

PEMFC 고분자막의 기계적 가속 내구 평가 과정에서 유입 가스의 영향

오소형 · 황병찬 · 정성기* · 정지홍* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
57922 전남 순천시 매곡동 315
*주상아프론테크
21629 인천광역시 남동구 남동대로 369번길 18
(2021년 12월 3일 접수, 2022년 1월 24일 채택)

Effect of Influent Gas on Mechanical Acceleration Durability Test of PEMFC Polymer Membrane

Sohyeong Oh, Byungchan Hwang, Sunggi Jung*, Jihong Jeong* and Kwopil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon 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 15 December 2021; Accepted 24 January 2022)

요 약

고분자 전해질 연료전지(PEMFC) 성능과 가격인하를 위해 고분자막의 두께가 얇아지는 추세에서 내구성을 향상시키는 연구가 더욱 중요하게 되었다. 고분자막의 내구성 평가에서 기계적 내구성 평가시간이 화학적 내구성 평가시간보다 2 배 이상 소요되므로 내구성 평가 조건을 잘 선택하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 기계적 내구 평가 프로토콜(Wet/Dry)에서 유입가스 종류와 유량에 차이가 있을 때 기계적 내구 평가시간이 얼마나 변하는지 확인하고자 하였다. 2,000 mL/min 유량에서 질소를 사용했을 때 평가시간이 공기를 사용했을 때보다 1.25배 증가했다. 공기 사용시 전극 Pt의 열화속도가 증가하는 것이 주 요인이었다. 유량이 800 mL/min 으로 감소하면 공기와 질소 평가시간이 각각 1.5배, 1.2배 증가했다.

Abstract – As the thickness of the polymer membrane of PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cells) is getting thinner for PEMFC performance and price reduction, research on improving durability has become more important. In the durability evaluation of membranes, the mechanical durability evaluation time is more than twice that of the chemical durability evaluation time, so it is necessary to select the durability evaluation conditions well. In this study, we tried to check how much the mechanical durability evaluation time changes when there is a difference in the inflow gas type and flow rate in the mechanical durability evaluation protocol (Wet/Dry). When nitrogen was used at a flow rate of 2,000 mL/min, the evaluation time increased by 1.25 times compared to when air was used. An increase in the degradation rate of the electrode Pt was the main factor when air was used. When the flow rate was reduced to 800 mL/min, the air and nitrogen evaluation times increased by 1.5 times and 1.2 times, respectively.

Key words: PEMFC, Membrane, Durability, AST, Mechanical degradation, Inflow gas

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 얇

게 하고 내구성을 향상시키는 방향으로 진행되고 있다. 막이 얇아지면 이온전도도가 증가하여 성능은 향상되지만 내구성 향상 연구가 없으면 수명은 짧아질 수 밖에 없다. 적용 분야에 따라 5,000시간에서 40,000시간 정도의 수명이 필요한 PEMFC는[6] 고분자 막의 두께가 10 μm 이하로 감소하면 이 같은 수명 목표를 충족시키는 것이 더 어려워지게 된다[7-12].

전해질막의 열화는 전기화학적 열화, 기계적(Mechanical) 열화로 크게 분류된다[13]. 전기화학적 열화는 셀 내에서 발생한 라디칼/과산화수소가 고분자막을 공격해 막이 열화되는 것을 말한다[13,14]. 고분자막 내구평가 시간을 단축시키기 위해 가속열화평가

† 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.

(Acceleration Stress Test, AST) 기법이 사용되는데, 전기화학적 AST는 라디칼이 많이 발생하는 OCV Holding 방법이, 기계적 AST는 고분자막을 수축/팽창시키는 Wet/Dry cycle 방법이 일반적으로 사용되고 있다. 미국 DOE (Department of Energy)나 일본 NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization)에서는 차량용 PEMFC MEA (Membrane Electrode Assembly)에 대해서 AST를 통하여 내구성을 평가하고 있다[15,16].

PEMFC 고분자 전해질막의 기계적 가속 내구 평가 방법은 가습 가스와 건조 가스를 2분 간격으로 번갈아 셀에 공급하면 고분자막의 수축/팽창이 반복되는 과정에서 고분자막이 받게 되는 응력으로 막이 열화되고, 그에 따른 수소투과도 증가를 측정하여 막의 열화 정도를 평가하는 방법이다. 고분자막의 가속 내구 평가 프로토콜은 DOE와 NEDO 방법이 널리 이용되고 있으나 DOE는 공기 2,000 mL/min, NEDO는 질소 800 mL/min로 차이가 있다. 기계적 가속 내구 평가 진행 시 DOE 프로토콜이 NEDO 프로토콜보다 평가시간이 단축되는 경우가 발생하여, 본 연구에서는 유입 가스에 차이가 있을 때 어떤 요인에 의해서 기계적 내구 평가시간이 영향을 받는지 비교 검토하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 고분자막 기계적 가속열화평가(AST)

내구 평가에 사용할 MEA는 Nafion 211 고분자 막에 데칼 방법으로 제조한 전극 층(CNL Energy, Korea)을 hot pressing 하여 준비하였다. 양쪽 전극 모두 백금 함량은 0.4 mg/cm^2 이고, 전극 면적이 25 cm^2 인 MEA와 GDL (Gas Diffusion Layer, SGL 10BC)을 셀에 80 토크로 체결하였다. 스테이션(CNL Energy, Korea)에서 셀의 온도와 습도, 가스 유량을 제어하였다.

고분자막의 기계적 AST는 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 Wet (150%RH 2 min)/Dry (0%RH 2 min) cycle을 상압으로 진행하였으며, 이때 유입 가스 및 유량을 질소 800 mL/min (NEDO Protocol), 공기 800 mL/min, 질소 2,000 mL/min, 공기 2,000 mL/min (DOE Protocol)의 4가지 방법으로 기계적 내구성을 1,000 cycles마다 평가해 고분자막 기계적 열화 정도를 분석하였다.

2-2. MEA 열화 분석

본 실험에서 모든 성능은 온도 $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 상대습도 100%에서 진행하였으며, I-V 성능 곡선은 anode 1.5 stoi. cathode 2.0 stoi. 조건으로 측정하였다. 수소투과전류밀도(Hydrogen Crossover Current Density, HCCD)는 potentiostat (Solatron, SI 1287)을 이용한 DOE LSV (Linear sweep voltammetry) 방법으로 측정해 비교하였다. DOE LSV는 anode와 cathode에 각각 수소(40 mL/min)와 질소(200 mL/min)를 공급하고, scan rate는 1 mV/sec 로 0~0.4 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다. Short 저항(Short resistance, SR)은 potentiostat (Solatron, SI 1287)을 이용한 NEDO LSV (Linear sweep voltammetry) 방법으로 측정해 비교하였다. NEDO LSV는 anode와 cathode에 각각 수소 200 mL/min와 질소 200 mL/min를 공급하고, scan rate는 0.5 mV/sec 로 0.2~0.5 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다. 전극활성면적(Electrochemical Surface Area, ECSA)은 potentiostat을 이용한 CV (Cyclic voltammetry) 방법으로 측정하였다. CV는 DOE LSV와 동일하게 가스를 주입하고, scan

rate는 30 mV/sec 로 전압을 변화시키면서 전류를 측정하는데, 14 cycles 후 측정된 값을 택했다.

고분자막의 기계적 AST 후 표면과 단면을 SEM-EDS(Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy, JSM-7610F plus, JEOL, Japan)을 이용해 분석하였으며, beam 전위는 5와 15 kV였다. 셀에서 열화된 MEA를 분리한 후 플랜지에 MEA와 GDL를 고정하고 위에는 공기와 접한 상태에서 플랜지 아래 chamber에 수소를 공급하여 적외선 카메라(FILIR A300, Sweden)로 핀홀 및 shorting에 의해 온도가 상승한 위치를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 수소투과도와 Short 저항 변화

고분자막의 기계적 가속 내구 평가(Wet/Dry) 과정에서 수소투과도 변화를 측정하기 위한 LSV와 HCCD를 Fig. 1에 나타냈다. Fig. 1(a)는 DOE 프로토콜과 같은 (Air 2,000 mL/min)에서 실험한 LSV 변화인데, 4,000 cycles까지는 거의 변화가 없다가 5,000 cycles부터 LSV가 증가하는 것을 볼 수 있다. Fig. 1(b)에는 Wet/Dry 유입 가스를 변화시켰을 때 HCCD 변화를 비교하였다. 2,000 mL/min 유량에

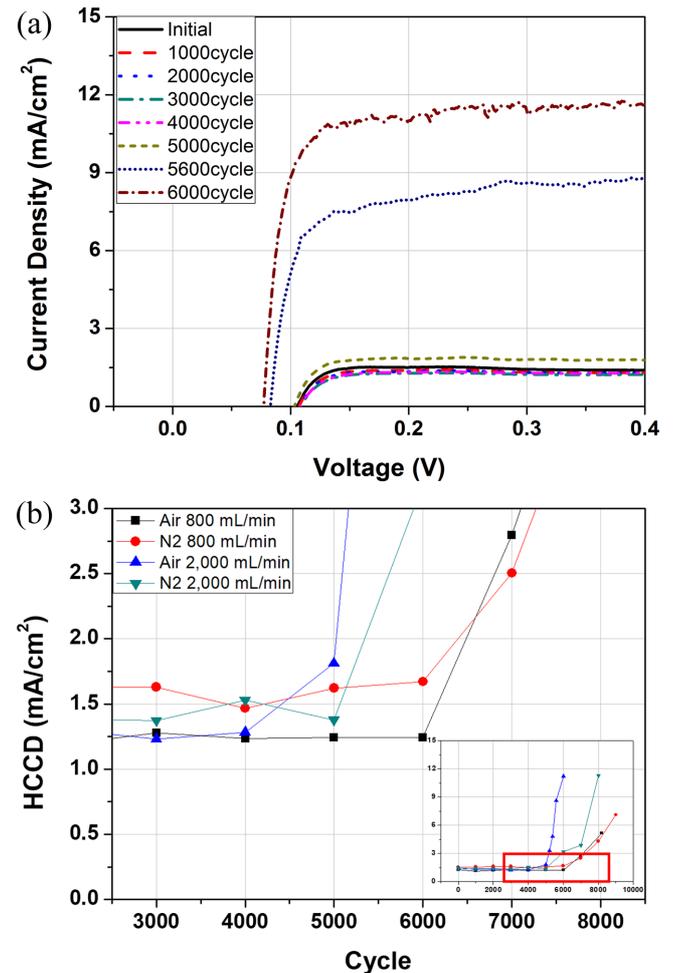


Fig. 1. Change of DOE LSV and HCCD during mechanical accelerated stress test (a) Linear Sweep Voltammetry (LSV) of air 2,000 mL/min (b) Hydrogen Crossover Current Density (HCCD).

서는 질소를 사용했을 때 6,000 cycles에서 HCCD가 증가하기 시작해 공기를 사용했을 때보다 고분자막 열화 속도가 낮다. 800 mL/min의 낮은 유량에서는 질소와 공기 모두 7,000 cycles에서 HCCD가 증가하기 시작해 2,000 mL/min 보다 막 열화 속도가 낮음을 보

이나, 가스 종류에는 영향을 받지 않았다. NEDO 프로토콜은 질소를 800 mL/min 유량으로 유입해 DOE 프로토콜보다 2,000 cycles 더 느리게 HCCD가 증가해서 같은 고분자막이라도 평가 프로토콜의 가스 영향 때문에 기계적 내구성이 달라짐을 보였다.

고분자막의 Short 저항(SR)을 산출하기 위해 NEDO 프로토콜에 의한 LSV를 Fig. 2(a)에 나타냈다. LSV 시작과 끝 전압이 DOE와 다르고 scan rate도 차이가 있어서 결과적으로 HCCD도 약간 차이가 있다. NEDO LSV에 의해 산출한 SR 변화가 Fig. 2(b)에 나타냈다. 2,000 mL/min 유량에서는 공기와 질소 모두 5,500 cycles에서 SR이 $1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하로 감소했다. 800 mL/min 유량에서 공기와 질소 모두 7,000 cycles에서 $1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하가 되었다. SR이 $1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하로 감소하는 cycle 수는 DOE의 AST 종료 cycle 수인데, HCCD가 증가하기 시작하는 cycle 수가 SR이 $1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하로 감소하는 cycle 수와 거의 동일하다. 이와 같은 결과를 봤을 때 막 열화 지표로서 SR이 중요함을 알 수 있다. 내구 평가 종료 시점은 SR 기준으로 하면 HCCD가 $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 이전 이어서 SR 변화가 막 내구성을 평가할 때 빨리 막 열화를 알려주는 지표라고 할 수 있다. 수소 연료전지 산업계에서 가격과 성능향상을 위해서 고분자막이 얇아지는 추세이므로 SR이 더 낮아지게 되고, 이에 따라 SR 기준을 맞추는 것이 더 중요하게 되었다. 그러나 NEDO 프로토콜에는 내구성 평가 완료 조건에 HCCD만 있지 SR이 없는 문제점이 있다[16].

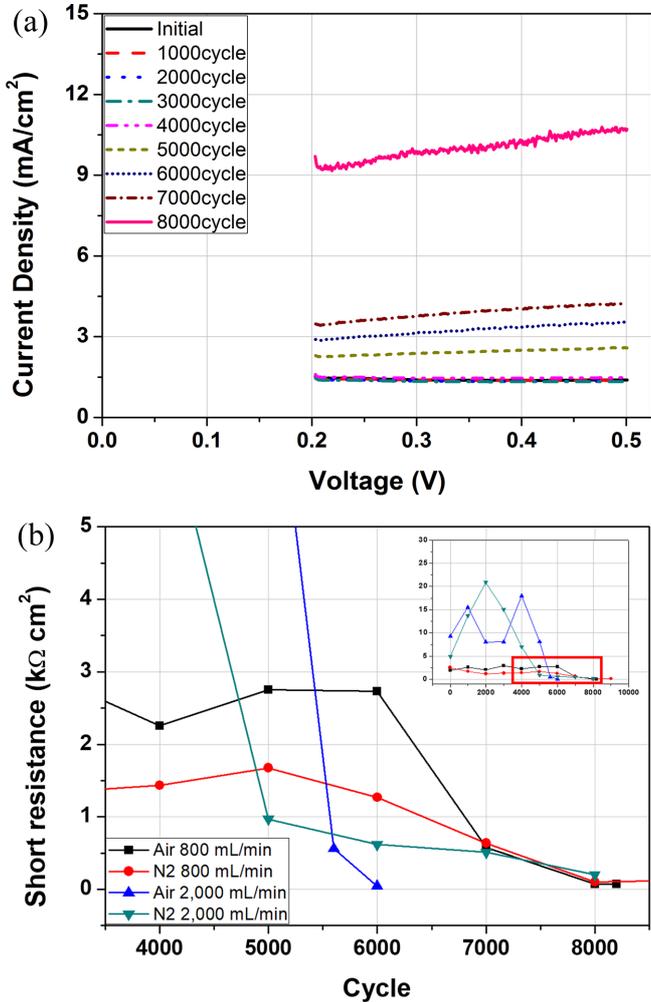


Fig. 2. Change of NEDO LSV and SR during mechanical accelerated stress test (a) LSV of N₂ 2,000 mL/min (b) Comparison of Short resistance.

3-2. I-V 성능 및 전극촉매 활성면적 변화

Fig. 3에 I-V 성능변화와 0.6 V에서 전류밀도 변화를 비교하였다. DOE의 공기 2,000 mL/min의 I-V를 Fig. 3(a)에 표시했는데 Wet/Dry cycle이 진행되면서 OCV가 감소하고 낮은 전류영역에서 활성화 과전압에 의한 전압감소가 심해서 전극 열화현상이 보인다. 막 열화 프로토콜이어서 막 저항을 나타내는 I-V 중앙부의 기울기 변화는 당연하다고 보는데, 전극 열화 현상을 보인 것은 특이하다. 0.6 V에서 전류밀도는 Fig. 3(b)에 보인 것처럼 공기 2,000 mL/min에서 제일 많이 감소했고, 질소 800 mL/min에서 제일 작게 감소했다. 평가가 종료되었을 때 2,000 mL/min의 공기, 질소는 HCCD가 $11 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 로 거의 동일하게 막 열화가 이뤄졌는데 전체 성능의 감소는 차이가 커서 전극 열화도 영향을 준 것으로 판단된다. 그래서 CV 측정을 통해서 전극활성면적(ECSA) 감소를 Fig. 4에 비교했다. 막 열화 가속

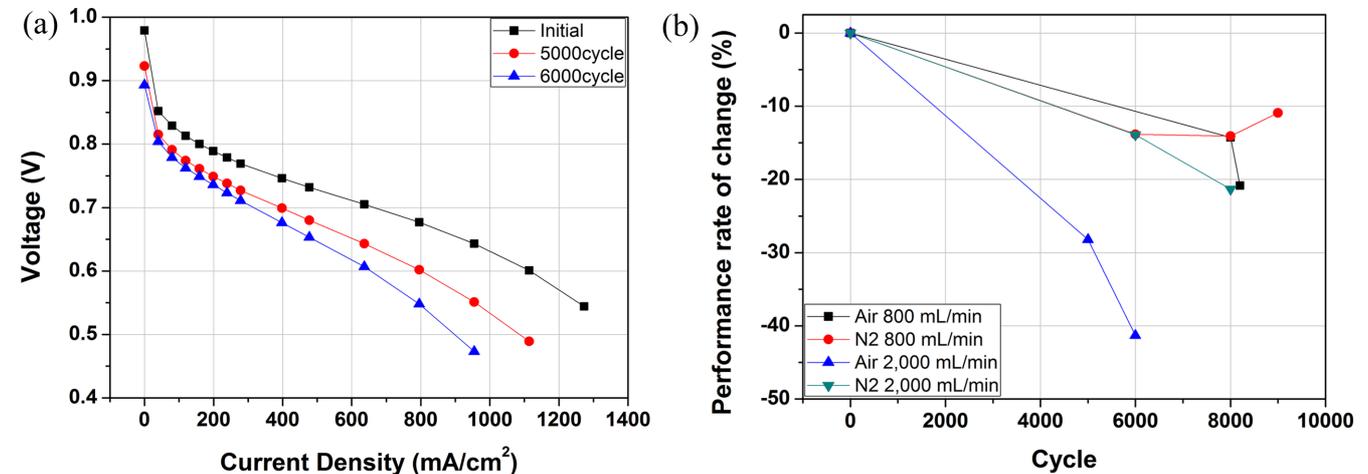


Fig. 3. Variation of performance during Wet/Dry accelerated stress test (a) I-V curve of air 2,000 mL/min, (b) Change rate of current density at 0.6 V.

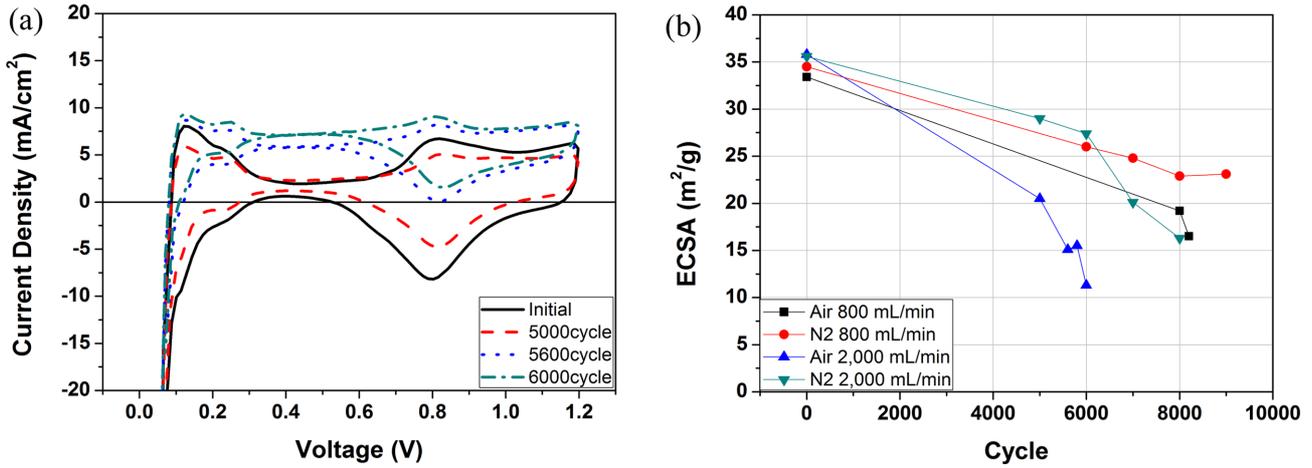


Fig. 4. Variation of CV curve and ECSA during Wet/Dry accelerated stress test (a) Cyclic Voltammetry of N₂ 2,000 mL/min (b) Comparison of Electro Chemical Surface Area (ECSA).

평가기기 때문에 전극 열화는 많지 않을 것이라고 생각했는데 공기 2,000 mL/min에서 ECSA가 40% 이상 감소했다. DOE 프로토콜 기준에 의하면 ECSA 40% 감소는 전극 내구 평가 종료 기준에 도달하기 때문에 평가를 종료해야 한다. 즉 I-V 성능 감소가 전극 열화에 많은 영향을 받은 것이고, 공기 사용 시 전극의 Pt 용해/석출/성장이 질소보다 더 심하게 진행된 것을 의미한다. 전압이 걸리지 않은 상태에서 습기 시 수분에 의해 Pt가 용해되고 특히 공기 공급시에는 산소가 Pt 용해 과정에서 필요한 PtO를 형성하는데 기여해서 ECSA 감소가 더 심한 것으로 판단된다[17].

3-3. 단위전지 해체 후 분석

Wet/Dry 가속 내구 평가과정에서 가스에 따라 고분자막의 표면 열화를 Fig. 5에 나타냈다. SEM 분석 결과 공기 2,000 mL/min에서 평가한 막의 표면이 찢어진 정도가 제일 심함을 볼 수 있었다. 질소 800 mL/min는 표면이 갈라진 정도에 비해 공기 2,000 mL/min는 찢어져 수소투과도가 클 수밖에 없음을 보여주고 있다. 고분자막 열화 과정에서 수소투과도 증가는 전기화학적 열화 과정에서는 막 두께 감소 때문에 나타나는데, 열화 후 고분자막 단면 두께는 처음 두께 25 μm로부터 별 변화가 없어 전기화학적 열화는 무시할 만큼 작

음을 알 수 있다(Fig. 6(a)). Wet/Dry N₂ 2,000 mL/min 평가 후 SEM-EDS 분석결과를 Fig. 6(b)에 나타냈는데, 막 내부에 Pt 1.92 wt%가 석출되었다. 전압이 없고 수소가 공급되지 않은 상태에서 Pt가 석출되는 것이 특이한 점이다. Wet/Dry 과정 중간에 열화 정도를 확인하기 위해 활성화 후 LSV와 CV, I-V를 측정했던 것도 전극을 열화시켰을 수 있다. 활성화와 성능 분석 과정에 전압변화 cycle이 포함되어 있기 때문이다. 추후 연구 과정에서 이들 측정 과정의 전극 촉매 열화 영향을 연구하고자 한다.

Wet/Dry N₂ 2,000 mL/min 평가 후 MEA를 플랜지에 체결하여 수소를 하부에서 공급하고 상부의 공기와 접촉된 상태에서 적외선 카메라로 온도를 측정된 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 위치에 따라 다르지만 주위 온도보다 1.0°C 이상 높은 온도를 나타냈다. Short 전류와 수소투과에 의한 온도 상승인데, short 전류도 막에 석출된 Pt에 의한 것으로 short 전류에 의해 OCV와 성능 감소가 발생했음을 보인 것이다. 특히 cathode 출구 부위에서 83.2°C의 높은 온도까지 올라가 shorting과 핀홀 발생에 의한 수소 연소에 의해 온도가 급상승하는 중에 수소 공급을 차단해서 100°C 이상 온도 상승을 차단한 것이다[18]. Wet/Dry 과정에서도 가스 유량과 종류에 따라 MEA의 화학적인 변화에 영향을 주며, MEA 열화 가속화에 가스 유량과 종류

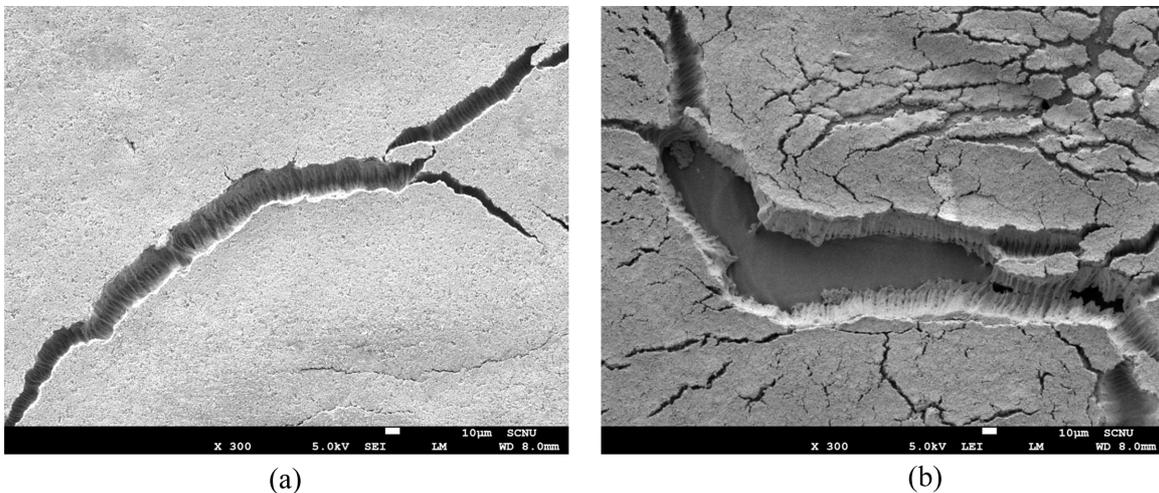


Fig. 5. SEM image of MEA Surface after wet/dry accelerated stress test (a) N₂ 800 mL/min, (b) Air 2,000 mL/min.

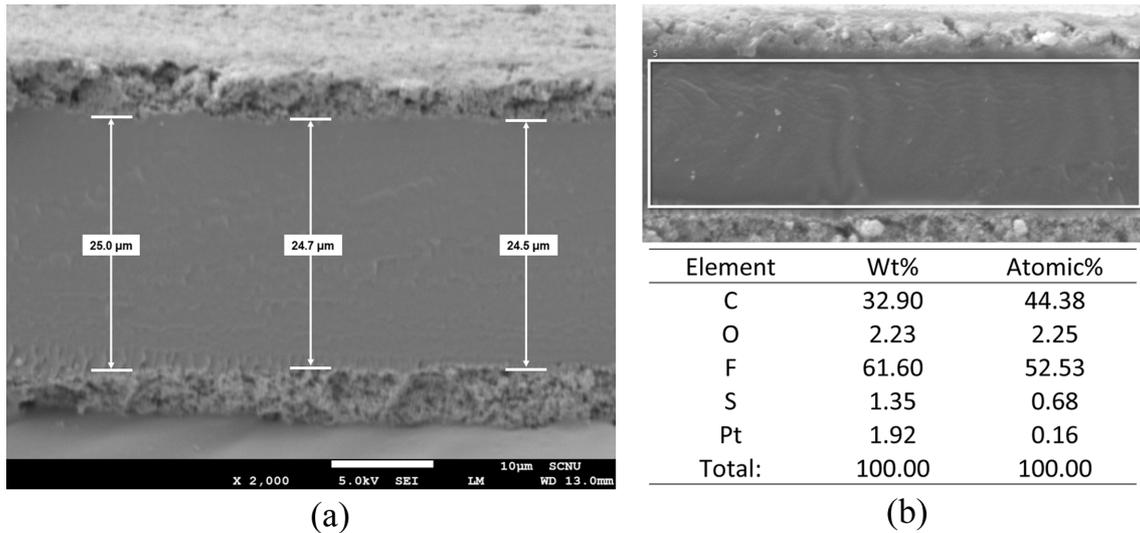


Fig. 6. SEM-EDS image of membrane cross section after wet/dry accelerated stress test (a) Cross section SEM image of N₂ 2,000 mL/min, (b) SEM-EDS.

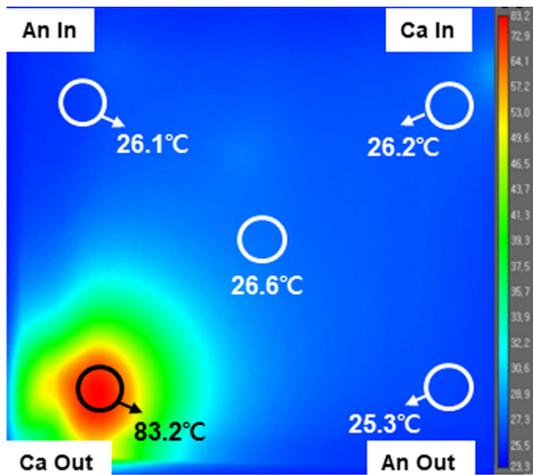


Fig. 7. Infrared camera image of MEA during flange experiment with hydrogen supply after wet/dry accelerated stress test of N₂ 2,000 mL/min.

가 또 하나의 중요한 인자가 됨을 보였다.

4. 결 론

PEMFC 고분자막의 기계적 내구성 평가 과정에서 유입 가스의 종류와 유량이 미치는 영향에 대해서 연구하였다.

DOE와 NEDO 프로토콜의 Wet/Dry 과정에서 DOE는 공기를 NEDO는 질소를 사용하며 유량도 각각 2,000, 800 mL/min으로 차이가 있다. Nafion 211 비강화막 MEA로 실험했을 때 DOE 프로토콜은 4,000 cycles, NEDO는 6,000 cycles에서 수소투과도가 증가하기 시작해 1.5배 차이가 있었다. 이와 같은 차이는 가스 종류와 유량이 다른 점 모두의 영향인데, 같은 2,000 mL/min 유량에서 질소를 사용하면 공기보다 1,000 cycles 더 진행했을 때 수소 발생 속도가 급증했다.

Wet/Dry 과정은 수축/팽창에 의한 응력을 가해 고분자막의 기계

적 내구성을 보기 위한 것인데, Wet/Dry 과정에서 Pt가 용해되어 막에 석출되고, 전극의 ECSA 값이 감소했다. ECSA 감소는 공기를 사용했을 때 더 심하게 나타났다. 가스 종류 변화는 전극 열화 속도에 영향을 주고 유량의 변화는 막의 수축/팽창 응력에 영향을 줌으로써 DOE와 NEDO의 Wet/Dry 내구성 평가시간에 차이가 발생함을 확인했다.

감 사

본 연구는 2021년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원 (KEIT) 연구비 지원에 의한 연구입니다(20017400).

Reference

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.nedo.go.jp/english/index.html> (2016).
4. Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform in the European Union, www.HFPeurope.org (2016).
5. Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China, <http://en.most.gov.cn/eng/index.htm> (2016).
6. U. S. DOE Fuel Cell Technologies Office, Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, Section 3.4 Fuel Cells, p. 1(2016).
7. 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).
8. 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).
9. 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. 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 Wilson, 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 Guidline," NEDO, Development of PEFC Technologies for Commercial Promotion-PEFC Evaluation Project, January 30(2014).
 17. Lim, D. H., Oh, S. H. and Park, K. P., "Durability Evaluation of PEMFC Electrode Using Oxygen as Cathode Gas," *Korean Chem. Eng. Res.*, **59**(1), 11-15(2021).
 18. 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).

Authors

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

Byungchan Hwang: Researcher, Fuel Cell Test and Evaluation Center, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; hwangbc2009@gmail.com

Sunggi Jung: Principal Researcher, Sang-a Frontec Co. Ltd, Incheon 21629, Korea; gim3036@sftc.co.kr

Jihong Jeong: Managing Director, Sang-a Frontec Co. Ltd, Incheon 21629, Korea; jihong@sftc.co.kr

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