilson, D. P., "Degradation of Polymer Electrolyte Membranes," *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**(3), 1838-1854(2006).
- 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 Guideline," NEDO, Development of PEFC Technologies for Commercial Promotion-PEFC Evaluation Project, January 30 (2014).
- Mukundan, R., "Fuel Cell – Performance and Durability FC139 – Modeling, Evaluation, Characterization," 2016 DOE Fuel Cell Technologies Office Annual Merit Review, June 8th, 2016.
- Mukundan, R., Baker, A. M., Kusoglu, A., Beattie, P., Knights, S., Weber, A. S. and Borup, R. L., "Membrane Accelerated Stress Test Development for Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability Validated Using Field and Drive Cycle Testing," *J. Electrochem. Soc.*, **165**(6), F3085-F3093(2018).
- Kim, T. H., Lee, J. H., Cho, G. J. and Park, K. P., "Degradation of Nafion Membrane by Oxygen Radical," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(6), 597-601(2006).
- Mench, M. M., Emin, C. K. and Veziroglu, T. N., *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, Academic Press, Oxford, Waltham, MA, 64-77(2012).
- 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**(2), 487-491(2011).