

고분자 전해질 연료전지의 전극 열화 과정에서 고분자막에 석출된 백금에 관한 연구

오소형 · 권혜진 · 유동근 · 박권필[†]

순천대학교 화학공학과
57922 전남 순천시 매곡동 315
(2021년 10월 7일 접수, 2021년 12월 10일 수정본 접수, 2021년 12월 14일 채택)

Study on the Platinum Deposition in Membrane of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell during Electrode Degradation Process

Sohyeong Oh, Hyejin Gwon, Donggeun Yoo and Kwonpil Park[†]

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea
(Received 7 October 2021; Received in revised from 10 December 2021; Accepted 14 December 2021)

요 약

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 전극 열화에 대한 연구는 전극상에서 Pt의 입자 성장 및 활성면적 감소에 대한 연구가 대부분이다. 고분자막과 접해 있는 전극측에 Pt의 열화는 고분자막 열화에 영향을 주는데, 이와 관련된 연구는 많지 않다. 본 연구에서는 전극측에 열화 가속 시험 과정에서 열화된 Pt가 고분자막 내부에 석출되는 현상과 그 영향에 대해서 연구하였다. 백금 열화 속도를 가속화시키기 위해 전압 변화(0.6 V ↔ 0.9 V)를 30,000 사이클까지 반복했다. Cathode에 산소를 유입하면서 전압 변화 사이클을 반복했을 때 질소를 유입했을 때 보다 막 내부에 석출된 Pt의 양이 더 많았다. 전압 변화 사이클 횟수가 증가할수록 막 내부에 석출된 Pt의 양이 증가하였고, cathode에서 용해된 Pt가 anode 쪽으로 이동해 20,000 사이클에서는 막 내부에 전체적으로 균일한 분포를 보였다. 이와 같은 전극측에 열화 가속 시험과정에서 고분자막의 수소투과 전류밀도는 거의 변하지 않아서, 석출된 Pt가 고분자막의 내구성에는 영향을 주지 않음을 확인하였다.

Abstract – The study on electrode degradation of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) was mainly studied on the particle growth and active area reduction of Pt on the electrode. The degradation of the electrode catalyst Pt in contact with the membrane affects the deterioration of the polymer membrane, but there are not many studies related to this. In this study, the phenomenon of the deposition of deteriorated Pt inside the polymer membrane during the accelerated electrode catalyst degradation test and its effects were studied. The voltage change (0.6 V ↔ 0.9 V) was repeated up to 30,000 cycles to accelerate the platinum degradation rate. When the voltage change cycle was repeated while oxygen was introduced into the cathode, the amount of Pt deposited inside the film was larger than when nitrogen was introduced. As the number of voltage change cycles increased, the amount of Pt deposited inside the membrane increased, and Pt dissolved in the cathode moved toward the anode, showing a uniform distribution throughout the membrane at 20,000 cycles. In the process of the accelerated electrode catalyst degradation test, the hydrogen crossover current density of the membrane did not change, and it was confirmed that the deposited Pt did not affect the durability of the membrane.

Key words: PEMFC, Pt degradation, Deposition of Pt, Membrane degradation, Electrode AST

1. 서 론

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

[1-5]. 적용 분야에 따라 5,000에서 40,000시간 정도의 수명을 요하는 PEMFC는 [6] 장시간 운전하는 동안 MEA(Membrane and Electrode Assembly)를 구성하는 요소들이 열화되어 이 같은 수명 목표를 충족시키지 못하고 있다[7-12].

전극의 화학적/전기화학적 열화는 전극측에 Pt의 입자 크기가 커져 활성면적이 감소하는 것이다. 촉매 입자의 크기 성장에 대한 메커니즘은 1) 작은 백금 입자가 이오노머 상에서 용해되어 큰 입자 위에 석출되어 입자가 성장한다는 Ostwald ripening 메커니즘[13], 2) 카본 지지체 상에서 random cluster-cluster 충돌에 의해 백금 입

[†] 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.

자의 덩어리(agglomeration)가 발생한다는 메커니즘[14], 3) cluster의 Gibbs 자유 에너지를 최소화하기 위해 백금 입자가 성장한다는 메커니즘[15]이 있다. 전극 입자 성장은 상대습도가 높고 전압 변화(부하 변화)가 있는 조건에서 잘 일어난다.

일반적으로 전극의 내구성을 평가하는 데 많이 이용되는 미국 에너지부(Department of Energy, DOE)나 일본 신에너지 산업기술 개발기구(New Energy and Industrial Technology Development Organization, NEDO)의 가속열화 프로토콜은 거의 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 전극 열화를 발생시키는 방법이다. 전극축매 내구성 평가 지표도 상이한데 DOE는 30,000 사이클 반복 후 전극활성면적(Electro Chemical Surface Area, ECSA) 40% 감소, NEDO는 400,000 사이클 반복 후 ECSA 50%로 잡고 있다.

이와 같이 Pt 열화에 대한 연구는 전극 상에서 Pt의 입자 성장 및 활성면적 감소에 대해서 주로 연구되었다. 고분자막과 접해 있는 전극축매 Pt의 열화는 고분자막 열화에 영향을 주는데[18,19], 이와 관련된 연구는 많지 않다. 높은 전압과 높은 상대습도 그리고 높은 온도에서 cathode Pt가 이온으로 용해되어 고분자막 안으로 이동해 환원되어 입자로 석출된다고 알려져 있다[20].

본 연구에서는 전극 Pt의 가속 열화 방법으로 전압 변화를 반복했을 때 Pt의 막 내부에서 거동을 파악하고자 하였다. Pt가 막 내부에 석출됨으로써 고분자막의 성능과 내구성에 미치는 영향에 대해서도 연구하였다.

2. 실험

2-1. 전극 열화

내구 평가에 사용할 MEA는 Nafion XL 고분자막과 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 전극 열화 및 내구성 평가 실험을 했다. Anode에 수소를 cathode에 산소를 유입하면서 로더(ESL-300Z, PNCYS Co., Korea)를 이용해 전압 변화 0.6 V(3 sec) ↔ 0.9 V(3 sec)를 30,000 사이클 반복하면서 전극과 고분자 막 열화 정도를 분석했다. 다른 전극 열화 및 내구성 평가방법으로 DOE 전극 축매 내구성 평가 프로토콜에 의해 anode에 수소를 cathode에 질소를 유입하면서 potentiostat(Bio-logic, HCP-803)을 이용해 전압 변화를 0.6 V(3 sec) ↔ 0.9 V(3 sec)를 5,000 사이클 반복하면서 전극과 고분자 막 열화정도를 분석해 비교했다.

2-2. MEA 열화 분석

수소투과전류밀도(Hydrogen Crossover Current Density, HCCD)는 potentiostat(Solatron, SI 1287)을 이용한 선형 전압-전류법(Linear sweep voltammetry, LSV) 방법으로 측정해 비교하였다. LSV는 anode와 cathode에 각각 수소(40 mL/min)와 질소(200 mL/min)를 공급하고, scan rate 1 mV/sec로 0~0.4 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다[7]. ECSA는 potentiostat을 이용한 순환 전압-전류법(Cyclic voltammetry, CV) 방법으로 측정하였다. CV는 LSV와 동일하게 가스를 주입하고, scan rate 30 mV/sec로 전압을 변화시키면서 전류를 측정하는데, 14 사이클 후 측정된 값을 택했다. 막 저항(High Frequency Resistance, HFR) 및 부하전달 저항(Charge Transfer Resistance, CTR)은 impedance analyzer (Solatron, SI 1260)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. 전극 열화에 의한 고분자 막의 단면을 SEM-EDS (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy, JSM-7610F plus, JEOL, Japan)을 이용 분석하였으며, beam 전위는 15 kV였다. 전극의 Pt 입자는 TEM(Transmission Electron Microscope, JEM-F200, JEOL, Japan)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 고분자막 내부에 석출된 Pt 분석

전극 내구 평가 후 MEA 단면을 SEM 분석해 Fig. 1에 나타냈다. 보라색이 Pt 입자이고 제일 아래 층이 cathode, 중간층이 지지체가 있는 고분자막이며 제일 위 층이 anode 전극이다. 5,000 사이클 후 cathode에서 용해된 Pt가 cathode로부터 막의 지지체 층까지 이동해 석출되었다. 20,000 사이클 후에는 anode 쪽 막 부위까지 Pt가 석출되어 전체적으로 고루 분포되어 있다. 30,000 사이클 후에는 막 중의 Pt의 보라색이 더 짙게 나타나 AST가 진행되면서 cathode에서 Pt가 계속 용해되어 막 내부로 Pt이온을 공급했음을 알 수 있다.

막 내부 Pt 양을 정량적으로 측정한 SEM-EDS가 Fig. 2에 있다. 고분자막의 구성 원소인 C, O, F, S와 라디칼 스캐빈저로 첨가된 Si 성분이 있으며 cathode로부터 온 Pt가 Si보다 더 많은 양 있음을 볼 수 있다. 막 중 Pt의 중량%가 5,000, 20,000, 30,000 사이클에서 각각 1.67, 2.19, 2.66%로 증가하였다. 전극축매 열화 과정에서 전극 활성면적 감소한 경향과 잘 부합해서(Fig. 4), 전극의 Pt가 용해되어 열화된 것에 비례해 고분자막에 Pt가 석출된 것을 확인한 것이다.

DOE 프로토콜에 의해 전극축매 Pt를 가속 열화시킨 MEA의

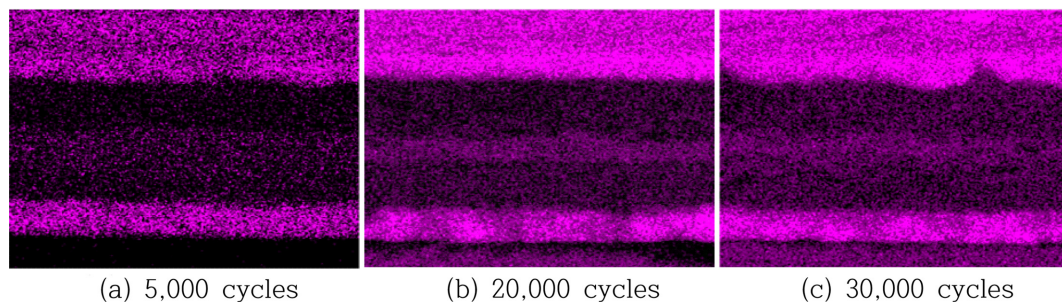


Fig. 1. Comparison of SEM image of MEA cross section after voltage cycles using loader with cathode gas O₂.

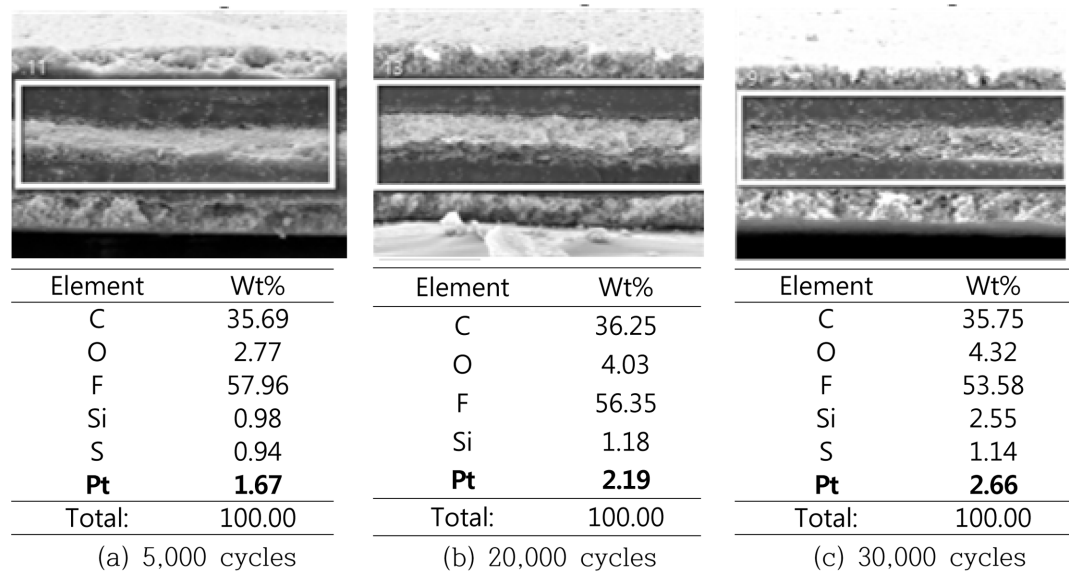


Fig. 2. Comparison of SEM-EDS of membrane cross section after voltage cycles using loader with cathode gas O₂.

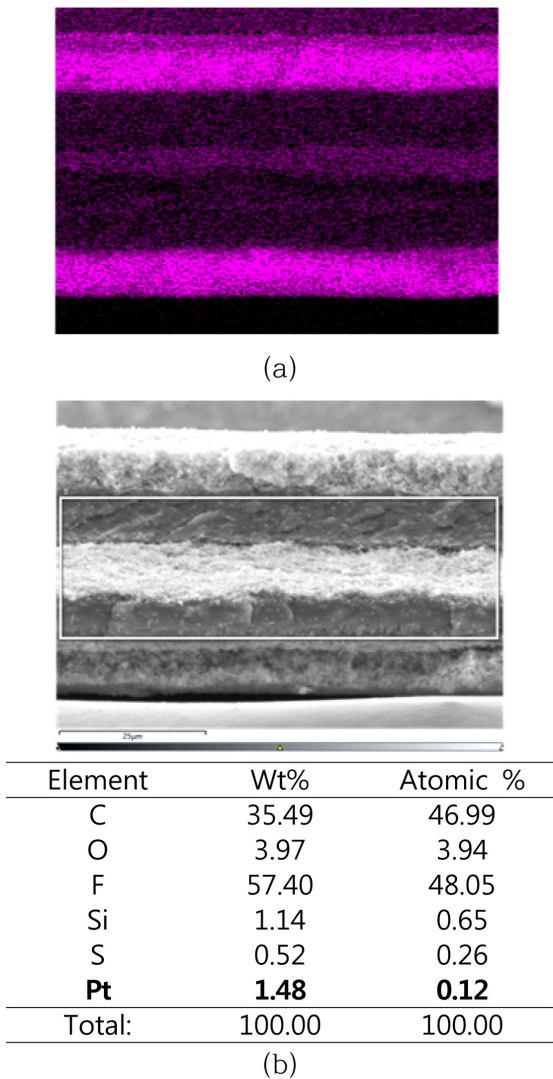


Fig. 3. After 5,000 voltage cycles using potentiostat with cathode gas N₂, (a) SEM image of MEA cross section, (b) SEM-EDS of membrane cross section.

SEM 단면을 Fig. 3에 나타냈다. Cathode 가스를 질소를 사용하고 potentiostat로 전압 변화를 5,000 사이클 가한 후 시편이다. Fig. 1의 5,000 사이클 시편과 비교했을 때 전체적으로 막 내부 Pt 입자 크기가 작으나 anode 쪽까지 넓게 분포하고 있음을 볼 수 있다. 막 내부에

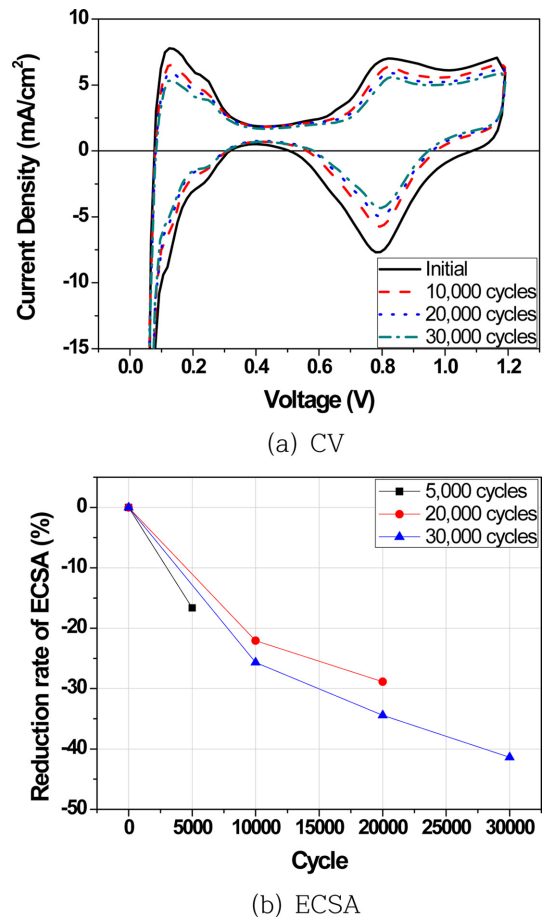


Fig. 4. After voltage cycles using loader with cathode gas O₂ variation of (a) Cyclo Voltammetry, (b) Electro Chemical Surface Area.

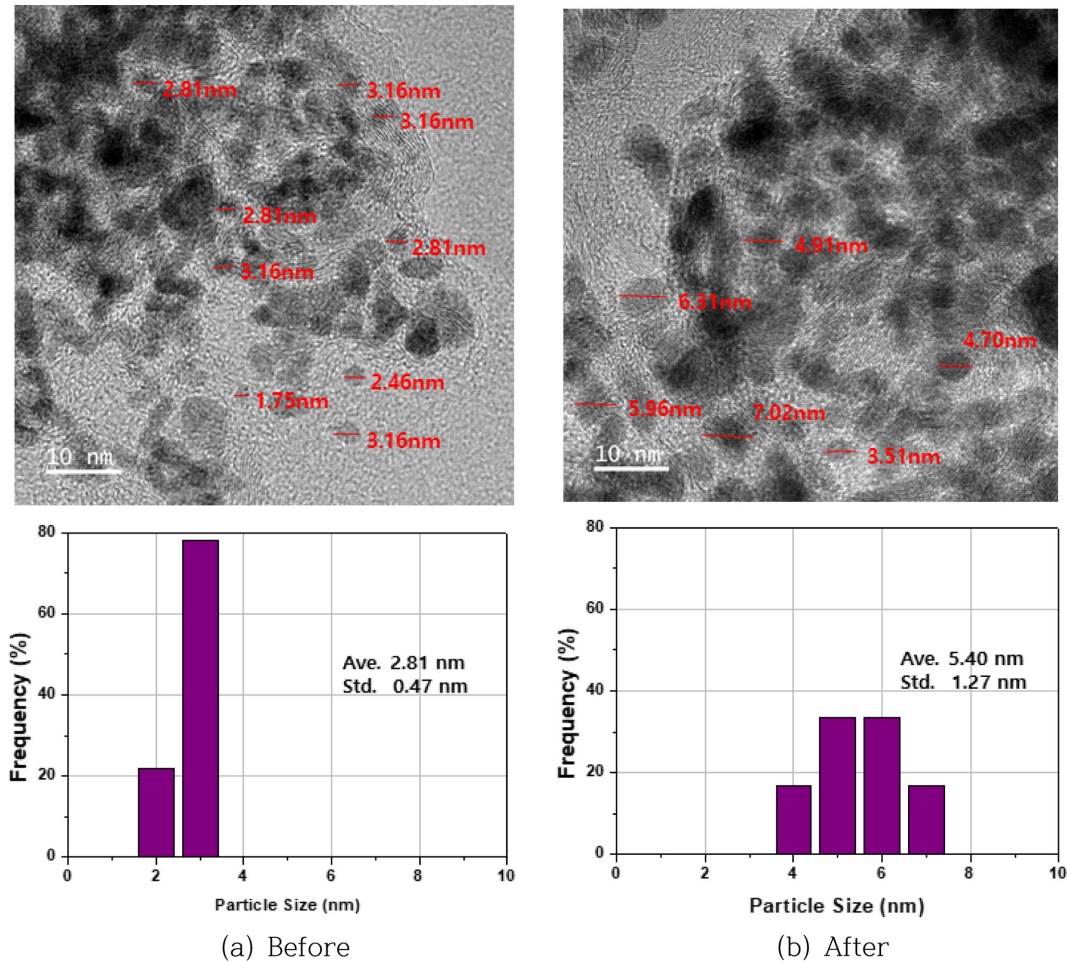


Fig. 5. Comparison of Pt particle size in cathode by TEM image before and after 30,000 voltage cycles using loader with cathode gas O_2 .

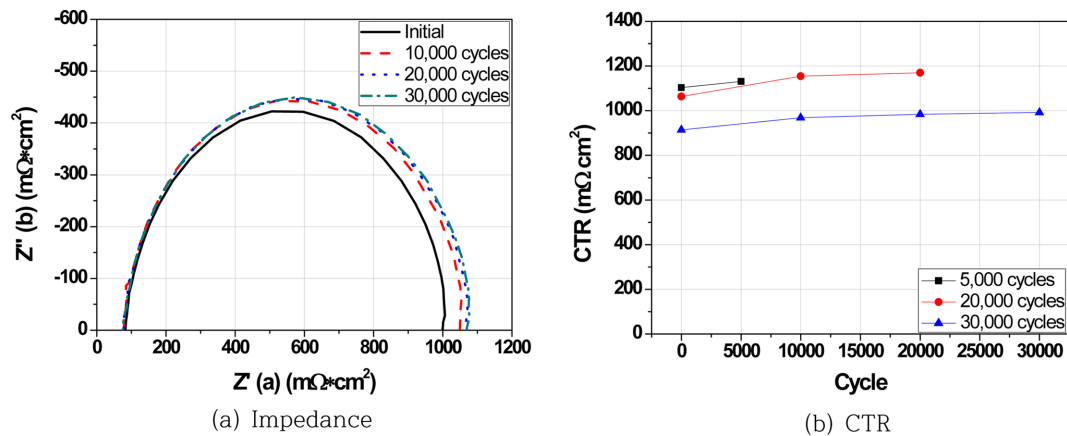


Fig. 6. After voltage cycles using loader with cathode gas O_2 variation of (a) Impedance, (b) Charge Transfer Resistance.

석출된 Pt의 양을 비교하기 위해 SEM-EDS 분석한 결과를 Fig. 3 b)에 나타냈다. Pt가 1.48 wt% 석출되어 Fig. 2의 5,000 사이클 시편과 비교했을 때 11% 작다. Cathode 가스가 산소일 때 Pt가 PtO를 형성하기 용이하고, PtO가 높은 전압에서 Pt 이온으로 용해되어 이와 같은 차이가 발생한 것으로 판단된다[20].

3-2. 전극촉매 활성 분석

전극촉매 Pt의 가속 열화 과정에서 전압 변화 사이클 횟수가 증

가할수록 CV의 그래프가 감소함을 Fig. 4에서 볼 수 있다. ECSA의 변화(%)를 Fig. 4 b)에 나타냈는데 30,000 사이클 후 40% 이상 감소함을 보였다. DOE의 가속 내구 평가(Accelerated Stress Test, AST) 프로토콜에서 ECSA 감소 40%가 기준인데 30,000 사이클 후 DOE 기준에 도달한 것이다. DOE AST는 승용차 수명 5,000시간 목표를 달성하기 위한 것이므로, 본 MEA 전극 내구성은 수소 전기차 5,000시간(15만 km 주행)을 만족시키는 것으로 평가된다.

이와 같은 ECSA 감소는 cathode 층의 Pt 입자 크기 변화가 주요

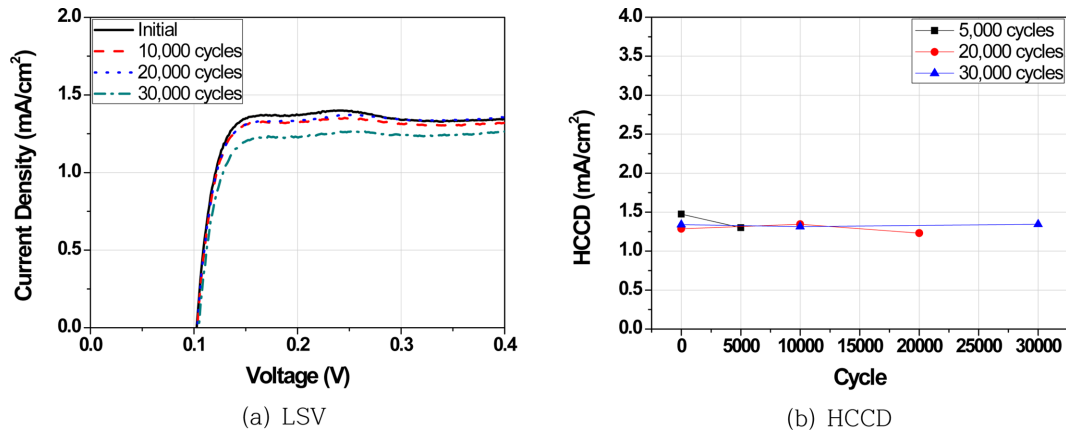


Fig. 7. After voltage cycles using loader with cathode gas O_2 variation of (a) Linear Sweep Voltammetry, (b) Hydrogen Cross over Current Density.

인이므로 Fig. 5에 전극 열화 전후 Pt의 TEM 분석 결과를 나타냈다. 전극측매 내구평가 전에 평균 2.93 nm 입자의 Pt가 30,000 사이클 후 5.40 nm로 입자크기가 1.84배 증가했다. 전압 변화 cycling 과정에서 cathode 층에서 Pt가 용해/석출/성장한 결과이다. Pt가 이온화되어 내부로 이동하기도 하고 cathode 출구로 물과 함께 배출되기도 하지만, cathode 층에 남은 Pt의 열화 상태를 보인 것이다.

3-3. Pt 석출이 고분자막 열화에 미치는 영향 분석

30,000 사이클 전극 내구 평가 AST 과정에서 임피던스 분석한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 막 저항 변화에 해당되는 HFR의 변화는 거의 없어 전압 변화 사이클 과정에서 고분자막의 이온전도도의 변화는 거의 없음을 볼 수 있다. 전극의 활성면적 감소와 관계있는 CTR은 증가해서 임피던스 분석에 의해서도 전극의 열화를 확인하였다.

고분자막의 대표적인 열화지표인 HCCD 변화를 측정된 결과를 Fig. 7에 나타냈다. AST가 진행되면서 HCCD가 약간 감소하거나 거의 일정한 값을 갖음을 보이고 있다. 고분자막 열화가 진행되지 않았음을 알 수 있고, 오히려 HCCD가 감소한 것은 cathode 층의 Pt 손실에 의한 결과라고 판단된다. 전극 활성면적이 감소하면서 cathode 층에 도달한 수소를 산화하는 Pt 촉매의 부족에 의해 발생한 것이라고 볼 수 있다[18]. Pt 촉매가 막 내부에 석출되어 라디칼을 생성할 수도 있는데, 고분자막이 열화되지 않아서 석출된 Pt는 고분자막의 내구성에 영향을 주지 않았음을 알 수 있다.

4. 결 론

전극측매 Pt의 가속 열화 과정에서 Pt의 고분자막 내부 석출에 대해 연구한 결과를 정리하면 다음과 같다.

Pt의 가속 열화방법으로 전압 변화 0.6 V(3 sec) ↔ 0.9 V(3 sec)를 로더와 potentiostat에 진행했다. Cathode에 질소를 유입하고 potentiostat로 전압 변화를 가했을 때 보다 cathode에 산소를 유입하고 로더에 의해 전압 변화를 주었을 때 막 내부에 Pt 석출량이 더 많았다. 전압 변화 사이클 횟수가 증가할수록 막 내부에 석출되는 Pt 양이 증가하여 30,000 사이클 후 Pt 함량이 2.66 wt%가 되었다. Cathode에서 용해된 Pt는 anode 방향으로 이동하는데 5,000 사이클까지는

중양의 지지체까지 Pt가 많이 분포되어 있고 20,000 사이클 이후 anode까지 전체적으로 균일한 분포를 보였다.

Cathode에 산소 유입하고 전압 변화 30,000 사이클 후 cathode의 Pt 입자크기는 초기보다 1.8배 증가하였고 이로 인해 전극활성면적이 40% 이상 감소하였다. 고분자막의 저항(HFR)과 수소투과도는 거의 변하지 않아서 고분자막 내부에 Pt 석출이 고분자막 성능과 열화에는 영향을 주지 않음을 보였다.

감 사

본 연구는 2021년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구입니다(20015756).

References

- 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).
- 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), 1831-1837(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), 1543-1549(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. 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).
 19. 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).
 20. Marianne P. Rodgers, Leonard J. Bonville, H. Russell Kunz, Darlene K. Slattery, and James M. Fenton, “Fuel Cell Perfluorinated Sulfonic Acid Membrane Degradation Correlating Accelerated Stress Testing and Lifetime,” *Chemical Reviews*, **112**(11), 6075-6103(2012).

Authors

Sohyeong Oh: Doctor's course, Fuel Cell Test and Evaluation Center, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; ohso45@naver.com

Hyejin Gwon: Bachelor's, Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; pon04061@naver.com

Donggeun Yoo: Master's course, Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; ehdrms6832@gmail.com

Kwonpil Park: Professor, Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; parkkp@snu.ac.kr