

화학적/기계적 열화 병행방법에 의한 PEMFC 고분자막 내구성 평가

임대현 · 오소형 · 정성기* · 정지홍* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
 57922 전남 순천시 매곡동 315
 *주상아프론테크

21629 인천광역시 남동구 남동대로 369번길 18
 (2021년 2월 27일 접수, 2021년 5월 13일 수정본 접수, 2021년 5월 25일 채택)

Durability Test of PEMFC Membrane by the Combination of Chemical/Mechanical Degradation

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

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea
 *SANG-A FRONT-TEC CO.Ltd, 369 Route 18, Namdong-ro, Namdong-gu, Incheon, 21629, Korea
 (Received 27 February 2021; Received in revised form 13 May 2021; Accepted 25 May 2021)

요 약

고분자 전해질 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) 내구성 향상을 위해서 고분자막의 내구성을 짧은 시간에 정확히 평가하는 것은 중요하다. 최근에 미국 에너지부(Department of Energy, DOE)에서 고분자막의 화학적 내구성과 기계적 내구성을 결합해 평가하는 프로토콜을 보고하였다. 이 프로토콜은 개회로전압(Open Circuit Voltage, OCV) 유지 상태에서 가습/건조를 반복함으로써 화학적/기계적 열화를 고분자막에 가한다. OCV 변화 반복에 따른 전극 열화의 영향을 많이 받고 평가시간이 장시간인 점들이 이 프로토콜의 문제점이다. 본 연구에서 DOE 프로토콜의 다른 조건들은 그대로 두고 양극(Cathode) 가스로 공기 대신 산소를 사용함으로써 내구평가 시간을 408시간에서 144시간으로 단축시킬 수 있었다. 전압변화 사이클 횟수를 1/3로 감소시킴으로써 전압변화 사이클에 의한 전극열화는 종료 시점에서 공기에 비해 산소 사용 시 1/12로 감소시켜서, 고분자막 내구 평가를 보다 정확히 할 수 있게 하였다.

Abstract – In order to improve the PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) durability, it is important to accurately evaluate the durability of the membrane in a short time. Recently, DOE (Department of Energy) reported a protocol that combines the chemical and mechanical durability of membranes to evaluate them effectively. This protocol applies chemical/mechanical deterioration to the membrane by repeating wet/dry while OCV (Open Circuit Voltage) holding. The problem of this protocol is that it is highly affected by electrode degradation due to change cycles in OCV and that the evaluation time is long. By using oxygen instead of air as the cathode gas while leaving the other conditions of the DOE protocol as it is, the durability evaluation time could be reduced from 408 hours to 144 hours. By reducing the number of voltage change cycles to 1/3, the electrode degradation due to the voltage change cycle was reduced to 1/12 when oxygen was used compared to air at the end, thereby enabling more accurate evaluation of polymer membrane durability.

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

1. 서 론

최근에 국내외에서 수소에너지 시대를 맞이하여 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 실용화 및 시장 확대에 박차를 가하고 있다

[1-5]. PEMFC의 고분자 막의 연구개발 동향은 고분자 막의 두께를 얇게 하고 내구성을 향상시키는 방향으로 진행되고 있다. 적용 분야에 따라 5,000시간에서 40,000시간 정도의 수명이 필요한 PEMFC는[6] 장시간 운전하는 동안 MEA (Membrane and Electrode Assembly)를 구성하는 요소들이 열화되어 이 같은 수명 목표를 충족시키지 못하고 있다[7-12].

전해질막의 열화는 화학적(Chemical) 열화, 기계적(Mechanical) 열화로 크게 분류된다[13]. 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.

[13,14]. 고분자막 내구평가가 시간을 단축시키기 위해 가속열화평가(Acceleration Stress Test, AST) 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 AST를 통하여 내구성을 평가하고 있다[15,16].

PEMFC 내구성을 평가하는 AST는 계속 개선되고 있는데, DOE에서는 2016년에 새로운 고분자막 내구성 평가 프로토콜을 발표하였다[17]. 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 전압 변화가 발생하는데 이 전압 변화에 따른 전극열화가 일어날 수 있다. 라디칼 제거제와 e-PTFE 지지체가 들어간 강화막은 400시간 이상의 장시간 평가시간이 필요할 수 있다[18]. 이와 같이 장시간 전압 변화 횟수가 많아지면 고분자막 열화 보다 전극 열화에 의한 MEA 성능 감소가 발생해서 내구 평가가 종료될 수 있다. 그래서 본 연구에서는 DOE와 동일한 프로토콜을 사용하되 cathode 가스로 공기대신 산소를 사용해 라디칼 발생 속도를 증가시켜 고분자막 열화 속도를 증가시킴으로서 가속 내구 평가시간을 단축시키고, 이에 따라 전압 변화 반복 횟수도 감소되어 전극열화의 영향이 감소된 고분자막 내구성 평가 프로토콜을 개발하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험방법

본 실험에 사용된 고분자 전해질 막은 Nafion XL이고, 막 양면에 데칼 방법에 의해 Pt/C 전극 입자를 코팅해 양극(Anode)과 음극(Cathode) 모두 Pt 함량 0.4 mg/cm² MEA를 제조하였다. 전극면적이 25 cm²인 MEA와 GDL (Gas Diffusion Layer, SGL 10BC)을 셀에 80토르로 체결하였다. 셀을 구성하는 분리판(separator)의 유로 면적이 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. MEA를 활성화시키고 일반적인 PEMFC 구동 조건인 70 °C, 100% relative humidity (RH), anode 1.5 stoi. (stoichiometric ratio), cathode 2.0 stoi.에서 I-V 성능 곡선을 측정하였다.

고분자막 내구평가가 실험은 화학적 열화와 기계적 열화를 결합한 2016년 DOE프로토콜(Membrane Chemical/Mechanical Cycle and Metrics)을 사용했는데, 평가시간을 단축시키고자 cathode 가스로 공기대신 산소를 사용하기도 했다. DOE 프로토콜을 기준으로 한 90 °C, OCV, Wet (100%RH, 45 sec)/Dry (0%RH, 30 sec), H₂ (1,000 mL/min), 공기 또는 산소(1,000 mL/min), 1.0 bar에서 내구성을 평가하였다.

2-2. 특성 분석

수소투과전류밀도(Hydrogen Crossover Current Density, HCCD)는 potentiostat (Solatron, SI 1287)을 이용한 LSV (Linear sweep voltammetry) 방법으로 측정해 비교하였다. LSV는 anode와 cathode에

각각 H₂(40 mL/min)와 N₂(200 mL/min)를 공급하고, scan rate 1 mV/sec로 0~0.4 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다[17]. 전극활성면적(Electrochemical Surface Area, ECSA)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(High Frequency Resistance, HFR) 및 부하전달 저항(Charge Transfer Resistance, CTR)은 impedance analyser (Solatron, SI 1287)를 이용해 측정하였다. 임피던스 측정은 anode와 cathode에 각각 H₂(93 mL/min)와 air(296 mL/min)를 공급하고, DC current 1 A, AC amplitude 100 mA, frequency 100,000~0.1 Hz 범위에서 측정하였다. 열화에 의한 고분자 막과 전극의 두께 변화는 SEM (Scanning Electron Microscope, Hitachi S-4800)을 이용 분석하였으며, beam 전위는 15 kV였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. AST 과정 중 OCV 변화

고분자막의 화학적 내구성과 기계적 내구성 평가를 결합해 평가한 2016년 DOE AST의 가습/건조에 따른 OCV 변화를 Fig. 1(a)에 나타냈다. 건조하면 수소투과도가 감소하여 OCV가 증가하고 가습하면 OCV가 감소한다. 건조했을 때 위 끝점을 이은 선이 상한선(High Limit Line, HLL)이고 가습했을 때 아래 끝점을 이은 선이 하한선(Low Limit Line, LLL)이다. HLL과 LLL 사이 폭이 OCV 변화 폭(OCV Change Range, OCR)이라 한다. 72시간마다 가습/건조를 중지하고 활성화 후 LSV, CV, impedance를 측정하고, 가습/건조를 다시 시작했을 때 OCV가 전체적으로 증가한 것은 활성화 효과라고 볼 수 있고, 216시간까지 OCR이 거의 일정하게 유지되면서 HLL과 LLL은 서서히 감소하는 경향을 보였다. 216시간 이후 OCR이 초기에 작다가 72시간에 가까워지면서 증가했고, 특히 408 시간에 근접하면서 OCR이 0.20 V까지 증가했다. 이렇게 OCR이 증가한 것은 고분자막이 열화되어 수소투과도가 증가해 즉 LLL이 감소했기 때문이다.

공기 대신 산소를 cathode에 유입한 Fig. 1(b)는 HLL과 LLL의 감소 속도가 증가해 고분자막 열화 속도가 높았음을 보인다. OCR은 거의 일정하지만 72시간에 LLL이 0.81 V까지 감소했고, 144시간에는 LLL이 0.77 V까지 감소해 공기를 사용했을 때 종료단계의 LLL과 동일한 수준이 되었다. LLL이 0.77 V가 되었을 때 HCCD가 DOE의 기준인 15 mA/cm²를 초과해 AST를 종료했다. 공기대신 산소를 유입함으로써 화학적/기계적 열화 병행 가속내구평가 시간이 35%로 감소했다.

3-2. AST 과정 중 수소투과도와 Short 저항 변화

DOE의 LSV 측정 방법에 의해 AST 과정 중에 수소투과도 변화를 Fig. 2에 비교했다. 공기 사용 AST는 HCCD가 내구성 기준인 15 mA/cm² 이상 되는 408시간에 종료되었고, 산소 사용 AST는 144시간에 종료되어 산소 사용 AST의 MEA 열화 속도가 2.8배 더 빠름을 보였다. 이와 같은 결과는 Fig. 1의 OCV 변화 속도와 연관성이 있다고 할 수 있는데, 산소를 사용하면 라디칼 발생 속도가 상승해 화학적 열화 속도가 급증한 결과라고 본다. 단락 저항(Short

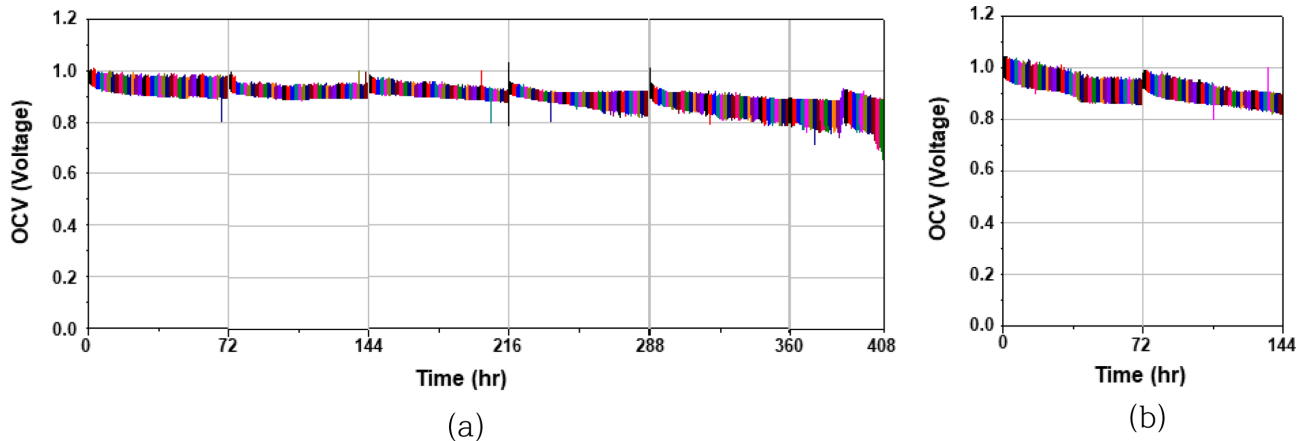


Fig. 1. Variation of OCV during AST cycles using (a) Air (b) O₂.

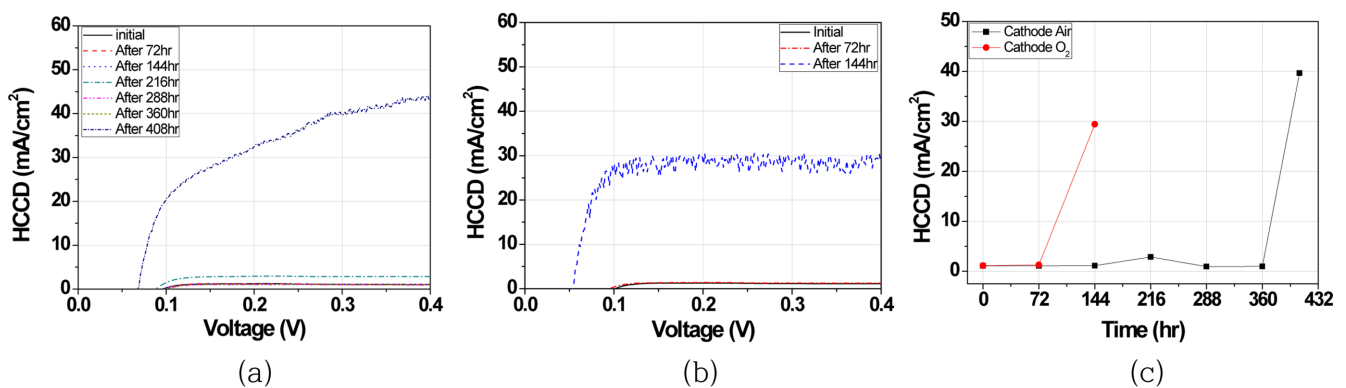


Fig. 2. Variation of LSV during AST cycles using (a) Air (b) O₂, and (c) comparison of HCCD.

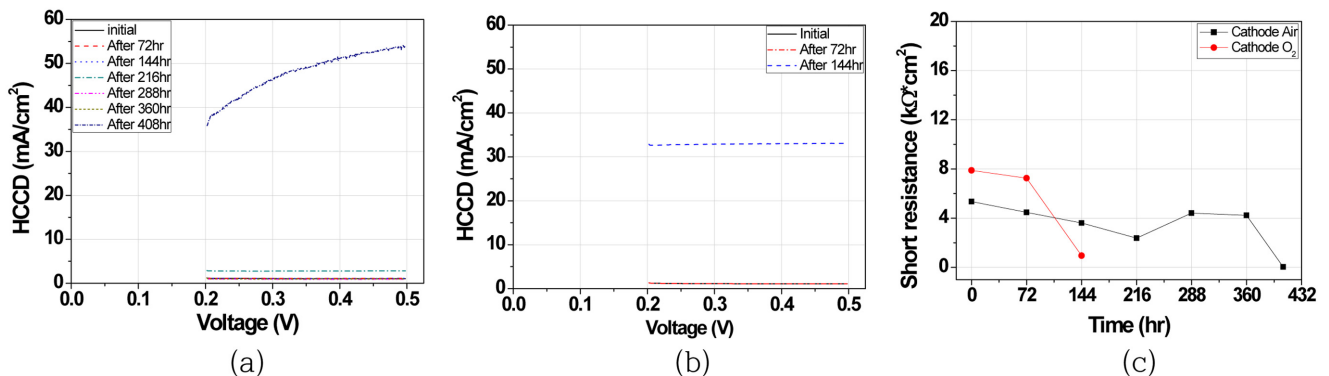


Fig. 3. Variation of LSV by NEDO method using (a) Air (b) O₂ and (c) comparison of short resistance.

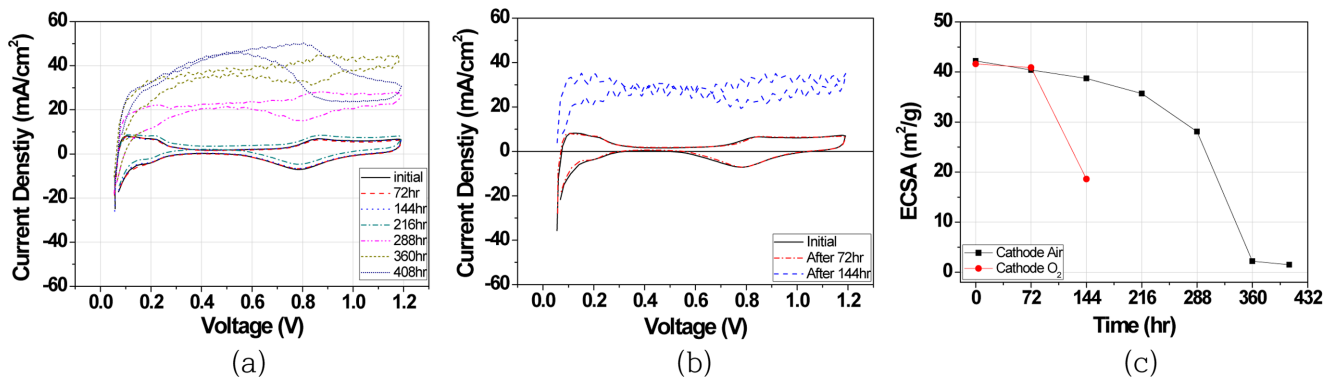
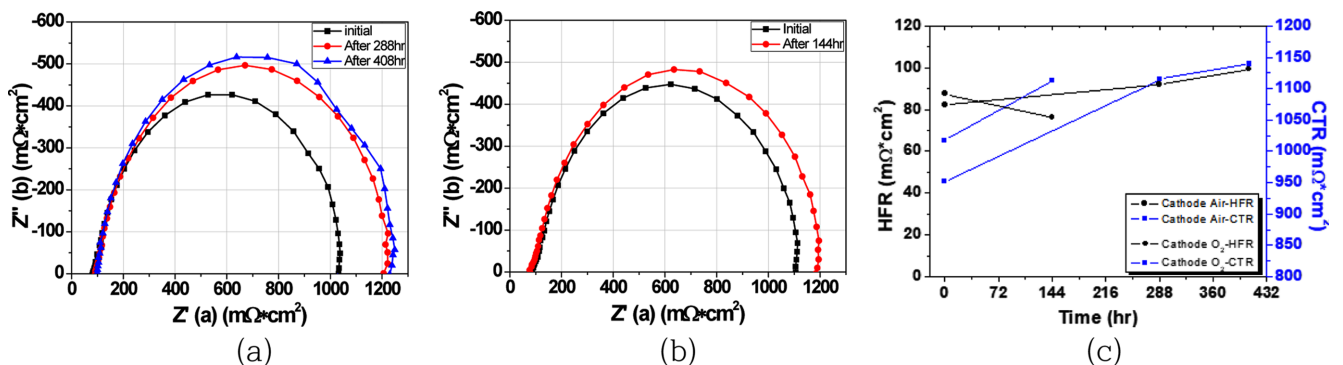
Resistance, SR) 측정이 용이한 NEDO LSV 방법에 의한 측정법에 서도 마찬가지로 HCCD 기준으로 산소 사용 프로토콜이 고분자막 열화 속도가 더 빠름을 Fig. 3에서 볼 수 있다. 공기사용 AST는 종 료시간 408시간에 SR이 0.036 kΩ cm²로(Table 1), 경성 단락(Hard Short)에 의한 shorting에 의해 열화 속도가 급증해서 수소투과도가 급상승했다고 본다[19]. 장시간에 걸친 고분자막 열화과정에서 고 분자막의 두께감소에 따른 전극 간 거리가 가까워지면서 Short 전 류가 증가한 결과라고 판단된다. 산소 사용 AST는 종료시간 144시 간에 1.04 kΩ cm² 밖에 안되어 연성 단락(Soft Short) 단계로서 shorting에 의한 열화의 영향은 작다고 할 수 있다[19].

3-3. AST 과정 중 전극활성면적과 막 저항 변화

CV 측정 방법에 의해 AST 과정 중에 CV와 ECSA 변화를 Fig. 4에 비교했다. 고분자막의 내구성 평가 AST이므로 고분자막이 주로 열화되어야 하나 전압변화 사이클에 의한 전극열화도 많이 발생했다. 전압변화 사이클 횟수는 공기 사용 프로토콜은 19,584 cycles, 산소 사용 프로토콜은 6,912 cycles로 공기 사용 프로토콜이 2.8배 전압 변화 횟수가 많다. 산소를 사용해 전압 변화 폭 OCR이 크지만 전 압변화 횟수가 더 중요하게 작용해 종료시점에서 ECSA 감소가 공 기 사용 프로토콜이 더 큼을 볼 수 있다(Table 1). 산소 사용 AST는 144시간에 ECSA가 55% 감소했고, 공기 사용 시 ECSA가 360시간에

Table 1. Change of HCCD, Short resistance and ECSA during ASTs

Time (hr)	HCCD (mA/cm ²)		Short resistance (kΩ*cm ²)		ECSA (m ² /g)	
	Air	O ₂	Air	O ₂	Air	O ₂
0	1.084	1.141	5.348	7.886	42.2	41.6
72	1.101	1.281	4.476	7.257	40.4	40.9
144	1.123	29.43	3.602	0.956	38.7	18.6
216	2.856	-	2.377	-	35.7	-
288	0.942	-	4.409	-	28.1	-
360	0.978	-	4.231	-	2.2	-
408	39.68	-	0.036	-	1.5	-

Fig. 4. Variation of CV using (a) Air (b) O₂ and (c) comparison of ECSA.Fig. 5. Variation of CV using (a) Air (b) O₂ and (c) comparison of HFR and CTR.

94.8% 감소했다. ECSA가 55% 감소한 것도 전극내구 AST 기준 40%를 초과했기 때문에 전극 열화에 의해서도 MEA 수명이 다한 것을 의미한다. 그리고 공기 사용 프로토콜은 290시간 경에 ECSA를 40% 손실해서 전극 열화 속도가 후반부에 MEA 열화에 더 많은 영향을 줄 수 있다. 산소 사용하면 전압변화 사이클 횟수가 감소해 공기 사용 시 보다 전극열화가 고분자막 열화 프로토콜에 미치는 영향을 감소시켰다.

임피던스에 의해 고분자막 열화와 전극열화를 Fig. 5에 비교하였다. HFR은 AST 후 산소 사용 시 약간 감소하거나 공기 사용 시 약간 증가하여 경향성이 없으나, CTR은 산소와 공기 사용 시 모두 HFR보다 많은 변화(15~21% 증가)를 보이고 있다. ECSA에서도 보였듯이 전극열화가 많이 진행되어 CTR의 증가가 상대적으로 큰 것을 나타내고 있다. 그래서 DOE 프로토콜은 고분자막과 전극의 열화를 동시에 볼 수 있다는 장점도 있지만 본래 의도한 고분자막 내구성 평가 프로토콜로서는 부족한 면이 있다고 할 수 있다.

3-4. AST 과정 후 고분자 막 두께와 전극 두께 변화

SEM 단면 분석에 의해 AST 과정 후에 고분자막 두께와 전극 두께를 Fig. 6에 비교했다. 제일 아래 층이 cathode이고 중간 층이 지지체가 들어간 고분자막이다. 전압 변화 사이클 과정에서 cathode의 Pt가 용해되어 고분자막과 cathode 유출수로 배출되어 전극 두께가 감소한 것이고[20], 고분자막 두께는 AST 과정에서 과산화수소와 라디칼의 공격에 의해서 감소한 것이다.

SEM 단면사진에서 산소 사용 AST 의한 cathode의 두께는 8.48~8.79 μm로 평균 13.1% 감소했고, 공기 사용 AST 의한 cathode의 두께는 6.38~7.27 μm로 30.3% 감소했다. 산소 사용 열화 과정에서 전압변화 사이클수가 작아서 cathode 두께 감소가 공기에 비해 1/2.3로 감소했다[21]. 열화 후 anode와 고분자막의 두께는 산소와 공기 사용 모두 유사해 전압변화 사이클 수가 anode와 고분자막의 열화에는 크게 영향을 주지 않음을 보였다. 고분자막의 두께는 28 μm에서 26.1~26.9 μm로 5.5% 감소했는데, 산소 사용 AST 144시

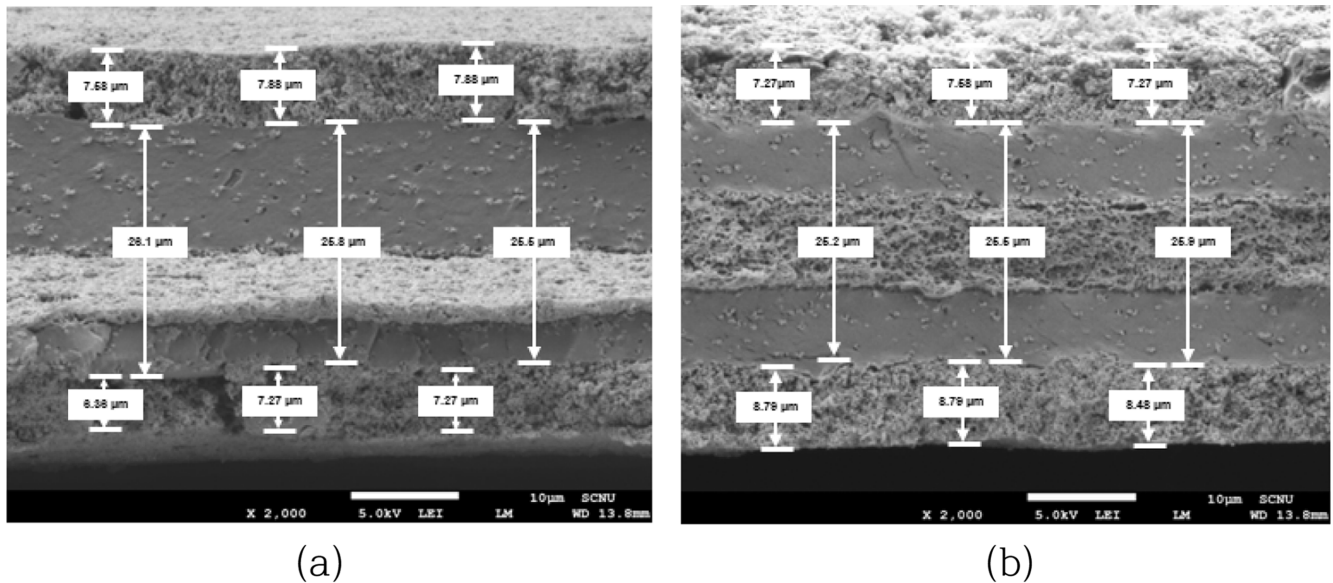


Fig. 6. Comparison of SEM image of MEA after AST cycles using (a) Air (b) O₂.

간과 공기 사용 AST 408시간의 차이를 고려하면 산소에 의한 고분자막 열화속도가 증가했음을 알 수 있다. 산소를 사용한 AST의 고분자막 열화강도는 공기 사용 AST와 같지만 전극열화 속도를 감소시켜서 고분자막 가속 내구성 평가 AST로 더 적합함을 SEM 분석으로 확인하였다.

4. 결 론

DOE의 고분자막 화학적/기계적 내구 병행 평가 AST의 문제점을 개선하기 위한 새로운 AST를 실험하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

DOE 고분자막 내구성 병행 평가 AST는 가습/건조가 반복되면서 전압변화 사이클에 의한 전극열화가 많아 고분자막 내구 평가에 많은 영향을 주는 문제점이 있다. 이를 해결하고자 cathode 가스로 공기대신 산소를 사용해 전압변화 사이클 횟수를 약 1/3로 감소시켜, 평가 종료시점에서 전극활성면적을 공기에 비해 12배 향상시켜 전극 열화 영향을 감소시킬 수 있었다.

Cathode 가스로 공기를 사용 시 고분자막의 내구 평가 종료 시점이 408시간의 장시간이 필요한데 cathode 가스로 산소를 사용해 평가시간을 144시간으로 단축시켰다. 산소가 공기보다 산소 라디칼 생성 속도가 높아 고분자막을 화학적으로 열화시키는 속도가 높기 때문에 내구성 평가시간을 약 1/3로 감소시켰다.

DOE 고분자막 내구성 병행 평가 AST의 두 가지 문제점 즉 전극 열화 영향과 장시간 내구평가시간의 문제를 cathode 가스로 공기대신 산소를 사용함으로써 개선할 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부의 권역별신산업육성사업(P0000269)의 일환으로 수행되었습니다.

Reference

- 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).
- Department of Energy, <https://www.energy.gov>(2016).
- New Energy and Industrial Technology Development Organization, <http://www.nedo.go.jp/english/index.html>(2016).
- Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform in the European Union, www.HFPEurope.org(2016).
- Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China, <http://en.most.gov.cn/eng/index.htm>(2016).
- U. S. DOE Fuel Cell Technologies Office, Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, Section 3.4 Fuel Cells, p. 1(2016).
- 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., Atanassov, 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).

13. 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).
14. Collier, A., Wang, H., Yaun, X., Zhang, J. and Wilison, D. P., "Degradation of Polymer Electrolyte Membranes," *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**(13), 1838-1854(2006).
15. https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/pdfs/component_durability_profile.pdf, "Doe Cell Component Accelerated Stress Test Protocols For Pem Fuel Cells."
16. 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).
17. Mukundan, R., "Fuel Cell – Performance and Durability FC139 – Modeling, Evaluation, Characterization," 2016 DOE Fuel Cell Technologies Office Annual Merit Review, June 8th(2016).
18. 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).
19. Mench, M. M., Emin, C. K. and Veziroglu, T. N., *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, Academic Press, Oxford, Waltham, MA, 64-77(2012).
20. 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).
21. Lim, D. H., Oh, S. H., Jung, S. G., Jeong, J. H. and Park, K. P., "Durability Test of PEMFC Membrane by the Combination of Chemical/Mechanical degradation," *Korean Chem. Eng. Res.*, **59**(1), 16-20(2021).