

## PEMFC 고분자 막의 Short 저항 및 Shorting에 관한 연구

오소형 · 권종혁 · 임대현 · 박권필<sup>†</sup>

순천대학교 화학공학과  
 57922 전남 순천시 매곡동 315  
 (2020년 8월 3일 접수, 2020년 9월 21일 수정본 접수, 2020년 10월 6일 채택)

## Study on the Short Resistance and Shorting of Membrane of PEMFC

Sohyeong Oh, Jonghyeok Gwon, Daehyeon Lim and Kwonpil Park<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea  
 (Received 3 August 2020; Received in revised form 21 September 2020; accepted 6 October 2020)

### 요 약

PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cell) 고분자 막의 shorting 저항(Shorting Resistance, SR)은 고분자 막의 내구성에 관한 중요한 지표다. SR이 감소하면 shorting 전류(Shorting Current, SC)가 증가하여 내구성과 성능이 감소하고, SR이 약  $0.1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  이하가 되면 shorting이 발생하여 온도가 급상승하고 MEA(Membrane Electrode Assembly)를 연소시켜 스택 구동이 종료된다. Shorting 현상을 방지하기 위해서는 SR을 제어해야 하므로 SR에 영향을 주는 조건들에 대해서 연구하였다. SR 측정 방법들에서도 차이가 있어서 DOE(Department of Energy)와 NEDO(New Energy and Industrial Technology Development Organization) 방법을 개선한 SR 측정법을 제시하였다. 상대습도와 온도, 셀 체결 압이 상승하면 SR이 감소함을 확인하였다. 고분자 막의 가속내구 평가과정에서 마지막 단계에서 SR이  $0.1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  이하로 급감해 수소투과전류밀도가  $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$  이상이 되었고, 이 MEA를 해체 후 SEM(Scanning Electron Microscope) 분석한 결과 고분자 막 내부에 백금이 많이 분포함을 보였다.

**Abstract** – The shorting resistance (SR) of the PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cell) polymer membrane is an important indicator of the durability of the membrane. When SR decreases, shorting current (SC) increases, reducing durability and performance. When SR becomes less than about  $0.1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , shorting occurs, the temperature rises rapidly, and MEA(Membrane Electrode Assembly) is burned to end stack operation. In order to prevent shorting, we need to control the SR, so the conditions affecting the SR were studied. There were differences in the SR measurement methods, and the SR measurement method, which improved the DOE(Department of Energy) and NEDO(New Energy and Industrial Technology Development Organization) method, was presented. It was confirmed that the SR decreases as the relative humidity, temperature and cell compression pressure increase. In the final stage of the accelerated durability evaluation process of the polymer membrane, SR rapidly decreased to less than  $0.1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , and the hydrogen permeability became higher than  $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . After dismantling the MEA, SEM(Scanning Electron Microscope) analysis showed that a lot of platinum was distributed inside the membrane.

Key words: PEMFC, Membrane, Degradation, Shorting, Shorting resistance

### 1. 서 론

최근에 국내외에서 수소에너지 시대를 맞이하여 고분자전해질 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 전하이동 저지 등의 역할을 한다. PEMFC의 고분자 막의 연구개발 동향은 고분자 막의 두께를 얇게 하고 내구성을 향상시키는 방향으로 진행되고 있다. 얇은 고분자 막의 장점은 고가인 불소계 이오노머양의 감소에 따른 가격 감소의 효과가 있고, 이온전도도 증가에 의한 성능을 향상시키고, 스택 부피를 감소시켜 출력밀도를 높이는 효과가 있다. 이와 같이 고분자 막의 두께를 얇게 하면 여러 장점이 있지만, 양극 간의 간격이 단축되어 shorting 저항(SR)이 감소하는 문제점이 있다. DOE(Department of Energy)의 SR 기준은  $1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  이상인데 [6], 가속 내구 평가 전 SR이  $1.0 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  보다 약간 높은 고분자 막들이 사용되고 있어 장

<sup>†</sup>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.

시간 수명을 보장 못하는 경우가 많다.

국내외에서 PEMFC 고분자 막의 내구성 목표 기준으로서 수소 투과도만 주로 언급되고 SR에는 관심이 없었고, 특히 일본의 NEDO(New Energy and Industrial Technology Development Organization) 프로토콜에는 SR이 내구성 평가 과정에서 측정되어야 할 항목으로 언급되지 않았다[7]. 물론 내구 평가 종료시점 근처에 가면 수소투과 전류밀도가  $15 \text{ mA/cm}^2$ 에 접근하고 SR이  $0.1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  이하가 되어 수소투과도와 SR이 연관되어 수소투과도만 봐도 되지만, 제막 과정에서 SR이 높아야 고분자 막 내구성을 안정적으로 유지할 수 있으므로 초기부터 SR에 관심을 가질 필요가 있다.

Shorting(단락)은 전자가 외부회로를 돌지 않고 anode에서 고분자 막을 통해 직접 cathode로 흐르는 현상이다. Shorting에 의해 성능이 감소할 뿐만 아니라, shorting 발생부위 주변에서 열이 발생하고 막의 열화를 가속시켜 가스투과도가 증가하여 수명을 단축시킨다[8]. 이와 같은 shorting에 의한 구동중단(failure mode)은 명확하여 수명 연장을 위해서는 shorting에 대한 연구가 매우 중요하다. PEMFC의 shorting에 대해서는 문헌들[8-10], 보고서 그리고 논문들[11-13]에서 소개되었지만 깊이 있는 연구는 진행되지 못한 상태라고 할 수 있다. Shorting 연구가 부진한 이유는 shorting이  $10 \mu\text{m}$  이하의 국부적인 곳에서 발생해서 발견하기 어렵고, 핀홀 발생과 MEA의 연소 등과 함께 복잡하게 연결된 현상이어서 shorting을 연구하기가 어렵다[8].

본 연구에서는 고분자 막의 SR 측정 방법과 SR에 영향을 주는 인자 및 조건들에 대해 기초 연구를 하고, 실제 내구성 평가과정에서 SR의 감소와 shorting 발생 현상을 확인해서 고분자 막 내구성을 향상시키는 데 기여하고자 하였다.

## 2. 실험

PEMFC 단위 전지는 유로와 립의 폭이 각각  $1.0 \text{ mm}$ 인 3채널 serpentine 형태 셀(CNL Energy, Korea)을 사용했다. 전극 면적이  $25 \text{ cm}^2$ 인 MEA를 셀에 체결하고 셀의 온도, 유량, 습도 등을 스테이션(CNL Energy, Korea)으로 제어하였다. 전기화학적으로 측정된 MEA의 I-V 분극곡선에 의해 OCV와 성능을, 임피던스 분석으로 고분자 막 저항을 그리고 LSV(Linear Sweep Voltammetry)로 수소 투과전류밀도(Hydrogen crossover current density, HCCD)를 측정했다[6,7]. 막 저항은 Impedance analyser(Solatron, SI 1287)를 이용해 측정하였다. 임피던스 측정은 anode와 cathode에 각각 수소( $93 \text{ mL/min}$ )와 공기( $296 \text{ mL/min}$ )를 공급하고, 실험조건을 다르게 하여 DC current  $1 \text{ A}$ , AC amplitude  $100 \text{ mA}$ , frequency  $100,000\sim 0.1 \text{ Hz}$  범위에서 측정하였다. 이 때, 단위 전지 온도  $70^\circ\text{C}$ , 상대습도 100%에서 측정하였다. HCCD는 potentiostat(Solatron, SI 1287)을 이용한 LSV 방법으로 측정해 비교하였다. LSV는 anode와 cathode에 각각 수소( $40 \text{ mL/min}$ )와 질소( $200 \text{ mL/min}$ )를 공급하고, 온도  $80^\circ\text{C}$ , 상대습도 100%에서, scan rate는  $1 \text{ mV/sec}$ 로  $0\sim 0.4 \text{ V}$  범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다.

고분자 막의 전기화학적 내구성은 OCV(Open Circuit Voltage) holding 방법으로  $90^\circ\text{C}$ , anode 수소 상대습도 10%, cathode 공기 상대습도 30%에서 OCV를 192 hr 유지한 후 수소투과도와 short 저항 변화를 측정하였다. 열화에 의한 고분자 막의 두께 변화는 SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi S-4800)을 이용 분석

하였으며 beam 전위는  $15 \text{ kV}$ 였다. 고분자 막의 전기화학적 내구성 평가 후 적외선 카메라(FLIR A300, Sweden)에 의해 핀홀 및 shorting 부위를 확인하였다. 셀에서 MEA를 분리한 후 플랜지에 MEA와 GDL(Gas Diffusion Layer)를 고정하고 위에는 공기와 접한 상태에서 플랜지 아래 chamber에 수소를 공급하면 핀홀이나 shorting이 있는 부위의 온도가 상승하여 위치와 크기를 확인할 수 있다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Shorting 저항 측정법 비교 및 상대습도 영향

한계 전류 이상의 전압에서는 전압 증가에 따른 전류 상승은 shorting 전류(SC)에 의한 것이라고 보고, 한계 전류(Limit Current) 이상에서 오음의 법칙에 의해 SR을 계산한 방법이 NEDO 방법이다. DOE의 SR 측정법은 양 전극에 불활성가스 질소만 유입한 상태에서 전압을 가해 전류를 측정함으로써 산화반응이나 이온 이동 없이 단지 전자 이동에 의한 SC를 직접 측정하는 방법이다. NEDO의 SR 계산법은 LSV를 측정한 데이터를 바로 이용해  $0.4\sim 0.5 \text{ V}$ 사이 직선의 기울기로부터 구하면 되는 간편한 점이 있다. 그러나 열화가 많이 된 고분자 막의 LSV 곡선은 열화가 심하게 진행되었을 때 정확하게 LSV에 반영이 안되는 문제점이 있고, 매우 불규칙적이어서 직선을 그리기가 쉽지 않은 점이 문제다. 반면에 DOE 방법은  $0.5 \text{ V}$  한 점에서 전류를 측정해 오음의 법칙으로 계산하면 되는데 LSV 데이터를 그대로 이용하지 않고, anode의 가스를 질소로 교체해서 양쪽 전극 모두 질소 분위기에서 측정하는 불편한 점이 있다. Fig. 1에 상대습도를 변화시키면서 SR 측정법에 따른 SR의 변화를 비교하였다. 여기서 DOE SR(Slope)은 DOE LSV 측정법으로 측정한 LSV 그래프를 이용해 SR을 계산한 것으로, NEDO 방법처럼 한계 전류 이후 기울기로부터 SR을 계산한 것이다. DOE SR 측정법에 의하면 RH 증가에 따라 SR이 증가하는 경향이 있고 NEDO SR과 값 차이가 많은 문제점이 있다. RH가 증가하면 수소투과도가 증가한 것처럼(Fig. 2) 수소이온전도도와 전기전도도가 증가하므로 SR은 감소해야 하는데, DOE SR 측정법에 의하면 그렇지 않다. DOE SR(Slope)은 NEDO SR 측정법 결과와 비슷하고 DOE LSV 측정법이 열화된 고분자 막의 수소투과도 측정에도 적합하므로, 열화된

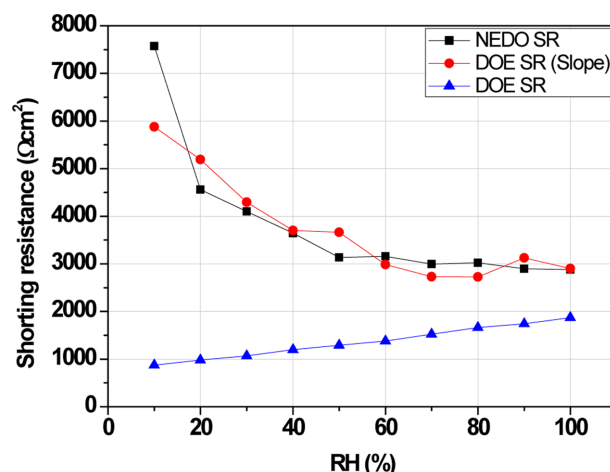


Fig. 1. Comparison of measurement method of shorting resistance according to RH change.

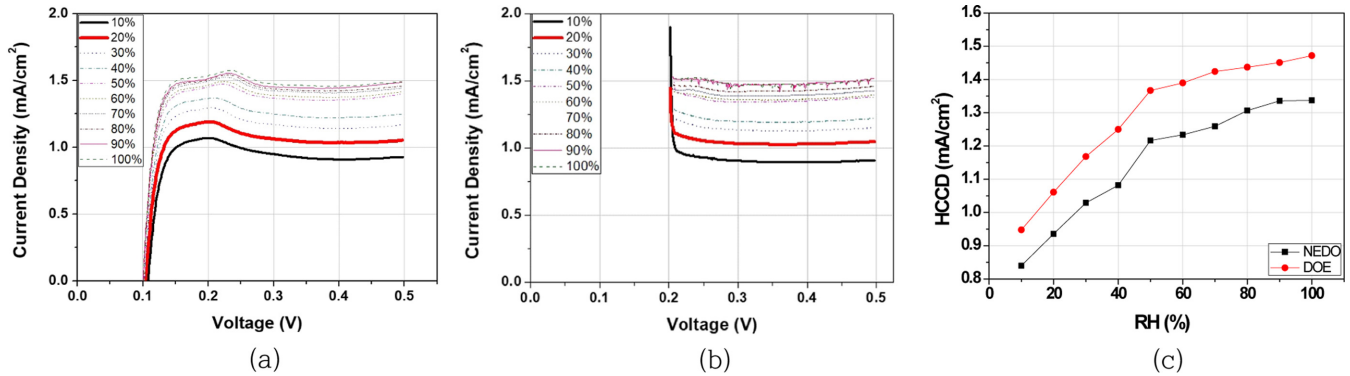


Fig. 2. Comparison of measurement method of LSV and HCCD according to RH change (a) DOE LSV (b) NEDO LSV (c) HCCDs from DOE LSV and NEDO LSV.

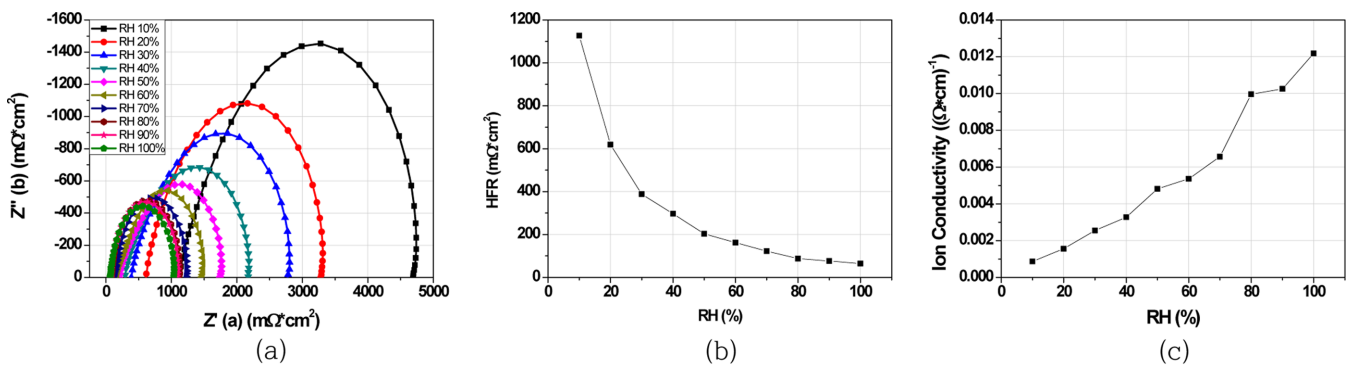


Fig. 3. Change of (a) Impedance, (b) HFR, (c) Ion Conductivity according to change of RH.

고분자 막의 SR측정에서 NEDO SR 측정법의 문제를 해결할 수 있다.

NEDO 방법에 의해 상대습도에 따른 LSV를 측정해 Fig. 2(a)에 나타냈고 0.4~0.5 V의 직선을 외삽해 0 V에서 전류 값으로 HCCD를 Fig. 2(b)에 나타냈다. 그리고 0.4~0.5 V의 직선 기울기의 역수로 SR을 구해 Fig. 2(c)에 나타냈다. RH 증가에 따라 수소투과도와 이온전도도가 증가한 것처럼 SR이 감소하여 즉 SC가 증가했다. 고분자 막이 수분함량이 높아지면 Fig. 3처럼 HFR이 감소해 수소이온 전도도가 증가한 것처럼 수분 함량이 높아지면 전자의 전기전도도가 증가한 것이라고 할 수 있다.

### 3-2. 온도와 체결압 영향

온도가 상승하면서 SR이 감소했다(Fig. 4). 즉 SC가 증가한 것인데, 온도가 상승하면 수소투과도, 이온전도도가 증가한 것과 마찬가지로 본다. 물질의 확산에 대한 온도의 영향은 아레니우스 식에 의한 지수 함수 관계로 크지만, SC는 물질 확산에 비해 온도의 영향은 작아 지수함수적인 관계는 아니지만 온도가 상승하면 SR이 감소하고 있다.

연료전지의 내구성 평가 중 중요한 현상 중에 하나인 shorting은 연성 단락(Soft short, SS)과 경성 단락(Hard short, HS)으로 분류된다[8]. 고분자 막의 shorting은 아직 연구 단계지만, 일반적으로 전기전도성 물질의 물리적 침투에 의한 것이 주요 원인으로 알려져 있다[8]. 전기전도성 물질의 물리적 침투에 의한 shorting은 셀 체결압에 영향을 받을 수 밖에 없다. 100 Ω·cm² 이상의 SS는 체결압 상승에 의해서 SR이 감소함을 Fig. 5에서 볼 수 있다. Mittelestead 등

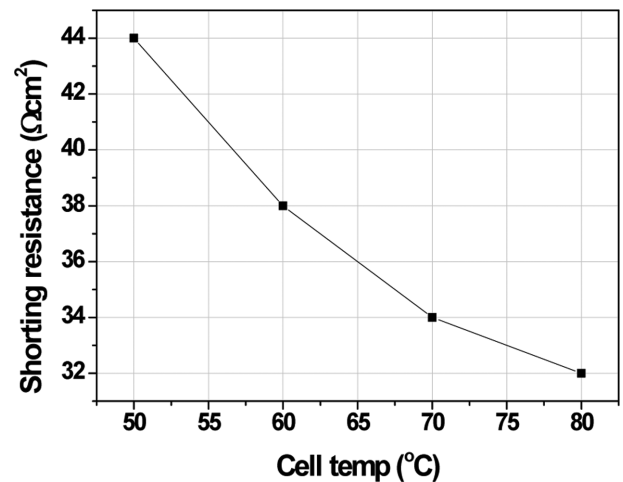


Fig. 4. Change of short resistance as a function of temperature.

[10]이 GDL의 압축에 의해 고분자 막의 SR이 감소하는 것과 같은 경향이다. 일반적으로 MEA를 단위전지에 체결할 때 80~100 torque로 체결하는데 체결압에 따라 SR 차이가 심해 체결 시 체결압을 정확히 하는 것이 중요함을 보이고 있다. SR이 낮아지는 조건(SC의 증가 조건)은 RH와 온도 그리고 체결압이 높은 것이다. PEMFC의 내구성을 높이기 위해서는 SC가 작아야 하는데 RH와 온도, 그리고 체결압을 감소시키면 SC가 작아지지만 이들 조건은 성능에도 영향을 주기 때문에 최적화 연구가 필요하다.

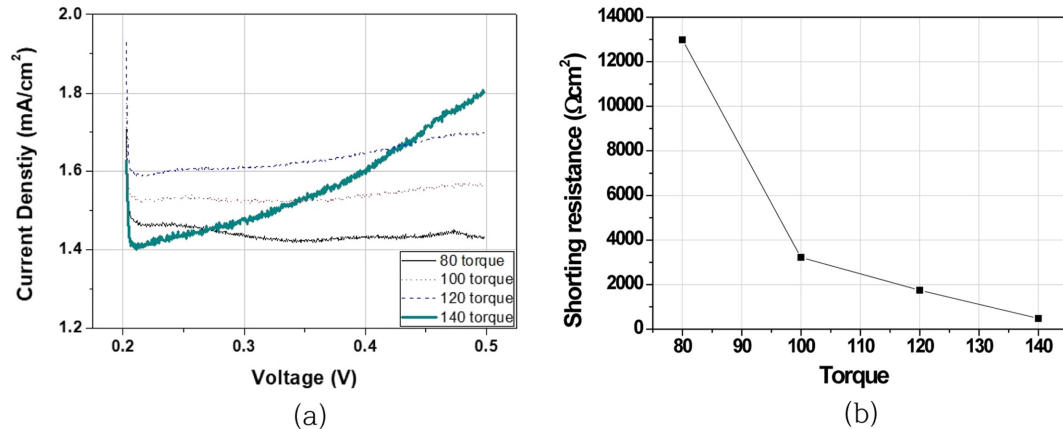


Fig. 5. Variation of (a) LSV by NEDO method (b) Short resistance according to change of compression torque.

### 3-3. 가속 내구 평가과정에서 short 저항 변화 및 shorting 현상 발생 확인

고분자 막의 전기화학적 열화 속도를 가속화시킨 OCV holding 과정에서 수소투과전류밀도 변화와 SR 변화를 Fig. 6에 나타냈다. 800시간에 SR이 3,600 Ω·cm<sup>2</sup>에서 1,300시간에는 SR이 250 Ω·cm<sup>2</sup>로

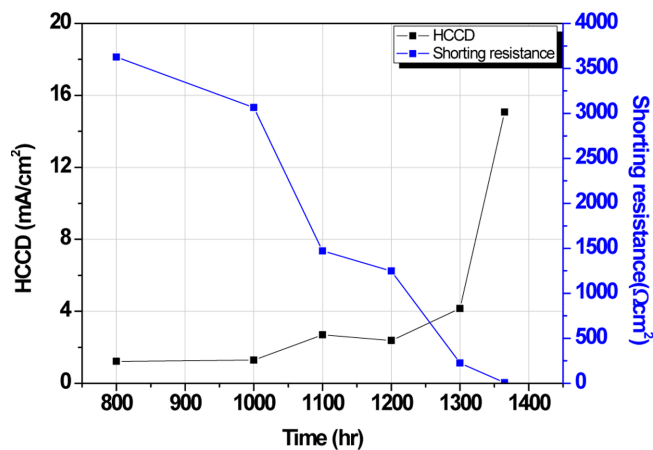


Fig. 6. Change of hydrogen crossover current density (HCCD) and short resistance according to acceleration durability test time.

SS에 의해 서서히 감소한 후 가속 내구 평가 종료 단계에서 HS에 의해 SR이 약 10 Ω·cm<sup>2</sup>로 급감함을 볼 수 있다. HS 단계에서 HCCD는 급증했고 SR은 급감했다. HCCD 증가는 막 두께의 감소와 핀홀의 발생이 원인이고 SR의 감소도 마찬가지로 막 두께의 감소와 핀홀이 발생하여 전극 간에 전자전도성 물질이동이 원활해지는 것이 원인이다. 전기화학적 열화가 심하게 발생한 상태에서 HCCD 급증과 SR의 급감은 막 두께 감소보다 핀홀 발생이 주요인으로 생각된다. Fig. 7에 핀홀 발생부위의 SEM-EDS를 나타냈는데, 핀홀 부위에서 Pt(보라색)이 양전극을 연결하는 분포를 볼 수 있다. 핀홀 부위의 전극열화에 의해 Pt가 cathode에서 용해되어 Pt 이온이 고분자 막 내부로 확산해서 수소와 만나 핀홀 부위에 석출된 것이다[14]. 이렇게 작은 핀홀이 형성되면 이 핀홀을 통해 수소와 산소가 용해/확산 과정을 거치지 않고 기체 상태로 이동해 Pt 상에서 수소와 산소가 직접 만나 연소반응이 진행됨으로써, 온도가 급상승하고 전극과 막이 연소되면서 핀홀은 더 커지고 전극과 전극이 연결되는 부위가 더 넓어져 SR은 급감하는 것으로 판단된다[15].

내구 평가 종료한 셀에서 MEA를 분리한 후 플랜지에 MEA를 고정하고 위에는 공기와 접하고 플랜지 아래 chamber에 수소를 공급하면서 적외선 카메라로 MEA의 온도변화를 측정하여 Fig. 8에 나타냈다. 가스 입구 부위에서 온도가 49.9℃로 상승하였다. 핀홀을

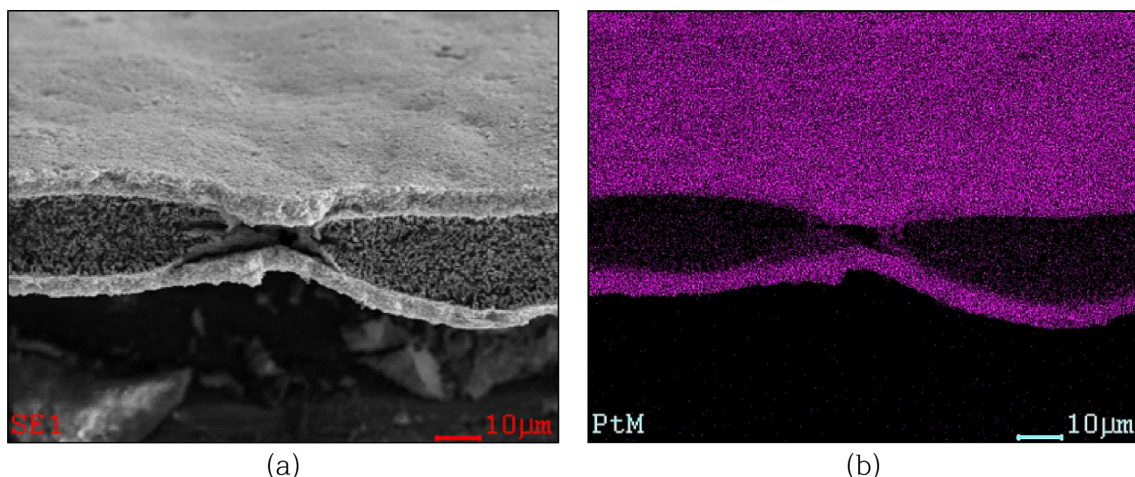


Fig. 7. SEM-EDS image of membrane cross section after degradation (a) SEM image near pinhole (b) EDS-Pt mapping near pinhole.



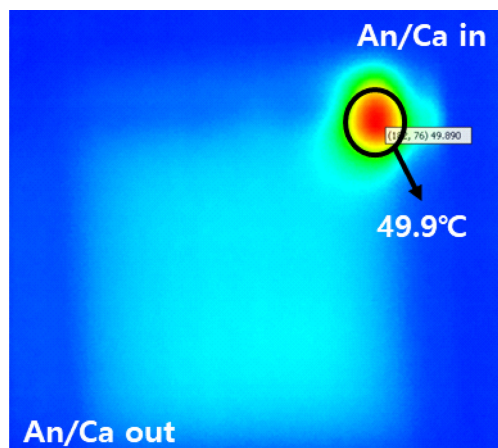


Fig. 8. Infrared camera image of MEA during flange experiment with hydrogen supply after MEA degradation.

통한 가스의 연소와 SR이 낮아져 shorting에 의한 온도 상승이 병행해서 일어난 것으로 보인다. 수소를 공급하자마자 측정된 사진이고, 그대로 수소를 계속 공급하면 순식간에 200 °C 이상이 되고 MEA가 연소되는 부위가 확대되게 된다. 셀에서는 분리판에 눌린 부분이 있어 가스 공급이 플랜지처럼 원활하지 않아 플랜지 실험보다 온도 상승 속도가 느리겠지만, 이와 같이 shorting이 발생하면 스택 전체를 스톱시켜야 하는 사태가 발생하게 되므로 shorting이 발생하지 않게 연료전지를 구동하는 것이 사고 방지를 위해 매우 중요하다.

#### 4. 결 론

PEMFC 고분자 막의 short 저항 및 shorting에 대해 실험한 결과를 정리하면 다음과 같다.

DOE 프로토콜에 의한 SR 측정법은 RH 증가에 따라 SR이 증가하는 문제점과 측정과정이 불편함이 있고, NEDO의 SR 측정법은 열화가 심하게 진행되었을 때 정확하게 LSV에 반영이 안되는 문제점이 있다. 그래서 DOE LSV를 사용하되 NEDO의 SR 계산법을 이용해 새로운 SR 측정법으로 문제점들을 해결하였다.

수소투과도와 이온전도도, 셀 체결압이 증가하면 short 전류가 증가해 SR이 감소함을 확인했다.

고분자 막의 전기화학적인 가속내구 평가 종료시점에서 핀홀 형성과 백금의 고분자 막 내 석출에 의해 수소투과도는 급증하고 SR은 급감하여 고분자 막의 수명이 다하게 되는데, 핀홀 형성이 SR의 감소에 많은 영향을 줌을 보였다.

#### 감 사

본 연구는 2020년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구입니다(20011633).

#### 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](http://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. 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.
7. Daido University, Ritsumeikan Univ., Tokyo Institute of Technology, Japan Automobile Research Ins., "Cell Evaluation and Analysis Protocol Guide line," NEDO, Development of PEFC Technologies for Commercial Promotion-PEFC Evaluation Project, January 30(2014).
8. Mench, M. M., Emin, C. K. and Veziroglu, T. N., *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, Academic Press, Oxford, Waltham, MA, 64-77(2012).
9. Lamn, A. and Gasteiger, H. A., *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*, Vol. 3, John Wiley & Sons, New York, NY, 647-677(2003).
10. Vielstich, W., Yokokawa, H. and Gasteiger, H. A., *Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability*, Vols 5 & 6, John Wiley & Sons, Chichester, New York, NY, **345-358**, 829-843(2009).
11. DuPont Teflon PTFE Product Information Sheets. [http://www2.dupont.com/Teflon\\_Industrial/en\\_US/tech\\_info/prodinfo\\_ptfe.html](http://www2.dupont.com/Teflon_Industrial/en_US/tech_info/prodinfo_ptfe.html), 2009.
12. Samms, S., Wasmus, S. and Savinell, R., "Thermal Stability of Nafion in Simulated Fuel Cell Environments," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(5), 1498(1996).
13. Davies, D. P., Adcock, P. L., Turpin, M. and Rowen, S. J., "Stainless Steel as a Bipolar Plate Material for Solid Polymer Fuel Cells," *J. Power Sources*, **86**(1-2), 237-242(2000).
14. 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).
15. 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.*, **51**(1), 68-72(2013).