

PEMFC 고분자 막의 전기화학적 열화과정에서 OCV 감소 및 회복 거동을 통한 비가역적 열화 연구

유동근 · 박권필[†]

순천대학교 화학공학과

57922 전남 순천시 매곡동 315

(2021년 10월 31일 접수, 2021년 12월 10일 수정본 접수, 2021년 12월 14일 채택)

A Study on Irreversible Degradation through OCV Reduction and Recovery Behavior in the Electrochemical Degradation Process of PEMFC Polymer Membrane

Donggeun Yoo and Kwon-Pil Park[†]

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea
(Received 31 October 2021; Received in revised form 10 December 2021; Accepted 14 December 2021)

요 약

고분자 전해질 연료전지(PEMFC) 고분자 막의 전기화학적 내구성을 가속적으로 평가하는 개회로 전위 유지(OCV holding) 과정에서 OCV 변화 거동을 해석하는 것은 매우 중요하다. 본 연구에서는 내구성이 각기 다른 세 종류의 MEA(membrane electrode assembly)의 실험데이터를 이용한 실험식을 만들어 비교 및 검토하였다. 막 내부에 라디칼 제거제가 없는 강화막 MEA의 내구 평가시간은 383 h, 막 내부에 라디칼 제거제가 있는 강화막 MEA의 내구 평가시간은 각각 1,000, 1,650 h이었다. 고분자 막의 열화는 활성화에 의해 회복이 가능한 가역적 열화와 회복이 되지 않은 비가역적 열화로 구분했다. 고분자 막의 비가역적 열화는 수소투과도 증가로 나타나는데 수소투과도 변화가 세 MEA 모두 비가역적 열화 상수 c 와 유사한 형태를 보였다. 회복이 되지 않은 비가역적 열화가 시작되는 것은 수소투과도 증가로 나타나고, 수소투과도 증가로 인해 OCV가 회복되지 않아서 OCV 회복선의 기울기가 감소하고 이를 실험식의 상수 c 값의 증가로 확인할 수 있었다.

Abstract – It is very important to analyze the OCV change behavior during the open circuit potential holding (OCV holding) process, which accelerates the evaluation of the electrochemical durability of the PEMFC membrane. In this study, an empirical formula using the experimental data of three MEAs with different durability was created and compared. The durability evaluation time of the reinforced membrane MEA without radical scavenger inside the membrane was 383 h, and the durability evaluation time of the reinforced membrane MEA with radical scavenger inside the membrane was 1,000 and 1,650 h, respectively. The degradation of the membrane was divided into the reversible degradation that can be recovered by activation and the irreversible degradation that is not recovered. The irreversible degradation of the membrane was indicated by an increase in hydrogen permeability, and the change in hydrogen permeability was similar to the irreversible degradation constant c of all three MEAs. The initiation of irreversible deterioration without recovery is indicated by an increase in hydrogen permeability, and the OCV is not recovered due to an increase in hydrogen permeability, so the slope of the OCV recovery line (ORL) decreases, which can be confirmed by an increase in the constant c value of the empirical formula.

Key words: PEMFC, OCV holding, Irreversible degradation, OCV recovery, Activation

1. 서 론

최근 국내에서는 수소차 및 연료전지를 중심으로 수소 경제 활성화가 진행되고 있다. 연료전지는 화학에너지를 전기에너지로 직접

변환하여 높은 효율을 갖는 친환경적인 발전장치이다. 연료전지는 전해질 종류에 따라 인산형(PAFC), 알칼리형(AFC), PEMFC, 직접 메탄올형(DMFC), 고체 산화물형(SOFC) 등으로 나뉘며, 이 중 PEMFC는 낮은 온도에서 구동할 수 있고 높은 성능을 가지는 장점으로 이송용부터 발전용까지 다양한 용도로 이용되고 있다[1]. 이송용 PEMFC의 경우 DOE에서 2020년까지 성능열화 10%를 기준으로 5,000 h의 수명을 목표로 하고 있고, 최종목표 수명은 8,000 h이다[2]. 하지만 이송용 PEMFC는 목표 수명에 도달하는데 어려움

[†]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.

을 겪고 있다.

내구성을 향상시키기 위해서는 내구성 향상을 위한 연구도 중요하지만, 정확한 평가도 이루어져야 하기 때문에 내구 평가 방법도 중요하다. 실제 조건에서의 PEMFC 내구평가는 수천에서 수만의 평가시간을 요구한다. 따라서, PEMFC의 내구성을 단시간에 효과적으로 평가할 수 있는 가속 내구 평가 방법들이 연구되어왔다[2-4]. PEMFC에서 가속 내구 평가는 크게 OCV holding, RH (relative humidity) cycling, voltage cycling이 있고, 각각 막의 전기화학적 내구, 막의 기계적 내구, 전극 내구를 평가한다.

내구 평가 중 열화 원인 분석을 위해서는 열화 메커니즘에 많은 이해가 필요하다. 열화는 크게 가역적 열화와 비가역적 열화로 구분할 수 있다. 가역적 열화는 활성화, 성능 측정, 온도 조절 및 수분 제거 등의 과정을 통해 초기 상태로 회복이 가능한 열화이다. 비가역적 열화는 회복이 되지 않는 열화이며, 촉매와 막의 구조 및 형태 변화를 동반하고 셀의 영구적인 성능감소를 이끈다[5].

가역적 열화와 비가역적 열화를 구분하기 위한 연구들은 이전부터 진행되어왔다. Kundu 등[6]은 강화막 MEA의 900 h OCV holding 과정에서 가역적/비가역적 열화의 전압감소 속도를 비교하였다. Zhang 등[7]은 비강화막 MEA의 약 250 h OCV holding 과정에서 피팅함수를 이용하여 가역적/비가역적 열화 크기를 비교하고 회복 사이클링 후 성능 및 전기화학적 특성을 통해 가역적 회복의 요인을 연구하였다. Gazdzick 등[8]은 900 h 부하 cycling 과정에서 전류밀도에 따라서 강화막 MEA의 가역적/비가역적 열화의 변화를 피팅함수를 이용해 비교하였다.

앞선 연구들은 한 종류의 MEA에 적용된 연구로 일반적인 경향을 반영하지 못하는 문제점이 있다. 따라서 본 연구에서는 내구성에 차이가 있는 세 종류의 MEA의 OCV holding 과정 중 OCV 감소 곡선의 실험식을 비교함으로써, 가역적/비가역적 열화를 구분하는 방법을 여러 종류의 MEA에 적용하고자 하였다. 그리고 실험식 파라미터의 변화로부터 열화 정도를 예측하는 방법을 찾고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험방법

본 실험에서는 서로 다른 세 종류의 강화막 MEA(A, B, C MEA)를 사용하였는데, A, C MEA는 라디칼 제거제가 함유되어 있고, B

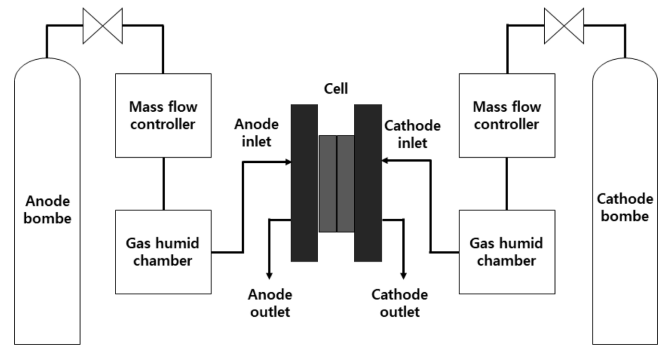


Fig. 1. Schematic diagram of experimental device.

MEA는 라디칼 제거제가 없는 MEA다(Table 1). 내구 평가 및 전기화학적 특성은 스테이션(CNL Energy, Korea)에서 셀 온도, 습도, 유량을 제어하여 측정하였다(Fig. 1). 셀은 MEA를 GDL(Gas Diffusion Layer, SGL 10BC)와 함께 25 cm²로 체결하였다. 내구 평가를 제외한 특성 분석 및 활성화는 셀 온도 70 °C, RH 100%에서 진행하였다.

2-2. 내구성 평가

MEA 내구 평가는 OCV holding을 진행하였고, 셀 온도 90 °C, RH anode 10%, cathode 30%에서 진행하였다. Anode 가스는 수소를 사용하였고 cathode 가스는 공기 또는 산소를 사용하여 MEA에 따라서 다른 반응 기체 조건으로 실험을 진행하였다. 각 MEA의 막 조건 및 내구 평가 조건은 Table 2에 나타냈다.

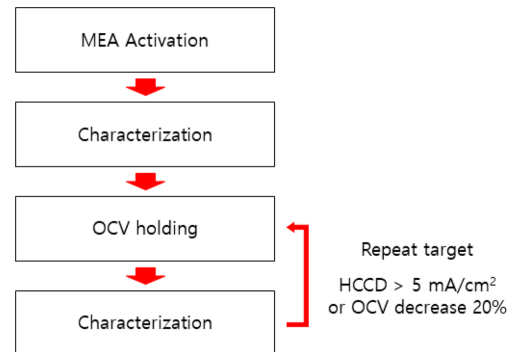


Fig. 2. Experiment flow diagram.

Table 1. Each MEA profile

MEA condition	A MEA		B MEA		C MEA	
	Anode	Cathode	Anode	Cathode	Anode	Cathode
Membrane type	PFSA membrane reinforced by e-PTFE support					
Electrode catalyst	Pt-Ru/C	Pt-Co/C	Pt/C			
Catalyst loading density	(0.2 mg/cm ²)	(0.4 mg/cm ²)	(0.4 mg/cm ²)	(0.4 mg/cm ²)	(0.2 mg/cm ²)	(0.4 mg/cm ²)
Radical scavenger	with		without		with	

Table 2. Electrochemical durability test condition

Operating condition	A MEA		B MEA		C MEA	
	Anode	Cathode	Anode	Cathode	Anode	Cathode
Temperature	90 °C					
RH (anode/cathode)	10%/30%					
Fuel/oxidant	H ₂	O ₂	H ₂	air	H ₂	air
Flow rate	372 ml/min	1184 ml/min	347 ml/min	829 ml/min	829 ml/min	829 ml/min

2-3. 특성 분석

내구 평가 과정에서 MEA 열화정도 및 비가역적 열화 분석을 위해 내구 평가 중간 중간 활성화 후 Potentiostat(Solatron, SI 1287)을 이용해 LSV(linear sweep voltammetry)를 측정하여 수소투과 전류 밀도(hydrogen crossover current density, HCCD)를 산출하였다. 측정 방법은 anode와 cathode에 각각 $H_2 - 40 \text{ mL/min}$, $Ar - 200 \text{ mL/min}$ 을 공급하고 scan rate 1 mV/s 로 $0 \sim 0.5 \text{ V}$ 범위에서 전압을 상승시켜 전류를 측정하였다. HCCD는 anode에서 cathode로 투과된 수소가 cathode에서 산화될 때 생기는 산화 전류이고, $0.3 \sim 0.35 \text{ V}$ 범위에서 한계 전류밀도에 도달한다[9]. 따라서 HCCD 값은 0.3 V 의 전류밀도 값을 택하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 내구평가 과정 중 OCV 전압 변화

세 종류의 고분자 막 MEA의 전기화학적 내구평가 과정 중의 전압 변화를 Fig. 3에 나타냈다. 가속 내구 평가법으로 OCV holding을 택해서 72 h 간격으로 반복하였고 중간에 활성화하고 수소투과도 등 성능을 측정했다. 72 h OCV holding 과정에서 OCV 전압은 감소하고 활성화/성능 측정 후 OCV 전압이 상승하였고, 이와 같은 변화를 반복하였다. 회복된 OCV를 연결한 점선을 OCV 회복선(OCV recovery line, ORL)이라 명칭하고 72 h OCV holding 후 OCV 연결 점선을 OCV 열화선(OCV degradation line, ODL)이라 명칭한다. A와 C MEA는 각각 576 h, 800 h까지 감소된 OCV가 거의 회복되어 ORL은 거의 수평을 유지하고, ODL은 음의 기울기 직선을 보인다. B MEA는 ORL이 초기부터 감소하는 경향을 보이고 있다. 각 MEA의 전압변화 형태를 띄지만 MEA들은 불안정한 과도기를 지난 후 전압 그래프의 ORL과 ODL 선의 기울기가 커지는 공통점을 보인다.

ORL이 수평을 유지하는 시점까지는 가속 열화 조건에 의해 막과 전극의 상태 변화에 따른 OCV가 감소하지만 활성화에 의해 OCV가 회복되는 가역적인 열화 시기라고 할 수 있다. 그러나 ORL이 수평을 유지하지 못하고 음의 기울기를 갖게 되면 활성화에 의해 OCV가 완전히 회복되지 않고 일부 비가역적인 열화가 진행된 시기라고 판단된다. HCCD가 5.0 mA/cm^2 이상일 때 가속열화(OCV Holding) 실험을 종료하였는데 초기부터 ORL이 수평이 아닌 B MEA는 라디칼 제거제가 없어 처음부터 비가역적 열화가 진행되어 383 h에 종료하였다. ORL이 수평을 이루는 시간(가역적 열화)이 A와 C MEA는 각각 576, 800 h이었고 평가종료 시간은 각각 1,004, 1,650

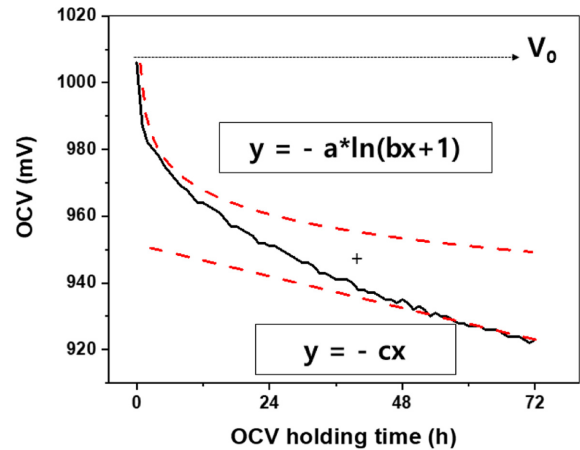


Fig. 4. Classification of reversible and irreversible degradation in OCV holding.

h으로 가역 열화시간과 비가역 열화시간이 거의 비슷한 시간 동안 진행되었음을 나타냈다.

3-2. OCV holding 중 OCV 감소 실험식

72 h OCV holding 과정 중에 OCV가 감소하는데 거의 일정한 형태로 감소하므로 이와 같은 경향을 실험식으로 표현하고자 하였다. 실험식에 들어가는 상수 값들을 보고서 비가역 열화가 발생했는지 판단할 수 있는 기준을 찾고자 하였다. Fig. 4에 전형적인 OCV 감소 그래프를 나타냈는데, 초기 전압은 로그함수 형태로 빠르게 감소하다, 후반부에 선형적으로 느리게 감소한다. 초기에 빠르게 감소하는 로그적인 감소는 평형전위와 근접해 대부분 가역적으로 회복이 가능하다. 따라서 이 로그적인 감소는 회복이 가능한 가역적인 열화로 볼 수 있다. 반대로 선형적인 전압감소가 이루어지면, 평형전위에서 많이 벗어나 감소된 전압은 부분적으로 회복이 되지 않는다. 따라서 선형적 감소는 비가역적인 열화로 볼 수 있다. 이를 토대로 OCV 감소를 아래 식 (1)과 같이 나타내었다(Fig. 4).

$$V = V_0 - (a \log(b \times t + 1) + c \times t) \quad (1)$$

V_0 는 OCV holding 시작 전압이며, 괄호 안은 전압감소 항으로 로그함수와 선형함수의 합으로 나타냈다. 상수 a [V]는 가역적 감소 상수, 상수 b [h^{-1}]는 가역적 감소의 시간상수, c [mV/h]는 비가역적 감소의 속도상수이다.

열화의 비가역성이 커지는 시점과 경향을 확인하기 위해 실험식의 상수들을 비교하였다(Fig. 5, 6). 가역적 열화를 나타내는 a 와 b 의 변화는 세 MEA 모두 다른 형태를 보인다(Fig. 5). 반면 선형감소

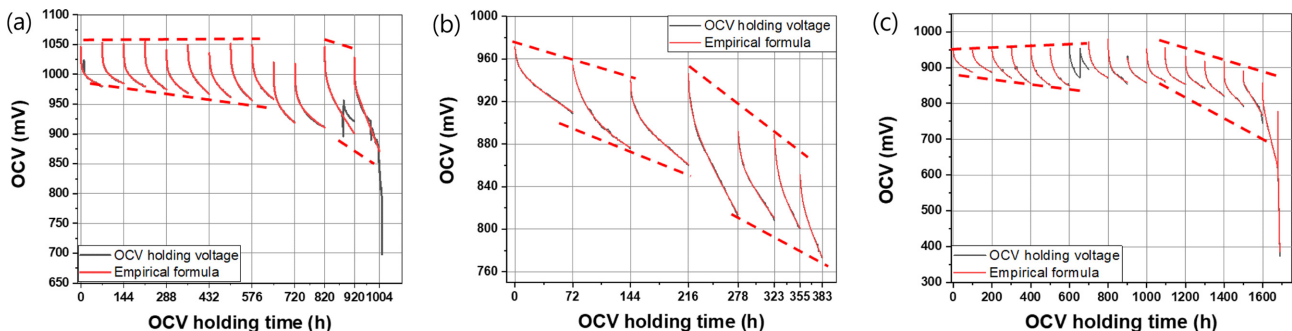


Fig. 3. Change of OCV and fitting voltage during OCV holding (a) A MEA (b) B MEA (c) C MEA.

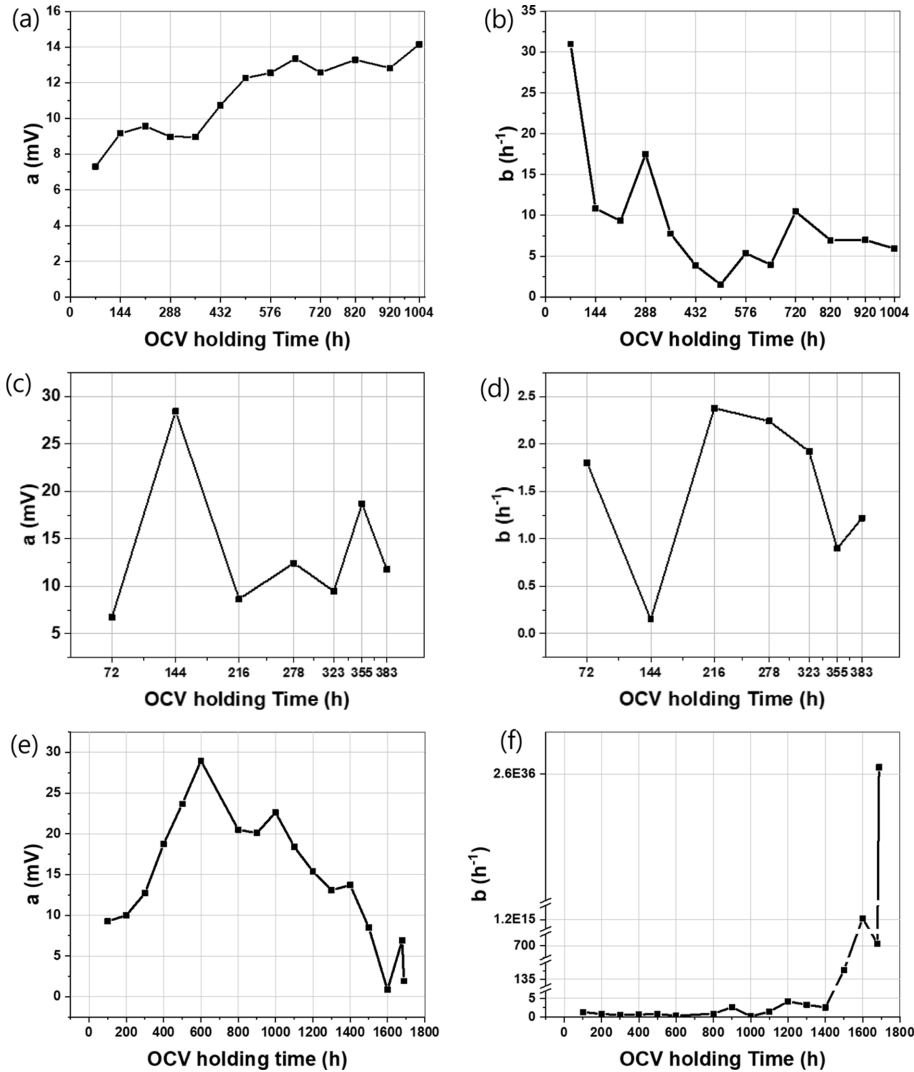


Fig. 5. Variation of logarithmic degradation constant during OCV holding (a) constant a of A MEA (b) constant a of B MEA (d) constant a of C MEA (e) constant b of A MEA (a) constant b of B MEA (b) constant b of C MEA.

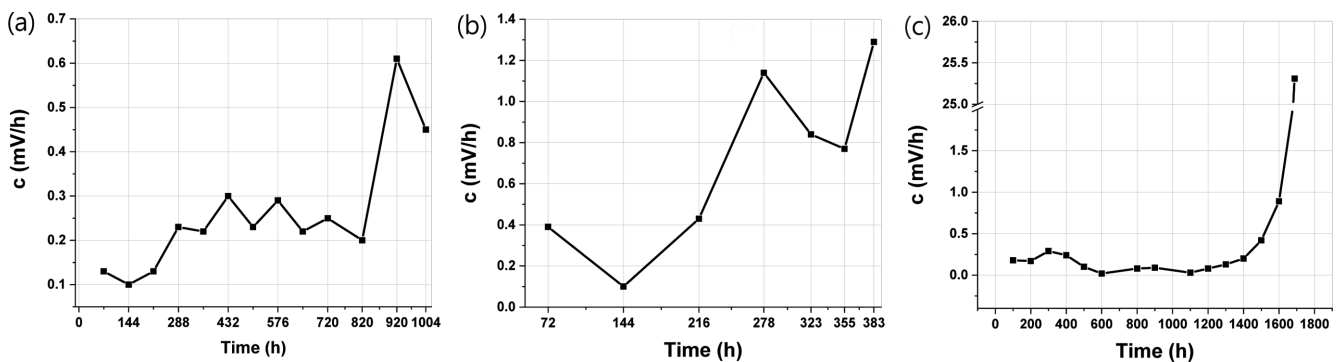


Fig. 6. Change of linear degradation constant c during OCV holding (a) A MEA (b) B MEA (c) C MEA.

상수 c 의 변화는 세 MEA 모두 지수적인 변화가 포함된 그래프로 표현됨을 볼 수 있다(Fig. 6). A MEA는 648 h, B MEA는 216 h, C MEA는 1,100 h 기준으로 비가역적 열화속도는 급격히 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 앞서 설명한 ORL과 ODL의 기울기가 증가하는 시기와 일치한다. 따라서 OCV holding 시 선형 감소는 비가역적인 열화와 일치함을 확인할 수 있다. 또한 비가역적 열화가

특정 시점을 기준으로 커지는 것을 OCV holding의 ORL과 ODL의 기울기 뿐만 아니라 실험식의 상수 c 를 통해서도 확인할 수 있다.

3-3. 수소투과도 변화

Fig. 7은 OCV holding 과정에서 수소 투과도의 변화를 측정하여 막의 비가역적 열화를 확인하고자 하였다. 수소 투과도는 전해질

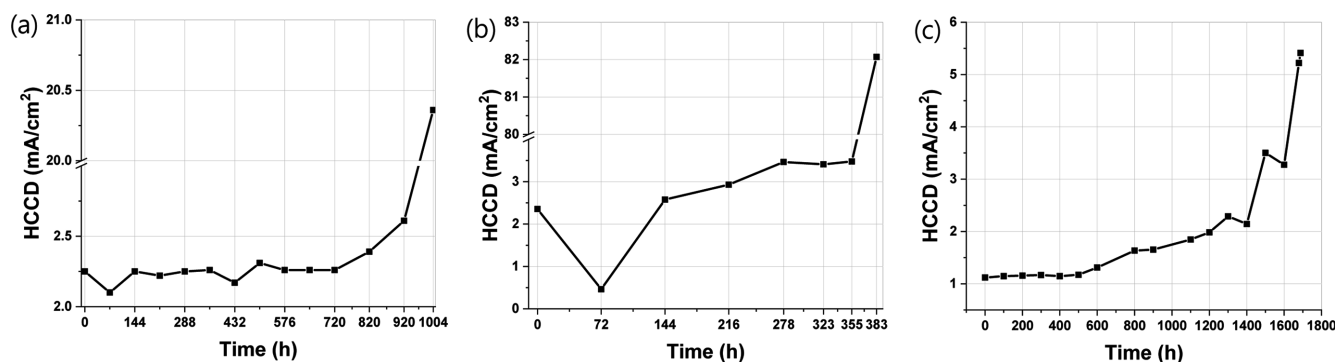


Fig. 7. Variation of HCCD during OCV holding during OCV holding (a) A MEA (b) B MEA (c) C MEA.

막을 통해 anode에서 cathode로 확산되는 수소의 양을 나타내며, 확산된 수소는 cathode에서 산소와 직접 반응하여 혼합 전위를 형성하고 OCV를 감소시킨다[10]. 수소투과도 증가는 OCV holding 과정 중 전기화학적으로 형성된 라디칼이 막을 공격하여 막의 두께가 비가역적으로 감소함에 따라 나타난다[11,12].

수소투과도 증가 형태는 A, B, C MEA 모두 비가역적 열화 상수 c 와 유사한 형태를 보이고 있다(Fig. 6, 7). 막의 비가역적 열화는 수소투과도를 증가시키므로 비가역적 열화 상수 c 와 수소투과도가 증가하는 시기가 거의 일치하게 된 것이다. A MEA는 HCCD가 급증하기 시작하는 시점이 820 h인데 ORL의 음의 기울기가 커지는 시점과 일치하고 c 값도 820 h에 급증하는 점이 동일하다. B MEA는 처음부터 HCCD와 c 값 증가가 이뤄지고 OCV의 비가역적 감소가 진행되었고, 216 h에 모두 변화속도가 커졌다. C MEA는 HCCD가 급증하기 시작하는 시점이 약 1,100 h인데 ORL의 음의 기울기가 커지는 시점과 일치하고 c 값도 1,100 h에 급증하는 점이 동일하다.

회복이 되지 않은 비가역적 열화가 시작되는 것은 수소투과도 증가로 정확히 나타나고, 수소투과도 증가로 인해 OCV가 회복되지 않아서 ORL의 기울기가 감소하고 이를 실험식의 c 값 증가로 확인할 수 있음을 보였다.

4. 결 론

PEMFC 고분자 막이 전기화학적 가속 열화 과정(OCV Holding)에서 개회로 전압의 감소 및 회복에 대한 연구 결과를 다음과 같이 정리할 수 있다.

가속 내구 평가법으로 OCV holding을 72 h 간격으로 반복하였고, 중간에 활성화하고 수소투과도 등 성능을 측정했다. 72 h OCV holding 과정에서 OCV는 감소하고 활성화/성능 측정 후 OCV가 상승하였고, 이와 같은 변화를 반복하였다. 회복된 OCV를 연결한 점선인 ORL(OCV 회복선)이 수평을 유지하는 시점까지는 활성화에 의해 OCV가 대부분 회복되는 가역적인 열화 시기라고 할 수 있다. 그러나 열화시간이 장시간이 되면 ORL이 수평을 유지하지 못하고 음의 기울기를 갖게 되는, 즉 활성화에 의해 OCV가 완전히 회복되지 않고 일부 비가역적인 열화가 진행되는 것을 ORL의 거동으로 알 수 있었다.

72 h OCV holding 과정 중에 OCV가 감소하는데 거의 일정한 형태로 감소하므로 이와 같은 경향을 실험식 (1)로 표현하였다. 실험식의 상수 c 가 급격히 증가하는 시점과 ORL 기울기가 감소하는

시점이 일치하여 OCV 곡선의 실험식에 의해 비가역적 열화 시작점을 예측할 수 있었다.

수소투과도 증가 형태는 A, B, C MEA 모두 비가역적 열화 상수 c 와 유사한 형태를 보였다. 회복이 되지 않은 비가역적 열화가 시작되는 것은 수소투과도 증가로 정확히 나타나고, 수소투과도 증가로 인해 OCV가 회복되지 않아서 ORL의 기울기가 감소하고 이를 실험식의 c 값 증가로 확인할 수 있음을 보였다.

감 사

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

References

1. Peighambardoust, S. J., Rowshanzamir, S. and Amjadi, M., "Review of the Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(17), 9349-9384(2010).
2. U. S. DOE Fuel Cell Technologies Office, "Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan," Section 3.4 Fuel Cells, p. 1(2016).
3. Tsoitridis, G., Pilenga, A., De Marco, G. and Malkow, T., "Eu Harmonised Test Protocols for PEMFC MEA Testing in Single Cell Configuration for Automotive Applications," *JRC Sci. Policy Rep.* (2015), <http://dx.doi.org/10.2790/54653>. EUR 27632 EN.
4. Daido Univ., 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).
5. Ren, P., Pei, P., Li, Y., Wu, Z., Chen, D. and Huang, S., "Degradation Mechanisms of Proton Exchange Membrane Fuel Cell under Typical Automotive Operating Condition," *Prog. Energy and Combust. Sci.*, **81**, 110871(2020).
6. Kundu, S., Fowler, M., Simon, L. C. and Abouatallah, R., "Reversible and Irreversible Degradation in Fuel Cells during Open Circuit Voltage Durability Testing," *J. Power Sources*, **182**(1), 254-258 (2008).
7. Zhang, S., Yuan, X. Z., Hin, J. N. C., Wang, H., Wu, J., Friedrich, K. A. and Schulze M., "Effects of Open-Circuit Operation on Membrane and Catalyst Layer Degradation in Proton Exchange

- Membrane Fuel Cells," *J. Power Sources*, **195**, 1142-1148(2010).
8. Gazdzick, P., Mitzel, J., Sanchez, D. G., Schulze, M. and Friedrich, K. A., "Evaluation of Reversible and Irreversible Degradation Rates of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Tested in Automotive Conditions," *J. Power Sources*, **327**, 86-95(2016).
 9. Inaba, M., Kinumoto, T., Kiriake, M., Umebayashi, R., Tasaka, A. and Ogumi, Z., "Gas Crossover and Membrane Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Electrochim. Acta*, **51**, 5746-5753(2006).
 10. Larminie, J. and Dicks, A., "Fuel cell Systems Explained," John Wiley & Sons, Chichester, 45-56(2003).
 11. Oh, S. H., Kwag, A. H., Lee, D. W., Lee, M. S., Lee, D. H. and Park, K. P., "Comparison of Membrane Degradation of PEMFC by Fenton Reaction and OCV Holding," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(6), 768-773(2019).
 12. Hwang, B. C., Oh, S. H., Lee, M. S., Lee, D. H. and Park, K. P., "Decrease in Hydrogen Crossover through Membrane of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells at the Initial Stages of an Acceleration Stress Test," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(11), 2290-2295(2018).

Authors

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

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