

PEMFC에서 전극과 전해질 막의 열화 가속 시험

송진훈 · 김세훈* · 안병기* · 고재준* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
540-742 전남 순천시 매곡동 315
*현대자동차 환경기술연구소
446-912 경기도 용인시 기흥구 마북동 104
(2012년 3월 27일 접수, 2012년 4월 27일 채택)

Degradation Accelerated Stress Test of Electrode and Membrane in PEMFC

Jinhoon Song, Saehoon Kim*, Byungki Ahn*, Jaijoon Ko* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea
*HMC Eco Technology Research Institute, 104 Mabuk-dong, Giheung-gu, Youngin, Gyeonggi 446-912, Korea
(Received 27 March 2012; accepted 27 April 2012)

요 약

최근까지 대부분의 PEMFC MEA (Membrane and Electrode Assembly) 열화 연구는 전극과 전해질막 각각 분리되어 연구되었다. 그런데 실제 PEMFC 운전조건에서는 전극과 막은 동시에 열화된다. 그래서 본 연구에서는 전극과 막 열화가 동시에 일어나는 조건에서 열화 가속시험을 하였다. 실험결과 전극과 막 열화가 서로 상호작용함을 보였다. 막 열화는 촉매의 활성면적 감소폭을 줄였고, 전극열화는 막의 수소투과 전류와 불소유출속도(FER) 증가폭을 감소시켰다.

Abstract – Until a recent day, degradation of PEMFC MEA (membrane and electrode assembly) has been studied, separated with membrane degradation and electrode degradation, respectively. But membrane and electrode were degraded coincidentally at real PEMFC operation condition. Therefore in this work, AST (Accelerated Stress Test) of MEA degradation was done at the condition that membrane and electrode were degraded simultaneously. There was interaction between membrane degradation and electrode degradation. Membrane degradation reduced the decrease range of catalyst active area by electrode degradation. Electrode degradation reduces increase range of the hydrogen crossover current and FER (Fluoride Emission Rate) by membrane degradation.

Key words: PEMFC, Degradation, AST (Accelerated Stress Test), Membrane, Electrode

1. 서 론

낮은 온도에서 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜 높은 에너지 전환 효율을 갖으며, 환경 친화적이기 때문에 다양한 분야에서 전력 공급원으로 각광받고 있는 고분자 전해질 연료전지는 짧은 수명, 높은 가격 때문에 상업화가 지연되고 있다[1,2]. 적용 분야에 따라 5,000에서 40,000시간 정도의 수명을 요하는 고분자 전해질 연료전지는[3] 장시간 운전하는 동안 MEA (Membrane and Electrode Assembly)를 구성하는 요소들이 열화되어 이 같은 수명 목표를 충족시키지 못하고 있다[4-9].

전해질 막의 열화는 화학적/전기화학적 열화, 기계적(mechanical) 열화로 크게 분류된다. 화학적/전기화학적 열화는 셀 내에서 발생하는 라디칼/과산화수소에 의한 열화가 주요 원인인데, 라디칼과 과산화수소가 많이 발생하는 조건은 OCV, 낮은 상대습도 조건이다. 전

극의 화학적/전기화학적 열화는 전극 촉매 Pt의 입자 크기가 커져 활성면적이 감소하는 것이다. 촉매입자의 크기 증가에 대한 메커니즘은 1) 작은 백금입자가 이오노머 상에서 용해되어 큰 입자위에 재석출되어 입자가 성장한다는 Ostwald ripening 메커니즘[10] 2) 카본 지지체 상에서 random cluster-cluster 충돌에 의해 백금 입자의 덩어리(agglomeration)가 발생한다는 메커니즘[11] 3) cluster의 Gibbs 자유 에너지를 최소화하기 위해 백금입자가 성장한다는 메커니즘[12]이 있다. 전극입자 증가는 상대습도가 높고 전압변화(부하 변화)가 있는 조건에서 잘 일어난다.

연료전지의 내구성을 단시간에 평가하기 위해 열화가속시험을 행하는데, 지금까지 보고된 연구결과들을 보면 전극과 막 열화가속시험을 따로 실시해왔다. 실제로 막과 전극 열화는 가속시험처럼 따로 따로 진행되는 것은 아니고 동시에 또는 번갈아 진행된다고 할 수 있다. 그래서 본 연구에서는 실제 상황과 비슷하게 막과 전극 열화를 번갈아 반복해서 가속시험을 진행하면 어떻게 될까 실험하였다. 즉 막 열화 조건과 전극열화조건을 합해서 가속실험하는 방법

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

을 실험한 것이다. 전극의 화학적/전기화학적 열화는 양쪽 극 모두 100% RH, 0.9 V에서 일정시간 유지하다 0.6 V까지 전압을 변화시킨 후 일정시간 있다 다시 0.9 V로 변화시키는 것을 한 cycle로 해서 5,000번 이상 반복하는 것이 일반적인 방법이다. 이것을 변형시켜 0.9 V를 OCV로 하고 anode RH는 0%하여 막 열화 조건을 주고, cathode RH는 100%로 하고 전압 변화를 주는 전극열화 방법을 더해 막과 전극을 번갈아 반복해 열화시키는 방법을 실험한 것이다. 이와 같은 열화가속시험방법에 의해 막과 전극 각각의 내구성 평가를 적절히 할 수 있는지, 그리고 본 평가 방법이 실제 MEA 내구성 평가방법으로서 적합한지 검토하고자 하였다.

2. 실험 장치 및 방법

전극면적이 25 cm²인 HMC MEA를 사용하였고, station (CNL Energy Co, Korea)으로 온도, 유량, RH 등 cell 운전조건을 맞췄다.

고분자 막을 열화시키기 위해 OCV, 80 °C, anode RH 0%, cathode RH 65% 조건에서 144시간 운전하였다. 전극의 열화 운전 조건은 전지 온도 80 °C, anode RH 100%, cathode RH 100%에서 0.9~0.6 V를 6000 cycle 반복이었다. 전압변화는 계단(step)식으로 주었고 0.9, 0.6 V 각 전압에서 체류시간은 30초였다.

고분자 전해질 막의 열화는 OCV 변화, 수소투과도, FER 그리고 Impedance 측정을 통해 확인하였다. 수소투과도는 전기화학적 방법을 이용했는데, anode와 cathode에 각각 수소와 질소를 공급하고, 수소 crossover에 의해 나타나는 전류 값을 측정한 것이다. Potentiostat (Solatron, SI 1287)로 전압을 걸어주면 crossover된 수소는 cathode 쪽에서 산화 반응하여 전자를 내놓게 되는데 이 전자의 양을 측정 하면 막을 통과한 수소 양을 알 수 있다. 0.5 V까지 전압을 증가시키면서 수소 crossover 전류값을 측정하여 정상적인 막과 열화된 막을 비교하였다. FER (Fluoride Emission Rate)은 셀 운전 중 배출 되는 cathode 응축수내에 존재하는, 고분자로부터 떨어져 나온 불소이온농도를 불소 ISE Meter (Ion Selective Electrode Meter, PH-250L, ISTEK, Inc.)를 이용해 측정하였다.

MEA 열화실험 전후 전극 활성면적 변화를 CV (Cyclic voltammetry)로 측정하였는데, 0.1~1.2 V 구간에서 30 mV/sec 속도로 전압을 변화시키면서 Potentiostat (Solatron, SI 1287)로 전류를 측정하였다. 16 cycle 후 측정된 값을 택했다.

전극의 Pt 입자 변화는 transmission electron microscope (TEM, JEM-2100F (200 kV), JEOL)을 통해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 고분자전해질 막 열화

고분자 막을 열화시키기 위해 OCV, 80 °C, anode RH 0%, cathode RH 65% 조건에서 144시간 운전 후 수소투과 전류(hydrogen crossover current)를 측정하였다. Fig. 1에 나타난 것처럼 막 열화 운전 전보다 약 10% 수소투과도가 증가한 것을 볼 수 있다. OCV, 30% 이하의 낮은 anode RH 조건에서 라디칼과 과산화수소가 발생해 고분자 막을 공격해서 고분자막의 약한 부위에 핀홀 등이 형성됨으로써 수소투과도가 증가한 것이다.

아래 반응식에 나타난 것처럼 라디칼에 의한 불소계고분자 막 열화가 일어나 고분자막이 훼손되고 HF가 발생하게 된다[13,14]. 발

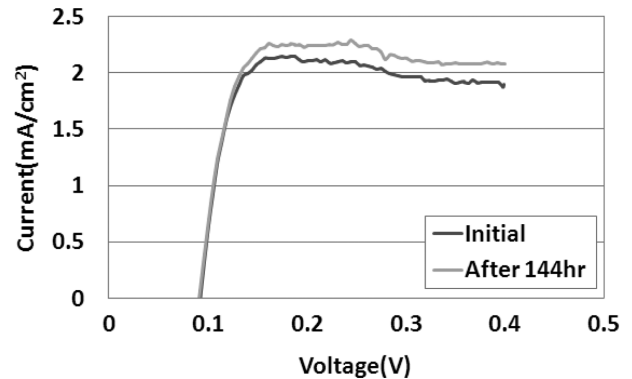


Fig. 1. Hydrogen crossover current before and after membrane degradation.

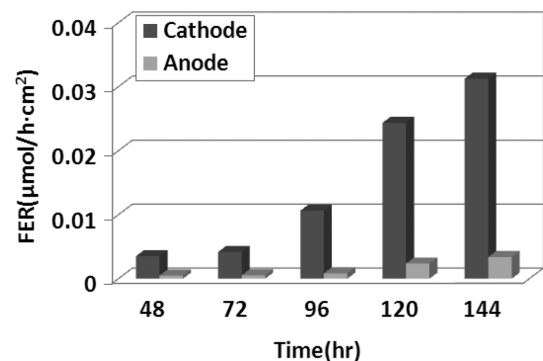
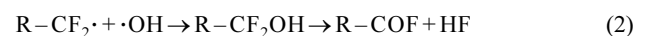
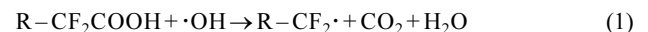


Fig. 2. Change of fluoride emission rate during membrane degradation.

생한 HF는 응축수에 용해돼 응축수의 불소이온 농도가 증가한다. 144시간 막 열화 운전하면서 받은 응축수의 불소 유출속도(Fluoride Emmission Rate, FER)를 측정한 결과가 Fig. 2에 있다. 시간이 경과함에 따라 FER이 증가해 144시간 후에는 0.03 μmol/hcm²이 되었다. 열화가속조건이 아닌 정상운전 조건에서는 이 값의 약 1/100이므로 막 열화가속 조건에서 라디칼과 과산화수소 발생이 약 100배 됨을 알 수 있다.



이와 같은 막 열화 조건에서 144시간 운전 후 MEA 전체 성능을 나타내는 I-V 곡선을 측정한 결과 Fig. 3과 같다. 0.6 V에서 전류밀도가 약 15% 감소해 짧은 시간 내에 급격한 성능감소를 확인할 수 있다. 0.85~0.7V 부분의 기울기는 막 저항을 나타내는데 열화운전 후 기울기가 급해져서 전체 MEA 성능감소에 막 열화가 주요했음을 확인할 수 있다. 그러면 막 열화가속운전조건에서 전극의 성능은 변화가 없었는지 알아보기 위해 CV (Cyclic Voltammetry)에 의해 전극활성면적 변화를 측정하였다(Fig. 4). 전극 촉매 활성면적을 나타내는 약 0.1~0.3 V 위 부분의 면적이 막 열화가속 운전 전후에 같아 전극 촉매의 성능은 변화가 없었음을 나타내고 있다. 그러므로 OCV, 80 °C, anode RH 0%, cathode RH 65% 조건에서 144시간 운전 후 MEA 성능 저하는 고분자전해질 막 열화에 의한 것이라고 할 수 있다[15].

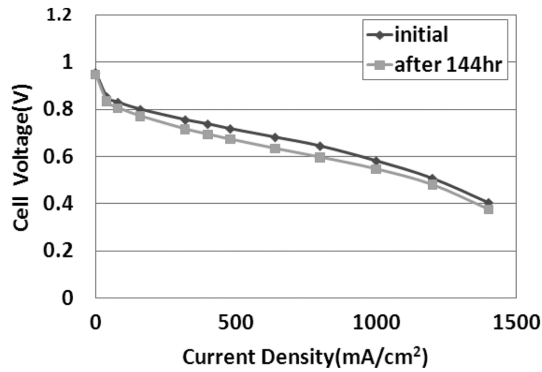


Fig. 3. I-V curves before and after membrane degradation.

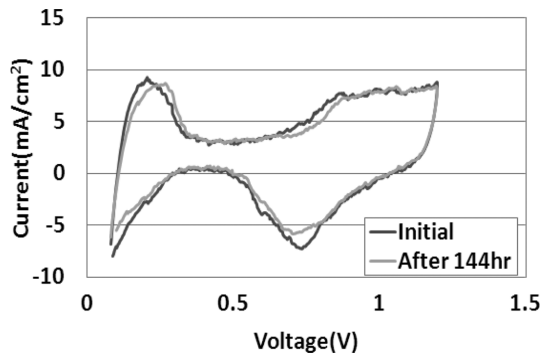


Fig. 4. Cyclo voltammetry before and after membrane degradation.

3-2. 전극 촉매 열화

전극의 백금 촉매를 열화시키기 위해 화학적/전기화학적 열화 운전 조건으로 알려진 온도 80 °C, anode RH 100%, cathode RH 100%에서 0.9~0.6 V를 6,000 cycle 운전하였다. 전극열화가속운전을 하면서 중간 중간에 I-V 곡선을 측정해 MEA 성능을 분석한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. cycle 횟수가 증가할수록 성능이 감소함을 보이고 있다. OCV는 초기 0.931 V에서 6,000 cycle 후 0.921 V로 감소하였고 0.6 V에서 전류밀도도 1.05 A/cm²에서 0.881 A/cm²이 되어 약 16% 감소하였다. MEA 성능감소에 전극활성면적 감소가 얼마나 영향을 미쳤나 확인하기 위해 CV를 측정한 결과 Fig. 6처럼 전극활성면적이 cycle 횟수 증가에 따라 감소함을 보이고 있다. 초기에 Pt 활성면적이 23.58 m²/g Pt 였으나 6,000 cycle 후 10.40 m²/g Pt 로 55.9% 감소했다. 이와 같은 결과는 Pt 입자가 커졌기 때문이라

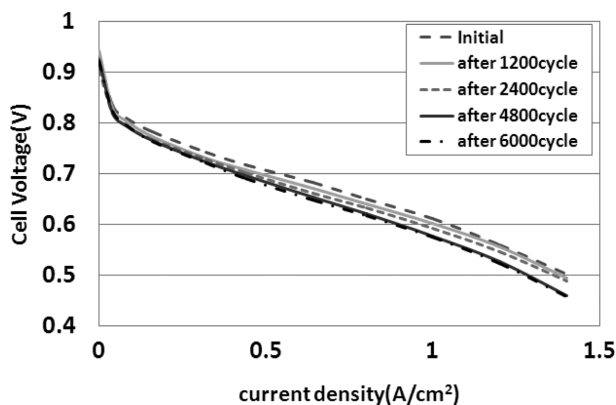


Fig. 5. Change of I-V curves during electrode degradation.

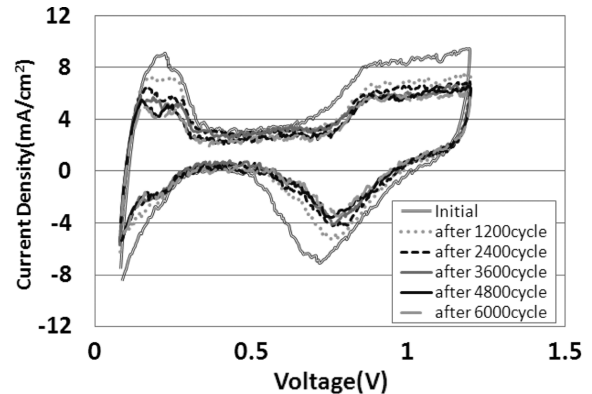


Fig. 6. Change of cyclo voltammetry during electrode degradation.

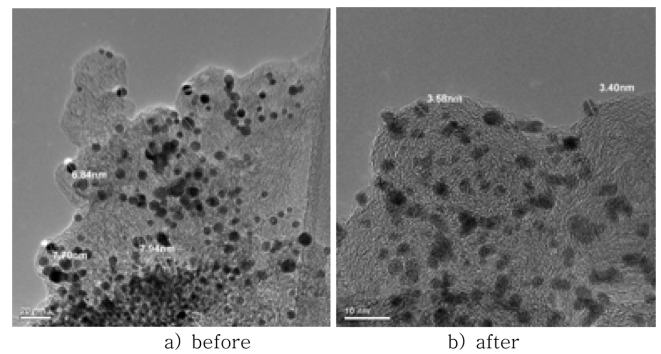


Fig. 7. TEM images before and after electrode degradation.

고 볼 수 있는데, 이를 확인하기 위해 TEM으로 Pt 입자크기 변화를 측정하였다. Fig. 7에 있는 것처럼 초기에는 2~4 nm였던 백금입자들이 3~8 nm 크기로 커져 Pt 입자 성장에 의한 전극활성면적 감소임을 확인하였다.

수소투과 전류를 측정한 결과 Fig. 8처럼 cycle 횟수증가에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 막 열화가 없기 때문에 수소투과도 증가는 거의 없이 처음과 같을 것이라고 예상했는데 감소하는 결과가 나왔다. 이것은 Pt 입자가 커져 전극활성면적이 감소하면서 일어난 현상이라고 본다. 수소투과전류는 anode에 수소를 유입하고 cathode에는 질소를 유입한 후 일정속도로 전압을 증가시키면서 전류를 측정하는 것으로, anode의 수소가 cathode 쪽으로 투과돼

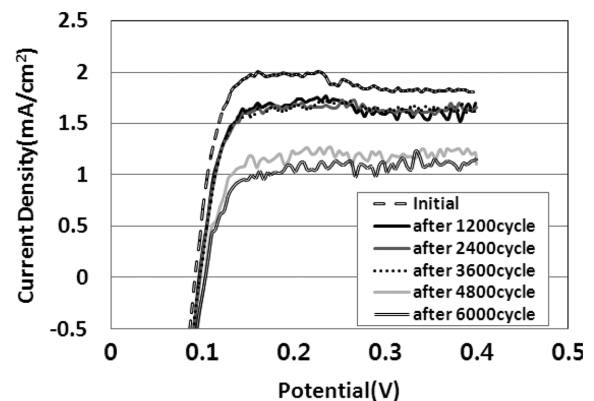


Fig. 8. Change of hydrogen cross over current during electrode degradation.

cathode의 백금촉매 상에서 산화하면서 전자를 내놓고 이 전자량이 바로 전류가 되어 수소투과도를 측정하게 되는 원리이다. 수소가 투과되고 전압이 상승하더라도 산화시킬 수 있는 촉매활성면적이 작으면 수소를 산화시키지 못해 전류값 즉 수소투과 전류값이 감소하게 된 것이라고 본다. 그러므로 Fig. 8의 수소투과 감소는 핀홀 형성과 같은 막 열화와 상관없고 전극 촉매활성면적의 감소를 나타낸 것이라고 할 수 있다.

3.3. 전극과 막 동시 열화가속 실험

전극과 막 열화를 동시에 진행시키기 위해 막 열화 조건과 전극 열화 조건을 합한 조건으로 가속 운전하고자, 80 °C, anode RH 0%, cathode RH 100%에서 OCV (86 sec)-0.6 V (10 sec)를 6,000 cycle 운전하였다. 즉 OCV와 anode 무가속 조건은 막 열화 조건이고, 0.6 V에서 OCV까지 전압변화와 cathode 100% RH 조건은 전극 열화 조건이다. 그리고 OCV에서 체류시간을 길게 하고 0.6 V에서 체류시간을 10초로 짧게 하였는데 0.6 V에서 체류시간은 전극이나 막 열화에 영향을 주지 않고 OCV에서는 막 열화를 시킴으로 길게 해 6,000 cycle 후에 OCV 체류시간 총합이 144시간이 되게 한 것이다.

6,000 cycle, OCV 체류시간 144시간 후 I-V 성능곡선을 Fig. 9에 나타냈다. 0.6 V에서 전류밀도 감소가 24.5%로 높게 나왔다. 앞의 막 열화와 전극 열화에서의 성능저하 값 15, 16%를 합한 것보다는 작지만 각각에 비해 성능감소가 높아 막과 전극 열화가 합해진 결과라고 판단된다. 전극열화는 얼마나 되었는지 파악하기 위해 CV를 측정한 결과 Fig. 10처럼 전극 활성면적 감소가 많이 되었음을

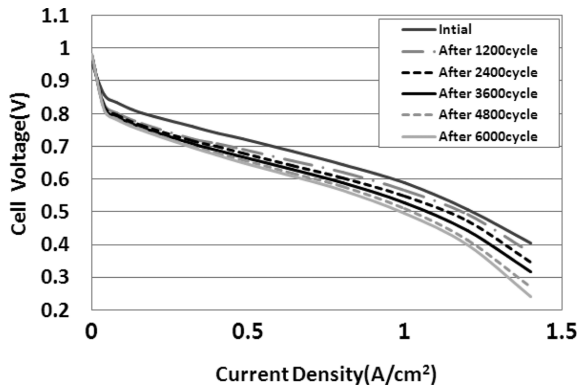


Fig. 9. Change of I-V curves during electrode and membrane degradation.

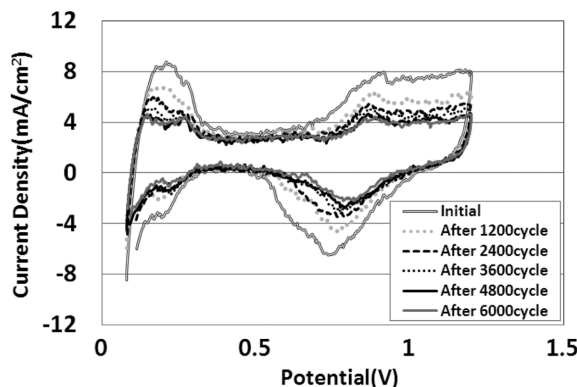


Fig. 10. Change of cyclic voltammetry during electrode and membrane degradation.

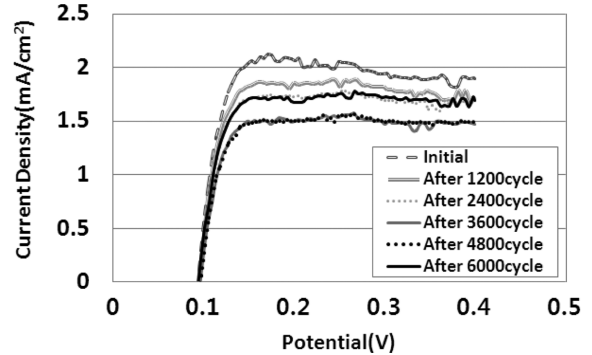


Fig. 11. Change of hydrogen crossover current during electrode and membrane degradation.

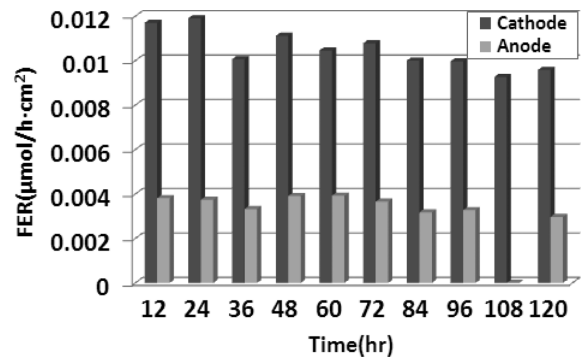


Fig. 12. Change of fluoride emission rate during electrode and membrane degradation.

확인하였다. 전극활성 면적 감소는 39.7% 되어서 앞 절에서 전극 활성면적 감소 55.9% 보다 작은 값을 나타냈다. anode에 RH가 0% 여서 anode의 Pt 입자성장은 작은 영향 때문이라고 본다.

백금 활성면적 감소에 의해 수소투과전류도 감소하였다(Fig. 11). Fig. 8의 전극열화에서 수소투과전류는 약 1.0 mA/cm² 감소하였는데 막과 전극 동시 열화과정에서는 약 0.5 mA/cm² 감소해 감소폭이 작다. 이것은 핀홀 등 막 열화에 의해 수소투과도가 증가한 것 때문이라고 볼 수 있다. 막 열화를 확인하기 위해 응축수를 분석해 FER 측정한 것을 Fig. 12에 나타냈다. Cathode의 FER이 대략 0.01 μmol/hcm²으로 막 만 열화했을 때 값 0.03 μmol/hcm²의 1/3로 작다. 이와 같은 결과는 전극활성면적 감소 때문이라고 판단된다. 막을 열화시켜 불소이온을 만드는 라디칼은 백금 표면상에서 수소와 산소가 만나 형성되는데 백금 표면적이 감소해 라디칼 발생속도가 감소함으로써 FER이 감소한 것이다.

불소계고분자막의 막 열화 판정은 주로 수소투과 전류밀도와 FER에 의해 이뤄졌다. 그런데 전극과 막 열화가 동시에 진행될 때 수소투과도는 전극 열화의 영향을 더 많이 받으므로 막 열화 판정은 수소투과도 보다는 FER에 의해 확인해야 함을 보여주고 있다.

4. 결 론

전극과 막이 동시에 열화되는 조건에서 운전했을 때 어떤 현상이 나타나는지 확인하기 위해 실험한 결과를 다음과 같이 정리할 수 있다.

먼저 막과 전극이 열화되는 각각의 조건에서 실험하고, 두 요소의 열화조건을 합한 조건에서 실험하여 비교하였다. 고분자 막을 열

화시키기 위해 OCV, 80 °C, anode RH 0%, cathode RH 65% 조건에서 실험하였을 때 수소투과도가 증가하고 FER이 증가하는 전형적인 막 열화 현상이 나타났으나 전극활성면적 감소와 같은 전극 열화 현상은 없었다. 전극의 화학적/전기화학적 열화 조건으로 온도 80 °C, anode RH 100%, cathode RH 100%에서 0.9~0.6 V를 6000 cycle 운전하였을 때 촉매 입자의 성장에 의해 전극활성면적이 감소하는 전형적인 전극열화 현상을 보였으나 전극활성면적 감소에 의한 수소투과전류 감소현상도 나타났다.

막 열화 조건과 전극열화 조건을 합한 조건으로 80 °C, anode RH 0%, cathode RH 100%에서 OCV (86 sec)-0.6 V (10 sec)를 6000 cycle 가속 운전하였다. 막과 전극 열화 조건 각각에서 운전한 것보다 두 조건을 합한 조건으로 운전했을 때 전극 쪽에서는 전극활성면적감소 막 쪽에서는 수소투과전류와 FER의 증가 폭이 작았다. 전극과 막 열화 조건이 서로 상호 작용함을 보였으며 특히 수소투과전류는 전극 활성면적 감소의 영향을 받으므로 전극과 막 열화 동시 진행 시 수소투과전류를 보고 막 열화 판정을 하면 안되고 FER이 더 정확한 막 열화 정보제공을 해줄을 확인하였다.

감 사

본 연구는 지식경제부 산업융합원천기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Williams, M. C. Strakey, J. P. and Surdoyal, W. A., "The U. S. Department of Energy, Office of Fossil Energy Stationary Fuel cell Program," *J. Power Sources*, **143**(1-2), 191-196(2005).
- Perry, M. L. and Fuller, T. F., "A historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century," *J. Electrochem. Soc.*, **149**(7), S59-S67(2002).
- 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**, 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**, 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**, 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**, 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**, 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**, 41-48(2004).
- 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**, 2659-2668(1994).
- 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**, 461-467(2006).
- 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**, 126-133(2006).
- Curtin, D., Lousenberg, R., Henry, T., Tangeman, P. and Tisack, M., "Advanced Materials for Improved PEMFC Performance and Life," *J. Power Sources*, **131**, 41-48(2004).
- 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**, 487-491(2011).
- Kim, T. H., Lee, J. H., Lim, T. W. and Park, K. P., "Degradation of Polymer Electrolyte Membrane under OCV/Low Humidity Conditions," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **45**, 345-350(2007).